

혼합 흡착-연속추출법을 이용한 점토 차수재의 아연(Zn)흡착 시 온도 영향에 관한 연구(I)

Effect of Temperature on Adsorption of Zinc(II) onto Natural Clay by Combined Adsorption-sequential Extraction Analysis

도 남 영*¹ Dho, Nam-Young

이 승 래*² Lee, Seung-Rae

Abstract

Even though the temperature effect has been regarded as having secondary influence on the adsorption of heavy metal in the natural clay, some researchers recently reported that temperature has considerable influence on the adsorption of heavy metal. This study conducted a combined adsorption-sequential extraction analysis(CASA) to investigate the adsorption behavior of zinc by each component of the soil in the natural clay. As a result, it was found out that in low concentrations(below 50mg/L), the adsorption is mostly in the carbonate-occluded phase, with the increase in temperature. In high concentrations(above 50mg/L), the adsorption is mostly in the exchangeable phase, with the carbonate-occluded adsorption increased by 20% with the temperature increase from 15 °C to 55 °C. As a conclusion, it can be said that the adsorption of zinc in the natural clay is endothermic reaction except the adsorption of exchangeable phase. As temperature increases, the adsorption is transferred from exchangeable to carbonate-occluded phase. The reaction of exchangeable phase was independent of temperature.

요 지

자연점토지반에서의 중금속 흡착시 온도변화에 따른 영향은 지금까지 2차적인 것으로 간주되었다. 그러나 최근 몇몇 연구자들에 의하면 온도변화가 중금속 흡착 거동에 큰 영향을 미친다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 자연점토 지반에 대한 중금속 아연(Zn) 흡착시 온도변화에 따른 흡의 각 구성성분별 흡착거동을 살펴보기 위해 혼합 흡착-연속추출법(combined adsorption-sequential extraction analysis, CASA)을 사용하였다. 실험결과 중금속 아연의 농도가 저농도(50mg/L 미만)일 경우 자연지반에서의 분배양상은 주로 탄산염 형태로 존재하고, 또한 온도의 증가에 따라 탄산염 형태의 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 고농도(50mg/L 이상)의 경우 분배양상은 주로 이온교환형태로 존재한다는 것을 알 수 있다. 그러나 고농도에서의 이러한 분배형태는 온도의 증가에 따라 탄산염형태의 흡착량이 약20%정도 증가하는 결과를 얻었다. 결론적으로 중금속 아연의 자연점토지반의 각 구성성분 별 흡착거동은 이온교환 형태를 제외하고 온도증가에 따라 증가하는 흡열반응($\Delta H^0 > 0$)인 것으로 나타났고, 또한 고농도에서의 분배형태는 이온교환 형태에서 탄산염 형태로 변화되는 것을 알 수 있다. 그리고 이온교환 형태의 경우 온도변화에 따라 독립적인 거동을 보였다.

Keywords : Zinc, Adsorption, Combined adsorption-sequential extraction analysis(CASA), Temperature

*1 정희원, 한국과학기술원 토목공학과 박사과정

*2 정희원, 한국과학기술원 토목공학과 부교수

1. 서론

일반적으로 도시 쓰레기와 하수 슬러지, 광산폐기물(mining waste) 및 기타 산업 폐기물(industrial waste)에서 발견되는 중금속 오염물질 중에서 납(Pb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 아연(Zn), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 수은(Hg)들은 인체에 미치는 영향이 큰 오염물질로 알려져 있고 발견되는 농도도 적게는 0~100ppm에서 많게는 100~10000ppm 정도까지 다양하게 나타난다(Yong, 1993; Yong, 1992). 이러한 중금속 오염물질들은 흙에 축적되거나 식물에 의해 흡수 또는 지하수를 오염시킬 가능성이 있기 때문에 이들 중금속의 매립지 점토 차수재를 통한 이동을 예측하는 것은 매우 중요하다.

매립지 차수재의 경우 투수계수가 10^{-7} cm/s 이하로 매우 작기 때문에 대수층을 통해 이동되는 오염물질의 주요 이동 메커니즘인 이류(advection)보다는 매립지 내부의 오염물질 농도와 외부 농도의 차에 의한 확산(diffusion)과 차수재 재료와 오염물질간의 반응에 의한 지연현상(retardation)에 의해 크게 영향받는 것으로 알려져 있다(Lo, 1996; Shackelford, 1993; Rowe와 Booker, 1985; Freeze와 Cherry, 1979). 기존 연구자들의 연구에서는 이들 중금속의 초기농도, 용액의 pH변화, 흡착제(adsorbent)의 성질(nature), 경쟁이온 및 리간드(ligand)의 존재가 중금속 흡착에 미치는 영향들에 대한 연구가 주로 이루어 졌다(Yong, 1993, 1992, 1990; Basta, 1992; Johnson, 1990). Fig. 1은 Tokyo Port 매립지에서 1985년부터 88년까지 약 4년에 걸쳐 매립지 내부 온도변화를 관찰한 결과이다. 매립이 시작되면서 매립지 내부의 온도가 상승하기 시작해서 최

고 70℃까지 상승한 후 감소하였는데 매립지 바닥의 온도는 4년 동안 약 40~50℃를 유지하는 것으로 조사되었다(Matsumoto, 1987).

따라서 온도변화가 50℃ 이상의 변화를 보이는 환경 하에서 중금속 오염물질의 이동을 평가하기 위해서는 온도변화가 중요한 환경적인 변수로 고려해야함에도 불구하고 지금까지 2차적인 것으로 간주되었다. 하지만 몇몇 연구자들의 연구결과에 의하면 중금속의 산화광물(oxide mineral)이나 순수한 광물(pure mineral)에 의한 흡착실험에서 온도변화에 따른 영향은 비교적 크게 나타나는 것을 알 수 있다(Rodda 등, 1993; Johnson, 1990). 그러나 산화광물이나 순수한 광물질에 대한 온도변화에 따른 중금속 흡착특성 결과는 매립지 차수재와 같이 여러 광물질들이 혼합되어 있는 자연점토 지반에 그대로 적용하기는 다소 무리가 있다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 중금속 아연과 자연점토 지반의 각 구성성분(constituent) 즉,

- 1) 이온교환형태(exchangeable phase),
- 2) 탄산염형태(carbonate occluded phase),
- 3) 망간산화물형태(Mn - Oxide occluded phase),
- 4) 유기물 형태(organically bounded phase), 그리고
- 5) 철산화물 형태(Fe - Oxide occluded phase)에 대한 흡착 메커니즘에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 흡착실험과 연속추출방법을 결합한 혼합 흡착-연속추출법(combined adsorption - sequential extraction analysis, CASA)을 사용하였다.

2. 이론적 고찰

2.1 흡착 평형상수에 미치는 온도의 영향

일반적으로 오염물의 흡착제(adsorbent)에 대한 흡착 특성을 나타내는데 이용되는 모델로는 선형흡착모델, Langmuir 흡착 모델, Freundlich 흡착 모델 등이 있다. 본 연구에서는 이들 모델 중에서 이론적인 고찰이 가능한 Langmuir 모델의 흡착 평형상수에 대한 온도의 영향을 고찰해보고자 한다.

Stumm과 Morgan(1996)에 의하면 흡착제(adsorbent)와 흡착제(adsorbate) 간의 반응은 식 (1)와 같이 표현된다.

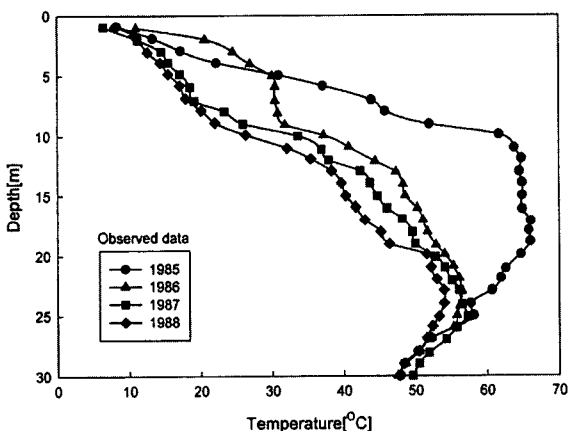


Fig. 1. Temperature distribution in Tokyo Port landfill(Matsumoto, 1987)

여기서, S = surface site of adsorbent
 A = adsorbate in solution
 SA = adsorbate on surface sites

식 (1)에 mass law를 적용하면 흡착평형상수 (K_{ads})는 식 (2)과 같이 표현된다.

$$\frac{[SA]}{[S][A]} = K_{ads} \quad (2)$$

또한 최대 흡착가능 표면 농도(maximum concentration of surface site, S_T)는 식 (3)과 같이 표현되고,

$$[S_T] = [S] + [SA] \quad (3)$$

식 (2)와 (3)으로부터 흡착제(adsorbate)로 채워진 표면 농도(surface concentration)는 식 (4)와 같이 표현된다.

$$[SA] = [S_T] \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \quad (4)$$

여기서 흡착제로 채워진 표면농도와 최대 흡착가능 표면농도를 각각 다음 식 (5)과 (6)로 표현할 경우 식 (4)는 식 (7)로 표현될 수 있다.

$$\Gamma = [SA] / \text{mass adsorbent} \quad (5)$$

$$\Gamma_{\max} = [S_T] / \text{mass adsorbent} \quad (6)$$

$$[\Gamma] = [\Gamma_{\max}] \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \quad (7)$$

여기서 $[\Gamma]$ 를 흡착제에서의 평형농도 q_e (mg/g)로, $[\Gamma_{\max}]$ 를 흡착제 표면을 단일 층으로 덮었을 경우의 최대 흡착용량 Q^0 (mg/g)로 그리고 $[A]$ 를 흡착평형이 이루어진 후의 용액의 평형농도 C_e (mg/L)로 놓았을 경우 식 (7)은 식 (8)과 같이 일반적으로 표현되는 Langmuir 흡착 모델로 표현될 수 있다.

$$q_e = \frac{Q^0 K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad (8)$$

식 (8)에서 온도변화에 따른 흡착평형상수 (K_{ads})는 식

(9)과 같이 van't Hoff식으로 표현된다(Stumm과 Morgan, 1996; Johnson, 1990).

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (9)$$

여기서, ΔH^0 = standard enthalpy change for the reaction

K_{ads} = equilibrium constant for the reaction

R = universal gas constant

T = Temperature

여기서 반응에 대한 표준 엔탈피 (ΔH^0)가 온도에 독립적이라고 가정할 경우 식 (9)은 식 (10)으로 표현될 수 있다.

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{constant} \quad (10)$$

그리고 열역학적 상태함수들의 관계로부터 식 (10)은 식 (11)과 (12)와 같이 표현된다(Angove 등, 1998).

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{ads} \quad (12)$$

여기서, 흡착 엔탈피 (ΔH^0)는 흡착반응에 대한 반응열을 나타내고, 흡착반응에 따른 계 전체의 무질서도는 반응 엔트로피 (ΔS^0)로 표현되며, ΔG^0 는 표준 깁스 자유에너지를 나타낸다.

2.2 중금속 흡착에 미치는 온도의 영향

Johnson(1990)은 10~70°C 범위의 온도에서 카드뮴(Cd)을 대상으로 goethite($\alpha\text{-FeOOH}$)에 의한 흡착실험을 통해 온도의 변화가 흡착평형에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 이로부터 카드뮴의 goethite에 의한 흡착반응은 흡열반응(endothermic reaction, $\Delta H^0 > 0$)으로 온도의 증가에 따라 카드뮴의 흡착량이 증가함을 보고하였다.

Bereket 등(1997)은 온도변화에 따른 벤토나이트에 대한 납(Pb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 그리고 아연(Zn)의 흡착관계를 연구하였다. 그의 연구에 의하면 20, 35, 50°C 온

도변화에 따른 대상 중금속의 최대 흡착은 20°C에서 관찰되었다. 따라서 온도 증가에 따른 흡착 반응은 발열반응(exothermic reaction, $\Delta H^0 < 0$)인 것으로 보고하고 있다. 그리고 평형에 도달되는 속도는 $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ 순으로 나타났고, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} 의 경우 Langmuir 흡착 모델, Zn^{2+} 의 경우 Freundlich 흡착 모델이 온도에 따른 흡착경향을 가장 잘 묘사하는 것으로 보고하였다.

Kuo 등(1979)은 두 종류의 알칼리 흙(Mormon clay loam, Willows clay)에 대한 아연(Zn)의 흡착실험을 통해 아연의 흡착반응은 흡열반응(endothermic reaction)임을 밝혔다. 이러한 흡열반응의 원인은 수화된 아연(Zn) 분자에 붙어있던 물분자의 dehydration에 의한 높은 흡착 엔탈피 때문인 것으로 보고하고 있다(Jurinak와 Bauer, 1956). 그리고 흡착에 대한 활성화에너지는 Mormon clay loam과 Willows clay에서 각각 43.1과 31.4 kcal/mol인 것으로 보고하였다. 이러한 높은 활성화에너지로부터 아연(Zn)의 알칼리 흙에 대한 반응은 정전기적인 인력에 의한 것이 아니라 화학적인 결합에 의한 것으로 보고하였다.

Jurinak과 Bauer(1956)의 연구에 의하면 Calcite($CaCO_3$)에 의한 아연(Zn) 흡착은 온도의 상승에 따라 흡착량이 감소하는 발열반응(exothermic reaction)인 것으로 보고하였고, dolomite($CaMg(CO_3)_2$)와 calcium magnesite($MgCO_3$)에 대한 흡착반응은 온도의 상승에 따라 흡착량이 증가하는 흡열반응(endothermic reaction)으로 보고하였다. Barrow(1986)는 아연(Zn)의 흡착은 무기요소(inorganic component)와의 반응에 크게 좌우되고, 구리(Cu)의 경우 유기물질(organic matter)과의 반응에 의해 좌우됨을 밝혔다. 또한 온도의 증가는 아연(Zn)의 흡착을 증가시키고, 흡입자 내부로의 확산(diffusive penetration)속도를 증가시키는 것으로 보고하였다.

이상의 결과를 정리하면 흡착제(adsorbent)가 동형치환(isomorphous substitution)에 의한 영구적인 음이온을 가지고 있는 벤토나이트일 경우 주로 중금속의 온도에 따

른 흡착반응은 발열반응으로 그리고 pH 의존적인(pH dependent) 음이온을 많이 가지고 있는 산화광물일 경우의 흡착반응은 주로 흡열반응인 것으로 나타났다(Bereket, 1997; Johnson, 1990). 하지만 지금까지의 연구는 주로 순수한 광물에 대한 중금속 흡착에 미치는 온도의 영향만을 고려하였다. 따라서 매립지와 같이 높은 온도를 갖는 오염원으로부터 외부환경으로 누출될 가능성이 있는 중금속의 흡착특성을 예측하는데 있어서는 온도와 각 흙의 구성 성분별 흡착관계를 이해하는 것이 매우 중요하다.

2.3 혼합 흡착 - 연속추출방법(combined adsorption-sequential extraction analysis, CASA)

흙의 흡착특성은 지금까지 용액의 초기농도와 평형농도의 차만을 가지고 그 시료의 흡착특성을 판단하는 bulk adsorption sample이나 순수한 광물(pure mineral) 또는 유기물질(organic compound)에 대해 많은 연구가 이루어졌다. 하지만 이러한 bulk adsorption sample로부터 얻을 수 있는 정보는 중금속들의 다양한 각 흙의 구성성분에 대한 분배(partitioning) 형태에 관한 정보를 얻을 수 없기 때문에 상당히 제한적이다. 또한 단일 형태 즉, 순수한 광물에 대한 흡착실험의 정보 또한 매우 제한적일 수밖에 없다. 왜냐하면 각 흙의 구성성분간의 상호작용에 대한 어떠한 정보도 얻을 수 없기 때문이다(Salim 등, 1996). 따라서 연속추출법과 흡착실험을 결합한 혼합 흡착-연속추출방법(CASA)을 이용할 경우 종전의 흡착실험에서 얻을 수 있는 bulk adsorption sample에 대한 흡착량 뿐만 아니라, 중금속이 자연지반의 각 구성성분에 흡착되는 정보도 얻을 수 있는 장점이 있다(Salim 등, 1996; Salim, 1994; Yong, 1993).

연속추출방법에서는 중금속이 흙에서 보유(retain) 되는 형태를

1) 이온교환형태(exchangeable phase)

Table 1. Classification of metals in association with dusts, sediments, and soils (Harrison 등, 1981)

| Classification | Form of association | Extraction technique |
|-------------------|---|--------------------------------------|
| Soluble | metal precipitation; pore water | release to pure water or river water |
| Exchangeable | specifically adsorbed; ion exchangeable | exchange with excess cations |
| Carbonate phase | precipitation or co-precipitation | release by mild acid |
| Fe-Mn oxide phase | specifically adsorbed, co-precipitation | reduction |
| Organic phase | complexed; adsorbed | oxidation |
| Residual | In mineral lattices | digestion with strong acids |

- 2) 탄산염형태(carbonate occluded phase)
- 3) 망간 산화물 형태(Mn - Oxide occluded phase)
- 4) 유기물 형태(organically bounded phase)
- 5) 철 산화물 형태(Fe - Oxide occluded phase)로 나눈다(Table 1. 참조).

하지만 이러한 연속추출방법에 있어서의 한계는

- 1) 시료처리가 어렵다,
- 2) 많은 시간이 소요된다,
- 3) 각 단계에서 중복되어 추출되거나 금속의 재 분포가 일어날 수 있다,
- 4) 분석기기의 정확도, 정밀도 및 작동범위에 영향을 받는다,
- 5) 각 단계의 추출용액이 모든 원소에 적합하지 못하다는 단점이 있다(정, 1994).

3. 실험재료 및 방법

본 연구의 실험은 목포지역 점토를 채취하여 중금속 아연(Zn)에 대한 흡착실험을 15, 25, 45 55°C 각각의 온도에서 수행하였다. 흡착실험이 종료된 후 아연으로 오염된 점토시료를 연속추출법(sequential extraction method)을 이용하여 각 흡의 구성성분 별 흡착량의 변화와 온도와의 관계를 살펴보았다.

3.1 실험재료

3.1.1 흡시료

실험에 사용된 시료는 목포지역에서 채취한 점토를 사

Table 2. Physical and chemical properties of clay used in this study

| | |
|---|--|
| #200 passing % | 99.8% |
| specific gravity | 2.68 |
| Liquid limit | 54 |
| Plastic limit | 26 |
| Plastic index | 28 |
| permeability(cm/s) | $2.1 \times 10^{-7} \sim 4.8 \times 10^{-9}$ |
| Soil pH (1: 5 soil:water) | 8.5 |
| Cation Exchange Capacity (CEC, meq 100g ⁻¹) | 18.7 |
| Organic carbon content(% by weight) | 0.8 |
| Soil buffer capacity(mmolH ⁺ kg ⁻¹ pH ⁻¹) | 62.5 |
| Mineral composition | Quartz: 52.2% Albite: 18.6% Illite: 17.9% Chlorite: 6.1% Kaolin: 2.2% Microcline: 1.8% Tremolite: 1.3% |

용하였다. 채취한 시료를 공기 중에서 말린 후 고무망치로 파쇄하여 #40체를 통과한 시료를 사용하여 흡착실험을 수행하였다. 실험에 사용된 흡시료에 대한 물리화학적 특성은 Table 2에 나타내었다.

시료의 pH는 #10체 통과 시료 5g에 증류수 25mL을 넣고(1:5법) 격렬하게 흔들어서 약 1시간 방치 후 측정하였다(ASTM D4972 - 95a). 비중, 액소성한계, #200체 통과율 실험은 각각 ASTM D854 - 92, D4318 - 95a, 그리고 D1140 - 92방법으로 측정하였다. 투수계수의 측정은 압밀 실험을 통해 얻은 압밀계수를 이용하여 계산에 의해 구해진 값이다. 흙의 완충능력(soil buffer capacity)측정은 50mL 용량의 원심분리용 폴리프로필렌 튜브에 10g의 흡시료와 25mL의 증류수를 혼합한 후 0, 0.5, 1, 1.5..., 16mL의 0.1M HCl을 넣고 상온에서 24시간 흔들어 준 후 각각의 pH를 측정하는 방법으로 수행되었다(Rowell, 1994; Yong, 1990).

흙의 완충능력은 pH 변화에 저항하는 흙의 능력을 나타내는 것으로 완충능력이 클수록 상대적으로 작은 흙에 비해 많은 양의 산(acid)이 유입될 경우 간극수의 pH를 침전 메커니즘이 작용하지 않는 낮은 pH로 떨어지는 것을 막아 주고, 따라서 많은 양의 산과 같이 유입되는 중금속오염물의 지반 내 유동을 막아줄 수 있다(Yong, 1990; Yong 등, 1992). 유기탄소량과 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 각각 Walkely Black법과 Ammonium acetate법으로 측정하였다. 광물조성(mineralogical composition)은 #200체 통과시료를 $2\theta = 3 \sim 65^\circ$ 범위에서 X - ray diffraction 분석을 통해 측정되었다.

3.1.2 중금속 용액의 준비

중금속 용액의 제조는 고체 아연(Zn) 1g을 10mL의 질산(70%)과 10mL의 증류수에 녹여 1000mg/L의 용액을 만든 후 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500mg/L로 희석하여 사용하였다.

3.1.3 추출용매의 준비

각 단계에서 사용된 시약의 제조방법은 다음과 같다.

1. 이온교환 형태(exchangeable phase) - 1M MgCl₂(pH=7): 203.31g의 MgCl₂ · 6H₂O를 1000ml 플라스크에 넣고 증류수 800ml를 첨가하여, NH₄OH 또는 HOAc로 pH를 7로 조절한 후 증류수로 1000ml를 만든다.
2. 탄산염형태(carbonate occluded phase) - 1M NaOAc(pH=5): 136.08g의 NaOAc · 3H₂O를 1000ml

플라스크에 넣고 증류수를 800ml를 첨가하여 NH₄OH 또는 HOAc로 pH5로 조절한 후 증류수로 1000ml를 만든다.

3. 망간 산화물 형태(Mn - Oxide occluded phase) - 0.1M NH₂OH · HCl + 0.01M HNO₃ : 6.949g의 NH₂OH · HCl를 1000ml 플라스크에 넣고 0.64mL(70% 질산을 기준)의 질산 첨가 후 증류수로 1000mL을 만든다.
4. 유기물 형태(organically bounded phase) - 0.1M K₄P₂O₇ : 33.7g의 K₄P₂O₇를 1000mL 플라스크에 넣고 증류수로 1000mL을 만든다.
5. 철 산화물 형태(Fe - oxide occluded phase) - 1M NH₂OH · HCl + 25%(v/v)HOAc : 69.49g NH₂OH · HCl을 1000mL 플라스크에 넣고 252.5mL의 HOAc를 넣은 후 증류수로 1000mL을 만든다.

3.2 실험방법

3.2.1 흡착실험 방법

본 연구에서는 중금속 아연의 온도변화에 따른 흡착실험을 수행하였다. 실험은 15, 25, 45, 55 °C에서 수행하였다. 각 온도에 대하여 초기 pH를 4로 맞추고 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500mg/L의 아연 용액 40mL을 공기 건조시킨 점토시료 1g이 들어있는 원심분리용 50mL 용량의 폴리프로필렌(polypropylene) 튜브에 주입한다. 이때 흡 시료, 중금속 용액, 그리고 사용되는 모든 용기를 실험하고자 하는 각각의 온도에 적응시키기 위해 약 24시간 정도 온도가 맞추어진 shaking incubator에 넣어 둔 후 사용하였다. 흡 시료는 3개의 동일 중량 시료를 준비하였고 실제 투입해준 용액의 농도를 측정하기 위해 흡 시료를 넣지 않은 blank를 각 농도 별로 2개씩 실험하였다. 예비실험 결과 흡착평형에 도달되는 시간 다시 말해서 임의 시간에 용액중의 농도와 그 시간으로부터 24시간 이후 농도 변화율이 5% 이내에 드는 시간은 48시간으로 결정되었다(Roy 등, 1991).

3.2.2 연속추출방법

48시간 흡착실험을 수행한 시료는 3000rpm에서 5분간 원심분리 후 상등액을 조심스럽게 분석용 폴리프로필렌 튜브에 따르고 다음 단계의 추출을 위해 8mL의 증류수를 넣고 약 1~2분 정도 손으로 흔들어서 3000rpm에서 15분간 원심분리한 후 세척수를 버린다. 이러한 세척 과정은 이후 각 단계별 추출과정 사이에서 매번 반복적으로 수행되었다. 사용되는 세척수의 양은 세척수의 양을 많이 했을

경우 흡 시료로부터 녹아 나오는 고형물 특히 유기물질(organic matter)을 최소화시키기 위해 가능한 적은 양을 사용한다(Tessier 등, 1979).

각 단계별 연속추출방법은 다음과 같다(Salim 등, 1996)

1. 이온교환 형태(exchangeable phase) - 20mL의 1M MgCl₂(pH=7)를 세척된 시료에 넣고 상온(20°C)에서 1시간 흔들어 준다. 3000rpm에서 5분간 추출용액과 시료를 분리시킨 후 분석용 폴리프로필렌 튜브에 상등액을 따른다. 다음 단계 추출을 위해 위에서 언급한 세척방법으로 세척한다.
2. 탄산염형태(carbonate occluded phase) - 20mL의 1M NaOAc(pH=5)를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 5시간 흔들어 준다.
3. 망간 산화물 형태(Mn - Oxide occluded phase) - 20mL의 0.1M NH₂OH · HCl + 0.01M HNO₃를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 30분간 흔들어 준다.
4. 유기물 형태(organically bounded phase) - 20mL의 0.1M K₄P₂O₇를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 24시간 흔들어 준다.
5. 철 산화물 형태(Fe-oxide occluded phase) - 20mL의 1M NH₂OH · HCl + 25%(v/v)HOAc를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 4시간 흔들어 준다.

3.2.3 분석방법

흡착실험과 연속추출방법에서 원심분리기로 분리된 용액은 원자흡수분광법(atomic absorption spectrophotometer)을 이용하여 분석하였다. 분석 시 기기의 흡광도가 1을 넘지 않는 범위에서 표준용액을 만들어 사용하였고 측정되는 모든 용액의 농도 범위도 표준용액의 농도 범위 안에서 결정될 수 있도록 희석하여 사용하였다.

4. 결과 및 분석

Fig. 2는 아연에 대한 흡착실험을 수행하지 않은 오염되지 않은 목포지역 점토시료에 대한 연속추출 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 오염되지 않은 흡 시료에서의 아연의 분포 형태는 Fe - oxide occluded > carbonate occluded > Mn - oxide occluded > organically bounded 순으로 나타났다. 이러한 결과는 다른 연구자들의 하천 퇴적물(Tessier 등, 1979), 도로주변의 흙(Harrison 등, 1981), 그리고 광산 주변의 흙(정, 1994)에 대한 중금속 분포 사례연

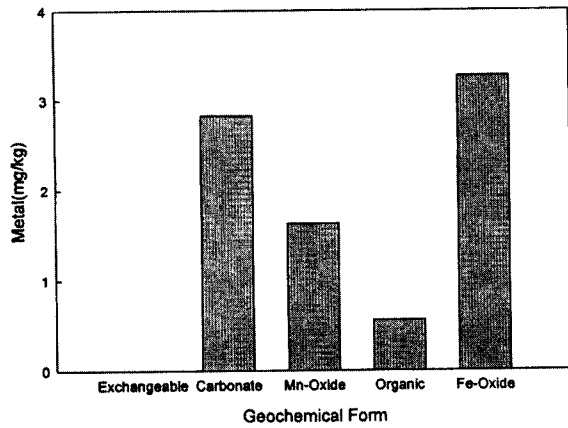


Fig. 2. Metal background partitioning for Mokpo clay

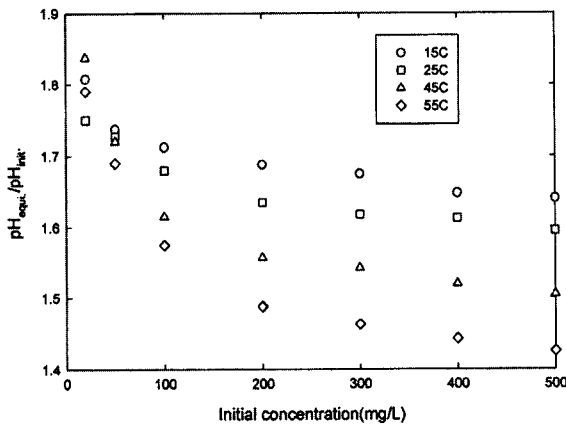


Fig. 3. Variation of equilibrium pH at four temperatures

구에서 아연의 경우 주로 철·망간 산화물(Fe·Mn-oxide occluded) 형태와 탄산염(carbonate occluded) 형태 그리고 잔류물(residual) 형태로 분포되어 있다고 보고한 결과와 일치하는 결과이다. 그리고 오염되지 않은 흡시료에 대한 중금속 분포의 경우 흡의 특성보다는 중금속의 특성에 따라 흡에서의 분포형태가 결정된다는 것을 알 수 있다 (Salim, 1996).

Table 3. Langmuir model parameters for the adsorption of Zn

| | 15°C | | | 25°C | | | 45°C | | | 55°C | | |
|-----------------|-----------|--------|--------|-----------|-------|--------|-----------|-------|--------|-----------|-------|--------|
| | K_{ads} | Q^0 | R^2 | K_{ads} | Q^0 | R^2 | K_{ads} | Q^0 | R^2 | K_{ads} | Q^0 | R^2 |
| Exchangeable | 0.03 | 2.836 | 0.9952 | 0.029 | 2.70 | 0.9921 | 0.028 | 2.637 | 0.9896 | 0.0274 | 2.5 | 0.9908 |
| Carbonate | 0.102 | 0.808 | 0.9994 | 0.12 | 1.09 | 0.997 | 0.2 | 1.59 | 0.9994 | 0.22 | 1.865 | 0.9993 |
| Mn-Oxide | 0.213 | 0.0694 | 0.9997 | 0.242 | 0.124 | 0.9992 | 0.372 | 0.131 | 0.9998 | 0.423 | 0.175 | 0.9981 |
| Organic | 0.197 | 0.034 | 0.9987 | 0.239 | 0.055 | 0.9975 | 0.363 | 0.112 | 0.9998 | 0.362 | 0.111 | 0.9985 |
| Fe-Oxide | 0.291 | 0.019 | 0.9998 | 0.317 | 0.031 | 0.9989 | 0.632 | 0.055 | 0.9999 | 0.818 | 0.074 | 0.9999 |
| Each phase sum | 0.051 | 3.74 | 0.9972 | 0.062 | 3.98 | 0.9949 | 0.08 | 4.5 | 0.9957 | 0.085 | 4.7 | 0.9964 |
| bulk adsorption | 0.046 | 3.9 | 0.9958 | 0.064 | 4.239 | 0.9971 | 0.0904 | 4.424 | 0.9982 | 0.1 | 4.721 | 0.9979 |

Fig. 3은 각 온도와 농도별 초기 pH(pH_{ini})와 흡착평형 후의 pH(pH_{equi}) 비를 나타낸 것이다. 고농도로 갈수록 그리고 온도가 증가할수록 pH 비(pH_{equi}/pH_{ini})의 감소하는 경향이 급격히 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 이온교환형태(exchangeable phase)와 철·망간 산화물 형태(Fe·Mn-oxide occluded phase)에 대한 흡착량 증가로 인해 방출된 양이온의 수화(hydrolysis)와 수소이온(H^+)에 의한 pH 감소로 판단되어 진다.

4.1 혼합 흡착-연속추출법(combined adsorption-sequential extraction analysis, CASA) 결과

일반적으로 오염물의 흡착제에 대한 흡착특성을 나타내는데 이용되는 모델로는 선형흡착모델, Langmuir 흡착 모델 그리고 Freundlich 흡착 모델이 있다.

선형흡착모델: $q_e = K_L C_e$

Langmuir 흡착모델: $q_e = \frac{Q^0 K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e}$

Freundlich 흡착모델: $q_e = K_F C_e^{1/n}$

여기서, q_e = solid phase concentration at equilibrium(mg/g)

C_e = solution phase concentration at equilibrium(mg/L)

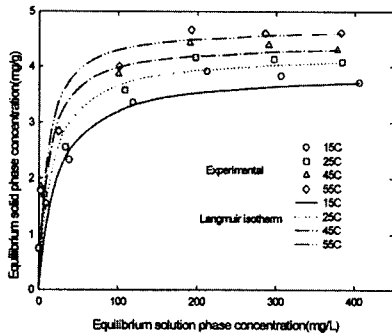
Q^0 = adsorbed solute concentration on the sorbent corresponding to complete monolayer coverage

K_{ads}, K_L, n, K_F = constant

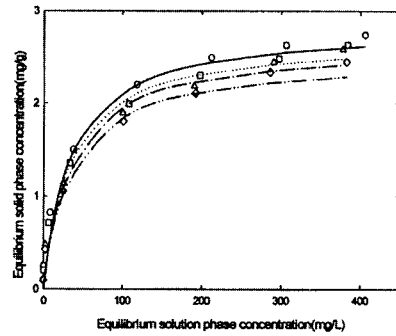
Table 3과 4는 각각 흡착실험과 연속추출법을 통해 얻은 bulk sorption sample과 흡의 각 구성성분에 대한 흡착실험

Table 4. Freundlich model parameters for the adsorption of Zn

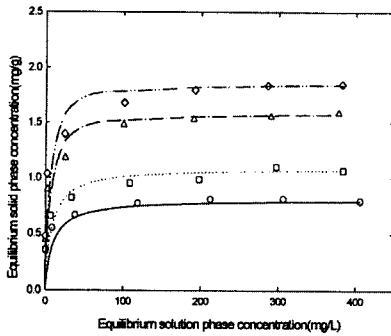
| | 15°C | | | 25°C | | | 45°C | | | 55°C | | |
|-----------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | K_f | $1/n$ | R^2 | K_f | $1/n$ | R^2 | K_f | $1/n$ | R^2 | K_f | $1/n$ | R^2 |
| Exchangeable | 0.364 | 0.3569 | 0.9885 | 0.36 | 0.35 | 0.9936 | 0.297 | 0.383 | 0.9918 | 0.248 | 0.409 | 0.9847 |
| Carbonate | 0.41 | 0.1214 | 0.979 | 0.47 | 0.1487 | 0.9846 | 0.68 | 0.1545 | 0.9706 | 0.751 | 0.167 | 0.9496 |
| Mn-Oxide | 0.043 | 0.085 | 0.9637 | 0.072 | 0.0989 | 0.9767 | 0.076 | 0.1033 | 0.9328 | 0.098 | 0.1033 | 0.9362 |
| Organic | 0.023 | 0.075 | 0.9681 | 0.0312 | 0.098 | 0.9845 | 0.067 | 0.095 | 0.9243 | 0.064 | 0.1004 | 0.9163 |
| Fe-Oxide | 0.015 | 0.0499 | 0.9728 | 0.021 | 0.0661 | 0.9795 | 0.035 | 0.083 | 0.9358 | 0.045 | 0.0923 | 0.9169 |
| Each phase sum | 0.863 | 0.2528 | 0.9937 | 0.9685 | 0.2425 | 0.9974 | 1.2 | 0.2301 | 0.9948 | 1.24 | 0.2342 | 0.9863 |
| bulk adsorption | 0.925 | 0.2518 | 0.9861 | 1.093 | 0.239 | 0.9908 | 1.347 | 0.22 | 0.9813 | 1.3 | 0.2341 | 0.9817 |



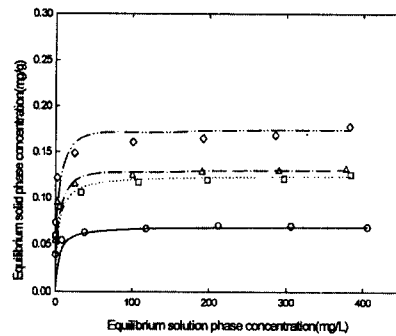
(a) bulk adsorption sample



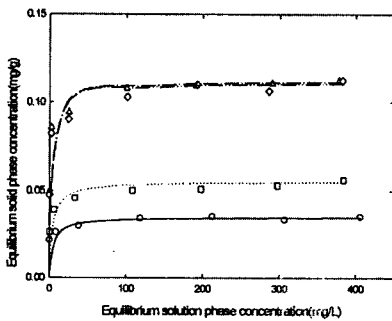
(b) exchangeable phase



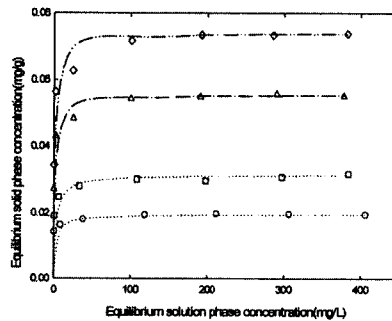
(c) carbonate occluded phase



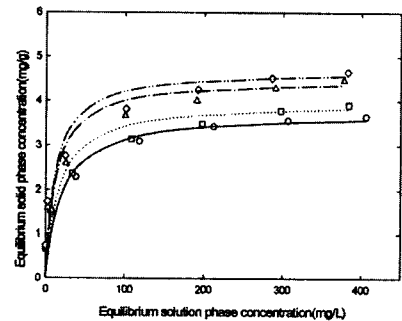
(d) Mn-oxide occluded phase



(e) organically bounded phase



(f) Fe-oxide occluded phase



(g) each phase sum

Fig. 4. Adsorption of Zn on natural clay

결과를 Langmuir 흡착모델과 Freundlich 흡착모델에 적용한 결과이다. 실험 결과에서 알 수 있는 바와 같이 Langmuir

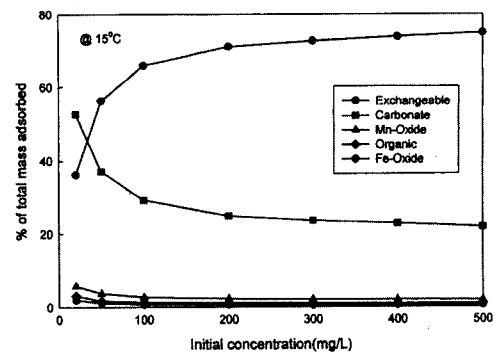
모델에 대한 R^2 값은 bulk adsorption sample 및 각 phase에 대해 모두 0.99 이상으로 Freundlich 모델 보다 본 실험 결과에

보다 적합하다고 판단된다. 그리고 식 (10)에서 알 수 있는 바와 같이 Langmuir 모델에서 흡착엔탈피와 관계되는 흡착평형상수 (K_{ads})의 경우, 이온교환형태에 있어서는 온도의 증가에 따라 다소 작아지는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 이온교환 형태의 경우 엔탈피의 변화가 작고 온도변화에 민감하지 않다는 Angove 등(1998)의 연구결과와 일치하고 이온교환에 의한 반응의 경우 온도에 비 의존적(independent)이고 순(net)에너지 변화는 거의 없다는 Yong 등(1992)의 연구결과와도 일치한다. 하지만 이온교환형태 이외의 모든 형태들에서는 온도 증가와 함께 흡착평형상수가 증가되는 경향을 보인다. 또한 단일층에 대한 최대 흡착용량을 나타내는 파라미터인 Q^0 값의 경우 이온교환 형태를 제외하고 나머지 모든 형태에서 증가하는 경향을 볼 수 있다(Weber와 DiGiano, 1996).

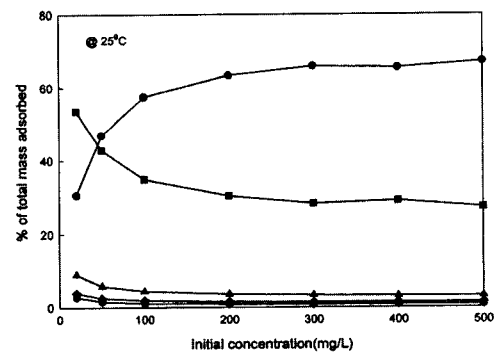
Fig. 4는 흙의 각 구성성분별 온도변화에 따른 흡착량 변화를 Table 3에서 구한 Langmuir parameter를 이용하여 구한 것이다.

연속추출법을 사용하여 얻은 흙의 구성성분 별 흡착특성에 미치는 온도의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이 50mg/L이하의 저농도에서는 온도 변화와는 무관하게 탄산염 형태로 주로 흡착되어 있는 결과를 얻을 수 있다. 하지만 고농도(50mg/L 이상)에서는 주로 이온교환형태에 의해 흡착되는 경향을 보이며 농도가 높아질수록 이온교환형태에 의해 결합되는 아연 비율이 높아지는 결과를 얻을 수 있다. 이러한 결과는 Salim(1994)의 연구에서 알려진 바와 같이 미량 중금속(trace metal)의 경우에는 아주 빠른 반응속도를 갖는 형태에 의해 대부분의 중금속이 보유(retain)되고 고농도의 경우에는 각 형태별 흡착용량(adsorption capacity)이 중금속들의 상대적인 분배를 조절한다는 연구 결과를 따르는 것을 알 수 있다.

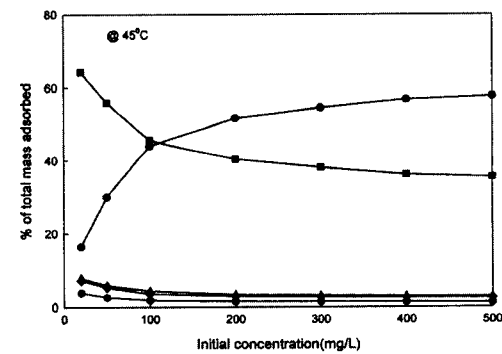
온도 증가에 따른 흙의 각 형태별 분배양상은 이온교환 형태의 경우 15°C에서 70% 이상에서 55°C에서는 50%대로 감소하는 경향을 볼 수 있다. 반면 탄산염 형태의 경우 약 20% 범위에서 40%까지 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 결과는 자연점토 지반에서 온도 증가에 따라 아연(Zn)의 분배 양상이 이온교환 형태에서 탄산염 형태로 변화된다는 것을 나타낸다. 또한 연속추출법에 대한 회수율(recovery rate)은 bulk adsorption에 의해 흡착된 아연농도에 대해 연속추출법에 의해 회수된 아연농도의 비를 나타낸다. 본 연구에서의 아연의 회수율은 $\pm 10\%$ 이내로 비교적 좋은 결과를 얻을 수 있었다.



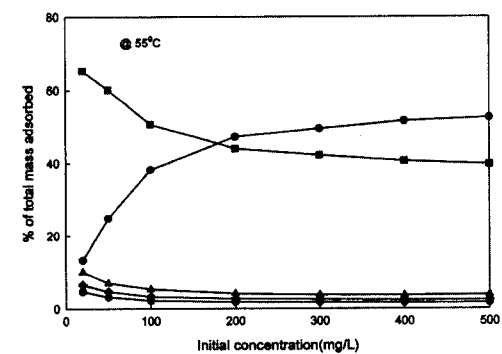
(a)



(b)



(c)

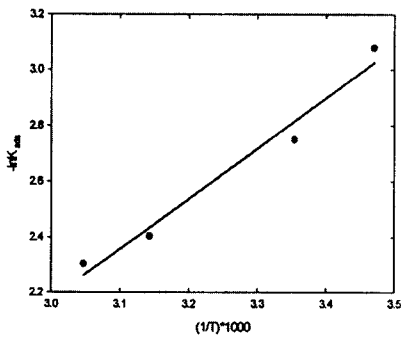


(d)

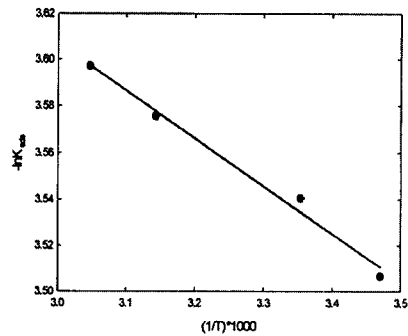
Fig. 5. Result of combined adsorption-sequential extraction analysis

Table 5. Enthalpies and entropies of adsorption at each soil constituents

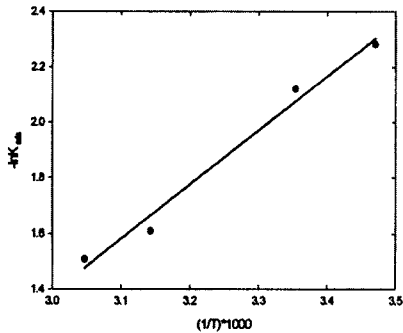
| | ΔG^0 (J/mol) | | | | ΔH^0 (kJ/mol) | ΔS^0 (J/mol·K) |
|--------------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------------------------|---------------------------|
| | 15°C | 25°C | 45°C | 55°C | | |
| Exchangeable phase | 8400.6 | 8776.2 | 9457.7 | 9814.1 | -1.71 | -35.1 |
| Carbonate | 5468.8 | 5255.7 | 4257.1 | 4118.5 | 16.2 | 37.0 |
| Mn-oxide | 3704.8 | 3517.0 | 2615.6 | 2347.3 | 14.2 | 36.0 |
| Organic | 3891.9 | 3547.9 | 2680.4 | 2772.2 | 12.9 | 31.4 |
| Fe-oxide | 2958.1 | 2847.8 | 1213.7 | 548.1 | 21.6 | 63.9 |
| Each phase sum | 7143.5 | 6892.7 | 6680.8 | 6725.4 | 10.1 | 10.7 |
| Bulk adsorption | 7376.6 | 6814.0 | 6357.5 | 6282.0 | 15.0 | 26.9 |



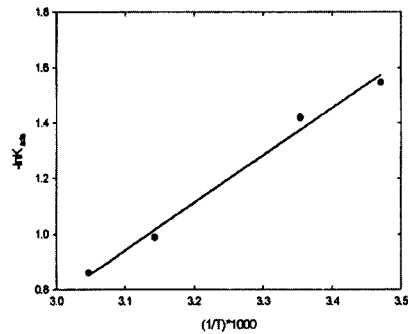
(a) bulk adsorption sample



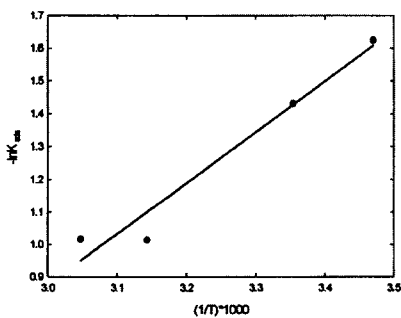
(b) exchangeable phase



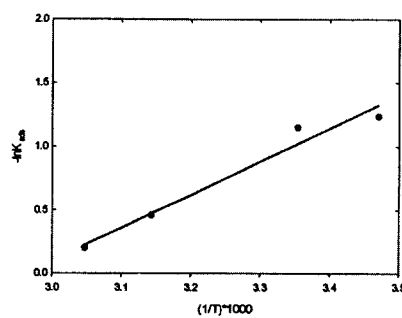
(c) carbonate occluded phase



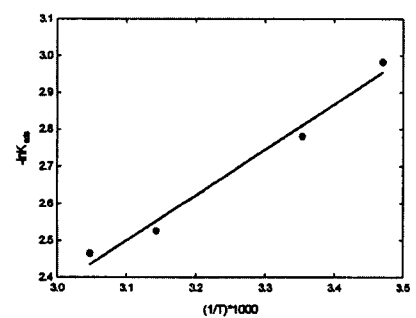
(d) Mn-oxide occluded phase



(e) organically bounded phase



(f) Fe-oxide occluded phase



(g) each phase sum

Fig. 6. Plot of $-\ln(K_{ads})$ vs $(1/T)*1000$ for Zn on natural clay

Table 5는 식 (11)을 통해 얻은 온도변화에 따른 각 흡의 구성성분별 열역학적 상태함수를 나타내는 결과이다. 결

과에서 알 수 있는 바와 같이 흡착평형상수를 결정하는데 있어서 계의 엔트로피(ΔS^0) 변화가 흡착 반응열(엔탈피,

ΔH^0) 변화에 비해 더 중요한 요인임을 알 수 있다(Rodda 등, 1996). 따라서 이온교환형태를 제외한 다른 형태에서의 엔트로피 증가는 계의 무질서도를 증가시키는 방향으로 흡착 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이러한 계의 무질서도의 증가는 온도의 증가에 따라 망간이나 철 산화물 형태로 흡착되는 아연 이온의 경우 하나 이상의 수소이온(H⁺)과 교환되거나 수화된 아연 이온의 흡착으로 인해 유발되는 dehydration에 의해 전체적인 계의 무질서도가 증가하는 ($\Delta S^0 > 0$) 경향을 보임을 알 수 있다(Rodda 등, 1996; Jurinak 등, 1956).

이온교환형태의 경우 온도변화에 따른 엔탈피의 변화는 미미한 반면에 엔트로피는 감소하는 반응으로 나타났다. 이러한 결과는 이온 교환된 양이온의 수화에 따라 전체적인 계의 무질서도(엔트로피)가 감소하는 경향을 보인다(Jurinak 등, 1956).

이온교환형태를 제외한 모든 형태에서 온도변화에 따른 중금속 아연의 흡착반응은 흡열반응(endothermic, $\Delta H^0 > 0$)으로 나타났다. 따라서 이온교환형태를 제외한 모든 형태에 대한 흡착은 온도에 따라 증가하는 경향을 보인다(Fig. 4 참조).

Fig. 6은 식 (11)을 이용해 흡의 각 구성성분별 엔탈피와 엔트로피를 구하기 위한 과정을 보인 것이다. $-\ln(K_{ads})$ 와 $(1/T) \cdot 1000$ 의 그래프에서 기울기 값은 흡의 각 형태(phase)에 대한 아연의 흡착 엔탈피(ΔH^0)을 나타내고, $-\ln(K_{ads})$ 축과의 접점은 흡착 엔트로피(ΔS^0)를 나타낸다.

5. 결론

본 연구에서는 중금속 아연과 자연점토 지반의 각 구성 성분(constituent) 즉,

- 1) 이온교환형태(exchangeable phase),
- 2) 탄산염형태(carbonate occluded phase),
- 3) 망간산화물형태(Mn - Oxide occluded phase),
- 4) 유기물 형태(organically bounded phase), 및
- 5) 철산화물 형태(Fe - Oxide occluded phase)에 대한 흡착 메커니즘에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 흡착실험과 연속추출방법을 결합한 혼합 흡착-연속추출법(combined adsorption - sequential extraction analysis, CASA)을 사용하였다. 이상의 연구를 통해 얻어낸 결론은 다음과 같다.

- 1) 중금속 아연의 자연 점토지반에서의 분배형태는 저농도(50mg/L 미만)의 경우 주로 탄산염 형태로 분배되는 경향을 보이고 고농도(50mg/L 이상)일 경우에는 이온교환형태로 분배된다는 것을 알 수 있다.
- 2) 저농도와 고농도의 차이에 의한 이러한 분배형태는 온도 증가에 따라 이온교환 형태에서 탄산염 형태로 변화되는 것을 관찰함으로써 알 수 있다.
- 3) 자연점토 지반의 각 구성성분별로 얻어진 열역학적 상태함수로부터 이온교환 형태를 제외한 모든 성분에서의 온도변화에 따른 흡착 반응은 엔탈피가 증가하는 흡열반응임을 알 수 있다.
- 4) 이온교환형태의 경우 온도변화에 따른 흡착 엔탈피 또는 반응열의 변화는 거의 없었다. 이러한 결과는 이온교환 형태의 경우 온도변화에 독립적인 거동을 보임을 알 수 있다.
- 5) 이상의 결과에서 아연의 자연점토지반에 대한 흡착반응은 흡의 구성성분에 따라 크게 달라질 수 있음을 알 수 있다. 따라서 다양한 성분을 포함하고 있는 점토를 매립지 차수재로 이용할 경우 위에서 언급한 바와 같이 흡을 구성하고 있는 성분과 주변환경 변화에 따른 중금속의 거동에 관한 연구가 필수적이라고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 두뇌한국21사업 핵심분야 사업비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 정명채(1994), 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구, *Econ. Environ. Geol.* 27:469-477.
2. Angove, M.J., Johnson, B.B., and Wells, J.D.(1998), "The influence of temperature on the adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on kaolinite", *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 204, pp. 93-103
3. Basta, N.T. and Tabatabai, M.A.(1992), "Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils:I. single-metal adsorption", *Soil Science*, Vol. 153, pp. 108-114
4. Bereket, G., Aroguz, A.Z., and Ozel, M.Z.(1997), "Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 187 pp. 338-343.
5. Barrow, N.J.(1986), "Testing a mechanistic model. II. The effect of time and temperature on the reaction of zinc with a soil", *J. of Soil Science*, Vol. 37 pp. 277-286
6. Freeze, R.A. and Cherry, J.A.(1979), *Groundwater*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.
7. Harrison, R.M., Laxen, D.P.H., and Wilson, S.J.(1981), "Chemical

- association of Lead, Cadmium, Copper, and Zinc in street dust and roadside soils", *Environmental science & Technology*, Vol. 14 No. 11 pp. 1378-1383
8. Johnson, B.B.(1990), "Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite". *ES & T*, Vol. 24 pp. 112-118
 9. Jurinak, J.J. and Bauer, N.(1956). "Thermodynamic of zinc adsorption on calcite, colomite and magnesite-type minerals", *Soil Science Society Proceeding*, pp. 446-471
 10. Kuo, S. and Mikkelsen, D.S.(1979). "Zinc adsorption by two alkaline soils", *Soil Science*, Vol. 128 pp. 274-279
 11. Lo, I.M.C.(1996). "The role of organic attenuation in saturated clay barrier system". *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 33 pp. 145-151.
 12. Matsumoto, Y et al.(1987). "Geotechnical study of refuse landfill in Tokyo port(1)-(6)". *proce. of the Japan national conference on soil mechanics and foundation Eng.* Vol 22 pp. 31-34
 13. Rodda, D.P., Johnson, B.B., and Wells, J.D.(1993)., "The effect of temperature and pH on the adsorption of Copper(II), Lead(II), and Zinc(II) onto goethite", *J. of colloid and interface science*, Vol. 161, pp. 57-62
 14. Rodda, D.P., Johnson, B.B., and Wells, J.D.,(1996), "Modeling the effect of temperature on adsorption of Lead(II) onto goethite at constant pH", *J. of colloid and interface science*, Vol. 184, pp. 365-377
 15. Rowe, R.K. and Booker, J.R.(1985). "1-D pollutant migration in soils of finite depth". *J. Geotech. Eng., ASCE*, Vol. 111 pp. 479-499
 16. Rowell, D.L.(1994), *Soilscience: Methods and applications*, Longman Scientific & Technical
 17. Roy, W.R., Krapac, I.G., Chou, S.F.J., and Griffin, R.A.(1991). "Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals", EPA/530-SW-87-006-F.
 18. Salim, I.A.(1994). Modeling the sorption and transport of heavy metals through landfill clay liners. Wayne State Univ. PhD thesis
 19. Salim, I.A., Miller, C.J., and Howard, J.L.(1996). "Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners", *Soil Science Soc. Am. J.* Vol. 60 pp. 107-114
 20. Shackelford, C.D.(1993). "Contaminant transport. *Geotechnical Practice for Waste Disposal*", Edited by David E. Daniel, Chapman & Hall, London, 33-66.
 21. Shackelford, C.D.(1988). Diffusion of inorganic chemical wastes in compacted clay, The Univ. of Texas at Austin, PhD thesis.
 22. Stumm, W., Morgan, J.J.(1996). *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.
 23. Tessier, A. , Campbell, R.G.C., and Bisson, M.,(1979), "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Analytical chemistry*, Vol 51, No 7 pp. 844-850
 24. Weber, W., J., Jr., and DiGiano, F.A.,(1996), *Process dynamics in environmental systems*, John Wiley & Sons, Inc.
 25. Yong R.N., and Phadungchewit, Y.(1993). "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils". *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 30 pp. 821-823
 26. Yong, R.N., Warkentin, B.P., Phadungchewit, Y., and Galvez, R.(1990). "Buffer capacity and lead retention in some clay materials". *Water, Air, and Soil pollution*, Vol. 53 pp. 53-67
 27. Yong, R.N. Mohamed, A.M.O., and Warkentin, B.P.(1992). *Principles of contaminant transport in soils*. Elsevier.

(접수일자 1999. 12.29)