

금속 페라이트가 코팅된 제올라이트의 제조와 Cu(II)의 흡착 특성

백새안 · 누엔반히엵 · 김영호[†]

충남대학교 응용화학공학과
(2018년 11월 10일 접수, 2018년 11월 15일 심사, 2018년 11월 29일 채택)

Preparation of Zeolite Coated with Metal-Ferrite and Adsorption Characteristics of Cu(II)

Sae-Yane Baek, Van-Hiep Nguyen, and Young-Ho Kim[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea
(Received November 10, 2018; Revised November 15, 2018; Accepted November 29, 2018)

초 록

본 연구에서는 Cu(II)의 흡착처리 후, 용액 내 함유된 폐흡착제의 효율적인 분리를 위하여 제올라이트(zeolite 4A)의 표면에 금속(Me = Co, Mn, Ni)이 치환된 페라이트 나노 입자를 성장시킨 자성흡착제를 합성하였다. 제올라이트 표면의 금속 페라이트는 용매열 합성법으로 제조되었으며, 자성흡착제의 특성은 XRD (X-ray diffractometer), SEM (scanning electron microscopy) 및 PPMS (physical property measurement system)로 분석하였다. Co-ferrite가 코팅된 제올라이트 복합체(CFZC)의 포화자화율이 5 emu/g으로 가장 높았으며, Cu(II)의 흡착 성능도 우수하였다. CFZC에 의한 Cu(II)의 흡착 결과 값들은 298 K에서 Langmuir식에 잘 적용되었다. 그리고 Cu(II)의 흡착공정은 유사 2차 속도식에 부합하였다. 자유 에너지 변화값($\Delta G^0 = -4.63 \sim -5.21$ kJ/mol)은 Cu(II)의 흡착이 298~313 K 범위에서 자발적임을 나타내었다.

Abstract

In this study, a magnetic adsorbent was synthesized by growing ferrite nanoparticles substituted with metals (Me = Co, Mn, Ni) on zeolite 4A for the efficient separation of waste adsorbents present in the solution after the adsorption of Cu(II). The metal ferrite grown on the surface of zeolite was prepared by solvothermal synthesis. Characteristics of the magnetic adsorbent were analyzed by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and physical property measurement system (PPMS). The saturation magnetization of the A type zeolite coated with Co-ferrite (CFZC) was the highest at 5 emu/g and the Cu(II) adsorption performance was also excellent. The adsorption results of Cu(II) on CFZC were well fitted by the Langmuir model at 298 K. Also, the adsorption of Cu(II) on CFZC follows a pseudo-second order kinetic. The Gibbs free energy values (ΔG^0) ranging from -4.63 to -5.21 kJ/mol indicates that the Cu(II) adsorption is spontaneous in the temperature range between 298 and 313 K.

Keywords: Zeolite, Ferrite, Solvothermal synthesis, Adsorption, Copper ion

1. 서 론

급격한 산업화와 광범위한 도시화에 따라 환경오염이 현재 가장 주요한 문제로 대두되고 있다. 중금속 함유 폐수의 주요 발생원은 전기 도금, 핵연료, 인화, 배터리, 촉매산업, 금속산업과 이외의 금속 추출, 생산, 처리 등이 있다[1]. 이 중 구리, 납, 카드뮴 등은 가장 심각한 공해물질로 분류되며, 특히 구리는 전자 산업에서 가장 널리 쓰이는 것으로 알려져 있다[2]. 폐수에 함유된 다량의 Cu(II)은 생체 내에서 분해가 되지 않기 때문에 잠재적인 중독의 문제점이 있으며, 수질 기준과 관련하여 폐수 중의 Cu(II)농도가 1.0~1.5 mg/L로 허용치를 초과하

는 경우 인간의 생리 및 생물학적으로 해로운 영향을 미친다[3]. 중금속의 제거방법으로는 폐수가 강이나 하천으로 유입되기 전에 제거할 수 있는 처리시설을 갖추는 것으로 이온교환법, 흡착법, 용매추출법, 응집 침전법, 산화환원법 등과 같은 물리화학적 방법이 있고[4], 미생물을 이용한 생물학적 처리 등을 이용하여 중화시키거나 금속 수산화물로 침전시켜 중금속을 제거하는 방법 등이 있다. 이 중에서도 흡착법은 단순한 설계와 간편한 조작의 이점이 있다. 활성탄, 점토(clay), 토탄, 키틴(chitin), 실리카(silica), 제올라이트(zeolite) 등의 다양한 흡착제가 수용액 중에 존재하는 중금속을 제거할 수 있는 가능성에 대해 조사되고 있다[5-10]. 특히, 환경 친화적이며 단가가 낮은 흡착제의 개발과 연구를 통해 제올라이트 흡착제가 급부상하였다. 그러나 흡착법의 특성상 실제 공정 및 생태계에 적용했을 때 흡착제의 회수가 어렵기 때문에 구리의 완전한 제거가 불가능한 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 흡착제 표면에 금속이 첨가된 페라이트(ferrite)와 페로시아나이드(ferrocyanide)[11]를 접목시켜 중금속 제거 후 흡착제를 자성 분리하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 국내에서는 자성흡착제에 대한 연

[†] Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-5898 e-mail: yh_kim@cnu.ac.kr

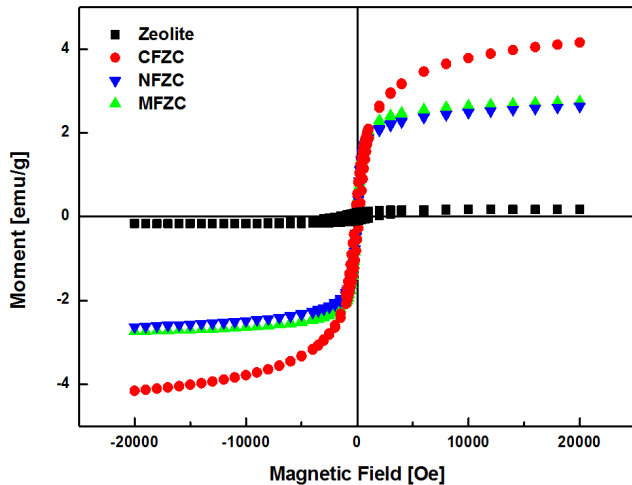


Figure 1. Field-dependent magnetization curves measured at 300 K for zeolite, and various metal (Co, Mn, and Ni)-ferrite coated zeolite composite.

구가 부족한 실정이며, 현재까지 금속 페라이트가 코팅된 제올라이트 흡착제의 구리 이온 흡착 연구결과는 보고되지 않았다.

이에 본 연구에서는 제올라이트 표면에 자성체인 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 나노 입자를 성장시킨 자성흡착제를 제조하였다. 이 제조된 흡착제를 사용하여 Cu(II)의 흡착 과정을 Langmuir와 Freundlich식의 흡착평형인자를 평가하였으며, 흡착제로서의 타당성과 흡착조작의 유효성을 판단하였다. 또한, 흡착속도 실험을 통하여 Cu(II)의 흡착온도가 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하여 속도론 해석과 열역학적 매개변수를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 금속 페라이트가 코팅된 제올라이트의 제조

제올라이트를 시드 결정(seed crystal)으로 한 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 나노 입자의 성장은 용매열 합성법으로 수행하였다. Ethylene glycol (99.5%, Samchun) 50 mL에 zeolite 4A분말(200 mesh, Wako)을 투입한 후, 기계식 교반기를 이용해 700 rpm의 교반조건에서 1 h 동안 분산시켰다. 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트의 전구체로 iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, Samchun) 5 mmol, 금속(Me = Co, Mn, Ni)염화물 2.5 mmol을 ethylene glycol/zeolite 4A 분산용액에 5 h 동안 완전하게 용해를 시킨다. Co-ferrite의 전구체 금속염화물로 cobalt(II) chloride hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, Samchun), Mn-ferrite의 전구체 금속염화물 manganese(II) chloride tetrahydrat ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, Samchun), Ni-ferrite의 전구체 금속염화물 nickel(II) chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, Kanto)을 사용하였다. 혼합 용액에 polyethylene glycol #200 (99.9%, Samchun) 5 mmol과 sodium acetate (CH_3COONa , 98.5%, Junsei) 50 mmol을 첨가한 뒤 균일상 용액이 되도록 3 h 동안 500 rpm의 교반을 수행했다. 제조한 혼합용액을 Teflon lined autoclave에 투입하고 밀봉하여 473 K의 오븐에서 15 h 동안 유지하였다. 그 후에 상온에서 3 h 동안 냉각시키고 탈이온수와 에탄올(ethanol, 98%, Samchun)로 2~3번 세척하고 제조된 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트가 코팅된 제올라이트를 진공오븐에서 12 h 동안 333 K에서

건조한 후, 573 K에서 2 h 동안 소성 과정을 실시하였다.

금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트가 코팅된 제올라이트의 물리적 특성은 XRD (X-ray diffractometer, Rigaku, D/MAX III-B), FE-SEM (low voltage field emission scanning electron microscopy, ZEISS, Merlin Compact)을 이용하여 분석되었다. 제조된 자성흡착제의 자기적 특성은 PPMS (physical property measurement system, Quantum Design, Inc, Evercool II-9T)를 이용해 -2~2 T세기의 자기장 구간에서 측정하였다.

2.2. Cu(II) 흡착 실험

흡착 실험에 사용한 copper(II) chloride dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.4%, Samchun)은 실험 전에 진공 오븐에서 수분을 제거한 후, 탈이온수를 이용해 1,000 mg/L의 모액을 조제하였으며, 흡착 실험에서 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. Cu(II)의 제거 실험은 298 K에서 회분식으로 수행하였으며, Cu(II)의 초기 농도가 100 mg/L인 용액 2 L에 자성흡착제 분말 2 g을 투입하고 수평 진탕기(Johnsaem Co., Js-Fs-2500)를 사용하여 100 rpm으로 교반하면서 흡착반응이 평형에 도달할 때까지, 5, 10, 15 및 30 min과 1, 3, 6, 12, 24 h마다 상등액을 수집하였다. 수집한 시료는 필터(syringe filter)를 이용하여 미세한 불순물을 분리하고 UV/visible spectrophotometer (HS-3300, HUMAS)을 이용해, Cu(II) 농도 분석을 하였다. Langmuir식과 Freundlich식의 흡착평형인자를 구하기 위해 298 K에서 초기 농도 25, 50, 100, 200, 400 mg/L의 Cu(II) 용액 2 L에 CFZC 2 g을 투입하고 위와 같은 방법으로 흡착 실험을 진행하였다. 흡착속도와 열역학적 파라미터들을 평가하기 위해 초기온도를 298, 303, 308, 313 K로 다르게 설정한 후, 100 mg/L의 Cu(II) 용액 2 L에 CFZC 2 g을 투입하고 위와 같은 방법으로 흡착 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속 페라이트의 금속 종에 따른 자성흡착제의 자성 특성

자성흡착제의 자기적 특성인 자화율은 PPMS를 이용하여 측정하였다. Figure 1은 제올라이트와 제올라이트의 표면에 코팅된 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 함량이 12% (wt%)인 자성흡착제의 자화율을 나타냈다. 코팅된 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트의 금속 종에 따라 자성흡착제를 CFZC (Co-ferrite/zeolite composite), MFZC (Mn-ferrite/zeolite composite), NFZC (Ni-ferrite/zeolite composite)로 명명하였다. 제올라이트는 비자성체로, 자화율이 일정하게 0에 가까운 분포를 보였다. Mn-ferrite가 코팅된 제올라이트(MFZC)와 Ni-ferrite가 코팅된 제올라이트(NFZC)는 약 2.5 emu/g으로 유사한 포화자화율을 나타내었고 Co-ferrite가 코팅된 제올라이트(CFZC)는 5 emu/g으로 가장 큰 포화자화율을 보였다. 또한, CFZC, MFZC, NFZC는 공통적으로 hysteresis curve의 폭이 좁게 나타났으며, 이를 통해 상자성체의 특성을 확인하였고 외부자기장이 주어질 경우에만 자성을 보이는 것을 알 수 있었다[12].

3.2. 자성흡착제의 금속 페라이트 함량에 따른 자성 특성

금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 전구체의 몰비를 Fe : Me = 2 : 1로 고정된 후 전구체의 몰수를 Fe = 0.625~10 mmol, Me (Co, Mn, Ni) = 0.313~5 mmol 범위의 조건으로, 제올라이트 표면의 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 코팅의 함량을 제올라이트의 1.5, 3, 6, 12, 24%로 설정하여 제조하였다. 제조된 자성흡착제를 네오디뮴 자석을

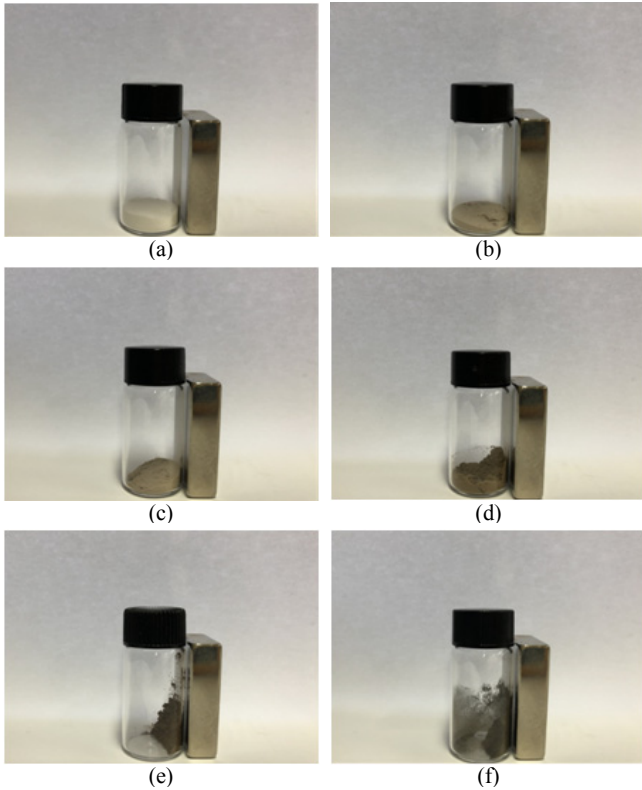


Figure 2. The magnetic properties of the content of Co-ferrite coating: (a) zeolite, (b) Co-ferrite 1.5%, (c) Co-ferrite 3%, (d) Co-ferrite 6%, (e) Co-ferrite 12%, and (f) Co-ferrite 24%.

이용해 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트의 코팅의 함량에 따른 자성 특성을 관찰하고 비교하였다. Figure 2는 CFZC 자성흡착제를 대표로 선정하여 강자성체인 네오디뮴 자석을 대었을 때의 변화양상이다. Figure 2의 (b)에서 (f)는 Co-ferrite 코팅의 함량을 변화시켜 제조한 자성흡착제 분말이고 (a)는 제올라이트 분말이다. Figure 2의 (a) 제올라이트는 흰색이며, 페라이트의 전구체의 농도가 클수록 자성흡착제 분말의 색이 흑색의 Co-ferrite 분말과 가까운 색을 띠었다. Co-ferrite 코팅의 함량이 제올라이트의 24%인 자성흡착제(전구체: Fe = 10 mmol, Co = 5 mmol)를 제조하기 위해 용매열 합성법을 수행한 결과, CoO의 형성이 관찰되었다. 이는 ethylene glycol 용매 상에 존재하는 과량의 Co 전구체가 Co-ferrite 합성 과정 중에 생성된 H₂O와의 부반응을 통해 CoO로 전환된 것으로 사료된다[13,14]. 또한, 유사한 연구결과로 용매열 합성법을 통해 Zn-ferrite를 합성하는 과정에서 전구체의 몰수가 Fe = 8 mmol, Zn = 4 mmol일 때에 ZnO 부생성물이 형성되었다고 보고된 바 있다[15].

Figure 2의 (a) 제올라이트와 (b) Co-ferrite 코팅을 제올라이트의 1.5%로 제조한 자성흡착제는 네오디뮴 자석에 반응하지 않았으며, 비자성체의 특성을 보임을 확인하였다. (c) Co-ferrite 코팅을 제올라이트의 3%와 (d) 6%로 제조한 자성흡착제는 소량의 분말이 네오디뮴 자석으로 이동하는 것을 관찰하였다. 이는 Figure 3의 SEM 분석을 통해 Co-ferrite 코팅의 함량이 낮은 경우, Co-ferrite 결정이 미량 형성되어서 g당 자성체기가 감소된 것으로 확인할 수 있었다. Co-ferrite 코팅 함량이 6% 이하로 제조된 자성흡착제는 자화에 따른 분리 효율이 낮은 반면에, (e) Co-ferrite 코팅 함량이 12%인 자성흡착제는 분말 전체가 네오디뮴 자석으로 빠르게 이동하여 벽면에 붙은 것을 확인할 수

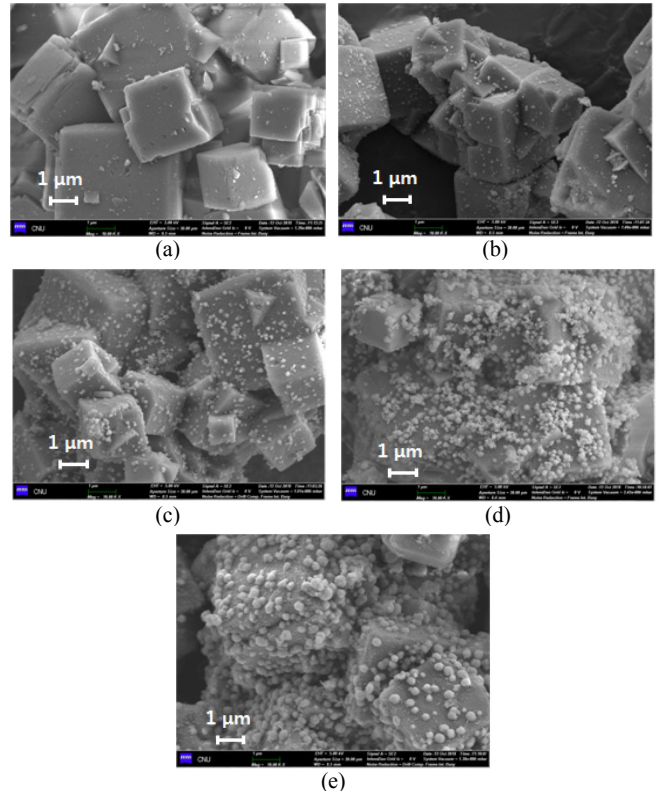


Figure 3. SEM images of metal ferrite with content of Co-ferrite coating: (a) Co-ferrite 1.5%, (b) Co-ferrite 3%, (c) Co-ferrite 6%, (d) Co-ferrite 12%, and (e) Co-ferrite 24%.

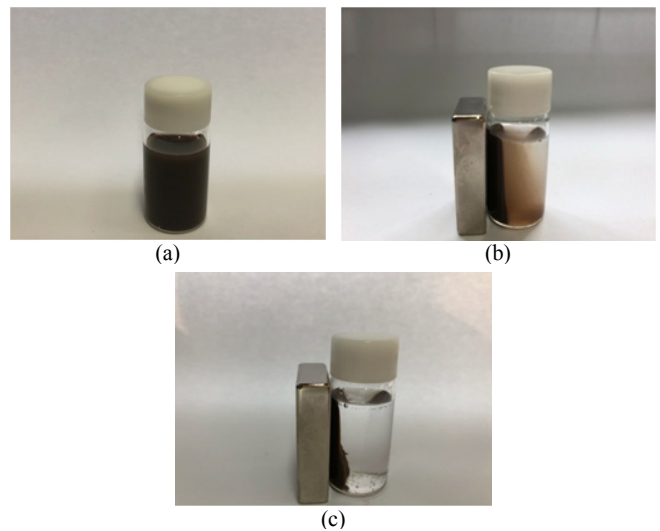


Figure 4. Separation of magnetic adsorbent from an aqueous solution: (a) without magnetic field and with magnetic field (b) after 30 seconds, and (c) after 3 minutes.

있었다. 자석을 주변에서 제거할 경우에는 원래의 상태로 돌아갔는데, 이는 상자성 특성에 의한 것이다[16]. (f) Co-ferrite 코팅의 함량이 24%인 자성흡착제는 미세한 크기의 분말이 벽면에 붙어있으나, Co-ferrite 코팅의 함량이 12%인 자성흡착제와 유사하게 자석으로 잘 이동하였다. 따라서 Co-ferrite 코팅의 함량을 12% 이상으로 제조한

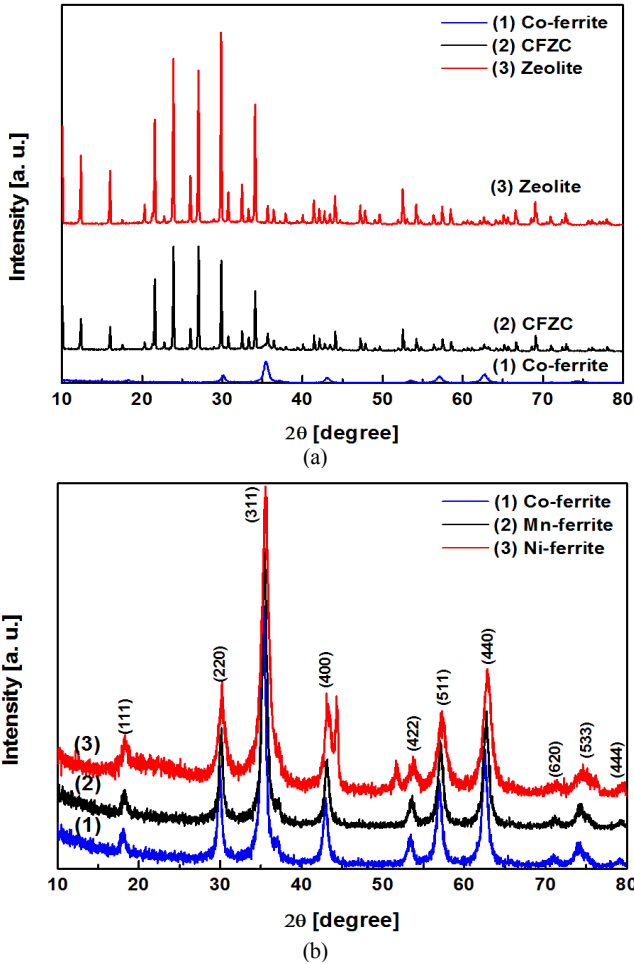


Figure 5. XRD patterns of the (a) zeolite coated with 12% Co-ferrite (CFZC) and (b) metal (Co, Mn, and Ni)-ferrites.

CFZC는 흡착실험 이후, 자성성질을 이용하여 수용액으로부터 폐흡착제의 분리가 가능함을 확인하였다.

Figure 3의 (a)에서 (e)까지의 SEM 분석 결과를 보면, 자성흡착제의 Co-ferrite는 전구체의 첨가량에 따라 구형의 입자 크기가 증가하였다. 작은 입자에서 큰 입자로 병합되어 성장하는 현상은 오스왈드 라이프닝(ostwald ripening)과 지향결합(oriented attachment)에 기인한 것이며 [17], Figure 3의 (d)와 (e)에서 Co-ferrite 함량이 12, 24%인 CFZC의 Co-ferrite 결정 크기는 약 200, 400 nm로 나타났다.

Figure 4는 Co-ferrite 코팅 함량을 12%로 제조한 자성흡착제를 이용하여 수용액상의 자성 분리 특성을 보였다. 자성흡착제 분말을 탈이온수에 넣고 혼합한 상태에 네오디뮴 자석을 가까이 두면 30 s 이내에 네오디뮴 자석이 인접한 벽면으로 이동하였으며, 3 min 경과, 수층과 자성흡착제 분말 층이 뚜렷하게 분리되었다. 이러한 결과를 통해 단시간 내에 수용액 상의 자성 분리가 가능함을 보였다.

3.3. 금속 페라이트가 코팅된 제올라이트의 특성

Figure 5에 나타난 제올라이트와 용매열 합성법을 통해 제조된 금속 (Me = Co, Mn, Ni) 페라이트의 함량이 12%인 자성흡착제의 XRD 피크는 이전 논문과 JCPDS 카드(zeolite 4A: JCPDS no. 43-0142[18], Co-ferrite: JCPDS no. 22-1086[19], Mn-ferrite: JCPDS no. 10-0319[20],

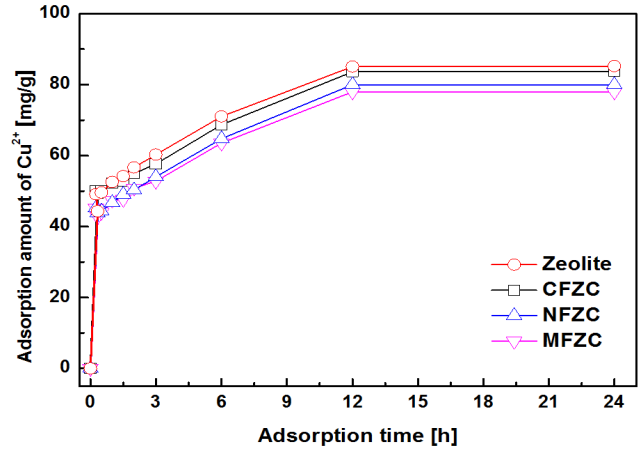


Figure 6. Cu²⁺ adsorption equilibrium with various type of metal (Co, Mn, and Ni)-ferrite coated zeolite composite.

Ni-ferrite: JCPDS no. 22-1086[21])에 보고되었던 전형적인 결정 구조의 피크를 나타냈다. Figure 5의 (a)에서 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트가 12% 코팅된 제올라이트는 제올라이트의 주 피크와 비교하여 추가적인 피크가 거의 발생하지 않았다. 따라서 제올라이트 표면에 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 결정을 성장시켜도 제올라이트의 구조가 유지되는 것을 확인하였다. 또한 제올라이트의 주 피크와 겹치는 피크를 제외한 자성흡착제의 피크를 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트의 피크와 비교하였을 때 공통적으로 19° (111), 35° (311), 56° (511) 및 62° (440)에서 근소한 피크의 변화를 확인하였다. 한편, 자성흡착제의 피크의 강도는 제올라이트의 표면에 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트가 형성됨으로 제올라이트의 결정화도 변화에 영향을 미쳐 제올라이트의 피크의 강도가 감소하였다. 이를 통해 제올라이트 표면에 합성된 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 결정이 미세한 크기로 도포되어 있음을 판단할 수 있었다. 용매열 합성법으로 금속 페라이트가 합성되었다는 것을 확인할 목적으로 금속 페라이트가 코팅된 제올라이트(CFZC, MFZC, NFZC)의 합성과정과 동일한 조건에서 제조된 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트를 Figure 5의 (b)에 나타내었다. Figure 5의 (b)에서 제조된 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트가 Co-ferrite, Mn-ferrite, Ni-ferrite의 결정 구조를 나타내는 19, 30 35, 43, 53, 56, 62°에서 피크가 관찰됨으로써, 제올라이트에 코팅된 미세 결정이 금속 페라이트의 결정구조를 갖는 것을 확인하였다[19,20,21].

Figure 6은 실험조건이 온도 298 K, Cu(II)의 초기 농도 100 mg/L일 때 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트의 함량이 12%인 CFZC, MFZC, NFZC와 제올라이트의 흡착 시간에 따른 흡착 성능 평가 결과이다. 제올라이트의 이온교환 및 흡착 성능을 최소한으로 저하시켜 제올라이트의 Cu(II) 흡착량(84.99 mg/g)과 가장 근접한 값을 보인 자성흡착제는 CFZC (83.70 mg/g)이었다. 이를 통해 자기적 특성과 구리 이온 흡착 성능이 공동으로 우수한 Co-ferrite의 함량이 12%인 자성흡착제 CFZC를 이용하여 흡착실험을 수행하였다.

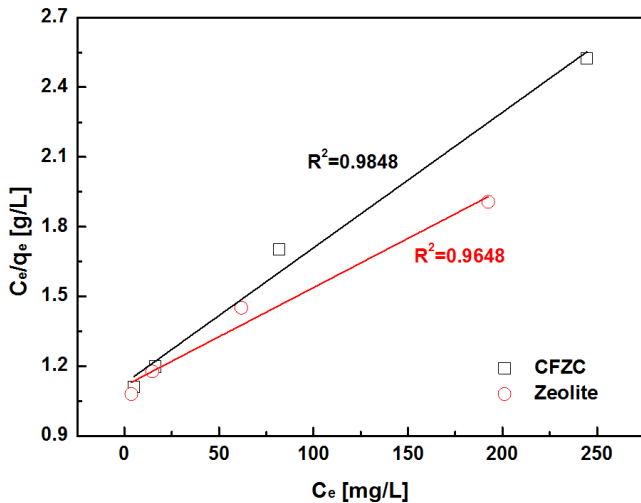
3.4. 흡착평형 해석

흡착평형에 있어서 평형흡착량, q_e (mg/g)는 식 (1)에 의해 구해진다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Table 1. Isotherm Constants for Adsorption of Cu²⁺ on CFZC and Zeolite

Parameters		CFZC	Zeolite
Langmuir	Q_m (mg/g)	171.5266	236.4066
	$b \times 10^3$ (L/mg)	5.1787	3.7946
	R^2	0.9848	0.9685
Freundlich	K_f ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	30.1023	28.9648
	$1/n$	0.3113	0.3803
	R^2	0.9439	0.9962

Figure 7. Langmuir isotherm of Cu²⁺ adsorption on zeolite and CFZC at 298 K.

여기서, C_0 는 흡착질의 초기 농도(mg/L), C_e 는 흡착질의 평형 농도(mg/L)를 나타내고 V 는 용액의 부피(L), m 은 흡착제의 질량(g)이다. 본 연구에서는 CFZC에 대한 Cu(II)의 흡착 평형값을 Langmuir식과 Freundlich식에 각각 적용하였다. Langmuir는 흡착질이 흡착제의 표면에 있는 한정된 수의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 일어난다고 가정하여 식 (2)를 제안했다.

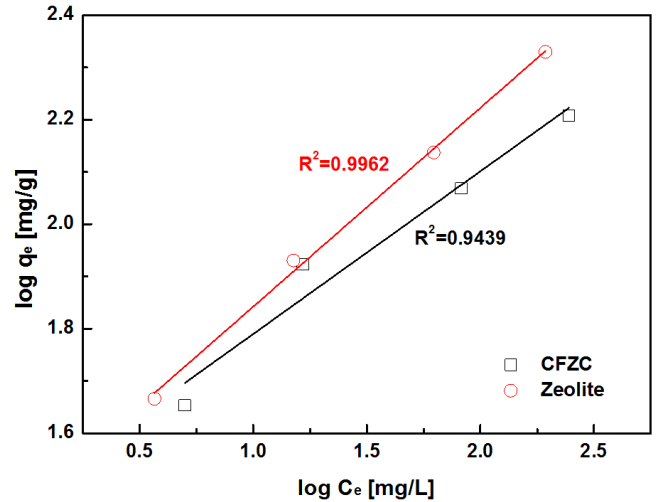
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \cdot b} \quad (2)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot b} \quad (3)$$

위 식의 q_e 는 흡착제에 흡착된 Cu(II)의 평형 흡착량(mg/g), C_e 는 Cu(II) 용액의 평형상태에서의 농도(mg/kg), Q_m 은 단층 흡착 용량(mg/g)이고, C_0 는 Cu(II) 초기 농도(mg/kg)이다. b 는 흡착제의 친화성에 관련된 Langmuir 상수(kg/mg)이며, b 가 클수록 흡착제의 흡착자리와 흡착질 사이의 친화력이 강하다. 식 (3)의 R_L 은 무차원 분리 계수(dimensionless separation factor)를 나타낸다.

한편 Freundlich의 흡착등온식은 흡착제의 표면이 불균일한 표면에 에너지를 갖는다고 가정한 식 (4)로 알려져 있다.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (4)$$

Figure 8. Freundlich isotherm of Cu²⁺ adsorption on zeolite and CFZC at 298 K.

위 식의 K_f (kg/g)는 흡착 강도, n 은 흡착 용량과 흡착제와 흡착질 사이의 결합 세기와 관련된 상수이다. Figures 7과 8은 각각 Langmuir 흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선을 나타낸 것이며, 회귀계산에 의해 구한 두 식의 상수 값들을 Table 1에 나타냈다.

두 식에 대한 적합성을 상관계수(R^2)로부터 비교해 본 결과, 제올라이트에 대한 Langmuir식의 값은 0.9685이고 Freundlich식은 0.9962으로, 제올라이트에 대한 Cu(II)의 흡착평형관계는 Freundlich 등온식이 더 적합함을 보였다. 따라서 제올라이트에 의한 Cu(II)의 흡착은 단일층 흡착이 아닌 제올라이트의 흡착 표면의 불균일한 에너지에 의해 선택적으로 흡착되는 것을 알 수 있다[22]. 반면에 CFZC에 대한 Langmuir식의 값은 0.9848이고 Freundlich식은 0.9439로 Langmuir 등온식이 더 적합했다. 이는 CFZC가 제올라이트의 표면에 성장한 Co-ferrite결정 코팅으로 흡착표면이 균일하게 형성되어 Langmuir 흡착 등온선에 더 부합하는 것으로 판단된다. 또한 이 결과는 흡착제의 표면에 국한되며 흡착질간의 상호작용은 무시할 수 있을 정도로 작다는 것을 나타낸다. 각각의 CFZC와 제올라이트의 Langmuir식에서 구한 R_L 값은 모두 0과 1 사이의 범위에 속하였고 이를 통해 CFZC는 구리 이온의 흡착에 적합함을 보였다. 또한, Freundlich식에서 구한 상수($1/n$) 값도 0.311, 0.380으로 알맞은 흡착공정범위인 0.1~0.5에 들어가기 때문에 CFZC에 의한 구리 이온의 흡착처리가 효과적임을 알 수 있다[23].

3.5. 흡착 속도론적 해석

본 연구에서는 CFZC에 대한 Cu(II)의 흡착반응을 식 (5)의 유사 1차 반응식(pseudo first order kinetics model)과 식 (6)의 유사 2차 반응식(pseudo second order kinetics model)에 적용하여 속도론적으로 살펴보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (6)$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 Cu(II)의 양

Table 2. Pseudo First Order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters for Different Temperatures

Temperature (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order kinetic model				Pseudo second order kinetic model			
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	error (%)	k_1 (1/h)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	error (%)	$k_2 \cdot 10^3$ (g/mgh)	r^2
298	83.654	48.85	41.60	0.121	0.8911	87.11	4.13	9.606	0.9864
303	85.737	50.56	41.03	0.108	0.8586	89.45	4.32	8.704	0.9826
308	87.821	47.80	45.57	0.106	0.9834	91.24	3.89	9.571	0.9861
313	87.981	40.81	53.62	0.100	0.9923	90.58	2.95	12.617	0.9903

Table 3. Thermodynamic Parameters Calculated with the Pseudo Second Order Rate Constant for Cu²⁺ Adsorption onto the CFZC

Temperature (K)	E_a (kJ/mol)	K_d	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol · K)
298	46.774	6.471	7.557	-4.626	40.859
303		6.685		-4.786	
308		7.264		-5.078	
313		7.403		-5.210	

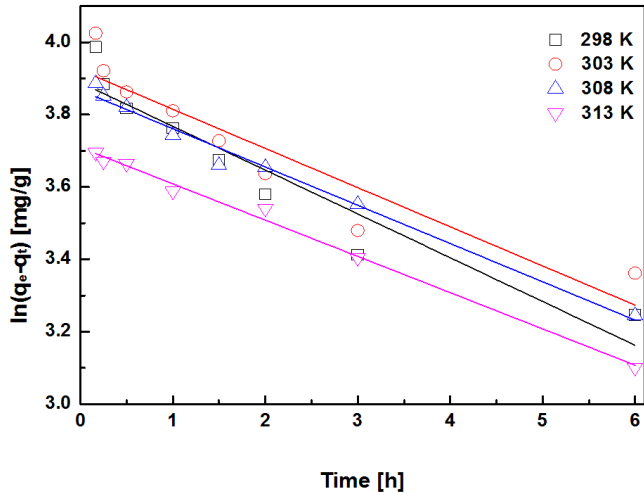


Figure 9. Pseudo first order kinetics plots for Cu²⁺ adsorption onto the CFZC at different temperatures.

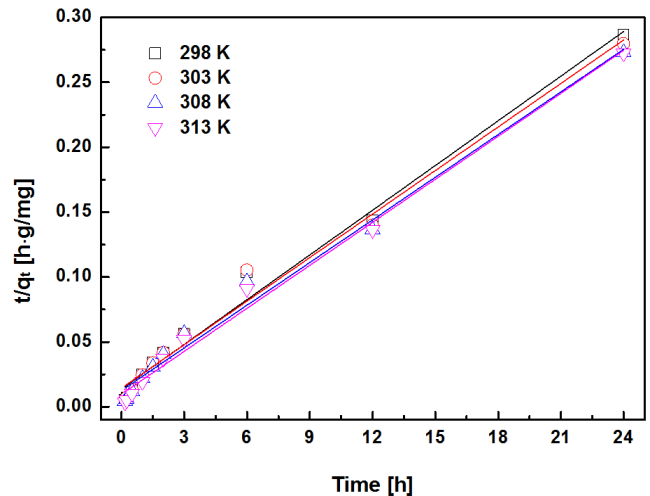


Figure 10. Pseudo second order kinetics plots for Cu²⁺ adsorption onto the CFZC at different temperatures.

(mg/g)이며, k_1 은 유사 1차 반응속도 상수(h^{-1}), k_2 는 유사 2차 반응 속도 상수($g/mg \cdot h$)이다. Cu(II)농도가 100 mg/L이며, 초기온도가 각각 298, 303, 308, 313 K일 때 흡착평형에 도달하는 24 h 동안의 흡착량 변화를 측정하여 얻은 흡착속도실험데이터를 식 (5)와 (6)에 적용한 결과는 Figures 9 및 10과 같다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 2에 나타냈다. 속도식의 상관계수 값(r^2)을 보면 유사 2차 반응은 0.983~0.992로 유사 1차 반응의 0.859~0.990보다 크다. 따라서 CFZC에 대한 Cu(II)의 흡착반응은 유사 2차 반응 속도식에 더 부합한다. 유사 2차 반응 속도 상수(k_2) 값은 온도가 높아질수록 증가하였다. 유사 2차 반응 속도식으로 구한 평형 흡착량($q_{e,cal}$) 값들을 실험 값($q_{e,exp}$)들과 비교해 보기 위해 식 (7)을 사용하여 오차율을 구하였다. Cu(II)의 용액의 온도가 298, 303, 308, 313 K일 때 오차율은 각각 4.13, 4.33, 3.89, 2.95%로 나타나 본 실험조건에서는 오차율 4% 이내로 잘 맞았다.

$$\text{오차율} = \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \quad (7)$$

3.6. 열역학적 해석

흡착반응의 열역학적 매개변수 값들은 반응이 자발적인지 평가하며 실제적인 공정에 지표로 사용되므로 중요하다. CFZC에 대한 Cu(II)의 흡착에 온도의 영향을 확인하고자 Cu(II)의 초기 농도를 100 mg/L로 고정된 상태에서 반응온도를 298, 303, 308, 313 K로 변화시키면서 시간대별 흡착량을 식 (6)의 유사 2차 반응 속도식에 적용해 Figure 11을 도출하였으며, 각 반응온도에서의 평형 흡착량과 속도 상수를 계산한 결과는 Table 3에 나타냈다. 흡착반응의 온도가 높아질수록 평형 흡착량과 속도 상수가 증가했다. 유사 2차 반응 속도 상수(k_2)는 Arrhenius 관계식 (8)에 의해 온도의 함수로 표현가능하며, 이 식으로 흡착 반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다.

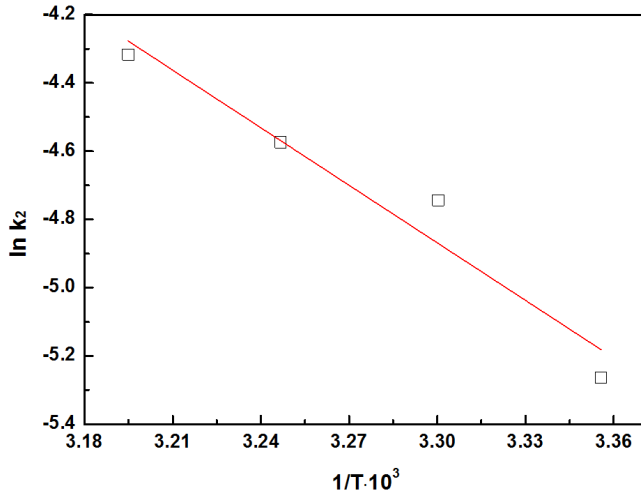


Figure 11. The Arrhenius plot for adsorption of Cu^{2+} onto the CFZC.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (8)$$

여기서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화 에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol·K), T는 흡착 조작의 온도(K)이다. Figure 11과 같이 $\ln k_2$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타내고, 직선의 기울기(E_a/R)로부터 활성화 에너지를 도출했다. 본 연구에서 CFZC에 대한 Cu(II)의 흡착반응의 활성화 에너지는 46.77 kJ/mol인 것으로 조사되었는데, 이는 물리흡착 영역의 활성화 에너지(5~40 kJ/mol)보다 큰 값으로, 낮은 화학흡착의 특성을 보인다[24].

흡착반응의 타당성을 평가하기 위해 표준자유에너지변화(ΔG^0), 엔탈피변화(ΔH^0) 및 엔트로피 변화(ΔS^0)의 열역학 인자를 구하였다. 본 연구에서는 흡착 공정의 분배계수(distribution coefficient, K_d)를 식 (9)로 계산하여 열역학적 매개변수들을 식 (10)~(11)로 도출하였고, 결과는 Figure 12와 Table 3에 나타냈다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

298, 303, 308, 313 K의 표준자유에너지변화는 온도가 높을수록 $-4.63 > -4.79 > -5.08 > -5.21$ kJ/mol 순으로 감소하였다. 이를 통해 CFZC에 의한 Cu(II)의 흡착은 온도가 높아지면 자발성의 경향이 더 커짐을 확인하였다. Van't Hoff가 제시한 식 (11)으로 구한 흡착반응의 표준 엔탈피 변화값이 7.557 kJ/mol으로 양의 값을 보였다. 여러 흡착제 관련 연구로부터 표준 엔탈피 변화값이 양의 값을 보일 때의 흡착 공정은 흡열 반응의 경향을 보인다는 결과가 있으나, 추가적인 연구가 필요하다[25]. 엔트로피 변화값이 양의 값(40.859 J/mol·K)으로 흡착제/수용액의 계면에서 무질서도가 증가함을 확인하였다. 이는 CFZC에서 Cu(II)의 흡착이 진행되는 동안 Cu(II)의 주위에 고정된 물 분자들이 용액 중으로 방출되는 현상으로 전체 흡착시스템의 무질서도가 증가한 것으로 판단되며[26] CFZC에 대한 Cu(II)의 친화력이 좋을 수 있다.

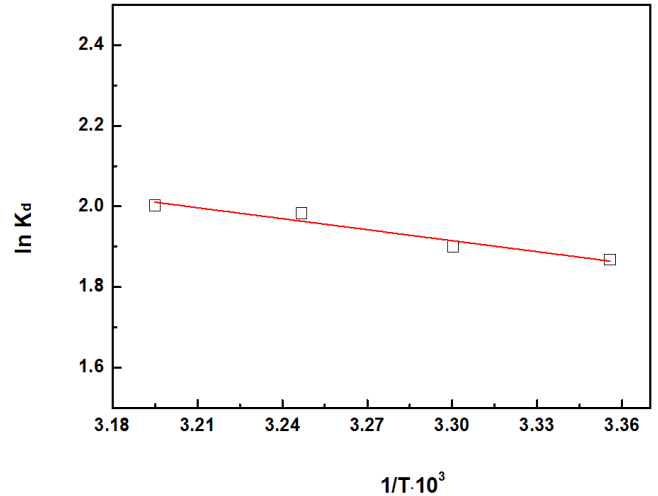


Figure 12. The van't Hoff plot for adsorption of Cu^{2+} onto the CFZC.

4. 결 론

본 연구에서는 제올라이트 표면에 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 나노입자를 합성한 자성흡착제를 제조하였고, 자성흡착제의 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트의 함량에 따른 자성 분리 특성을 확인한 결과 자성 분리 성능이 최적인 금속(Me = Co, Mn, Ni) 페라이트 코팅의 함량은 12%임을 확인하였다. 금속 중에 따른 자기적 특성을 실험한 결과로부터 Co-ferrite가 12% 코팅된 제올라이트(CFZC)가 5 emu/g으로 가장 높은 포화자화율을 보였다. 또한, CFZC로 Cu(II) 흡착실험을 수행한 결과, 흡착 평형에 도달하기 위한 시간이 24 h임을 알 수 있었다. 그리고 CFZC에 대한 Cu(II)의 흡착평형관계는 흡착 등온식을 적용하여 본 결과 Langmuir식이 Freundlich식 보다 잘 맞는 것으로 나타났다. R_L (무차원 분리 계수)가 0과 1 사이의 범위에 속해 흡착조작이 효과적으로 이루어질 수 있다. CFZC에 대한 Cu(II)의 흡착은 흡착온도변화에 대한 영향을 살펴본 결과, 흡착온도가 높아질수록 CFZC에 대한 평형 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 이 실험값들을 반응 속도식에 적용하여 본 결과, 유사 2차 반응 속도식이 유사 1차 반응 속도식보다 일치도가 높았고, 유사 1차 반응 속도식에 의해 계산한 평형 흡착량은 실험값과 오차율 4% 이내에서 잘 맞는 것으로 나타났다. 평가된 활성화 에너지값은 46.774 kJ/mol이며, 자유에너지 변화값(ΔG^0)은 $-4.63 \sim -5.21$ kJ/mol로서 Cu(II)의 흡착이 298~313 K 범위에서 자발적임을 나타내었다.

감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

References

1. J. K. Jung, Organics and heavy metals removal of electronic industrial wastewater in constructed wetland systems with oenanthe javanica, *J. Korean Soc. Environ. Technol.*, **14**, 249-255 (2013).
2. S. W. Kwon, B. W. Choi, W. M. Park, and K. S. Jun, Optimal conditions for copper recovery from IT wastewater using electro-

- chemical reduction, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **29**, 662-672 (2012).
3. J. W. Lim, S. Y. Park, and B. S. Choi, Characteristics of occupational lung cancer from 1999 to 2005, *Korean J. Occup. Environ. Med.*, **22**, 230-239 (2010).
 4. S. K. Gunatilake, Methods of removing heavy metals from industrial wastewater, *J. Multidiscip. Eng. Sci. Stud.*, **1**, 12-18 (2015).
 5. M. Bhagat, J. E. Burgess, A. Paula, C. G. Whiteley, and J. R. Duncan, Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilising biogenic sulphide, *Miner. Eng.*, **17**, 925-932 (2004).
 6. A. Stajic, A. Nastasovic, J. Stajic-Trosic, and J. Markovic, Novel membrane-supported hydrogel for removal of heavy metals, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 453-461 (2015).
 7. S. Lakard, C. Magnenet, M. A. Mokhter, M. Euvrard, C. C. Buron, and B. Lakard, Retention of Cu(II) and Ni(II) ions by filtration through polymer-modified membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **149**, 1-8 (2015).
 8. N. Hilal, M. Al-Abri, A. Moran, and H. Al-Hinai, Effects of heavy metals and polyelectrolytes in humic substance coagulation under saline conditions, *Desalination*, **220**, 85-95 (2008).
 9. Y. J. Liang, L. Y. Chai, X. B. Min, C. J. Tang, H. J. Zhang, Y. Ke, and X. D. Xie, Hydrothermal sulfidation and floatation treatment of heavy-metal-containing sludge for recovery and stabilization, *J. Hazard. Mater.*, **217-218**, 307-314 (2012).
 10. G. J. Rincon and E. J. L. Motta, Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro coagulation/flotation, *J. Environ. Manag.*, **144**, 42-50 (2014).
 11. M. Price, S. Adamovic, B. Dalmacija, L. Rajic, J. Trekovic, S. Rapajic, and M. B. Becelic-Tomin, The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution, *Process Saf. Environ. Prot.*, **94**, 262-273 (2015).
 12. J. Estelrich, E. Escribano, J. Queralt, and M. A. Busquets, Iron oxide nanoparticles for magnetically-guided and magnetically-responsive drug delivery, *Int. J. Mol. Sci.*, **16**, 8070-8101 (2015).
 13. S. C. Li, T. L. Zhang, R. Z. Tang, H. Qiu, C. Q. Wang, and Z. N. Zhou, Solvothermal synthesis and characterization of monodisperse superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *J. Magn. Mater.*, **379**, 226-231 (2015).
 14. J. Wojnarowicz, A. Opalinska, T. Chudoba, S. Gierlotka, R. Mukhovskiy, E. Pietrzykowska, K. Sobczak, and W. Lojkowski, Effect of water content in ethylene glycol solvent on the size of ZnO nanoparticles prepared using microwave solvothermal synthesis, *J. Nanomater.*, **2016**, 1-15 (2016).
 15. C. G. Anchieta, A. Cancelier, M. A. Mazutti, S. L. Jahn, R. C. Kuhn, A. Gündel, O. C. Filho, and E. L. Foletto, Effects of solvent diols on the synthesis of ZnFe₂O₄ particles and their use as heterogeneous photo-fenton catalysts, *Materials*, **7**, 6281-6290 (2014).
 16. B. H. Kim, N. Lee, H. Kim, K. An, Y. I. Park, Y. Choi, K. Shin, Y. Lee, S. G. Kwon, H. B. Na, J. G. Park, T. Y. Ahn, Y. W. Kim, W. K. Moon, S. H. Choi, and T. Hyeon, Large-scale synthesis of uniform and extremely small-sized iron oxide nanoparticles for high resolution T1 magnetic resonance imaging contrast agents, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12624-12631 (2011).
 17. M. Y. Joe, M. S. Kim, K. S. Kim, H. Y. Choi, S. M. Jun, K. K. Lim, D. Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, J. I. Lee, and J. Y. Lim, Effects of precursor concentrations on structural and optical properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal method, *Appl. Sci. Conver. Technol.*, **19**, 236-241 (2010).
 18. M. Xiao, X. J. Hu, Y. Gong, D. Gao, P. Zhang, Q. X. Liu, Y. Liu, and M. C. Wang, Solid transformation synthesis of zeolites from fly ash, *RSC Adv.*, **5**, 100743-100749 (2015).
 19. X. H. Li, C. L. Xu, X. H. Han, L. Qiao, T. Wang, and F. S. Li, Synthesis and magnetic properties of nearly monodisperse CoFe₂O₄ nanoparticles through a simple hydrothermal condition, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1039-1044 (2010).
 20. K. Vamvakidis, D. Sakellari, M. Angelakeris, and C. D. Samara, Size and compositionally controlled manganese ferrite nanoparticles with enhanced magnetization, *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1-11 (2013).
 21. R. Kesavamoorthi, A. N. Vigneshwaran, V. Sanyal, and C. R. Raja, Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel auto combustion method, *J. Chem. Pharm. Sci.*, **9**, 160-162 (2016).
 22. I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
 23. B. Samiey and A. Toosi, Kinetics and thermodynamics adsorption of congo red on cellulose, *Cent. Eur. J. Chem.*, **8**, 906-912 (2010).
 24. H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, and W. Verstraete, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, **53**, 655-665 (2003).
 25. S. Chegrouche, A. Mellah, and M. Barkat, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, **235**, 306-318 (2009).
 26. M. T. Sulak, E. Demirbas, and M. Kobya, Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresour. Technol.*, **98**, 2590-2598 (2007).