

## 벤토나이트에 의한 구리이온의 흡착특성

고은옥\* · 이재완 · 조원진 · 현재혁\* · 강철형 · 전관식

한국원자력연구소  
\*충남대학교 환경공학과

(1999년 8월 23일 접수, 1999년 9월 27일 채택)

## Adsorption Characteristics of Copper Ion onto a Bentonite

E. O. Goh\* · J. O. Lee · W. J. Cho · J. H. Hyun\* · C. H. Kang · K. S. Chun

*Korea Atomic Energy Research Institute*

*\*Dept. of Environmental Engineering, Chungnam National University*

### ABSTRACT

Bentonite has been considered as a liner material to restrict the release of hazardous heavy metals from the landfill. The adsorption of copper onto a domestic bentonite was studied to provide the adsorption isotherm and the effect of solution chemistry and temperature. The copper adsorption was fitted well to a Freundlich isotherm, in which Freundlich constants and correlation coefficient were calculated to be  $K_F = 1.18$ ,  $n = 1.65$ , and  $r^2 = 0.97$ , respectively. The distribution coefficients ( $K_d$ ) for the adsorption of copper decreased with increasing initial copper concentration. The  $K_d$  increased with increasing the pH of solution, and drastically increased at  $pH > 5.3$  because of precipitation of most copper species. As the ion strength of  $Na^+$  in solution increased the  $K_d$  decreased, while it increased with increasing the concentration of  $SO_4^{2-}$  in solution. An increase in the temperature of experimental solution decreased the  $K_d$  values.

---

Key Words : Adsorption, Bentonite, Copper

## 요약문

벤토나이트는 매립지로부터 중금속이 유출되는 것을 저지시키기 위한 라이너 물질로 고려되고 있다. 본 연구에서는 국산 벤토나이트를 대상으로 구리 흡착실험을 수행하였으며, 평형관계식과 용액화학 및 반응온도가 구리흡착에 미치는 영향을 규명하였다. 구리의 흡착반응은 Freundlich 등온선을 비교적 잘 만족하였으며, 결정된 상수  $K_F=1.18$ ,  $n=1.65$ , 상관계수 ( $r^2$ ) = 0.97이었다. 구리이온의 분배계수는 주어진 초기용액의 농도범위에서 농도가 증가할수록 감소하였다. 구리이온의 분배계수는 pH가 증가할수록 증가하였으며,  $pH > 5.3$  이상에서는 침전반응으로 인해 그 값이 급격하게 증가하였다.  $Na^+$ 의 이온강도가 증가함에 따라 구리이온의 분배계수 값은 감소하였으며, 반면에 용액 중에 존재하는  $SO_4^{2-}$ 의 농도가 증가할 경우에는 그 값이 증가하였다. 그리고 온도가 증가함에 따라 구리이온의 분배계수는 서서히 감소하였다.

주제어 : 흡착, 벤토나이트, 구리

## 1. 서론

벤토나이트는 투수계수가 낮고 중금속에 대한 흡착능이 높기 때문에 최근 매립지의 라이너(liner) 물질로 고려되고 있다.<sup>1)</sup> 또, 구리제품 제조시 세척 공정이나 도금공정에서 배출되는 세척수 중에 다량 함유된 구리는 중독되었을 경우 인체의 피부와 호흡계에 염증을 일으키는 유해 중금속 중의 하나이다.<sup>2,3)</sup> 그러므로 벤토나이트의 구리 흡착특성을 이해하는 것은 매립지 라이너물질 개발과 토양환경 보호 측면에서 매우 중요하다.

여러 가지 흡착제에 대한 구리이온의 흡착은 오래 전부터 연구되어 왔지만, 벤토나이트를 대상으로 한 연구는 최근에 수행되기 시작하였기 때문에, 관련 흡착특성 자료가 많지 않으며 반응기구 또한 정확히 규명되어 있지 않은 실정이다.<sup>4~15)</sup>

벤토나이트에 대한 구리이온의 흡착에서 pH의 영향은 실험조건에 따라 달랐고, 그 결과도 여러 반응기구로 해석되었다. Vulava,<sup>4)</sup> Harter,<sup>6)</sup> Bingham<sup>7)</sup> 등의 실험에서 구리이온의 흡착은 pH에 의존적이었으며, pH가 증가할수록 흡착은 증가하였다. 이것은 벤토나이트성 토양 표면의 음전하 증가와 pH 6 이상에서 가수분해된 구리이온의 침전 때문이었다. 그러나, Inskeep<sup>8)</sup>와 Cavallaro<sup>9)</sup> 등의 실험에서는 낮은 pH에서도 흡착 자리에 대한 금속 이온과  $H^+$ 이온과의 경쟁이 비교적 작아 여전히 높은 흡착을 보였으며, 또한 벤토나이트 표면이 구리 침전에 대한

핵으로 작용하여 낮은 pH에서도 침전이 일어날 수 있다고 보고하였다.<sup>8,9)</sup>

용액 중의 공존음이온이 구리이온의 흡착에 미치는 영향을 조사한 Bingham<sup>7)</sup>과 Zhang<sup>10)</sup> 등의 실험에서  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  혹은  $NO_3^-$ 와 같은 공존음이온은 벤토나이트에 의한 구리이온의 흡착에 거의 영향을 주지 않았다. 이것은 구리이온이 대부분 2가의 양이온으로 흡착되기 때문이라고 설명되었다. 그러나 구리이온과 벤토나이트의 상호반응에서 구리이온은 벤토나이트에 2가 형태로 흡착되기도 하지만 실험 조건에 따라서는 용액 중의 공존음이온과 반응하여 착염을 이루어 흡착되거나 침전되기도 한다.

반응온도에 따른 벤토나이트의 금속이온 흡착특성은 이온마다 서로 다른 경향을 보였다. Beraket<sup>11)</sup>의 실험결과에 의하면, 구리이온은 온도 증가에 따라 흡착이 감소하였으며, 이것은 온도가 증가함에 따라 경계 표면에서 용액으로 구리이온의 탈착이 증가하기 때문으로 설명되었다. 그러나 벤토나이트에 의한 크롬(VI)과 스트론튬의 흡착을 조사한 Khan<sup>13)</sup>의 실험에서는 온도가 증가할수록 이 이온들의 흡착이 증가하였고, 또한 Kenna<sup>15)</sup>의 실험에서도 이와 비슷한 흡착특성을 보여주었다.

본 연구에서는 국산 벤토나이트를 대상으로 구리 흡착실험을 수행하고, 평형관계식, 용액의 화학특성 및 반응온도가 구리이온의 흡착에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 료

경상북도 경주시 양남면 소재 제 29호 진명광산에서 채취한 벤토나이트로서, 105°C에서 건조시킨 후 200 메쉬 (mesh) 체로 90% 이상 통과하도록 분쇄하여 사용하였다. 이 벤토나이트는 칼슘 벤토나이트로서 70% 몬모릴로나이트(montmorillonite), 29% 장석(feldspar)과 1% 석영(quartz)을 포함하고 있었으며(Fig. 1 참조), 양이온교환능(CEC)이 47.7 meq/100g, pH는 9.5이었다. 또한 화학조성은 57.4% SiO<sub>2</sub>, 21.3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6.4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 약간의 미량 원소를 포함하였다.<sup>16)</sup>

### 2.2. 용 액

중류수와 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, NaCl, 혹은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 시약을 사용하여 제조하였으며, 준비된 용액의 농도는 다음과 같다.

- [Cu<sup>2+</sup>] : 10<sup>-5</sup>, 5 × 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-4</sup>, 5 × 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>, 5 × 10<sup>-3</sup> (M)
- [Na<sup>+</sup>] : 10<sup>-1</sup>, 5 × 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-2</sup>, 5 × 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-3</sup> (M)
- [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] : 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> (M)

### 2.3. 분배계수 측정

회분식 방법으로 측정하였으며, 용액-대-벤토나이트의 비는 10 cm<sup>3</sup>/g로 하였다. 즉, 오븐에서 건조시킨 벤토나이트 1 g과 준비된 실험용액 10 cm<sup>3</sup>를 폴리에틸렌 병(polyethylene vial)에 넣고 반응시켰다. 바탕용액 (background solution)으로는 0.1 M NaCl 용액을 사용하였으며, pH는 0.1 M HCl 용액 또는 NaOH 용액을 사용하여 pH 5로 조정하였다. 실험에서 반응시간은 20일로 하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 용액 중의 구리이온은 벤토나이트와 반응한 지 수 일 이내에 거의 일정한 농도를 유지하며 평형에 도달함을 알 수 있었다. 반응이 끝난 샘플은 꺼내어 상 분리를 위해 12000 g에서 20분 동안 원심분리하고, 0.2 μm, ϕ 25 mm cellulose

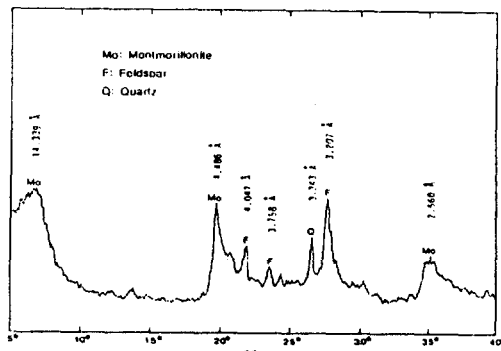


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of domestic Ca-bentonite.

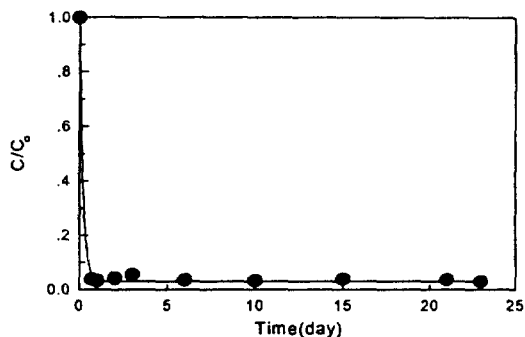


Fig. 2. Change in copper concentration as a function of time upon its reaction with bentonite.

acetate membrane syringe filter를 이용하여 여과하였다. 용액 중 구리이온의 농도는 원자흡수분광기(Perkin-Elmer사의 Atomic Absorption Spectrophotometer #1100B)로 분석하였으며, 분배계수 ( $K_d$ )는 측정된 구리이온의 농도를 이용하여 다음 식으로부터 결정하였다.<sup>19)</sup> 모든 실험은 3배수로 수행되었다.

$$K_d = \frac{\text{단위질량의 벤토나이트에 흡착된 구리이온의 양}}{\text{단위부피의 용액 중에 존재하는 구리이온의 양} [\text{cm}^3/\text{g}]}$$

## 3. 결과 및 토의

실험용액 내 구리이온의 화학종 분포를 보기 위

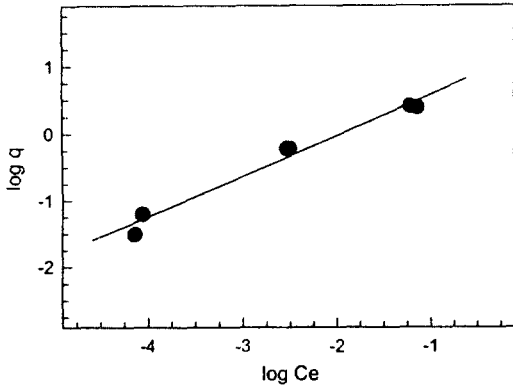


Fig. 3. Freundlich isotherm of copper adsorption onto bentonite.

해, 지화학코드인 PHREEQE<sup>20</sup>)를 이용하여 화학종 계산(speciation calculation)을 하였다. 계산 결과, 용액 중에는  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ 가 존재하였다. 낮은 pH에서는 대부분  $\text{Cu}^{2+}$ 로 존재하였고 pH가 증가하면서 그 비율이 감소하였다. 그러나 pH가 약 5.8 이상에서는  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 증가하여 주종을 이루었다.

벤토나이트의 구리이온 흡착반응에서 평형관계식은 Freundlich 등온선으로 나타낼 수 있었다. 즉,

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C$$

(in logarithmic form)

여기서, q와 C는 각각 벤토나이트와 용액에 존재하는 구리이온의 평형농도이며,  $K_F$ 와 n은 실험으로부터 결정되는 상수이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 벤토나이트의 구리 흡착반응에서 실험 데이터는 Freundlich 등온선을 비교적 잘 만족하며, 결정된 상수  $K_F=1.18$ ,  $n=1.65$ , 상관계수( $r^2$ )=0.97이었다.

Fig. 4는 용액의 초기 농도에 따른 구리이온의 분배계수를 나타낸 것으로, 본 실험범위에서 구리이온의 분배계수는 초기농도가 증가할수록 감소하였다. 이것은 구리이온으로 점유된 벤토나이트 표면의 흡착자리가 증가함에 따라 빈 흡착자리를 두고 용액 중의 구리이온 끼리 경쟁반응이 커지고 또 흡착표면의 활동도계수 증가로 인해 결합에너지가 감소하기 때문이다.<sup>8,17)</sup>

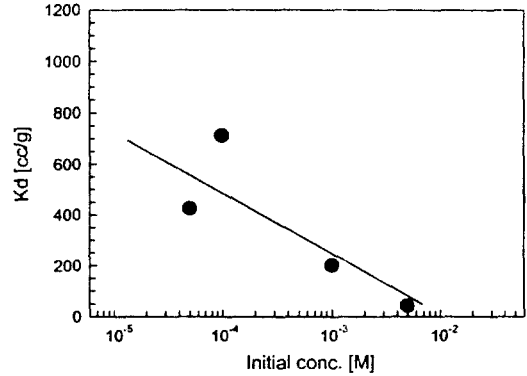


Fig. 4. Distribution coefficients of copper as a function of Cu concentration.

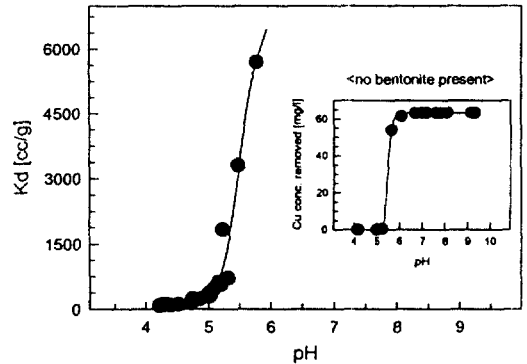


Fig. 5. Distribution coefficients of copper as a function of pH (at Initial Cu concentration= $10^{-3}$  M).

Fig. 5는 구리이온의 분배계수에 대한 pH의 영향을 나타낸 것으로, 벤토나이트가 존재하지 않는 용액에서 pH에 따른 구리이온의 농도변화도 삼입그림으로 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이, 구리이온의 분배계수는 pH의 증가에 따라 증가하였고, 특히,  $\text{pH} > 5.3$  이상에서는 급격히 증가하였다. pH에 따른 분배계수의 증가는 벤토나이트 표면의 전하량 변화, 수소이온과의 경쟁반응으로 설명할 수 있다. 벤토나이트의 표면은 pH가 증가할수록 보다 큰 음전하를 가지며 그 결과 양이온의 흡착이 더 잘 일어나게 된다.<sup>5)</sup> 또, 낮은 pH 영역에서는 수소 이온의 농도가 높아 구리이온과 수소 이온이 벤토나이트의 빈 흡착자리를 두고 서로 경쟁을 하게되어 흡착이 감소하게되나 pH가 증가함에 따라서는 그 세기가 약해져서 벤토나이트에 대한 구리이온의 흡착이

증가하게 된다.<sup>8,18)</sup> 그러나 pH > 5.3에서 분배계수의 급격한 증가는 이러한 원인보다 구리이온의 가수반응에 의한 침전 때문에 일어나는 것으로 보인다. 삽입된 축소그림은 벤토나이트가 존재하지 않는 용액에서 pH에 따른 구리이온 농도의 변화를 보여주는 것이며, pH가 약 5.3 이상일 때 침전반응에 의한 구리이온의 농도변화가 급격히 일어남을 보여주고 있다. 또한 PHREEQE를 이용한 구리 용액의 화학종 계산 결과에서도 pH가 증가하면서 Cu<sup>2+</sup>이온이 급격히 감소하고, Cu(OH)<sub>2</sub>가 급격히 증가하는 것을 보여주고 있는데, 이것은 구리이온의 제거가 침전 반응에 의한 것임을 뒷받침해준다.

구리이온의 분배계수에 대한 Na<sup>+</sup>의 이온강도 영향은 Fig. 6에 나타내었다. Na<sup>+</sup>의 농도가 약 10<sup>-2</sup> M 이하에서는 분배계수의 변화가 거의 없었으나, 그 이상의 영역에서는 Na<sup>+</sup>의 농도가 증가할수록 구

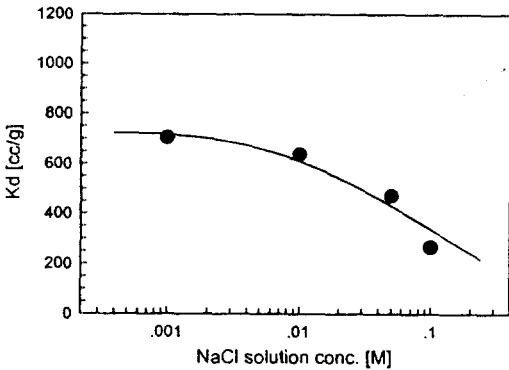


Fig. 6. Distribution coefficients of copper as a function of Na<sup>+</sup> concentration.

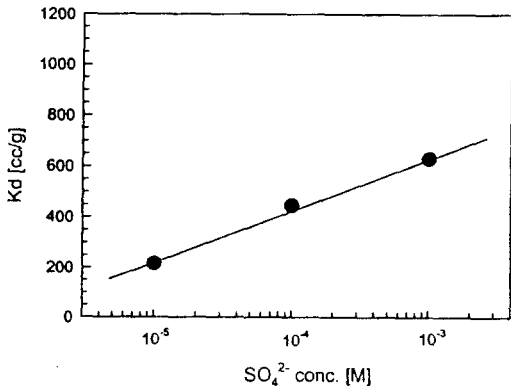


Fig. 7. Distribution coefficients of copper in the existence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anion.

리이온의 분배계수는 감소하였다. 이것은 구리이온이 벤토나이트 표면의 빈 흡착자리를 두고 Na<sup>+</sup>와 경쟁반응을 하거나 토양 표면의 전기적 이중층 (electric double layer) 내 Na<sup>+</sup> 이온의 밀도증가가 흡착을 방해하기 때문으로 보인다<sup>5)</sup>.

대부분의 지하수 중에는 황산이온 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 주요 음이온으로 존재한다. 이 공존 음이온이 벤토나이트의 구리이온 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도를 변화시키면서 분배계수를 측정하였다. Fig. 7은 황산이온의 농도에 따른 분배계수의 변화를 나타낸 것으로 구리이온의 분배계수는 황산이온의 농도가 증가할수록 증가하였다. PHREEQE를 이용해서 황산이온이 존재하는 구리 용액에 대해 화학종을 계산한 결과, 황산이온의 농도가 증가하면서 Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>의 침전물이 점차적으로 증가하는 것을 보여주었다. 이것은 Fig. 7에서 보이는 분배계수의 증가가 벤토나이트에 의한 구리이온의 흡착에 의한 것보다 두 이온간의 착물화 (complexation)로 인해 생긴 구리 착물의 침전 때문이라는 것을 설명해 준다.

Fig. 8은 온도에 따른 구리이온의 분배계수를 나타낸 것으로, 실험에서 사용된 온도 범위에서 분배계수는 온도가 증가할수록 서서히 감소하였다. 이는 구리이온의 흡착 반응이 발열 반응으로 진행되어 온도가 증가함에 따라 벤토나이트 표면에서의 구리이온의 탈착이 증가하기 때문으로 보인다. Bereket은 벤토나이트를 이용한 구리의 흡착 실험에서 온도가 증가함에 따라 구리의 제거율이 감소하는 현상을 보았고, 이는 온도가 증가함에 따라 경계 표면에서

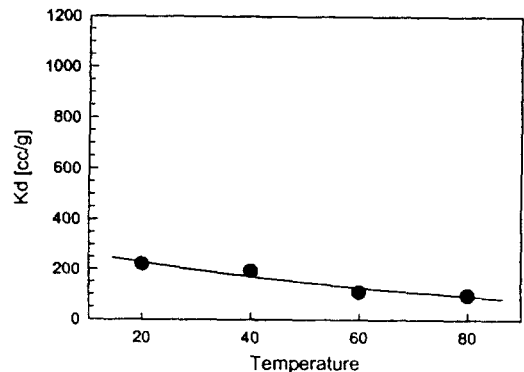


Fig. 8. Distribution coefficients of copper as a function of temperature.

용액으로 구리이온의 탈착이 증가하기 때문이라고 하였다.<sup>11)</sup> 이 밖에도 Kahn과 Kenna는 벤토나이트에 의한 세습, 크롬(III), 은(I)의 흡착 실험에서 온도가 증가함에 따라서 흡착이 감소하는 것을 보았다. 그러나 스트론튬의 경우 온도의 증가에 따라서 흡착이 증가하였다.<sup>12~15)</sup> 이렇게 온도의 증가에 따라서 흡착이 감소 또는 증가하는 현상들이 일어나는 원인은 현재 정확히 설명할 수는 없으나 여러 문헌들을 종합해 보면 각각의 이온들의 특성에 의한 것이라고 보여진다.

#### 4. 결 론

- 1) 벤토나이트의 구리 흡착반응에서 평형관계식은 Freundlich 등온선으로 나타낼 수 있었으며, 이때 실험으로부터 결정된 상수는  $K_F = 1.18$ ,  $n = 1.65$ ,  $r^2 = 0.97$ 이었다.
- 2) 구리이온의 분배계수는 주어진 초기용액농도의 범위에서 농도가 증가할수록 감소하였다.
- 3) 구리이온의 분배계수는 pH가 증가할수록 증가하였으며,  $pH > 5.3$  이상에서는 침전반응으로 인해 그 값이 급격하게 증가하였다.
- 4)  $Na^+$ 의 이온강도는 구리이온의 흡착에 영향을 주었으며,  $10^{-2}$  M 이상부터는  $Na^+$ 의 농도가 증가할수록 크게 감소하였다.
- 5) 구리이온의 분배계수는 용액 중에 존재하는  $SO_4^{2-}$ 의 농도가 커질수록 증가하였으며, 이것은 구리착물의 침전반응에 기인하였다.
- 6) 온도가 증가함에 따라서 구리이온의 분배계수는 서서히 감소하였다.

#### 사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Daniel, D. E., Hydraulic Conductivity & Waste Contaminant Transport in Soil, ASTM(1994).
2. Friberg Lars, Handbook on the Toxicology of Metals, Amsterdam, New York, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, pp. 411~418(1979).
3. Sittig, MarShall, Park Ridge, N. J. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals, Noyes Publications, pp. 185~187(1981).
4. Vijay, M. Vulava, Bruce, R. James, and Alba Torrents, "Copper Solubility in Myer-ville B Horizon Soil in the Presence of DTPA," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 44~52 (1997).
5. Cavallano, N. and McBride, M. B., "Zinc and Copper Sorption and Fixation by an Acid Soil Clay: Effect of Selective Dissolutions," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 1050~1054(1984).
6. Robert, D. Harter, "Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, and Nickel," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 47~51(1983).
7. Binggham, F. T., Page, A. L., and Sims, J. R., "Retention of Copper and Zinc by H-montmorillonite," *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 351~354(1964).
8. William, P. Inskeep and John Baham, "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-Montmorillonite at Low Surface Coverage," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 660~665(1983).
9. Cavallaro, N. and McBride, M. B., "Activities of Copper and Cadmium in Soil Solutions as Affected by pH," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 729~732(1980).
10. Zhang, Z. Z. and Sparks, D. L., "Na-Cu Exchange on Wyoming Montmorillonite in Chloride, Perchlorate, Nitrate and Sulfate Solutions," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1750~1757(1996).
11. Gozen Bereket, Ayse Zehra Aroguz, and Mustaf Zafer Ozel, "Removal of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solu-

- tions by Adsorption on Bentonite," *J. Colloid and Interface sci.*, **187**, 338~343 (1997).
12. Saad Ali Khan, Riaz-ur-Rehman, and M. Ali Khan, "Sorptions of Cesium on Bentonite," *Waste Management*, **14(7)**, 629~642(1994).
  13. Saad Ali Khan, Riaz-ur-Rehman, and M. Ali Khan, "Adsorption of Chromium(III), Chromium(VI), and Silver(I) on Bentonite," *Waste Management*, **15(4)**, 271~282 (1995).
  14. Saad Ali Khan, Riaz-ur-Rehman, and M. Ali Khan, "Sorptions of Strontium on Bentonite," *Waste Management*, **15(8)**, 641~650(1995).
  15. Kenna, B. T., Temperature and pH Effects on Sorption Properties of Subseabed Clay. SAND-80-1588C(1980).
  16. J. O. Lee, W. J. Cho, and K. S. Chun, "Swelling Pressures of a Potential Buffer Material for High-Level Waste Repository," *J. Kor. Nucl. Soc.*, **31(2)**(1989).
  17. Heyes, K. F. and Leckie, J. O., "Modeling Ionic Strength Effect on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 564~572 (1987).
  18. Schulthess, C. P. and Huang, C. P., "Adsorption of Heavy Metals by Silicon and Aluminum Oxide Surfaces on Clay Minerals," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 679~688(1990).
  19. Anderson, P. R. and Christensen, T. H., "Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils," *J. of Soil Science*, **39**, 15~22 (1988).
  20. Parkhurst, D. L. and Thorstenson, D. C. and Plummer, L. N., Phreeqc, International Ground Water Modeling Center (1993).