

국산 칼슘-벤토나이트에 대한 납 흡착

고은옥* · 이재완 · 조원진 · 현재혁* · 강철형 · 전관식

한국 원자력 연구소

*충남대학교 환경공학과

Lead Adsorption onto a Domestic Ca-Bentonite

E. O. Goh*, J. O. Lee, W. J. Cho, J. H. Hyun*, C. H. Kang, and K. S. Chun

Korea Atomic Energy Research Institute

**Chungnam National University*

ABSTRACT

Bentonite has low hydraulic conductivity and high sorption capacity to limit hazardous heavy metals migration, and thus it has been considered as a liner material for the landfill of hazardous wastes. With a domestic bentonite sorption tests were carried out to investigate the adsorption isotherm and the effect of solution chemistry and temperature on adsorption. Freundlich isotherm was applied to fit the experimental data of lead adsorption, which fitted them well. Freundlich constants and correlation coefficient were calculated to be $K_F = 1.14$, $n = 1.70$, and $r^2 = 0.99$, respectively. The distribution coefficients(K_d) for the adsorption of lead decreased with increasing initial lead concentration. The K_d increased with increasing the pH of solution and sharply increased at $\text{pH} > 7$, which was attributed to the precipitation of lead species. The K_d decreased with increasing the ion strength of solution. The K_d gave a small increase with the concentration of SO_4^{2-} , whereas it had a nearly constant level with the concentration of HCO_3^- in solution. An increase in the temperature of experimental solution increased the K_d .

Key words : Adsorption, Bentonite, Lead

요 약 문

벤토나이트는 매립지로부터 중금속이 유출되는 것을 저지시키기 위한 라이너 물질로 고려되고 있다. 본 연구에서는 국산 벤토나이트를 대상으로 납 흡착실험을 수행하였으며, 평형관계식과 용액화학 및 반응온도가 납흡착에 미치는 영향을 규명하였다. 벤토나이트의 납 흡착반응에서 평형관계식은 Freundlich 등온선을 비교적 잘 만족하였으며, 이 때 실험으로부터 결정된 $K_p = 1.14$, $n = 1.70$, 상관계수(r^2) = 0.99 이었다. 납이온의 분배계수는 주어진 초기용액농도의 범위에서 농도가 증가할수록 감소하였다. pH가 증가할수록 납이온의 분배계수는 증가하였으며, pH > 7 이상에서는 침전반응으로 인해 그 값이 급격하게 증가하였다. 바탕용액의 이온강도가 증가함에 따라 납이온의 분배계수는 감소하였다. 납이온의 분배계수는 용액중에 존재하는 황산이온의 농도가 증가할 경우에 약간 증가하였으며, 반면에 탄산이온의 농도에는 영향을 받지 않았다. 분배계수는 용액의 온도가 증가함에 따라서 증가하였다.

주제어 : 흡착, 벤토나이트, 납

1. 서 론

벤토나이트는 화산재가 변화하여 생성된 가소성 점토로서, 주 구성광물은 몬모릴로나이트이며, 그 외 장석, 석영, 탄산염, 철산화물, 유기물 등을 함유한다. 벤토나이트의 광물특성은 몬모릴로나이트에 의해 결정되며, 다른 점토에 비해 양이온 교환능이 높고, 팽윤특성이 양호한 장점이 있어 최근 매립지의 라이너(liner) 물질로 고려되고 있다¹⁻⁴⁾. 실험 대상으로 삼은 납은 합금, 기계 부식 방지, anti-knock fuel 첨가제로 사용되는 중금속으로서, 우리 나라 김포매립지의 침출수 중에는 96년 평균 0.088 ppm, 97년 평균 0.03 ppm, 외국의 폐기물매립지의 침출수 중에는 평균 0.09~0.1 ppm이 들어있는 것으로 보고되고 있다⁵⁻⁷⁾. 납은 인체에 중독 되었을 경우 신경장애, 근육장애, 소화장애, 복부 통증과 식욕 감소 등을 일으키는 유해 중금속 중의 하나이다^{8, 9)}. 그러므로 벤토나이트

의 납 흡착특성을 이해하는 것은 매립지 라이너물질 개발과 토양환경 보호 측면에서 매우 중요하다.

최근 벤토나이트에 의한 납이온의 흡착에 미치는 여러 인자들의 영향에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔는데, 그 인자들로는 용액의 pH, 이온강도, 온도 등이 있다. 벤토나이트에 의한 납이온의 흡착은 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 이는 pH가 증가함에 따라서 벤토나이트의 표면에 존재하는 음전하가 증가하여 양이온인 금속이온이 더 잘 흡착되고, 납이온이 가수분해되어 고체상태의 침전을 형성하기 때문이다. 또한 납이온은 같은 벤토나이트 매질에서 니켈, 아연, 카드뮴 등의 이온보다 훨씬 낮은 pH에서 흡착이 일어나는데, 이것은 납이온이 다른 금속들보다 낮은 pH(약 pH 6)에서 PbOH로 가수분해가 일어나기 때문이다^{10, 11, 12)}. 벤토나이트에서 납이온의 흡착은 수용액 중의 이온강도가 약할 때에는 교환반응에 의해 납의 흡착이 잘 이루어지나, 높은 이온강도에서는 다

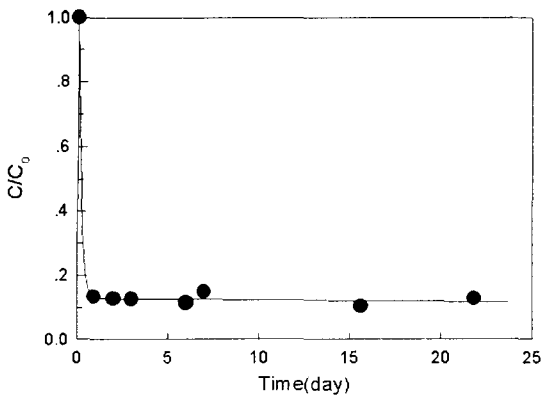


Fig. 2. Change in lead concentration as a function of time upon its reaction with bentonite.

해 12000×g에서 20분 동안 원심분리하고, 0.2μm, φ 25mm cellulose acetate membrane syringe filter를 사용하여 여과하였다(흡착평형실험 전, 필터에 의한 납이온 흡착 유무를 조사한 결과 흡착량은 무시할 정도로서 측정기기의 오차범위 내에 있었다). 용액 중 납이온의 농도는 원자흡수분광기(Perkin-Elmer사의 Atomic Absorption Spectrophotometer #1100B)로 분석하였으며, 분배계수(K_d)는 측정된 납이온의 농도를 이용하여 다음 식으로부터 결정하였다^{16, 17)}. 모든 실험은 3배수로 하였다.

$$K_d = \frac{\text{단위질량의 بنت오나이트에 흡착된 납이온의 양}}{\text{단위부피의 용액 중에 존재하는 납이온의 양}} \text{ (cc/g)}$$

3. 결과 및 토의

3.1 화학종 분포

실험용액 내 납 이온의 화학종 분포를 보기 위해, 지화학 코드인 PHREEQE¹⁸⁾를 이용하여 화학

종 계산(speciation calculation)을 하였다. 용액 내에는 Fig. 3에서 보이는 것과 같이 Pb²⁺, PbCl⁺, PbCl₂, Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂, Pb(OH)₃⁻, Pb(OH)₄²⁻ 이온들이 존재하였다. 낮은 pH에서는 대부분 Pb²⁺와 PbCl⁺로 존재하였고, pH가 증가하면서 그 비율이 감소하였다. 그러나 pH가 약 7 이상에서는 Pb(OH)₂가 증가하며 주종을 이루었다.

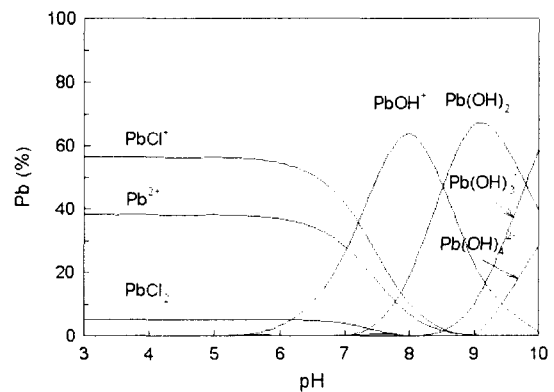


Fig. 3. Predicted aqueous Pb speciation based on stability constants (in ionic strength = 10⁻¹ M)

3.2 흡착 평형관계식

벤토나이트의 납이온 흡착반응에서 평형관계식은 Freundlich 등온선으로 나타낼 수 있었다. 즉,

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C$$

여기서, q와 C는 각각 벤토나이트와 용액에 존재하는 납이온의 평형농도이며, K_F와 n은 실험으로부터 결정되는 상수이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 벤토나이트의 납 흡착반응에서 실험 데이터는 Freundlich 등온선을 비교적 잘 만족하며, 결정된 상수 K_F = 1.14, n = 1.70, and 상관계수

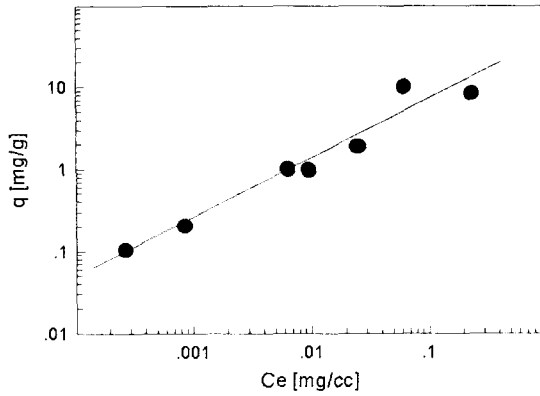


Fig. 4. Freundlich isotherm of lead adsorption onto bentonite.

(r^2)= 0.99 이었다.

3.3 납이온 흡착에 대한 용액화학 영향

그림 5는 0.1 M NaCl 용액을 바탕용액으로 사용하고, 평형 pH가 5일 때 측정된 분배계수의 값을 납이온의 초기농도의 함수로 나타낸 것이다. 그

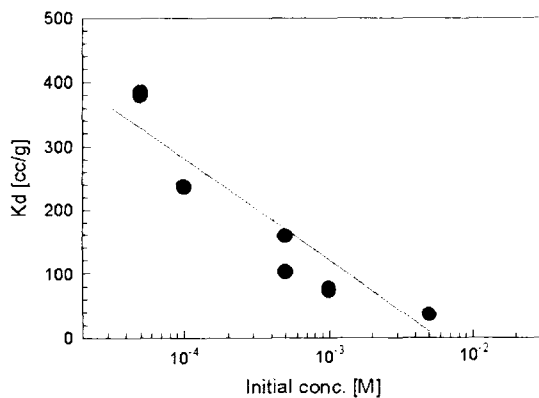


Fig. 5. Distribution coefficients of lead as a function of initial Pb concentrations (in 0.1 M NaCl background solution, pH=5).

림에서 보는 바와 같이 납이온의 분배계수는 실험에 사용된 용액의 초기농도가 증가함에 따라서 감소하였다. 이것은 벤토나이트에 존재하는 흡착 가능한 자리를 납이온들이 점유함에 따라서 남은 빈 흡착 자리를 두고 용액 중의 납이온들끼리 경쟁반응이 커지고 또 흡착 표면의 활동도 계수가 증가하여 결합에너지가 감소하기 때문이다¹⁹⁾.

납이온의 분배계수에 대한 pH의 영향은 Fig. 6에 나타내었으며, 4 < pH < 6에 대한 분배계수는 확대그림으로 삽입시켰다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, 납이온의 분배계수는 평형 pH가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 벤토나이트 표면의 전하량 변화와 수소이온과의 경쟁반응으로 설명이 가능하다. 벤토나이트 표면은 음전하를 가지며 이것은 pH가 증가함에 따라서 증가하여 결과적으로 납과 같은 양이온의 흡착이 더 잘 일어나게 된다^{10, 20, 21)}. 그리고 낮은 pH에서는 수소 이온의 농도가 높아 납이온과 같은 양이온과 수소이온이 서로 흡착 가능한 자리를 두고 경쟁을 하게 되므로 납이온의 흡착이 감소하게 되나, pH가 증가할수록 수소이온의

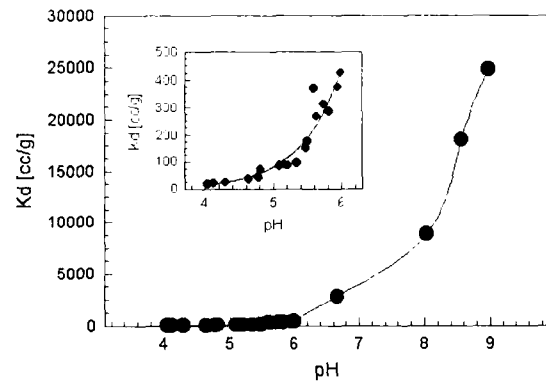


Fig. 6. Distribution coefficients of lead as a function of pH (in 10⁻³ M initial Pb conc. and 0.1 M NaCl background solution)

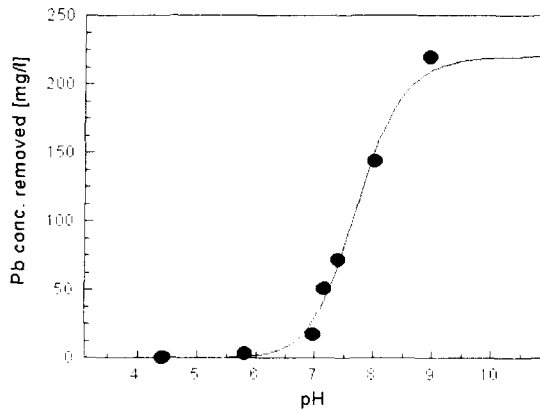


Fig. 7. Change in lead concentration as a function of solution pH with no bentonite present.

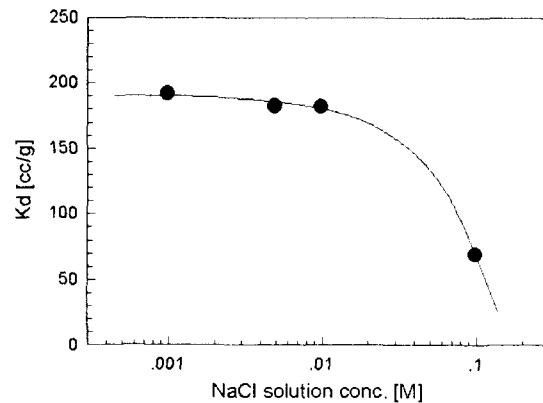


Fig. 8. Distribution coefficients of lead as a function of Na^+ concentration (in 10^{-3} M initial Pb conc., pH=5).

영향이 감소하게 되므로 납이온의 흡착이 증가하게 된다^{10, 19)}. pH > 7 이상에서 보이는 분배계수의 급격한 증가는 이러한 원인보다 납이온의 가수분해 반응에 의한 침전 때문에 일어나는 것으로 보인다. Fig. 7은 벤토나이트가 존재하지 않는 용액에서 pH에 따른 납이온의 농도 변화를 보여주는 것으로, pH가 약 7 이상 일 때 침전반응에 의해 납이온의 농도가 급격히 변화하는 것을 보여주고 있다. 또한 PHREEQE를 이용한 납 용액의 화학종 계산 결과를 나타낸 Fig. 3에서도 pH가 약 7을 지나면서 Pb^{2+} 와 PbCl^+ 이온이 급격히 감소하고, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 가 급격히 증가하는 것을 보여주고 있는데, 이것은 pH > 7 이상에서의 납 이온의 제거가 침전 반응에 의한 것임을 뒷받침해준다.

납이온의 분배계수에 대한 바탕용액의 이온강도 영향은 Fig. 8에 나타내었다. Na^+ 의 농도가 약 10^{-2} M 이하에서는 분배계수의 변화가 거의 없었으나, 그 이상의 영역에서는 Na^+ 의 농도가 증가할수록 납이온의 분배계수가 급격히 감소하였다. 이것은 납이온이 벤토나이트 표면의 흡착 가능한 자리를 두고 Na^+ 와 경쟁반응을 하여 흡착이 감소되

기 때문으로 보인다^{22, 23)}. 이 밖에 Na^+ 가 증가함에 따라 토양 표면의 전기이중층의 이온 밀도가 증가하여 흡착을 방해하는 것도 분배계수의 감소 원인이 된다²⁴⁾.

대부분의 지하수 중에는 황산이온(SO_4^{2-})과 탄산이온(CO_3^{2-} 혹은 HCO_3^-)이 주요 음이온으로 존재한다. 이 공존 음이온들이 벤토나이트의 납이온 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 Na_2SO_4 와 Na_2CO_3 용액의 농도를 변화시키면서 분배계수를 측정하였다. Fig. 9는 황산이온의 농도 증가에 따른 분배계수의 변화를 나타낸 것으로 분배계수는 황산이온의 농도가 증가함에 따라 일정하게 유지되다가 10^{-3} M 이상에서 약간 증가하였다. PHREEQE를 이용하여 황산이온이 존재하는 납 용액에 대해 화학종을 계산한 결과, 황산이온의 농도가 증가하여도 Pb^{2+} , PbCl^+ 가 주로 존재하나 10^{-3} M을 지나면서 약간의 PbSO_4 침전물이 생성되었다. 이것은 Fig. 9에서 보이는 약간의 분배계수의 증가가 벤토나이트에 의한 납이온의 흡착에 의한 것보다 납이온과 황산 이온간의 착물화 (complexation)로 인해 생긴 납 착물의 침전 때문

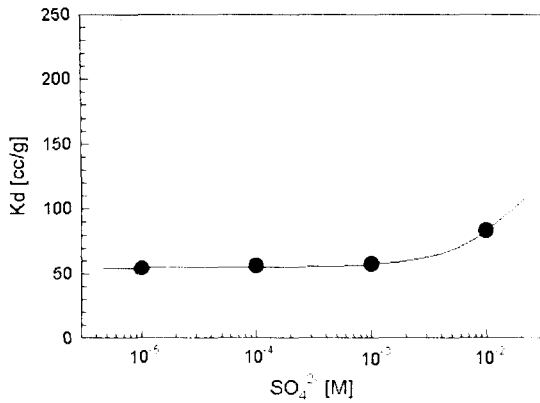


Fig. 9. Distribution coefficients of lead in the existence of SO_4^{2-} anion (in 10^{-3} M initial Pb conc. and 01 M NaCl background solution, pH=5).

이라는 것을 설명해 준다. Fig. 10은 탄산이온의 농도 증가에 따른 분배계수의 변화를 나타낸 것으로 탄산이온의 농도가 증가하여도 일정하였다. 이것은 금속 이온이 거의 2가의 양이온으로 흡착되기

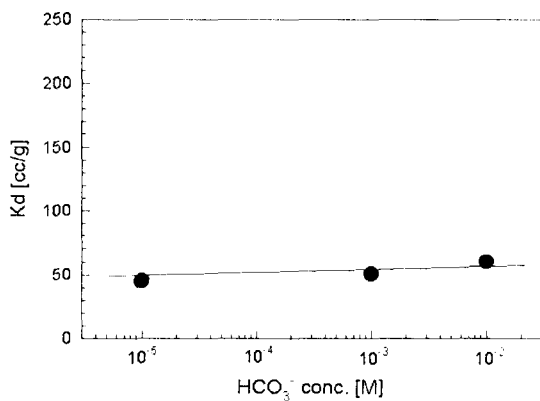


Fig. 10. Distribution coefficients of lead in the existence of HCO_3^- anion (in 10^{-3} M initial Pb conc. and 01 M NaCl background solution, pH=5).

때문에 중금속이온의 흡착이 용액 중에 존재하는 Cl^- , NO_3^- 와 같은 음이온에 독립적이고, 이들 음이온과 반응하여 생성되는 1가 착물이 교환반응을 통해서 거의 점토에 흡착되지 않기 때문이었다^{25, 26}. 또한 PHREEQE를 이용하여 탄산이온이 존재하는 납용액에 대해 화학종을 계산한 결과를 보면, 탄산이온의 농도가 증가함에도 Pb^{2+} , PbCl^+ 만이 주로 존재하는 것을 볼 수 있었다.

3.4 납이온 흡착에 대한 반응온도 영향

온도에 따른 납이온의 분배계수는 Fig. 11에 나타내었다. 실험에서 사용된 온도 범위에서 분배계수는 온도가 60℃를 지나면서 증가하였다. 이것은 온도가 벤토나이트에 의한 납이온 흡착에 긍정적인 영향을 미치기 때문으로 보이며, Anboiroux¹³⁾도 같은 결과를 보고하였다.

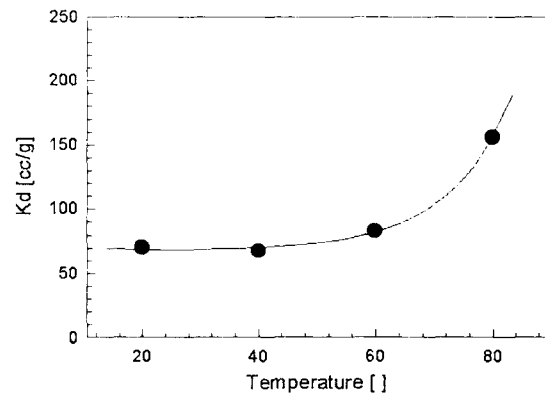


Fig. 11. Distribution coefficients of lead as a function of Temperature (in 10^{-3} M initial Pb conc. and 01 M NaCl background solution, pH=5).

4. 결 론

- 벤토나이트의 납 흡착반응에서 평형관계식은 Freundlich 등온선으로 나타낼 수 있었으며, 이 때 실험으로부터 결정된 $K_F = 1.14$, $n = 1.70$, $r^2 = 0.99$ 이었다.
- 납이온의 분배계수는 주어진 초기용액농도의 범위에서 농도가 증가할수록 감소하였다.
- 납이온의 분배계수는 pH가 증가할수록 증가하였으며, $pH > 7$ 이상에서는 침전반응으로 인해서 값이 급격하게 증가하였다.
- 바탕용액의 이온강도는 납이온의 흡착에 영향을 주었으며, Na^+ 의 농도가 10^{-2} M 이상부터는 그 값이 증가할수록 크게 감소하였다.
- 납이온의 분배계수는 용액 중에 존재하는 황산이온과 탄산이온의 농도 증가에 따라서 큰 영향을 받지 않았다. 즉, 황산이온의 경우 그 농도가 10^{-3} M 이상의 범위에서 분배계수가 약간 증가하였고, 탄산이온은 농도가 증가함에 따라서 분배계수의 변화는 없었다.
- 반응온도가 $60^\circ C$ 이상일 때 납이온의 분배계수는 온도에 따라 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으므로 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Donald Langmuir, Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice Hall, pp. 312-339(1997).
2. 문희수, 점토광물학, 민음사, pp. 503-560(1995).
3. Edward A. McBean, Frank A. Rovers and Grahame J. Farquhar, Solid Waste Landfill Engineering and Design, Prentice Hall, pp. 207-252(1995).
4. D. E. Daniel, Hydraulic Conductivity & Waste Contaminant Transport in Soil, ASTM(1994).
5. 옥천군 매립지 폐기물 성상 조사, (주)삼성물산, 1996년 8월.
6. Ehrig. H. J., Leachate quality in sanitary landfill, pp. 213-229.
7. Cynthia Pavelka, Raymond C. Loehr, Beuce Haikola, "Hazardous waste landfill leachate characteristics", Waste Management, 13(8), pp. 573-580(1993).
8. Friberg Lars., Handbook on the Toxicology of Metals. Amsterdam, New York : Elsevier/North-Holland Biomedical Press, pp. 451-478(1979).
9. Sittig, MarShall, Park Ridge, N. J. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals, Noyes Publications, pp. 405-407(1981).
10. C. P. Schulthess and C. P. Huang, "Adsorption of Heavy Metals by Silicon and Aluminum Oxide Surfaces on Clay Minerals", Soil Sci. Soc. Am. J., 54, pp. 679-688(1990).
11. E. Helios Rybicka, W. Calmno and A. Breeger, "Heavy Metals Sorption/ Desorption on Competing Clay Minerals ; an experimental study", Applied Clay Science, 9, pp. 369-381(1995).
12. Robert D. Harter, "Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, and Nikel", Soil Sci. Soc. Am. J., 47, pp. 47-51(1983).
13. M. Auboiroux, P. Baillif, J. C. Touray, and F. Bergaya, "Fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Camontmorillonite in Brines and Dillute Solutions : Preliminary results", 11, pp. 117-126(1996).

14. Gozen Bereket, Ayse Zehra Aroguz, and Mustaf Zafer Ozel, "Removal of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite", *J. Colloid and Interface Sci.* 187, pp. 338-343(1997).
15. J. O. Lee, W. J. Cho, K. S. Chun, "Swelling Pressures of a Potential Buffer Material for High-Level Waste Repository", *J. Kor. Nucl. Soc.*, 31(2), (1989).
16. Anderson P. R. and Christensen T. H., "Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils", *J. of Soil Science*, 39, pp. 15-22(1988).
17. Everett A. Jenne. *Adsorption of Metals by Geomedia*. Academic Press, pp. 6-11(1998).
18. Parkhust D. L. and Thorstenson D. C. and Plummer L. N., *PHREEQE : A Computer Program for Geochemical Calculations* . International Ground Water Modeling Center, (1993).
19. William P. Inskeep and John Baham, "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-Montmorillonite at Low Surface Coverage", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, pp. 660-665(1983).
20. C. H. Jeong, S. W. Park, S. J. Kim, and J. H. Lee, "Effect of Ion Strength and pH on Cr and Sr Sorption of Na-Bentonite", *J. of KSEE.*, 17(6), pp. 553-561(1995).
21. Nyle C. Brady, *The Nature and Properties of Soils*, 8th edition, Macmillan Publishing co. pp. 96-110.
22. Shas V. Mattigod, A. S. Giball, and A. L. Page, "Effect of Ionic Strength and Ion Pair Formation on the Adsorption of Nickel by Kaoinite", *Clays and Clay Minerals*, 27(6), pp. 411-416(1979).
23. J. Garcia-Miragaya and A. L. Page, "Influence of Ionic Strength and Inorganic Complex Formation on the Sorption of Trace Amounts of Cd by Montmorillonite", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, pp. 658-663(1976).
24. Vijay M. Vulava, Bruce R. James, and Alba Torrents. "Copper Solubility in Myersville B Horizon Soil in the Presence of DTPA", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, pp. 44-52(1997).
25. Bingham F. T., Page A. L., and Sims J. R., " Retention of Copper and Zinc by H-montmorillonite", *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, pp. 351-354(1964).
26. Zhang Z. Z. and Sparks D. L., "Na-Cu Exchange on Wyoming Montmorillonite in Chloride, Perchlorate, Nitrate and Sulfate Solutions", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, pp. 1750-1757(1996).