

점토광물에 의한 음이온 화학종 흡착 특성

문정호 · 최충호 · 유병로 · 김철규[†]

한밭대학교 토목환경도시공학부

(2005년 9월 12일 접수, 2005년 10월 23일 채택)

Adsorption of Anionic Species on Clay Minerals

Jeong Ho Moon · Choong Ho Choi · Byong Ro Ryu · Cheol Gyu Kim[†]

Division of Civil, Environmental and Urban Engineering, Hanbat National University

ABSTRACT : This research was designed to investigate the removal of anionic species, such as F⁻, Cl⁻ and NO₃⁻, by adsorption on the clay minerals. Bentonite, Ca²⁺ or Na⁺ ion exchanged bentonite and montmorillonite, such as KSF and K10 from Sigma Aldrich, were used as the adsorbent. The component of five inorganic adsorbent was analyzed by XRF and XRD and the concentration of anion was measured by ion chromatography. From the experimental results, it was shown that the adsorption equilibrium was attained after 8-24 hours. For the amount of 6 g of each adsorbent, the adsorption capacities of F⁻ and NO₃⁻ on KSF was the largest as 825 μg/g and 707 μg/g respectively and that of F⁻ on Ca²⁺ ion exchanged bentonite was 255 μg/g and that of NO₃⁻ on K10 was 103 μg/g. In general, the efficiency of removal for the anionic species was increased with increasing of the amount of the adsorbent. Especially, for the amount of 6 g of KSF, the efficiency of removal for F⁻ and NO₃⁻ was 99% and 95% respectively. But, for all adsorbents, the efficiency of removal for Cl⁻ was less than 9%. Also, a Freundlich equation was used to fit the acquired experimental data. As the result, for the F⁻ and NO₃⁻ on KSF, Freundlich constants, K, was respectively 1.09 and 0.45 [mg/g][L/mg]^{1/n} and the adsorption intensity(1/n) was determined to be 0.08 and 0.27 respectively.

Key Words : Anionic Species, Bentonite, Adsorption, KSF, Ion Chromatography

요약 : 본 연구에서는 여러 가지 점토광물을 이용하여 F⁻, Cl⁻ 및 NO₃⁻와 같은 음이온들의 흡착 특성을 고찰하였다. 흡착제로는 원료 벤토나이트와 본 연구과정에서 합성한 칼슘 및 나트륨형 벤토나이트, 몬토릴로나이트계 광물인 KSF와 K10을 사용하였다. 이들 다섯 가지 점토광물의 조성은 XRF와 XRD를 이용하여 분석하였으며 음이온의 농도는 이온크로마토그래피법으로 분석하였다. 실험결과, 흡착평형은 8~24시간 후에 나타났다. 또한 F⁻와 NO₃⁻에 대하여 각 흡착제를 6 g 사용한 경우에 KSF가 각각 약 825 μg/g과 약 707 μg/g의 흡착능을 나타내어 가장 우수하였으며 Ca²⁺ 치환형 벤토나이트는 각각 255 μg/g과 34 μg/g 정도의 흡착능을 나타내었다. 또한 K10은 NO₃⁻에 대하여 103 μg/g의 양호한 흡착능을 나타내었다. 전반적으로 흡착제의 양이 증가하면서 음이온에 대한 흡착효율은 증가하는 경향을 보였다. 그 중에서도 KSF는 6 g 사용시에 F⁻에 대한 흡착효율이 약 99%에 달하였으며 10 g 사용시에는 NO₃⁻에 대하여 약 95%의 높은 흡착효율을 나타내었다. 반면에 Cl⁻의 경우에는 전반적으로 9% 이하의 낮은 흡착효율을 나타내었다. 프룬들리히 흡착등온선으로부터 K와 1/n값을 계산하였으며 F⁻와 NO₃⁻에 대한 KSF의 K값이 1.09와 0.45 [mg/g][L/mg]^{1/n}로 가장 큰 값을 나타내었으며 1/n값은 각각 0.08과 0.27로 가장 양호한 값을 나타내었다.

주제어 : 음이온, 벤토나이트, 흡착, KSF, 이온크로마토그래피

1. 서 론

수중에 용존 되어 있는 음이온들 중에서 불소 이온(F⁻), 염소 이온(Cl⁻) 및 질산염(nitrate, NO₃⁻) 등은 적당량이 용존 되어 있는 경우에는 인간에게 이로운 효과를 주지만 과량으로 존재하는 경우에는 여러 가지 해를 주기도 한다. 예를 들면, 불소화합물이 다량 포함된 지하수를 장기간 마시게 되면 어린이에게 치아결핍현상을 유발한다.^{1,2)} 그러나 불소가 적당히 포함된 불은 반대로 충치 발생을 방지해 준다. 염소는 물을 살균하는데 널리 쓰이고 있다. 자연적인 지하수의 염소이온

농도는 100 mg/L이며, 500 mg/L 이상이면 물맛에 좋지 않은 영향을 준다. 또한 질산염의 농도가 45 mg/L 이상인 물은 어린 아기에게 청색증(methemoglobinemia)을 유발하기도 하며 물을 끓인다 해도 제거되지 않는다.

위와 같은 음이온 성분을 기준치 이상으로 함유하고 있는 예는 여러 가지 경우가 존재하는데, 그 중 한 가지가 화력 발전소에서 발생하는 탈황폐수이다. 특히 폐수 중에 함유된 불소 성분은 수질환경보전법상 배출허용기준치가 청정지역의 경우 3 mg/L으로 매우 낮아 이를 준수하기 위한 폐수처리 설비구성 및 운전이 매우 까다롭다. 이러한 불소를 침전 제거하기 위해 주로 칼슘염(염화칼슘, CaCl₂)을 사용하여 형석(CaF₂)을 형성시켜 침전처리하거나 또는 소석회(lime, Ca(OH)₂)를 사용하여 형석(CaF₂)을 형성시켜 침전시켜 처리한다. 그

[†] Corresponding author

E-mail: cgkim@hanbat.ac.kr

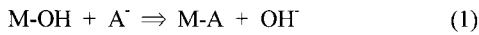
Tel: 042-821-1261

Fax: 042-821-1476

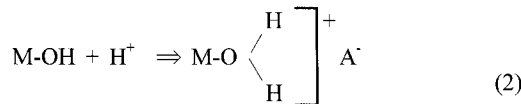
려나 칼슘에 의한 처리 방법으로는 불소를 30 mg/L까지 제거할 수 있을 뿐이라 2, 3차의 추가 공정이 필요하므로 효율적이지 못한 점이 있다.

한편 점토광물의 입자표면은 이온들의 불안정한 치환에 의해 극성을 띠게 되며 반대의 극성을 띠는 이온을 흡착함으로써 극성의 균형을 맞추게 된다.³⁾ 이러한 점토광물 중에서 음이온을 가장 잘 흡착하는 것은 표면적이 크고 영구음전하가 매우 작은 알로펜(allophane)이며, 카올리나이트(kaolinite)는 동일조건에서 일라이트(illite)와 스멕타이트(smectite)에 비해 많은 음이온을 흡착한다. 이외에도 유기교질물에 의해서 음이온이 흡착되기도 한다.⁴⁾

음이온의 흡착원리는 OH기와 배위자교환(ligand exchange)을 하거나 양성자화 작용기(protonated group)에 흡착되는 것이다. 배위자교환에 의한 반응을 간단히 표현하면 다음과 같다.



또한 양성자화 작용기에 의한 흡착은 낮은 pH에서 일어나며 금속원자와 결합한 OH기가 H⁺를 받아들여 양전하를 갖게 되면 정전기적 인력이 발생하여 음이온의 흡착이 일어나는 것이다.



여기서 M은 양이온을, A는 음이온을 나타낸다.⁵⁾

따라서 점토광물의 이러한 음이온 흡착 특성을 이용하여 수중에 용존되어 있는 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻를 제거시키기 위한 목적으로 본 연구에서는 점토광물중의 하나인 벤토나이트(bentonite)와 벤토나이트를 칼슘이온(Ca²⁺)과 나트륨이온(Na⁺)으로 치환시킨 것 그리고 몬모릴로나이트(montmorillonite)계 광물을 이용하여 위 세 가지 음이온에 대한 흡착실험을 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

점토광물을 이용하여 수중에 용존되어 있는 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻의 처리에 관련된 효능을 확인하기 위하여 본 연구에서는 무기계 흡착제로 원료 벤토나이트(raw bentonite), Ca²⁺ 치환형 벤토나이트, Na⁺ 치환형 벤토나이트, 몬모릴로나이트 계 흡착시료인 KSF 및 K10을 사용하였으며 세 가지 음이온 용존수(dissolved water)는 시약을 이용하여 인공적으로 제조하였다.

2.1. 시료 및 시약

무기계 흡착제로 사용된 원료 벤토나이트(이하 Raw-B.로 표기)는 자연 상태로 존재하는 한국 S사의 중국산 고품위 칼

슘형 원광석을 건조기를 이용하여 50℃에서 1주일 동안 건조시킨 후 분쇄하여 75 μm 체 통과분만을 사용하였다. Ca²⁺ 치환형 벤토나이트(이하 Ca-B.로 표기)와 Na⁺ 치환형 벤토나이트(이하 Na-B.로 표기)는 Raw-B.를 정제(purify)하여 추출한 점토를 각각 CaCl₂ · 2H₂O와 Na₂CO₃를 이용하여 치환시켜 합성하였고, 이것을 분쇄하여 75 μm 체 통과분만을 사용하였다. 몬모릴로나이트 계의 두 가지 시료는 시약급으로 Sigma-Aldrich사의 KSF(281530, bulk density 800-850 g/L)와 K10(281522, bulk density 300-370 g/L, OH기 포함)을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 다섯 가지 점토광물들의 조성을 분석하여 Table 1에 나타내었다.

또한 흡착질로 사용된 음이온이 용존되어 있는 수용액은 순도 99% 이상의 특급 시약을 사용하여 제조하였다. 본 연구에서 사용된 음이온 흡착질은 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻이며 F⁻은 KF · 2H₂O(Samchun chemical)를 사용하였고, Cl⁻은 KCl(Samchun chemical), NO₃⁻은 KNO₃(Jin chemical & pharma)을 사용하여 제조하였다.

2.2. 등온 흡착실험

다섯 종류의 점토광물들에 대한 음이온 흡착능력을 평가하기 위하여 99% 이상의 고 순도 특급 시약을 사용하여 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻을 각각 일정범위의 농도를 함유하는 혼합 수용액을 제조하였다. 수용액의 초기 pH는 6.2로 일정하게 유지하였다. 300 mL의 둥근 플라스크에 제조한 음이온 용존수를 200 mL씩 넣은 후에 위 다섯 종류의 흡착제를 정밀히 평량하여 1~10 g 범위로 투여하였다. 흡착은 교반조(일명 shaking incubator, JEIO TECH SI-900R)를 이용하여 25℃에서 150 rpm의 속도로 수행하였다. 또한 흡착평형에 도달할 때까지 음이온 성분의 잔여 농도를 측정하기 위하여 시료를 30분, 2시간, 4시간, 8시간, 24시간 단위로 일정량을 채취하였다. 채취한 시료는 원심 분리기(한일과학, Comi 514-R)를 이용하여 4,000 rpm으로 30분간 원심 분리하였고 흡착제와 분리된 상등액을 0.45 μm 멤브레인(membrane) 여과지로 여과한 후 여액을 4℃ 이하에서 냉장보관하면서 24시간 내로 여액 내의 잔여 음이온의 농도를 측정하였다.

2.3. 비표면적, 조성 및 농도 분석

흡착에 사용된 다섯 가지 무기계 흡착제들의 비표면적(surface area)을 EGME(ethylene glycol monoethyl ether)를 사용하여 Carter⁶⁾ 등에 의해 고안된 방법으로 측정하였다.

Table 1. Chemical compositions of five inorganic adsorbents by XRF analysis

Contents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Total
Raw-B.	63.2	23.1	4.54	4.01	3.84	0.627	0.431	0.183	0.064	100
Ca-B.	61.1	25.2	5.32	3.89	3.59	0.512	0.384	0.061	0.027	100
Na-B.	58.7	23.3	4.83	3.86	5.05	0.637	0.421	3.230	0.031	100
KSF	55.6	26.8	7.32	5.14	3.16	1.330	0.427	0.128	0.079	100
K10	54.4	26.9	7.36	5.42	4.12	1.170	0.436	0.146	0.062	100

또한 각 점토광물의 성분은 X선형광분석기(XRF, Rigaku, RIX 2100)와 X선회절분석기(XRD, Rigaku D/Max-IIB, 용량 2.0 kW)를 이용하여 분석하였으며, X선회절분석은 1 kv, 30 mA 조건에서 2θ를 2에서 45도까지 변화시키면서 측정하였다.

한편 흡착시간별로 또는 흡착평형에 도달한 후에 채취한 시료중의 잔여 음이온 농도는 이온 크로마토그래피법(IC, ion chromatography, FUTECS사, ICA-5000)을 이용하여 측정하였다.

2.4. 흡착 등은 관계

수용액중의 흡착평형상태에서 음이온들에 대한 점토광물들의 흡착용량은 다음과 같은 Freundlich 식에 의하여 표현될 수 있다.^{7,8)}

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (3)$$

여기서 q_e 는 평형상태에서의 고체상 농도 또는 흡착제 표면에 흡착된 흡착질의 농도를 나타내며 C_e 는 평형상태에서의 액체상 농도 또는 수중의 흡착되지 않은 흡착질의 농도를 나타낸다. 그리고 K 와 $1/n$ 은 Freundlich 상수를 나타낸다. 본 연구에서 액체상 평형농도는 실험에 의하여 설정된 흡착평형 도달시간인 24시간동안 진탕 후 수용액중에 남아 있는 잔여 음이온의 농도를 이온 크로마토그래피법으로 측정하여 얻었으며 고체상 농도는 다음의 식으로 구하였다.

$$q_e = X/m = \frac{V}{m} \frac{(C_0 - C_e)}{1000} \quad (4)$$

- q_e : 흡착제 1g당 음이온 흡착량(mg/g)
- X : 흡착된 음이온의 양(mg)
- m : 각 흡착제의 양(g)
- V : 반응용액의 부피(mL)
- C_0 : 반응용액의 초기 음이온 농도(mg/L)
- C_e : 평형상태에서의 음이온 농도(mg/L)

또한 흡착등온선상의 기울기와 절편으로부터 K 와 $1/n$ 값을 구하기 위하여 식 (3)의 양변에 식 (5)와 같이 대수를 취하여 그래프를 그리고 선형회귀분석식을 적용하였다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 점토광물의 비표면적 및 X선회절분석

흡착에 사용된 다섯 가지 무기계 흡착제들의 비표면적을 EGME를 사용하여 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 본 연구를 위하여 합성한 Ca-B.가 657.9 m²/g으로 가장 큰 비표면적을 가지는 것으로 나타났으며 시약급인 KSF의 비표면적이 가장 작았다.

Table 2. Surface area of five inorganic adsorbents

Contents	Surface Area(m ² /g)
Raw-B.	496.9
Na-B.	501.5
Ca-B.	657.9
KSF	448.7
K10	512.5

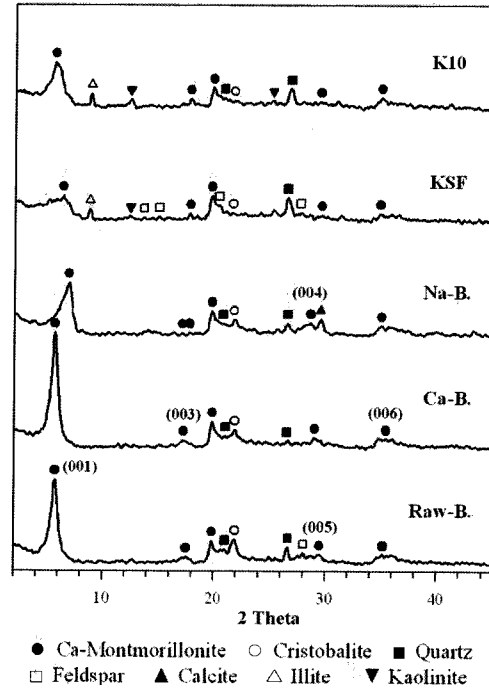


Fig. 1. XRD patterns of five inorganic adsorbents.

Fig. 1은 각 점토광물의 X선회절분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1을 보면, 갈습형 몬토릴로나이트(Ca-montmorillonite)가 본 연구에 사용된 중국산 원광석의 특징피크로 나타났으며, 약 5.7~6.9도의 2θ범위에서 (d001), 약 17.1~17.8도에서 (d003), 약 19.8도에서 (d110, 020), 약 28.6도에서 (d004), 약 29.5도에서 (d005), 약 34.9~35.4도에서 (d006)의 면지수를 가지는 것으로 나타났다.

또한 Raw-B.와 본 연구를 수행하기 위하여 합성한 Ca-B. 및 Na-B.는 주로 갈습형 몬토릴로나이트와 크리스토팔라이트(cristobalite), 석영(quartz) 및 장석(feldspar) 등으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다.

Table 3은 다섯 가지 점토광물들의 구성 성분중에서 갈습형 몬토릴로나이트의 (d001) 면지수에 대한 d-space값을 비교하여 나타낸 것이다. Na-B.의 경우에는 (d001)의 간격이 Raw-B.나 Ca-B.보다 작게 나타났으며 2θ값 29.5도 근처에서 방해석(calcite)의 특징 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Na⁺을 치환할 때 원료 벤토나이트가 함유하고 있는 갈습형 몬토릴로나이트가 용해되어 치환 반응을 유도하기 위하여 사용된 Na₂CO₃와의 반응하여 CaCO₃(calcite)를 생성하기 때문인 것으로 사료된다.

Table 3. D-space value of five inorganic adsorbents on (d001) of Ca-montmorillonite

Type of Minerals	2θ Value	Basal spacing (d001)/Å
Raw-B.	5.70	15.4923
Ca-B.	5.70	15.4923
Na-B.	7.05	12.5284
KSF	5.80	15.2254
K10	5.55	15.9107

한편 시약급으로 사용한 KSF 및 K10은 Fig. 1에서와 같이 칼슘형 몬토릴로나이트를 다량 함유하고 있는 것으로 나타났으며 K10에는 일라이트, 카올리나이트 및 석영 등이 포함된 것으로 나타났다. 특히 KSF는 석영, 장석, 일라이트, 카올리나이트 등의 특성피크를 복합적으로 나타내므로 카올리나이트가 혼합된 스멕타이트일 것으로 추정된다.⁹⁾

3.2. 점토광물에 의한 음이온 화학종 흡착

3.2.1. 흡착평형 및 흡착능의 변화

F, Cl⁻, NO₃⁻의 세 가지 음이온에 대한 각 흡착제들의 흡착실험결과를 Fig. 2~4에 나타내었다. Fig. 2~4는 각 흡착제의 양을 6 g으로 고정시키고, 일정한 시간별로 채취한 시료를 원심분리 후 여과하여 얻은 여액 속의 잔여 음이온 농도를 측정하여 초기농도에 대한 잔여 음이온 농도의 비율과 흡착제 1 g당 흡착된 음이온의 양을 흡착시간에 대하여 나타낸 것이다.

Fig. 2는 F에 대한 변화를 나타낸 것이며 가장 큰 특징은 KSF에 의하여 가장 많은 흡착이 발생한다는 것이다. KSF의 경우에는 초기 30분만에 흡착평형상태에 도달하였으며 그 이후에는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. Ca-B.와 K10은 초기에는 급격한 흡착속도의 변화를 나타내었으며 8시

간까지 완만한 감소추세를 보인 후 8시간 이후부터는 거의 평형상태를 유지하는 것으로 나타났다. 반면 Raw-B.와 Na-B.는 흡착시간에 따라 큰 변화를 나타내지 않았다.

한편, 평형에 도달하였을 때 KSF에 의하여 약 825 µg/g의 F이 흡착되었으며 Ca-B.와 K10은 각각 255 µg/g과 103 µg/g의 F을 흡착하는 것으로 나타났다. 그러나 Raw-B.와 Na-B.는 10 µg/g 이하의 매우 낮은 흡착능을 나타내었다.

Fig. 3은 Cl⁻에 대하여 각 흡착제들의 흡착평형 도달시간과 시간에 따른 흡착능의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 흡착능은 45 µg/g 이하로 F에 비하여 매우 낮은 수준으로

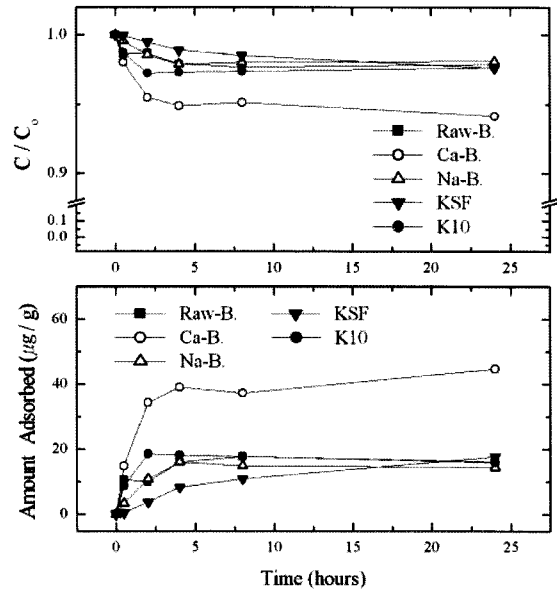


Fig. 3. Residual concentration ratio and adsorbed amount of Cl⁻ vs contact time under the different inorganic adsorbent.

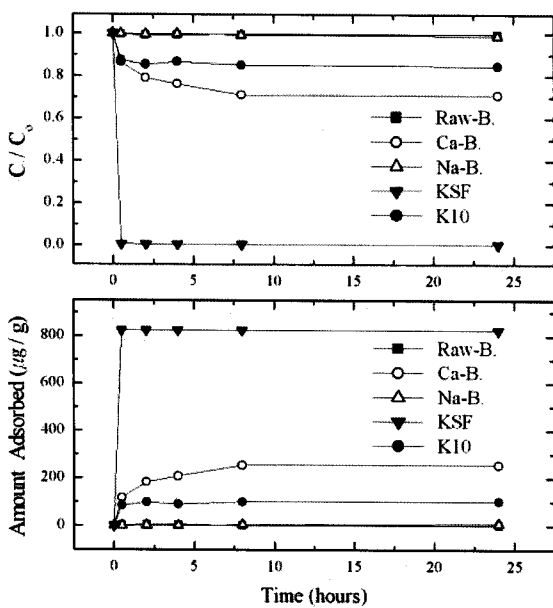


Fig. 2. Residual concentration ratio and adsorbed amount of F⁻ vs contact time under the different inorganic adsorbent.

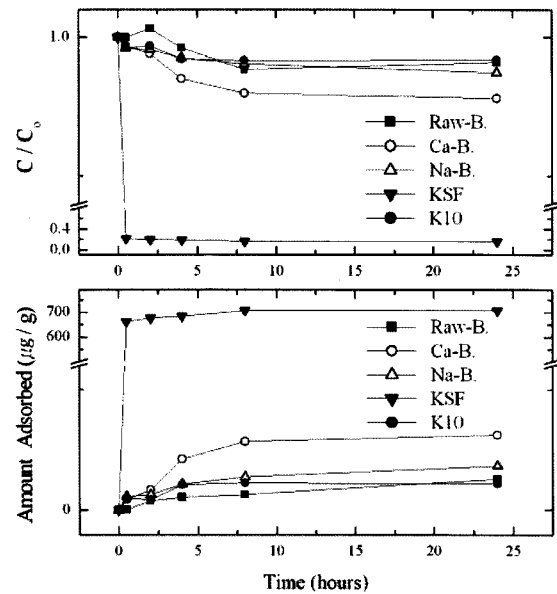


Fig. 4. Residual concentration ratio and adsorbed amount of NO₃⁻ vs contact time under the different inorganic adsorbent.

나타났으며 시간에 따라 지속적으로 흡착속도의 변화를 보이고 있지만 8시간 이후부터는 어느 정도 안정되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 4는 NO₃⁻에 대한 변화를 나타낸 것으로서 F⁻과 마찬가지로 KSF에 의한 흡착효과를 뚜렷하게 확인할 수 있다. KSF를 사용한 경우 음이온 잔여농도가 초기농도에 비하여 25%까지 급격히 감소하였다가 8시간까지 완만한 감소추세를 나타내었으며 8시간 이후에는 20% 이하로 일정한 값을 나타내고 있다. 또한 나머지 흡착제들을 사용한 경우에도 NO₃⁻의 잔여농도가 완만하게 감소하다가 8시간 이후에 평형에 도달하는 것을 확인하였다.

한편, 평형에 도달하였을 때 KSF에 의하여 약 707 µg/g, Ca-B.에 의하여 약 34 µg/g의 NO₃⁻이 흡착되었으며 나머지 흡착제들은 17 µg/g 이하의 매우 낮은 흡착능을 나타내었다.

3.2.2. 점토광물의 음이온 흡착효율 평가

무기계 흡착제로 사용된 점토광물들의 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻에 대한 흡착효율(제거율)을 비교하기 위하여 흡착제 투여량을 1 g에서 10 g까지 변화시키면서 흡착 평형에 소요되는 시간인 24시간 동안 흡착실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

F⁻에 대하여 KSF를 6 g 투여하였을 경우 약 99%정도의 매우 우수한 흡착효율을 나타내었으며 Ca-B.와 K10은 투여량이 증가함에 따라 흡착효율이 점차 증가하여 10 g 투여하였을 때 각각 30%와 25%의 음이온 제거율을 나타내었다. 반면 Raw-B.와 Na-B.의 경우에는 2% 이하의 매우 낮은 제거율을 나타내었다. 한편 NO₃⁻에 대해서도 KSF를 사용하였을 때 가장 많은 흡착이 발생하였으며 그 양이 증가함에 따라 제거율도 점차 증가하여 10 g 투여시에 약 95% 정도로 높게 나타났다. 반면 다른 흡착제들을 사용한 경우에는 8% 이하의 매우 낮은 제거율을 나타내었다. 또한 Cl⁻의 경우에는 전반적으로 9% 이하의 낮은 흡착효율을 나타내었다.

Fig. 5를 보면 F⁻와 NO₃⁻에 대하여 KSF가 다른 흡착제들에 비하여 월등하게 높은 흡착효율을 나타내고 있는데, 이것은 KSF가 수중에서 강한 산성을 나타내기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 6은 각 흡착제들에 대하여 초순수 10 mL에 흡착제 1 g을 혼합한 현탁액을 만들어 수중에서의 수소이온농도를 측정하여 나타낸 것이다. Fig. 6을 보면 Na-B.는 pH 10 이상의 강한 염기성을 나타내고 있으며 KSF는 pH 2 이하의 강한 산성을 띠고 있는 것을 알 수 있다. 낮은 pH 영역에서는 광물내의 금속원자와 결합된 -OH 기가 수소이온을 받아들이거나 혹은 수소이온이 흡착제 표면의 빈자리에 고정되어 양전하를 형성하기 때문에 음이온의 흡착량이 증가하게 된다.¹⁰⁾ 그러므로 수중에서 강한 산성을 띠고 있는 KSF가 다른 흡착제들보다 우수한 흡착효율을 나타내는 것으로 사료된다.

한편 Fig. 5에서 전반적으로 흡착제 투여량이 증가함에 따라 음이온 제거율이 증가하는 경향을 나타내고 있지만 KSF의 경우에는 F⁻에 대하여 6 g 이상이 첨가되면 오히려 효율이 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 강한 산성의 KSF가

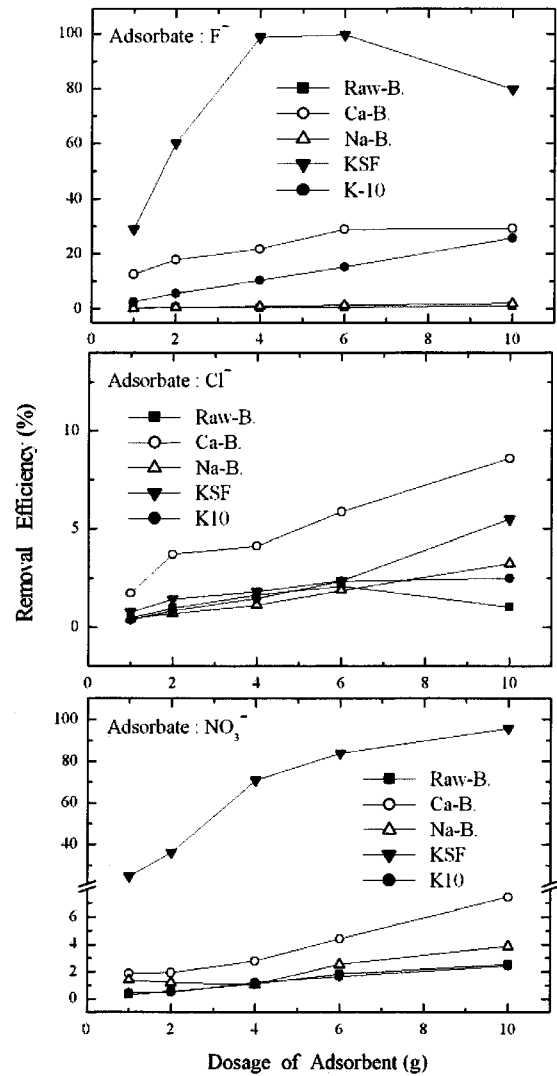


Fig. 5. Removal efficiency of F⁻, Cl⁻ and NO₃⁻ with dosage of adsorbent on different inorganic adsorbent after 24 hours.

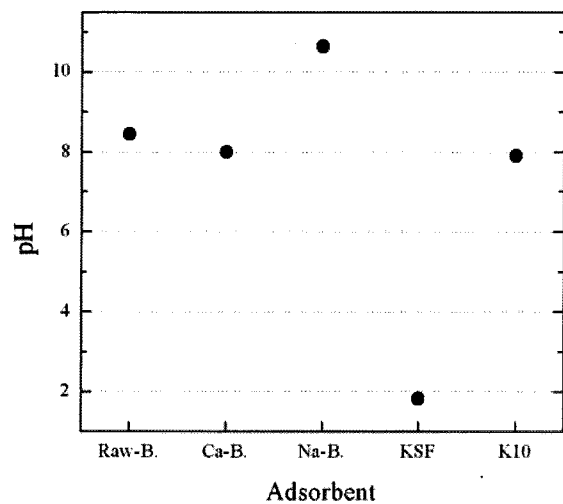


Fig. 6. pH of the different inorganic adsorbent in aqueous solution.

과도하게 첨가됨에 따라 수증의 수소이온농도가 필요 이상으로 증가되어 F 중의 일부가 흡착되지 못하고 수용액 내에서 강한 결합력을 지닌 HF(aq)를 형성하기 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 KSF를 사용하여 F를 흡착시키는 경우에는 적절한 흡착제 양의 조절이 요구된다는 것을 알 수 있었다.

3.2.3. 흡착 등은 관계

Fig. 7, 8 및 9는 각각 F, Cl, NO₃⁻에 대한 각 점토광물들의 Freundlich 흡착등온선을 나타낸 것이다. 전반적으로 F와 NO₃⁻에 대하여 KSF가 넓은 농도 범위에서 직선관계를 나타내어 Freundlich 흡착등온식에 잘 맞는 것을 알 수 있다. 즉 앞선 결과와 마찬가지로 KSF가 F와 NO₃⁻의 흡착을 가장 잘 유도하는 것으로 나타났다. 또한 Ca-B.와 K10의 경우에도 흡착량이 흡착후 평형농도에 비례하여 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었지만 Raw-B.와 Na-B.의 경우에는 음이온에 대한 흡착이 거의 발생하지 않는 것을 흡착등온선을 통해서도 알 수 있었다. 한편 Fig. 8의 Cl⁻에 대한 흡착등온선에서는 실제 평형농도에 따른 흡착량이 매우 작기 때문에 직선에서 많이 벗어난 산란된 형태를 나타내고 있다.

점토광물과 음이온의 흡착관계는 Fig. 7~9의 Freundlich 흡착등온선을 이용하여 구할 수 있는 K와 1/n 값을 이용하여 해석할 수도 있다. 여기서 상수 K와 1/n은 각각 흡착능력과 흡착하는 강도(intensity)를 의미하며 보통 K값이 클수록 또는 상수 1/n이 작을수록 흡착능이 우수함을 의미한다.¹¹⁾ 일

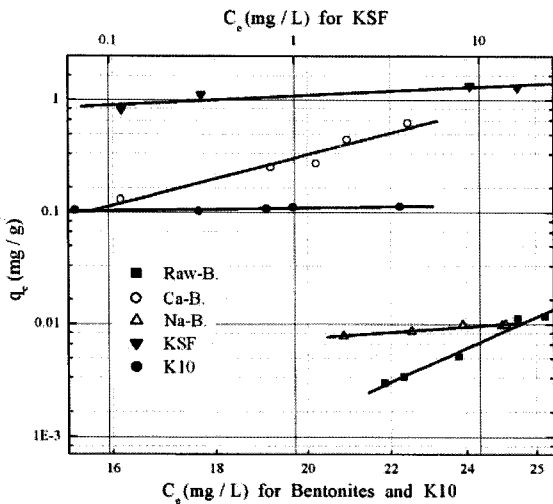


Fig. 7. Freundlich isotherms of five different inorganic adsorbents on F.

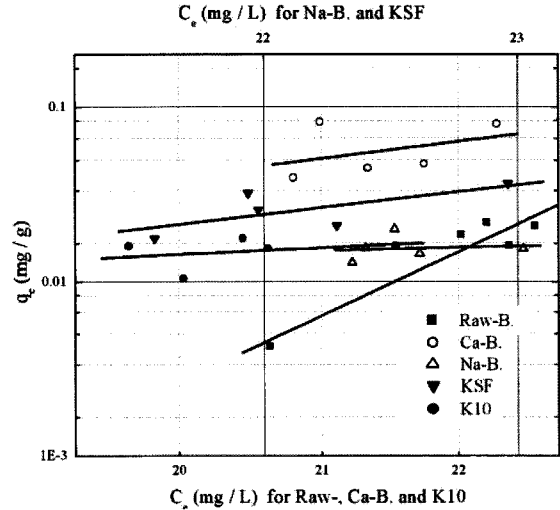


Fig. 8. Freundlich isotherms of five different inorganic adsorbents on Cl⁻.

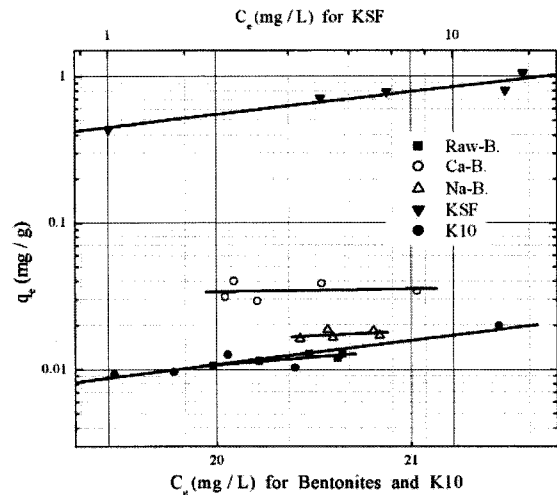


Fig. 9. Freundlich isotherms of five different inorganic adsorbents on NO₃⁻.

반적으로 상수 1/n이 0.1~0.5의 값을 나타낼 때 양호한 흡착제로 평가되고 있다. Table 4에 점토광물들의 각 음이온에 대한 흡착등온선으로부터 구한 K와 1/n값을 나타내었다.

Table 4를 보면 F와 NO₃⁻에 대하여 KSF의 K값이 각각 1.09와 0.45로 가장 큰 값을 나타내고 있으며 1/n값은 각각 0.08과 0.27로 가장 양호한 값을 나타내고 있다. 또한 Ca-B.는 NO₃⁻에 대하여 K와 1/n값이 각각 0.002와 0.92로 나타났으며 K10은 F에 대하여 K와 1/n값이 각각 0.05와 0.26

Table 4. Constants and Correlation Coefficients for the Freundlich adsorption equations

Adsorbed ion	Raw		Ca		Na		KSF		K10	
	K	1/n	K	1/n	K	1/n	K	1/n	K	1/n
F-	6.22×10 ⁻¹⁴	8.01	3.05×10 ⁻⁷	4.66	1.63×10 ⁻⁴	1.28	1.09	0.08	0.05	0.26
Cl-	5.39×10 ⁻²⁷	18.14	2.08×10 ⁻⁸	4.81	2.24×10 ⁻⁵	2.09	4.08×10 ⁻¹⁴	8.74	6.12×10 ⁻⁵	1.81
NO ₃ -	3.15×10 ⁻⁹	5.00	0.002	0.92	1.81×10 ⁻⁶	3.01	0.45	0.27	8.38×10 ⁻¹³	7.74

Table 5. Freundlich equations

Adsorbent	Adsorbed ion	Freundlich equation
KSF	F ⁻	$X/m = 1.09 C_e^{0.08}$
	NO ₃ ⁻	$X/m = 0.45 C_e^{0.27}$
K10	F ⁻	$X/m = 0.05 C_e^{0.26}$
Ca-B.	NO ₃	$X/m = 0.002 C_e^{0.92}$

으로 나타나 다른 흡착제들보다 각 음이온에 대한 우수한 특성을 나타내었다. Table 5에 다른 광물들보다 음이온 흡착에 우수한 특성을 보이는 몇 가지 광물들에 대한 Freundlich 흡착등온식을 얻어진 K와 1/n을 이용하여 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 원료 벤토나이트와 원료 벤토나이트를 CaCl₂ · 2H₂O와 Na₂CO₃를 이용하여 치환시켜 합성한 Ca²⁺ 치환형 벤토나이트, Na⁺ 치환형 벤토나이트 그리고 시약급으로 몬모릴로나이트 계인 KSF와 K10을 이용하여 수중에 용존되어 있는 세 가지 종류의 음이온 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻에 대한 흡착능력을 비교 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 다섯 가지 점토광물에 대하여 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻의 흡착평형에 도달하는 시간을 측정하기 위하여 초기농도에 대한 잔여 음이온 농도의 비율과 흡착제 1 g당 흡착된 음이온의 양을 흡착시간에 대하여 분석하였다. KSF를 사용한 경우에는 30분만에 흡착평형에 도달하였으며 나머지 흡착제는 대부분 8시간 이후에 평형에 도달하여 최종적으로 흡착평형에 소요되는 시간을 충분히 평형에 도달할 수 있도록 24시간으로 설정하였다.

2) F⁻와 NO₃⁻에 대하여 각 흡착제를 6 g 사용한 경우에 KSF가 각각 약 825 µg/g과 약 707 µg/g의 흡착능을 나타내어 가장 우수하였으며 Ca²⁺ 치환형 벤토나이트는 각각 255 µg/g과 34 µg/g 정도의 흡착능을 나타내었다. 또한 K10은 NO₃⁻에 대하여 103 µg/g의 양호한 흡착능을 나타내었다. 그러나 Cl⁻에 대해서는 Ca²⁺ 치환형 벤토나이트가 약 45 µg/g의 흡착능을 보였을 뿐 나머지 흡착제들은 17 µg/g 이하의 저조한 흡착능을 나타내었다.

3) 전반적으로 흡착제의 양이 증가하면서 음이온에 대한 흡착효율은 증가하는 경향을 보였다. 그 중에서도 KSF는 6 g 사용시에 F⁻에 대한 흡착효율이 약 99%에 달하였으며 10 g 사용시에는 NO₃⁻에 대하여 약 95%의 높은 흡착효율을 나타내었다. 반면에 Cl⁻의 경우에는 전반적으로 9% 이하의 낮은 흡착효율을 나타내었다.

4) 수용액중의 흡착평형상태에서 음이온들에 대한 점토광물들의 흡착 용량을 Freundlich 흡착등온선으로 나타내었으며 그 결과 F⁻와 NO₃⁻에 대하여 KSF가 넓은 농도 범위에서 가장 양호한 직선관계를 나타내었다.

5) Freundlich 흡착등온선으로부터 K와 1/n값을 계산하여 Table 4에 나타내었으며 F⁻와 NO₃⁻에 대한 KSF의 K값이 1.09와 0.45 [mg/g][L/mg]^{1/n}로 가장 큰 값을 나타내었으며 1/n 값은 각각 0.08과 0.27로 가장 양호한 값을 나타내었다.

6) 전체적으로, 몬모릴로나이트 계인 KSF를 음이온 흡착제로 사용하는 경우에 F⁻와 NO₃⁻에 대한 흡착효과가 가장 좋은 것으로 나타났으며 Cl⁻은 다섯 가지 점토광물에 의한 흡착이 잘 이루어지지 않는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 기초전력공학공동연구소의 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김동수, 권영식, 김영임, “불소 폐수의 침전 처리시 효과 인자 고찰 및 금속 착화합물체의 영향성 검토,” 대한환경공학회 춘계학술연구발표회, pp. 1015~1023(2003).
2. 이명진, 윤태일, 박세진, 김창균, “Calcium Chloride와 Alum을 이용한 불소 제거,” 대한환경공학회지, **24**(12), 2151~2166(2002).
3. 임태호, 김유택, “처리조건에 따른 중금속 이온의 안정화 거동,” 한국세라믹학회지, **40**(6), 583~588(2003).
4. Sparks, D. L. “Environmental Soil Chemistry,” Academic Press, San Diego, pp. 267(1995).
5. 최병순, 김진한, 이동훈, 토양오염개론, 동화기술, pp. 287(1997).
6. Carter, D. L., Heilman, M. D., and Gonzalez, S. L., “Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals,” *Soil Sci.*, **100**, 356~360(1965).
7. Oguz INEL, Fehmi ALBAYRAK, Aysegul ASKIN, “Cu and Pb adsorption on some bentonitic clays,” *Turk. J. Chem.*, **22**, 243~252(1998).
8. 홍영호, “경량기포콘크리트에 의한 중금속의 흡착특성,” 한국공업화학학회지, **14**(4), 426~432(2003).
9. 고상모, 김자영, “Ca-형 및 Na-형 벤토나이트의 제반 물성 및 유기양이온 흡착비교,” 한국광물학회지, **15**(4), 243~257(2002).
10. Schulthess, C. P., Huang, C. P., “Adsorption of heavy metals by silicon and aluminium oxide surfaces on clay minerals,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 679~688(1990).
11. McCabe, W. L., Smith, J. C., and Harriot, P., Unit operation of chemical engineering, 5th ed., McGraw-Hill, U.S.A.(1993).