

粘土鑛物이 淨水에 미치는 影響에 관한 研究

朴炳允·崔 炬

慶北大學校 農科大學 農化學科

A Study on the Effect of Clay Minerals on Clarification of Water

Park, Byoung Yoon · Choi, Jyung

Dept. of Agri. Chem., Coll. of Agri., Kyungpook Natl. Univ.

Summary

The physico-chemical properties of clay minerals(Kaolinite, Montmorillonite) and the competitive adsorption of various cations in them were investigated as a basic research for the development of clean and hygienic water from hard and contaminated water.

The cation adsorption forces of various cations in two clay minerals were high in the order of $Ca^{++} > Mg^{++} > K^+ > Na^+$, and the orders of cation selectivity coefficients(K) in Montmorillonite, calculated by Kerr's equation, were $K_{Ca^{++}/K} > K_{Mg^{++}/K}$, $K_{Ca^{++}/Mg} > K_{K^+/Mg}$.

The amount of adsorbed cations was most high in Na-saturated Montmorillonite among several samples. So, in order to more effectively remove various divalent cations in hard and contaminated water, Na-saturated Montmorillonite is most desirable.

緒 論

물은 신체조직의 주요성분일 뿐만 아니라 음식의 맛, 소화, 흡수와 운반, 노폐물의排泄, 호흡과循環, 체온조절등에 있어서 중요한 기능을 담당하므로 飲用水는 외관상 淸淨하고 위생적으로 安全하여야 한다. 그러나 대부분의 上水道源水가 지하수가 아닌 河川表流水이며 우리나라의 경우 河川表流水의 비율이 약 80%에 달하여⁹⁾ 汚染源에 쉽게 노출되어 있고 더구나 汚染源은 늘어나고 있는 實情이다. 한편 지하수의 경우에는 칼슘, 마그네슘 및 기타 鑛物質을 다량 含有하여 높은 硬度를 보이는데⁴⁾ 이는 물의 맛을 나쁘게 하고 심하면 毒性을 나타내는 요인이 된다. 따라서 현재 淸淨하고 安全한 물을 얻기 위하여 각종 樹脂나 活性炭¹⁰⁾을 이용하고 있다. 그러나 이들은 가격이 비싸고 活性炭의 경우 陽이온置換容量이 매우 낮기¹²⁾ 때문에 각종 무기금속이온들을 효과적으로 吸着除去하는 데는 상당한 문제가 있을 것이다.

본 研究에서는 국내에 풍부하게 賦存되어 저렴

한 가격으로 공급될 수 있는 粘土鑛物이 양이온치환용량과 表面積이 크다는데 착안하여 粘土鑛物에서 각종 무기양이온들간의 競爭吸着을 調査하여 淸淨하고 安全한 飲用水를 얻기 위한 基礎資料를 제공하고자 하였다.

材料 및 方法

1. 材料

본 연구에 사용한 粘土鑛物은 慶南 山淸産 Kaolinite와 慶北 迎日産 Montmorillonite의 2種이며 이들의 粉末을 Weber¹⁷⁾와 Hence⁶⁾의 방법에 준하여 Na, K, Mg 및 Ca이온으로 飽和된 粘土試料를 얻어 polyethylene 시료병에 保存하면서 사용하였다.

2. 方法

1) 理化學性

pH는 점토와 증류수의 비율을 1:5로 한 현탁액을 pH meter로 양이온치환용량 (C·E·C)은 Schollenberger 法^{2, 15)}으로, 表面積은 EGME吸着法⁵⁾으로 測定하였으며 치환성양이온은 N-NH₄

OAc(pH 7.0)시켜¹³⁾ 置換된 양이온의 함량을 Atomic Absorption Spectrophotometer¹⁴⁾로 測定하였다. 荷電密度는 C·E·C를 總表面積으로 나누어 算出하였다.

2) 吸着實驗

粘土試料 1g 을 100ml polyethylene 遠心分離管에 넣고4단계의 농도(Kaolinite試料에는 0.002N, 0.006N, 0.01N, 0.014N, Montmorillonite試料에는 0.01N, 0.03N, 0.05N, 0.07N)와 荷電數와 水和度가 다른 이온으로 구성된 數種의 塩化塩溶液을 名名 30ml 씩 添加하고 往復振盪機에서 60strokes/

min. 으로 4시간동안 실온에서 진탕하였다. 이 현 탁액을 遠心分離하여 얻은 上登液중의 각 이온농도를 測定하여 添加濃도와 平衡濃도의 差를 吸着된 것으로 看做하고 吸着량을 計算하였다.

結果 및 考察

1. 粘土鑛物의 理化學的 特性

본 연구에 사용한 Kaolinite와 Montmorillonite의 理化學的 特性을 調査한 結果는 Table 1 과 같았다.

Table 1. Physico-chemical properties of clay minerals

Sample	pH (1:5)	C.E.C (me/100g)	S.A* (m ² /g)	C.D** (me/m ²)	Exch-cations(me/100g)			
					Na	K	Mg	Ca
Kaolinite	8.1	11.4	72.5	1.57×10 ⁻³	6.3	0.7	1.3	8.4
Montmorillonite	9.1	83.0	766.2	1.08×10 ⁻³	48.4	1.6	8.4	19.3

* Total Surface Area
** Charge Density

물속의 각종 무기양이온의 吸着能과 깊은 관련이 있는 C·E·C와 表面積을 비교하여 보면 Montmorillonite는 Kaolinite에 비하여 C·E·C는 8배, 表面積은 10배 정도 크게 나타났다. 따라서 Montmorillonite는 Kaolinite보다 硬水나 汚水중의 각종 무기금속이온을 10배 정도 많이 吸着

除去할 수 있을 것으로 추정된다.

2. 荷電數와 吸着

여러가지 陽이온이 共存할 경우 이들의 競爭吸着力을 알아보기 위하여 Mg-粘土에서는 Na⁺과 Ca⁺⁺, K⁺과 Ca⁺⁺, Ca-粘土에서는 Na⁺과 Mg⁺⁺의 吸着量間의 競爭吸着曲線을 구하였다 (Fig. 1~3).

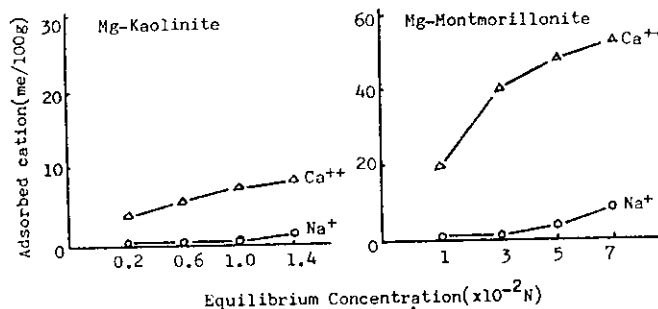


Fig. 1. The competitive adsorption curves of Ca⁺⁺ and Na⁺ on Mg-clays.

각종 이온의 吸着力은 Mg-粘土에서는 Ca⁺⁺ > Na⁺, Ca⁺⁺ > K⁺였으며 Ca-粘土의 경우는 Mg⁺⁺ >

Na⁺의 순이었다. 이는 荷電數가 높은 이온이 荷電數가 낮은 이온보다 Coulombic force에 의한

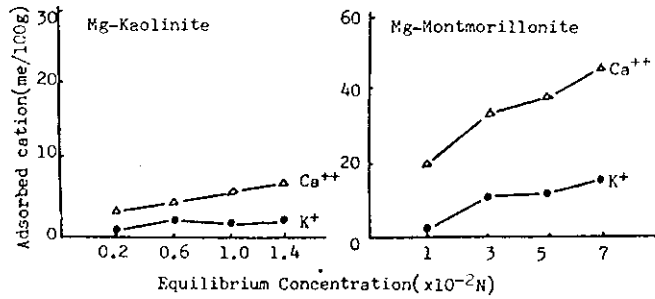


Fig. 2. The competitive adsorption curves of Ca^{++} and K^+ on Mg-clays.

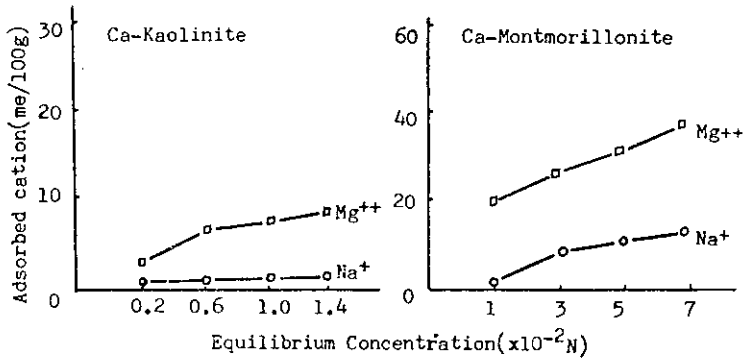


Fig. 3. The competitive adsorption curves of Mg^{++} and Na^+ on Ca-clays.

bonding energy가 크기 때문인 것으로 여겨지며 따라서 주로 2價 양이온으로 구성된 유해 중금속 이온들이나 硬水중의 칼슘과 마그네슘이온들은 우선 粘土內에 吸着될 것으로 추측된다. 또한 Montmorillonite는 Kaolinite보다 양이온을 다량 吸着하였으며 이는 물속의 各種 무기양이온을 吸着 除去하는데 유리하게 작용할 것이다.

3. 水和度와 吸着

水和된 양이온의 크기가 粘土膠質內에서의 吸着에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Na-粘土, K-粘土 各 1g을 遠心分離管에 取하고 동일 荷電을 갖는 Mg^{++} 과 Ca^{++} 용액을 添加하여 吸着量을 調査한 결과는 Fig. 4와 같았다.

Mg^{++} 과 Ca^{++} 의 吸着量은 두 粘土 공히 Ca^{++} >

Mg^{++} 의 順으로 나타났다. 이것은 동일한 2價 양이온내에서도 水和이온의 半徑이 작을수록 粘土膠質에 더 가까이 접근 가능하여⁷⁾ 電氣的 引力이 강하게 작용하기 때문이다. Mg^{++} 과 Ca^{++} 의 水和이온 半徑은 5.40, 4.80 Å이다.⁸⁾

4. 3種 이온間의 吸着

이온間의 競爭吸着을 보다 상세히 살펴보기 위하여 Na-, K- 및 Ca-Montmorillonite를 各 各 1g씩 遠心分離管에 取하고 Ca^{++} Mg^{++} K^+ , Ca^{++} Mg^{++} Na^+ , Mg^{++} , K^+ Na^+ 共存溶液을 添加하여 3種間의 吸着量을 調査한 결과는 Table 2와 같았다.

3種 이온間의 吸着量은 Na-Montmorillonite가 Ca^{++} > Mg^{++} > K^+ , K-Montmorillonite가

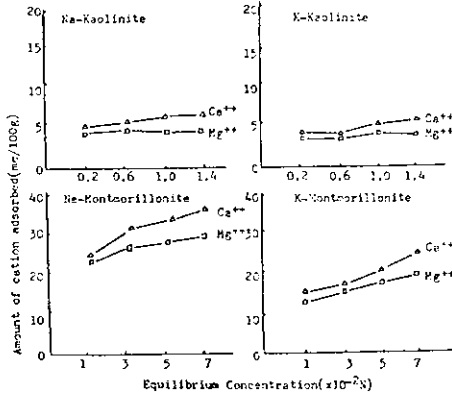


Fig. 4. The competitive adsorption curves of Mg^{++} and Ca^{++} on Na- and K-clays.

$Ca^{++} > Mg^{++} > K^+$, Ca-Montmorillonite 기 $Mg^{++} > K^+ > Na^+$ 의 순이었다. 따라서 결과를 종합하여 보면 Kaolinite나 Montmorillonite에서의 Na^+ , K^+ , Mg^{++} 및 Ca^{++} 의 吸着力은 두 粘土鑛物 共히 $Ca^{++} > Mg^{++} > K^+ > Na^+$ 의 順이었다. 한편 K-Montmorillonite보다 Na-Montmorillonite의 경우 각종 양이온을 다량 흡착하였는데 이는 K^+ 이 Na^+ 보다 흡착력이 세기 때문이기도 하지만 K^+ 이 Montmorillonite의 結晶格子内部나 Interlayer 內에 固定되어 置換浸出이 어렵다고 한 Davis³⁾ 등의 보고와도 관련이 있을 것이다.

이상에서 汚水나 硬水중의 각종 양이온을 吸着除去하는 데는 C·E·C와 表面積이 큰 Montmor-

Table 2. Amounts of cation adsorbed by Na-, K- and Ca-Montmorillonite (me/100 g)

Concentration ($\times 10^{-2}N$)	Na-Montmorillonite			K-Montmorillonite			Ca-Montmorillonite		
	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Na^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Na^+	K^+	Mg^{++}
1.0	7.5	23.2	23.6	0.0	16.2	17.3	3.1	8.0	15.3
10.0	11.8	25.6	37.7	1.2	24.6	35.0	8.9	17.0	39.3

illonite에 吸着力이 매우 약한 Na^+ 을 포화시켜 이용하는 것이 바람직하다.

5. 陽이온 選擇性係數

Baliger¹⁾ 등이나 Shukla¹⁶⁾ 등은 粘土膠質에서 양이온의 吸着力의 세기를 陽이온 選擇性係數(K)로서 나타내었으며 K는 Kerr의 공식^{11,16)}으로 구할 수 있다.

$$B \text{ soil} + A^+ \text{ solution} \rightleftharpoons A \text{ soil} + B^+ \text{ solution} \dots (1)$$

$$K = \frac{[A \text{ soil}] (B^+ \text{ solution})}{[B \text{ soil}] (A^+ \text{ solution})} \dots (2)$$

[] : exchangeable cation concentration (me/100 g)

(()) : soluble cation concentration (mole/liter)

본 研究에서도 粘土鑛物에서 이온간의 吸着力의 세기를 K값으로 나타내기 위하여 K-Montmorillonite에서는 Mg^{++} 과 Ca^{++} , Mg-Montmorillonite에서는 Ca^{++} 과 K^+ 을 吸着시켜 吸着量을 구하고 (Table 3 참조) 공식(2)에 의하여 K값을 구한 결과는 Table 4 와 같았다.

Table 3. Amounts of cation adsorbed by K- and Mg-Montmorillonite (me/100 g)

Concentration ($\times 10^{-2}N$)	K-Montmorillonite		Mg-Montmorillonite	
	Ca^{++}	Mg^{++}	Ca^{++}	K^+
1.0	36.9	30.2	26.9	13.7
3.0	57.9	38.6	48.9	29.1
5.0	58.8	39.0	60.8	38.9
7.0	58.2	39.2	65.9	39.3

Table 4. Selectivity coefficient values in relation to cation concentration and K-, Mg-Montmorillonite

Concentration ($\times 10^{-2}N$)	Ca^{++}/K	Mg^{++}/K	Ca^{++}/Mg	K^+/Mg
	($\times 10^{-1}$)			
1.0	96.8	53.1	174.4	31.0
3.0	41.6	12.3	192.1	33.0
5.0	15.7	4.5	178.2	23.4
7.0	7.8	2.4	149.5	14.9

은 각각 Mg^{++} , K^+ 보다 크게 나타났다. 이는 역시 2價 양이온은 1價 양이온보다, 加水度가 작은

양이온은加水도가 큰 양이온보다 粘土膠質에 강하게 吸着하는 것을 의미한다.

摘 要

硬水나 汚水로부터 淸淨하고 安全한 飲用水를 얻기 위한 基礎資料를 제공할 목적으로 한국산 粘土鑛物(Kaolinite, Montmorillonite)의 理化學의 特性和 이들에 의한 각종 양이온들의 競爭吸着을 調査하였다.

양이온들간의 吸着力의 세기는 Kaolinite나

Montmorillonite의 두 粘土鑛物 共히 $Ca^{++} > Mg^{++} > K^+ > Na^+$ 의 順이었으며 Kerr의 공식에 의한 Montmorillonite에서의 陽이온 選擇性係數(K)는 $K_{Ca^{++}/K^+} > K_{Mg^{++}/K^+}, K_{Ca^{++}/Mg^{++}} > K_{K^+/Mg^{++}}$ 의 順이었다.

한편 Na^+ 으로 飽和된 Montmorillonite의 경우 陽이온의 吸着量이 가장 많았다. 따라서 硬水나 汚水 중의 각종 陽이온들을 보다 효과적으로 除去하기 위해서는 Montmorillonite에 Na^+ 을 飽和시켜 사용하는 것이 바람직하다고 하겠다.

引 用 文 獻

1. Baliger, V. C., Barber, S. A. and Myhre, D. L.: Cation exchange equilibria in florida and Indiana Histosols, Soil Sci., 126, 109~117 (1978)
2. 崔大雄, 李鍾穆: 土壤의 鹽基置換容量 測定에 관한 研究, 測定장치에 대하여, 韓土肥誌, 6, 83~88(1973)
3. Davis, C. E., Ahmed, N. and Robert L. Jones: Weight loss on ignition and K fixation in clays, Soil Sci. Soc. Am. Pro., 34, 345~347 (1970)
4. 韓楨相: 地下水學 概論, 博英社, 서울, 355~369 (1983)
5. Heiman, M. D., Cater, D. L. and Gonzalez: The ethylene glycol monoethyl ether(EGME) technique for determining soil surface, Soil Sci., 100, 409~413(1965)
6. Hence, K. J.: Influence of pH exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by Montmorillonite, Can. J. Soil Sci., 49, 357~364(1969)
7. Hinlich L. Bohn, Brain L. McNeal and George A. O'conner: Soil Chemistry, John Willy and Sons, Inc., New York, 83~156(1979)
8. 趙成錫, 朴天緒, 嚴大翼: 新稿土壤學, 鄉文社, 大邱, 189(1979)
9. 金東玟: 水質汚染과 물처리, 水道, 9, 25~31 (1978)
10. 金東玟: 活性炭에 대한 廢水의 高度處理, 水道, 25, 40~47(1981)
11. Kim H. Tun: Principle of soil chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 165-170 (1982)
12. 李銓植: 廢水處理劑로서의 zeolite의 利用, 慶北大學校 大學院 碩士學位論文, (1986)
13. Page, A. L., Miller, R. H. and Keeney, D. R.: Methods of soil analysis, 2nd ed., American Society of Agronomy, Inc., U. S. A., 162(1984)
14. Robert A. Issac: Atomic absorption methods for analysis of soil extracts and plant tissue digests, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63, 788~796(1980)
15. Schollenberger, C. J. and Simon, R. H.: Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method, Soil Sci., 59, 13~25(1945)
16. Shukla, U. C. C., Mittal, S. B. and Gupta, R. K.: Zinc adsorption in some soils as affected by exchangeable cations, Soil Sci., 129, 366~370(1980)
17. Weber, J. B.: Molecular structure and pH effects on the adsorption of 13S-triazine compounds on Montmorillonite clay, Tech. Min, 51, 1657~1670(1966)