

CP-몬모릴로나이트에 의한 유기 화합물의 흡착

Adsorption of Organic Compounds by CP-montmorillonite

송은지^{*}, 전영웅

경북대학교 환경공학과

Eun Jee Song^{*} and Young Woong Jeon

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

1. 서론

유기 점토 흡착제는 천연 점토에 이온교환을 이용하여 유기아민계 양이온을 치환시킴으로서 원래 점토가 가지고 있는 친수성 성질에서 유기성으로 개조하여 만들어질 수 있다.(1,2,) 본 연구에서 사용된 몬모릴로나이트는 smectite계의 점토로서 2 : 1 형태의 층을 이루는 판상구조를 가지고 있고 이온 교환에 의해 유기 아민계 양이온을 치환시켜 개조된 점토는 특정한 유해 오염물질에 대한 선별적 흡착능력을 나타낸다. 예를 들어 Cadena(3)는 실험에서 TMA로 치환된 벤토나이트는 벤젠에 대한 흡착능력이 뛰어나고, Mortland(4)등은 HDTMA로 치환된 벤토나이트가 chlorine기로 치환된 폐놀류에 대한 흡착 능력이 뛰어나다고 기술하고 있다. 즉, 개조제로 사용된 유기 아민계 양이온의 종류에 따라 유기물질에 대한 흡착능이 달라지므로 제거대상 물질에 따라 아민계 양이온을 달리 선택할 수 있다.

본 실험에서는 smectite계 점토인 montmorillonite에 유기 아민계 양이온인 CP (Cetylpyridinium chloride)를 치환시켜 유기성으로 개조하였고 흡착질로는 폐놀류와 벤조산을 사용하였다. 따라서 개조된 몬모릴로나이트에 의한 pH에 따른 흡착특성을 조사하였다.

2. 실험

이 실험에서 사용된 흡착제는 CP로 코팅된 몬모릴로나이트이고 흡착질로는 2-Ethylphenol(EP), 4-nitrophenol(NP), 2,4-dichlorophenol(DCP), benzoic acid(BA)를 사용했다. CP몬모릴로나이트는 CEC(cation exchange capacity, 45 meq/100g)의 100% 이온교환 시킨 것을 사용하였다. 먼저 흡착 평형 시간을 결정하기 위해 코팅된 몬모릴로나이트 0.5 g에 각각의 EP, NP, DCP, BA 1000 mg/L를 넣고 시간별로 sample을 채취하여 흡착평형시간을 4시간으로 결정하였다. pH에 따른 흡착정도를 조사하기 위해 pH 3, 11에서 각각의 유기물의 흡착 실험을 행하였다. CP로 코팅된 몬모릴로나이트 0.3 g을 넣고 여러 농도(5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 mg/L)의 유기 흡착질용액 30 mL에 넣는다. Shaking incubator에서 250 rpm, 25°C 조건에서 4시간 동안 흡착 실험을 행하였다. 흡착이 끝난 후 멤브레인 필터(0.22μm)를 이용하여 거른 후 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 평형 농도를 산출하고 흡착량을 계산하였다. 여기서 pH조건을 유지하기 위해 HCl과 0.01M의 Phosphate(K₂HPO₄, K₃PO₄) buffer를 사용하였다. 표 1에는 실험에서 사용된 유기물질들의 최대 흡광도 파장과 pKa값이 나타나 있다.

3. 결과 및 토론

우선 그림1과 그림 2에서 4NP와 24DCP의 경우 pH가 3일 때 높은 흡착량을 나타내고 pH가 11일 때 흡착량이 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 두 물질 모두 pH가 pKa값보다 큰 pH 11의 조건에서 분자상보다는 친수성의 이온상에 존재하므로 물리적인 흡착이 줄어든다는 것을 알 수 있다.

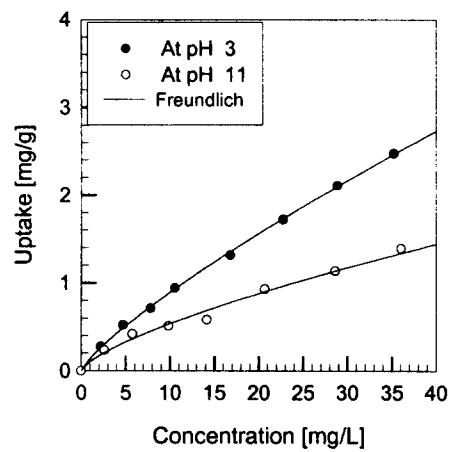


Fig.1. Adsorption of 4-nitrophenol onto CP-montmorillonite

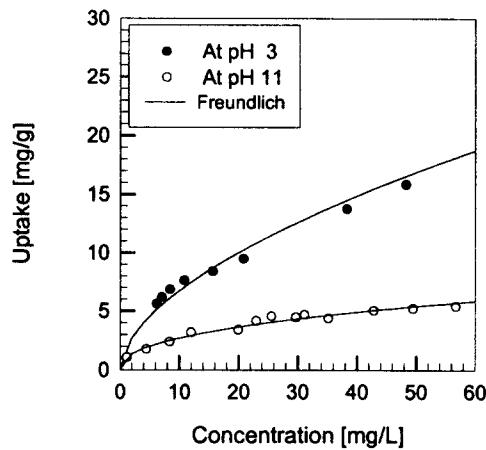


Fig. 2. Adsorption of 2,4-dichlorophenol onto CP-montmorillonite

이와 반대로 그림 3에서는 pK_a 값이 큰 2EP의 경우 pH 11에서 가장 많은 흡착량을 보이고 있다. 이는 pH 조건이 pK_a 값에 가까울수록 흡착에 유리하다는 Ward(5)등의 이론과 일치한다. 또한 benzoic acid의 경우 pK_a 값이 4.2로 작기 때문에 pH 조건 11과 3에서 많은 흡착량의 차이를 보인다.

이는 또한 표 2에 나타난 Freundlich 상수로도 설명될 수 있다. 각각의 유기물의 K(adsorption capacity)값을 비교해보면 EP의 경우 pH 11에서의 K값이 pH 3에서보다 증가된 것을 알 수 있고 NP, DCP, BA의 경우 높은 pH에서 K값이 줄어든 것을 알 수 있다. 평형농도 20mg/L을 기준으로 했을 때 pH 3에서의 흡착친화도는 DCP > EP > BA > NP의 순이고 pH 11에서의 흡착친화도는 EP > DCP > NP > BA의 순이다.

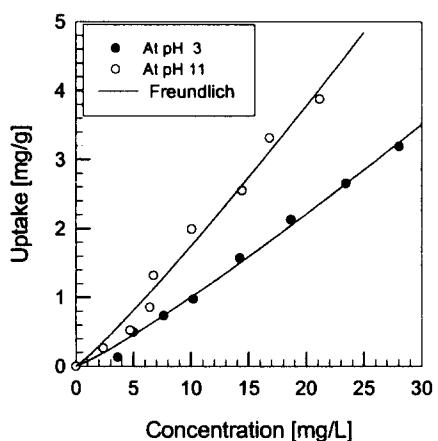


Fig. 3. Adsorption of 2-ethylphenol onto CP-montmorillonite

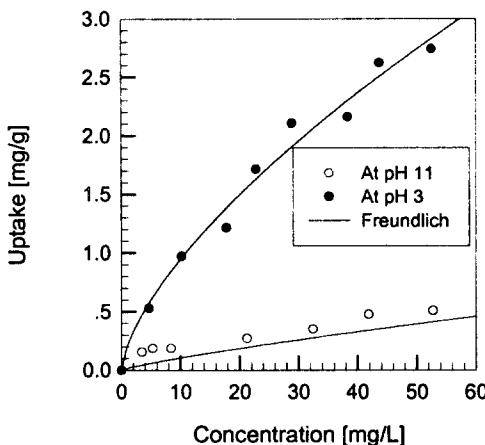


Fig. 4 Adsorption of benzoic acid onto CP - montmorillonite

Table 1. Physical Properties of Organic Adsorbates and Wavelengths of UV Maxima

Compounds	Wave length (nm)	pKa	Molecular Weight
4-nitrophenol	318	7.18	139
2,4-Dichlorophenol	284	7.84	163
2-Ethylphenol	272	10.09	122.17
Benzoic acid	272	4.2	122.12

Table 2. Freundlich Parameters of Organic Adsorbates

Compounds	K		1/n	
	pH 3	pH 11	pH 3	pH 11
4-Nitrophenol	0.1381	0.1039	0.8089	0.7124
2,4-Dichlorophenol	1.8019	0.9973	0.5719	0.4331
2-Ethylphenol	0.0728	0.1351	1.1396	1.1121
Benzoic acid	0.2056	0.0151	0.6617	0.8333

* 참고 문헌

- 1) Smith, J.A. and Galen, A "Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water", Environ. Sci. Technol., 29, 685-692(1995)
- 2) Wagner, J., Chan, H., Brownawell, B. J., and Westall, J. C., "Use of cationic surfactants to modify soil surface to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds", Environ. Sci. Technol., 28, 231-237(1994)
- 3) Fernando C., "Use of tailored bentonite for selective removal of organic pollutants", Environmental Engineering, 115(4), 756-767(1989)
- 4) Boyd, S. A., Shaobal, S., Lee, J-F., Mortland, M. M., "Pentachlorophenol sorption by Organo-clays", Clay and Clay Minerals, 36(2), 125-130(1988)
- 5) Ward, T. M., Getzen, F. W., "Influence of pH on the adsorption of aromatic acids on activated carbon." Environ. Sci. Technol., 4, 64-67(1970)