

土壤의 산/염기 완충능의 모델링

김 전 하

한남대학교 토목환경공학과

Modeling of Acid/Base Buffer Capacity of Soils

Geonha Kim

Department of Civil and Environmental Engineering, Hannam University

ABSTRACT

Acid/Base buffer capacity of soil is very important in prediction of contaminant transport for its direct impact on pH change of the system composed of soil-contaminant-water. In this research, diffuse double layer theory as well as two layer electrostatic adsorption model are applied to develop a theoretical model of buffer capacity of soil. Model application procedures are presented as well. Buffer capacity of Georgia kaolinite and Milwhite kaolinite was measured by acid-base titration. Model prediction and experimental results are compared.

Key words : buffer capacity, soil, adsorption, model

요 약 문

토양의 산/염기 완충능은 토양-오염물질-공극수로 이루어진 시스템의 pH에 직접적인 영향을 미치

므로 오염물질의 토양내 거동예측시에 많은 영향을 미치는 매우 중요한 토양의 성질이다. 본 연구는 이 중화산층이론과 two layer electrostatic 흡착모델을 응용하여 토양의 산/염기 완충능의 이론모델을 유도하고 이 모델의 적용절차를 제시하였다. 산-염기 적정실험을 통하여 두 종류의 카올리나이트의 완충능을 실측하고 이를 본 연구에서 개발된 모델의 예측치와 비교하였다.

주제어 : 완충능, 토양, 흡착, 모델

1. 서 론

토양의 산/염기 완충능은 토양-오염물질-공극수로 이루어진 시스템의 pH변화와 직접적인 관련이 있기 때문에 토양에서 오염물질의 이동에 영향을 미치는 가장 중요한 인자중의 하나이다.

토양-오염물질-공극수의 시스템에 산이나 염기가 가해질 때 토양은 pH의 변화에 저항하는 성질을 가지고 있다. 토양의 완충능은 대체적으로 β 로 나타내는데, 단위 pH를 변화시키는데 필요한 강산이나 강염기의 농도로 정의되며 이는 식 (1)과 같다 :

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_a}{dpH} \quad (1)$$

토양의 완충능을 유발시키는 요인은 여러 메카니즘으로 설명될 수 있는데 토양중에 있는 자유상태의 free carbonates와 토양의 양이온 교환능이 토양의 완충능을 유발하는 주요한 원인으로 알려져 있다(McBride 1994). 토양의 산/염기 완충능을 유발하는 요인은 탄산, silicic acid과 같은 약산, 유기물질, Al이나 Fe같은 hydrolyzable 양이온 및 공극수중의 H⁺나 OH⁻가 흡착할 수 있는 유효 표면을 갖고 있는 점토등이다(Cang et al. 1985). 토양의 완충능은 비표면적, pH, 전해질의 농도, 이온의 전하값, 온도등의 함수이다(Singh과 Uehara 1986).

토양의 완충능을 모델링하기 위하여 여러 모델이 제안된 바 있다. Van Breeman 과 Wielemaker(1974)는 토양의 열역학 평형의 법칙을 응용하여 토양입자를 포함하는 여러 aqueous system의 완충능을 계산하였으며 이를 pH변화당 산과 염기의 농도로 표시하였다. 이 모델은 토양의 분자식이 알려진 경우, 즉 균질한 성상의 토양에 적용가능하다. 점토같은 경우에는 같은 분자식으로 나타내지만 두 점토간의 완충능은 큰 차이를 보이는 경우도 있다. Curtin등(1996)은 토양중의 유기물질의 함량, 토양의 양, pH의 함수로 하는 토양의 acidity에 대한 모델을 제안하였다. 이 식은 50개의 다른 토양에 대하여 산-염기 적정실험을 통하여 회귀식을 구한것이다. 이 모델이 통계에 근거한 경험식이기 때문에 이러한 접근방법은 이 모델이 실제토양에 적용될 때 많은 오차를 유발할 수 있다. Menon(1996)은 그가 개발한 오염물질의 토양내 이동모델에 토양의 pH완충능의 모델을 포함시켰다. 그러나 그의 모델을 실제 토양에 적용하려면 실제토양과 같은 공극비, 같은 표면적의 토양을 이용하여 산-염기 적정실험을 하여 실험값을 모델에 입력하여야한다.

본 연구는 토양 완충능의 이론모델을 개발하고 이의 적용절차를 제시하는 것이다. 본 연구에서 개발된 모델은 산-염기 적정실험을 통하여 기본적인 변수의 값을 구한후 여러 가지 다른 조건에서의 토양의 산/염기 완충능을 모사할 수 있다.

2. 실험방법

본 연구에서는 산/염기 적정실험을 통하여 산/염기를 용액에 첨가함에 따라 변화하는 시스템의 pH 변화를 나타내는 적정곡선을 구하였다. 각 pH에서 산/염기 적정곡선의 기울기는 시스템의 완충능의 크기를 나타낸다. 본 실험에서 사용된 강산과 강염기는 1 M HNO₃과 1 M NaOH이다. 1 M HNO₃은 농축 HNO₃ 용액을 희석하여 사용하였으며 1 M NaOH은 입상 NaOH을 증류수에 녹여서 제조하였다.

토양시료는 유사한 구조를 가지고 있으나 두 토양의 성상이 상이하다고 알려진 조지아 카올리나이트와 밀화이트 카올리나이트를 사용하였다.

200ml 용량의 플라스틱 재질 튜브에 deionized water를 넣은 후 토양시료를 일정량 용기에 투입하였다. 그후 일정한 양의 1 M HNO₃ 나 1 M NaOH를 각 튜브에 넣었다. 각 튜브를 24시간동안 셰이커에서 셰이킹을 실시하였다. 시료의 pH는 pH 미터를 토양 suspension에 직접 넣어서 측정하였다. 같은 실험과정을 각 시료에 대하여 실시하였다.

측정한 pH 값은 각 시료별로 1 M HNO₃ 이나 1 M NaOH용액의 첨가량에 대하여 산/염기 적정곡선을 작성할 수 있다.

3. 모델의 개발

본 연구에서는 토양의 산/염기에 대한 반응에 따라 완충능이 결정된다고 가정하였다. 산/염기의 surface complexation 이외에도 유기물질과 탄산, 약산등에 의하여 발생하는 완충능이 있다고 가정하였다. 이러한 개념은 Fig. 1에서 보여주고 있다.

Surface functional groups은 protonation-deprotonation 반응과 흡착반응의 정도를 결정하

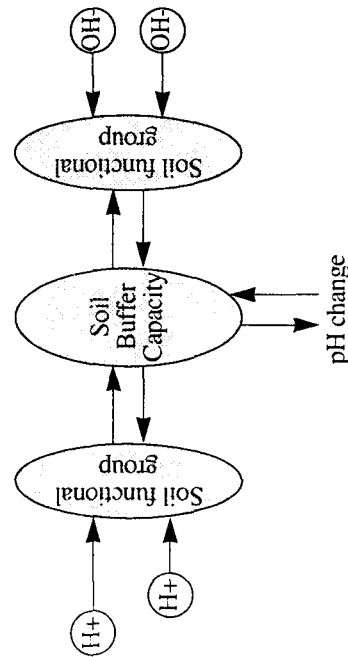
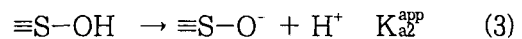
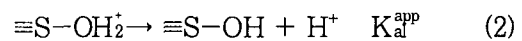


Fig. 1. Concept of pH Change of Soil-Contaminant-Porewater System

게된다. Surface functional groups은 토양과 공극수간의 전기적 성질도 결정하게 되므로 오염물질의 토양표면에서의 complexation에도 영향을 미치게 된다.

Electrostatic Adsorption Model을 이용하여 토양의 표면적, 오염물질의 농도등의 변화를 고려할 수 있도록 하였다. H⁺ 또는 OH⁻ 이온은 토양의 surface functional groups과 반응한 후에 토양표면에 배위공유결합을 형성하게 된다. 토양의 protonation-deprotonation은 다음과 같이 나타낼 수 있다



식 (2)와 식(3)에 대한 토양의 acidity coefficient는 다음과 같다

$$K_{a1}^{app} = \frac{(\equiv S-OH)(H^+)}{(\equiv S-OH_2^+)} \quad (4)$$

$$K_{a2}^{app} = \frac{(\equiv S-O^-)(H^+)}{(\equiv S-OH)} \quad (5)$$

토양표면의 화학반응군의 농도에 대한 mole balance는 다음과 같이 쓰여질 수 있다:

$$\{TOT\equiv S-OH\} = \{\equiv S-OH_2^+\} + \{\equiv S-OH\} + \{\equiv S-O^-\} \quad (6)$$

\{TOT\equiv S-OH\}는 다음과 같이 계산될 수 있다:

$$\{TOT\equiv S-OH\} = \frac{d_s \cdot A_s \cdot C_s}{N_a} \quad (7)$$

카올리나이트의 화학반응군의 표면밀도는 $2 \times 10^{17} \sim 1.7 \times 10^{18}/m^2$ 이고 비표면적은 $6 \times 10^6 \sim 39 \times 10^6 m^2/g$ (Schofield and Samson 1954)이다.

적정곡선의 아무점에서나, 수소이온의 총 농도를 알 수 있는데 적정곡선은 일정양의 토양에 산이나 염기를 가했을 때의 pH 변화와의 관계를 나타내기 때문이다. 그러므로, 산-염기 적정곡선의 아무 점에서나 수소이온의 수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다

$$C_a - C_b + [OH^-] - [H^+] = (\{\equiv S-OH_2^+\} - \{\equiv S-OH^-\}) \quad (8)$$

식(8)의 (\{\equiv S-OH_2^+\} - \{\equiv S-OH^-\})항은 토양의 표면전하밀도이다. 만약 토양에 수소이온이 불거나 떨어지게 되면 이 이온은 곧바로 pH 변화로 나타나지 않는다. 대신, 이 수소이온은 토양중의 유기물질이나 탄산과 같은 다른 물질과 반응을 하게된다. 이와 같이 protonation-deprotonation반

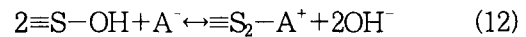
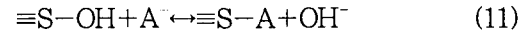
응만으로 모사할 수 없는 완충능을 모델링하기 위하여 γ 항을 고려하였다. γ 는 토양의 표면적과 표면 반응기의 밀도 그리고 토양의 농도의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\gamma = \frac{d_s \cdot A_s \cdot C_{bc} \cdot C_s}{N_a} \quad (9)$$

그러므로 식(8)은 다음과 같이 수정될 수 있다:

$$C_a - C_b + [OH^-] - [H^+] = (\{\equiv S-OH_2^+\} - \{\equiv S-O^-\}) + \frac{d_s A_s C_{bc} C_s}{N_a} \quad (10)$$

양이온의 표면 배위 공유결합 (surface complexation)과 같이, 음이온도 토양 표면에 배위공유결합을 형성하게 된다. 음이온의 흡착은 OH 이온의 방출과 동시에 발생하므로, 음이온의 흡착은 낮은 pH에서 발생하게 된다.



만약 2가의 금속이온과 1가의 음이온이 토양의 공극수에 존재한다면 표면전하 σ_p 는 표면에 흡착된 모든 음이온의 합을 비표면적과 토양의 농도로 나눈 값이 될 것이다.

$$\sigma_p = \frac{F}{A_s C_s} (\{\equiv S-O_2^-\} + \{\equiv S-OM^+\} - \{\equiv S-O^+\} - \{\equiv S-A^-\}) \quad (13)$$

식 (4)와 식 (5)의 평형식은 산-염기 적정실험과 모델예측치를 비교함으로써 얻을 수 있다. 표면 배위결합의 평형상수를 구하기 위하여 도시법 (graphical method)를 사용할 수도 있으나

배위결합의 평형상수를 구하기 위하여 도시법 (graphical method)를 사용할 수도 있으나 (Sposito 1984), 도시법은 복잡한 시스템에 적용하는 것이 매우 복잡하며 한정된 실험치에만 적용될 경우가 많다(Dzombak and Morel 1990). 이에 반해서, 컴퓨터 모델을 이용하여 변수를 구하는 방법은 비교적 쉽고 반복하여 값을 구할 수 있으며 넓은 범위에서 구할 수 있다(Dzombak and Morel 1990).

토양의 화학반응기와 배위공유결합된 H^+ 와 OH^- 이온의 농도는 식 (5)~식 (8)을 같이 풀어냄으로 계산할 수 있다. 이 네 개의 식에서 미지의 변수는 $\{ \equiv S-OH_2^+ \}$, $\{ \equiv S-OH \}$, $\{ \equiv S-O^- \}$, K_a^{app} , K_b^{app} , C_{bc} 으로 여섯개이다. 네 개의 식에 여섯 개의 변수가 있으나 여섯 개의 변수 중 $\{ \equiv S-OH_2^+ \}$ 나 $\{ \equiv S-O^- \}$ 은 토양의 pH에 따라 그 중 하나를 무시할 수 있다. 염기성 상태에서는 $\{ \equiv S-O^- \}$ 의 농도가 매우 높으므로 $\{ \equiv S-OH_2^+ \}$ 의 농도를 무시할 수 있으며 산성일 때는 $\{ \equiv S-OH_2^+ \}$ 의 농도가 매우 높으므로 $\{ \equiv S-O^- \}$ 의 농도를 무시할 수 있다. 변수는 모델 예측치를 실험값에 일치시키는 과정에서 구할 수 있다. 식 (4) 또는 식 (5)에서 $[H^+]$ 농도를 구할 수 있다. pH 값은 다음의 식을 이용하여 구할 수 있다

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (14)$$

4. 결과 및 고찰

식(5)~식(8)은 식은 네 개이지만 변수는 다섯 개 이므로 본 연구에서는 컴퓨터 프로그램을 작성하여 변수의 값을 구하였다. Fig. 2는 프로그램의 순서도를 보여주고 있다. 조지아 카올리나이트와 밀화이트 카올리나이트의 산-염기 적정실험결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 본 연구에서는 조지아 카올리나이트와 밀화이트 카올리나이트 50 g/L의

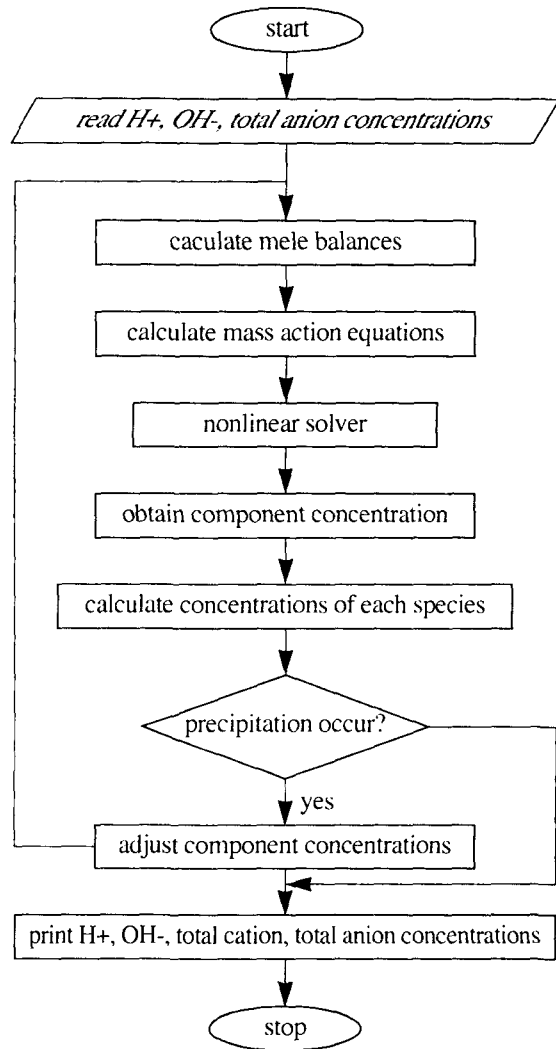


Fig. 2. Flow Chart of Program

농도를 사용하였으며 background electrolyte는 없는 상태였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 밀화이트 카올리나이트가 조지아 카올리나이트보다 모든 pH범위에서 높은 완충능이 있음을 보이고 있다.

평형상수(apparent equilibrium constants)는 수소이온과 토양표면 사이의 Coulomb 반응을 포함하고 있으며, 따라서 pH 나 ionic strength같은 공극수의 화학적 성상에 따라 변화하는 표면전하의

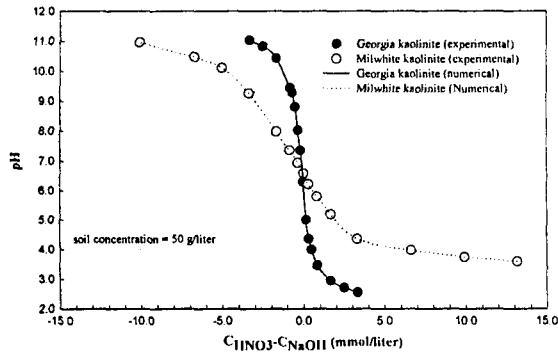


Fig. 3. Titration Curves of Georgia Kaolinite and Milthite Kaolinite in the Presence of No Electrolyte

함수이다. Exponential term을 apparent 평형상수와 곱하면, pH나 ionic strength등 주위환경에 의해 변하지 않는 intrinsic 상수를 얻을 수 있다.

$$K^{int} = K^{app} \exp \left(\frac{-\Delta z F \psi_0}{RT} \right) \quad (15)$$

식 (15)에서 비록 ψ_0 를 측정할 수 있는 방법은 알려진 바가 없으나, 표면전하 밀도는 이중 확산층 이론에 의하여 계산이 가능하다. Acidity 상수의 intrinsic 값은 표면전하의 값과 $\log k_a^{app}$ 의 선형관계식에 의하여 구할 수 있다(Stumm and Morgan 1995). Fig. 4와 Fig. 5는 intrinsic acidity coefficient의 log값을 보여주고 있는데 각기 pK_a 와 조지아 카올리나이트, pK_a 와 밀화이트 카올리나이트의 표면전하밀도를 보여주고 있다. Fig. 4와 Fig. 5에서, 모든 회귀분석의 r^2 값은 0.9보다 큰 값을 나타내고 있다. Fig. 4에서, 조지

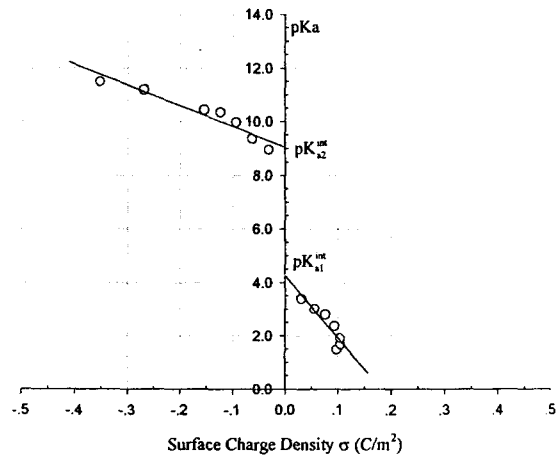


Fig. 4. Surface charge Density vs. pKa for Georgia Kaolinite

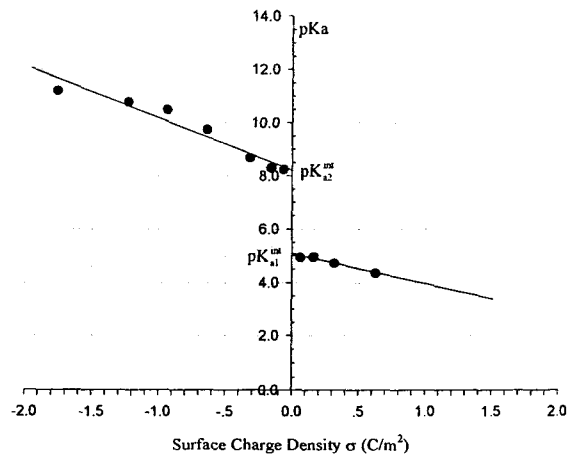


Fig. 5. Surface Charge Density vs. pKa for Milwhite Kaolinite

아 카올리나이트의 k_1 과 k_2 값은 각기 4.3과 9.0으로 나타났다. Fig. 5에서 밀화이트 카올리나이트의 k_1 과 k_2 는 각기 5.1과 8.2로 나타났다. 이 값은 Table 1에 정리되어 있다.

Table 1. Model Input Values of Georgia Kaolinite and Milwhite Kaolinite

Georgia kaolinite	Milwhite	kaolinite
Specific surface area (m ² /g)	35	35
Surface site density (sites/m ²)	1.9 × 10 ¹⁹	1.9 × 10 ¹⁹
Solid concentration (g/l)	50	50
pK _{a1} ^{int}	4.3	5.1
pK _{a2} ^{int}	9.0	8.2
Cbc(g/g)	1.9 × 10 ⁻⁸	2 × 10 ⁻⁵

이트의 C_{bc}를 구하였으며 이 값은 각기 110⁻⁸(g/g) 과 210⁻⁵(g/g)로 나타났다. 토양의 산-염기 적정 곡선의 모델예측결과가 Fig.3에 실험결과와 같이 나타나 있다. 그림에서 실험결과와 모델예측결과는 서로 잘 일치하는 결과를 보여주고 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 이중확산층모델과 electrostatic 흡착모델을 이용하여 토양의 산/염기 완충능의 이론적 모델을 개발하였으며 모델의 적용절차를 제시 하였다. 이론적 모델을 수치모델로 제작하고 또 컴퓨터 프로그램을 제작하여 토양에 오염물질이 가해 졌을 때 pH의 변화를 예측할 수 있도록 하였다. 본 연구에서 개발된 모델을 이용하여 조성이 비슷한 조지아 카올리나이트와 밀화이트 카올리나이트의 산/염기 완충능의 모사가 가능함을 보였다.

참 고 문 헌

Cang, D, Wang, J., and Zhang, X. "Acidity." *Physical chemistry of paddy soils*, Science Press, Beijing, China, pp.131-156, (1985).
 Curtin, D., Campbell, C. A., and Messer, D. "Prediction of titrable acidity and soil sensitivity to pH change." *J. Environ. Qual.* ASA, 25(6), pp.

1280-1284 (1996).
 Dzombak, D. A., and Morel, F. M. M. *Surface complexation modeling*. John Wiley & Sons, New York, NY. (1990).
 McBride, M. M. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University press, New York, Oxford (1994).
 Menon, R. M. " Numerical modeling and experimental studies on electro-kinetic extraction." Ph.D. dissertation, Texas A&M Univ., College Station, TX. (1996).
 Schofield, R. K., and Samson, H. R. "Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces." *Discussion of Faraday Society* Vol. 18, pp.135-145 (1954).
 Singh, U., and Uehara, G. "Electrochemistry of the double-layer : Principles and applications to soils." *Soil physical chemistry*, Sparks, D. L., ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, pp.1-38, (1986).
 Sposito, G. *The surface chemistry of soils*, Oxford Univ. Press, New York, NY. (1984).
 Stumm, W., and Morgan, J. J. *Aquatic chemistry*. 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, NY. (1996).
 Ulrich, B., and Sumner, M. E. *Soil acidity*. Springer-Verlag, Berlin, Germany (1991).
 Van Breeman, and Wielemaker, W.G. "Buffer Intensities and Equilibrium pH of Minerals and Soils, II. Theoretical and Actual pH of Minerals and Soils." *Soil, Sci. Soc. Proc.* Vol.38, pp. 61-66 (1974).

기 호

- { } = concentration of surface species (mole/m³ of solution)
- [] = concentration of aqueous species (mg/L)
- {TOT≡S-OH} = total surface site concentration

(mol/L)	C_s = soil concentration (g/L)
$\equiv\text{S}-\text{OH}$ = surface hydroxyl group	d_s = surface site density of the soil (m^{-2})
$\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ = protonated surface hydroxyl group	F = Faraday's constant (96485 C mol^{-1})
$\equiv\text{S}-\text{O}^-$ = deprotonated surface hydroxyl group	K_{ai}^{app} = apparent equilibrium constants
ψ_o = electrical potential (V)	N_a = Avogadro's number ($6.0231023 \text{ mol}^{-1}$)
A_s = specific surface area of the soil (m^2/g)	R = molar gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
C_a = concentration of strong acid (mol/L)	T = absolute temperature ($^\circ\text{K}$)
C_b = concentration of strong base (mol/L)	z_i = charge of the species i (dimensionless)
C_{bc} = capacity concentration (g/g)	