한국지하수토양환경학회 추계학술대회
2001년 9월 21-22일 전 주 대 학 교

HDTMA-몬모릴로나이트를 이용한 염화페놀류 화합물의 흡착 및 탈착시 pH의 영향

Effect of pH on the sorption and desorption of chlorinated phenols using HDTMA-montmorillonite

김지훈, 김영규*, 신원식**, 김영훈, 최상준, 전영웅, 송동익*

경북대학교 환경공학과
**경북대학교 화학공학과*
***포항산업과학연구원 수질환경연구팀[1]*
(E-mail: wshin@rist.re.kr)

요 약 문

The effects of pH on the sequential sorption/desorption of chlorinated phenols (2-chlorophenol, 2.4-dichlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol) in HDTMA-montmorillonite were investigated by maintaining pH 4.85 or 9.15 in the sequential batch sorption and desorption experiments. The chlorinated phenols are hydrophobic ionizable orginic compounds; they can exist as either neutral (pH << pKa) or anionic (pH >> pKa) forms. Among the tested chlorinated phenols, 2,4,5-trichlorophenol showed the highest sorption affinity at pH 4.85 as expected by the K_{ow}. Neutral speciation at pH 4.85 exhibited higher sorption affinity than anionic speciation at pH 9.15. Our results indicates that desorption of chlorinated phenols is strongly dependent on pH of the aqueous phase. Freundlich model was used to analyze the single-solute sorption/desorption results. The ideal adsorbed solution theory(IAST) was employed to predict the bi-solute sorption/desorption equilibria.

Key words: competitive sorption/ desorption, IAST, organoclay, HDTMA, montmorillonite.

1. 서론

유기 양이온 계면활성제로 개조된 유기점토는 유기화합물의 흡착제로써 광범위하게 사용되어 왔다. 천연 점토는 층간에 존재하는 무기 양이온(Na^+, Ca^{2+} 등)의 수화에 의해 친수성을 띤다. 이러한 무기 양이온을 유기 양이온 계면활성제로 이온 교환하여 개조된 유기점토는 친유성을 띠므로 수용액상에 용해된 유기화합물에 대한 흡착능이 크게 증진되는 것으로 알려져 있다.

비이온성 유기화합물(NOCs)의 흡착에 대한 연구는 많이 이루어졌지만, 이온성 유기화합물(IOCs)의 수착에 대한 연구는 미비한 실정이다. 이온성 유기화합물은 수용액상의 pH에 따라서 중성과 음이온의 형태로 존재한다. 그 화합물의 해리 상수 pK_a가 pH 보다 훨씬 클 때(pKa >> pH), 중성의 형태로 존재하며, pK_a가 훨씬 작을 때(pKa << pH)는 음이온의 형태로 존재하게 된다. 따라서, 유기점토에의 흡착과 탈착은 수용액의 pH 변화에 따른 이온성 유기화합물의 존재 형태에 따라 그 흡착과 탈착 거동이 현저하게 차이가 날 것으로 예상된다.

본 연구에서는 hexadecyltrimethylammonium(HDTMA)으로 개질된 유기점토에 대한 2-chlorophenol (2-ChP), 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP), 2,4,5-trichlorophenol(2,4,5-TCP)의 단일 용질일 때의 연속 흡착/탈착시 pH의 영향에 대해 조사하였다. 또한 염화페놀류 화합물이 모두 중성의 형태로 존재하는 pH에서, 이성분계 경쟁 흡착/탈착 실험을 연속식으로 행하였다. Freundlich 모델과 2상 수착 모델(biphasic

sorption model)을 이용하여 단일 성분의 흡착/탈착 현상 및 탈착저항성을 해석하고, ideal adsorbed solution theory(IAST)를 이용하여 이성분 경쟁 흡착/탈착 및 탈착저항성을 예측하였다.

2. 실험방법

2.1. 흡착제

본 실험에서 사용한 점토는 몬모릴로나이트(Aldrich)이며, UV-분광광도계를 이용하여 전 파장영역에서 불순물이 없을 때까지 증류수로 세척한 후, 60℃에서 24시간 건조하였다. 정제된 몬모릴로나이트에 양이온 계면활성제인 HDTMA-Cl를 비가역적으로 흡착시켰다. 이 비가역적인 흡착양은 몬모릴로나이트의 양이온 교환능력(CEC)에 의해 결정되어졌다. 본 실험에서 사용한 몬모릴로나이트의 CEC는 50.4 meq/100g-clay으로, HDTMA양으로 환산하면, 161 mg-HDTMA/g-clay이었다. 100% HDTMA로 개질된 유기점토는 몬모릴로나이트 CEC의 100%에 해당하는 양의 HDTMA를 흡착시켜 제조하였다. 제조된 유기점토는 증류수로 두 번 세척하고, 60℃에서 24시간 건조시킨 후, 표준 200 mesh 체로 거른 다음, 4℃에서 보관하였다.

2.2. 흡착질

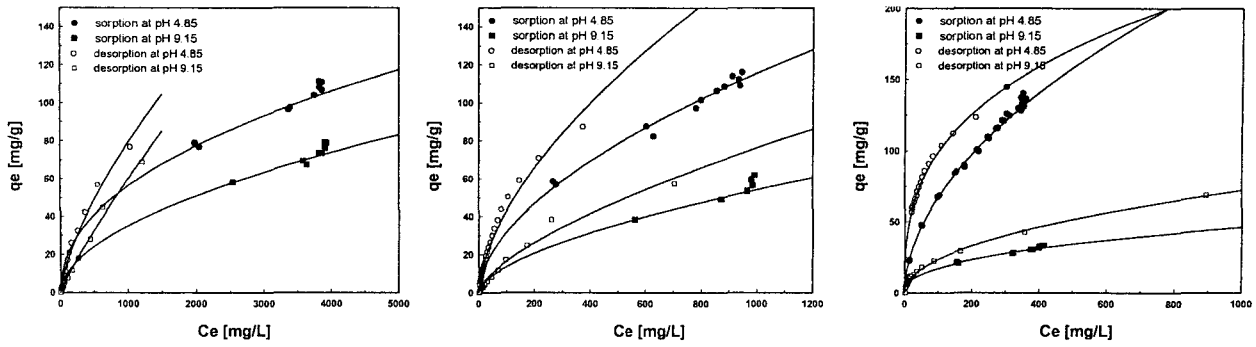
본 실험에서 흡착질로는 2-ChP(pK_a=8.56, $logK_{ow}$=2.15), 2,4-DChP(pK_a=7.89, $logK_{ow}$=3.06), 2,4,5-TChP(pKa=7.40, $logK_{ow}$=3.72) 등을 사용하였으며, 염화페놀류 화합물의 용액들을 전해질 용액(1mM $CaCl_2$, 0.5mM $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 200mg/L NaN_3)을 사용하여 제조하였다. 단일 용질의 흡착/탈착 실험에서는 흡착질의 농도를 각 화합물의 용해도의 3분의 1정도의 농도로 제조하였고, 이성분계 경쟁실험에서는 두 화합물의 농도를 용해도가 낮은 물질을 기준으로 하여 농도를 같게 하여 제조하였다. pH를 4,85와 9.15로 고정시키기 위해 완충용액으로 0.05 M CH_3COOH와 0.01M $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$를 각각 사용하였다. 흡착/탈착 전후의 pH의 변화는±0.05이하였다.

2.3. 실험방법

흡착/탈착 실험은 40 ml amber vial (Wheaton)을 이용하여 회분식으로 수행하였다. 흡착실험은 40 ml vial에 흡착제를 넣고, head space를 최소화하여 염화페놀류 화합물 수용액을 채웠다. 20℃, 150 rpm의 shaker에서 12시간 동안 흡착시킨 후, 2000 rpm으로 15분간 원심분리시켰다. 상등액의 90-95%정도를 채취한 후, UV 분광광도계를 이용하여 수용액상의 평형 농도를 결정하고, 다시 염화페놀류 화합물의 용액을 채워 흡착 평형곡선에서 벗어날 때까지 흡착 실험을 반복하였다. 탈착 실험은 전해질 용액을 이용하여 24시간 정도 탈착시킨 후, 수용액상을 원심분리하여 상등액의 90-95%정도 채취하였다. UV 분광광도계를 이용하여 탈착된 오염물질의 농도를 결정하고, 다시 새로운 전해질 용액을 채워서 탈착 실험을 반복하였다.

3. 결과 및 토론

그림 1은 pH에 따른 2-ChP, 2,4-DChP와 2,4,5-TChP의 단일 성분일 때의 HDTMA-montmorillonite에의 연속 흡착/탈착 실험 결과를 나타낸다. 흡착양은 pH 4.85에서 2,4,5-TChP > 2,4-DChP > 2-ChP 순이었다. 이것은 화합물의 K_{ow} 값이 클수록 몬모릴로나이트에 이온교환된 HDTMA 탄소사슬의 응집체로의 분배정도가 커지기 때문이다. 각 화합물의 pK_a 값에 근거로 계산하면, pH 9.15에서 2-ChP의 20.4%는 중성으로 80.6%는 음이온으로 존재하며, 2,4-DChP와 2,4,5-TChP는 약 95% 이상 음이온의 형태로 존재한다. 그림 1에서 pH 4.85에서의 각 화합물의 흡착 친화도가 pH 9.15에서의 흡착친화도 보다 훨씬 큼을 알 수 있다. 이 현상은 염화페놀류 화합물이 수용액상에서 음이온의 형태로 존재할 경우, HDTMA-montmorillonite에의 흡착은 대부분 표면 흡착에 의해서 이루어지기 때문으로 사료된다.



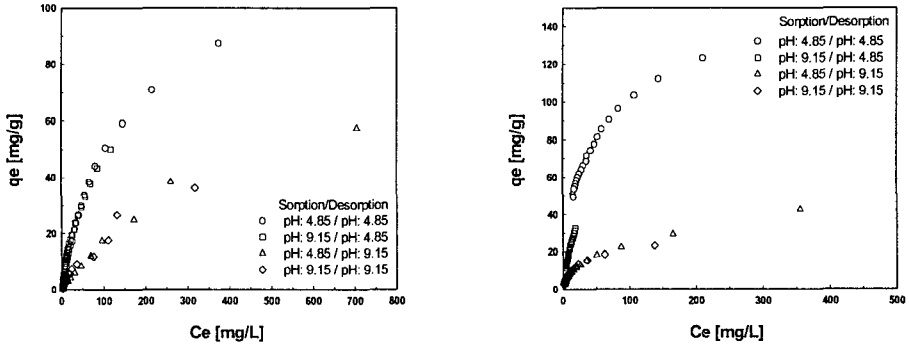
(a) (b) (c)

그림 1. Single-solute sorption and desorpiton of chlorinated phenols in HDTMA-montmorillonite at pH 4.85 and 9.15. (a) 2-ChP, (b) 2,4-DChP, and (c) 2,4,5-TChP. Lines represent Freundlich isotherms.

염화페놀류 화합물이 중성의 형태로 존재할 때 HDTMA에 의해 형성된 유사 유기상(pseudo-organic phase)에 더 잘 용해되고, 음이온으로 존재할 때 중성에 비해 친수성이라서 비극성 유기 매질간의 상호작용이 약해 유기 매질로 녹아들지 못하고, 표면에만 흡착하기 때문이라 생각된다.

탈착 실험은 pH 4.85에서 흡착시킨 후, 각각 수용액상의 pH를 4.85와 9.15로 조절하여 수행하였다. 탈착시에는 pH 9.15, 즉 음이온으로 존재할 때가 pH 4.85보다 더 탈착이 잘 이루어졌는데, 이는 유기매질에 수착된 중성분자의 일부가 수용액상의 pH 변화에 따라 새로운 평형상태를 유지하기 위해 유기매질의 표면에서 음이온으로 전환이 되므로(즉, 3차원의 수착에서 2차원의 표면흡착으로 전환) 탈착이 더 잘 일어나는 것으로 예상된다.

그림 2는 단일용질의 2,4-DChP와 2,4,5-TChP를 pH 4.85와 9.15에서 흡착시킨 후, 수용액상의 pH를 흡착 때와 같은 pH로 유지시켜 탈착시킨 결과(흡착/탈착: 4.85/4.85 또는 9.15/9.15)와 pH를 변화시켜 탈착시킨 결과(흡착/탈착: 4.85/9.15 또는 9.15/4.85)를 나타낸다. 그림에서 흡착시 수용액상의 pH(4.85 또는 9.15)의 경우 모두 흡착시의 pH에 관계없이, 탈착시의 pH가 같을 경우 탈착의 거동이나 경향이 거의 일치하게 나타나고 있다. 그르므로 유기점토에서의 이온성 유기화합물인 염화페놀류 화합물의 탈착은 흡착시의 pH와는 상관없이 탈착시의 pH에 의존함을 알 수 있다.



(a) (b)

그림 2. Single-solute desorption of chlorinated phenols on HDTMA-montmorillonite at pH 4.85 and 9.15. (a) 2,4-DChP and (b) 2,4,5-TChP.

그림 3에는 100% CEC HDTMA-montmorillonite에 대한 2-ChP와 2,4,5-TChP의 연속 경쟁흡착 결과와 단일 용질일 때의 흡착 등온선, 단일 용질에 대한 Freundlich 모델자료만으로 IAST를 사용하여 예

측한 경쟁 수착 예측치를 함께 나타내었다. 단일성분 흡착과는 달리 이성분 경쟁 흡착시 경쟁 성분의 존재로 인해 각 성분의 흡착양은 작아지나 그 감소정도는 흡착 친화도가 작은 화합물일수록 더 크게 떨어진다. 상대적으로 흡착친화도가 큰 2,4,5-TChP가 흡착됨에 따라 2-ChP의 흡착양은 감소되고 결국 탈착되는 것으로 나타났다. 흡착된 2-ChP가 2,4,5-TChP의 경쟁의 영향으로 인해 2-ChP는 탈착되고 그 부분 만큼 2,4,5-TChP가 흡착되고 결국 2,4,5-TChP는 단일 성분의 흡착 등온선에 접근하였다.

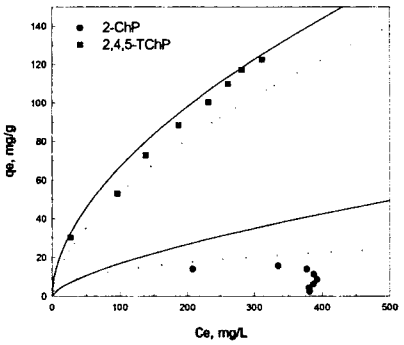


그림 3. Bi-solute competitive sorpion of 2-ChP/2,4,5-TChP on HDTMA-montmorillonite at pH 4.85. Soild and dotted lines represent single-solute Freundlich sorption isotherms and bi-solute Freundlich-IAST model predictions.

4. 참고문헌

1. J. K. Huh, D. I. Song, Y. W. Jeon, *Sep. Sci. Technol.*, 35, 243-259 (2000).
2. M. G. Stapleton, D. L. Sparks, and S. K. Dentel, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2330-2335 (1994).