

## 水中 特定 이온의 吸着 特性에 따른 粒子의 電氣的 舉動 變化 樣相<sup>†</sup>

\*金 東 秀

梨花女子大學校 環境學科

## Variation of Electrical Behavior of Particles in Aqueous Environment Depending Upon the Adsorption Characteristics of Specific Ions<sup>†</sup>

\*Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

### 요 약

수중에 존재하는 입자의 표면에 대한 특정 이온의 흡착특성을 흡착에 따른 입자의 PZC 와 IEP 의 변화에 근거하여 해석 가능한 것으로 검토되었다.  $Cu^{2+}$  와 같이 Chalcopyrite 입자표면에 Specific Adsorption 을 형성하는 이온이 수중에 존재하는 경우 입자의 PZC 는 낮아지는 것으로 관찰되었으며 이는 양이온의 흡착이  $OH^-$  이온의 흡착을 초래하여 새로운 PZC 를 형성하기 위해 수중  $H^+$  농도의 상승이 요구됨으로 인한 결과로 파악되었다. 그러나, 이와는 반대로 IEP 는 높아지는 현상이 나타난 바, 이는 양이온의 흡착으로 인해 입자의 Surface Potential 이 양의 방향으로 상승하여 이를 상쇄하기 위한 pH 의 증가가 원인인 것으로 고찰되었다. Non-specific Adsorption 의 경우 입자표면의 Surface Potential 의 변화가 초래되지 않음으로 인해 입자의 PZC 및 IEP 는 변화하지 않는 것으로 파악되었다.

주제어 : 이온, 흡착, 입자, PZC, IEP

### Abstract

It was possible to understand the adsorption characteristics of ions in aqueous environment based on the variations of PZC and IEP of particles when adsorption of ions on particle surface occurred. The specific adsorption of  $Cu^{2+}$  ion upon chalcopyrite surface provoked a lowered PZC, which was considered to be due to increased adsorption of  $OH^-$  ion via the electrostatic attraction between the two ions. On the contrary, IEP of chalcopyrite was observed to rise when  $Cu^{2+}$  was specifically adsorbed on its surface. The reason for this could be explained by the necessity of the increase of pH to offset the positively increased surface potential of chalcopyrite for the reestablishment of IEP. Neither PZC or IEP of chalcopyrite was observed to change when non-specific adsorption occurred since no change in the surface potential of chalcopyrite was invoked under this condition.

Key words : Ion, Adsorption, Particle, PZC, IEP

### 1. 서 론

폐기물 처리 및 폐자원의 재활용 과정에서 수중에 존재하는 입자의 표면에 대한 특정 이온의 흡착 특성은 매우 중요한 의미를 가진다. 예를 들어 활성탄을 사용하여 폐수를 처리할 경우, 유무기물 형태의 흡착질이 활성탄 표면에 흡착하는 양상은 흡착처리의 정도에 영향을 미

칠 뿐 아니라 흡착 후 흡착제를 재생시키는 과정에 있어서도 어떠한 공정을 선택하여 재생시켜야 하는지를 결정하는데 있어 중요한 요인으로 작용한다.<sup>1-3)</sup> 또한, 흡착제에 흡착된 흡착질을 회수하여 재사용하고자 하는 경우에 있어서도 흡착질의 회수 정도는 초기 흡착질의 특성에 따라 좌우되는 것이라 고려되어질 수 있다.<sup>4,5)</sup> 수중에서 이러한 입자 표면에 대한 흡착질의 흡착형태는 대별하여 Specific Adsorption과 Non-specific Adsorption으로 구분할 수 있다. Specific Adsorption은 흡착질이

<sup>†</sup> 2005년 10월 26일 접수, 2005년 11월 26일 수리

\*E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

입자 표면에 흡착됨으로써 입자의 표면전위에 직접적인 영향을 미쳐 그 값이 변화될 수 있는 경우인데 반해, 흡착질이 Non-specific Adsorption의 형태로 입자 표면에 흡착될 때에는 입자의 표면전위는 변화하지 않는 상태에서 주로 입자와 용액 사이의 전기 이중층의 압축현상이 초래됨으로써 수중에서의 입자의 거동이 영향을 받는 상황이라고 할 수 있다.<sup>6-8)</sup> 수중에서 입자의 전기적 거동을 예측하거나 표현하는 인자들 가운데 대표적인 것으로 등전점을 들 수 있는 바, 일반적으로 수중에서 용해도가 무시될 수 있을 수준으로 낮은 입자의 경우에 있어 등전점은 주로 pH 값으로 표현된다. 그런데, 입자의 등전점은 입자의 Point of Zero Charge(PZC)와 Isoelectric Point (IEP)를 동시에 의미하며 입자표면의 전기적 특성과 직접적인 관계를 가지는 인자이므로 수중에서 전하를 띤 이온의 흡착특성에 따라 그 값의 변화양상이 영향을 받을 것으로 고려할 수 있다.<sup>9,10)</sup> 본 연구에서는 수중에서 특정 이온의 흡착특성과 입자의 PZC 및 IEP의 변화 형태가 가지는 관계에 대해 검토하고 이에 의거하여 입자표면에 대한 흡착질의 흡착특성을 예측함으로써 흡착제와 흡착질의 재활용을 향상시키는데 있어 기초적 개념을 제공하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 흡착질의 흡착특성을 비교검토하기 위한 흡착제로서는 구리와 철의 산화물인 Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ )를 사용하였으며 흡착질로서는  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Na}^+$ 의 질산염을 이용하였다. 이에 대한 이유는 Chalcopyrite의 경우 그 용해도가 매우 낮아 용해에 의한 Cationic Derivative들의 재흡착을 배제할 수 있음으로 인해 PZC 및 IEP를 pH로 나타낼 수 있는 안정적인 물질이며, 수중에서  $\text{NO}_3^-$ 는 수화성이 높은 대표적 음이온인 관계로 양이온인  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Na}^+$ 의 흡착특성을 비교하는데 있어 적합한 화합물들인 것으로 판단되었기 때문이다. Ward's Earth Science Co.에서 입수한 Chalcopyrite를 Agate Mortar 로 분쇄한 다음 -400 Mesh 부분을 취해 이를 PZC와 IEP 측정에 시료로 이용하였다. Chalcopyrite의 PZC 측정은 Potentiometric Titration 법을 이용하였는데 1L의 3차 증류수(>18 M $\Omega$ )에 50g의 비율로 준비된 Chalcopyrite 입자를 넣고 초기 pH를 염기성으로 조절 한 후 교반 상태에서 산을 첨가함에 따른 pH의 변화를 pH Meter로 측정하였으며 동일한 실험을 Chalcopyrite 입자가 없는 상태에서 반복하였다. pH 조절제

로서는 고순도의  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{KOH}$ 를 3차 증류수에 용해 하여 각각 0.1N의 농도로 제조한 용액을 사용하였다. 그리고, 수중에 Chalcopyrite가 존재하는 경우에  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Na}^+$ 의 흡착특성을 파악하기 위해 이들 이온이 각각  $1 \times 10^{-3}$  M 첨가된 상태에서 동일한 Potentiometric Titration을 수행하였다. pH에 따른 Chalcopyrite 입자의 Electrokinetic Potential의 변화는 Electrokinetic Potential Measurement Kit(Zeta-Meter Co. Model 3.0+)를 이용하여 측정하였다. -400 Mesh 크기의 시료를 1L의 3차 증류수에 5g의 비율로 넣은 다음 교반하고 수 시간 이상 정지한 상태에서 얻어진 안정한 Colloid를 대상으로 pH를 변화시키면서 Potential을 측정하였다. 각 pH에서의 입자의 Electrokinetic Potential은 최소 20회 이상을 측정하여 이를 평균하여 구하였다. PZC의 경우와 마찬가지로 용액중에  $\text{Cu}^{2+}$  이온과  $\text{Na}^+$  이온이 존재하는 조건에서도 pH에 따른 Chalcopyrite 입자의 Electrokinetic Potential의 변화를 측정하여 이온이 존재하지 않는 경우와 비교하여 검토하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 수중에 Chalcopyrite 입자가 존재하는 경우와 그렇지 않은 경우 산의 첨가에 따른 용액의 pH의 변화를 관찰한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 Chalcopyrite 입자가 존재하는 경우와 존재하지 않

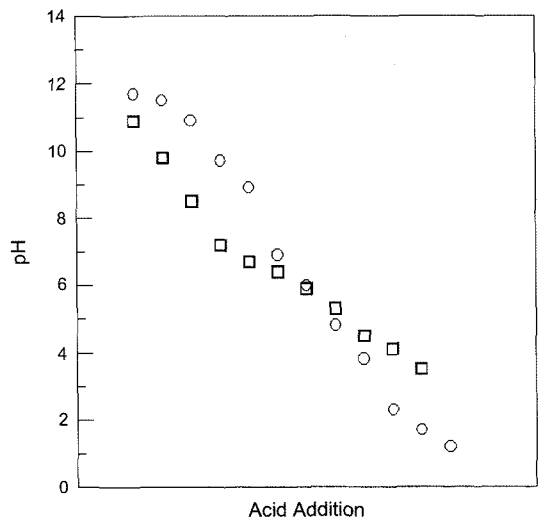


Fig. 1. Changes of solution pH according to the acid addition in the absence (○) and presence (□) of chalcopyrite particles.

는 경우 공회 산의 첨가량이 증가함에 따라 pH는 점진적으로 감소하는 경향을 나타내고 있으나 두 경우 pH 감소 형태가 상이하여 pH 5.8 부근에서 pH 변화곡선이 교차하는 것으로 나타났다. 따라서, 이러한 Potentiometric Titration의 결과로 Chalcopyrite의 PZC는 pH 5.8 정도임을 파악할 수 있었다. 즉, 수중에서 용해도가 상당히 낮은 고체 입자의 경우 이의 PZC는 다음의 식으로 정의되는 Surface Charge Density가 0인 pH로 표현되어질 수 있다.

$$\sigma_0 = F \times (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (1)$$

여기서, F는 Faraday Constant (C/mol) 이며  $\Gamma_{H^+}$ 와  $\Gamma_{OH^-}$ 는 각각 입자표면에서의  $H^+$  이온과  $OH^-$  이온의 Adsorption Density(mol/cm<sup>2</sup>)이다. 따라서, PZC의 조건에서는 입자표면에 흡착되어 있는  $H^+$  이온과  $OH^-$  이온의 양이 동일하여 전체적으로 전기적인 중성을 유지하게 된다. 그러나, pH 조건이 PZC 보다 상승하게 되면 입자표면에 흡착되어지는  $OH^-$  이온의 양이  $H^+$  이온의 양을 상회하게 되어 입자의 표면은 음의 Surface Charge를 띠게 되고 그 결과로 용액중의  $H^+$  이온의 양이 상대적으로 상승하여 pH는 감소하게 되는 것으로 해석할 수 있다. 이와는 반대로 pH 조건이 PZC 보다 낮을 경우에는 입자표면에 대한  $\Gamma_{H^+}$ 가  $\Gamma_{OH^-}$ 에 비해 커지므로 용액의 pH는 상승하는 것으로 생각할 수 있다. 하지만, PZC의 조건에서는 이러한 현상이 나타나지 않음으로 인해 용액중에 입자가 존재하는 경우와 그렇지 않은 경우에서의 Potentiometric Titration Curve의 교점에 해당하는 pH가 PZC인 것으로 파악할 수 있다. 수중에  $Na^+$  이온이 존재하는 경우 Potentiometric Titration을 수행한 결과 Chalcopyrite의 PZC는 거의 변화가 없는 것으로 관찰된 반면,  $Cu^{2+}$ 가 존재하는 경우에 있어서는 그 값이 약 pH 4.7 정도인 것으로 나타나 PZC가 감소하는 것으로 파악되었다.

Fig. 2는 pH에 따른 Chalcopyrite 입자의 Electrokinetic Potential의 변화를 관찰한 결과로서, pH가 산성의 조건에서 증가함에 따라 입자의 Potential은 점차 증가하다가 pH 4.5 부근에서 양의 최대값을 보인 후, 그 값이 점진적으로 감소하여 pH 5.7 부근에서 음의 값으로 전환되어 pH 10 전후에서 최대값을 나타내는 것으로 파악되었다. 수중에서 입자의 IEP는 Electrokinetic Potential인 Zeta Potential이 0인 pH로 정의되는 바, 따라서 pH에 따른 Electrokinetic Potential의 이러한 변화로부터 Chalcopyrite의 IEP는 pH 5.7 정도임을 알

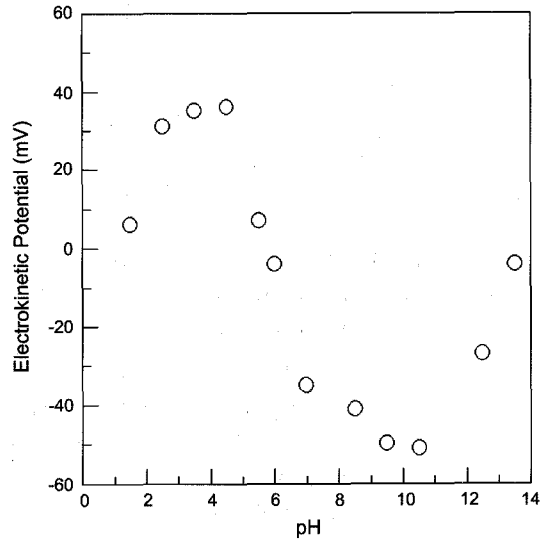


Fig. 2. Variation of the electrokinetic potential of chalcopyrite particles with pH.

수 있었다. 강산성과 강알칼리의 조건에서 Electrokinetic Potential의 절대값이 작아지는 이유는 수중에 존재하는 이온의 농도의 증가로 인한 전기이중층의 압축에 기인하는 현상으로 해석할 수 있다. 수중에  $Na^+$  이온과  $Cu^{2+}$  이온이 존재하는 경우 pH에 따른 Electrokinetic Potential의 변화를 관찰한 결과,  $Na^+$ 가 존재할 경우에는 Chalcopyrite의 IEP는 PZC의 경우와 유사하게  $Na^+$  이온이 존재하지 않는 경우와 비교해 상당히 근접한 값(pH 5.6 부근)을 보이는 것으로 관찰되었다. 그러나,  $Cu^{2+}$ 의 경우에는 IEP의 값이 약 pH 8.2 정도로 상승하는 것으로 조사되어 PZC의 경우와 비교하여 상반되는 결과를 보였다.

수중에  $Na^+$ 와  $Cu^{2+}$  이온이 존재할 때 Chalcopyrite의 PZC와 IEP의 이러한 변화양상을 이들 이온의 흡착 특성과 관련해서 검토해보면, 우선  $Cu^{2+}$ 는 Chalcopyrite의 Block-Building Ion이므로 이온이 수중에서 Chalcopyrite의 표면에 흡착될 경우에는 Specific Adsorption의 특성을 지닐 것으로 고려할 수 있다. 따라서,  $Cu^{2+}$ 가 Specific Adsorption 함으로 인해 Chalcopyrite의 표면전위가 영향을 받을 것으로 예상할 수 있는 바, 실험의 결과에서와 같이 PZC의 값이 낮아지는 이유는  $Cu^{2+}$ 의 흡착이 입자표면에 대한 수중  $OH^-$  이온의 흡착을 유발시켰기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 즉,  $Cu^{2+}$ 가 Chalcopyrite의 표면에 흡착하게 되면 정전기적 인력으로 인해  $OH^-$  이온이 흡착될 수 있는 Site를 제

공하고 이의 결과로  $\Gamma_{OH}$ 가 증가하게 된다. 그러므로, 새로운 PZC를 형성하기 위해서는  $\Gamma_{H^+}$ 가 상승해야 하는 바, 이를 위해서는 용액의 pH를 감소시켜야 하므로  $Cu^{2+}$ 의 존재하에서의 PZC는 그렇지 않은 경우에 비해 낮아지는 것으로 고려할 수 있다. 이에 반해 IEP의 경우에 있어서는  $Cu^{2+}$ 의 흡착이 Chalcopyrite 입자표면에 양의 전하를 부여함으로써 Surface Potential을 상승시키고 이로 인해 Electrokinetic Potential이 양의 방향으로 전이됨에 따라 새로운 IEP를 형성하기 위해서는 OH<sup>-</sup>의 농도가 증가되어야 하므로 용액의 pH는 상승해야 하는 것으로 해석할 수 있다. 즉, 수중에서 특정한 양이온이 용해도가 매우 낮은 입자의 표면에 Specific Adsorption을 형성하는 경우 pH로 표현되는 PZC는 낮아지고 이와는 반대로 IEP는 상승하게 되는 것으로 결론지을 수 있다. 만일 음의 전하를 띤 이온의 Specific Adsorption이 일어날 경우에는 이와는 상반되는 형태로 PZC와 IEP가 변화하는 양상을 보일 것으로 예측할 수 있다. Chalcopyrite의 전기적 거동에 대한 이러한  $Cu^{2+}$ 의 영향과는 달리  $Na^+$ 의 경우에는 특이한 현상이 나타나지 않은 이유는 Chalcopyrite 표면에 대한  $Na^+$ 의 흡착형태가 Non-specific Adsorption의 특성을 지니고 있기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 즉, 이 경우  $Na^+$ 의 흡착이 입자표면의 Surface Potential의 변화를 초래하지 않음으로 인해 전기이중층의 두께 등에는 영향을 미칠 수 있으나 입자의 PZC와 IEP의 값에 대한 직접적인 영향은 일으키지 않는 것으로 해석할 수 있다.

#### 4. 결 론

Chalcopyrite를 대상으로 수중에서 특정 이온의 흡착 특성에 따른 입자의 전기적 거동의 변화양상으로부터 흡착형태를 해석하였다. 양이온의 Specific Adsorption 시 입자의 PZC는 낮아지는 것으로 관찰된 바, 이는 정전기적 인력에 의해 입자표면에 대한 양이온의 흡착이 수중 OH<sup>-</sup> 이온의 흡착을 유발시킴으로 인한 결과로 고찰되었다. 그러나, 입자의 IEP는 이와는 반대로 상승하였으며 이러한 현상은 양이온의 흡착에 의해 입자표면의 Surface Potential이 양의 방향으로 상승함으로써 Electrokinetic Potential이 증가하기 때문이다. 따라서, 새로운 IEP를 형성하기 위해 용액중의 OH<sup>-</sup> 이온농도의 증가가 요구됨으로 인한 것으로 파악되었다. Non-specific Adsorption의 경우에는 Specific Adsorption 시와는 달리 전기이중층의 압축과 같은 현상을 제외하고는 입자표면

의 Surface Potential의 변화는 초래되지 않음으로 인해 입자의 PZC와 IEP는 변화하지 않는 것으로 나타났다. 수중 특정 이온의 흡착특성을 입자의 전기적 거동의 변화로부터 추정 가능한 사실은 흡착제와 흡착질의 재 활용을 향상시키는데 있어 의미있는 자료로 활용될 수 있을 것으로 고찰되었다.

#### 참고문헌

1. Ania, C. O. *et al.*, 2005: Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and meso-porous network and on the adsorptive capacity of activated carbons, *Microporous and Mesoporous Materials*, **85**, pp. 7-15.
2. Baby, R. and Prakash, M. J. 2005: Improving the performance of an active carbon-nitrogen adsorption cryocooler by thermal regeneration, *Carbon*, **43**, pp. 2338-2343.
3. Huling, S. G. *et al.*, 2005: Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC, *Water Research*, **39**, pp. 2145-2153.
4. Mittal, A. Krishnan, L. and Gupta, V. K., 2005: Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya, *Separation and Purification Technology*, **43**, pp. 125-133.
5. Hasegawa, Y. Adachi, S. and Matsuno, R., 2000: Microbial production of 2-chloro- $\alpha$ -methylbenzyl alcohol and its adsorptive recovery, *Biochemical Engineering Journal*, **6**, pp. 59-64.
6. Ferreira, E. A. and Bussetti, S. G. 2005: Apparent and partial specific adsorption of 1,10-phenanthroline on mixtures of a-montmorillonite, activate carbon, and silica gel, *Journal of Colloid and Interface Science*, in press.
7. Lhotsky, A. *et al.*, 2005: Specific adsorption of tetraalkylammonium cations at the water 1,2-dichloroethane interface revisited, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, in press.
8. Advincula, M. *et al.*, 2005: Surface modification of surface sol-gel derived titanium oxide films by self-assembled monolayers (SAMs) and non-specific protein adsorption studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **42**, pp. 29-43.
9. Rudzinski, W. *et al.*, 2000: Calorimetric effects and temperature dependence of simple ion adsorption at oxide/electrolyte interfaces: The systems in which PZC and CIP do not coincide, *Journal of Colloid and Interface Science*, **226**, pp. 353-363.
10. Kosmulski, M. *et al.*, 2003: Multilaboratory study of the shifts in the IEP of anatase at high ionic strengths, *Journal of Colloid and Interface Science*, **263**, pp. 152-155.

#### 金 東 秀

- 현재 이화여자대학교 환경학과 교수
- 본 학회지 제8권 5호 참조