

점토광물에 대한 MTBE와 카드뮴의 물리화학적 흡착 특성

임남호 · 서형준 · 김창균[†]

인하대학교 환경공학과

(2004년 8월 16일 접수, 2005년 2월 9일 채택)

Physicochemical Adsorption Characteristics of MTBE and Cadmium on Clay Minerals

Nam Ho Lim · Hyung Joon Seo · Chang Gyun Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Inha University

ABSTRACT : This study was performed to investigate adsorption characteristics of MTBE and Cd depending upon types of clay minerals and their physicochemical properties. The adsorption characteristics were examined by batch adsorption test on various experimental parameters such as adsorption time, ratio of solution to soil, concentration of contaminants, content of organic matter, pH, and zeta potential. The adsorption efficiency of MTBE or Cd for three types of clays decreased in response to the increase of the ratio of solution to soil whereas their adsorbed amounts increased. MTBE was greatly adsorbed in the decreasing order of vermiculite, bentonite, and CTAB-bentonite while Cd was adsorbed in the decreasing order of bentonite, vermiculite, and CTA-bentonite. An equilibrium isotherm for MTBE was well fitted to Freundlich plotting whereas that for Cd was closely corresponded to Langmuir isotherm. The adsorbed amount of MTBE on bentonite and vermiculite showed the maximum at 1% and 5% of humic acid, thereafter diminished while the adsorbed amount of MTBE on CTAB-bentonite increased in proportion to humic acid. Conversely, the adsorbed amount of Cd on the addition of humic acid continued to increase regardless of types of adsorbents. For all types of adsorbents, adsorbed quantity and adsorption efficiency of Cd have been coincidentally increased at pH 8 and they were further enhanced at pH 10 showing 90% adsorption efficiency. Upon pH rose, the zeta potential on each adsorbent began to decrease, while increasing Cd concentration led to decline of zeta potential, which in turn ascribed to lowering dispersion stability that could consequently enhance adsorption capability.

Key Words : MTBE, Cd, Vermiculite, CTAB-bentonite, Zeta Potential

요약 : 본 연구에서는 MTBE, 카드뮴의 점토광물 종류 및 물리화학적 특성에 따른 흡착 경향 및 계면동전위의 특성을 규명하고자 흡착시간, 혼합비(용매 대 흡착질 비), 오염물질의 농도, 휴믹산 및 pH 변화에 따른 회분식 흡착실험을 수행하였다. 혼합비가 증가할수록 초기농도에 상관없이 흡착량은 증가한 반면, 흡착 효율은 감소하였다. MTBE의 흡착량은 vermiculite > bentonite > CTAB-bentonite 순으로 높았으며, 카드뮴의 흡착량은 bentonite > vermiculite > CTAB-bentonite 순이었다. 이때 MTBE 흡착은 Freundlich 등은 흡착식에 가장 잘 부합되었으며, 카드뮴의 경우 Langmuir 등은 흡착식에 잘 적용되었다. 유기물 함량에 따른 MTBE의 흡착실험 결과 CTAB-bentonite는 유기물의 함량이 높을수록 흡착량이 증가하였으나 bentonite는 유기물 함량 1%, vermiculite는 5%에서 최대 흡착량을 보인 후 감소하였다. 반면 카드뮴은 유기물 함량이 증가할수록 모든 흡착제의 흡착량과 흡착율이 급격히 증가하였다. 카드뮴의 흡착량과 흡착율은 모든 흡착제에 대해 pH 8 이상부터 급격히 증가하였으며, pH 10 이상의 경우 흡착율이 90%까지 증가하였다. 또한 pH가 증가할수록 각 흡착제의 계면동전위는 감소하였고, 카드뮴의 농도가 증가할수록 계면동전위의 절대치가 감소하여 분산안정성이 낮아져 결과적으로 카드뮴의 흡착 효율이 증가하였다.

주제어 : MTBE, 카드뮴, Vermiculite, CTAB-bentonite, 계면동전위

1. 서론

세계적으로 자동차 배기가스에 의한 대기오염은 더욱 심각해지고 있어 이에 따른 대기오염 저감정책의 일환으로 미국 등 선진국에서 각종 산화제를 가솔린의 완전 산화를 위한 첨가제로 사용하도록 의무화하였다. 그 중 MTBE(Methyl tert-Butyl Ether)는 제조가격이 저렴하고 효율도 우수할 뿐만 아

니라, 대기오염을 저감하는데 큰 공헌을 하여 알킬납(Tetra Methyl Lead, Tetra Ethyl Lead), 에탄올, 메탄올, TBA(*tert*-Butyl Alcohol) 등 기존 첨가제를 대체해 왔다. 그러나 최근 지하수 및 지표수의 수질오염을 야기하는 유기오염물질로서 그 위해성이 의심되어 국제적으로 관심이 집중되고 있다.

MTBE의 오염은 지하의 연료저장탱크나 파이프라인의 누수 및 탱크의 부적절한 축조로 인해 MTBE를 포함한 휘발유가 인근 토양 및 지하수로 확산되어 발생한다.¹⁾ 지하수로 유입된 MTBE는 발암성 물질로 의심되고 있을 뿐만 아니라 매우 적은 양이 음용수에 존재하더라도 불쾌한 맛과 냄새로 인해 식수원으로 사용이 불가능하다. 또한 생분

[†] Corresponding author
E-mail: cgk@inha.ac.kr
Tel: 032-860-7561

Fax: 032-865-1425

해가 쉽지 않으며, 물에 대한 용해도가 높아 지하수내에서 빠른 속도로 수평 및 수직 확산되어 심층의 지하수까지 오염시킨다.²⁾ 또한 이러한 유기오염물질 외에도 산업 활동에 의해 자연계로 배출되어 환경오염을 유발하는 중금속이 있다. 대표적인 유해중금속으로는 납, 구리, 카드뮴, 수은, 6가 크롬, 비소 등이 있으며 이러한 중금속이 자연계로 유입되면 자연분해가 어렵고, 토양 내 잔존하게 되어 생태계에 심각한 문제를 야기할 수 있다.

유기오염물질과 중금속 등에 대한 토양 흡착능 평가와 토양의 물리화학적 특성에 따라 다양하게 나타나는 흡착기작의 이해는 오염물질의 이동과 분포를 예측하는데 반드시 필요한 과정이며 정화방법을 결정하는데 중요한 자료가 될 수 있다.³⁾

이에 본 연구에서는 유기오염물질로 MTBE, 중금속 오염물질로는 카드뮴을 선정하고, 점토광물 중 bentonite와 vermiculite, 그리고 bentonite를 양이온성 계면활성제인 CTAB (Cetyl trimethyl ammonium bromide)로 개량한 CTAB-bentonite를 흡착제로 사용하여 물리화학적 특성의 변화에 따른 각 오염물질의 흡착현상을 규명하였으며, pH의 변화 및 카드뮴의 오염농도에 따른 각 흡착제의 계면동전위의 특성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 흡착제

본 연구에 사용된 유기오염물질은 MTBE(Methyl *tert*-butyl ether, $C_5H_{12}O$: 99+%, A.C.S Reagent, Aldrich)이며, 중금속 오염물질로는 질산카드뮴($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Junsei Chem.)을 사용하였다. MTBE와 질산카드뮴은 resistivity가 18.2 Ω 인 초순수로 희석하여 사용하였다. MTBE 수용액은 1 L 용량의 amber 플라스크에 초순수를 채운 뒤 MTBE 원액 1 g을 정확히 취하여 1,000 mg/L 용액을 만들고, 이 용액을 희석하여 농도별로 시료를 제조하였다. 카드뮴 수용액 또한 1 L 용량플라스크에 초순수를 채운 뒤 질산카드뮴 2.74 g을 취하여 1,000 mg/L Cd^{2+} 용액을 만들어 희석하여 사용하였다.

점토광물로는 bentonite(Duksan Pure Chem.), vermiculite (Grade No.3, Aldrich) 그리고 bentonite를 양이온성 계면활성제를 이용하여 유기적으로 합성한 유기 bentonite(CTAB-bentonite)를 사용하였다. 유기 bentonite로 합성하기 위한 양이온성 계면활성제는 CTAB($CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, Aldrich)를 사용하였다.

Bentonite는 #200 mesh(0.074 mm) 통과량이 100%인 고운 입자 상태로서 별도의 추가처리 없이 사용하였으나, vermiculite의 경우는 입자 크기가 균일하지 않아 표준망체(standard sieve)를 이용하여 크기를 0.053 mm 이상 0.71 mm 미만으로 분리한 후 실험을 진행하였다. 양이온성 계면활성제로 개량한 유기 bentonite는 CTAB를 이용하여 다음과 같이 합성하였다. 유기 bentonite를 합성하기 위해 bentonite 양이온교환능력(CEC)의 100%에 해당되는 농도의

양이온성 계면활성제인 CTAB 용액을 제조하였다. 3.5%의 CTAB 용액 200 mL에 20 g의 bentonite를 첨가하고 실내 온도에서 24시간 동안 교반시켰다. 초순수로 3번 세척한 후 80°C의 oven에서 48시간 동안 건조시켰으며, 막자사발로 곱게 갈아 병에 담은 후 데시케이터에 보관하였다. 유기이온과 점토광물간의 치환 여부를 결정하기 위해 X선 회절분석기(Rigaku DMAX 2500)를 통한 montmorillonite의 저면격자(basal spacing)의 팽창성, 즉 (001)회절선의 변위를 측정하였으며, 유기탄소 및 유기물의 함량 측정을 통해 특성을 비교하였다.^{4,5)} 점토광물의 유기탄소 및 유기물 함량은 작열 감량법(loss-on-ignition method)을 이용하여 간접적으로 측정하였다.⁶⁾

점토 내 유기물질로는 휴믹산(humic acid-sodium salt, Aldrich)을 사용하였고, pH 조절을 위하여 염산(HCl: 35.0%, Extra Pure Reagent, DAEJUNG(株))과 가성소다(NaOH: 98%, Extra Pure Reagent, DAEJUNG(株))를 사용하였다. MTBE 분석을 위한 추출 용매로는 톨루엔($C_6H_5CH_3$: 99.5%, Extra Pure Reagent, Oriental Chem(株))을 사용하였다.

2.2. 회분식 흡착 실험

2.2.1. MTBE 및 카드뮴 흡착 실험방법

물은 질산으로 유기물을 제거한 50 mL 용량의 폴리프로필렌 원심분리용 튜브에 각각의 흡착제를 일정량 주입 후, MTBE 수용액을 빈 공간 없이 채우고 테플론이 코팅된 뚜껑으로 재빨리 닫는다. 25°C, 200 rpm의 incubator shaker (SI-300R, JEIO TECH.)에서 24 시간 동안 흡착평형에 도달하도록 충분히 반응시키고, 3000 rpm으로 10분간 원심분리(HA-1000-3, Hanil)하였다. 시료 내 MTBE의 추출을 위해 10 mL vial에 원심분리한 시료의 상등액과 추출용매인 톨루엔을 1:1 비율, 즉 각각 5 mL를 취하고 vortex mixer로 10분간 추출 후 1시간 동안 초음파 처리를 하였다. MTBE는 auto injector(HP 7683)가 장착된 GC(HP 6890)를 이용하여 정량하였으며, detector는 MSD(HP 5973)를 사용하였다. 컬럼은 HP-5MS(L 30 m \times D 250 μ m \times T 0.25 μ m)를 사용하였으며, 오븐온도는 초기 35°C에서 시작하여 15°C/min으로 100°C까지 승온하였고, 100°C에서 1분간 유지하였다. 흡착된 MTBE의 양은 초기농도와 평형 후 용액 내 잔류한 MTBE의 농도차를 이용하여 계산하였다.

카드뮴 흡착실험 역시 50 mL 원심분리용 튜브에 흡착제를 일정량 주입하고 일정농도의 카드뮴 용액 50 mL를 채웠다. 유기물 함량 및 pH 변화에 따른 실험을 제외한 모든 흡착실험의 pH는 카드뮴의 침전에 의한 영향을 최대한 배제하기 위해 1 M HNO_3 를 이용하여 pH를 6.0으로 고정시켰다. MTBE와 동일한 조건으로 흡착 실험을 수행하였으며, 3,000 rpm으로 10분간 원심분리한 후 상등액을 0.45 μ m membrane filter로 여과하여 전처리를 하였다. 카드뮴의 정량은 전처리 후 AAS(AA-Scan1, Thermo Jarrel Ash Co.)를 사용하였으며, 분석 조건은 single beam absorption mode에 wave length 326.10 nm, band pass 1.0, fuel gas 및 support gas는 acetylene과 air를 각각 이용하였다.

2.2.2. 흡착 동력학 결정 실험

흡착평형 도달시간을 결정하기 위하여 각 흡착제(bentonite, vermiculite, CTAB-bentonite)를 0.25 g씩 취하고 50 mg/L의 MTBE 수용액 60 mL를 채워 혼합비를 240 mL/g으로 하고, 200 mg/L의 카드뮴 수용액 50 mL를 채워 혼합비를 200 mL/g으로 고정하여 반응시간을 각각 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72시간으로 하여 흡착실험을 수행하였다. 혼합비의 변화, 즉 용액 대 흡착제의 비(solution to soil ratio)에 따른 흡착특성을 분석하기 위해 MTBE의 경우 각 흡착제 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5 g에 50 mg/L의 MTBE 수용액 60 mL를 채워 혼합비를 240, 120, 80, 60, 48, 40 mL/g으로 하여 흡착실험을 진행하였다. 카드뮴의 경우에는 각 흡착제 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 g에 카드뮴 용액의 농도를 50, 100, 200, 400 mg/L로 하고 50 mL씩을 채워 혼합비를 200, 100, 67, 50 mL/g으로 조정하였다. 등온 흡착식을 결정하기 위하여 각 흡착제의 혼합비를 100 mL/g으로 고정시키고 MTBE 농도를 25, 50, 75, 100, 200 mg/L로 변화시켰으며, 카드뮴은 농도를 50, 100, 200, 300, 400, 500, 800 mg/L로 변화시켜 흡착실험을 수행하였다. 흡착실험 결과는 Freundlich 및 Langmuir 등은 흡착식으로 해석하였다.

점토 내 유기물질이 오염물의 흡착에 미치는 영향을 파악하기 위해 점토 내 유기물질로 지정한 휴믹산의 함량을 각각 변화시켜 흡착실험을 진행하였다. 각 흡착제의 초기 혼합비를 100 mL/g으로 고정시키고 휴믹산을 점토의 0, 1, 3, 5, 7, 10%으로 혼합한 후 100 mg/L의 MTBE 수용액과 400 mg/L의 카드뮴 수용액으로 흡착실험을 실시하였다. 또한 흡착반응 후의 DOC 분석(multi N/C 3000, Analytic Jena AG.)을 통해 각 흡착제의 유기물 함량에 따른 흡착 영향을 분석하였다. pH 변화에 따른 카드뮴의 흡착 특성을 결정하기 위하여 혼합비를 100 mL/g으로 고정하고 400 mg/L의 카드뮴 수용액을 혼합하였다. 1 M HNO₃와 NaOH를 이용하여 pH를 2, 4, 6, 8, 10, 12로 조정하였다.

카드뮴의 흡착에 따른 계면동전위 특성을 결정하기 위하여 초기오염농도가 0, 100 및 400 mg/L인 카드뮴 수용액 50 mL에 각 흡착제 0.5 g을 취하여 혼합비를 100 mL/g으로 하고 1 M HNO₃와 NaOH를 이용하여 pH를 2, 4, 6, 8, 10, 12로 조절하였다. 이를 24시간 동안 반응시키고, 반응이 끝난 후 zeta meter 3.0+(Zeta-meter, Inc., USA)를 이용하여 계면동전위를 시료 당 20 회 측정 평균값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기 bentonite의 특성

Bentonite의 주 구성광물은 montmorillonite로서 그 외에 석영, 장석, 철산화물 등을 함유한다. 물에 대한 용해도가 낮은 물질의 경우 bentonite를 양이온성 계면활성제인 CTAB를 이용해 유기 bentonite로 개량할 경우 일반 bentonite에 비해 수용액 상에 용해된 유기 오염물질에 대한 흡착능이 증가한다는 다양한 연구결과가 보고되었다.^{7,8)} 그러나 유기

성 양이온은 점토입자의 표면에 강하게 흡착하여 중금속과 교환되지 않기 때문에 중금속에 대한 흡착능은 감소하게 된다.⁹⁾ Bentonite의 CEC는 96.15 meq/100 g clay로 CTAB의 양으로 환산하면 350.41 mg CTAB/g clay이었다.

유기 bentonite의 치환 여부는 X선 회절분석기를 통한 montmorillonite의 저면격자의 팽창성, 즉 (001)회절선의 변위 측정과 작열 감량법을 이용한 유기탄소⁵⁾ 및 유기물 함량측정⁴⁾을 통해 비교하였으며 그 결과를 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

일반적으로 유기이온의 크기가 무기이온에 비해 상당히 크기 때문에 층간 간격(interlayer spacing)이 넓어짐을 확인할 수 있으며, 층간간격의 증가로 인해 유기오염물질의 분자가 흡착제 표면에 더 쉽게 접근할 수 있게 된다.¹⁰⁾ X선 회절분석 결과(Fig. 1), bentonite 주성분인 montmorillonite의 층간 간격이 14.92 Å에서 18.32 Å으로 증가된 것을 알 수 있었으며, 유기탄소 측정결과 유기탄소함량은 0.27%에서 9.06%, 유기물 함량은 0.47%에서 15.6%로 증가함을 알 수 있었다.

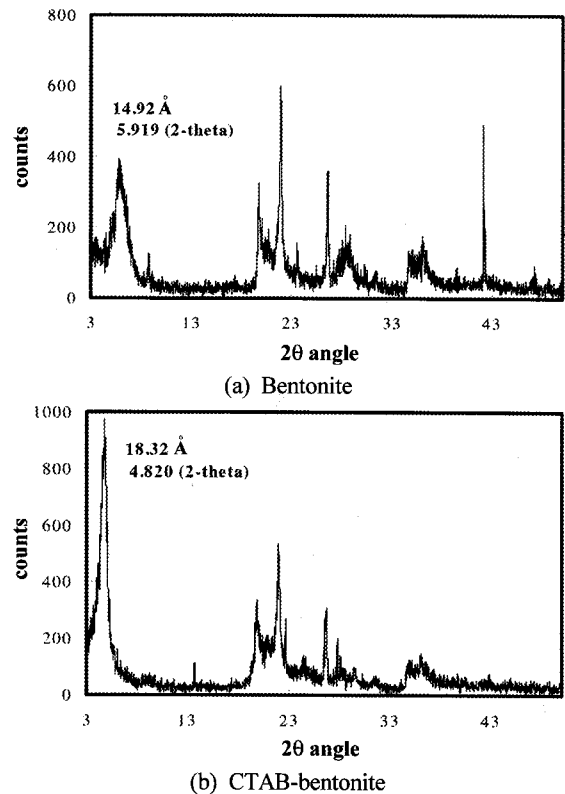


Fig. 1. X-ray diffraction chromatograms of (a) bentonite and (b) CTAB-bentonite.

Table 1. Interlayer spacing, organic carbon and organic matter content for bentonite and CTAB-bentonite

	d001(Å)	organic carbon content (%)	organic matter content (%)
Bentonite	14.92	0.27	0.47
CTAB-bentonite	18.32	9.06	15.6

3.2. 흡착평형 도달시간

각 흡착제에 대한 MTBE와 카드뮴의 흡착평형 도달시간을 조사하였다. 반응시간 경과에 따른 흡착실험 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 흡착제에 대해 반응 10시간 전후에 평형에 도달하였으며, 24시간 이후에는 더 이상의 흡착 농도 변화가 없었다. 따라서 모든 흡착실험에서 흡착평형시간을 24시간으로 결정하고 실험을 수행하였다.

일반적으로 유기성의 계면활성제로 개량된 유기 bentonite가 일반 bentonite에 비해 유기오염물질을 효과적으로 제거시킬 수 있다.¹¹⁾ 그러나 Fig. 2(a)에서와 같이 각 흡착제에 대한 MTBE의 흡착량은 vermiculite가 가장 높았으며, bentonite와 CTAB-bentonite는 거의 유사한 흡착능 변화를 보였다. 예상과는 달리 bentonite와 CTAB-bentonite에 대한 MTBE의 흡착량이 크게 차이가 나지 않는 것은 MTBE의 물에 대한 용해도가 매우 높아서 계면활성제로 개질하더라도 MTBE의 흡착능은 증가하지 않기 때문으로 사료된다. 즉 물에 대한 용해도가 작을수록 소수성 성질이 증가하여 표면이 친유기성을 띠는 CTAB-bentonite에 흡착되는 양이 많고 물과의 경쟁에서도 우세하다고 볼 수 있다. 그러나 MTBE-물분자간의 친수성이 MTBE-CTAB-bentonite의 친유성 흡착력 보다 우세하여 기존의 bentonite의 흡착력과 유사함을 나타낸 것이다.

카드뮴의 경우 Fig. 2(b)와 같이 bentonite와 vermiculite가 흡착 반응의 초기 단계에서는 유사한 흡착량을 나타냈으나 반응의 후반부에서는 vermiculite가 약 1 mg/g 높은 흡착량을 나타내었으며 CTAB-bentonite의 경우 이 보다 흡착량이

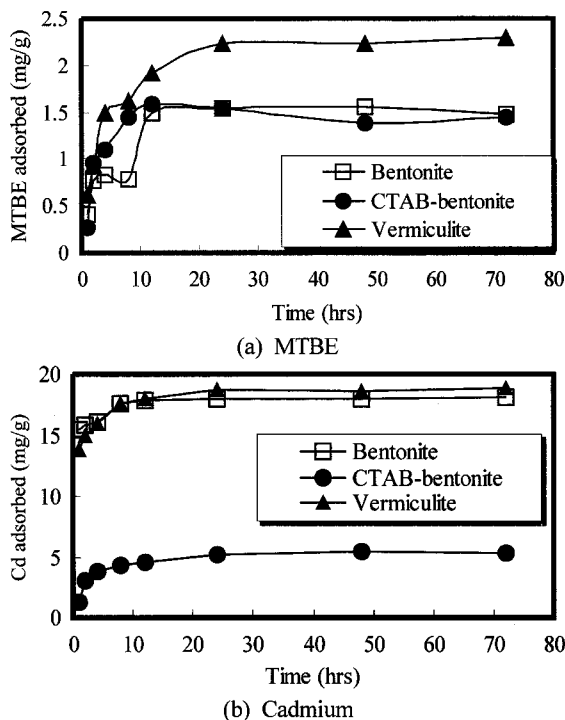


Fig. 2. Equilibrium time for the adsorption of (a) MTBE and (b) cadmium.

약 5 mg/g 이상 낮게 나타났다. 이러한 경향은 이미 치환된 양이온성의 계면활성제와 카드뮴 이온 사이에 이온교환이 비효율적으로 발생한다는 것을 보여준다.⁹⁾

3.3. 혼합비(solution to soil ratio)에 따른 흡착

용액 대 흡착제의 비, 즉 혼합비는 흡착에 있어 영향을 미치는 인자 중의 하나이다. 혼합비에 따른 MTBE의 흡착량과 흡착율 변화를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 혼합비가 증가할수록 흡착량이 증가하는 경향을 보이며, 혼합비가 40 mL/g에서 240 mL/g으로 6배 증가하는 경우 흡착량은 vermiculite가 5배, bentonite와 CTAB-bentonite가 각각 4배까지 증가하였다. 그러나 흡착율은 혼합비가 증가할수록 오히려 감소하는 경향을 보였다(Fig. 3(b)). 이는 혼합비가 증가할수록 용액 중 피흡착질의 농도가 절대적으로 증가하지만 상대적으로 흡착제의 흡착 site가 감소하기 때문으로 사료된다.

한편 bentonite와 CTAB-bentonite의 경우 혼합비 80 mL/g 보다 작을 경우 CTAB-bentonite가 bentonite에 비해 높은 흡착율을 보이거나 그 이상의 혼합비에서는 bentonite의 흡착율이 더 높게 나타났다. 이는 제한된 양의 피흡착질의 존재하에서는 양이온계면활성제와 MTBE간의 이온교환에 의한 흡착이 우세하지만 피흡착질의 농도가 절대적으로 증가할 경우 bentonite와 MTBE간의 다층 흡착 효과가 지속적으로 발생한 결과로 사료된다.

혼합비에 따른 카드뮴의 흡착특성을 살펴보기 위해 혼합비를 50, 67, 100, 200 mL/g으로 하여 농도(50, 100, 200, 400 mg/L)별로 흡착실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 혼합비가 증가할수록 흡착량이 증가하는 경향

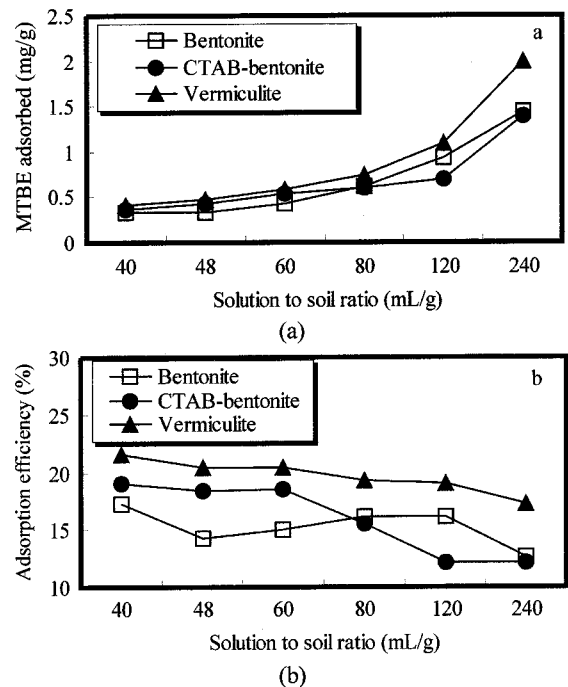


Fig. 3. The effect of solution to soil ratio on the adsorption of MTBE on three adsorbents(bentonite, CTAB-bentonite, vermiculite).

을 보였다(Fig. 4(aI), (bI), (cI)). 혼합비가 50 mL/g에서 200 mL/g으로 4배 증가하는 경우 흡착량은 bentonite가 최대 4 배, CTAB-bentonite는 2배, vermiculite는 약 3배까지 증가하였다. 일반적으로 증진속의 흡착에 있어 이온세기가 영향을 미칠 수 있으며 이온세기가 작을수록 흡착이 용이하다.¹¹⁾ 그러므로 이온세기가 작을, 즉 혼합비가 증가하여 더 묽어지는 용액에서는 용액 내 이온간의 척력이 우세하여 상대적으로 흡착제에 인력이 더 강하게 작용하여 흡착량이 증가한 것으로 사료된다.

그러나 혼합비가 증가할수록 흡착량이 증가하는 반면 흡착율은 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 4(aII), (bII), (cII)).

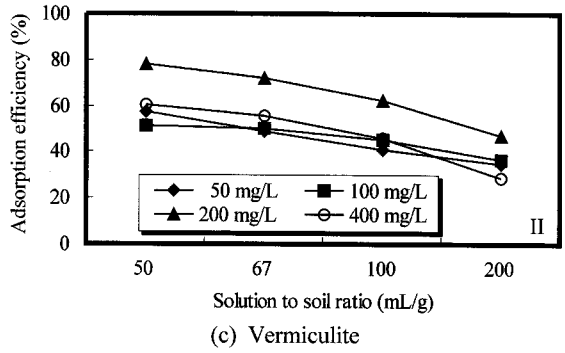
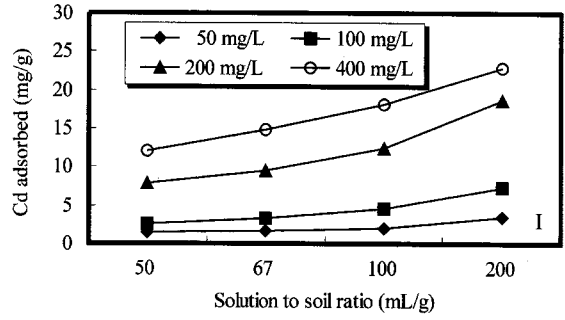
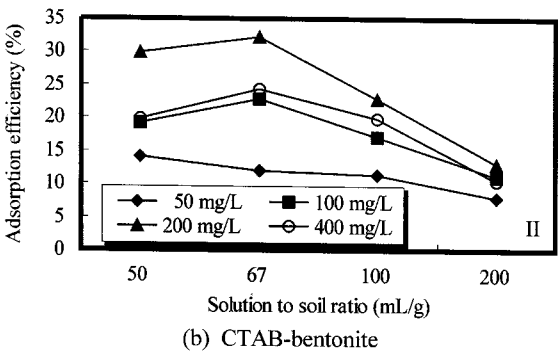
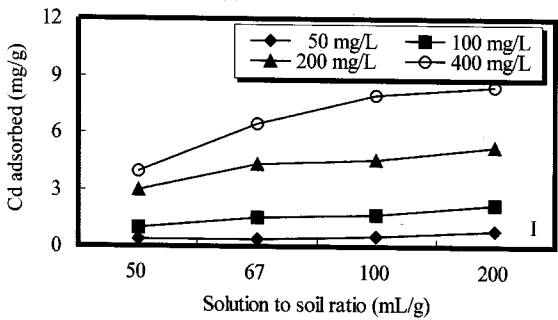
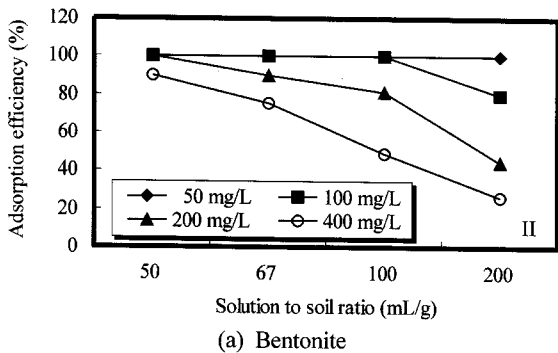
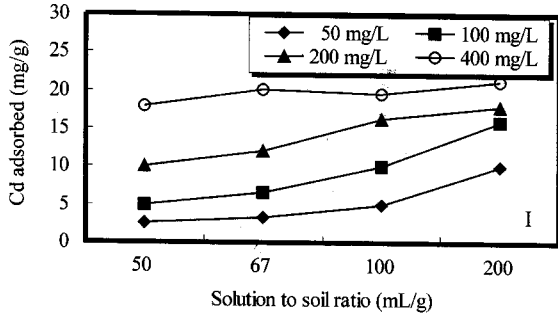


Fig. 4. The effect of solution to soil ratio on the adsorption of cadmium on three adsorbents, a) bentonite, b) CTAB-bentonite, c) vermiculite.

Bentonite의 경우 50 및 100 mg/L에서 흡착율이 거의 100%에 이르러 혼합비 변화에 대한 흡착효율을 비교할 수 없었으나 고농도에서는 vermiculite와 마찬가지로 혼합비가 증가할수록 흡착율이 현저히 감소하였다. 이는 비교적 낮은 농도에서는 흡착제의 흡착능이 100% 포화 상태는 아니었으나 100 mg/L 이상의 고농도에서는 카드뮴에 대한 흡착제의 흡착능이 포화상태에 도달하여 더 이상의 흡착을 기대할 수 없었다. CTAB-bentonite의 경우에는 흡착율이 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 혼합비가 증가할수록 피흡착질의 농도가 증가하여 용액 내에 흡착제 단위무게 당 흡착 가능한 카드뮴 양이 증가하고 그 결과 빠른 시간내에 흡착 site가 포화되어 이후 카드뮴의 흡착 기회가 현저히 감소하였기 때문이다.¹²⁾

3.4. 흡착 평형관계식

흡착반응에 적용되는 흡착 평형관계식은 흡착제의 특성 및 오염물질의 성질과 농도 등에 따라 결정되므로, 각 흡착제에 대한 피흡착질의 농도별 흡착실험을 통해 흡착 특성을 분석하였다.

Fig. 5는 각 흡착제에 의한 MTBE의 농도별 등은 흡착곡선을 나타낸 것이며, 각 흡착제에 대한 MTBE의 흡착실험 결과를 Freundlich 등은 흡착식에 적용한 결과 잘 부합되었으며 각 흡착제에 대한 흡착 평형 계수를 Table 2에 나타내었다. K와 1/n은 Freundlich 상수로서 K는 흡착능을 나타내고 1/n은 흡착강도를 나타낸다. 즉 1/n값이 작고 K값이 클수록 흡착친화도가 증가하는데,¹³⁾ Table 2에서 볼 수 있듯이 vermiculite의 경우 가장 낮은 1/n 및 가장 높은 K값을 나타

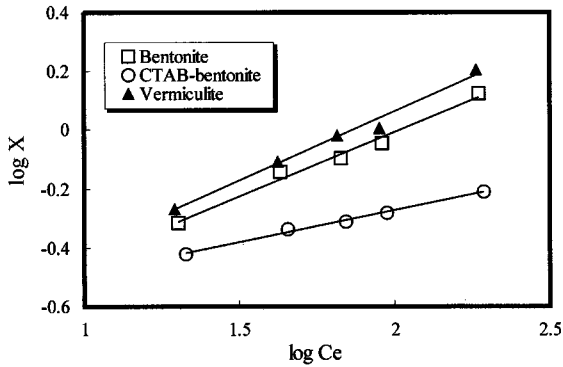


Fig. 5. Freundlich isotherms for MTBE on three types of adsorbents (bentonite, CTAB-bentonite, vermiculite).

Table 2. Equilibrium constants of Freundlich isotherm for MTBE on three different types of adsorbents (bentonite, CTAB-bentonite, vermiculite)

	1/n	K	r ²
Bentonite	0.4364	0.1326	0.977
CTAB-Bentonite	0.4323	0.0998	0.994
Vermiculite	0.4256	0.1568	0.993

내어 가장 높은 흡착능을 보였으며 CTAB-bentonite는 가장 낮은 K값을 나타내 MTBE에 대한 흡착능이 가장 낮은 것으로 나타났다. 그러나 1/n의 값이 bentonite의 경우와 비슷한 값을 나타내 흡착 강도는 bentonite와 차이가 없음을 알 수 있다.

카드뮴의 초기농도 변화에 따른 흡착실험 결과 Fig. 6과 같이 Langmuir 등은 흡착곡선에 잘 부합되는 것으로 나타났으며 Langmuir 등은 흡착 계수 K 및 a는 Table 3에 나타내었다.

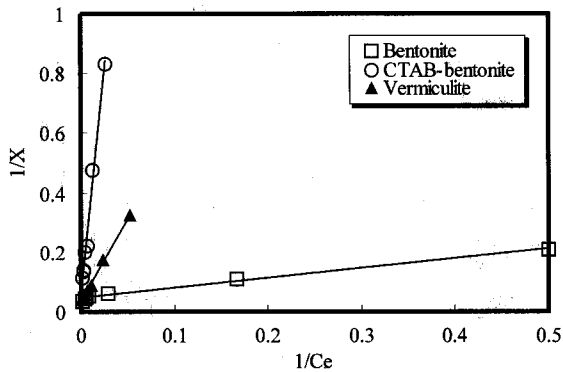


Fig. 6. Langmuir adsorption isotherms for cadmium on three types of adsorbents (bentonite, CTAB-bentonite, vermiculite).

Table 3. Equilibrium constants of Langmuir isotherm for cadmium on three different types of adsorbents (bentonite, CTAB-bentonite, vermiculite)

	a	K	r ²
Bentonite	21.88	0.139	0.990
CTAB-Bentonite	15.74	0.002	0.992
Vermiculite	32.57	0.005	0.992

음전하로 대전된 점토표면에 양전하를 가진 카드뮴이 이온 결합하여 전기적으로 안정된 상태를 유지하려 하기 때문에 피흡착질의 농도가 증가함에 따라 카드뮴의 흡착량은 기울기가 완만하게 증가하게 된다. 그러나 CTAB-bentonite의 경우에는 치환된 유기양이온이 bentonite의 표면에 강하게 흡착되어 있기 때문에 카드뮴 이온과의 교환이 거의 발생하지 않아 급격한 기울기를 보였다.

Table 3에서 볼 수 있듯이 최대 흡착량을 나타내는 Langmuir 흡착계수 a는 vermiculite > bentonite > CTAB-bentonite의 순으로 나타났다. 이는 흡착제의 단위 질량당 양이온 교환 능력과 직접적으로 연관되어 있으며, 상대적으로 높은 양이온 능력을 보유한 vermiculite가 가장 높은 값을 보였다. 이와 대조적으로 CTAB와 강하게 흡착하고 있는 bentonite의 경우 이미 bentonite의 흡착 site가 CTAB에 의해 점유되어 가장 낮은 값을 나타냈다.

3.5. 유기물 함량에 따른 흡착

실제 토양 내에 함유된 유기물질이 흡착에 중요한 역할을 하기 때문에 유기물이 흡착에 미치는 영향을 조사하였다. 작열 감량법을 이용하여 각 흡착제 자체의 유기물 함량을 측정된 결과 bentonite 0.47%, CTAB-bentonite 15.6% 그리고 vermiculite는 0.58%로 유기성 계면활성제로 개량된 CTAB-bentonite를 제외하고는 유기물 함량이 매우 낮았다. 따라서 점토광물 자체에 보유된 유기물 외에 토양 내 존재할 수 있는 대표적 유기성분인 humic acid의 첨가에 따른 MTBE 및 카드뮴의 흡착 영향을 조사하였다.

Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 MTBE의 경우에는 유기물 함량이 증가함에 따라 vermiculite의 경우 1.8 mg/g까지 흡착량이 증가하여 humic acid를 주입하지 않은 경우보다 약 2배의 흡착량 증가를 보였다. 그러나 5% 이상의 humic acid를 주입하더라도 그 이상의 흡착량 증가는 없었다. CTAB-bentonite의 경우 humic acid의 증가에 따라 흡착량이 증가하여 10%의 humic acid 주입시 흡착량은 최고 1.5 mg/g까지 증가하였다. Bentonite의 경우 1%의 humic acid 주입시 최고 1.6 mg/g의 흡착량을 나타낸 후 humic acid의 첨가량이 증가함에 따라 오히려 흡착량이 감소하였다. 이는 저농도(1%)의 humic acid 존재하에서는 humic acid를 함유한 bentonite의 흡착은 증가하지만 그 이상의 humic acid 주입시 오히려 흡착제의 흡착 사이트에 대하여 MTBE와 경쟁하여 humic acid의 bentonite와의 결합이 증가하여 상대적으로 MTBE의 흡착이 제한되기 때문이다.

카드뮴의 경우 Fig. 7(b)와 같이 모든 실험대상 흡착제에 대하여 humic acid의 함량이 증가함에 따라 카드뮴의 흡착량이 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. humic acid 3%까지는 모든 흡착제의 카드뮴 흡착량이 큰 변화가 없었으나, 3% 이상 주입한 경우 흡착량이 비례적으로 증가하였으며 humic acid의 주입량이 최대 10%에서도 흡착량의 감소는 나타나지 않았다. Organic acid가 없는 경우와 organic acid 함량이 최대 10%인 경우 흡착량을 비교하면 bentonite 및 vermiculite가 CTAB-bentonite에 비하여 organic acid가 없

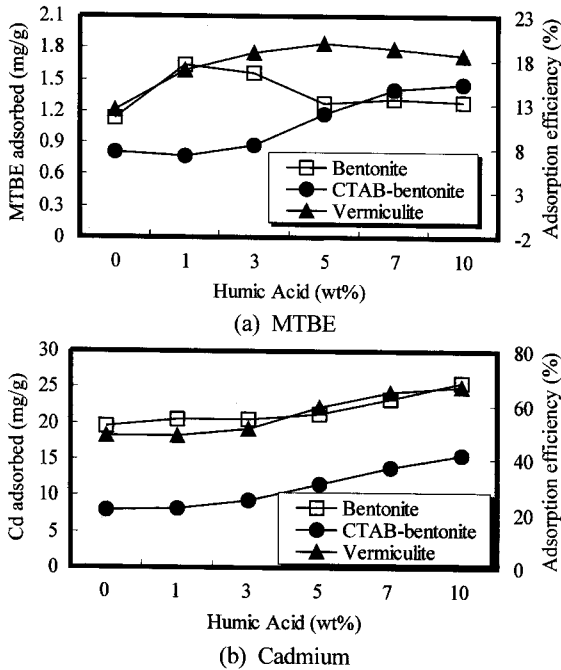


Fig. 7. The effect of humic acid contents on the adsorption of (a) MTBE and (b) cadmium.

는 경우에는 약 2배 이상의 흡착량 차이가 보이다가 organic acid의 주입량이 10%인 경우 흡착량 차이는 오히려 0.6배 이하로 감소하는 경향을 나타냈다. 즉 각 흡착제에 대한 흡착량 증가는 bentonite < vermiculite < CTAB-bentonite 순으로 각각 32, 38 및 94%까지 증가하였다. 이와 같은 흡착량 증가는 bentonite 및 vermiculite의 경우 주입된 humic acid가 피흡착질로 경쟁적으로 참여하여 카드뮴의 흡착효과를 감소시켰으나 CTAB-bentonite의 경우 이미 bentonite에 이온교환 되어 존재하는 CTAB로 인하여 주입된 humic acid는 카드뮴의 흡착제로 더 효율적으로 이용되었기 때문이다. 따라서 각 흡착제의 흡착효율은 bentonite < vermiculite < CTAB-bentonite 순으로 45, 51 및 114%까지 증가하였다.

유기물 함량에 따른 카드뮴 흡착실험 후 DOC 농도를 분석한 결과는 Fig. 8과 같다. 토양 내 유기물 함량에 따른 중금속 흡착은 유기물질의 증가로 인해 흡착능이 증가하나 유기물이 다량 존재하여 용존유기탄소(DOC)가 과포화되면 입자간의 상호작용에 의해 흡착이 방해되어 오히려 흡착능이 감소하는 경향을 보인다.¹⁴⁾ 실험 결과 bentonite와 vermiculite의 경우 humic acid의 함량이 증가할수록 DOC 농도도 증가하였으나 CTAB-bentonite의 경우 humic acid와의 결합에 의해 DOC 농도의 큰 변화는 나타나지 않았다.

이와 같이 bentonite와 vermiculite의 경우 humic acid의 주입에 따라 DOC 농도가 증가하더라도 카드뮴 흡착량은 비례적으로 증가하였다. 따라서 본 실험조건에서 humic acid의 용해로 인해 증가된 DOC 농도는 입자간의 상호 경쟁작용에 의해 흡착을 방해하는 농도까지 증가하지 않았고 여전히 humic acid의 말단기인 phenolic hydroxide 혹은 carboxyl기의 양이온 교환 능력이 유효하게 작용하여 카드뮴 흡착이 높은 것으로 나타났다.

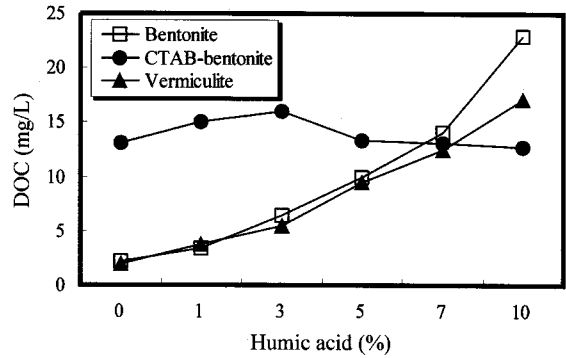


Fig. 8. Variation of DOC concentration with content of humic acid in adsorption of cadmium.

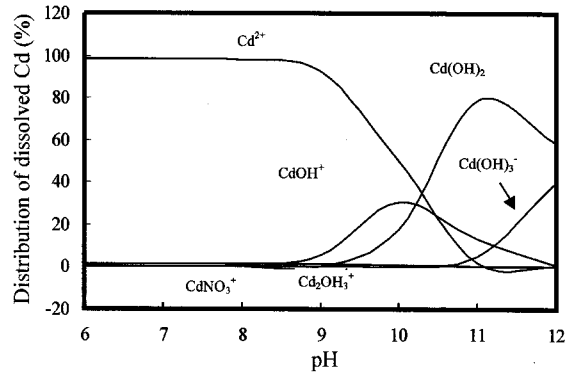


Fig. 9. The speciation of cadmium estimated by Visual MINTEQ program.

3.6. pH 변화에 따른 카드뮴의 흡착

pH는 중금속의 흡착특성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 따라서 pH의 변화에 따른 카드뮴의 흡착특성 변화를 분석하였다.

실험에 사용한 질산카드뮴 용액의 화학종 분포를 알아보기 위해 Geochemical Modeling Program 중 하나인 Visual MINTEQ를 통해 계산한 결과, pH 9부터 불용성의 Cd(OH)₂가 생성됨을 알 수 있다(Fig. 9).

pH 변화에 따른 흡착량 및 흡착율에 대한 결과는 Fig. 10과 같다. 실험에 이용된 모든 흡착제에 대해 카드뮴의 흡착량과 흡착율이 pH 8 이상에서 급격히 증가하였으며, pH 10 이상에서는 흡착율이 90% 이상까지 증가하였다. 이러한 경향이 나타나는 이유는 낮은 pH에서는 수소이온농도가 높아지게 되어 용액 내 수소이온과 카드뮴 이온과의 흡착제에 대한 경쟁 때문에 흡착량 및 흡착율이 감소하나 pH가 증가할수록 수소이온농도가 감소하여 카드뮴의 흡착이 증가하는 동시에 카드뮴 이온의 가수분해로 인한 불용성의 Cd(OH)₂의 생성으로 흡착량 및 흡착율이 증가하였기 때문이다.^{15,16)}

그러나 pH 9 이상에서의 흡착량 및 흡착율 증가는 Visual MINTEQ 프로그램을 통한 화학종 분포(Fig. 9)에서 알 수 있듯이 흡착에 의한 것보다는 카드뮴이온의 가수분해 반응에 의한 불용성 침전에 따른 영향이 더 클 것으로 사료된다.

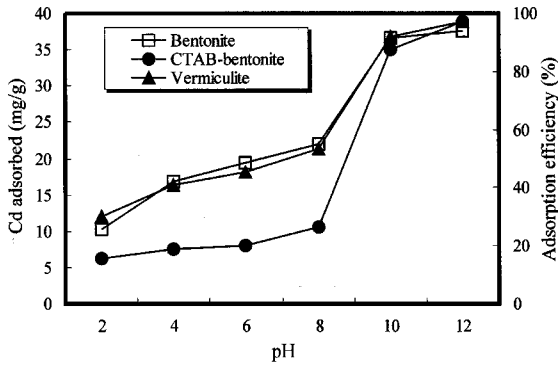


Fig. 10. The effect of pH on the adsorption of cadmium.

3.7. 계면 동전위 특성

계면동전위는 용액 속에 부유하는 콜로이드입자 표면의 전위로서 흡착, 탈착, 양이온 교환능력 등과 더불어 토양 입자와 피흡착질간의 상호 계면특성을 나타내는 지표이며, 토양 입자로부터 중금속을 제거하기 위한 여러 가지 물리 화학적 정화기술을 적용할 경우 기본적으로 조사해야할 항목이다. 일반적으로 계면동전위의 절대치가 증가하면 이중층의 두께와 전기삼투유량이 증가하고, 입자간 반발력이 커져 입자의 분산 안정성이 높아진다. 반대로 0에 가까우면 입자는 응집하기 쉽다. Fig. 11에 pH 변화에 따른 카드뮴의 농도별 점토의 계면동전위의 측정 결과를 나타내었다.

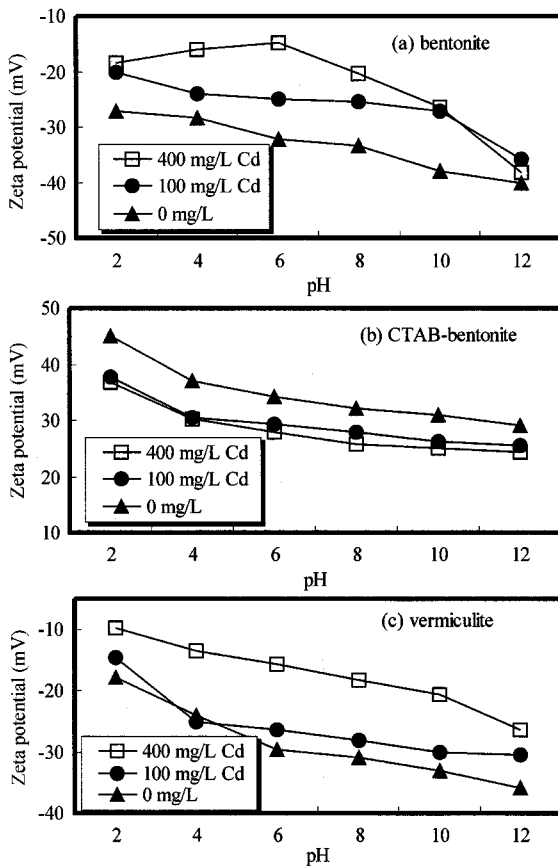


Fig. 11. Effect of pH on zeta potential for various Cd concentrations.

Bentonite와 vermiculite의 경우에는 계면동전위 범위가 각각 -15~-40 mV 및 -10~-35 mV로 모든 pH 범위에서 음의 값을 보였으며, 계면동전위가 0일 때의 pH인 영전하점(ZPC : zero point of charge)은 나타나지 않았다. 양이온성 계면활성제로 치환된 CTAB-bentonite는 25~45 mV 범위로 모든 pH 범위에서 양의 값을 나타냈으며, 역시 영전하점은 나타나지 않았다. 모든 실험에서 pH가 증가함에 따라 계면동전위는 감소하였는데, 이는 pH가 증가할수록 입자 표면의 수산기 이온의 분해로 인해 음전하가 더욱 증가하였기 때문이다.

카드뮴의 농도 증가에 따른 계면동전위의 변화를 살펴보면 bentonite, vermiculite, CTAB-bentonite 모두 동전위가 감소하는 경향을 보였다. 음전하로 하전된 bentonite와 vermiculite의 경우 카드뮴의 농도가 증가할수록 점토입자의 표면에 흡착되는 카드뮴 양이 증가하여 확산 이중층의 두께가 감소하고 표면전하가 상쇄되어 입자간의 반발력이 감소된다. 따라서 입자의 분산안정성이 감소한다.

한편, 양이온성 계면활성제로 치환되어 양전하를 띠는 CTAB-bentonite의 경우는 카드뮴 농도 100과 400 mg/L 농도에서 계면동전위 값에 큰 차이는 없었으나 카드뮴 농도가 0 mg/L인 경우보다 계면 동전위가 약 10 mV 감소하였다. 이는 CTAB-bentonite가 소수성을 띠고 있어 물에 분산되기보다 오히려 응집하려는 경향이 높기 때문이다. 또한 카드뮴 이온과 CTAB-bentonite간 이온교환에 있어 카드뮴 이온이 유기 양이온이 주로 존재하는 interlayer 부분에서 교환, 흡착되는 것이 아니고 bentonite의 edge site 부분에서 발생하는 미미한 정도의 흡착에 의한 확산이중층의 압축으로 계면동전위가 감소하기 때문이다.

4. 결론

유기오염물질로 MTBE, 중금속 오염물질로는 카드뮴을 선정하여 bentonite, vermiculite 및 CTAB-bentonite 점토광물 및 이들의 물리화학적 특성 변화에 따른 흡착 경향 및 계면동전위의 특성을 규명하였다. 흡착시간, 혼합비, 오염물질의 농도, 유기물 함량, pH의 변화에 따른 회분식 흡착실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 양이온 계면활성제인 CTAB를 이용하여 유기 bentonite를 합성한 결과 bentonite 주성분인 montmorillonite의 층간간격이 14.92 Å에서 18.32 Å으로 증가된 것을 알 수 있었으며, 유기탄소 측정결과 유기탄소함량은 0.27%에서 9.06%, 유기물 함량은 0.47%에서 15.6%까지 증가하였다.
- 2) 흡착은 반응 10시간 후 약 95% 이상 이루어졌으며, 24시간 이후에는 평형농도에 도달하였다.
- 3) 혼합비가 증가할수록 오염물의 초기 농도에 관계없이 흡착량은 증가하였으나, 흡착율은 오히려 감소하였다.
- 4) 오염물질의 농도에 따른 흡착실험 결과 MTBE의 흡착량은 vermiculite > bentonite > CTAB-bentonite 순으로 높았

으며, 카드뮴의 흡착량은 bentonite > vermiculite > CTAB-bentonite 순으로 나타났다.

5) MTBE에 대한 흡착반응은 Freundlich 등은 흡착식으로 나타낼 수 있었으며, 카드뮴에 대한 흡착은 Langmuir 등은 흡착식에 잘 적용되었다.

6) 유기물 함량에 따른 MTBE의 흡착에 있어 CTAB-bentonite의 경우 유기물 함량이 증가할수록 흡착량도 증가하여 최대 2배의 흡착량 증가를 보였으나 bentonite는 유기물 함량 1%(6 mg), vermiculite는 5%(30 mg)에서 최대 흡착량을 보인 후 감소하였다. 카드뮴의 경우 세 종류의 점토에서 모두 유기물 함량이 증가함에 따라 흡착량이 증가하였으며 유기물 함량이 최대인 10%인 경우 흡착량은 bentonite, vermiculite, CTAB-bentonite 순으로 각각 32, 38 및 94%까지 증가하였으며, 흡착율은 45, 51 및 114%까지 증가하였다.

7) 카드뮴의 화학종 분포 계산 결과 pH 9부터 가수분해에 의한 Cd(OH)₂ 침전이 발생하며, pH 변화에 따른 흡착 실험 결과 pH 10 이상에서는 흡착율이 90% 이상으로 나타났다.

8) Bentonite와 vermiculite의 경우 계면동전위 범위가 각각 -15~-40 mV 및 -10~-35 mV로 모든 pH 범위에서 음의 값을, CTAB-bentonite는 25~45 mV 범위로 양의 값을 나타냈으며, 영전하점은 나타나지 않았다. pH가 증가할수록 각 점토의 계면동전위는 감소하였으며, 카드뮴의 농도가 증가할수록 계면동전위의 절대치가 감소하여 분산안정성이 감소하였다.

사 사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. Jonson, R., Pankow, J., and Zorgorski, J., "MTBE-To what extent will past releases contaminate community water supply wells?," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 210A(2000).
2. 한국환경정책·평가연구원, "연료첨가제 MTBE의 위해성 및 관리 필요성에 관한 세미나"(2002).
3. 정현정, 이민희, "토양 특성에 따른 TCE 흡착능 비교," 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회지, 362~365(2002).

4. FitzPatrick, E. A., "Soils : Their formation, classification and distribution," Longman Science & Technical, London, pp. 353(1986).
5. Ball, D. F., "Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soil," *J. Soil Sci.*, **15**, 84~92(1964).
6. Jung, M. C., Heavy Metal Contamination of Soils, Plants, Waters and Sediments in the Vicinity of Metalliferous Mines in Korea, Ph. D. thesis, Univ. of London, pp. 455(1995).
7. Boyd, S. A., Mortland, M. M., and Chiou, C. T., "Sorptions characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethyl ammonium smectite," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 652~657(1988).
8. Xu, S., Sheng, G., and Boyd, S. A., "Use of organo-clays in pollution abatement," *Adv. Agron.*, **59**, 25~62(1997).
9. Xu, S. and Boyd, S. A., "Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethyl ammonium in a subsoil containing vermiculite," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**, 1382~1391(1994).
10. Al-Asheh, S., Banat, F., and Abu-Aitah, L., "Adsorption of phenol using different types of activated bentonites," *Sep. Purifi. Tech.*, **33**(1), 1~10(2002).
11. Yoo, J. Y., Choi, J. Y., and Park, J. W., "Adsorption of cadmium and lead on organobentonite," *J. KoSSGE*, **6**(3), 21~29(2001).
12. Brownawell, B. J., Chen, H., Collier, J. M., and Westall, J. C., "Adsorption of organic cations to natural materials," *Environ. Sci. Technol.*, **24**(8), 1234~1241(1990).
13. Weber, W. J., Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley, New York, pp. 204~273 (1992).
14. Kim, H. G. and Lee, S. B., "Effects of organic matter on cadmium adsorption in soil," *J. KSEE*, **20**(1), 1~8 (1998).
15. Mohamed, A. M. O. and Antia, H. E., Geoenvironmental Engineering, Developments in Geotechnical Engineering 82, Elsevier, Amsterdam, pp. 520(1998).
16. Inskip, W. P. and Baham, J., "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-montmorillonite at low surface coverage," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 660~665(1983).