

유기점토를 이용한 다환방향족 오염물과 중금속의 흡착특성 연구

이승엽 · 김수진, 정상용*

서울대 지구환경과학부

*부경대 환경지질학과

lsyblue@hanmir.com

요 약 문

The fate and the behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals in the environment are mainly controlled by their interactions with various components of soils and sediments. Due to their large surface area and abundance in many soils, smectites may greatly influence the fate and transport of the contaminants in the environment. In our experiment, PAH sorption by hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)-modified smectite linearly increased in proportion to the amount of HDTMA added on the clay. However, trimethylammonium (TMA)-modified smectite did not show superiority in its sorption of PAH compared with the HDTMA-smectite or dodecyltrimethylammonium (DTMA)-smectite. Meanwhile, the smectites modified with the same cationic surfactants adsorbed Cd^{2+} (heavy metal) significantly from water at low surfactant loading level, but the Cd^{2+} adsorption linearly decreased as the loading of surfactant increased. The result shows that the sorption tendency of organoclays for organic or inorganic contaminants was significantly influenced by the amount and size of the surfactants added on the clay. It means that the stabilization and configuration of cationic surfactant formed on the clay interlayer according to the loading amount of each surfactant of different sizes may be an important factor in effectively sorbing environmental pollutants.

key word : PAH, smectites, HDTMA, TMA, DTMA, surfactants

1. 서론

점토광물은 토양 혹은 지질 매체중에서 매우 중요한 구성물질이다. 그것들은 토양/지질 내에 풍부하게 존재하고 있을 뿐만아니라, 큰 표면적과 높은 이온교환 능력 때문에 오염물 흡착에 있어서 큰 중요성을 갖는다. 몇몇 팽창성 점토광물은 표면 뿐만아니라 자신의 층간내에 유기 혹은 무기분자들을 흡착하거나 가두어 둘 수 있다. 점토광물의 음전하 보전을 위해 존재하는 무기양이온들이 합성유기양이온으로 치환되면 유기점토(organoclay)로 바뀌는데, 이 유기점토는 여러 용도의 토양환경 오염방지 목적으로 사용되고 있다. 매립장, 유류저장 탱크시설, 그리고 폐기물 처분장 등의 barrier 혹은 차수물질로 사용되거나 오염폐수의 정화 목적으로도 이용되고 있다 [1-3].

유기점토에 흡착되는 오염물의 흡착 메카니즘은 유기점토를 구성하는 유기양이온의 종류 및 특성에 의해 크게 영향받는다[4]. 본 실험에서는 $[(CH_3)_3NR]^+$ 의 형태를 띠는 계면활성제를 사용하여 점토광물인 스멕타이트내에 존재하는 무기양이온을 치환하고 유기점토를 만든 다음, 다환방향족 오염물(PAH)과 중금속에 대한 흡착실험을 실시하였다. PAH는 지하수 혹은 토양의 오

염현장에 혼한 유기오염물로서 중금속과 동반되는 경우가 많다. 본 실험에서는 유기점토를 이용한 배치실험을 통해 오염물인 PAH와 Cd²⁺를 물에서 흡착·제거하는 실험을 행하였으며, 계면활성제의 치환정도(첨가량)에 따른 흡착특성에 중점을 두었다.

2. 실험방법

사용된 스멕타이트는 한국슈드케미에서 제공된 Bentonil-GTC4로서 양이온교환용량(CEC)이 104 cmol/kg이었다. 0.1 M NaCl로 여러번 세척하여 Na-스멕타이트로 만든 다음, 물로 세척하여 실험에 사용하였다. 사용된 유기양이온은 TMA(trimethylammonium), DTMA(dodecyltrimethylammonium), 그리고 HDTMA(hexadecyltrimethylammonium) bromide(Aldrich)로서 물에 녹여 스멕타이트 CEC의 0.1-1배 만큼 넣어 2일간 반응시켰다.

유기양이온이 스멕타이트의 층간에 흡착되면서 발생하는 층간 두께의 변화를 X-선 회절분석기(Rigaku X-ray diffractometer, Tokyo)를 통하여 분석하였다.

사용된 PAH는 나프탈렌(naphthalene)과 페난트렌(phenanthrene)으로 메탄올에 녹인 stock solution을 유기점토에 주입하여 각각 20과 0.6 mg/L를 만든 후, 유기점토와 2일간 반응시켰다. 평형에 도달된 후, 원심분리기를 이용하여 8000 rpm으로 20분간 고액을 분리하였고, 상등액을 UV(UV/vis spectrophotometer, HP 8453)를 이용하여 나프탈렌과 페난트렌을 각각 222와 251 nm에서 분석하였다. 유기점토에 흡착된 PAH의 흡착량은 첨가한 양과 용액내에 있는 평형농도의 차이로 계산하였다.

Cd²⁺의 흡착은 배치실험을 통해 이루어졌고 주입형태는 Cd(NO₃)₂으로 초기농도는 20 mg/L이었다. 용액의 pH는 4~6으로 조절하였고 7일 동안 반응시켰다. Cd²⁺의 농도는 ICP(Shimadzu, Tokyo)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 스멕타이트의 층간두께 변화

표 1. Interlayer spacings of smectite at different amounts of added surfactants

Added surfactant (% CEC)	Interlayer spacing (Å) of smectite		
	TMA	DTMA	HDTMA
0	13.7	13.7	13.7
20	13.8	14.2	14.3
40	14.0	14.2	15.1
60	13.9	14.2	17.2
80	14.0	14.2	17.8
100	14.1	17.2	19.5

스멕타이트를 양이온 계면활성제로 반응시켰을 때, 층간두께(d_{001})의 변화가 생겼으며, 계면활성제의 알킬기의 길이에 따라 변화의 정도가 달랐다(표 1). 예를 들어, TMA-스멕타이트는 1.0 CEC에서 14.1Å의 두께를 보이지만 HDTMA-스멕타이트는 19.5Å의 두께 변화를 보였다. 이는 알킬기가 훨씬 긴 HDTMA가 층간에 들어가면서 스멕타이트 층간변화를 크게 야기하는 것으로 보인다[5].

3.2. PAH 흡착

유기오염물인 나프탈렌과 페난트렌을 여러 종류의 유기점토에 대해 흡착실험을 실시하였다(그림 1). HDTMA-스멕타이트에 의한 나프탈렌 흡착경향은 HDTMA의 첨가량에 따라 비례적으로 증가하였다(그림 1a). DTMA-스멕타이트와 TMA-스멕타이트의 경우에는 계면활성제의 첨가에 의해 나프탈렌의 흡착량이 증가하였지만, HDTMA-스멕타이트보다는 증가량이 작았다. 이것은 나프탈렌의 흡착이 유기점토의 계면활성제 특성(예: 알킬고리의 길이)에 영향을 받는다는 것을 의미한다. 또한, DTMA-스멕타이트의 0.6 CEC 부근에서 나프탈렌의 흡착량이 약간 감소하였고, TMA-스멕타이트의 0.6~0.8 CEC에서 비슷한 감소를 보였다(그림 1a). 페난트렌 흡착의 경우에도 0.6~0.8 CEC 부근에서 오염물 흡착 감소경향은 더욱 두드러졌다(그림 1b).

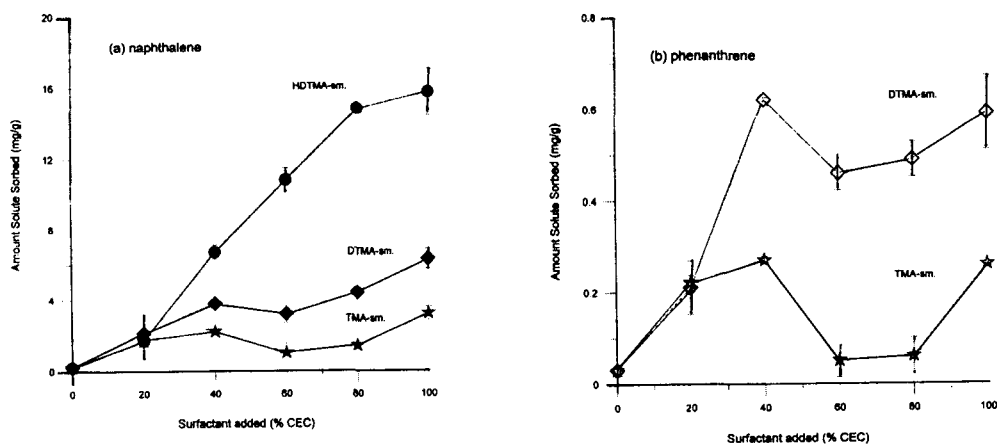


그림 1. 스멕타이트에 대한 양이온 계면활성제의 첨가량 증가에 따른 (a)나프탈렌과 (b)페난트렌의 흡착 특성

3.3. Cd^{2+} 의 흡착

유기점토의 중금속 흡착에 대한 특성을 알아보기 위해 Cd^{2+} 을 선택하였다. 유기점토에 의한 Cd^{2+} 흡착량은 양이온 계면활성제의 첨가량에 따라 점차 감소하였다(그림 2). 이것은 스멕타이트내에 치환되어 존재하는 계면활성제가 Cd^{2+} 의 흡착에 큰 영향을 주고 있음을 의미한다. 계면활성제의 치환량이 최대(1.0 CEC)가 되었을 때 Cd^{2+} 의 흡착량은 최소가 되었다(그림 2a, b). 하지만, 알킬고리가 짧은 TMA-스멕타이트의 경우에는 상당량의 Cd^{2+} 흡착이 이루어졌다(그림 3c). 이것은 Cd 양이온이 알킬고리가 짧은 TMA 유기양이온을 부분적으로 치환하여 유기점토에 흡착되는 것으로 보인다. 즉, 중금속이온과 유기양이온간에 점토광물의 흡착자리에 대한 경쟁관계가 있음을 알 수 있다. 또한, +1가 양이온은 +2가 양이온에 의해서 쉽게 치환되는 것으로 알려져 있다[6].

결과적으로, 점토광물에 대한 유기양이온의 종류 혹은 치환정도에 따라 PAH 뿐만 아니라 중금속도 부분적으로 흡착·제거 될 수 있음을 알 수 있다.

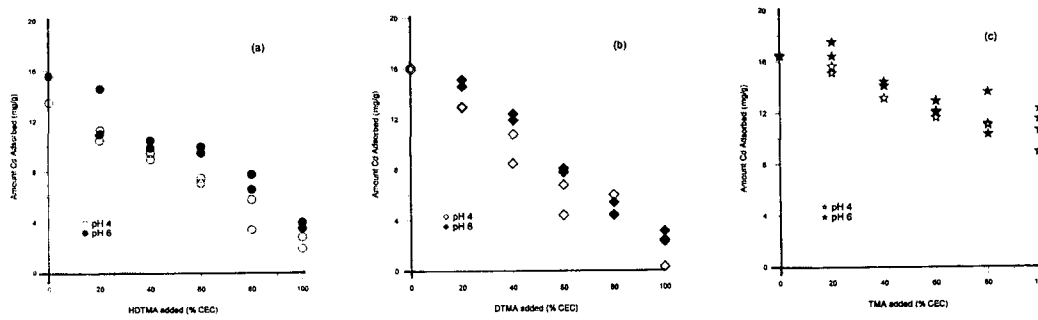


그림 2. (a)HDTMA-스멕타이트, (b)DTMA-스멕타이트, 그리고 (c)TMA-스멕타이트의 Cd^{2+} 흡착 특성

4. 참고문헌

- [1] Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.* 30, 1483-1489, 1996.
- [2] Lee, J.J., Choi, J., Park, J.W., Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. *Chemosphere* 49, 1309-1315, 2002.
- [3] Lee, S.Y., Kim, S.J., Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. *Appl. Clay Sci.* 22, 55-63, 2002.
- [4] Boyd, S.A., Jaynes, W.F., Ross, B.S., Immobilization of organic contaminants by organo-clays: application to soil restoration and hazardous waste containment. In: Baker, R.A. (ed.). *Organic Substances and Sediments in Water*, Vol. 1. CRC Press, Boca, FL, pp.181-200, 1991.
- [5] Lagaly, G., Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays Clay Miner.* 30, 215-222, 1982.
- [6] McBride, M.B., *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, pp.406, 1994.