캐올리나이트/물 임계면에서의 구리흡착 연구

Copper Adsorption on Kaolinite/Water Interface

장세정, 김수진

서울대학교 자연과학대학 지질과학과 (saejung@snu.ac.kr)

1. 서 론

캐올리나이트는 Si사면체판과 Al팔면체판이 1:1로 구성된 점토광물이다 (Bailey, 1980). 지금까지 캐올리나이트에 의한 중금속 흡착 연구는 계산상 편리하다는 이유로 모든 반응자리(≡SOH)가 일정하다는 가정 하에 수행되었다(Manning and Goldberg, 1996). 그러나 캐올리나이트는 구조적으로 크게 Si반응자리(≡SiOH)와 Al반응자리(≡AlOH)로 나눌 수 있으며 이들 반응자리가 pH에 따라 다르게 흡착반응에 참여한다는 연구가 최근에 수행되었다 (He et al., 1997). 그러나 이러한 연구도 캐올리나이트의 고유 성질을 고려한 것이 아니라 Si반응자리(≡SiOH)는 석영(SiO_2)의 성질을, Al반응자리(≡AlOH)는 알루미늄산화물이나 수산화물의 성질을 인용하여 설명하였다.

본 연구에서는 산-염기 적정실험과 구리흡착실험결과를 전기적 일정용량 모델(constant capacitance model)(Stumm et al., 1980)을 사용하여 캐올리나이트 고유의 Si반응자리와 Al반응자리의 산-염기적 성질을 살펴보고, 각 반응자리가 어떻게 구리(Cu) 흡착에 참여하는지 알아보고자 한다.

2. 실험방법 및 모델링

본 실험에 사용된 시료는 미국의 Georgia산 캐올리나이트이다. X-ray 회절분석 결과 결정도가 높은(Hinckley index=0.968) 전형적인 캐올리나이트로 확인되었다. SEM 관찰 결과 직경이 0.2-2㎛이며, BET-N_2흡착에 의한 비표면적은 7.99m^2/g이다.

캐올리나이트 표면의 각 반응자리의 산-염기적 성질을 알아보기 위해 아르곤 가스 환경에서 산-염기 적정실험을 실시하였다. 배경용액으로는 0.01M NaCl을 사용하였으며, 광물-용액비는 0.2g/49.3ml이었다. 평형상태를 유지하기 위해 24시간 동안 배경용액에서 반응시킨 후, HCl로 pH를 4로 내린 다음 NaOH로 10까지 올리면서 pH를 측정하였다. 캐올리나이트의 표면 용해를 최소화하기 위해 pH 범위를 4-10을 넘지 않게 하였다.

pH를 변수로 한 구리흡착 벳치실험은 캐올리나이트를 8.8mM NaCl, 0.05mM $CuCl_2$용액에 광물-용액비를 0.1g/35ml로 넣고 24시간동안 반응시켰다. pH범위는 4-10으로 하였으며 HCl과 NaOH로 조절하였다. 흡착된 구리의 양은 0.1㎛ 주사기용 필터로 고체와 액체를 분리한 후 ICP-AES로 분석하였다.

위 두 실험으로부터 나온 결과를 전기적 일정용량 모델(constant capacitance model)을 가정한 FITEQL3.2(Herbelin and Westall, 1996)을 이용하여 캐올리나이트 Al 반응자리의 pK_{a1} 과 pK_{a2} 값, Si반응자리의 pK_{a2}값을 구하였다. 또한 이 평형상수값들을 이용하여 각 반응자리에 대한 구리종(Cu^{2+}, $CuOH^{+}$)들의 흡착평형상수값들을 구하였다. Si반응자리에서 pK_{a2}값만 구한 이유는 Si사면체판과 유사한 구조를 가진 석영의 pH_{pzc}가 2.9(Sposito, 1984)이므로 본 실험의 pH영역(4-10)에서는 대부분 $\equiv SiO^{-}$ 형태로 존재하기 때문이다.

3. 결과 및 토의

산-염기 적정실험결과와 전기적 일정용량 모델을 이용하여 캐올리나이트 표면의 Al반응자리($\equiv AlOH_2^{+}$, $\equiv AlOH$, $\equiv AlO^{-}$)와 Si반응자리($\equiv SiOH$, $\equiv SiO^{-}$)를 pH함수로서 모델링한 결과는 Fig. 1과 Fig. 2와 같다. 모델링 결과 캐올리나이트 표면의 산-염기적 성질은 산-염기 적정실험결과와 모든 pH조건에서 잘 일치한다(Fig. 1).

모델링 결과 캐올리나이트의 Al반응자리의 평형상수 값은 pK_{a1}(4.564), pK_{a2}(8.461)로 구해졌으며 이 값은 순수한 알루미늄산화물의 평형상수값(pK_{a1}=5.7, pK_{a2}=11.4 ; Davis and Leckie, 1978)에 비하여 산성의 성질을 나타낸다. Si반응자리의 평형상수값은 pK_{a2}(4.436)로 구해졌으며 이 값도 또한 순수한 석영의 평형상수값(pK_{a2}=6.25 ; Riese, 1982)에 비하여 산성의 성질을 나타낸다. 이 결과로부터 간단한 산화물의 평형상수값들을 인용한 연구(He et al., 1997; Jeong, 1998)들이 캐올리나이트의 표면 특징을 정확히 설명하기 위해서는 한계가 있음을 알 수 있다.

모델링 결과 구해진 평형상수값으로부터 pH에 따른 캐올리나이트 반응자리들의 농도는 Fig. 2와 같다. 음전하를 가져 중금속 흡착에 영향을 미치는 캐올리나이트의 반응자리를 살펴보면, pH4.5를 기점으로 알칼리 영역에 $\equiv SiO^{-}$반응자리가 우세하게 존재하며, pH7에서부터 $\equiv AlO^{-}$반응자리가 생기기 시작한다.

캐올리나이트의 구리흡착은 pH4.5에서 시작하여 pH7정도가 되면 100% 가까이 흡착된다(Fig. 3). 구리흡착 뱃치실험결과와 전기적 일정용량 모델(CCM)을 이용하여 캐올리나이트/물 계면에서 구리이온들(Cu^{2+}, $CuOH^{+}$)의 흡착을 pH함수로서 모델링한 결과는 잘 일치한다. 모델링 결과 캐올리나이트 반응자리에 따른 구리흡착에 대한 평형상수값들은 pK_{SiOCu}=2.738, $pK_{SiOCuOH}$=6.907, pK_{AlOCu}=2.496, $pK_{AlOCuOH}$=8.278로 계산되어진다. 캐올리나이트 표면에서 구리흡착에 참여하는 반응자리는 pH5-6.5 범위에서는 Si자리가, pH6.5 이상에서는 Al자리가 주로 참여하는 것을 알 수 있다.

4. 참고문헌

Bailey, S. W. (1980) Structures of layer silicates, in Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification, G. W. Brindley and G. Brown (eds.), p1-124. Mineralogical Society Monograph No. 5, Mineralogical Society, London.

Davis, J. A. and Leckie, J. O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and metal ions. J. Colloid Interface Sci., 67, 90-107.

He, L. M., Zelazny, L. W., Baligar, V. C., Ritchey, K. D., and Martens, D. C. (1997) Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on γ-alumina and kaolinite: triple-layer model. Soil Sci. Soc. Am. J., 61, 784-793.

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, OR 97311.

Jeong, C. H., Park, S. W., and Kim, S. J. (1998) Triple-layer surface complexation modeling on the adsorption of Cs-137 and Sr-90 onto kaolinite: Effect of groundwater ions and pH. J. Miner. Soc. Korea, 11, 106-116.

Manning, B. A. and Goldberg, S. (1996) Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. Clays Clay Minerals, 44, 609-623.

Riese, A. C. (1982) Adsorption of radium and thorium onto quartz and kaolinite, a comparison of solution/surface equilibria models. in Ph. D. thesis, Colorado School of Mines, Golden, Colorado.

Sposito, G. (1984) The Surface Chemistry of Soils, Oxford Univ. Press, New York.

Stumm, W., Kummert, R., and Sigg, L. (1980) A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxides interfaces. Croat. Chem. Acta, 53, 291-312.

Fig. 1. The proton surface charge density (σ_H) of kaolinite as a function of pH. Dots : Experimental data, Line : Modeling data.
$\sigma_H=(F/SA)(TOTH-[H^+]+[OH^-])$ [C/m^2]
(F : Faraday's constant, S : Kaolinite concentration, A : Specific surface area of kaolinite, TOTH : Concentration of the total protons added to the system)

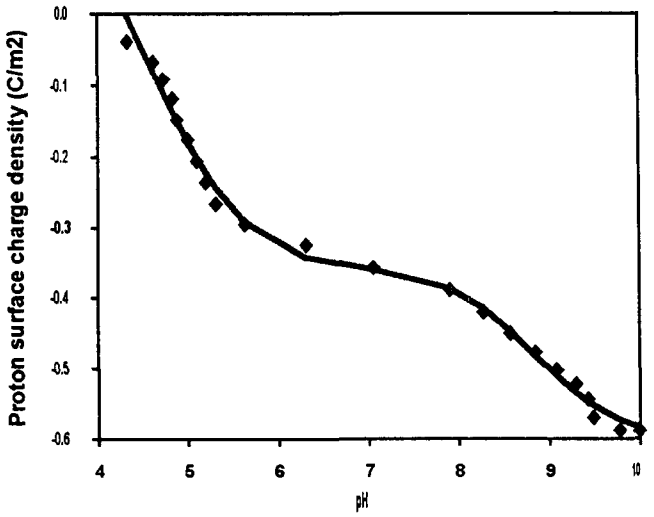

Fig. 2. Surface speciation of kaolinite as a function of pH. Solid lines : Al sites, Dashed lines : Si sites.

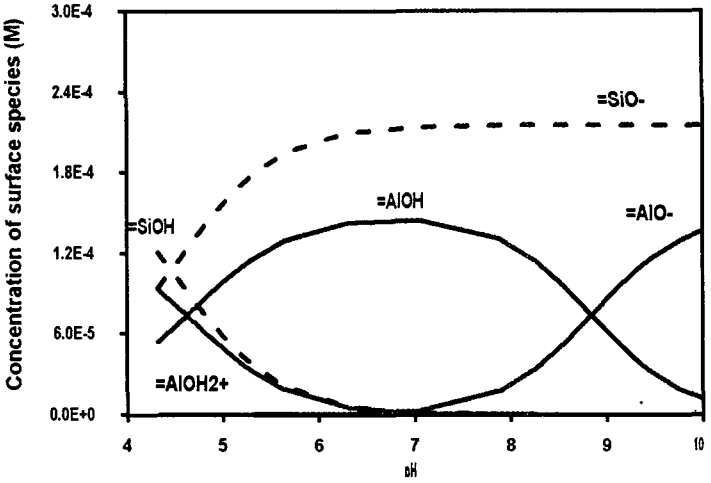
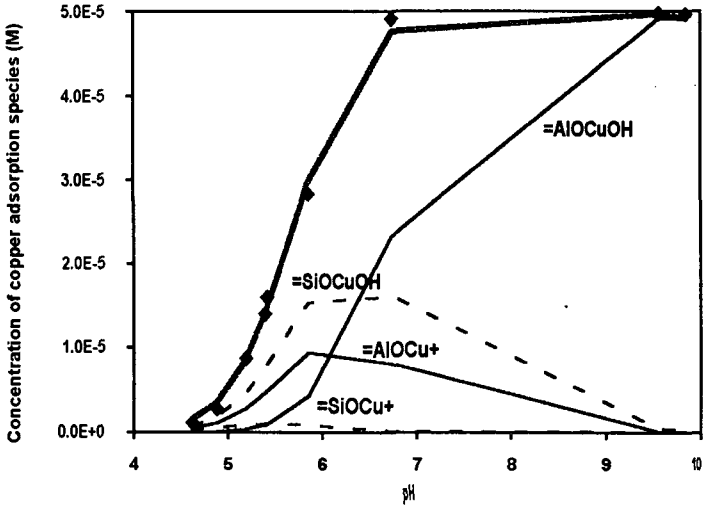
Fig. 3. Adsorbed copper species on aqueous kaolinite surface. Points : Experimental data, Thick line : Modeling data, Thin solid lines : Adsorbed copper species on Al site, Thin dashed lines : Adsorbed copper species on Si site.