

이온 세기와 pH가 휴믹산-카올리나이트 흡착 반응에 미치는 영향 연구

이규환, 이명호*, 박경균, 정의창, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150-1)

mhlee@kaeri.re.kr

1. 서론

토양 내에 존재하는 점토광물은 산화철광물과 함께 토양 내 반응성이 있는 고체(reactive solid phase)의 대부분을 이루고 있다. 점토광물은 입자가 미세하기 때문에 표면적이 넓고, 이온 교환 능력이 우수하다. 또한 지하수 속에서는 콜로이드 특성을 가지므로 오염 물질들과 반응에서 중요한 역할을 한다. 토양 내에 존재하는 점토광물의 종류로는 카올리나이트(kaolinite), 스멕타이트(smectite), 일라이트(illite), 질석(vermiculite) 등을 대표적으로 꼽을 수 있다 [1]. 우리나라 토양에는 카올리나이트와 할로이사이트 등 카올린 광물이 가장 많이 존재하고 있으며, 카올리나이트는 양이온 교환 능력이 높아 유기오염물질, 무기오염물질, 중금속 등을 흡착, 제거할 수 있다 [2].

지하수 내 유기물은 대부분이 휴믹 물질(humic materials)이며 식물이나 동물 사체가 분해됨으로써 발생하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기화합물이다. 휴믹 물질은 carboxyl, phenolic hydroxyl과 alcoholic hydroxyl 등의 다양한 작용기를 가지고 있다. 휴믹산은 일반수 환경에 널리 분포되어 있으며, 용존 유기물(Dissolved Organic Carbon, DOC) 함량의 약 20~80%를 차지하고 있다. 지표수 및 상수원수의 경우에 용존 유기물의 약 20-30%, 해수 및 담수 내 유기탄소의 경우에는 용존 유기물의 약 50%, 호소수의 경우에는 용존 유기물의 약 80%를 차지하고 있다. 수처리 공정에서 휴믹산은 노란색에서 검은색을 띠고 있어 물의 색도를 유발하고, 대부분이 콜로이드 상태로 존재하기 때문에 탁도와 상관관계가 있다. 휴믹산이 존재할 때의 문제점으로는 수처리 공정에서 응집 방해, 활성탄 흡착 공정에서 비가역적 흡착, 정수장에서 염소 소독 부산물로서 thihalometanes(THMs)과 같은 발암성 유기염소계 화합물 생성, 중금속 또는 유기 오염물(살충제, 살균제, 제초제) 등과의 착물 형성 등이 있다.

본 연구에서는 난분해성 유기물질인 휴믹산과 카올리나이트의 흡착 반응에 있어 이온 세기(ionic strength)와 pH, 휴믹산 농도의 영향을 조사하였다.

2. 실험 및 결과

실험에 사용한 카올리나이트는 미국 점토광물협회에서 관리하는 표준 점토(source clay, KGa-1b)를 별도의 전처리 없이 사용하였다. KGa-1b의 비표면적(BET)과 양이온 교환 능력(cation exchange capacity: CEC)은 각각 11.7 m²/g, 1.83 meq/100 g이다. Aldrich사의 휴믹산을 분리/정제하여 사용하였다. 휴믹산 50 mg에 0.1 M NaOH 1720 μ L를 가하여 용해성을 높였으며, 0.1 M NaClO₄ 10 mL에 완전히 녹여 5 g/L의 기준용액(stock solution)을 제조하였다. 이온 세기는 NaClO₄·H₂O 시약을 이용하여 0.01 M과 0.1 M로 제조하였다. 제조된 0.01 M과 0.1 M의 NaClO₄를 0.1 M의 HClO₄와 0.1 M의 NaOH를 이용하여 pH 3-11로 조절하여 실험하였다. 흡착실험은 대기 중에서 수행하였다. 40 mg의 카올리나이트를 30 mL 용량의 폴리프로필렌 원심분리관에 넣고, pH 3에서 pH 11인 0.01 M과 0.1 M의 NaClO₄ 10 mL를 넣었다. 용액 속에서 카올리나이트를 평형상태로 만들기 위해 항온 진탕기를 이용하여 48시간 동안 교반시켰다. 48시간 교반 후 휴믹산 기준용액 10 μ L와 100 μ L를 첨가하였다. 휴믹산이 더해진 샘플을 다시 항온 진탕기에서 72시간 교반하고, 원심분리한 후에 상등액에 남아 있는 휴믹산의 양을 UV/VIS 분광광도계(Varian, Cary 5)를 사용하여 254 nm 파장의 흡광도를 측정하였다.

휴믹산의 흡광도는 Beer 법칙에 따라 휴믹산 농도에 선형적 비례관계를 보인다. 휴믹산을 분석할 경우, 흡광도를 세 가지 다른 파장(254, 465, 665 nm)에서 측정할 수 있으나 254 nm에서 흡광도가 가장 민감하므로 이 파장의 흡광도를 분석에 이용하였다. pH 변화에 따라 흡광도가 약간 변화한다고 알려져 있으므로 이 실험에서는 휴믹산의 초기농도가 5 mg/L와 50 mg/L인 조건에서

pH에 따른 흡광도 변화를 측정하여 pH에 따른 흡광도의 변화여부를 조사하였다.

그림 1에 휴믹산의 초기농도가 각각 5 mg/L, 50 mg/L이고, 이온 세기가 0.01 M인 조건에서 pH에 따른 휴믹산의 흡착률을 나타내었다. pH의 변화에 따른 흡착률 변화를 살펴보면 휴믹산의 농도가 5 mg/L인 경우 pH 9-11 영역에서 흡착율이 급격히 감소하고, 50 mg/L에서는 pH 4-7 영역에서 흡착율이 감소하는 것을 알 수 있다.

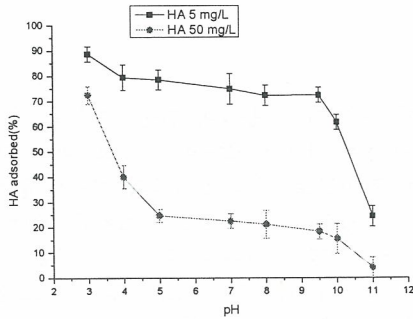


Fig 1. Adsorption of humic acid (UV₂₅₄) to Kaolinite as a function of pH and initial concentration humic acid : Ionic strength 0.01M NaClO₄.

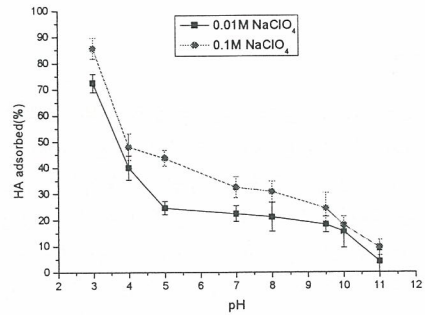


Fig 2. Adsorption of humic acid (UV₂₅₄) to Kaolinite as a function of pH and ionic strength : Initial concentration humic acid 50 mg/L.

그림 2에서는 이온 세기에 따른 흡착률 변화를 나타내었다. 이온 세기가 0.01 M에서 0.1 M로 증가함에 따라 흡착률이 증가하는 양상을 보이고 있다. 또한 pH의 변화에 따라 휴믹산의 흡착률은 pH 4 이상에서 급격하게 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

3. 결론

이 실험을 통해 pH가 낮고, 이온 세기가 강한 조건에서 휴믹산을 효율적으로 제거할 수 있다는 것을 알았다. pH가 낮은 경우에 휴믹산의 흡착률이 높은 것은 휴믹산의 침전, 카올리나이트 표면에 휴믹산의 정전기적 인력에 의한 음이온 흡착에 의한 것이다. 카올리나이트에 휴믹산이 흡착할 때 이온 세기가 증가할수록 흡착률이 높은 이유는 휴믹산 분자의 결합에 의한 개별적 혹은 집합적 침전에 의한 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력기술개발사업의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- [1] 황진영, 장명익, 김준식, 조원모, 안병석, 강수원, "우리나라 황토(풍화토)의 구성광물 및 화학성분", 한국 광물학회지, Vol. 13, 147-163 (2000).
- [2] Sui, Y., Thompson, M. L., "Phosphorus sorption, desorption, and buffering capacity in a Biosolids-Amended Mollisol", Soil Sci. Soc. Am, J., Vol. 64, 164-169 (2000).
- [3] Tarchitzky, J., Chen, Y., and Banin, A. "Humic substances and pH effects on sodium- and calcium-montmorillonite flocculation and dispersion", Soil Sci. Soc. Am, J., Vol. 57, 367-372 (1993).
- [4] Ellyn M. M., John M. Z., Steven C. S., Jerry L. P., Thomas W. W., "Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral bound humic substances", Environ. Sci. Technol., Vol. 28, 1291-1299 (1994).
- [5] Schmitzer, M., and Kodama, H., "Montmorillonite : Effect of pH on adsorption of a soil humic compound", Science (Washington D.C.), Vol. 153, 70-71 (1966).
- [6] Gosh, K., and M. Schnitzer, "Macromolecular structures of humic substance", Soil Science, Vol. 129, 266-276 (1980).