

## 수질-P5 Triple Layer Model을 이용한 음이온 중금속 흡착반응의 모델화 연구

신용일\*, 박상원, 김정배, 이갑두, 최규한<sup>1</sup>  
계명대학교 환경과학과, <sup>1</sup>(주)미래ENG

### 1. 서 론

급속한 경제성장으로 산업폐수 중 큰 비중을 차지하고 있는 유독성 화합물은 생활환경을 오염시킬뿐 아니라 인체에 축적되어 급성 또는 만성 중독 현상을 일으켜 인체에 치명적 피해를 미친다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 일반적으로 이러한 오염물을 처리하는 방법에는 침전법, 흡착법, 이온교환법, 역삼투법 등의 있으나 이 방법들은 주로 양이온 오염물질의 제거에 중점을 두어 음이온 오염물질 제거를 위한 처리법으로는 적용이 어려운 실정이다. 또한 대부분의 점토계 흡착제는 음전하를 띠는 표면특성으로 인해 음이온 오염물질의 제거에 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 선진외국의 경우 점토계 흡착제의 Fe(III) 코팅에 의한 음이온 오염물질 제거에 관한 연구가 수행되고 있다. Edward와 Benjamin(1989b)은 Sea sand와 Fe(III)를 550°C의 고온에서 반응시켜 Sea sand 표면을 Fe-oxide로 코팅하여 음이온 오염물질을 제거하였으며 코팅된 Sea sand는 심한 마찰뿐만 아니라 산성영역에서도 매우 안정하다고 보고하였다.

흡착반응 메카니즘 규명을 위해서는 먼저 흡착현상의 이해가 선행되어야 하며 기타 반응과 관련된 인자들 즉 용질, 용매, 온도, pH 등의 변화에 따른 특성을 파악하여야 한다.

흡착현상을 이해하기 위해 사용되어져 왔던 흡착등온선의 유형에 대한 고찰은 관련 조건이 바뀔때마다  $K_d$  또는 흡착등온계수가 달라지므로 보다 광범위한 지화학적 또는 수처리 조건에서의 응용이 가능하지 못하였다. 이러한 문제점을 보완하여 선진외국에서는 특정조건에서의 실험결과로 관련인자를 결정하여 흡착현상을 모사하고 또한 여기서 결정된 여러 인자들을 바탕으로 다른 조건에서의 흡착결과를 예측할 수 있는 소위 SCM(surface complexation model)이 최근 많은 주목을 받고 있으며, 흡착현상의 예측을 통한 실험시간 및 오차율을 단축할 수 있어 관련분야에서 이 접근방식을 채택하고 있다.

Davis와 Leckie가 발표한 TLM(triple layer model)은 Yates et al.의 자리결합모델과 Davis et al.의 전해질결합모델을 종합한 모델로서, 이 모델은 흡착질이 주위의 전해이온과 양이온, 음이온 또는 중성이온의 흡착을 표현할 수 있다. 현재 토양이나 퇴적층을 포함하는 불균일한 물질에서도 흡착실험이 행해지고 있다.

따라서 본 연구에서는 Fe(III)로 코팅한 점토계 흡착제의 표면특성과 음이온 오염물질과의 흡착특성 및 반응 메카니즘을 규명하고, SCM(surface complexation model) 중 최근에 가장 많이 이용되고 있는 TLM(triple layer model)을 바탕으로 표면특성 자료와 흡착

실험 자료로부터 결정된 변수와 지화학평형 프로그램인 HydraQL을 이용하여 흡착현상의 모사를 수행하였다. 그리고 표면특성 변수 중 표면산도를 결정함에 있어서 기존의 적정 방법이 아닌 zeta potential 자료를 이용한 새로운 접근법을 제시한다.

## 2. 재료 및 실험방법

Zeolite(영일산업), Sea sand(Junsei Chemical Co.), Anthracite를 질산용액으로 씻어 증류수로 깨끗이 행균 후 건조시켜 분쇄한다. 분쇄한 시료는 100~200mesh sieve로 선별하여 사용한다.

· 실험에 사용된 시약은 특급시약을 사용하며 증류수는 탈염된 3차 증류수를 사용한다.

회분식 흡착실험을 수행하여 점토계 흡착제(Zeolite, Sea sand, Anthracite)에  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  Fe(III)를 가하여 NaCl로 이온강도를 조절하여 시료용액을 만들어 50ml polyethylene bottle에 넣은 후 0.1M HNO<sub>3</sub>와 0.1M NaOH용액으로 pH를 조절한다. 각 시료는 실온에서 12시간 교반하여 흡착시킨 후 최종 pH를 조절한다. 각 시료는 실온에서 12시간 교반하여 흡착시킨 후 최종 pH를 측정하고 0.45 $\mu\text{m}$  여과지로서 여과한 후 여액을 취해 잔류 농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma, Jobin Yvon 38S)로 분석하여 흡착량을 구한다.

점토계 흡착제의 Zeta Potential 측정은 Zetamaster(Malven Instruments, England)를 사용하여 전기장(electric field)내에서 콜로이드 입자의 이동 속도를 측정함으로써 Zeta potential을 측정한다.

0.01M NaCl 용액 500ml에 점토계 흡착제 0.1g을 가한 것과 여기에 Fe(III)를 더한 용액을 각각 교반하면서 zeta potential을 측정하여 Fe(III) 표면처리 전, 후를 비교 분석한다. pH는 0.1M HNO<sub>3</sub>과 0.1M NaOH로 pH 범위 3~10으로 조정한다.

코팅된 점토계 흡착제에 의한 음이온 오염물질의 흡착실험은 50ml polyethylene bottle에 Fe(III)로 코팅된 점토계 흡착제(zeolite, sea sand, anthracite)와 음이온 오염물질을 정량 투입한 후, 0.1M HNO<sub>3</sub>와 0.1M NaOH 용액으로 pH를 조절하여 일정시간(12hr) 동안 교반하여 평행에 도달시킨 수용액을 0.45 $\mu\text{m}$  여과지로 여과한 후 용해되어 있는 음이온 오염물질 농도를 ICP로 분석하여 최초 농도와 비교를 통하여 총 물질수지를 확인한다.

SCM(Surface Complexation Model) 모델링에 사용된 점토계 흡착제는 3종으로 크기는 200mesh로 하였다. 회분식 흡착 데이터 및 점토계 흡착제의 표면특성으로부터 얻어진 변수들(site density, specific surface area,  $K_{ai}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$ )과 시행착오법(Trial and Error)으로부터 구해진 Fitting 변수(total site concentration, capacitance  $C_1$ , capacitance  $C_2$ ,  $\log K_{Na}^{int}$ ,  $\log K_{Cl}^{int}$ ,  $\log K_{N1}^{int}$ ,  $\log K_{N2}^{int}$ ,  $\log K_{N3}^{int}$ )를 지화학평형 프로그램인 HydraQL의 입력자료로 하여 흡착현상의 모사 및 정량적 예측을 수행한다.

### 3. 결과

국내 천연 점토류 및 기타물질을 Base Material로 이용하여 Fe(III) 코팅을 통한 처리 기술의 개발을 통해 음이온 오염물질의 흡착특성을 규명하여 음이온 오염물질 제거에 관한 대체 기술의 가능성과 저온 처리 기술의 가능성을 검토하였으며, 점토계 흡착제, pH 및 농도 등 이들 주요 인자가 음이온 오염물질의 흡착제거에 미치는 영향을 정량적으로 규명하여 표면처리된 점토계 흡착제와 음이온 오염물질 간의 결합 및 반응 메카니즘 규명을 규명하였다.

흡착거동을 모사하기 위해서 기존의 산-염기 적정법과는 다른 새로운 접근법(Zeta Potential)의 시도하였으며, 흡착현상을 설명하기 위해 최근 선진외국에서 많은 주목을 받고 있는 Surface Complexation Model을 음이온 오염물질 흡착반응에 적용하여 흡착현상의 정량적 예측을 수행하였다.

#### 참고문헌

- Edwards M. A. and Benjamin M. M., Adsorptive filtration using coated sand : A new approach for treatment of metal-bearing wastes, J. Water Pollut. Control Fed., 61, 1523~1533(1989b)
- Davis, J. A. and J. O. Leckie, 1978a, Effect of Adsorbed Complexing Ligands on Trace Metal Uptake by Hydrous Oxides, Environ, Sci. Technol., 12, 1309~1315
- Davis, J. A. and J. O. Leckie, 1978a, Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions, J. Colloid Interface Sci., 67(1), 90~106
- Yates, D. L., S. Lerine, and Healy, 1974, T. W., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 70, 1807
- Davis, J. A., R. O. James, and J. O. Leckie, 1978c, Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes, J. Colloid Interface Sci., 63(3), 480~499