大韓環境工學會誌 · 논문
J. of KSEE Vol. 22, No. 3, pp. 547~556, 2000.
Journal of Korean Society of Environmental Engineers

Mn단괴를 흡착제로 한 Cu이온의 흡착 및 탈착 특성

김진화 · 김동수

이화여자대학교 환경공학과

(1999년 9월 20일 접수, 1999년 12월 29일 채택)

Studies on the Adsorption and Desorption Characteristics of Cu Ion Using Manganese Nodule as Adsorbent

Jin-Wha Kim · Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

ABSTRACT

A study have been conducted for the adsorption and desorption characteristics of Cu ion using manganese nodule as adsorbent. For 100 ppm Cu ion solution, the adsorbed amount of Cu ion was more than 90 % at equilibrium state. Adsorption was equilibrated in 42 hours the adsorption reaction was shown to be first order reaction. For the desorption reaction of Cu ion in the region of solution pH 3.5~9.5, the desorption was completed in the acidic region, but it has been decreased as the pH was raised. Also, the desorption rate was higher in the acidic region compared with alkaline region. The desorbed amount was decreased as the reaction temperature increased, therefore, the desorption reaction was thought to be exothermic. Also, several thermodynamic properties were calculated based on experimental results and compared with theoretically driven values. To see the effect of complexing agent on the desorption of Cu ion, EDTA was introduced and the desorbed amount increased in the presence of EDTA.

Key Words : Manganese Nodule, Cu Ion, Adsorption, Desorption, Thermodynamic Properties

요 약 문

용액 내 구리이온의 흡착제로 망간단괴를 사용하여 흡착 및 탈착 양상변화를 검토하였다. 망간단괴의 흡착능은 100 ppm의 구리 용액에 대해 90 % 이상의 흡착율을 나타냈으며 흡착평형시간이 약 42 시간이고 흡착평형에 이르는 반응은 1차반응속도식을 따름을 알 수 있었다. 구리이온이 흡착된 망간단괴를 pH를 3.5~9.5 범위에서 조정하여 탈착실험한 결과, 산성영역에서 100 %에 이르는 탈착율을 보였으나 pH가 증가함에 따라 탈착율은 점차 감소하여 염기성영역에서는 탈착율이 약 20 % 정도였다. 또한 산성영역에서는 염기성영역에 비해 탈착속도가 증대됨을 알 수 있었다. 온도에 따른 탈착반응에서는 온도가 증가함에 따라 탈착율이 감소하여 구리이온의 탈착반응이 발열반응임을 파악하였으며, 이를 기초로 탈착반응의 열역학적 계산을 수행하였다. 탈착반응에 있어 착화합물제의 효과를 검토하기 위해 EDTA를 사용한 경우 탈착율이 증가하였으며 EDTA의 농도가 증가함에 따라 탈착율이 점차 증가하였다.

주제어 : 망간단괴, 구리이온, 흡착, 탈착, 열역학 계산

1. 서 론

망간단괴는 주로 철산화물(Goethite 등), 망간산화물(Todorokite 등), 그리고 규산염 광물로 구성되어 있고[1~3] 구리, 니켈, 그리고 코발트 등의 유가금속들은 이들 산화물 중에 결합 또는 흡착되어 있으며 단일광물로서는 존재하지 않는 것으로 알려져 있다.[4~6] 망간단괴는 철산화물과 망간산화물의 미세한 결정크기와 생성원인으로 인하여 육상광물과 비교할 때 기공율이 매우 높으며, 비표면적은 100~200 m^2/g 정도로 매우 크고 이러한 기공율로 인하여 겉보기 비중은 매우 낮은 값을 갖고 있다.[7,8] 또한, 망간단괴는 중금속 흡착능력이 우수한 δ-MnO_2가 주성분으로 되어 있다. 따라서, 망간단괴의 이러한 물리적 성상을 검토해 볼 때 흡착제로써 망간단괴를 사용하면 폐수나 폐가스 중의 중금속을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 흡착처리된 망간단괴를 침출시킬 경우 망간단괴 내에 함유되어 있는 금속들과 함께 흡착된 금속이온들이 함께 침출되어 보다 많은 양의 금속을 회수할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 지난 연구[9]에서 중금속 흡착제로서 입증된 망간단괴를 사용하여 금속이온의 회수 및 망간단괴를 흡착제로 재활용하는 방안을 검토하고자, 구리이온을 이용하여 망간단괴에 대한 흡착성과 탈착성을 조사하였다. 이는 회수된 금속이온의 공정 내 재투입 및 흡착제의 반복적인 사용과 결부되는 연구로 고려될 수 있다. 또한 망간단괴가 가지고 있는 경제성과 연관지어 볼 때 사용된 흡착제의 재생방법에 대한 연구로서 흡착제를 재활용할 수 있도록 하는 의미있는 연구로 여겨진다.

본 연구에서 흡착제로 사용된 망간단괴는 일정한 크기로 분쇄한 후, 특정조건에서 구리이온에 대한 흡착실험을 한 뒤 흡착성을 평가하였으며, pH에 따른 흡착성 및 탈착성의 변화양상을 검토하기 위해 망간단괴의 입자표면의 전기적인 성질을 전기영동법으로 측정한 결과와 비교하였다. 탈착실험으로는 흡착이 완료된 망간단괴를 사용하여 시간에 따른 탈착량을 조사해 탈착반응에 대한 반응평형시간을 도출하였다. 또한 온도의 변화에 따른 탈착성의 변화를 검토하고 이를 통하여 본 탈착계의 열역학적 데이터를 산출하였으며 이론식에 의해서 구한 열역학적 데이터와 비교해 보았다. 마지막으로 흡착제에 흡착된 구리이온과 킬레이트제인 EDTA와 착화합물을 형성하여 구리이온을 탈착시켜 망간단괴의 재생정도를 평가해보았다.

2. 실험방법

실험에 사용된 망간단괴의 성분을 Table 1에 나

Table 1. The composition of manganese nodule from Pacific ocean region used in the experiment

Constituent	MnO_2	Fe_2O_3	$CaCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	Other Heavy Metal Oxides	H_2O	Total
Weight(%)	31.7	24.3	4.1	3.8	19.2	3.1	13.7	100.0

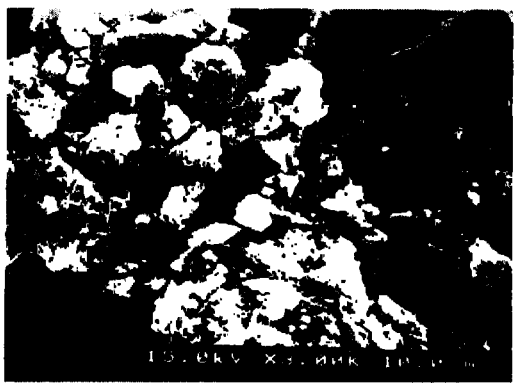

Fig. 1. SEM micrograph of the manganese nodule.

타내었으며, Fig. 1은 망간단괴의 표면을 분석한 SEM 결과를 나타낸 것이다. 용액내 구리이온의 제거를 위한 흡착제는 태평양 Clarion-Clipperton Zone에서 채취한 망간단괴를 ball mill로 분쇄한 후 sieve로 100/200 mesh 크기의 것들을 선택하여 이용하였다. 구리이온이 포함된 인공폐수는 pH를 일정하게 유지시키기 위해 완충용액을 이용하였으며, 여기에 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$를 용해시켜 제조하였다.

흡착실험은 반응시간과 pH를 변수로 하여 수행하였다. 먼저 100 ml 코니칼 비이커에 해당 농도의 구리 용액 50 ml를 넣고 0.5 g의 망간단괴를 넣어 Shaking Incubator (Vision Scientific Co., LTD. Model K.M.C. 8480s)에서 교반속도 200 rpm, 반응온도 25℃를 유지하면서 반응시켰다. 흡착이 완료되면 이를 여과지 (WHATMAN No. 5 filter paper)로 여과하여 흡착제와 흡착질을 분리하였다. 흡착 후 잔류된 구리의 양은 여액을 100배 희석한 후, Atomic Absorption Spectrophotometer (Perkin Elmer Co. LTD. AANALYST 100)로 분석하여 망간단괴에 흡착된 구리이온의 양을 도출하였다.

탈착실험은 흡착실험을 통해 구리가 흡착된 흡착제를 여과하여 여과지에 회수된 흡착제를 oven에서 약 30분간 건조한 후, 이를 100 ml 코니칼 비이커에서 50 ml의 증류수에 넣어 Shaking Incubator 에서 25℃의 온도를 유지하면서 1, 4, 8, 16, 24, 48시간 동안 반응시켜 망간단괴가 지니는 탈착의 정도를 평가하였다.

pH와 온도가 탈착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 조건을 변화시키면서 탈착실험을 수행하였다. 또한 탈착에 미치는 착화합물형성의 영향을 검토하기 위해 구리이온에 대한 착화합물제로서 EDTA를 넣고 0.5 g의 구리이온이 흡착된 망간단괴를 함께 넣어 탈착과정을 거친 후 여액의 구리 농도를 AAS로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시간에 따른 흡착성 및 탈착성

망간단괴를 이용하여 시간의 변화에 따른 구리이온의 흡착 및 탈착 실험을 한 결과, 흡착의 경우에 있어서 다음과 같은 결과를 도출하였다. Fig. 2는 시간에 따른 Cu^{2+}의 망간단괴에 대한 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 흡착시 pH에 대한 영향을 검토하기 위해 pH 3과 pH 5에서 각각 실험하였으며, 그 이상의 pH에서는 Cu^{2+}가 Hydroxide를 형성함으로 인해 검토 조건에서 제외하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 흡착반응 개시 약 30분 이내에 흡착량이 급격히 증가하였으며, 약 10시간이 경과된 후에는 전체 흡착량의 90 % 이상이 흡착됨을 관찰할 수 있었다. 그 이상의 반응시간에서는 흡착량의 증가 정도가 미미하였으며, 흡착반응의 평형시간은 두 pH 조건에서 약 42시간 정도인 것으로 파악되었다. pH 5의 조건에서는 pH 3의 경우에 비해 Cu^{2+}의 흡착성이 더 높은 것으로 파악되었는

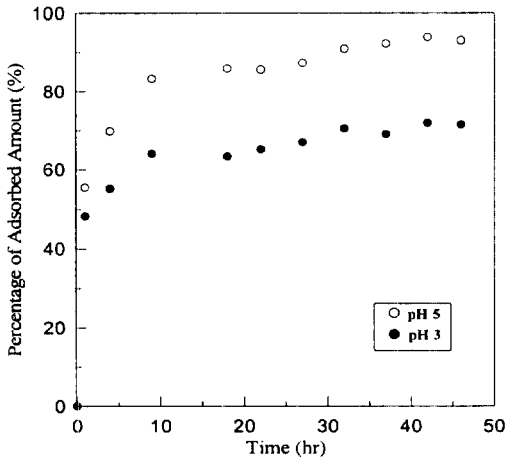

Fig. 2. Percentage of Cu^{2+} ions adsorbed on manganese nodule as a function of time(temp.; 25℃, initial conc. of Cu^{2+}; 100 ppm).

데 이는 pH에 따른 망간단괴의 표면전기적 성질의 변화와 관련지어 해석해 볼 수 있을 것으로 사료된다. 즉, 망간단괴의 Zeta Potential이 pH에 따라 변화하는 양상은 pH 4.6 정도에서 IEP가 형성되고 pH가 증가함에 따라 점차 음의 값을 갖는 것으로 관찰되었다(Fig. 3).[10] 따라서 망간단괴 표면이 음전하를 띠는 높은 pH 영역에서는 Cu^{2+}와의 정전기적 인력의 작용으로 상대적으로 높은 흡착성을 보인 반면, 표면전하의 음의 값이 감소되거나 표면이 양전하를 띠는 낮은 pH 영역에서는 Cu^{2+}와의 정전기적 인력이 감소됨으로 인해 Cu^{2+}의 흡착율이 감소되는 것으로 판단할 수 있다.[11,12]

폐수처리 등의 과정에서 중금속의 흡착 및 침전제거량의 산정에 있어 pH 조건의 설정이 매우 중요하며, 일반적으로 pH가 증가함에 따라 제거량이 점차 높아지는 것으로 알려져 있다. 이는 그 주원인이 pH가 증대됨에 따라 금속이온이 수산화물화 되어 결정상태로 변화하기 때문인데, 본 실험조건에서는 이의 영향을 배제하기 위해 Cu^{2+}가 안정한 pH 영역만을 선택하여 검토하였으며, 따라서 표면전기적 성질이 pH에 따른 흡착량 변화에 있어 주된 영향인자라고 고찰할 수 있다. Fig. 2에는 나타내지는 않았지만, 실제로 pH 5 이상의 조건에서는 용액으로부터 Cu^{2+}의 제거량은 거의 100 %에 달하는 것으로 관찰되었다.

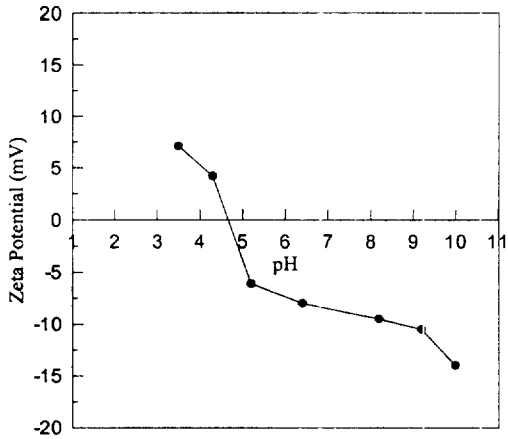

Fig. 3. Zeta potential of manganese nodule as a function of pH.

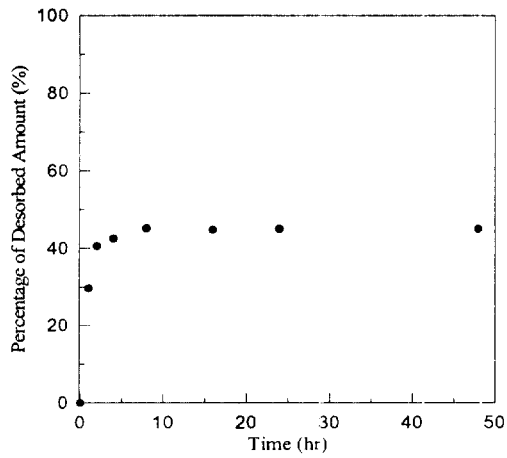

Fig. 4. Pecentage of Cu^{2+} ions cesorbed from manganese nodule in deionized water as a function of time (temp.; 25℃).

pH 3인 조건에서의 흡착실험 결과를 바탕으로 Cu^{2+}의 흡착이 반응평형시간 동안 형성된 양을 흡착량 100 %로 간주한 후, 이를 출발물질로 하여 중성인 수용액에서 Cu^{2+}의 탈착실험을 수행하였다. 흡착시의 온도와 그 외의 반응 조건을 동일하게 한 뒤, 망간단괴 1 g에 최대 1.4 mg의 구리이온이 함유된 흡착제를 50 mℓ의 정제된 이온수에 첨가한 후 반응시간을 달리하면서 탈착실험을 하였다. Fig. 4는 반응시간에 따른 Cu^{2+}의 탈착율의 변화양상을 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 보면 탈착반응 개시후 약 30분 이내에 탈착율이 급속히 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 3시간 정도의 반응시간에서 전체 탈착량의 90 % 이상이 탈착함을 알 수 있다. 그리고 탈착반응 개시 8시간의 경과한 후 전체 탈착량의 거의 100 %에 달하는 탈착이 이루어졌으며, 그 이상의 반응시간에서는 탈착량이 일정한 것으로 나타났다. 따라서 이를 흡착반응양상과 비교해 보면 탈착반응은 흡착반응에 비해 그 반응속도가 크고, 또한 평형에 이르는 시간도 적게 소요되는 것으로 판단할 수 있다.

3.2. pH에 따른 탈착성 평가

앞서 제시한 Cu^{2+}의 망간단괴에 대한 흡착성 평가에서 용액의 pH가 흡착양상에 크게 영향을 미치고 있음이 관찰되었다. 따라서 구리이온의 탈착반응에 있어서도 용액의 pH가 영향을 줄 것이라고 판단되어 이에 대한 일련의 조사를 수행하였다. Fig. 5는 구리이온의 흡착이 완료된 망간단괴에 대해 pH 조건을 3.5에서 9.5까지 변화시켜가면서 구리이온의 탈착량을 시간에 따라 검토한 결과이다.

Fig. 5를 살펴보면 용액의 pH가 6.5 이하의 조건에서는 탈착반응이 시작된 후 30분 이내에 흡착된 구리이온이 거의 100 % 탈착되는 것으로 나타났다. 그러나 pH가 7.5 이상으로 증가한 경우에는 탈착량이 상당히 감소되었으며, 그 감소정도는 pH가 증가함에 따라 더욱 크게 나타나는 것으로 파악되었다. 즉 pH 7.5 조건에서는 탈착 평형시간에 탈착된 구리이온의 양은 전체의 50 %에 미치지 못하는 것으로 관찰되었으며, pH 8.5와 9.5의 조건에서는 평형 탈착량이 전체의 약 40 % 및 18 % 정도에 그치는 것으로 나타났다. 그리고 pH가 7.5 이상인 경우에는 탈착반응이 평형에 도달하는데 있어 상대적으로 긴 반응시간이 소요되는 것으로 조사되었다. 또한 반응속도면에 있어서도 pH가 증가함에 따라 탈착속도는 감소하는 것으로 관찰되었는데 이는 앞서 제시한 흡착반응양상과는 대조적인 것으로 생각할 수 있다. 즉 Cu^{2+}의 흡착반응은 이온의 안정 pH 영역에서 pH가 증가할수록 반응속도가 증가하는 것으로 나타났으나, 탈착의 경우에 있어서는 그와는 반대로 pH의 증가에 따라 반응속도가 감소하는 것으로 고찰되었다.

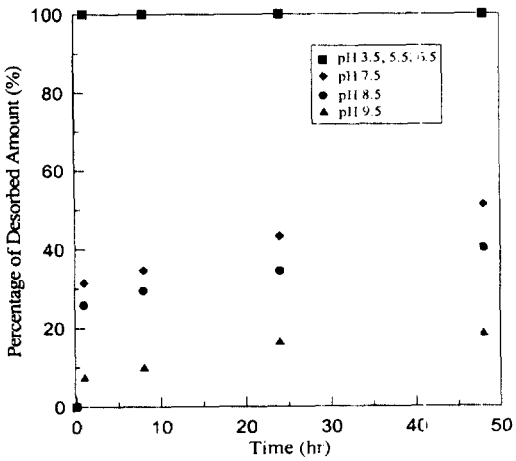

Fig. 5. Percentage of Cu^{2+} ions desorbed from manganese nodule as a function of pH (temp.; 25℃).

위에서 언급한 바와 같이 pH가 증가함에 따라 탈착되는 구리이온의 양은 감소하는 것으로 나타났는데, pH의 변화는 곧 용액내 OH^- 이온의 양의 변화를 의미하므로 이와 연관하여 실험의 결과를 해석하는 것이 필요할 것으로 사료된다. 즉 우선 pH가 증가되는 경우에 망간단괴로부터 탈착된 Cu^{2+} 이온이 용액중의 OH^- 이온과 반응하여 탈착과 동시에 수산화물을 형성하여 재차 망간단괴 표면에 흡착되는 반응을 가정할 수 있다. 또한 OH^- 이온과 반응해 수산화물을 형성한 Cu^{2+} 이온이 흡착제에 다시 흡착되지 않는다 하더라도 용액중에서 결정이 형성되어 반응이 진행됨에 따라 침전된다면 이는 용액중에 용해된 상태로 존재하는 Cu^{2+} 이온과는 다른 형태이므로 실험과정에서 탈착된 Cu^{2+}의 양에는 포함되지 않는 것으로 간주할 수 있다. 이와 같이 pH와 관련하여 직접적이라고 사료되는 원인 이외에 또 다른 반응메카니즘에 대해 광범위한 문헌조사를 수행하였으나 현재로서는 이에 대한 명확한 설명이 제시되어 있지 않은 상태이다. 따라서 금속이온의 흡착 및 탈착성에 있어 중요한 영향인자 가운데 하나인 pH의 영향에 대한 심도있는 연구가 필요할 것이라고 사료되며, 현재 이와 관련하여 본 실험의 연구자들은 차후 XPS와 FT-IR 등의 기기를 이용하여 반응메카니즘을 규명하고자 한다.

앞서 망간단괴의 pH에 따른 전기영동도를 관찰한 결과를 보였는데, 본 논문에 제시하지는 않았으나

Cu^{2+} 이온이 흡착된 상태에서 망간단괴입자의 Zeta Potential을 측정한 결과, Cu^{2+} 이온이 흡착되기 전의 경우에 비해 그 값이 양의 방향으로 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 입자의 표면전하량과 관련지어 생각할 때 예측할 수 있는 결과라고 사료된다.[13] 또한, Cu^{2+} 이온이 흡착되기 전의 망간단괴의 IEP에 비해 높은 IEP 값이 형성되었다. 따라서 이로부터 특히 이온이 흡착질인 경우 흡착제의 표면전기적 성질은 흡착이 진행됨에 따라 변화한다는 것을 파악할 수 있으며 이는 흡착공정의 운영면에 있어 중요한 현상으로서 고려되어야 할 것이다. 즉 흡착과 탈착반응에 있어 흡착질과 흡착제간의 전기적 인력이 반응의 정도에 영향을 주며 이는 용액의 pH 영향과 관련하여 흡착제의 재생정도를 평가하는데 있어서도 매우 중요한 반응 요소라고 사료된다.

3.3. 온도에 따른 탈착성 평가

Cu^{2+} 이온의 탈착반응에 있어 온도의 영향을 조사하기 위해 pH 3의 조건에서 망간단괴를 흡착제로 하여 구리이온을 평형시간 동안 흡착시킨 다음, 이를 특정 온도로 조절된 정제된 이온수에 투입한 후 탈착 평형시간 동안 Cu^{2+}가 탈착된 양을 검토하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 25℃ 반응조건일 때 약 48 %의 탈착율을 나타내었으나 온도가 증가함에 따라 점차 탈착율이 감소하여 55℃의 반응조건에서는 그 값이 약 20 % 정도에 그치는 것으로 나타났다. 따라서 온도가 증가함에 따라 구리이온의 탈착성은 점차 감소하는 것을 파악할 수 있었는데, 보고된 바에 의하면 열역학적으로 망간단괴에 의한 2가 금속이온의 흡착반응에 있어 대부분의 경우 그 반응이 흡열반응이므로 온도가 증가함에 따라 흡착반응의 평형상수 또한 증가하여 흡착이온종의 생성이 더욱 효과적으로 일어나는 것으로 알려져 있다.[14] 본 연구자들이 카드뮴이온을 대상으로 이에 대한 실험을 수행한 결과도 이와 일치되는 현상을 보인 바 있다.[15] 따라서 흡착반응이 흡열반응인 경우 탈착반응은 그 역반응으로서 발열반응이라고 간주될 수 있으며 본 실험에서의 결과는 망간단괴와 2가 금속간의 흡착/탈착반응의 전형적인 결과를 나타내고 있는 것으로 볼 수 있다.

망간단괴에 흡착된 구리이온의 탈착반응에 미치는 온도의 영향을 구체적으로 살펴보기 위해 온도가 탈착에 미치는 영향을 검토하여 그 결과를 바탕으로 탈착반응에 따른 열역학적 데이터를 산출해 보았다. 또한 반응속도론적인 관점에서 Langmuir 이론식을 이용하여 탈착시의 평형상수 및 열역학적 데이터를 도출해 보았으며, 앞서 열역학적 평형론적인 관점에서 얻어진 열역학적 데이터와 비교하여 그 결과의 신뢰성을 평가하였다.

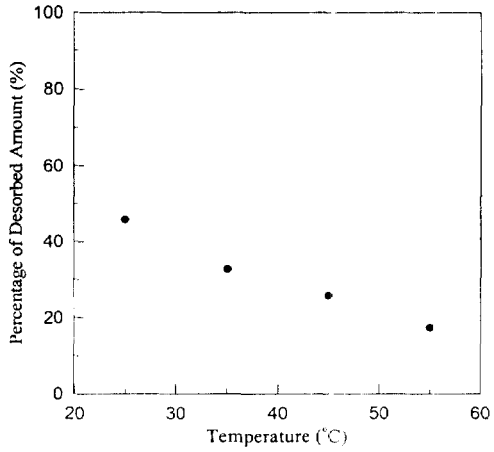

Fig. 6. Percentage of Cu^{2+} ions desorbed from manganese nodule as a function of temperature.

먼저, 흡착반응에 대한 온도의 영향을 설명하는 방법 중 하나는 흡착반응의 평형상수를 정의하여 열역학적 데이터를 도출하는 것이다. 흡착반응에서 평형상수 K는 평형 상태에서 용액내 잔존하는 흡착질의 농도에 대한 흡착제에 흡착된 흡착질의 농도로 정의된다. 이러한 개념을 바탕으로 탈착 평형상수는 흡착 평형상수를 정의하는 방법과 반대로 생각해 볼 수 있다. 즉, 탈착 평형상수는 흡착제에 흡착된 흡착질의 농도에 대한 용액내 잔존하는 구리이온의 농도로 규정할 수 있다.

$$K = [C_{Cu}{}^{2+}] / [C_{Cu}{}^{2+}{}_{-ad}] \quad (1)$$

$[C_{Cu}{}^{2+}]$: conc. of copper ion remaining in solution

$[C_{Cu}{}^{2+}{}_{-ad}]$: conc. of copper ion adsorbed on adsorbent at equilibrium condition

(1) 식을 이용하여 실험결과를 바탕으로 도출한

평형상수 K값을 살펴보면 온도가 25℃일 때 0.9233이고 온도가 증가함에 따라 그 값이 점차 감소하여 55℃에서는 0.2195 정도의 값을 나타내었다. 각 온도조건에서 구한 평형상수를 아래의 (2), (3), (4) 식에 대입하여 열역학적 데이터인 ΔG^0, ΔH^0, 그리고 ΔS^0를 얻을 수 있으며 이를 Table 2에 정리하였다.

$$\Delta G^0 = - RT \times \ln K \quad (2)$$

$$\ln (K_2 / K_1) = (\Delta H^0 / R) \times (T_1^{-1} - T_2^{-1}) \quad (3)$$

$$\ln K = (-\Delta H^0 / RT) + (\Delta S^0 / R) \quad (4)$$

Table 2의 결과를 살펴보면, 탈착반응의 ΔG^0는 온도증가에 따라 그 값이 증가하는 것으로 나타났는데 이는 Cu^{2+}가 망간단괴의 표면으로부터 탈착하려는 경향이 온도증가에 따라 감소됨을 의미한다. 또한, ΔH^0는 음의 값으로서 탈착반응이 발열반응임을 나타내고 있으며 ΔS^0는 본 조사에서 검토한 온도범위에서 그 값이 거의 일정한 것으로 보여진다.

다음은 흡착과 탈착의 반응속도론적인 고찰을 바탕으로 Langmuir 흡착식을 이용하여 탈착반응의 평형상수 및 Gibbs 자유에너지 값을 도출하였다. 잘 알려진 바와 같이 Langmuir 흡착식에 의한 흡착과 탈착에 관한 반응속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$R_{ads} = k_{ads} C(1-\theta) \quad (5)$$

$$R_{des} = k_{des} \theta \quad (6)$$

여기서, k_{ads} 및 k_{des}는 각각 흡착반응과 탈착반응의 반응속도상수이며, C는 흡착질의 농도, 그리고 θ는 흡착제 전체 표면적에 대한 흡착질의 흡착덮힘율을 나타낸다. 앞에서 제시된 Cu^{2+} 이온의 시간에 따른 흡착 및 탈착의 변화율로부터 식 (5)와 (6)의 반응속도상수를 도출할 수 있으며 이를 바탕으로 Cu^{2+} 이온의 망간단괴에 대한 탈착반응의 평형상수를 계산할 수 있다. 이렇게 산출된 평형상수값은 0.8875였으며, 이를 (2)식에 대입하여 탈착반응의 Gibbs 자유에너지를 도출한 값은 약 2.156×10^{-1} (kJ/mol)이었다. 반응속도론적인 고찰은 25℃에서의 실험결과를 바탕으로 수행한 것이며, 따라서 이를 반응평형론적 고찰 결과들 가운데 25℃ 경우의 결과와 비교해 보았을 때 매우 근사한 결과로 나타났다. 또한, 이를 이용해 계산된 ΔS^0와 ΔH^0 값들은 각각 -1.280×10^{-1} (kJ/mol)과 -3.777×10^{1} (kJ/mol)로서 Table 2의 결과와 상당히 근사한 수치를 나타내었다. 그러므로 반응평형론적인 면과 반응속도론적인 면에서의 열역학적 검토는 상호 일치하는 결과를 보이며 이는 본 연구에서 도출된 열역학적 데이터의 높은 신뢰도를 의미한다고 할 수 있다.

3.4. 착화합물제가 탈착성에 미치는 영향

수용액내 침전물로서, 혹은 흡착제 표면에 흡착된 상태로 존재하는 금속이온들의 용해 및 탈착반응성은 계에 존재하는 금속이온에 대한 착화합물제의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이는 착화합물과 금속이온의 친화력에 의해 금속이온의 용해성 및 탈착성이 증가하는데 기인한다. 본 조사에서는 착화합물제로서 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid)를 사용하여 EDTA의 농도에 따라 망간단괴에 흡착되어있는 Cu^{2+} 이온의 탈착성이 변화하는 양상을 고찰하였다. 이러한 연구는 흡착제로부터 흡착질을 분리 및 회수하고 흡착제를 재생하는 과정에 있어

Table 2. The thermodynamic parameters for the desorption reaction of Cu^{2+} from manganese nodule

Temperature(℃)	K	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)
25	0.9233	1.977×10^{-1}	-1.313×10^{-1}	-3.892×10^{1}
35	0.4814	1.832×10^{0}	-1.324×10^{-1}	
45	0.3513	2.766×10^{0}	-1.311×10^{-1}	
55	0.2195	4.135×10^{0}	-1.313×10^{-1}	

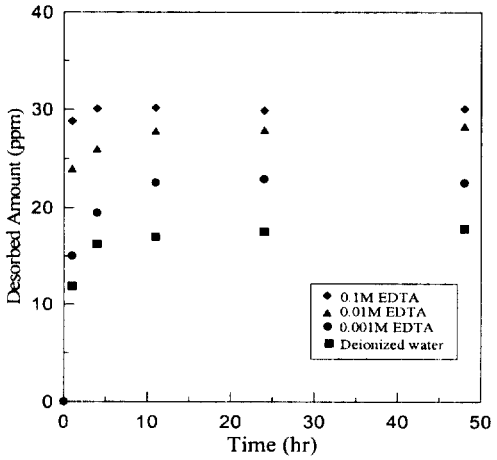

Fig. 7. Concentration of Cu^{2+} ions desorbed from manganese nodule as a function of time for different concentration of EDTA.

의미있는 검토라고 사료된다. Fig. 7은 EDTA의 농도를 달리 하였을 때 망간단괴에 흡착된 Cu^{2+} 이온이 시간에 따라 탈착되는 정도를 검토한 결과이다.

이 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 시간에 따른 탈착 반응의 결과에 따르면 용액내 EDTA가 존재할 경우 그렇지 않은 경우에 비해 Cu^{2+}의 탈착성이 증대됨을 관찰할 수 있다. 또한 EDTA의 농도가 증대됨에 따라 탈착속도 및 전체 탈착량이 증대되는 것으로 나타났다. 즉, EDTA의 농도가 0.001, 0.01, 0.1 M로 증대될 경우 탈착반응의 평형에 도달하기까기 소요되는 시간은 각각 24, 12, 4시간 정도로 측정되었다. 특히, EDTA 의 농도가 0.1 M인 경우에는 전체 탈착량의 95% 이상이 반응개시 1시간 이내에 탈착되어 EDTA가 탈착성에 미치는 영향을 잘 나타내고 있다.

언급한 바와 같이 이렇게 EDTA가 Cu^{2+}의 탈착성을 증가시키는 원인은 구리이온과 EDTA의 착물형성에 기인하는데, 용액내에서 Cu^{2+} 이온의 흡착과 탈착, 그리고 착물형성과 관련된 일련의 반응식은 아래의 식들로 제시될 수 있다. 즉, 용액내 존재하는 모든 Cu^{2+} 이온은 용액내 잔존하는 것과 흡착된 것으로 구분할 수 있으며, 이들은 각각 EDTA와 결합된 형태 및 결합되지 않은 형태로 나눠진다. Cu^{2+}가 EDTA와 결합하여 착화합물을 형성하는 반응의 평형상수는 6.30×10^{18} 정도로 상당히 큰 값이며 따라서 망간단괴에 흡착되어있는 구리이온의 탈착반응이 증대될 것으로 예측할 수 있다.

$$Cu(II)_T = Cu(II)_{aq} + Cu(II)_{ads} \quad (7)$$

$$Cu(II)_{aq} = Cu\text{-}EDTA^{2-}{}_{aq} + Cu^{2+}{}_{aq} + CuY_{aq} \quad (8)$$

$$Cu(II)_{ads} = Cu\text{-}EDTA^{2-}{}_{ads} + Cu^{2+}{}_{ads} + CuY_{ads} \quad (9)$$

Table 3은 수용액 내에서 EDTA가 존재할 경우 Cu^{2+} 이온과 관련된 일련의 착화합물반응들과 반응평형상수를 제시한 것으로, 용액의 pH에 따른 EDTA의 형태변화를 고려할 때 pH가 증가할수록 Cu-EDTA 간의 착화합물반응성은 커질 것이라 예측할 수 있다.

Fig. 7의 탈착반응이 평형에 도달했을 때 EDTA의 농도와 Cu^{2+}의 탈착량간의 관계를 함수식으로 제시해 볼 수 있다. 즉, EDTA 농도가 지수적으로 증가함에 따라 흡착제로부터 구리이온의 탈착이 일정한 양상으로 증가하는 것을 알 수 있는데, EDTA 농도의 상용로그값을 취하여 독립변수로 설정하고 탈착된 구리이온의 농도를 Y라 두었을 때 이들의 관계식은 다음과 같다.

$$Y = 5(\log_{10}X) + 38 \quad (10)$$

위의 식은 EDTA의 농도가 0.1~0.001 M까지 변화할 때 EDTA의 농도에 따른 Cu^{2+} 이온의 탈착량을 제시하고 있다. 식 (10)은 실험결과를 근거로 도출된 것으로 독립변수와 종속변수간의 상관관계

Table 3. Complexation reactions in the Cu/EDTA/H_2O system

No.	Equilibrium Reactions	log K
1	$Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrow CuOH^+ + H^+$	6.3
2	$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Cu(OH)_2^0 + 2H^+$	12.8
3	$Cu^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Cu(OH)_3^0 + 3H^+$	14.5
4	$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Cu(OH)_2 + 2H^+$	16.4
5	$HEDTA^{3-} \leftrightarrow H^+ + EDTA^{4-}$	-11.014
6	$H_2EDTA^{2-} \leftrightarrow H^+ + HEDTA^{3-}$	-6.320
7	$H_3EDTA^- \leftrightarrow H^+ + H_2EDTA^{2-}$	-2.25
8	$H_4EDTA^0 \leftrightarrow H^+ + H_3EDTA^-$	-1.78
9	$Cu^{2+} + EDTA^{4-} \leftrightarrow Cu\text{-}EDTA^{2-}$	18.79

를 나타내는 Correlation Coefficient가 거의 1로서 실험결과를 매우 잘 표현해주고 있다. 따라서 식 (10)은 제시된 농도범위 이내의 조건에서 임의의 EDTA 농도에 대해 구리이온이 탈착되는 양을 예측하는데 있어 유용한 관계식인 것으로 사료된다. 실제로 현재 토양 등에 흡착되어있는 중금속이온들을 착화합물제를 이용해 탈착제거시키고자 하는 연구들이 많이 진행되고 있는데 이는 본 연구에서 검토한 흡착제의 재생과 원리적으로 동일하며 이런 경우에도 위에서 제시된 실험식을 도출해 실제 공정에 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 폐수처리시 망간단괴를 흡착제로서 이용하여 중금속 제거에 적용하고, 사용된 흡착제를 재생시키는 방법의 일환으로 중금속이 흡착된 망간단괴의 탈착성을 평가해 보았으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 용액의 pH를 변화시키면서 구리이온의 망간단괴에 대한 흡착실험을 한 결과 pH가 증가함에 따라 망간단괴의 흡착능은 향상되었으며 pH 5의 조건에서는 100 ppm의 구리 용액에 대해 90 % 이상의 흡착율이 관찰되었다. 이 경우 흡착평형시간은 약 42시간 정도였으며, 흡착평형에 이르는 반응은 1차반응속도식을 따름을 알 수 있었다.
2) pH에 따른 망간단괴의 표면전기적 성질의 변화와 구리이온의 흡착량은 상호 밀접한 관계가 있는 것으로 파악되었다.
3) 중성의 수용액 조건에서 반응시간에 따른 구리이온의 탈착율의 변화양상을 살펴본 결과 탈착 평형시간은 약 8시간 정도인 것으로 나타났다. 또한, 흡착반응양상과 비교시 탈착반응은 흡착반응에 비해 반응속도가 빠른 것으로 고찰되었다.
4) pH 변화에 따른 구리이온의 탈착반응을 검토한 결과 산성영역에서는 100 %에 이르는 탈착율을 보였으며 pH가 증가함에 따라 탈착율은 점차 감소하여 pH 9.5 정도의 조건에서는 탈착율이 약 20 % 정도인 것으로 나타났다.
5) 온도변화에 따른 탈착반응에서는 온도가 증가함에 따라 탈착량이 감소하는 것으로 관찰되어 탈착반응이 발열반응임을 나타내었다. 이 결과를 바탕으로 반응평형론적인 면과 반응속도론적인 면에서 탈착반응의 열역학적 데이터를 도출하였으며 각각의 경우에서 산출된 값들이 상호 잘 일치됨을 확인하였다.
6) 탈착반응에 미치는 착화합물제의 효과를 검토하기 위해 EDTA를 사용하여 구리이온의 탈착량의 변화를 검토한 결과 구리이온의 탈착율이 증가하는 것으로 나타났으며 EDTA의 농도가 증가함에 따라 탈착율이 증가하는 것으로 파악되었다.

참 고 문 헌

1. Sukriti, B. K., "Adsorption of cations on hydrous oxides of iron," *J. Colloid and Interface Science*, **162**, 103~109(1994).
2. Mesuere, K. and Fish, W., "Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complex model," *Environ. Sci. Tech.*, **26**, 2353~2364(1992).
3. Murray, D. J., Healy, T. W. and D. W. Fuerstenau, Adsorption of aqueous metal, Wiley-Interscience, pp. 74~81(1976).
4. Brooke, J. N. and Prosser, A. P., "Manganese nodule as a source of copper and nickel," *Trans. Inst. Min. Metal*, **78C**, 64~73(1990).
5. Iammartino, N. R., "Metals from Mn nodules," *Chemical Engineering*, **81**(25), 52~53(1974).
6. Fuerstenau, D. W. and Han, K. N., "Metallurgy and processing of marine manganese nodules," *Miner. Process. Technol. Rev.*, **1**, 1~83(1983).
7. Han, K. N. and Fuerstanau, D. W., "The pore diffusion controlling case," *Metal-*

lurgical Transactions, **7B**, 679~685(1975).

8. Agarwal, N., Beecher, N., Davies, D. S., Hubred, G. L., and Kust, R. N., "Processing of ocean nodules : A technical and economic review," *JOM*, APRIL, 24~32 (1976).
9. 전영신, 김진화, 김동수, "망간단괴-Cd 상호작용에 대한 등온흡착식 적용," 한국자원리싸이클링, **8**(1), 37~43(1999).
10. 전영신, 김진화, 김동수, "망간단괴와 그 침출잔사에 대한 카드뮴 이온의 흡착 및 탈착 거동," 한국폐기물학회지, **17**(1), 83~91(2000).
11. Kulamana, P., Pramoda, K. S., Akshaya, K. S., and Nigamananda, D., "Studies on indian ocean manganese nodules," *J. Colloid and Interface Science*, **173**, 112~118(1995).
12. Darren, P. R., Bruce, B. J., and John D. W., "The effect of temperature and pH on the adsorption of copper(Ⅱ), lead(Ⅱ), and zinc(Ⅱ) onto goethite," *J. Colloid and Interface Science*, **161**, 57~62(1993).
13. Lyklema, J., Solid/liquid dispersion: structure of the solid/liquid interface and the electrical double layer, Academic Press, pp. 63~89(1987).
14. Fokkink, L. G. J., De Keizer, A. and Lyklema, J., "Temperature dependence of cadmium adsorption on oxides : Ⅰ. Experimental observation and model analysis," *J. Colloid and Interface Science*, **135**, 118~131(1999).
15. 전영신, 김진화, 김동수, "심해저 망간단괴를 이용한 폐수 중 카드뮴 처리 방안에 관한 연구," 대한환경공학회지, **21**(8), 1461~1472(1999).