

## HDTMA-Bentonite로부터 페놀류 화합물의 경쟁탈착

신원식\*, 김영규\*\*, 송동익\*\*

\*포항산업과학연구원 수질환경연구팀,  
\*\*경북대학교 화학공학과  
(E-mail: wshin@rist.re.kr)

### 요약문

Sorption/desorption studies were conducted to determine sorption/desorption characteristics of phenolic compounds (phenol and 4-chlorophenol) in organically modified natural bentonite. The cationic exchange capacity (CEC) of bentonite was exchanged with a cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), to enhance the removal capacity of organic phenol contaminants dissolved in aqueous solution. This modification produces a change of the surface property of bentonite from hydrophilic to organophilic. The single-solute and bi-solute competitive adsorptions were performed in batch mode to investigate the removal of two toxic organic phenols, chlorophenol and 4-chlorophenol on the HDTMA-bentonite. The adsorption affinity of the 4-chlorophenol was higher than phenol due to higher octanol:water partition coefficient ( $K_{ow}$ ). The single-solute and bi-solute competitive desorptions were also performed to investigate the competitive desorption of the phenolic compounds from HDTMA-bentonite. Freundlich model was used to analyze the single-solute adsorption/desorption results, while the IAST model predicted the bi-solute adsorption/desorption equilibria. The IAST model well predicted bi-solute competitive adsorption/desorption behaviors.

**Key words:** competitive sorption, competitive desorption, IAST, desorption-resistance, organoclay, HDTMA, bentonite

### 1. 서론

친수성인 점토를 유기 양이온 계면활성제로 개조한 유기점토는 유기화합물의 수착제로서 광범위하게 사용되어 왔다. 개조하지 않은 bentonite는 동형치환에 의해 초래된 전하 불균형을 피하기 위해 층간에 존재하는  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  등의 수화에 의해 친수성을 띤다. 이러한 무기 양이온을 유기 양이온 계면활성제인 hexadecyltrimethyl ammonium(HDTMA) 양이온으로 이온 교환하여 친유성으로 개조된 HDTMA-bentonite를 수착제로 이용하면 수중에 용해된 유기 페놀류 화합물의 수착이 크게 증진되는 것으로 알려져 있다.

최근 들어 수착된 오염물질의 탈착과 생물학적 이용성에 대한 연구가 활발하게 이뤄지고 있다. 본 연구에서는 페놀류 화합물의 유기점토에의 단일용질 수착/탈착과 two-solute 경쟁수착/경쟁탈착에 대한 연구를 수행하였으며, ideal adsorbed solution theory(IAST)를 이용하여 two-solute 경쟁수착과 경쟁탈착현상을 해석하였다.

## 2. 단일 및 다성분 경쟁수착/탈착모델

단일용질에 대한 수착 등온선은 2개의 매개변수를 가지는 다음의 Freundlich 모델을 사용하였다.

$$q_e = K_F C_e^N$$

여기서  $q_e$  = 유기점토에 흡착된 오염물질의 양 (mg/g),  $K_F$  = Freundlich 상수 (mg/g)/(mg/L)<sup>N</sup>,  $C_e$  = 수용액상의 평형농도 (mg/L),  $N$  = Freundlich 상수이다.

경쟁 수착/탈착의 예측에 사용된 모델은 Freundlich 단일용질 모델에 근거한 IAST를 사용하였다. Radke와 Prausnitz에 의해 제안된 IAST는 다용질계의 수착예측시 실험자료가 요구되므로 엄밀한 의미의 다용질 경쟁수착계에 대한 완전한 예측이라 볼 수 없다. 따라서 본 연구에서는 Yen에 의해 일부 수정된 IAST를 사용하여 단일용질계에 대한 자료만으로 다용질계에 대한 완전한 예측을 도모하였다.

IAST에서 사용되는 분산압은 다음 식으로 정의된다.

$$\Pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^C \frac{q_i^o(C_i^o)}{C_i^o} dC_i^o \quad (i=1,2)$$

여기서 상첨자  $o$ 는 단일용질에 대한 자료를 나타내며,  $R$ 는 기체상수,  $T$ 는 절대온도, 그리고  $A$ 는 용액상과 고체상의 계면적을 각각 나타낸다. 피적분 함수중의 분자는 단일용질 Freundlich 모델을 나타내고 있다. IAST는 각 용질의 분산압의 증가로부터 출발하므로,

$$\Pi_1 = \Pi_2$$

용액중의 용질  $i$ 의 수착평형농도는 다음 식으로 표현된다.

$$C_i = C_i^o z_i \quad (i=1,2)$$

여기서  $z_i$ 는 총 수착용질중  $i$ 성분의 비율을 나타낸다.

용질  $i$ 에 대한 물질수지는 다음 식으로 주어지며,

$$W(q_i - q_{i0}) = V(C_{i0} - C_i) \quad (i=1,2)$$

여기서  $V$ 는 용액의 부피,  $W$ 는 사용된 수착제의 무게, 그리고 하첨자  $o$ 는 초기농도를 나타내고 있다.

경쟁수착예측시  $C_{10}$ ,  $C_{20}$ ,  $q_{10}$ ,  $q_{20}$ 를 알면 총 5개의 방정식으로부터  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $z_1$ ,  $C_1^o$ ,  $C_2^o$ 를 구할 수 있게 된다. 이로부터

$$\frac{1}{q_T} = \frac{z_1}{q_1^o} + \frac{z_2}{q_2^o}$$

의 관계를 이용하여 총 수착농도  $q_T$ 를 계산하고

$$q_i = z_i q_T \quad (i=1,2)$$

로부터  $q_1$ ,  $q_2$ 를 계산할 수 있다. 경쟁탈착에 대한 예측 또한 유사한 방법으로 행하면 완전한 예측이 가능하다.

## 3. 실험방법

본 실험에 사용된 bentonite는 경북 감포에서 생산된 것으로 평균입경은 약 15  $\mu\text{m}$ 이며 양이온 교환능(CEC)은 94 meq/100g bentonite였다. Bentonite의 양이온 교환능에 해당하는 자리의 50%와 100%를 HDTMA 유기양이온으로 이온교환시켜 50% 및 100%로 치환된 HDTMA-bentonite를 각기 제조하였다.

단일용질계는 최저 100, 최고 20,000 ppm사이의 초기농도를 갖는 phenol(phe)과

4-chlorophenol(4-ChP) 용액을 각각 제조하였다. HDTMA-bentonite 0.5 g과 초기 농도가 다르게 제조된 용액 20 ml를 각각 50 ml 삼각플라스크에 넣고 25 °C, 150 rpm으로 24시간 동안 수탁시킨 후, 상등액을 채취하여 1500 rpm으로 30분간 원심 분리하여 UV-visible spectrophotometer(Hewlett Packard 8453))를 이용하여 수탁 평형농도를 측정하였다.

이성분계에서는 위에서 제조된 여러 초기농도를 갖는 용액을 1:1로 서로 섞어 최저 초기 농도 50, 최고 초기농도가 10,000 ppm인 혼합용액을 제조하여 단일용질계와 같은 조건으로 실험하였다.

흡착실험을 통해 계산된 평형 흡착농도를 이용하여 단일용질 탈착실험을 행하였다. 흡착 실험시의 상등액을 약 1 ml정도만 남기고 나머지는 제거한 후, 20 ml의 증류수를 가해 무게 측정에 의해 탈착시의 용액 초기농도를 결정하였다. 50 ml 삼각플라스크에서 25 °C, 150 rpm으로 24시간 동안 탈착시킨 후, 상등액을 채취하여 1500 rpm으로 30분간 원심 분리하여 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 탈착 평형농도를 측정하였다.

이성분계에서의 탈착실험은 단일용질 탈착실험과 동일한 방법으로 수행하였다.

#### 4. 결과 및 토론

사용된 페놀과 4-ChP의 pKa가 각기 9.99, 9.42이며, log  $K_{ow}$ 는 1.46과 2.39이다. 따라서 각 용질의 pKa보다 1이상 작은 pH에서는 대부분이 중성분자로 존재하게 된다. 100% 개조 점토를 사용한 경우 실험에 사용한 가장 낮은 초기농도에서의 초기 pH는 페놀과 4-ChP의 경우 각각 6.03, 6.05였으며, 수탁 평형후의 최종 pH는 8.43, 8.28로 각기 주어졌다. 최고 초기농도에서의 페놀과 4-ChP의 초기 pH는 각기 3.34, 4.09였으며, 수탁후의 최종 pH는 각기 7.20, 7.39로 나타났다. 따라서 pH가 pKa보다 1이상 작으므로 약 90%이상 중성분자로 존재한다고 볼 수 있다.

Fig. 1은 페놀과 4-ChP 단일용질계의 50% 및 100% HDTMA-bentonite에의 수탁실험 결과와 이를 Freundlich 모델로 curve fitting한 결과를 함께 나타내었다.  $K_{ow}$ 값이 10배 정도 큰 4-ChP의 수탁량이 페놀의 수탁량보다 크게 나타났으며, 이 경향은 50%와 100% HDTMA-bentonite의 경우 동일한 경향을 나타내었다.

Fig. 2에는 사용된 모든 단일용질에 대한 탈착자료를 비교를 위해 함께 나타내었으며 아울러 Freundlich 모델로 curve fitting한 결과를 도시하였다. 그림 1과 2로부터 수탁과 탈착 등온선은 완전히 일치하지는 않으나, 거의 가역적인 탈착거동을 보이고 있다. 이는 두 용질이 모두 HDTMA의 긴 탄화수소사슬로부터 형성된 유사 유기상에 용해되는 현상에 대한 간접적인 증거로 볼 수 있다.

Fig. 3과 4에는 50%와 100% HDTMA-bentonite에 대한 two-solute 경쟁 수탁 및 경쟁 탈착자료와 함께 단일용질에 대한 Freundlich모델 자료만으로 IAST를 사용하여 예측한 경쟁수탁 및 경쟁탈착 예측치를 함께 나타내었다. Fig. 1과 3으로부터 단일용질 수탁과는 달리 two-solute 경쟁수탁시 경쟁성분의 존재로 인해 각 성분의 수탁량은 작아지나 그 정도는 경쟁력이 약할수록, 즉 수탁 친화도가 작을수록 더 크게 떨어진다. 그림 2와 4로부터 이 경향은 경쟁탈착시 더 확대되어 나타나, 단일용질의 수탁량이 큰 용질일수록 더 큰 탈착저항성을 보인다.

#### 5. 참고문헌

1. Y. S. Kim, D. I. Song, Y. W. Jeon, and S. J. Choi, *Sep. Sci. Technol.*, 31, 2815 (1996).
2. J. H. Lee, D. I. Song, and Y. W. Jeon, *Sep. Sci. Technol.*, 32, 1975-1992 (1997).

3. J. K. Huh, D. I. Song, Y. W. Jeon, *Sep. Sci. Technol.*, 35, 243-259 (2000).
4. C. J. Radke and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 18, 761-768 (1972).
5. C. Y. Yen, Ph.D. Dissertation, University of the North Carolina at Chapel Hill, USA (1983).
6. C. E. Schaefer, C. Schuth, C. J. Werth, and M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4341-4347 (2001).

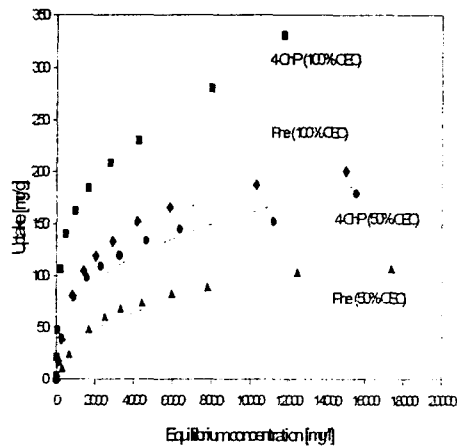


Fig. 1. Single-solute sorption of Phenol and 4-ChP on HDTMA-bentonite. Lines represent Freundlich models.

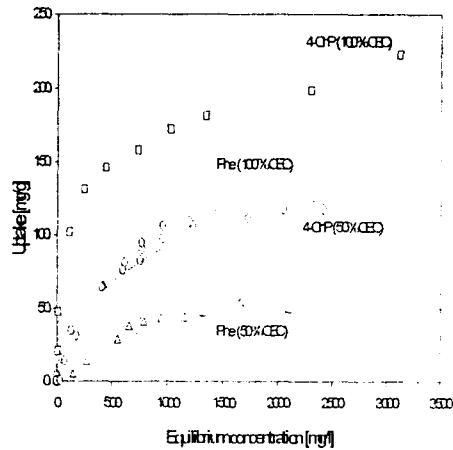


Fig. 2. Single-solute desorption of Phenol and 4-ChP from HDTMA-bentonite. Lines represent Freundlich models.

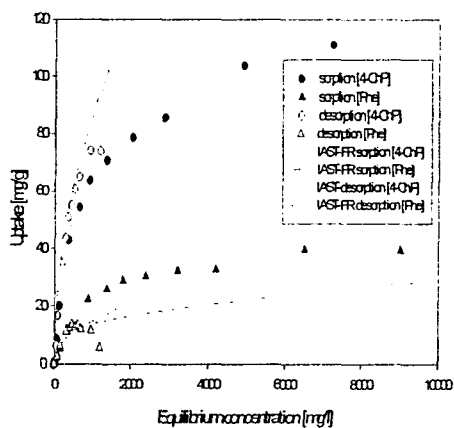


Fig. 3. Bi-solute sorption and desorption of Phenol/4-ChP on 50% HDTMA-bentonite. Lines represent Freundlich-IAST model predictions.

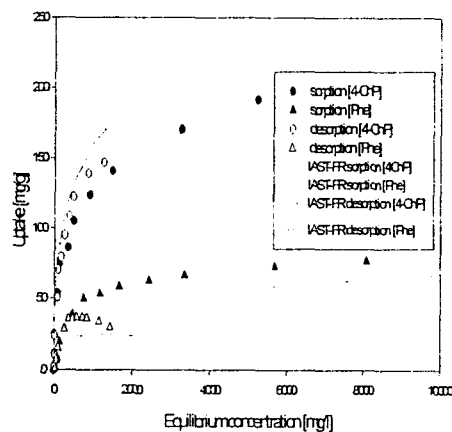


Fig. 4. Bi-solute sorption and desorption of Phenol/4-ChP on 100% HDTMA-bentonite. Lines represent Freundlich-IAST model predictions.