

경남 고성군 판곡리 황토 현탁액의 구리 흡착 특성

The Copper Adsorption onto Hwangto Suspension from Pankok-ri, Kosung-gun

조 현 구 (Hyen Goo Cho)^{1,*} · 박 수 자 (Sooja Park)¹ · 추 창 오 (Chang Oh Choo)²

¹경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Science and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

²안동대학교 자연과학대학 농업과학기술연구소 및 지구환경과학과

(The Institute of Agricultural Science and Technology & Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

요약: 구리 흡착 실험과 MINTEQA2 및 FITEQL3.2 컴퓨터 프로그램을 이용하여 고성군 판곡리에서 산출되는 황토 현탁액의 구리 흡착 특성을 연구하였다. 구리 흡착 실험은 pH, 구리 용액의 양, 전해질의 이온 세기를 변화시키면서 실시하였고, 구리의 농도는 유도결합플라즈마분광분석기를 사용하여 분석하였다. 첨가하는 구리 이온의 양과 pH가 증가할수록 흡착되는 구리 이온의 양도 증가한다. 특히 pH가 5.5에서 6.5로 변할 경우 급격한 흡착률의 증가가 있으며, pH 7.5에서 거의 100% 흡착된다. 배경 전해질의 이온 세기에 영향을 받지 않는 것으로 보아 구리 이온은 황토 표면과 내부권 복합체(inner-sphere complex)로써 아주 강한 화학적 결합을 하고 있는 것으로 판단할 수 있다. MINTEQA2 프로그램을 이용하여 구리의 화학종 분포를 계산한 결과, pH가 증가함에 따라 Cu^{2+} 의 농도는 점점 감소하고 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 농도는 점점 증가한다. FITEQL3.2 프로그램을 이용하여 황토의 표면을 규산염 광물 자리와 산화염 광물 자리로 나눈 two sites-three pKas 모델을 적용하여 흡착 양상을 모델링한 결과, 구리 용액의 부피가 2~6 mL인 경우 구리 흡착 평형 상수 값을 도출할 수 있었다. 철산화염 광물 반응 자리에 흡착되는 구리의 양은 pH 4.5~6.5 범위에서 급격한 흡착 양상을 보이다가 그 이상 pH에서는 흡착되는 양이 조금씩 밖에 증가하지 않는다. 규산염 광물 반응 자리에 흡착되는 구리의 양은 구리 용액의 양이 적을 때는 미약하다가 구리 용액의 양이 커질 경우 그 양이 많아진다. 침전에 의하여 제거되는 구리의 양은 광물 표면 자리에 흡착되는 양과 비교하면 아주 적다. 구리 이온에 대한 흡착 친화도는 규산염 광물보다는 철산화염 광물이 더 큰 것으로 판단된다.

주요어: 황토, 구리 흡착, two sites-three pKas 모델, 철산화염 광물 반응 자리, 규산염 광물 반응 자리

ABSTRACT: Adsorption behavior of Cu onto Hwangto, from Pankok-ri, Kosung-gun, suspension was studied using Cu batch adsorption experiment and computer program MINTEQA2 and FITEQL 3.2. The sorption of copper was investigated as a function of pH, copper concentration and NaNO_3

*교신저자: hgcho@gsnu.ac.kr

background concentration (0.01 and 0.1 M). The concentration of copper was analyzed using ICP-AES. The sorption of copper onto Hwangto suspension increased with increasing pH and copper concentration. The adsorption percentage of copper drastically increased from pH 5.5 to 6.5, and reached nearly 100% at pH 7.5. Because the amount of copper solution and the ionic strength of background electrolyte may not affect the sorption of copper onto Hwangto, the copper ion may be combined at the surface of Hwangto as an inner-sphere complex. Using the MINTEQA2 program, the speciation of copper was calculated as a function of pH and copper concentration. The concentration of Cu^{2+} decreased and that of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ increased with increasing pH. The uptake of copper in the Hwangto suspension was simulated by FITEQL3.2 program using two sites-three pKas model, which is composed of silicate reaction site and Fe oxide reaction site. The copper absorption reaction constants were calculated in the case of 2~6 mL of copper solution. The Fe oxide reaction site rapidly adsorbs copper ion between pH 4.5~6.5. Silicate reaction site adsorbs little copper ion at low copper concentration but much at high copper concentration. The removal amount of copper by precipitation was negligible in comparison with that of adsorption. The Fe oxide reaction site may have higher adsorption affinity of copper ion than silicate reaction site.

Key words : hwangto, copper adsorption, two sites-three pKas model, Fe oxide reaction site, silicate reaction site

서 론

흡착은 용액으로부터 금속 원소들을 제거하여 고체에 금속을 결합시키는 일련의 고체와 용액간의 상호반응이다. 즉 흡착은 고상과 액상의 경계면에서 물질이 누적되는 것을 의미하는 것인데(Stumm, 1992), 자연계에서 광물과 용액간 경계면에서 일어나는 이 과정은 화학적으로 가장 흔한 금속제거 방법이다. 흡착은 광물의 표면 전하와 pH_{pzc} 가 흡착에 중요한 변수이다. 광물과 반응 시 수용액의 pH는 광물의 표면전하가 0이 되는 방향으로 pH가 증가 또는 감소하게 된다.

흡착의 형태에서 내부권 복합체는 비교적 약한 정전기력이 수화된 양이온과 착화합물 리간드 사이에 형성되는데, 전하된 화학종은 수산기를 가지며, 내부권 복합체는 금속이온과 리간드 사이에 공유결합이 형성되어 강한 결합을 이루는 것을 말한다(Evans, 1989). 이온이 내부권 복합체 또는 외부권 복합체를 형성하는 차이는 이온반경, 전하, 물의 배위결합력 및 전해질 이온의 특성에 좌우된다.

최근의 흡착에 관한 연구들은 광물표면에서 양이온과 음이온의 흡착 메커니즘의 모델화 및 pH, 흡착제의 농도, 배경용액의 이온강도 변화와 관련된 흡착 정도의 차이를 해석하는데 중점을 두고 있다(Hays and Leckie, 1987; Zachara et

al., 1988; Spark et al., 1995). 특히 pH는 자연계에서 금속이온의 흡착에 가장 중요한 요소인데, 반응하는 고체의 표면 전위의 변화뿐만 아니라 동일한 흡착자리에서 수소이온과 금속이온간의 경쟁의 변화에 영향을 준다(Riemsdijk and Hiemstra, 1993). 또한 용액 조성과 고상의 조성 변화도 금속이온과 고상물질의 상호 작용에 큰 영향을 주게 된다.

점토광물은 광물학적 특성상 높은 비표면적을 가지며 양이온 교환 능력이 우수하기 때문에 흡착제로 널리 사용되고 있다. 이번 연구에서는 점토광물을 주로 하는 광물 복합체인 황토를 대상으로 구리 이온이 토양 구성광물 표면에 흡착되는 메커니즘과 그 특성을 밝히고자 하였다. 황토의 콜로이드 입자는 해수중의 현탁 물질을 응집 흡착하는 성질을 이용하여 적조 발생지역에 적조 생물의 제거를 위해 황토 살포에 관한 연구와 중금속 오염에 관한 연구가 이루어졌으나, 황토에 대한 성분 분석과 중금속 이온들과의 흡착 제거에 대한 광물학적인 면에서 연구는 미흡한 실정이다.

황토를 구성하고 있는 점토광물은 질석을 제외하고는 대개 1:1 층형을 이루고 있는 광물들이다. 이들의 영구전하는 사면체 자리에서 알루미늄과 규소가 동형치환 함으로서 발생하게 되는데 영구전하 자리에서 알루미늄과 수소이온을 고려할 때 표면에서의 흡착은 미미하다(Bolland

et al., 1976). 그렇기 때문에 1:1 층형 점토 광물에 대한 흡착은 노출된 알루미늄, 규소 및 능에서 주로 일어나는데 표면전하의 성격뿐만 아니라 능에서의 규소, 알루미늄간의 상호작용에 의하여 흡착이 영향을 받게 된다(Bolland *et al.*, 1976). 1:1 층형 점토광물은 영구 전하 이외에도 변이 전하를 가지고 있다. 초기에는 1:1 층형 점토 광물의 영구 음전하 자리에 먼저 흡착이 되며, 이후에는 점차 변이 전하자리에 흡착이 일어난다. 석영이나 알루미늄규산염에 중금속이 흡착되는 경우는 매우 적으며, 중금속을 잘 흡착하는 물질로는 점토광물 이외에 유기물질, 철/망간 산화물 등이 있다.

황토의 주구성광물 중 하나인 적철석은 대표적인 철산화물광물 중 하나이며, 자연계에서 일부 금속이온들의 거동에 중요한 역할을 한다. 적철석을 포함한 산화철광물은 일반 점토광물과는 달리 광물구조 내 치환에 기인한 영구 전하는 적지만, 모서리에서 끊어진 결합(broken-bond edge)에 의한 비영구 전하는 크므로, 적철석 및 침철석은 비정형의 수산화물들보다 중금속을 더 잘 흡착한다(Stumm and Morgan, 1996). 기본적으로 수산화물의 표면은 약산성처럼 작용하며 수소이온이 표면에 몰려 결과적으로 음전하를 띠는 것처럼 작용하게 된다. 따라서, 양전하의 금속이온들이 그 주위에 몰려들게 된다.

이번 연구에서는 경남 고성군 판곡리 일대에서 산출되는 고성 황토의 구리 흡착 특성을 규명하고자 하였다. 구리 흡착 실험을 통하여 pH 변화, 배경 전해질의 이온 세기 변화 및 구리 용액의 양에 따른 흡착 양상을 연구하였다. 컴퓨터 프로그램 MINTEQA2를 이용하여 구리 농도와 pH 변화에 따른 구리의 화학종 분포를 알아 보았으며, 구리 이온이 황토 현탁액에 흡착되는 양상은 FITEQL3.2 프로그램을 이용하여 모델링 하였다.

연구 재료 및 실험 방법

연구 재료

이번 연구에 사용된 황토 시료는 경남 고성군 판곡리 일대에서 안산암질 응회암의 풍화작용에 의하여 형성된 적갈색을 띠는 풍화 잔류토이다. 황토는 지표에서부터 깊이 약 250 cm까지 형성

되어 있는데, 이 중 50 cm 깊이에서 채취한 시료를 65℃에서 건조시키고, 아게이트 모르타르로 파쇄하여 #240의 체(63 μm)에 통과시킨 후 데시케이트에 보관하여 구리 흡착 실험에 사용하였다.

정량 XRD 분석에 의한 황토의 광물 조성은 카올리나이트 66.6%, 할로이사이트 6.0%, 석영 12.9%, 적철석 14.4%, 질석 0.1%로 구성되어 있다(조현구 외, 2001). X선 형광분석법에 의한 화학분석 결과, 주된 화학조성은 SiO₂ 45.23%, Al₂O₃ 26.91%, Fe₂O₃ 13.88%로써, 많은 양의 Fe₂O₃ 존재가 적철석이 많이 포함되어 있음을 증명하고 있다. BET/N₂ 방법에 의하여 측정된 황토의 비표면적은 52.08 m²/g 이다(조현구 외, 2001).

구리 흡착 실험

황토에 의한 구리 흡착 실험은 Du *et al.* (1997)의 방법을 약간 수정하여 광물-물 비가 10 g/L인 황토 현탁액을 사용하여 상온(25℃)에서 실시하였다. 흡착 실험에 사용된 구리 용액은 0.1 M Cu(NO₃)₂ 원액(stock solution)을 이용하였으며, 배경 전해질 용액은 0.1 M과 0.01 M NaNO₃(Shinyo Pure Chemicals Co., Japan)를 사용하였다. 모든 실험은 탄산염 광물이 없다는 전제 하에서 실행하였다.

구리 농도 변화와 pH 변화에 따른 황토 현탁액의 구리 흡착 양상을 알아보기 위하여 구리 용액을 섞은 후 일정 시간이 지난 후 흡착량을 측정하였다. 황토/용액 비를 10 g/L로 하여 최소 48시간 전에 교반기로 회전시켜 pH가 평형에 도달하게 한 다음 흡착 실험에 사용하였다. 황토 현탁액(10 g/L) 15 mL와 NaNO₃ 0.1 M 3 mL를 섞은 후, 유리 피펫을 이용하여 구리 용액 1, 2, 3, 4, 5, 6 mL를 첨가하였다. 그런 후에, 증류수를 첨가하여 총 초기 부피를 30 mL로 조정하였다. 이 때 황토 현탁액의 농도는 5 g/L, 전해질 농도는 0.01 M NaNO₃가 된다. 첨가한 구리 용액의 양이 1, 2, 3, 4, 5, 6 mL일 경우, 이론적으로 계산된 용액 내 구리의 양은 각각 21.18, 42.36, 63.54, 84.72, 105.90, 127.08 mg/L가 된다.

pH 변화에 따른 흡착량을 알아보기 위하여 배경 전해질의 농도가 0.01 M인 상태에서 pH를

Table 1. Surface parameters and reactions used to simulate the mechanism of copper adsorption on Hwangto suspension

| Parameters/Reactions | 2 sites-3 pKas model |
|--|--|
| N ₂ /BET surface area (m ² /g) | 52.08 |
| Surface site concentration (mol/L) | [SOH] 1.133×10 ⁻³ , [FeOH] 2.162×10 ⁻³ |
| Mineral concentration (g/L) | 5 |
| Specific capacitance (C:F/m ²) | 5.2 |
| Aqueous phase equilibria | |
| H ₂ O ↔ H ⁺ + OH ⁻ | logK = 13.8 |
| Cu ²⁺ + OH ⁻ ↔ CuOH ⁺ | logK = -7.7 |
| Cu ²⁺ + 2OH ⁻ ↔ Cu(OH) ₂ | logK = -15.2 |
| Cu ²⁺ + 2OH ⁻ ↔ Cu(OH) ₂ S | logK = -9.12 |
| 2Cu ²⁺ + 2OH ⁻ ↔ Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺ | logK = -10.98 |
| Surface acidic reaction | |
| ≡SOH + H ⁺ ↔ ≡SOH ₂ ⁺ | pK _{a1} = 7.539 |
| ≡SOH ↔ ≡SO ⁻ + H ⁺ | pK _{a2} = 6.319 |
| ≡FeOH ↔ ≡FeO ⁻ | pK _{a3} = 9.971 |
| Copper adsorption reaction | |
| ≡SOH + Cu ²⁺ ↔ ≡SOCu ⁺ + H ⁺ | pK _{SOCu} ^{int} = optimized |
| ≡FeOH + Cu ²⁺ ↔ ≡FeOHCu ⁺ + H ⁺ | pK _{FeOHCu} ^{int} = optimized |

4.5에서 8.5까지 변화시키면서 흡착 실험을 실시하였다. pH를 조절하기 위하여 0.1 M HCl 또는 0.1 M NaOH를 첨가하면서 적정하였다. pH 측정은 Consort C830 모델을 이용하였으며, 황토 현탁액과 구리의 반응 시간은 3시간으로 주고, 교반기로 계속 교반시키면서 상온에서 평형 pH를 측정하였다. 배경 전해질 용액의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 배경 전해질 용액의 농도를 0.1 M로 변화시킨 후 같은 실험을 실시하였다.

구리 용액과 반응시킨 시료는 0.45 μm Millipore membrane으로 필터링시킨 후, 여과액을 분리시킨 다음 상층액의 구리 용존 양을 측정하였다. 구리 농도 분석은 경상대학교 공동실험실 습관의 Thermo Jarrel Ash사의 Atomscan 25 유도결합플라즈마분광분석기(ICP-AES)를 이용하여 분석하였다.

수용액 상의 구리의 화학종 분포

컴퓨터 프로그램 MINTEQA2(Allison *et al.*, 1991)를 이용하여 구리 농도와 pH 변화에 따른 구리의 화학종 분포를 알아보았다. 탄산염 광물이 존재하지 않는다는 가정 하에서 구리 흡착

실험 과정이 이루어졌기 때문에 탄산염 복합체는 화학종 분포에서 제외하였다. 구리 흡착 실험에 사용된 조건과 동일한 구리 농도, 이온 세기 및 pH를 변화시키면서 계산하였다.

황토 현탁액과 구리 이온의 반응 모델링

황토 현탁액과 구리 이온 사이의 반응 결과를 모델링하기 위하여 컴퓨터 프로그램 FITEQL 3.2(Herbeline and Westall, 1996)를 사용하였다. 고성군 판곡리에서 산출되는 황토 현탁액의 표면 특성을 산-염기 적정 실험을 이용하여 연구한 결과, 일정 용량 모델(Constant Capacitance Model) 중, 황토의 표면을 균질하다고 가정한 one site-two pKas보다 규산염 광물 자리와 산화염 광물 자리로 나눈 two sites-three pKas 모델이 보다 적절한 것으로 제시되었다(조현구 외, 2001). 그러므로 이번 연구에서는 two sites-three pKas 모델을 이용하여 황토 현탁액과 구리 이온 사이의 반응을 계산하였다.

표 1은 산-염기 적정 실험을 통하여 구한 자료를 FITEQL3.2로 계산하여 최적화(optimization)시킨 변수들을 대입한 것과 구리와 황토 현탁액 사이의 반응 상수를 조정 변수(adjustable

Table 2. Stoichiometry matrix of reactions in the copper-Hwangto suspensions

| Species | Component | | | | | | |
|---|----------------|------|-------|------------------|----------|----------------|-----------|
| | H ⁺ | ≡SOH | ≡FeOH | Cu ²⁺ | Cu (ads) | P=exp (-FΨ/RT) | logK |
| H ⁺ | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| OH ⁻ | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -13.8 |
| Cu ²⁺ | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| CuOH ⁺ aq | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -7.7 |
| Cu(OH) ₂ | -2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -15.2 |
| Cu(OH) ₂ s | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | -9.12 |
| Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺ | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | -10.98 |
| ≡FeOH | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ≡FeO[-] | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -9.971 |
| ≡SOH | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ≡SO[-] | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -6.319 |
| ≡SOH ₂ [+] | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 7.539 |
| ≡FeOCu[-] | -1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | optimized |
| ≡SOCu[-] | -1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | optimized |

parameter)로 입력한 값이다. 표 2는 two sites-three pKas 모델을 이용하여 몰 균형(mole balance)과 질량 균형(mass balance)을 대입한 매트릭스(matrix)이다.

실험 결과 및 토의

구리 농도 변화와 pH 변화에 따른 흡착량 변화

일반적으로 금속 이온을 포함한 용액이 광물 또는 광물집합체(토양이나 암석 등)와 반응하게 되면, 이온은 광물에 흡착되거나 용액 내에 남아 있게 되는데, 용액 내에서의 평형농도와 광물 또는 광물집합체에 흡착된 농도와의 관계를 그래프로 나타낸 것이 등온 흡착선이다(Freeze and Cherry, 1979; Davis and Kent, 1990; Stumm and Morgan, 1996).

반응 평형 시간은 3시간, 황토의 농도는 5 g/L, 배경 전해질의 이온 세기는 0.01 M, Cu(NO₃)₂의 농도가 0.01 M일 때, 구리 흡착 실험을 통하여 구한 황토의 흡착 등온선을 그림 1에 도시하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이 첨가하는 구리 이온의 양이 증가할수록 흡착되는 양도 비례하여 증가한다. 또한 pH가 증가하면 흡착되는 구리 이온의 양도 증가한다. 그러나 pH 7.5까지는 증가하는 양이 많아지지만, 이보다 높은 pH에서는 더 이상 흡착되는 양이 증가하지 않는다. 이

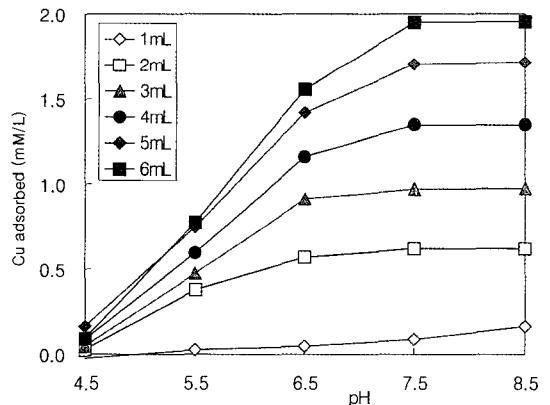


Fig. 1. Cu (II) adsorption isotherm on Hwangto suspension (I = 0.01 M NaNO₃, 0.01 M Cu(NO₃)₂).

러한 사실은 황토의 농도가 5 g/L일 때, 흡착 한계 pH는 pH 7.5~8.5임을 의미한다. 그러나 구리용액의 양이 적은 1 mL인 경우 pH 7.5 이상에서도 흡착되는 양이 계속하여 증가하는 것으로 보아 이 때의 흡착 한계 pH는 8.5 이상임을 알 수 있다.

그림 2는 pH, 구리 농도 및 전해질의 이온세기에 따른 흡착률 변화를 나타내고 있다. 그림 2A는 이온 세기가 0.01 M이고 pH가 4.5에서 8.5까지 변할 때 흡착률 변화를 보여주며, 그림 2B는 이온세기가 0.1 M일 때, pH 4.5부터 7.5까지 변할 때 흡착률 변화를 보여준다. 황토 현탁

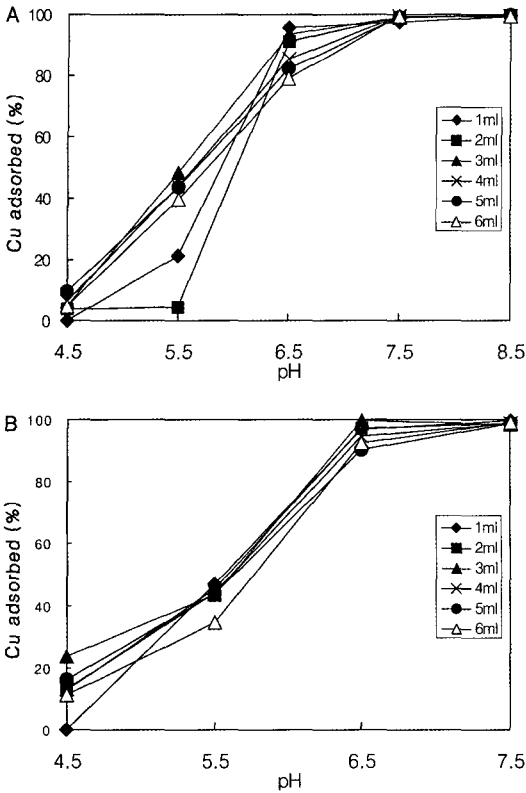


Fig. 2. Adsorption of Cu (II) on Hwangto suspension. (A) I=0.01 M, (B) I=0.1 M.

액의 구리 이온 흡착률은 전해질 용액의 농도가 낮은 경우, pH 4.5에서 구리 용액의 양에 관계없이 10% 미만의 낮은 흡착률을 보여주지만, pH 5.5에서는 20~40%의 흡착률을 보여준다. pH 6.5에서는 80~95%, pH 7.5에서는 98~99%, pH 8.5에서는 99~100%의 흡착률을 보여준다.

전해질 용액의 농도가 높은 경우, pH 4.5일 때는 구리 이온의 흡착률이 20% 미만으로 역시 낮은 흡착률을 보여주지만, pH가 5.5에서는 35~50%로 증가하고, pH 6.5에서는 90~99%, pH 7.5에서는 99~100%가 된다. 그림 2를 통하여 낮은 pH에서 흡착률은 매우 적지만, pH가 증가할수록 황토 현탁액은 더 많은 양의 구리 이온을 흡착함을 알 수 있다. 특히 pH가 5.5에서 6.5로 변할 경우 급격한 흡착률의 증가가 있으며, pH 7.5에서 거의 100% 흡착됨을 알 수 있다. 배경 전해질의 이온 세기가 낮은 경우(I=0.01 M)와 높은 경우(I=0.1 M), 구리 이온의 흡착율

은 비슷한 경향을 나타낸다. 즉, 황토 현탁액의 구리 흡착곡선은 pH가 증가함에 따라서 전형적인 흡착 곡선 S자를 나타낸다.

일반적으로 구리 이온은 흡착의 형태에 있어서 내부권 복합체를 형성한다고 알려져 있다 (McBride, 1994). 따라서 구리 이온은 착화합물을 형성할 때 강한 공유결합을 일으키므로 배경 전해질의 이온 세기에 영향을 받지 않는다. 그림 2에서 알 수 있듯이 전반적으로 이온 세기의 영향은 없는 것처럼 보인다. 이는 전해질 용액의 Na^+ 이온이 황토 표면과 외부권 복합체를 형성하여 쉽게 분해될 수 있는 약한 결합을 하고 있으며, 구리 이온은 내부권 복합체로써 아주 강한 화학적 결합을 하고 있는 것으로 판단할 수 있다.

수용액상의 구리의 화학종 분포

구리(II)는 전이금속 원소로써 자연수나 토양수 내에서 pH의 변화에 따라 다양한 자유 이온이나 다양한 착 화합물로 존재한다(Evans, 1989). 그리고 수용액상에 분포하는 화학종에 따라 매질에 흡착되는 형태도 다르게 나타난다. 수용액 중에 존재하는 개개의 화학종의 유형과 존재 비율은 환경 시스템에 대한 지화학적 평가 모델 프로그램인 MITEQA2 (Allison *et al.*, 1991)를 사용하여 자주 계산되어 인용되므로, 이 연구에서도 MITEQA2 프로그램을 이용하여 pH에 따른 구리의 화학종을 구하였다(그림 3).

그림 3은 구리 용액의 농도와 pH에 따라서 황토와 반응하지 않은 수용액상 구리 화학종의 분포를 나타낸 것이다. 탄산염이 없는 조건의 수용액 상에서 일어날 수 있는 구리(II)의 반응들과 그에 따른 평형상수를 Smith and Martell (1976)의 구리(II)에 대한 열역학적 자료로부터 구하였다. 이러한 반응들을 토대로 MITEQA2 프로그램에 이용하여 구리(II) 흡착 실험에 적용된 것과 같은 조건에서, 순수한 용액 내 총 구리(II)농도가 10^{-2} M일 때, 0.01 M과 0.1 M 전해질 용액 NaNO_3 를 사용하여, pH에 따른 구리(II) 화학종의 분포를 구하였다. 0.1 M 전해질 용액 NaNO_3 의 경우는 0.01 M NaNO_3 의 것과 결과가 거의 같기 때문에 0.01 M NaNO_3 의 경우만 그림 3에 도시하였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 pH 4.5~8.5의 범위에서 구리(II)는 주로

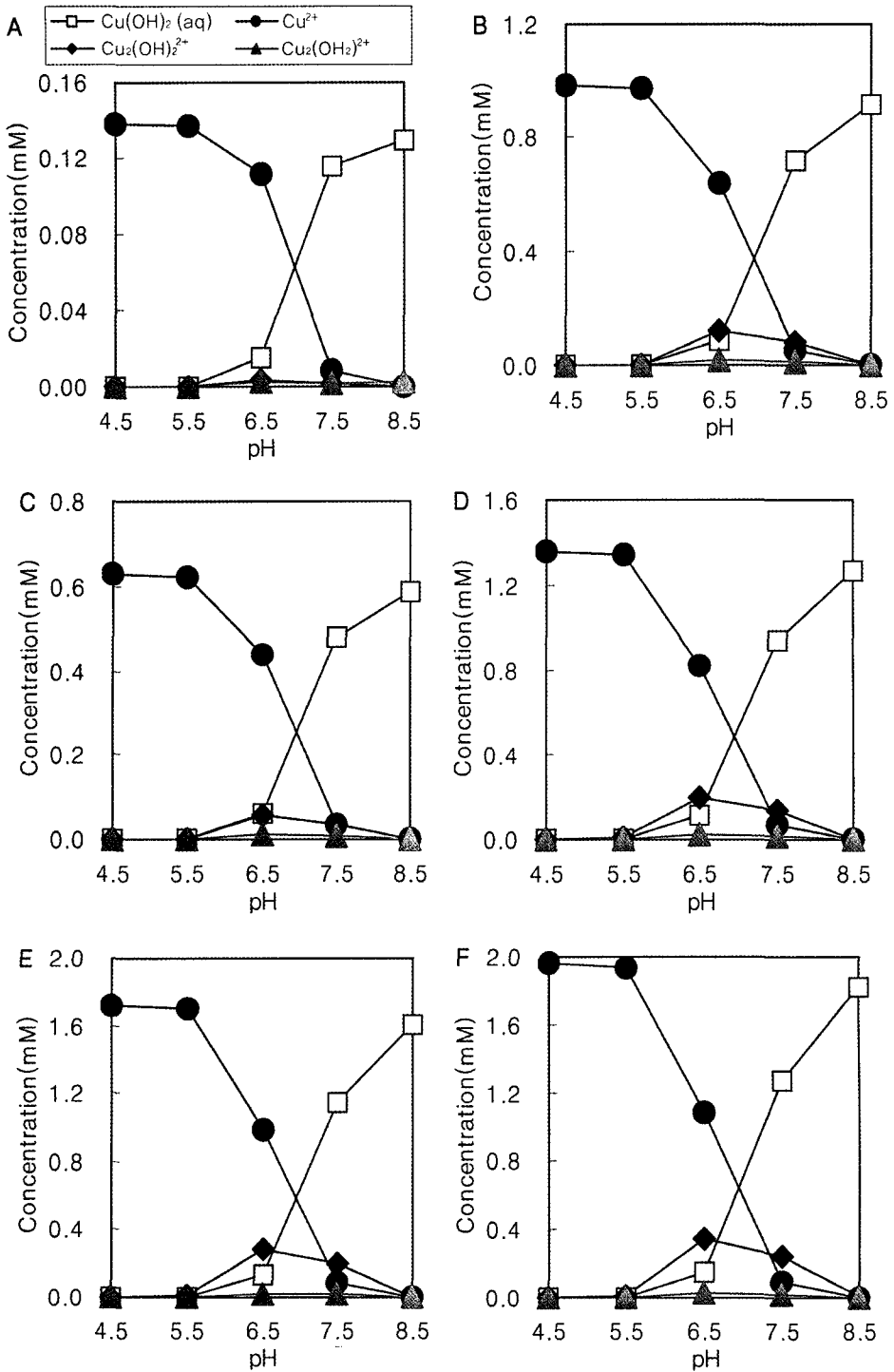


Fig. 3. Aqueous speciation of copper (I=0.01 M) in pure water solution calculated by MINTEQA2 computer program. (A) Cu 1 mL, (B) Cu 2 mL, (C) Cu 3 mL, (D) Cu 4 mL, (E) Cu 5 mL, (F) Cu 6 mL.

Cu²⁺와 Cu(OH)₂(aq) 형태로 존재하며, 그 양이 많지는 않지만 Cu₂(OH)₂²⁺, Cu(OH)⁺의 형태로도 존재한다.

그림 3에서 보는 바와 같이 pH가 증가할수록 수용액 내에 용존 가능한 Cu²⁺의 농도는 점점 감소하고, Cu(OH)₂(aq)의 농도는 점점 증가하는 양상을 보인다. Cu²⁺의 농도는 pH 4.5에서 5.5까지는 거의 변화가 없지만, pH 5.5 이상이 되면서 아주 급격한 감소가 일어나 pH 8.5가 되면 거의 0에 도달한다. pH 증가에 따른 Cu²⁺의 농도 감소는 일반적으로 구리(II)는 산성 조건에서 매우 용해성이 있지만, 중성이나 알칼리성 조건에서는 불용성이라는 기존의 연구 결과(Ikhsan *et al.*, 1999)와도 잘 일치하고 있다.

이에 반하여 Cu(OH)₂(aq)의 농도는 pH 4.5에서 5.5까지는 거의 0이지만, 5.5 이상이 되면서 서서히 농도가 증가하고, pH 6.5에서부터 급격하게 증가하다가 pH 7.5부터는 다시 서서히 증가하는 양상으로 바뀐다. Cu₂(OH)₂²⁺와 Cu(OH)⁺의 농도는 pH 4.5에서 5.5까지는 거의 0이지만 5.5 이상이 되면서 서서히 농도가 증가하여, pH 6.5에서부터 최대값에 도달한 다음 pH가 더 이상 증가하면 농도가 감소하여 pH 8.5가 되면 다시 0에 가까워지는 양상을 보인다.

첨가하는 구리 용액의 양을 증가시킬 경우 용액 내에 존재 가능한 이온의 농도는 같이 증가하지만 전체적인 경향은 특별한 차이가 없다. 배경 전해질의 농도를 바꾸어 계산할 경우에도 특별한 차이가 없는 것으로 보아 이온 세기에 따른 수용액 중 구리 화학종의 종류와 각 종의 농도의 변화는 거의 없다고 판단할 수 있다.

이상의 결과로부터 Cu 이온은 산성 영역에서는 주로 Cu²⁺의 형태로 존재하지만, pH가 증가하여 중성 영역에 도달하면 수산화 이온과 복합체를 형성하여 Cu(OH)₂(aq) 또는 Cu₂(OH)₂²⁺나 Cu(OH)⁺의 형태로 존재하다가 알칼리 영역에 이르러면 대부분 Cu(OH)₂(aq) 형태로 존재하게 됨을 알 수 있다. 이것은 pH가 증가할수록 구리는 수산화이온에 대해 과포화되어 Cu(OH)₂(s)로 침전될 수 있음을 의미한다. McBride (1994)는 구리 이온은 pH 5.5~8.5 범위에서 포화지수 (saturation index)가 0보다 크기 때문에, Cu(OH)₂이 수용액 상에서 수산화형태의 침전물로 존재한다는 결과를 보고하였다. 만일 황토의 표면에서 구리의 흡착반응이 약하게 일어난다고 가정할

Table 3. Intrinsic copper-related reaction constants in the Hwangto suspension. (I = 0.01 M, NaNO₃, 0.01 M Cu(NO₃)₂)

| Cu (II) volume (mL) | Cu(II) adsorption Constants | | WSOS/DF |
|---------------------|-----------------------------|------------|---------|
| | ≡SOCuO[-] | ≡FeOCuO[-] | |
| 1 | × | × | NC* |
| 2 | -1.84 | -8.38 | 15.21 |
| 3 | -2.59 | -7.08 | 19.95 |
| 4 | -1.33 | -1.29 | 19.55 |
| 5 | -1.83 | -0.15 | 16.95 |
| 6 | -1.78 | -0.59 | 7.34 |

* NC; no convergent

경우 Cu(OH)₂(s) (tenorite) 형태의 침전물이 형성될 가능성이 많은 것으로 생각된다. 그러나 MINTEQA2 프로그램을 이용한 이번 연구에서는 침전을 고려하지 않았기 때문에, Cu(OH)₂ (s) 보다는 Cu(OH)₂(aq)로 나타내었다.

흡착 반응 모델링

표면복합체 모델의 경우 대부분 단일광물에 적용시켜 흡착 양상을 모델링하고 있다. 그러나 이번 연구에서는 2개 이상의 규산염광물과 산화염광물로 이루어진 황토에 이 모델을 적용시켜 구리 이온의 흡착 양상을 연구하였다. 산-염기 적정 실험을 이용하여 이번 연구에 사용된 황토 현탁액의 표면 특성을 연구한 결과, 일정 용량 모델 중, 황토의 표면을 균질하다고 가정한 one site-two pKas보다 규산염 광물 자리와 산화염 광물 자리로 나눈 two sites-three pKas 모델이 보다 적절한 것으로 제시되었기 때문에(조현구 외, 2001), FITEQL3.2 프로그램을 이용하여 일정 용량 모델을 적용한 황토 현탁액/물 계면에서 구리 이온들의 흡착 상수는 two sites-three pKas로 모사하였다. 표 2는 황토 현탁액/물 계면에서 일어나는 구리(II)의 반응에 대한 stoichiometry matrix를 나타낸 것으로써, 황토 표면의 두 개의 반응 자리(≡SOH, ≡FeOH)와 구리(II) 한 분자(Cu²⁺)가 결합하는 bidentate complexes의 경우를 가정하여 계산하였다.

구리 용액의 양을 1 mL에서부터 6 mL까지 변화시킨 흡착 실험 자료를 통하여 모델링한 결과는 표 3에 나타내었다. 구리 용액의 부피가 1 mL일 때는 비선형적 최소자승법에 의한 계산

결과가 수렴이 되지 않았기 때문에 구리 흡착 평형 상수 값을 도출할 수 없었고, 이를 제외한 나머지 경우는 모두 계산이 가능하였다. FITEQL 3.2 프로그램을 이용하여 모델링할 경우, 최적화된 정도(goodness of fitness)는 WSOS/DF라는 지수로 표현된다. WSOS/DF는 계산값과 실험값의 차를 합한 값(weighted sum of squares of residuals, WSOS)을 자유도(DF, degree of freedom)로 나눈 값이다. 일반적으로 이 값이 0.1~20 범위에 들어야 계산 결과가 양호한 것으로 간주된다(Herbelin and Westall, 1996).

구리 용액의 양이 2 mL~6 mL의 경우 WSOS/DF의 값이 7.34~19.95로써, 모델링한 결과가 양호한 것으로 판명되었다. 구리 용액 양이 2 mL~6 mL인 경우 황토의 구리 흡착 반응 상수 값이 규산염 자리와 철산화염 자리로 구분하여 제시되어 있다(표 3). 구리 용액의 양이 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 및 6 mL인 경우, $\log K_{\text{SocCu}}^{\text{int}}$ 는 각각 -1.84, -2.59, -1.33, -1.83 및 -1.78이고, $\log K_{\text{FeOCu}}^{\text{int}}$ 는 -8.38, -7.08, -1.29, -0.15 및 -0.59이다.

배경 전해질의 이온 세기가 0.01 M이고, 구리 이온의 양을 2 mL~6 mL로 변화시킬 경우 황토 현탁액 표면에서 일어나는 구리의 흡착 양상을 pH 4.5~8.5 범위에서 FITEQL3.2 프로그램을 이용하여 모델링한 결과는 그림 4와 같다. 황토의 표면과 반응하는 복합체 구리 화학종은 Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{aq}$, 그리고 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ 로 가정을 했을 때 계산이 잘 되었으므로 이를 이용하여 황토와 구리이온에 대한 평형 상수 값을 계산하였다. 실험에 적용된 시작 pH 4.5부터 6.5까지 제거되는 구리 이온의 양이 급증하고, pH 6.5 이상에서는 그 양이 서서히 증가하다가 pH 7.5에서 거의 모든 구리 이온이 제거되는 것을 볼 수 있다.

철산화염 광물 반응 자리에 흡착되는 구리의 양은 구리 이온의 제거와 비례하는 양상을 나타낸다. 즉 pH 4.5~6.5 범위에서 급격한 흡착 양상을 보이다가 그 이상 pH에서는 흡착되는 양이 조금씩 밖에 증가하지 않는다. 특히 구리 용액의 양이 2 mL인 경우, pH 6.5 이상에서는 철산화염 자리에 흡착되는 구리의 양이 오히려 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 규산염 광물 반응 자리에 흡착되는 구리의 양은 구리 용액의 양이 적을 때는 미약하다가 구리 용액의 양이 커질

경우 그 양이 많아진다. 구리 용액의 양이 적은 경우 pH 증가에 따라 흡착되는 양도 같이 증가하지만 그 양은 철산화염 광물 반응 자리에 흡착되는 양과 비교하면 매우 적다. 그러나 구리의 용액 양이 5 mL와 6 mL인 경우에는 pH 5.5 이상 흡착되는 양이 급증하다가 pH 7.5 이상에서는 철산화염 광물 반응 자리에 흡착되는 양과 비슷하거나 더 많아진다.

위와 같은 흡착 모델링 결과를 통하여 혼합 광물인 황토의 경우 구리 이온에 대한 흡착 친화도는 규산염 광물보다는 철산화염 광물이 더 큰 것으로 판단된다. 즉 수용액에 용해되어 있는 구리 이온은 흡착 친화도가 더 높은 철산화염 광물 자리에 먼저 흡착된 후, 남아 있는 구리 이온이 규산염 광물 자리에 흡착되는 것이다. 이런 효과는 구리의 용액 양이 많은 경우 더욱 뚜렷하게 나타난다. 철산화염 광물 반응 자리는 낮은 pH에서 많은 양의 구리 이온을 흡착하여 먼저 흡착 한계에 도달하고 나면, 수용액 상에 존재하는 구리 이온을 더 이상 흡착할 수 없게 된다. 그러므로 수용액 중에 잔존하는 구리 이온은 규산염 광물 반응 자리에 흡착되게 되고, pH가 7.5에 도달하면 철산화염 자리와 규산염 광물 자리에 흡착되는 구리의 양이 비슷해지게 된다.

침전되는 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 양은 구리 용액의 양이 2 mL로 적은 경우에는 전혀 없었다. 그러나 구리 용액의 양이 3 mL 이상인 경우에는 pH 5.5 이상에서 그 양이 소량이지만 존재하였으며, 구리 용액의 양이 증가할수록 침전되는 양도 같이 증가하였다. pH가 5.5에서 6.5로 커지면 침전되는 양도 증가하지만, pH가 6.5 이상이 되면 침전되는 양은 오히려 감소하였다. 이같은 현상은 MINTEQA2 프로그램을 이용한 계산에서 pH 5.5~7.5 범위에서 포화지수가 0보다 크므로, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 수용액 상에서 침전물의 상태로 존재 가능하다는 예측과 일치되는 결과이다. 그러나 침전에 의하여 제거되는 양은 광물 표면 자리에 흡착되는 양과 비교하면 아주 적다.

황토의 각 구성광물의 구조적인 특성과 그에 따른 표면특성, 즉 매질 표면의 전하나 이온의 흡착되는 자리가 다르기 때문에 흡착용량도 다르게 나타난다. 고성 황토는 규산염 광물보다는 철산화염 광물이 훨씬 적은 양으로 포함되어 있어 표면 자리 농도가 적지만, FITEQL3.2 프로

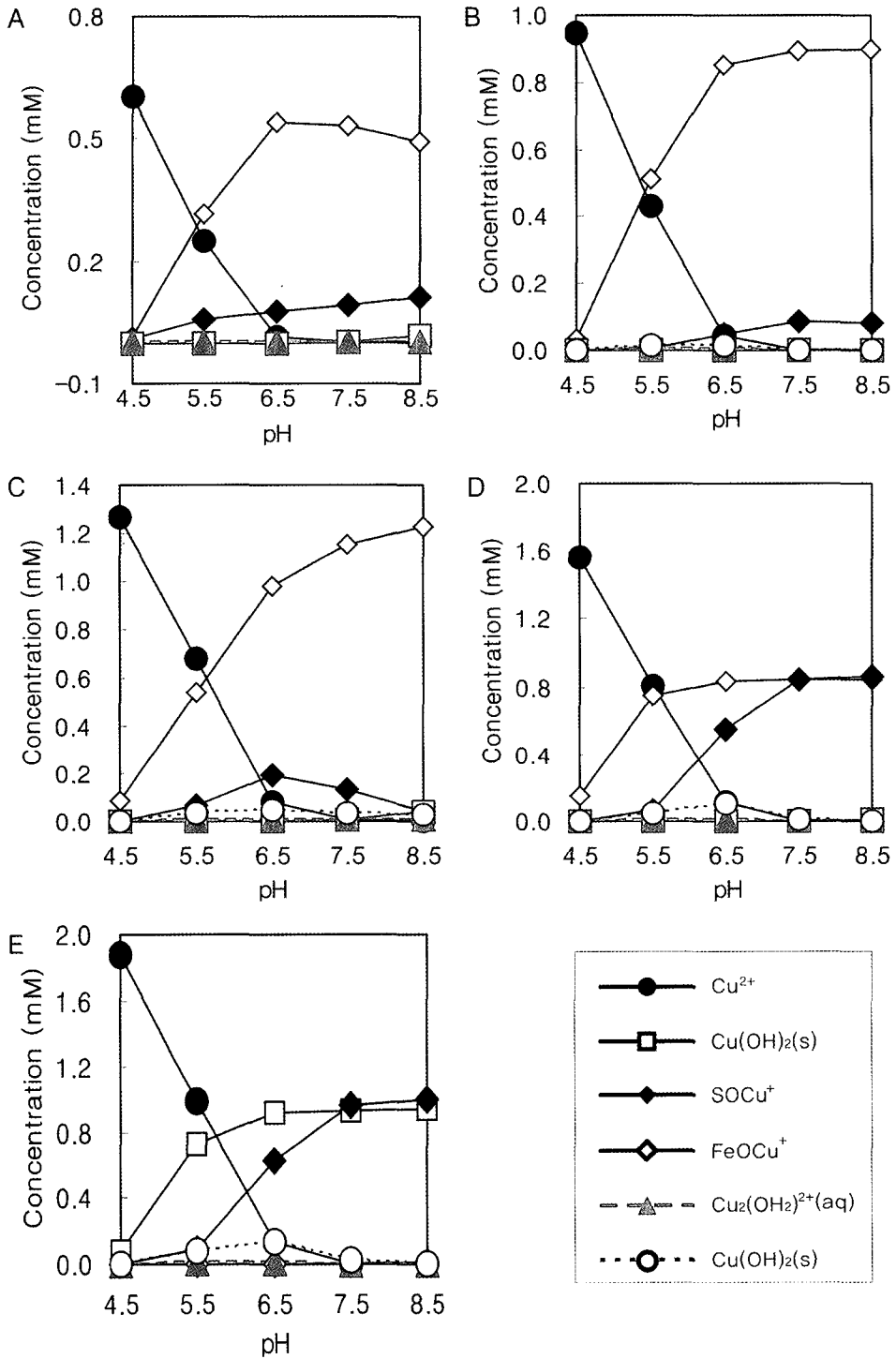


Fig. 4. Speciation diagram of copper species in the Hwangto suspension calculated by FITEQL3.2 program using constant capacitance model. (A) Cu 2 mL, (B) Cu 3 mL, (C) Cu 4 mL, (D) Cu 5 mL, (E) Cu 6 mL.

그램을 이용한 모델링 결과는 철 산화염 광물이 구리 흡착에 더 큰 역할을 하는 것으로 계산되었다. 지표에서 철 산화염 광물은 대부분 입경이 너무 작아 점토광물표면에 (-) 전하를 띠면서 피복된 상태로 존재한다(McBride, 1994, 황진연, 1997). 이런 이유 때문에 철 산화염 광물은 규산염 광물보다 비표면적과 표면 자리 밀도 값이 더 크므로, 구리 이온에 대한 흡착 친화도가 높은 것으로 판단된다.

구리 흡착 실험과 2가지 종류의 컴퓨터 프로그램을 이용하여 황토 현탁액의 흡착 양상을 모델링한 이번 연구 결과만으로는 황토 현탁액의 구리 이온 흡착 현상을 정확하게 판단하는 것은 성급한 것으로 생각된다. 이에 대한 결론을 도출하기 위해서는 더 다양한 조건 하에서 흡착 실험을 실시하고 이를 바탕으로 체계적인 모델링을 통한 흡착 현상에 대한 연구가 필요하리라고 여겨진다. 그러나 이번 연구 결과는 자연 상태에 가까운 광물조성을 가진 광물복합체에 대하여 그 흡착 양상을 설명할 수 있음을 제시하였다는 데에 보다 더 큰 의의가 있다고 판단된다.

결 론

이번 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 첨가하는 구리 이온의 양이 증가할수록 흡착되는 양도 비례하여 증가한다. 또한 pH가 증가하면 흡착되는 구리 이온의 양도 증가한다. 특히 pH가 5.5에서 6.5로 변할 경우 급격한 흡착률의 증가가 있으며, pH 7.5에서 거의 100% 흡착됨을 알 수 있다. 배경 전해질의 이온 세기가 낮은 경우(I=0.01 M)와 높은 경우(I=0.1 M), 구리 이온의 흡착율은 비슷한 경향을 나타낸다. 황토 현탁액의 구리 흡착곡선은 pH가 증가함에 따라서 전형적인 흡착 곡선 S자를 나타낸다. 배경 전해질의 이온 세기에 영향을 받지 않는 것으로 보아 구리 이온은 황토 표면과 내부권 복합체로써 아주 강한 화학적 결합을 하고 있는 것으로 판단할 수 있다.

2) MINTEQA2 프로그램을 이용하여 탄산염이 없는 조건의 수용액 상에서 존재 가능한 구리의 화학종을 흡착 실험과 같은 조건 하에서 계산하였다. Cu 이온은 산성 영역에서는 주로 Cu^{2+} 의 형태로 존재하지만, pH가 증가하여 중성 영역에 도달하면 수산화 이온과 복합체를 형성

하여 $Cu(OH)_2(aq)$ 또는 $Cu_2(OH)_2^{2+}$ 나 $Cu(OH)^+$ 의 형태로 존재하다가 알칼리 영역에 이르러면 대부분 $Cu(OH)_2(aq)$ 형태로 존재하게 됨을 알 수 있다.

3) 일정 용량 모델 중, 황토의 표면을 규산염 광물 자리와 산화염 광물 자리로 나눈 two sites-three pKas 모델을 적용하여 FITEQL3.2 프로그램을 이용하여 황토 현탁액/물 계면에서 구리 이온들의 흡착 반응을 모사하였다. 구리 용액의 부피가 2~6 mL인 경우 구리 흡착 평형 상수 값을 도출할 수 있었다. 철산화염 광물 반응 자리에 흡착되는 구리의 양은 pH 4.5~6.5 범위에서 급격한 흡착 양상을 보이다가 그 이상 pH에서는 흡착되는 양이 조금씩 밖에 증가하지 않는다. 규산염 광물 반응 자리에 흡착되는 구리의 양은 구리 용액의 양이 적을 때는 미약하다가 구리 용액의 양이 커질 경우 그 양이 많아진다. 침전에 의하여 제거되는 구리의 양은 광물 표면 자리에 흡착되는 양과 비교하면 아주 적다.

4) 흡착 모델링을 통하여 혼합 광물인 황토의 경우 구리 이온에 대한 흡착 친화도는 규산염 광물보다는 철산화염 광물이 더 큰 것으로 판단된다. 이런 효과는 구리의 용액 양이 많은 경우 더욱 뚜렷하게 나타난다. 고성 황토는 규산염 광물보다는 철산화염 광물이 훨씬 적은 양으로 포함되어 있어 표면 자리 농도가 적지만, 구리 흡착에는 철 산화염 광물이 더 큰 역할을 하는 것으로 계산되었다. 철산화염 광물은 규산염 광물보다 비표면적과 표면 자리 밀도 값이 더 크기 때문으로 판단된다.

사 사

흡착 실험과 해석에 많은 도움을 주신 서울대학교 장세정 박사님과 환경정책평가연구원의 이수재 박사님께 감사드립니다. ICP 분석을 도와주신 경상대학교 공동실험관의 임선택 선생님께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 조현구, 박수자, 김영호 (2001) 경남 고성 지역 황토 현탁액의 표면 화학적 특성: 영 전하점과 표면 전하 밀도. 지질학회지, 37, 515-526.
 황진연 (1997) 맥반석과 황토의 특성과 활용. 한국광물학회 창립 10주년 기념 심포지움 논문집, 89-99.
 Allison, J.D., Brown, D.S., and NovoGradac, K.J.

- (1991) MINTEQA2/PRODEFA2. A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Washington, DC; U.S. Environmental Protection Agency.
- Bolland, M.D.A, Posner, A.M., and Quirk, J.P. (1976) Surface charge on kaolinite in aqueous suspension. *Aust. J. Soil Res.*, 14, 197-216.
- Davis, J.A. and Kent, D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Hochella, M.F.Jr. and White, A.F. (eds) *Mineral-Water Interface Geochemistry*, 177-260. *Reviews in Mineralogy*, Vol. 23, Mineralogical Society of America, BookCrafters, Inc., Michigan.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H. (1997) Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 187, 232-242.
- Evans, L.J. (1989) Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1046-1056.
- Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1979) *Groundwater*. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall.
- Hayes, K.F. and Leckie, J.O. (1987) Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 564-572.
- Herbelin, A.L. and Westall, J.C. (1996) FITEQL-A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Report 96-01, Department of chemistry, Oregon State University, Corvallis, OR97311.
- Ikhsan, J., Johnson, B.B., and Wells, J.D. (1999) A comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.*, 217, 403-410.
- McBride, M.B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York, 406p.
- Riemsdijk, W.H. and Hiemstra, T. (1993) Adsorption to heterogeneous surfaces. In: *Metals in Groundwater*. Allen, H.E., Perdue, E.M. and Brown, D.S. (eds.). Lewis Publishers. 1-36p.
- Smith, R.M. and Martell, A.E. (1976) *Critical Stability Constants, Volume, Inorganic Complexes*. Plenum Press, New York.
- Spark, K.M., Johnson, B.B., and wells, J.D. (1995) Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European J. Soil Sci.*, 46, 621-631.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface, Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. A Wiley Interscience Publication.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (3rd ed.). A Wiley-Interscience Publication, 1022p.
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Schmidt, R.L., and Ainsworth, C.C. (1988) Chromate adsorption by kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 36, 317-326.

2004년 8월 26일 원고접수, 2004년 9월 4일 게재승인.