

Surface Complexation Model을 이용한 양이온 중금속(Pb, Cd) 흡착반응의 모델화 연구

신용일^{*} · 이성홍^{**} · 박정문 · 박상원

계명대학교 환경과학대학

^{**}김천전문대학 환경관리과

1. 서 론

흡착현상을 이해하기 위한 노력으로 제일 먼저 시도된 것이 분배계수(K_d)의 결정이었다. 이후 흡착 등온선의 유형에 대한 고찰을 통하여 흡착특성을 설명하였다. 그러나 이들 경험적 접근방식은 고체/기체상간에 일어나는 흡착기구는 설명할 수 있었으나 수질관리 등에 있어서 중요한 고체/액체간의 계면에서 일어나는 흡착현상을 모사하거나 예측하는데 많은 제약이 있었다. 그 이유는 고체/액체간의 흡착현상이란 고체 또는 고체표면의 물리/화학적 특성과 수용액내의 흡착질의 용액론적 특성이 고려되어야 하는데, 종래의 경험적 방식은 단순히 특정조건에서 수용액상에 잔존농도와 고체상에 흡착된 농도를 실험적으로 결정하였다. 따라서 관련조건이 바뀔때마다 K_d 또는 흡착등온계수(Isothermal Coefficient)가 달라지므로 보다 광범위한 지화학적 또는 수처리조건에서의 응용이 가능하지 못하였다.

이러한 문제점을 보완하여 특정조건에서의 실험결과로 관련인자를 결정하여 흡착현상을 모사하고 또한 다른 조건에서의 흡착결과를 예측할 수 있는 소위 SCM(surface complexation model)이 최근 많은 주목을 받고 있으며 관련분야에서 이 접근방식을 채택하고 있다.

따라서 본 연구에서는 SCM(surface complexation model) 중 TLM(Triple Layer Model)에 의한 흡착현상의 모사와 흡착결과를 예측하고자 하였다.

2. TLM(Triple Layer Model)의 이해

Davis와 Leckie가 제안한 TLM(Triple Layer Model)은 Yates 등의 자리결합모델(Site Binding Model)과 Davis의 전해질결합모델(Electrolyte Binding Model)을 종합한 모델이다. TLM(Triple Layer Model)의 특징은 양, 음, 중성형태의 흡착질과 이들 흡착질을 함유하는 수용액 전해질(Background electrolyte)의 흡착현상을 모사할 수 있다. TLM은 전기이중층 구조내의 표면기능기의 이온화관계식과 이온결합을 잘 설명해 주고 있다. 즉, 표면의 전기 이중층내의

α -면에서 수소이온이 결합을 하며, 전해질을 구성하는 이온들은 β -면에서 결합을 하게 된다. 이러한 정의는 수많은 연구를 통해서 이미 증명되었다. 표면기능기의 이온화와 전해질 결합 및 양이온 금속반응은 Table 1.과 같이 나타낼 수 있다.

Table 1. TLM Reactions and Equilibrium Expressions

Reaction and Equilibrium Expression
<p>• Surface Protolysis Reactions</p> $\text{SOH} \xrightleftharpoons{K_{a1}} \text{SO}^- + \text{H}^+$ $K_{a1}^{\text{int}} = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SOH}]} \exp\left(-\frac{F\psi_0}{RT}\right)$ $\text{SOH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_{a2}} \text{SOH}_2^+$ $K_{a2}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOH}_2^+]}{[\text{SOH}][\text{H}^+]} \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)$
<p>• Electrolyte Surface Reactions</p> $\text{SOH} + \text{Na}^+ \xrightleftharpoons{K_{\text{Na}}} \text{SO}^- - \text{Na}^+ + \text{H}^+$ $K_{\text{Na}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SO}^- - \text{Na}^+][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Na}^+]} \exp\left(\frac{F(\psi_\beta - \psi_\alpha)}{RT}\right)$ $\text{SOH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \xrightleftharpoons{K_{\text{Cl}}} \text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-$ $K_{\text{Cl}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-]}{[\text{SOH}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]} \exp\left(\frac{F(\psi_\alpha - \psi_\beta)}{RT}\right)$
<p>• Inner-Sphere Surface Reactions</p> $\text{SOH} + \text{Pb}^{2+} \xrightleftharpoons{K_{\text{Pb1}}} \text{SOPb}^+ + \text{H}^+$ $K_{\text{Pb1}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOPb}^+][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Pb}^{2+}]} \exp\left(\frac{F\psi_\alpha}{RT}\right)$ $\text{SOH} + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_{\text{Pb2}}} \text{SOPbOH} + 2\text{H}^+$ $K_{\text{Pb2}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOPbOH}][\text{H}^+]^2}{[\text{SOH}][\text{Pb}^{2+}]}$ $\text{SOH} + \text{Pb}^{2+} + \text{NO}_3^- \xrightleftharpoons{K_{\text{Pb3}}} \text{SOPb}^+ - \text{NO}_3^- + \text{H}^+$ $K_{\text{Pb3}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOPb}^+ - \text{Cl}^-][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]} \exp\left(\frac{F(\psi_\alpha - \psi_\beta)}{RT}\right)$

3. 실험재료 및 방법

SCM Modeling에 사용된 흡착제로는 Zeolite 2종(Zeolite I, Zeolite II)과 Kaolinite 2종(Kaolinite I, Kaolinite II)을 사용하였고, 흡착질로서는 양이온 2종(Pb(II), Cd(II))을 사용하였다.

회분식 흡착 데이터 및 매질의 표면특성 인자(N_s , Specific Surface Area, K_{ai}^{int})와 SCM Modeling을 위한 Fitting Parameter(C_1 , C_2 , K_{Na}^{int} , K_{Cl}^{int} , K_{SOM}^{int} , K_{SOMOH}^{int})를 지화학평형 code인 HYDRAQL(a program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface-complexation modeling of ion adsorption)의 input data로 하여 흡착현상의 모사와 이온강도, 흡착질의 농도, 흡착제의 농도에 따른 흡착결과를 예측하였다.

4. 결과 및 고찰

① SCM(surface complexation model) Modeling을 결정하는 Fitting Parameter로서는 Total site concentration, Site density, BET, $\log K_{a1}^{int}$, $\log K_{a2}^{int}$, $\log K_{Na}^{int}$, $\log K_{Cl}^{int}$, $\log K_{SOM}^{int}$, $\log K_{SOMOH}^{int}$ 가 있음을 알 수 있었다.

② 각 Fitting Parameter의 변화에 따라 SCM(surface complexation model) Modeling에 큰 차이가 있었으며, 각 Fitting Parameter를 변화시켜 조합한 결과 최적 Fitting Parameter를 결정할 수 있었다.

③ 회분식 흡착실험 결과를 SCM(surface complexation model)으로 모사한 결과 실험 결과치와 잘 일치하였다.

④ 모델접근 방식은 최소의 실험으로 실험결과를 예측하는 것으로 보다 자연환경에 접근한 화학적 조건에서 중금속 오염에 대한 Indicator로서 Model을 통하여 정량적 오염도를 예측할 수 있다.

참고문헌

- 1) Baxs,C.F., Mesmer,R.E.,(1976) The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, N.Y.,: 35-39, 267-365
- 2) Park,S.W.,(1987) Specific Chemical Reactions at the Cadmium Sulfide-Water Interface, Ph.D Thesis, University of Delaware
- 3) Davis,J.A., James,R.O., Leckie,J.O,(1978) 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

4) Davis,J.A., Leckie,J.O,(1978) Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroide and Adsorption of Metal Ions, J. Colloid Interface Sci. 67(1) : 90-106

5) Benjamin,M.M., Leckie,J.O.,(1981) Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide, J. Colloid Interface Sci. 79(1) : 209-221