

## 무정형 알루미늄 산화물에 의한 양이온 중금속의 표면착화

박연종<sup>1</sup> · 양재규<sup>2</sup> · 최상일<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>광운대학교 환경공학과, 광운대학교 교양학부

### Surface Complexation of Cationic Metal Adsorption Onto Amorphous Aluminum Oxide

Youn-Jong Park<sup>1</sup> · Jae-Kyu Yang<sup>2</sup> · Sang-Il Choi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

<sup>2</sup>Division of General Education, Kwangwoon University

#### ABSTRACT

The adsorption characteristics of cationic metals such as copper, cadmium, and lead onto the amorphous aluminum oxide, AMA-L, which was mineralized from raw sanding powder at 550°C were investigated. Additionally, surface complexation reaction of cationic heavy metals onto AMA-L was simulated with MINEQL + software employing a diffuse layer model. From the batch adsorption tests in a single element system, the adsorption affinity of each metal ion onto AMA-L was following order: lead > copper > cadmium. In a binary system composed with copper and cadmium, quite a similar adsorption affinity was observed in each metal ion compared to the single element system. When the surface complexation constants obtained in the single system were used in the prediction of experimental adsorption results, model predictions were well fitted with experimental results of both single and binary systems.

**Key words :** Sanding powder, Adsorption, Aluminium, Cation, Surface complexation modeling

#### 요 약 문

국내 화학회사에서 발생하는 연마분진 폐기물에 대한 흡착제로서의 재이용성을 평가하기 위하여 연마분진을 550°C에서 하소시켜 얻어진 무정형 알루미늄 산화물(AMA-L)을 이용하여 양이온 중금속인 구리, 카드뮴, 납 등에 대한 흡착특성을 파악하였으며 MINEQL + 프로그램을 적용하여 AMA-L과 양이온 중금속 이온간의 표면흡착결합 반응을 모사하여 흡착실험결과와 비교하였다. 구리와 카드뮴, 납의 단일성분에 대한 AMA-L의 흡착실험결과, 납 > 구리 > 카드뮴의 순서로 친화력의 차이가 발생하는 것을 확인하였다. 구리와 카드뮴의 농도변화에 따른 AMA-L 흡착실험 결과 구리와 카드뮴의 농도를 증가시키에 따라 두 성분의 흡착효율은 모두 감소되는 것으로 나타났으며 구리와 카드뮴이 동시에 존재하는 이성분계 흡착의 경우에는 단일성분으로 존재하는 경우와 유사한 흡착율을 나타내었으며 경쟁이온의 영향을 거의 받지 않는 것으로 확인이 되었다. 또한, AMA-L에 대한 흡착특성에 대한 MINEQL+를 이용한 모사 결과 단일성분과 이성분계 흡착에 대한 흡착특성은 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

**주제어 :** 연마분진, 흡착, 알루미늄, 양이온, 표면착화모델링

#### 1. 서 론

중금속은 일반적으로 높은 잠재적 독성을 보유하고 있

어 인간의 건강이나 생태계의 위협요인으로 간주되고 있다. 유기오염물질과는 달리 중금속은 생물학적으로 분해가 되지 않고 안정한 물질로 존재를 하므로 먹이사슬을

\*Corresponding author : sichoi@kw.ac.kr

원고접수일 : 2008. 1. 11 게재승인일 : 2008. 2. 18

질의 및 토의 : 2008. 4. 30 까지

통해 체내독성이 축적이 될 수 있다. 수용액상의 납이나 카드뮴, 구리와 같은 중금속은 높은 독성들로 인해 오랫동안 인체에 위해한 중금속으로 분류되어왔으며 여러 나라에서는 각종 환경법규들로서 규제하고 있어 효과적인 이들 중금속의 제거는 주요 관심의 대상이 되어오고 있다.

다양한 방법들이 수중의 중금속을 제거하기위해 적용되어 오고 있는데, 그중에서도 이온상태나 콜로이드상태로 존재하는 중금속의 경우 흡착을 통한 제거방법이 적은 비용으로도 효과적으로 중금속을 제거하는 것으로 제안되고 있다.

흡착은 흡착의 형태에 따라 통상 물리적 흡착(physical adsorption)과 화학적 흡착(chemical adsorption)으로 분류한다. 물리적 흡착을 지배하는 힘은 van der Waals 힘이고 화학흡착을 지배하는 것은 이온결합 또는 공유결합 등의 화학 결합력이다. 금속이온의 흡착현상을 이해하기 위한 노력으로 분배계수( $K_d$ ), 등온흡착선 등과 같은 경험적 접근방식이 이용되었으나 고체/기체상간의 흡착설명과는 달리 고체/액체간의 계면에서 일어나는 흡착현상을 모사하거나 예측하기에는 많은 제약이 있었다. 지난 수세기동안 금속이온의 흡착현상을 모사하고 흡착결과를 예측할 수 있는 모델에 대한 개발이 이루어져 왔는데, 그중에서 surface complexation models(SCMs, 표면착화모델)은 철 또는 알루미늄 산화물이나 점토물질에 대한 흡착을 예측하기 위한 방법으로서 주목받아오고 있다.

알루미늄 산화물에 대한 금속이온의 흡착에 대해서는 다양한 연구가 시도되었는데, 함수된 산화물(hydrous oxides) 표면에서 금속이온의 결합(association)에 대한 주된 메커니즘은 흡착된 금속과 결합된  $H^+$  이온 사이의 이온교환 작용으로 알려져 있다(Charlet et al., 1993). 묽은 수용액중의 알루미늄 표면에 대한 중금속의 흡착은 pH에 매우 의존적으로서 특정한 pH에서 흡착이 급격하게 증가하는 “흡착 edge” 형태를 나타내며 특히 낮은 농도에서 금속이온의 흡착은 금속이온이 aluminol 그룹과의 결합에 의해  $H^+$  이온을 내놓게 되는 이분자 흡착/탈착(bimolecular adsorption/desorption)으로 간주되기도 한다. 이렇게 발생된  $H^+$  이온은 이온쌍 결합을 통해 표면으로 재흡착되거나 aluminol 그룹의 양성자 첨가반응에 의해 재흡착되기도 하며 일부는 수용액에 존재하게 된다.

한편, 무정형(amorphous) 또는 비정질(non-crystalline) 알루미늄 산화물은 규칙적으로 원자가 배열되어 결정을 이루고 있는 결정성 알루미늄 산화물과는 달리 원자 혹은 분자배치가 주기성을 갖지 않는 상태의 알루미늄 산화물이다. 지금까지의 결정성 알루미늄 산화물을 이용한 흡착에 대한 많은 연구와는 달리 무정형 알루미늄 산화물을

이용한 흡착의 연구는 아직까지 많은 연구가 이루어지지 못하고 있으나, 일반적으로 결정성 알루미늄 산화물에 비해 표면적이 넓고 무기이온 흡착에 대한 반응성이 좋은 것으로 보고되고 있는데(Goldberg et al., 2001), McBride (1982)는 pH 변화에 따른 무정형의 알루미늄과 gibbsite, boehmite 등의 aluminum hydroxide에 대한  $Cu^{2+}$ 의 제거실험결과, 무정형 알루미늄의  $Cu^{2+}$  흡착율이 높은 것으로 보고하였으며 이는 무정형 알루미늄의 경우 흡착에 관여하는 표면의 -OH 활성점이 boehmite나 gibbsite 등의 aluminum hydroxide 보다 많기 때문이라고 보고하였다.

본 연구에서는 국내 화학회사에서 폐기물로서 발생하는 연마분진을 하소하여 얻어진 무정형 알루미늄 산화물(AMA-L)을 이용하여 카드뮴과 구리, 납 등의 양이온 중금속에 대한 흡착특성을 조사하며 MINEQL+ 프로그램을 적용하여 무정형 알루미늄 산화물과 금속이온간의 표면흡착결합 반응의 실험결과와 비교하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 재료

무정형 알루미늄 산화물 AMA-L은 국내 A화학회사의 연마과정에서 건조상태로 발생하는 건조 상태의 연마분진을 이용하였다. 건조상태로 발생하는 연마분진은  $Al(OH)_3$  이 함유되어 있는데, 적당량의 연마분진을 취하여 전기로에서  $550^\circ C$ 의 온도로 3시간 동안 하소하여 서냉시킨 후 테시케이터에 보관된 것을 시료로 사용하였다. AMA-L의 기초적인 물리화학적 특성에 대하여는 이전 연구결과에서 측정 및 보고되었는데(박연중 외, 2007) Table 1에 하소 후 생성된 무정형 알루미늄 산화물의 특성에 대하여 간략히 나타내었다.

Table 1. Characteristics of AMA-L ( 박 외, 2007)

Parameter	Unit	Value
Geometric mean size <sup>†</sup>		0.013
True density <sup>‡</sup>	kg/	2863
Total Al <sup>‡</sup>	% (w/w)	52.73
Surface area <sup>‡</sup>	/g	233.77
Average pore size <sup>‡</sup>	Å	57.5
pH <sub>pzc</sub> <sup>‡</sup>		7.0

<sup>†</sup> Particle size analyzer (Mastersizer S, Malvern)

<sup>‡</sup> Gas pycnometer (Quantchrome, PPY-7)

<sup>‡</sup> XRF (PW 1480, Philips Analytical B.V.)

<sup>‡</sup> BET (Micrometrics, ASAP 2010)

<sup>‡</sup> Acid-base titration

2.2. 흡착실험

중금속 이온에 대한 흡착능력을 평가하기 위하여 구리 이온은  $Cu(NO_3)_2$ , 납 이온은  $Pb(NO_3)_2$ , 카드뮴 이온은  $Cd(NO_3)_2$ 를 사용하여 제조하였으며 1급 시약(Samchun Pure Chemical Co.)을 사용하였다. 중금속 이온의 저장용액은 초순수(Milli-Q water)를 이용하여 중금속의 이온농도가 각각 10 mM이 되도록 제조하여 흡착 실험 시 희석하여 사용하였으며 pH 변화실험은 0.1 M  $HNO_3$ 와 0.1 M  $NaOH$ 를 사용하여 조절하였다. 250 mL의 둥근 플라스크에 제조한 중금속 이온 수용액을 50 mL씩 넣은 후에 AMA-L을 정밀하게 평량하여 0.1 g 주입하였으며 수용액 상 일정한 이온세기를 유지하도록 이온세기는  $NaNO_3$ 를 이용하여 0.01 M로 조절하였다. 흡착은 교반기(hag rotator, FinePCR co.)를 이용하여 25°C에서 150 rpm의 속도로 수행하였다. 채취한 시료는 원심분리기(한일과학, Comi514-R)를 이용하여 4,000 rpm으로 30분간 원심분리하였고 연마분진과 분리된 상등액을 0.45  $\mu M$  멤브레인으로 여과한 후 여액을 4°C 이하에서 냉장보관하면서 24시간 내로 여액 내의 잔여 중금속 이온의 농도를 측정하였다. 수용액중의 구리, 카드뮴, 납, 철 이온의 분석은 “수질 공정시험법”에 의하여 0.45  $\mu M$  멤브레인 필터(Advantec MFS Inc.)를 통과시킨 후 ICP-AES(Perkins Elmer Optima 3000XL)를 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 단일이온 흡착

Fig. 1에는 수용액 상에서 구리, 납 및 카드뮴 이온이 각각 단일 성분으로 존재할 경우에 대하여 pH 변화에 따른 AMA-L에 흡착된 구리, 납, 카드뮴 이온의 흡착효율을 각각 나타낸 것이다. 수용액의 초기 pH는 3부터 9까지 변화를 시켰으며 각각의 중금속 이온의 농도는  $1 \times 10^{-4}$  M로 조절하여 주입하였다. 전반적으로 AMA-L에 대한 구리, 납, 카드뮴 이온의 흡착은 pH 변화에 따라 흡착효율의 차이가 뚜렷하게 나타나고 있으며 pH가 증가할수록 흡착효율이 증가되는 전형적인 양이온형 흡착경향을 나타내고 있다. AMA-L과 같은 금속산화물의 표면기는 -OH로 되어있고 pH에 따라 산염기의 이중성을 지니기 때문에 수용액과 반응하면 전기이중층이 형성되어 pH에 따라 다른 표면전하를 가지게 된다. 일반적으로 순수한 알루미늄의  $pH_{pzc}$ 는 pH 8.4-9.1로 알려져 있는데(Bowers and Huang, 1985)  $Al_2O_3$ 가 수용액에 존재할 때 입자표면의 pH가  $pH_{pzc}$  보다 작으면 양성자의 첨가반응

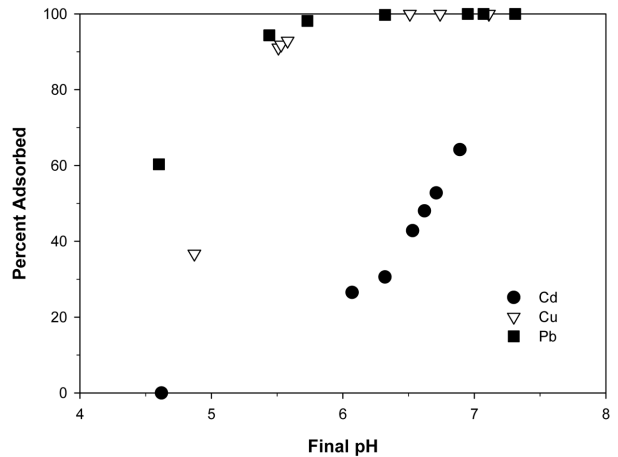
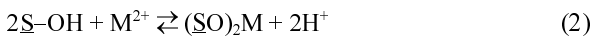
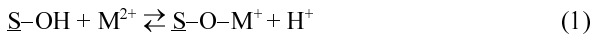


Fig. 1. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) onto AMA-L as a function of pH in a single element system (metal concentration in solution =  $1 \times 10^{-4}$  M; I = 0.01 M  $NaNO_3$ ).

(protonation)이 우세하게 작용해서 표면은 양전하를 띄게 되고, pH가  $pH_{pzc}$  보다 크면 양성자의 해리반응(deprotonation)이 우세해서 표면은 음전하를 띄게 된다 (Schindler et al., 1987, Carrol-Webb and Walter, 1988). Table 1에 나타낸 바와 같이 본 연구에서 사용한 AMA-L의  $pH_{pzc}$ 는 7.0으로서 pH 7.0 이상에서는 AMA-L의 표면전하는 음전하를 띄게 되므로 구리, 납, 카드뮴의 양이온 중금속과 정전기적 인력에 의해 쉽게 흡착이 이루어질 수 있다. 또한 pH가 증가할수록 수용액상의  $H^+$ 의 농도가 감소함에 따라 AMA-L의 표면에서 양이온 중금속 이온과의 경쟁이 감소하여 흡착의 효율이 증가할 수 있다. 반면에, pH 7.0 이하에서는 AMA-L의 표면전하는 양전하를 띄게 되므로 반발력에 의해 중금속 양이온의 흡착은 영향을 받게 되는데, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 pH 7.0 이하에서 양이온 상태로 존재하는 구리, 납, 카드뮴에 의한 반발력에 의해 흡착이 영향을 받더라도 AMA-L의 흡착효율은 비교적 높은 것으로 나타났다. 김 등(2003)은 여러 가지 이온세기 화학종 변화에 따른  $TiO_2$ 에 대한 구리 흡착실험에서  $TiO_2$ 의  $pH_{pzc}$ 가 6.5임에도 불구하고 대부분의 구리가  $pH_{pzc}$  이하에서 제거되는 것으로서 inner-sphere 형의 표면착화합물의 생성을 제시하였다. 마찬가지로  $\gamma-Al_2O_3$ 와 같은 알루미늄 산화물에 대한 납의 흡착도 이들의  $pH_{pzc}$  이하에서 이루어지는 것으로 알려져 있다 (Bargar et al., 1998). 따라서 AMA-L의 표면과 양이온 형태의 구리, 납, 카드뮴 흡착에서도 inner-sphere형의 표면착화합물을 형성하기 때문에 낮은 pH에서도 비교적 흡착효율이 높은 것으로 사료된다.

또한, AMA-L에 의한 pH 변화에 따른 흡착실험결과에

서 흡착반응 후 측정된 여과액의 pH가 초기 pH보다 감소되는 것을 관찰하였는데 이는 양이온 중금속 이온이 AMA-L의 알루미늄 산화물 표면과의 결합에 의해 H<sup>+</sup> 이온을 유리하기 때문인 것으로 사료된다. Stumm and Morgan(1996)은 양이온 중금속 이온과 금속산화물과의 결합에 있어서 pH가 감소되는 것은 반응식 (1)과 (2)와 같이 중금속 이온과 금속산화물의 산소 공여원자 간의 배위결합에 의해 H<sup>+</sup>가 떨어져 나오는 것에 기인한다고 보고하였다.



여기서, S-OH는 물과 접촉하는 계면 상에서 중금속 이온들의 흡착에 관여하는 금속산화물의 반응점을 나타내며 M은 2가 전하를 갖는 양이온 금속이온을 나타낸다.

한편, AMA-L에 대한 구리, 카드뮴, 납의 흡착 특성을 보면 낮은 pH 범위에서 흡착이 빨리 이루어지는 구리 및 납 이온과는 달리 카드뮴의 경우 pH 6.3까지는 비교적 완만하게 흡착이 이루어졌으며 pH가 6.3 이상의 조건에서는 pH 증가에 따라 흡착이 급속하게 진행이 되는 특징이 있는 것을 알 수 있다. Fig. 2에는 MINEQL+을 사용하여 pH 변화에 따른 구리, 납 및 카드뮴이 단일이온으로 수용액상에 존재할 때 화학종들의 분포를 도식하였다. MINEQL+는 수용액의 환경화학과 지구화학 특성을 수치해석적으로 계산하여 수계의 평형 구성요소를 계산하는 프로그램이다. 수용액상의 각각의 중금속의 농도는 1 × 10<sup>-4</sup> M로 실험치와 동일하게 입력하였으며 이온세기는 0.01 M로 설정하였다. pH가 증가하게 되면 수용액상에서 OH기로 치환된 가수분해 화학종의 증가에 따라 안정하게 이온상태로 존재하는 중금속이 침전되기 시작하므로 수용액의 pH는 중금속의 흡착에 상당한 영향을 주게 되는데 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 구리와 납은 산성 영역에서는 양이온 상태로 안정하게 존재하며 pH가 증가하게 되면서 OH기로 치환된 가수분해 화학종의 증가에 따라 침전되기 시작하여 중성 이상의 pH 영역에서는 CuO 및 Pb(OH)<sub>2</sub>로 거의 침전물로 존재하는 것으로 나타났다. 카드뮴의 경우 역시 유사한 경향을 나타내었지만 구리와 납보다 이온상태로 안정하게 존재하는 pH의 영역이 더 넓은 것으로 나타났으며 pH 9.0 이상에서 Cd(OH)<sub>2</sub>의 형태로 침전되는 것으로 나타났다. 구리와 납의 경우에는 MINEQL+ 예측 결과에서 나타났듯이 침전물이 형성되는 pH보다 낮은 pH에서 이미 흡착이 거의 이루어졌으며 카드뮴의 경우에도 수용액의 최종 pH가 카드뮴의 침전물이

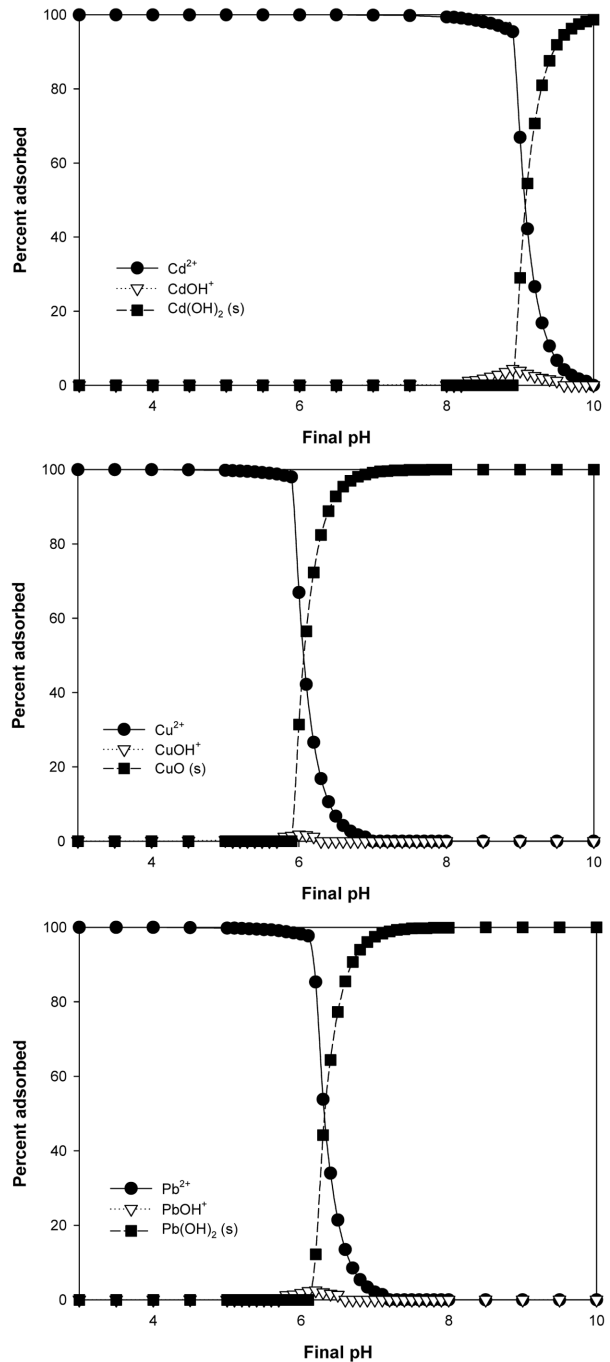


Fig. 2. Metal speciation by MINEQL (metal concentration in solution = 1 × 10<sup>-4</sup> M; I = 0.01 M NaNO<sub>3</sub>).

형성되는 pH보다 낮은 pH 범위에서 이루어지고 있으므로 침전에 의한 영향은 구리, 카드뮴, 납 모두 크지 않을 것으로 사료된다.

한편, 구리와 납의 경우 pH 6 이상에서는 거의 모두 제거되었지만 카드뮴은 pH 6.7 부근에서 64.2%의 제거율을 보여 구리와 납에 비해 상대적으로 낮은 흡착율을 나

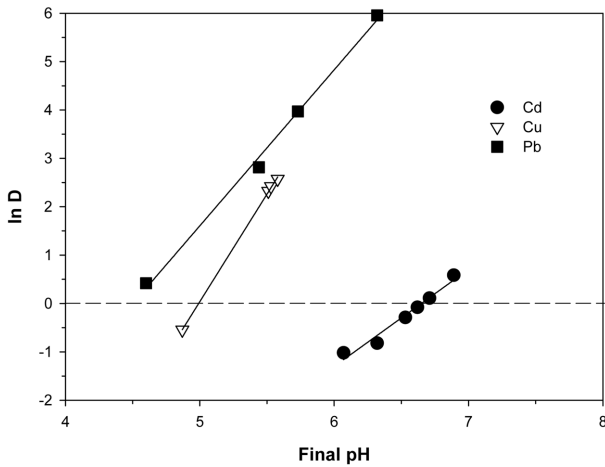


Fig. 3. Kurbatov plot for Cu(II), Pb(II) and Cd(II) adsorption onto AMA-L in a single-element system.

타내고 있어 동일한 흡착제에 대해서도 특정 pH에서의 중금속의 흡착율은 중금속에 따라 달라질 수 있는 것으로 사료된다. Sposito(1984)는 동일한 이온세기를 유지한 수용액상에서 초기 주입된 2가 양이온 중금속의 농도와 흡착제의 농도를 일정하게 유지할 경우 pH 변화에 따른 양이온 중금속의 흡착식을 반응식 (3)과 같이 표현하였다.

$$\ln D = a + b[\text{pH}] \quad (3)$$

여기서, D는 분배계수로서 흡착된 흡착질에 대한 수용액에서의 흡착질의 퍼센트 비율을 나타내며 a와 b는 실험적으로 얻어진 실험상수이다. 한편, ln D와 pH의 관계식을 도식화한 것을 Kurbatov plot이라고 하는데, 특히 Kurbatov plot에서 흡착된 중금속과 수용액상에서의 중금속이 1:1로 존재하는 지점, 즉 ln D가 0인 지점에서의 pH를 pH<sub>50</sub>라고 한다. pH<sub>50</sub>는 양이온 중금속에 대한 흡착제의 친화력을 상대적으로 평가하는데 이용되어지는데, pH<sub>50</sub>의 값이 작을수록 양이온 중금속에 대한 흡착제의 친화력이 더 큰 것을 의미한다(Sposito, 1984). Fig. 3에는 AMA-L에 대한 구리, 카드뮴, 납의 Kurbatov plot을 도식화하였다.

수용액상에서 구리, 카드뮴, 납이 단일 성분으로 존재할

경우에 주입된 중금속의 농도가 50% 흡착되는 pH<sub>50</sub>를 보면 AMA-L에 대한 양이온 중금속 이온의 친화력은 납 > 구리 > 카드뮴 순으로 나타났다. 흡착제에 대한 양이온 중금속의 선택적 친화력은 여러 연구자에 의해 연구되었는데 일반적으로 수용액 존재하에서 서로 다른 양이온 중금속에 대한 흡착능의 차이에 영향을 미치는 주요 인자로는 중금속 이온의 이온반경, 전기음성도 그리고 softness 등인 것으로 알려져 있다(Qin et al., 2006). Hsu(1989)는 수산화 알루미늄을 이용하여 6종의 양이온 중금속에 대한 흡착 선택성을 연구한 결과 구리 > 납 > 아연 > 니켈 > 코발트 > 카드뮴의 순서로 흡착능의 차이가 있는 것으로 보고하였다. 또한, Sposito(1989)는 중금속 이온에 대한 친화력은 중금속의 이온반경과 이온화 에너지에 따라 달라지며 이들 특성에 의해 Pb > Cd > Cu > Co > Ni > Zn의 순으로 착화합물을 형성하는 정도의 차이가 발생한다고 하였으며, McBride(1994)는 중금속에 대한 화학결합에 있어 친화력의 차이는 전기음성도가 가장 중요한 요인이라고 하였으며 전기음성도에 따른 결합력은 Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr이라고 하였는데 만약 중금속과의 화학결합에 있어 정전기적 인력만이 관여될 경우에는 전하와 이온반경과의 비에 의해 주기율표상에서 같은 그룹에 속하는 금속일지라도 결합력의 차이가 결정될 것이며 이 경우 결합력은 Ni > Mg > Cu > Co > Zn > Cd > Sr > Pb의 순서일 것이라고 하였다. Table 2에는 본 연구에서 적용된 양이온 중금속인 구리, 카드뮴, 납에 대한 이온반경과 이온화 에너지를 나타내었다. 각 중금속의 이온반경을 기준으로 할 경우 납(0.118 nm) > 카드뮴(0.095 nm) > 구리(0.057 nm)의 순서로 결합력의 차이가 발생하게 되는데, 이는 전기음성도 및 Misono softness parameter 값에 따른 친화도와 동일한 결과를 나타내고 있다. 납과 카드뮴 및 구리의 전기음성도는 각각 2.2, 1.7, 1.0이며 Misono softness parameter는 각각 0.358, 0.304, 0.289이다. 반면에 AMA-L에 대한 흡착실험을 통한 양이온 중금속 이온의 친화력은 납 > 구리 > 카드뮴 순으로 나타나 이온반경이나 이온화 에너지, 전기음성도 그리고 정전기

Table 2. pH<sub>50</sub> and properties of Cu, Pb, and Cd

Metal	pH <sub>50</sub>	Ionic radius <sup>†</sup> (nm)	Ionization potential <sup>‡</sup>	Misono softness parameter <sup>‡</sup>
Cu	5.0	0.057	70.18	0.289
Pb	4.3 <sup>‡</sup>	0.118	33.90	0.358
Cd	6.7	0.095	42.11	0.304

† Shannon(1976)

‡ Ionization potential = Z<sup>2</sup>/r (Z: charge, r: ionic radius)

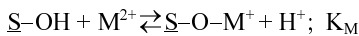
‡ Extrapolated value

‡ Sposito(1981)

적 인력과 같은 단일 요소 만에 의해 영향을 받지 않고 복합적인 요소에 의한 영향을 받을 것임을 제시한다.

3.2. 흡착모사를 위한 표면착화모델링

본 연구에서는 흡착모사를 위한 표면착화모델링을 위해 MINEQL+(ver.4.5)를 사용하여 수행하였다. 이 프로그램에서는 수용액과 흡착제 계면에서의 흡착현상을 확산이중층모델(diffuse double layer model)로서 설명하고 있는데 확산이중층모델에서의 표면착물 반응은 반응식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.



$$K_{M(app)} = \frac{[SOM^+][H^+]}{[SOM][M^{2+}]} = K_{M(int)} \exp\left(\frac{-F\psi_0}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서,  $K_{M(app)}$ 는 표면착물 반응에서 표면전하의 영향을 고려한 겉보기평형상수(apparent equilibrium constants)이고,  $K_{M(int)}$ 은 표면전하에 독립적인 고유평형상수(intrinsic equilibrium constants)이며, R은 몰 기체상수( $J mol^{-1} K^{-1}$ ), T는 절대온도 (K), [ ]는 농도 ( $mol L^{-1}$ ), { }는 활동도 ( $mol L^{-1}$ )를 나타낸다.

AMA-L에 대한 양이온 중금속의 흡착특성을 모사하기 위하여 AMA-L의 비표면적, 표면자리농도, 표면산도 등의 표면특성자료를 바탕으로 MINEQL+ 프로그램에 입력하여 흡착실험결과와 비교하여 최소오차를 나타내는 값을 시행오차 방법으로 구하였다. Table 3에는 본 연구에 사용된 AMA-L의 표면특성자료와 모델변수 및 평형상수 값을 나타낸 것이다. AMA-L의 주입농도는  $2 g L^{-1}$ 이고 이온세기는 0.01 M로 조절하였다. Fig. 4와 5에 구리와 카드뮴이 단일성분으로  $1 \times 10^{-3} M$ 과  $1 \times 10^{-4} M$ 의 농도로 존재하였을 경우 구리와 카드뮴의 농도변화에 따른 흡착결과와 모델링의 예측결과를 나타내었다. 구리와 카드뮴의 단일성분이  $1 \times 10^{-4} M$ 의 농도로 존재하였을 경우, 두 성분 모두 적용된 pH 범위 내에서 모델결과가 흡착실험결과와 비교하여 잘 일치하는 것으로 나타나고 있는 반면에 두 성분의 농도를 각각  $1 \times 10^{-3} M$ 로 증가시켰을 경우에는 중성 pH 이상의 영역에서 흡착실험결과가 모델결과보다 높은 흡착율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 중금속의 농도 증가에 따라 구리와 카드뮴의 침전물이 형성되는 pH가 낮아짐으로 인한 침전효과 때문일 것으로 사료되는데, MINEQL+를 이용하여 구리와 카드뮴이 단일 성분으로 수용액상에  $1 \times 10^{-3} M$ 로 존재할 경우 화학종들의 분포를 예측한 결과 구리의 경우 pH 5 이상에서

Table 3. Surface complexation parameters and reactions for adsorption of Cd and Cu onto AMA-L

Adsorbent concentration ( $g L^{-1}$ )	2
Surface site density (M)	$6.98 \times 10^{-4}$
Surface reactions	$\log K_{M(int)}$
$S-OH + H^+ \rightleftharpoons S-OH_2^+$	6.0 <sup>†</sup>
$S-OH \rightleftharpoons S-O^- + H^+$	-8.0 <sup>‡</sup>
$S-OH + Cu^{2+} \rightleftharpoons S-O-Cu^+ + H^+$	0.1 <sup>‡</sup>
$S-OH + Cd^{2+} \rightleftharpoons S-O-Cd^+ + H^+$	-2.7 <sup>‡</sup>

<sup>†</sup> NIST (1995), <sup>‡</sup> present study

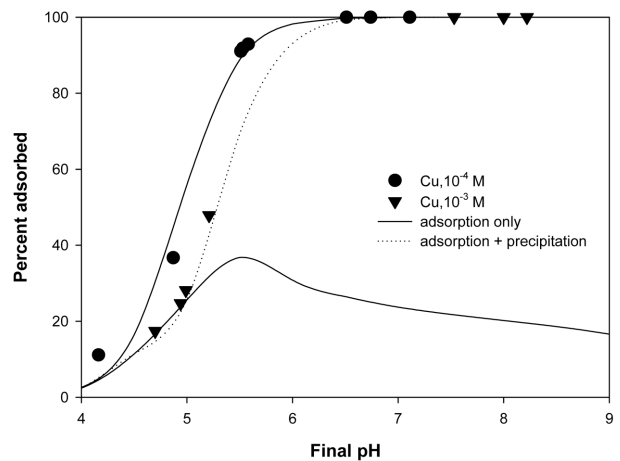


Fig. 4. Cu(II) adsorption onto AMA-L ( $2 g L^{-1}$  AMA-L;  $I = 0.01 M NaNO_3$ ). Symbols are the experimental data and solid lines are model fitting (adsorption only) and dashed line is model fitting (adsorption + precipitation), respectively.

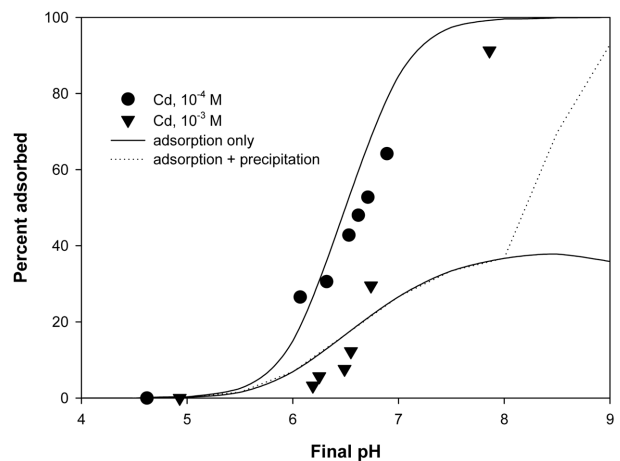


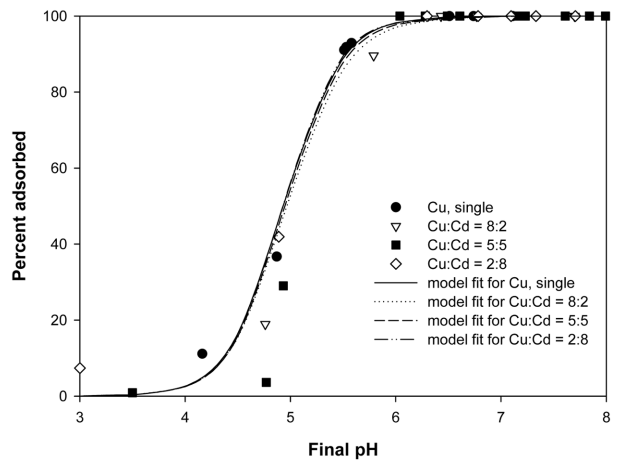
Fig. 5. Cd(II) adsorption onto AMA-L ( $2 g L^{-1}$  AMA-L;  $I = 0.01 M NaNO_3$ ). Symbols are the experimental data and solid lines are model fitting (adsorption only) and dashed line is model fitting (adsorption + precipitation), respectively.

CuO의 침전물 형태로 침전이 일어나기 시작하였으며 카드뮴의 경우에는 pH 8 이상에서 Cd(OH)<sub>2</sub>의 형태로 침전

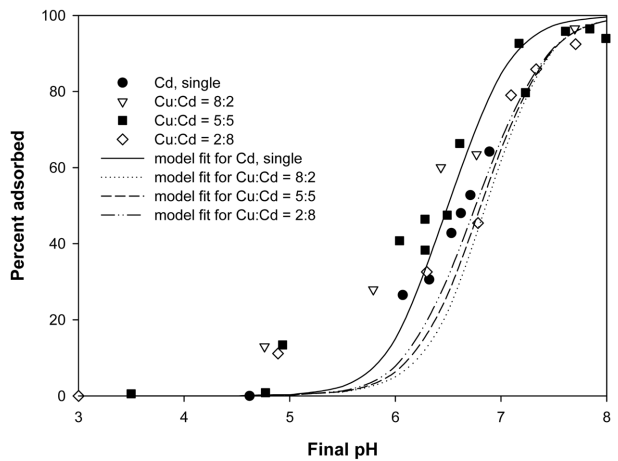
이 이루어지는 것으로 확인이 되었다. 구리와 카드뮴의 침전물이 형성되는 pH 이상에서 모델 예측결과에 침전이 이루어진 정도를 계산한 제거율을 보면 구리의 경우 흡착 실험결과와 매우 유사하게 나타났으며 카드뮴의 경우에도 모델 예측결과에 비해 카드뮴 제거율이 증가되는 것을 알 수 있다. 한편, 구리와 카드뮴 모두 각 성분의 농도가 증가함에 따라 흡착율이 감소되고 흡착곡선이 높은 pH로 이동하는 그래프 양상을 보여주고 있는데 이는 흡착제 표면의 표면자리농도가 한정되어 있기 때문에 흡착질의 농도가 일정이상 증가하게 되면 더 이상 흡착이 일어나지 않고 평형상태에 도달하게 되기 때문인 것으로 사료된다. Yang and Davis(1999)는 구리이온에 대한 TiO<sub>2</sub> 흡착실험에서 구리이온의 농도가 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 흡착제 표면의 제한된 흡착표면자리와 결합자리 활동도의 변동에 따라 흡착곡선의 이동이 발생된다고 보고하였다. 한편, 앞서 살펴본 구리의 화학종분화에 따르면 pH 7.0 이상에서 CuO의 형태로 침전되는 것으로 나타났는데 주어진 조건에서 MINEQL+를 이용한 표면착화모델링 결과 S-O-Cu<sup>+</sup>의 흡착 외에 침전물로 존재하는 다른 화학종은 없는 것으로 예측되었다.

**3.3. pH 변화에 따른 이성분계 이온 흡착**

수용액 상에서 구리와 카드뮴이 복합적으로 존재할 경우 흡착특성을 알아보기 위하여 수용액의 중금속 총 농도를 일정하게 유지시키면서 pH 변화에 따른 구리와 카드뮴의 흡착실험을 진행하였다. Fig. 6과 7에는 중금속의 총 농도를 1 × 10<sup>-4</sup> M로 일정하게 유지한 상태에서 구리와 카드뮴의 몰농도 비율을 10:0, 8:2, 5:5, 2:8 등으로 다양하게 변화시켜주었을 경우 AMA-L에 흡착된 구리와 카드뮴의 흡착특성을 구리와 카드뮴이 각각 단일성분으로 존재할 경우와 비교하였으며 MINEQL+를 이용하여 예측한 모델링 결과를 나타내었다. Fig. 6에서 보면 구리의 경우 MINEQL+를 이용한 흡착 모델링 결과가 흡착 실험 결과를 비교적 잘 모사하고 있는 것으로 나타났으며 카드뮴의 몰농도 비율을 점차 증가하더라도 AMA-L에 대한 구리의 흡착곡선은 거의 차이가 없는 것으로 나타났으며 흡착에 의한 제거효율은 단일성분으로 존재하였을 경우의 흡착효율과 비교하여 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 한편 카드뮴의 경우 Fig. 7에 나타난 바와 같이 흡착 모델링의 예측이 실험결과와는 다소 차이를 나타내고 있는데 구리의 몰농도 비율을 점차 증가함에 따라 흡착효율이 감소되고 흡착곡선이 높은 pH로 이동하는 그래프 양상을 나타내었다. 이는 앞서 제시된 AMA-L에 대한 중



**Fig. 6.** Adsorption of Cu(II) onto AMA-L in the presence of Cd(II), total metal = 1 × 10<sup>-4</sup> M (2 g L<sup>-1</sup> AMA-L; I = 0.01 M NaNO<sub>3</sub>). Symbols are the experimental data and lines are model fitting.



**Fig. 7.** Adsorption of Cd(II) onto AMA-L in the presence of Cu(II), total metal = 1 × 10<sup>-4</sup> M (2 g L<sup>-1</sup> AMA-L; I = 0.01 M NaNO<sub>3</sub>). Symbols are the experimental data and lines are model fitting.

금속 흡착결과에서처럼 구리가 카드뮴보다 흡착결합력이 높아 AMA-L에 강하게 흡착되어있기 때문에 카드뮴에 의한 농도영향을 덜 받는 반면에 카드뮴의 경우 AMA-L에 흡착결합력이 비교적 약하기 때문에 구리가 공존하는 경우 흡착에 영향을 받을 것으로 사료된다. Seco et al. (1997)의 연구결과에서도 이와 유사한 결과를 얻었는데 구리 제거에 대한 양이온 중금속의 경쟁효과를 관찰하는 실험에서 니켈과 카드뮴, 아연 등의 경쟁이온들의 농도를 증가하더라도 구리 제거효율에는 영향이 없었으며 단일성분으로 구리가 존재하는 경우와 유사한 제거율을 나타낸 것으로 보고하였다. 한편, 카드뮴에 대한 흡착 효율은 단일성분으로 존재할 경우에 비해 다소 감소되었지만 구리의

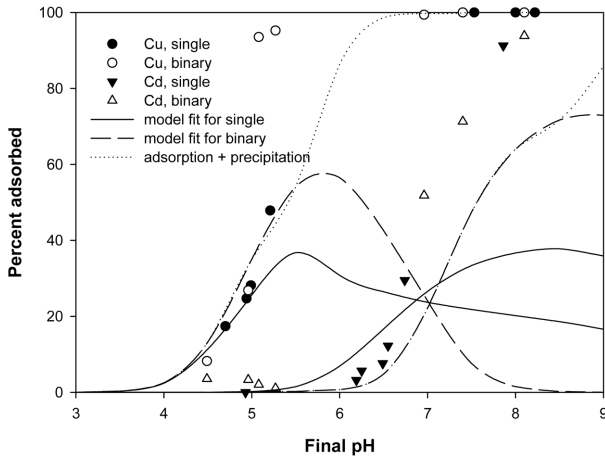


Fig. 8. Cu(II) and Cd(II) adsorption onto AMA-L, total metal =  $1 \times 10^{-3}$  M (2 g L<sup>-1</sup> AMA-L; I = 0.01 M NaNO<sub>3</sub>). Symbols are the experimental data and lines are model fitting.

몰농도 비율의 증가에 따른 뚜렷한 흡착율의 차이는 관찰되지 않았는데 이는 AMA-L 흡착제의 표면자리농도가  $6.98 \times 10^{-4}$  M로서 중금속의 총 농도보다 높아 이성분계에서의 경쟁효과가 비교적 적기 때문일 것으로 사료된다. 따라서 구리와 카드뮴 수용액의 중금속 총 농도를  $1 \times 10^{-3}$  M로 증가시켜 구리와 카드뮴이 동일한 몰농도 ( $5 \times 10^{-4}$  M)로 같이 존재하였을 경우의 흡착특성을 각각의 중금속이 단일성분으로  $1 \times 10^{-3}$  M만 존재하였을 경우와 비교하여 흡착실험을 진행하였다. Fig. 8에는 pH 변화에 따른 구리와 카드뮴의 이성분계와 단일성분의 흡착실험결과를 나타낸 것이다. 앞서 살펴본 바와 같이 구리와 카드뮴의 농도를 증가시켰을 경우 흡착 실험결과는 침전에 의한 영향으로 대체적으로 MINEQL+ 프로그램을 이용한 흡착능 모사결과와 차이가 있는 것을 알 수가 있는데, 각 성분이 침전이 발생하지 않는 낮은 pH 영역에서의 흡착실험결과를 보면 수용액상의 중금속 총 농도를 흡착제의 표면자리농도 이상으로 증가시키더라도 단일성분과 이성분계 사이에서의 흡착율의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 또한 중성 pH 영역에서 침전되기 시작하는 구리 및 카드뮴의 침전율을 고려한 흡착 및 침전에 의한 각 금속이온의 모델링 제거결과는 실험치와 유사하게 얻어짐을 알 수 있었다. 이성분 이상 다수의 이온들이 존재하는 계에서는 일반적으로 흡착제의 제한된 표면자리농도에 의해 이온들이 경쟁적으로 흡착제의 표면에 흡착됨에 따라 단일성분의 흡착효율보다 감소되는 경향을 보이는 것으로 알려져 있으나(Qin et al. 2006), 본 연구에서는 AMA-L에 대하여 구리와 카드뮴이 경쟁적으로 존재하는 이성분계에서의 흡착율이 단일성분에 비해 영향을 거의

받지 않는 특징을 나타내는 것으로 확인이 되었다.

#### 4. 결 론

산업현장에서 발생하는 폐기물을 재이용하여 흡착제로서의 가능성을 확인하기 위해 국내 A화학회사에서 배출되는 연마분진을 활용하여 구리, 카드뮴, 납 등의 양이온 중금속에 대한 흡착특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 구리, 납, 카드뮴에 대한 흡착실험결과 pH 변화에 따라 뚜렷한 흡착효율의 차이를 보여주었고 pH가 증가할수록 흡착효율이 증가하는 전형적인 양이온흡착경향을 나타내었으며 낮은 pH에서도 높은 흡착효율을 나타내는 특징을 나타내 inner-sphere 형에 의한 표면착화합물에 의한 것으로 사료되었다.

2) 적용된 pH 범위에서 구리, 카드뮴, 납이 단일성분으로 존재할 경우 AMA-L에 대한 흡착친화력을 평가한 결과 납 > 구리 > 카드뮴의 순으로 친화력의 차이를 나타내었으며 친화력의 차이에는 이온반경이나 이온화에너지 및 정전기인력과 같은 단일 요소 만에 의해 영향을 받지 않고 복합적인 요소에 의한 영향을 받을 것임을 제시한다.

3) 구리와 카드뮴의 농도변화에 따른 AMA-L의 흡착실험 결과 구리와 카드뮴의 농도를  $1 \times 10^{-4}$  M에서  $1 \times 10^{-3}$  M로 증가시키기에 따라 두 성분의 흡착효율은 모두 감소되는 것으로 나타났다.

4) 구리와 카드뮴이 복합적으로 존재하는 이성분계 흡착의 경우 총 농도를  $1 \times 10^{-4}$  M로 일정하게 유지한 상태에서 구리와 카드뮴의 몰농도 비율을 10:0, 8:2, 5:5, 2:8 등으로 변화시킨 결과 카드뮴이 구리에 비해 흡착의 영향을 상대적으로 더 많이 받는 것으로 나타났으나 단일성분으로 존재하는 경우와 비교시 경쟁이온의 영향은 크지 않은 것으로 나타났다. 또한 구리와 카드뮴의 중금속 총 농도를  $1 \times 10^{-3}$  M로 증가시켰을 경우에도 단일성분과 이성분계 사이에서의 흡착율의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다.

5) AMA-L에 대한 이성분계 흡착특성을 모사하기 위하여 MINEQL+ 프로그램을 이용하여 구리와 카드뮴 단일성분의 흡착모델에서 결정된 변수를 이용하였는데  $1 \times 10^{-4}$  M의 저농도에서는 단일성분과 이성분계 흡착에 대한 흡착특성을 비교적 잘 모사하는 것으로 나타났으나  $1 \times 10^{-3}$  M에서는 침전물의 형성에 의해 흡착실험결과와의 차이를 다소 나타내었으며 침전율을 고려한 각 금속이온의 모델링 제거결과는 실험치와 유사하게 얻어짐을 알 수 있었다.



## 사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수복원관리 환경기술교육 혁신지원사업단”에 지원을 받은 과제입니다.

## 참 고 문 헌

- 김근한, 신인수, 최봉중, 이승목, 양재규, 2003, TiO<sub>2</sub>에 의한 Cu(II)-EDTA 흡착에서 음이온물질 및 pH의 영향, *대한환경공학회지*, **25**(5), 644-649.
- 박연중, 양재규, 최상일, 2007, 재이용한 산업부산물에 의한 비소(V)이온 흡착능 평가, *한국지하수토양학회지*, **12**(4), 78-85.
- Bowers, A.R. and Huang, C.P., 1985, Adsorption characteristics polyacetic amino acids onto hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Col. Int. Sci.*, **105**, 197-215.
- Carrol-Webb, S.A. and Walter, J.V., 1988, A surface complex reaction model for the pH dependence of corundum and kaolinite dissolution rate, *Geo. Cos. Acta*, **52**(11), 2609-2623.
- Charlet, L., Schindler, P.W., Spadini, L., Furrer, G., and Zysset, M., 1993, Cation adsorption on oxides and clays: The aluminum case, *In Aquatic sciences*, **55**(4), 291-303.
- Goldberg, S., Lebron, I., Suarez, D.L., and Hinedi, Z.R., 2001, Surface characterization of amorphous aluminum oxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 78-86.
- Bargar, J.R., Brown, G.E., and Parks, G.A., 1998, Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interface: III. XAFS determination of Pb(II) and Pb(II)-Chloro adsorption complexes on goethite and alumina, *Geo. Cos. Acta*, **62**(2), 193-207.
- Hsu, P.H., 1989, Aluminum oxides and oxyhydroxides, *In J.B. Dixon and S.B. Weed. (ed.) Minerals in soil environments*, ASA and SSSA, Madison, WI, p. 331-378.
- McBride, M.B., 1982, Cu<sup>2+</sup>-Adsorption characteristics of aluminum hydroxide and oxyhydroxides, *Clays Clay Miner.*, **30**(1), 21-28.
- McBride, M.B., 1994, *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press, New York.
- Schindler, P.W., Liechti, P., and Westal, J.C., 1987, Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface, *Neth. J. Agri. Sci.*, **35**, 219-230.
- Seco A., Marzal P., and Gabaldon C., 1997, Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **68**, 23-30.
- Shannon, R.D., 1976, Revised effective ionic radii and systemic studies of interatomic distance in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **A32**, 751-767.
- Sposito, G., 1981, Trace metals in contaminated waters, *Env. Sci. Technol.*, **15**(4), 369-403.
- Sposito, G., 1984, *The surface chemistry of soils*, Oxford Univ. Press, Oxford, England.
- Sposito, G., 1989, *The chemistry of soils*, Oxford Univ. Press, Oxford, England.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. Wiley New York, USA, p. 533-540.
- Yang, J.K. and Davis, A.P., 1999, Competitive adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO<sub>2</sub>, *J. Col. Int. Sci.*, **216**, 77-85.