

## 납으로 오염된 카올리나이트의 양이온교환능력 및 계면동전위 특성 Cation Exchange Capacity and Zeta Potential Characteristics of Kaolinite Contaminated with Lead

장경수 · 강병희  
인하대학교 토목공학과  
ksjang12@kornet.net

### Abstract

A series of tests were performed to investigate the effects of pH and contamination level on cation exchange capacity and zeta potential in kaolinite loaded with lead. Test results show that cation exchange capacity of kaolinite is found to be in the range from 4 to 20meq/100g and it increased with increasing pH up to the converged number about 20meq/100g over pH 8. And then CEC has a tendency to reduce and converge to zero with increasing the concentration of Pb in the kaolinite surface. Moreover, zeta potential of kaolinite contaminated with lead is found to be in the range from -10 to 5mV, and zero point of charge is measured at about pH 3.5. Zeta potential of kaolinite contaminated with lead decreases with increasing pH values and decreasing Pb concentration of kaolinite.

**Keywords** : Kaolinite, Lead, Cation exchange capacity, Zeta potential, pH, Contaminant level

### 1. 서론

점토입자의 표면은 동형치환, 수산기이온의 해리, 입자단부에서의 결합의 파괴, 유기물질의 존재 등으로 인해 음전하로 대전되어 있다(Mitchell, 1993). 음으로 대전된 점토입자는 표면에 전기적인 흡인력에 따라 여러 가지 양이온을 흡착하여 전기적으로 중성을 유지하려 한다. 이때 흡에 흡착할 수 있는 교환가능한 양이온의 합을 양이온교환능력(cation exchange capacity)이라 하며 건조시료 100g당 밀리당량으로 표현한다.

양이온교환능력은 환경적, 이온구성요소에 따라 다양하게 영향을 받으며 교환반응 자체만으로 점토입자의 구조에 영향을 주지 않을지라도 흙의 물리화학적 특성변화에 영향을 미치는 인자이다. 공학적 관심사로 흔히 접할 수 있는 점토광물 중, 2:1 점토광물인 Montmorillonite는 80~150meq/100g, Illite는 10~40meq/100g 정도의 값을 가지며, 1:1 점토광물인 Kaolinite는 3~15meq/100g 정도 범위의 낮은 양이온교환능력을 가진다.

한편, 점토입자의 표면은 상대이온이 흡착되어 상대적으로 움직이지 않는 고정층과 이온들이 농도구배를 보이며 확산되어 있는 확산이온층으로 구성된다. 고정층은 점토입자와 같이 움직이지만 확산이온층은 층 내에서 고정층과 확산이온층의 경계면에 가까운 곳에 미끄

러운 면이 발생하여 수용액과 같이 움직인다. 이 전단면에서의 전위를 계면동전위 또는 제타전위( $\zeta$  potential)라 하며 계면동전위가 0일 때의 pH를 영전하점(zero point of charge:

ZPC) 또는 등전점(isoelectric point: IEP)이라 한다. 일반적으로 점토입자 표면으로부터 6Å 지점의 전위를 말한다.

점토표면상의 전위인 계면동전위를 측정함으로써 점토 표면에서의 확산이중층의 두께를 규명할 수 있고 전기삼투에 의한 유출량을 예측할 수 있으며 분산안정성의 지표로 이용할 수 있다(Shang, 1997). 계면동전위의 절대치가 증가하면 확산이중층의 두께와 전기삼투유량은 증가되고 입자간의 반발력이 커져서 입자의 분산안정성은 높아진다. 반대로 제타전위가 0에 가까우면 입자는 응집하기 쉬워진다.

본 연구에서는 카올리나이트에 대한 납의 양이온교환능력 및 계면동전위 특성을 규명하기 위해 실내에서 회분식실험을 수행하였다. 회분식실험에서는 pH변화 및 초기오염농도 변화에 따른 양이온교환능력 특성과 pH변화 및 초기오염농도에 따른 계면동전위 특성을 분석하였다.

## 2. 흙시료 및 시약

본 실험에서 사용된 흙은 국내산 상업용 카올리나이트로 X-선 회절분석기로 분석한 결과 주된 구성광물은 석영이 포함된 카올리나이트이다. #200체(0.074mm) 통과량은 100%로 입자가 고운 미백색상태이며 실험시 항온건조기에서 105°C로 일정량이 될 때까지 건조시킨 후에 데시케이터에 보관하면서 실험재료로 사용하였다. 사용시료의 물리적 특성 및 화학적조성은 표1과 표2와 같다.

실험시 오염물질로 이용한 시약은 수용성인 질산납을 사용하였다. pH적정을 위한 용액은 염산과 수산화나트륨을 이용하여 조절하였다. 또한 양이온교환능력 측정시 사용한 시약은 아세트산 나트륨과 아세트산 암모늄이다. 실험에 사용된 모든 시약은 일본 순정화학의 제품이며 순도 93%이상으로 분석시약급 이상으로 선정하였다. 사용시약의 화학적 특성은 표3과 같다.

Table 1. Physical properties of kaolinite

Specific gravity	Liquid limit (%)	Plastic limit (%)	Plasticity index	Specific surface area (cm <sup>2</sup> /g)	pH	USCS	Maximum dry density (g/cm <sup>3</sup> )	Optimum water content (%)	Coefficient of permeability (cm/sec)
2.62	42.9	25.8	17.1	351	6.5	CL	1.44	28.3	2.1 x 10 <sup>-7</sup>

Table 2. Chemical composition of kaolinite

(unit: %)

SiO <sub>2</sub>	AlO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I*	Total
64.15	23.11	1.04	0.07	0.04	0.09	0.15	4.32	0.15	0.03	5.34	98.49

L.O.I\*: Loss on Ignition

Table 3. Properties of the chemical reagent selected

Reagent	Nitrate lead	Nitrate acid	Sodium hydroxide	NaOAc	NH <sub>4</sub> OAc
Molecular formula	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	NaOH	CH <sub>3</sub> COONa	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>
Molecular weight(g/M)	331.21	63.01	40	136.09	77.08
Degree of purity(%)	99.3	93	93	98.5	95

### 3. 실험방법

본 연구는 pH 및 초기오염농도 변화가 카올리나이트의 양이온교환능력 및 계면동전위에 미치는 영향을 분석하기 위해 실시되었다. 초기오염농도 0, 100, 200 및 400mg/l인 납수용액을 40mL를 준비한 후, 건조하여 준비한 카올리나이트 4g에 혼합한 다음 질산과 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH값을 2, 4, 6, 8, 10 및 12로 적정하였다. 이를 항온교반기를 이용하여 72시간 동안 충분히 반응시킨다. 이와 같이 시료를 준비한 후 양이온교환능력 및 계면동전위 특성을 분석하였다. 요약된 실험계획은 표4에 제시된 바와 같다.

Table 4. Summary of cation exchange capacity and zeta potential testing program

Tests	Initial concentration of Pb(mg/l)	pH	Reaction time(hours)	Shaking ratio(Vw/Ws)
Cation exchange capacity, Zeta potential	0, 100, 200, 400	2, 4, 6, 8, 10, 12	72	10

#### 3.1 양이온교환능력

양이온교환능력 측정에는 USEPA METHOD 9081(2001)의 아세트산 나트륨방법을 준용하였다. 양이온교환능력 측정의 기본원리는 흙에 과잉으로 나트륨이온을 흡착시킨 다음 용액 중에 남아 있는 나트륨이온을 제거하기 위해 isopropyl alcohol로 세척 후 암모늄이온으로 탈착하여 나트륨이온의 농도를 분석하는 것이다.

본 연구에서는 AAS(atomic absorption spectrophotometer, model AA-Scan1, Thermo Jarrel Ash Co., 1993)을 사용하여 나트륨이온의 농도를 분석한 후 다음 아래의 식 (1)에 의해 양이온교환능력을 결정하였다.

$$CEC(meq/100g) = \frac{0.1(C_0 - C_e) \cdot V_w \cdot F_D \cdot V_A}{W_s \cdot W_A} \quad (1)$$

여기에서  $C_0$ 는 수용액상 납의 초기농도(mg/l),  $C_e$ 는 반응 후 수용액상 납의 평형농도(mg/l),  $V_w$ 는 용액의 부피(ml),  $F_D$ 는 회석배수,  $V_A$ 는 나트륨이온의 원자가(1),  $W_s$ 는 카올리나이트 시료의 무게(g) 그리고  $W_A$ 는 나트륨이온의 원자량(23)이다.

#### 3.2 계면동전위

계면동전위의 측정은 계면동전현상인 전기영동속도로부터 측정할 수 있다. 점토수용액내에 전기장을 인가함에 따라 점토입자의 이동속도를 레이저를 이용하여 광산란법으로 측정하며 이를 Helmholtz-Smolukowski가 제안한 아래의 식 (2)와 같이 전기운동역학의 성질로부터 계면동전위를 계산할 수 있다. 본 연구에서의 계면동전위의 측정은 Matec Applied Science에서 개발한 전기영동광산란광도계(electrokinetic sonic amplitude) ELS-8000을 사용하여 측정하였다.

$$\zeta = \frac{H}{P} \times \frac{4\pi\eta K}{D} \quad \text{또는} \quad \zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \times E.M. \quad (2)$$

여기에서  $\zeta$ 는 계면동전위(mV), H는 유동전위(mV), P는 cell속에 가한 압력(cm·Hg),  $\eta$ 는 용액의 점성계수(poises), K는 용액의 비전도도( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), D는 유전상수 그리고 E.M.는 전기영동모빌리티이다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 pH변화 및 오염농도에 따른 양이온교환능력

pH변화 및 오염농도에 따른 카올리나이트의 양이온교환능력 특성을 분석하기 위해 pH 2, 4, 6, 8, 10 및 12로 적정하고 초기오염농도를 0, 100, 200 및 400mg/l로 다르게 하여 실험한 결과를 그림 1(a)과 그림 1(b)에 도시하였다.

그림 1(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 오염되지 않은 카올리나이트의 양이온교환능력은 4~20meq/100g 정도 범위 내에 있으며 pH값이 증가함에 따라 증가하며 pH값이 2~4범위에서는 4~8meq/100g 정도, pH값이 4~6범위에서는 8~13meq/100g 정도, pH값이 8이상에서는 20meq/100g 정도로 일정한 값에 수렴하는 것을 알 수 있다. 반면에 오염된 시료의 양이온교환능력은 pH값이 증가함에 따라 점점 감소하여 0에 수렴하는 것을 볼 수 있다.

이러한 현상은 오염되지 않은 카올리나이트의 경우 pH값이 증가함에 따라 카올리나이트 표면에서의 수산기(OH<sup>-</sup>)이온의 분해로 인해 음전하를 더욱 증가시키기 때문에 양이온교환능력이 증가한 것으로 생각된다.

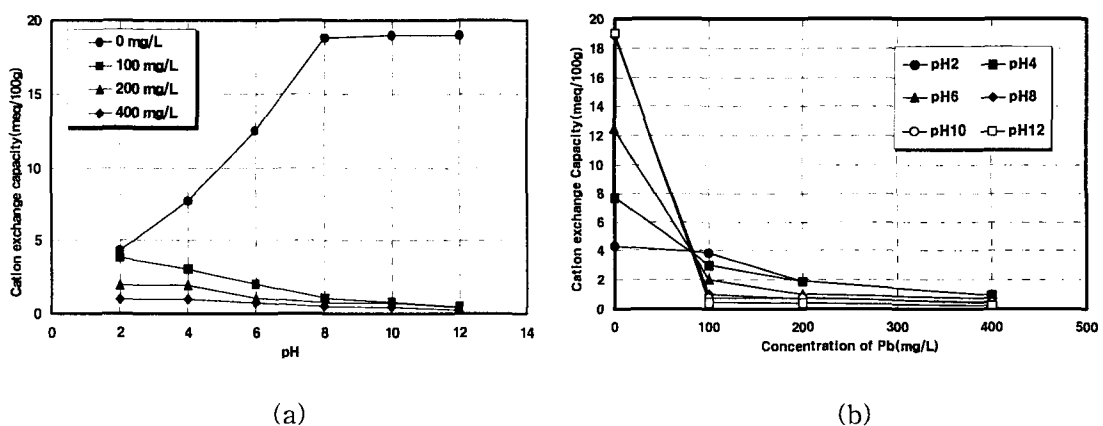


Fig 1. The effect of cation exchange capacity with pH variations and contamination level in kaolinite loaded with lead

한편, 그림 1(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 초기오염농도가 증가함에 따라 카올리나이트의 양이온교환능력은 점점 감소하여 어느 일정 농도이상에서는 0에 수렴하는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 초기오염농도가 증가함에 따라 납이온이 점토 표면에 흡착되면서 이온교환이 가능한 점토의 비표면적이 감소되어 양이온교환능력이 감소하게 된다고 생각할 수 있다.

#### 4.2 pH변화 및 오염농도에 따른 계면동전위

pH변화 및 초기오염농도 변화가 카올리나이트의 계면동전위에 미치는 영향을 분석하기 위해 pH 2, 4, 6, 8, 10 및 12로 적정하고 초기오염농도를 0, 100, 200 및 400mg/l로 다르게 하여 실험한 결과를 그림 2(a)와 그림 2(b)에 도시하였다.

그림 2(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 납으로 오염된 카올리나이트에 대한 계면동전위는 -10~5mV 정도의 범위 내에 있으며 영전하점의 pH는 오염농도에 관계없이 모두 3.5정도임을 알 수 있다. 또한, pH값이 증가함에 따라 카올리나이트에 대한 계면동전위는 음의 값으로 증가하였다. 즉, 영전하점을 기준으로 볼 때 pH값이 증가함에 따라 계면동전위는 영전하점 이하의 pH에서 양의 값이 감소하면서 0으로 근접하여 수렴하며 영전하점 이상의 pH에서는 음의 값이 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다.

이와 같이 pH 값이 증가함에 따라 납으로 오염된 카올리나이트의 계면동전위가 음의 값으로 증가하는 이유는 카올리나이트표면에서의 수산기이온의 분해로 인해 카올리나이트표면의 음전하를 더욱 증가시켜 납이온이 점토표면에 흡착됨으로써 확산이중층의 두께를 압축시키고 표면전하를 상쇄시켜 계면동전위를 감소시킨 것으로 생각된다. 이와 같은 연구결과는 West와 Stewart(1995)의 연구에서 제시한 중금속이온의 존재에 따른 카올리나이트의 계면동전위 변화양상과 일치한다.

한편, 그림 2(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 초기오염농도가 증가함에 따라 카올리나이트에 대한 계면동전위는 영으로 수렴하는 경향이 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는 pH변화에 따른 계면동전위 변화양상과 마찬가지로 초기오염농도가 증가함에 따라 납이온이 점토표면에 점점 많이 흡착됨으로써 확산이중층의 두께를 압축시키고 표면전하를 상쇄시켜 계면동전위를 감소시킨 것으로 생각된다.

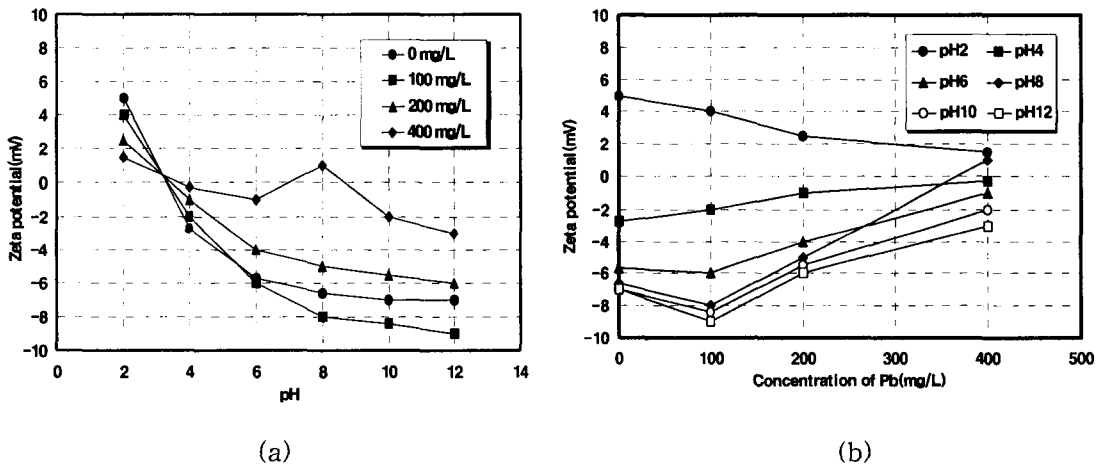


Fig 2. The effect of zeta potential with pH variations and contamination level in

## 5. 결론

납으로 오염된 카올리나이트의 양이온교환능력 및 계면동전위 특성을 규명하기 위하여 pH 및 오염농도 변화에 따른 양이온교환능력 측정실험 및 pH변화와 오염농도 변화에 따른 계면동전위 측정실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 카올리나이트의 양이온교환능력은 4~20meq/100g 정도 범위 내에 있다. pH 값이 증가함에 따라 카올리나이트의 양이온교환능력은 증가하며 pH 값이 8이상에서는 20meq/100g 정도로 일정한 값에 수렴한다. 그리고 카올리나이트에 대한 납의 오염농도 및 pH 값이 증가할수록 카올리나이트의 양이온교환능력은 감소하여 영에 수렴하는 경향이 있다.

2) 납으로 오염된 카올리나이트에 대한 계면동전위는 -10~5mV 정도 범위 내에 있으며 영전하점의 pH는 3.5 정도이다. 카올리나이트에 대한 납의 오염농도가 증가할수록 카올리나이트의 계면동전위는 증가하며 납으로 오염된 카올리나이트의 계면동전위는 pH값이 증가할수록 감소한다.

## 참고문헌

1. Mitchell, J. K.(1993), *Fundamentals of Soil Behavior*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., pp. 111~130.
2. Shang, J. Q.(1997), "Zeta Potential and Electroosmotic Permeability of Clay Soils", *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 34, pp. 627~631.
3. Thermo Jarrell Ash Corporation(1993), *AA Methods Manual for Flame Operation*, pp. 9~79.
4. U. S. Environmental Protection Agency(2001), "<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>", METHOD 9081
5. West, L. J., and Stewart, D. I.(1995), "Effect of Zeta Potential on Soil Electrokinetics", *Geoenvironment 2000, Geotechnical Special Publication*, No. 46, Vol. 2-2, pp. 1535~1549.