

## 합성 Goethite에 의한 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 혼합용액에서의 흡착특성

감 상 규<sup>\*</sup> · 이 동 환<sup>\*\*</sup> · 이 민 규<sup>\*\*\*</sup>  
부경대학교 화학공학부 · 제주대학교 환경공학과 · 동의대학교 물질과학부  
(2003년 7월 9일 접수; 2003년 10월 17일 채택)

## Adsorption Characteristics by Synthesized Goethite in the Mixed Solution Systems of Phosphate, Sulfate, and Copper Ions

Sang-Kyu Kam<sup>\*</sup>, Dong-Whan Lee<sup>\*\*</sup> and Min-Gyu Lee

*Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

*<sup>\*</sup>Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea*

*<sup>\*\*</sup>Division of Material Science, Donggeui University, Busan 614-714, Korea*

*(Manuscript received 9 July, 2003 ; accepted 17 October, 2003)*

Adsorption on goethite of individual component from a solution containing phosphate, sulfate, or copper ion was investigated. Competitive adsorption in the binary and ternary solution systems composed of phosphate, sulfate, and copper ions was also investigated. In competitive adsorption systems with phosphate and sulfate ions, the presence of phosphate ion reduced the adsorption of sulfate ion largely. On the other hand, the presence of sulfate ion caused only a small decrease in phosphate adsorption. This result suggests that phosphate ion is a stronger competitor for adsorption on goethite than sulfate ion, which is consistent with the higher affinity of phosphate for the surface compared to sulfate ion. Compared to the results from single-sorbate systems, adsorption of copper ion in the binary system of sulfate ion and copper ion was found to be enhanced in the presence of sulfate ion. Addition of sulfate ion to the binary system of copper ion and phosphate ion resulted in a small enhancement in copper sorption. This result implies that the presence of sulfate ion promotes adsorption of the ternary complex  $\text{FeOHCuSO}_4$ . The adsorption isotherms could be well described by the Langmuir adsorption equation.

Keywords : Goethite, Phosphate, Sulfate, Copper, Adsorption, Competitive adsorption, Mixed solution

### 1. 서 론

자연계에 존재하는 금속산화물은 무기화합물과 유기물질의 운반자로서 중요한 역할을 하며, 금속산화물과 이온들간의 상호반응은 이온들의 흡착특성이나 이온의 이동성 및 생체이용율에 영향을 미친다<sup>1~4)</sup>. 이온의 생체이용율은 이온들이 금속 수산화물에 흡착될 경우 각 이온들간의 상호작용에 의해

서도 영향을 받으며, 상호작용의 정도는 일반적으로 흡착 표면에 대한 이온의 친화력, 이온 농도, 표면전하 및 pH의 영향을 받는다.

자연환경에서 미량의 오염물질 성분들은 금속산화물의 표면에서 흡착을 통해 조절되는 경우가 많다. Davis<sup>5)</sup>, Sibanda와 Young<sup>6)</sup> 및 Gu 등<sup>7)</sup>은 황산이온이나 인산이온과 같은 무기 음이온성분들이 산화물표면에서 humic 물질과 서로 경쟁을 한다는 것을 밝혔다. 또한 Ali와 Dzombak<sup>8,9)</sup>는 황산이온이 유기산의 흡착이나 낮은 pH에서 금속이온과 유기산의 ternary complex의 흡착에 영향을 미치기 때문에 중금속이온의 흡착에 중요한 역할을 하며, 황산이온

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Phone : +82-51-620-1468

E-mail : mglce@pknu.ac.kr

은 계면에서의 정전기적 분위기를 변화시키거나,<sup>10)</sup> 금속이온-황산이온의 ternary surface complex를 형성<sup>11)</sup>하기 때문에 금속이온의 흡착에 영향을 미친다고 하였다. 이와 같이 자연환경에서 양이온이나 음이온들의 이동 메카니즘은 흡착반응이며, 주로 수용액과 광물매질의 표면 사이에서 일어나는 것으로 알려져 있어 산화물이나 토양 광물에 의한 이온들의 흡착에 대해 최근 많은 분야에서 연구되고 있다<sup>1-12)</sup>.

자연계에 존재하는 금속 수산화물 중에서 철산화물은 철의 가수분해와 산화·환원반응을 통해 goethite, magnetite, hematite 및 ferrihydrite 등과 같은 형태로 존재한다. 특히, 천연 goethite( $\alpha$ -FeOOH) 광물은 자연퇴적 환경 하에서 주로 형성되기 때문에 산화가 잘되는 토양에서 흔히 발견되며, 높은 표면적과 표면 전하를 가지고 있어 토양 중에서 음이온들이나 양이온들의 농도를 조절하는 것으로 알려져 있다<sup>12,13)</sup>. 따라서 금속 수산화물에서 음이온들 간의 상호작용, 음이온과 양이온간의 상호반응이 흡착에 미치는 영향, 그리고 금속 수산화물과 이들 이온간의 complex 형성에 따른 영향 등을 연구하는 것은 자연환경 측면에서의 화학반응과정을 이해하는데 도움을 줄 것이다.

따라서 본 연구에서는 자연 수계에서 금속이온의 이동시 금속이온과 음이온들간의 상호작용에 대해 조사하고 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 흡착 특성을 검토하기 위하여 이들 각 이온들이 2성분 또는 3성분이 공존하는 혼합 성분계에서의 goethite에 의한 흡착 특성을 검토하였다.

## 2. 실험방법 및 재료

Goethite의 합성은 전보<sup>14)</sup>에서 언급한 바와 같이 pH가 12이상인 알칼리 영역에서 합성하였다. 먼저 1 M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액 50 mL에 5 M KOH용액 90 mL를 천천히 떨어뜨려 혼합시키고, 이 혼합 용액을 순수 1 L로 희석시키고 60°C에서 60 hr 동안 반응시켰다.

실험에서 사용된 인산이온은 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 황산이온은 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 구리이온은 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로써 제조하였으며, 1급 시약을 사용하였다. 용액의 제조는 초순수를 사용하였으며, 각 이온에 대해 10 mM의 모액(stock solution)을 제조한 후 희석하여 사용하였다. pH 변화 실험은 0.1 M HNO<sub>3</sub>와 0.1 M NaOH를 사용하여 적절한 pH를 조절한 후 수행하였다.

흡착 실험은 회분식으로 진행하였으며, 삼각플라스틱에 대상이온 0.5 L를 넣은 다음 합성한 goethite 0.5 g을 넣고 반응시켰다. 일정 시간 간격으로 용액을 채취하여 원심분리기(Hanil Centrifuge 5415C)를

이용하여 8,000 rpm에서 5분 동안 원심 분리하고 0.2  $\mu$ m membrane filter로 여과한 다음 상등액을 농도분석에 사용하였다. 인산이온과 황산이온의 농도는 Ion chromatography(Dionex사 DX-120, 420A)로, 구리이온의 농도는 원자흡광도계(Shimadzu사 AA-6701)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 합성한 goethite에 의한 인산이온(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 및 구리이온(Cu<sup>2+</sup>)의 단일성분계에서의 시간에 따른 각 이온의 제거 특성을 비교하여 나타낸 것이다. 실험은 이온의 초기 농도를 0.2 mM, goethite 시료의 양을 1 g/l로 주입하여 행하고 시간에 따라 용액 중에 잔존하는 각 이온의 농도 변화를 측정하였다. 동일한 초기농도에서 인산이온과 황산이온의 흡착능을 비교해보면 황산이온은 83%의 제거효율을 보이는 반면, 인산이온의 경우 95%의 높은 제거효율을 나타내었다. 이는 본 연구에서 흡착제로 사용된 goethite의 표면이 hydroxyl기와 결합된 Fe-OH이며, 균일한 에너지를 갖는 표면에 단일종의 흡착점으로 이루어져 있는 단일 음이온 표면착물반응인 것으로 생각할 때 인산이온이 황산이온보다 goethite 표면에 대한 고유 친화력이 더 크다<sup>6,15)</sup>는 것을 나타낸다.

인산이온과 황산이온이 각각 단일로 존재할 경우 pH 변화에 따른 영향은 전보<sup>14)</sup>에서 보듯이 두 이온 모두 pH가 증가함에 따라 제거능이 감소하는 전형적인 음이온 흡착 경향을 나타내었으며, 인산이온에 비해 황산이온이 pH 변화에 더 민감한 것으로 나타났다. 이에 반해 구리이온은 pH가 증가함에 따라 제거능이 증가하는 전형적인 양이온 흡착 경향을

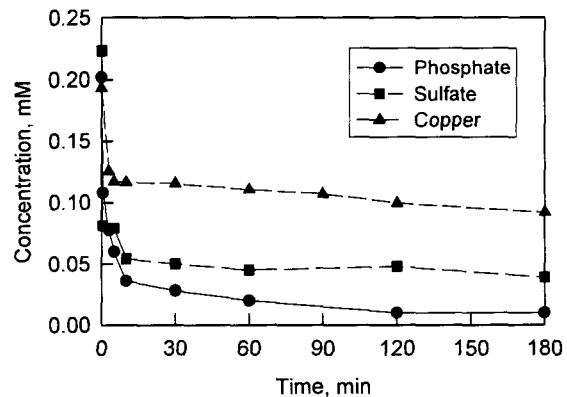


Fig. 1. Concentration profiles at initial concentration of 0.2 mM (phosphate and sulfate : pH 3, copper : pH 6).

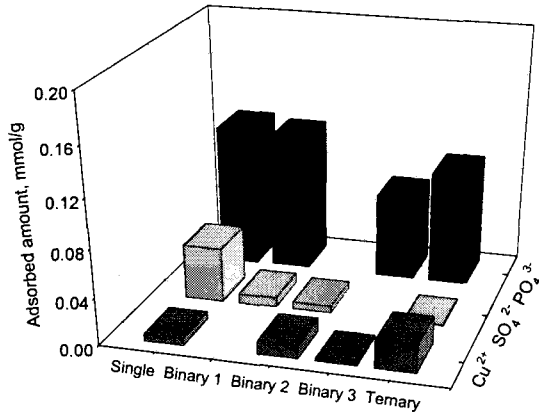


Fig. 2. Comparison of the adsorbed amount of individual ions in the single, binary, and ternary solution systems (initial concentration of ions : 0.2 mM, pH : 3.8).

나타내었으며, pH 6이상에서는 거의 일정한 제거능을 보였다.

Fig. 2는 단일성분계(single)에서의 흡착 결과와 황산이온-인산이온(binary 1), 황산이온-구리이온(binary 2) 및 인산이온-구리이온(binary 3)의 2성분계 및 인산이온-황산이온-구리이온의 3성분계(ternary)에서 각 이온의 경쟁흡착관계를 살펴 본 결과이다. 실험은 각 이온의 초기농도를 0.2 mM, pH 3.8, goethite의 양을 1 g/l로 주입한 경우 120분 후 용액 중에 잔류하는 각 이온의 농도를 구하였으며, 이로부터 goethite 1 g당 흡착된 각 이온의 흡착량을 나타내었다. Table 1은 이들 결과를 요약하여 나타낸 것이다. 0.2 mM의 인산이온 초기농도에서 황산이온이 존재하지 않는 단일 성분계의 경우와 황산이온이 같은 몰로 존재하는 인산이온과 황산이온의 경쟁적 흡착의 경우인 2성분계의 경우 인산이온의 흡착량을 살펴보면 단일 성분계에서의 인산이온의 흡착량은 0.117 mmol/g이고, 황산이온이 같은 몰로 존재하는 2성분계의 경우에 인산이온의 흡착량이 0.113 mmol/g로 황산이온의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 일반적으로 경쟁적 조건에서는 음이온의 흡착은 표면 흡착점에 대한 경쟁에 의해 직접적인 영향을 받고, 흡착 표면에서 정전기학적 전

하의 변화에 의해 간접적인 영향을 받는다. 본 연구에서 인산이온과 황산이온이 공존하는 2성분계의 경우 인산이온은 영향을 받지 않았지만 황산이온의 경우 인산이온이 존재하면 흡착량이 급격히 감소하는 결과를 보였는데, 이는 고유 친화력이 상대적으로 큰 인산이온이 황산이온과 경쟁반응을 일으켜 황산이온의 흡착을 방해하는 것을 뜻한다.

구리이온과 황산이온이 같은 몰로 존재하는 2성분계에서는 구리이온의 흡착이 단일이온으로 존재할 경우에는 흡착량이 0.006 mmol/g이었으나 황산이온과 공존하는 2성분계 흡착에서는 구리이온의 흡착량이 0.011 mmol/g로 더 높게 나타나 음이온인 황산이온이 구리이온의 흡착능을 증가시켰다. 일반적으로 황산이온의 존재시 구리이온의 흡착능이 증가하는 것은 산화물과 water 계면에서 표면전하가 변화되기 때문으로 해석된다<sup>10)</sup>. 그러나 Benjamin과 Bloom<sup>16)</sup>은 흡착능이 강한 음이온들이 공존하는 경우에 금속이온의 흡착거동을 정전기적인 효과 하나만으로는 설명하기는 어렵다고 하였다. 이와 같이 구리이온과 황산이온의 2성분계에서 구리이온의 흡착능이 구리 단일이온의 경우에서 보다 증가하는 이유를 Ali와 Dzombak<sup>17)</sup>는 금속산화물과 물의 계면에서 금속산화물과 물의 표면전하가 변화하거나 또는 구리이온-황산이온의 complex가 형성되기 때문이라 하였다.

인산이온-황산이온-구리이온의 3성분계의 경우에서는 인산이온-구리이온 성분계에 황산이온의 첨가시 구리이온의 흡착능이 증가하였다. 즉 인산이온-구리이온의 2성분계의 경우 구리이온 및 인산이온의 흡착량이 각각 0.07 mmol/g 및 0.001 mmol/g로 단일이온계의 경우인 0.117 mmol/g 및 0.006 mmol/g에 비해 두 이온 모두 크게 감소하였으나, 인산이온-구리이온의 2성분계에 황산이온이 첨가된 3성분계의 경우에는 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 흡착량이 각각 0.094 mmol/g, 0.001 mmol/g 및 0.024 mmol/g로서 황산이온의 존재시 구리의 흡착능이 증가하였다. 인산이온-구리이온의 2성분계에 황산이온이 첨가되면 Fe-OH의 형태의 goethite 표면은 FeOHCuSO<sub>4</sub> 형태의 complex를 형성하게 되고, 이

Table 1. Comparison of adsorption capacity for competitive and noncompetitive adsorption of phosphate, sulfate and copper ion (initial concentration : 0.2 mM, pH : 3.8)

Ions	Noncompetitive (mmol/g)	Competitive (mmol/g)			
		Binary 1	Binary 2	Binary 3	Ternary
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.117	0.113		0.07	0.094
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.046	0.008	0.006		0.001
Cu <sup>2+</sup>	0.006		0.011	0.001	0.024

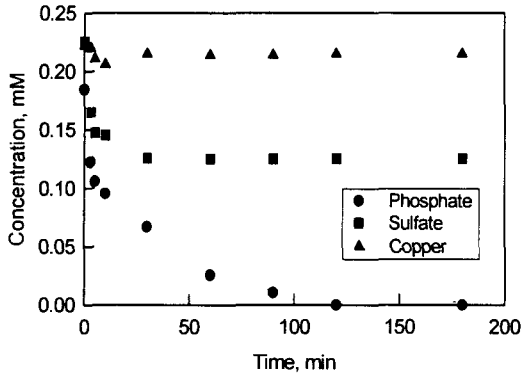


Fig. 3. Concentration profiles in the ternary solution system (goethite : 1 g/l, pH : 3).

것이 다른 종류의 흡착질들과 표면 활성점들을 서로 경쟁하게 되기 때문에 계면에서의 표면전하의 변화에 따른 이러한 경쟁효과는 구리이온의 흡착능에 영향을 주게 된다. 이러한 결과는 metal ternary surface complexes의 형성이 금속이온의 분배에 중요한 역할을 한다는 것을 시사해주며, 황산이온과 같은 음이온의 존재는 구리이온의 흡착에 영향을 미칠 수 있다는 것을 보여준다. 특히, 높은 표면전하를 가진 complex에서 더욱 그러할 것으로 사료된다. 따라서 수계에서 금속이온의 이동에 대해 검토 시에는 이러한 이온간의 상호작용을 반드시 고려하여야 할 것이다. 그러나, 보다 체계적인 연구를 위해서는 금속 수산화물의 표면구조와 표면착물의 구조에 기초한 이온흡착모델을 통한 정량적 예측이 수반되어야 할 것이다.

Fig. 3은 인산이온, 황산이온 및 구리이온이 같은 몰로 공존하는 3성분계 용액의 경우에 시간에 따른 제거 특성을 비교한 것이다. 실험은 앞에서와 같이 각 이온의 초기 농도를 0.2 mM, goethite의 양을 1 g/l로 주입하여 행하고, 경과시간에 따라서 용액 중에 잔존하는 각 이온의 농도변화를 나타내었다.

Fig. 4는 pH 변화에 따른 각 이온들의 제거효율을 살펴본 결과이다. 음이온인 인산이온은 pH가 증가함에 따라 제거효율이 감소하는 전형적인 음이온 흡착 경향을 나타내었으며, 양이온인 구리이온은 pH가 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 전형적인 양이온 흡착 경향을 나타내었다. 그러나, 황산이온은 단일성분계의 경우와는 달리 낮은 pH 영역에서도 거의 제거되지 않았다.

Fig. 5는 인산이온-황산이온-구리이온인 3성분계의 경우에 각 이온의 등온흡착 관계를 나타낸 것이다. 이들 관계를 식 (1) 및 식 (2)의 Langmuir 흡착 등온식 및 Freundlich 흡착 등온식에 대입하여 구한

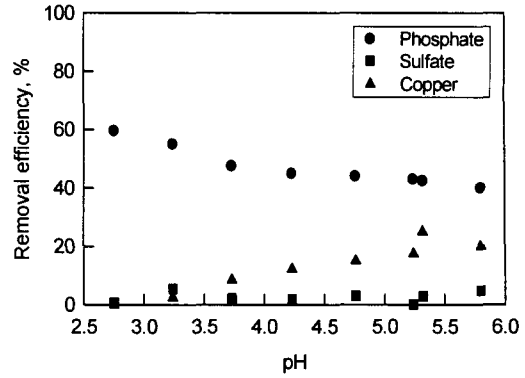


Fig. 4. Effect of pH on removal efficiency in the ternary solution system (ion concentrations : 0.2 mM, goethite : 1 g/l).

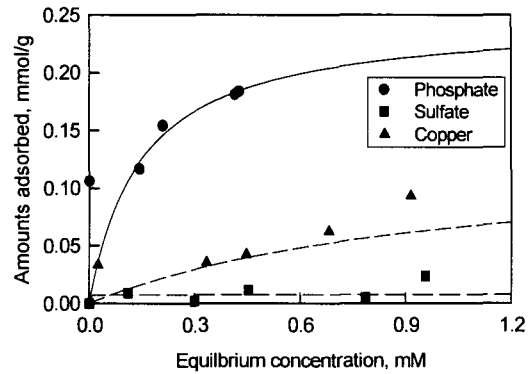


Fig. 5. Adsorbed amount vs. equilibrium concentration in the ternary solution system (symbols : experimental values, lines : calculated values from Langmuir model, ion concentrations : 0.2 mM, goethite : 1 g/l, pH : 6).

각 파라미터값들을 Table 2에 나타내었다.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

여기서,  $q_{max}$ 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며,  $b$ 는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수를 나타낸다.

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

여기서,  $K$ 는 흡착능,  $n$ 은 흡착세기를 나타낸다.

Table 2 및 전보<sup>14)</sup>에 나타낸 인산이온, 황산이온 및 구리이온이 단일이온으로 존재할 경우 각 이온의 등온흡착 관계에서 보면 합성한 goethite에 의한 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 흡착은 Freundlich 식보다는 Langmuir 식에 더 잘 부합하는 것으

Table 2. Parameters of Langmuir and Freundlich model in the ternary solution system

Ion	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}$ (mmol/g)	b	$R^2$	K	1/n	$R^2$
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.247	6.845	0.920	0.251	0.361	0.883
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.007	3.910	0.704	0.084	0.604	0.514
Cu <sup>2+</sup>	0.130	1.265	0.976	0.009	0.170	0.505

로 나타났다. 또한 Fig. 5에서 보여지는 것처럼 3성분계의 경우에서도 실험결과와 Langmuir 식으로부터 구한 이론 결과치는 잘 일치하였다. 인산이온, 황산이온 및 구리이온의 최대흡착량  $q_{max}$ 는 단일성분계에서는 각각 0.483 mmol/g, 0.239 mmol/g 및 0.117 mmol/g로 얻어 졌으며<sup>14)</sup>, 3성분계의 경우에는 각각 0.247 mmol/g, 0.007 mmol/g 및 0.130 mmol/g로 얻어 졌다.

#### 4. 결 론

Goethite를 흡착제로 사용하여 인산이온, 황산이온 및 구리이온을 성분으로 하는 단일성분계, 2성분계 및 3성분계에서의 흡착 특성을 검토하였다. 2성분계 흡착에 있어 인산이온은 황산이온의 영향을 받지 않았지만 황산이온은 인산이온에 의해 흡착이 강하게 감소되어 고유 친화력이 상대적으로 큰 인산이온이 황산이온과 경쟁반응을 일으켜 황산이온의 흡착을 방해한다는 것을 알 수 있었다. 인산이온-구리이온의 2성분계에 황산이온이 첨가된 3성분계의 경우에는 구리이온의 흡착능이 증가하였다. 이는 인산이온-구리이온의 2성분계에 황산이온이 첨가되면 Fe-OH의 형태의 goethite 표면이 FeOHCuSO<sub>4</sub> 형태의 complex를 형성하게 되고, 이것이 다른 종류의 흡착질들과 표면 활성점들을 서로 경쟁하게 되기 때문에 계면에서의 표면전하의 변화에 따른 경쟁효과가 구리이온의 흡착능에 영향을 주는 것으로 사료되었다. 이러한 결과는 metal ternary surface complexes의 형성이 금속이온의 분배에 중요한 역할을 한다는 것을 시사해줌으로 자연계에 존재하는 금속 수산화물은 무기화합물의 운반자로서 중요한 역할을 하며, 금속 수산화물과 이온들간의 상호반응은 이온들의 흡착특성이나 이온의 이동성에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Barrow, N. J., 1969, Effects of adsorption of sulfate by sulfate by soils on the amount of sulfate present and its availability to plants, *Soil. Sci.*, 108, 193-201.
- 2) Gebhardt, H. and N. T. Coleman, 1974, Anion adsorption by allophanic tropical soils; II. Sulfate adsorption, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38, 259-262.
- 3) Soltan, S., W. Romer, E. Adgo, J. Gerke and G. Schilling, 1993, Phosphate sorption by egyptian, ethiopian, and german soils and P uptake by rye (*Secale cereale* L.) seedlings, *Z. Pflanzenernahrung Bodenkunde*, 156, 501- 506.
- 4) Filippelli, G. M. and M. L. Delaney, 1996, Phosphate geochemistry of equatorial pacific sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1479-1495.
- 5) Davis, J. A., 1982, Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2381-2393.
- 6) Gu, B., J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang and J. F. McCarty, 1994, Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 38-46.
- 7) Sibanda, H. M. and S. D. Young, 1986, Competitive sorption of humic acids and phosphate on goethite, gibbsite, and two tropical soils, *J. Soil Sci.*, 37, 197-204.
- 8) Ali, M. A. and D. A. Dzombak, 1996, Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1061-1071.
- 9) Ali, M. A. and D. A. Dzombak, 1996, Effects of simple organic acids on sorption of Cu<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> on goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 291-304.
- 10) Balistrieri, L. and J. W. Murray, 1981, The surface chemistry of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) in major ion seawater, *Am. J. Sci.* 281, 788-806.
- 11) Benjamin, M. M., K. F. Hayes and J. O. Leckie, 1982, Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation, *J. Water Pollut.*

- Control Fed., 54, 1472-1481.
- 12) Lee, S. M., B. J. Choi and T. W. Lee, 2000, Competitive adsorption of organic acid and phosphate in goethite suspension, J. Kor. Soc. Wat. Qual., 16(3), 357-364.
  - 13) Bennett, T. E., 1992, Surface characterization of iron-oxide-coated sand media, Ph. D. Thesis, University of Washington, 114pp.
  - 14) Kim, J. D., S. Y. Yoo, M. J. Moon, S. K. Kam, C. S. Ju and M. G. Lee, 2003, Adsorption characteristics of phosphate, sulfate, and copper ions by synthesized goethite, J. of Environ. Sci., 12(9), 1011-1016.
  - 15) Partitt, R. L., 1982, Competitive adsorption of phosphate and sulfate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH): a note, New Zealand J. Sci., 25, 147-148.
  - 16) Benjamin, M. M. and N. S. Bloom, 1981, Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxides. In adsorption from aqueous solution (ed. P. H. Tewari), Plenum Press, 41-60pp.
  - 17) Ali, M. A. and D. A. Dzombak, 1996, Interactions of copper, organic, and sulfate in goethite suspensions, Geochim. Cosmochim. Acta, 60(24), 5045-5053.