

## 클로로벤젠과 납의 동시 제거를 위한 흡착제로서의 유기 벤토나이트에 관한 연구

이정주·박재우·김일규\*

이화여자대학교 국가지정 지하환경연구실, \*델라웨어대학교 토목환경공학과

## Organobentonite as a dual sorbent for Chlorobenzene and Lead

Jung-Ju Lee · Jae-Woo Park · Il-Kyu Kim\*

*National Subsurface Environmental Research Laboratory(NSERL), Ewha Womans University*

*\*Department of Civil & Environmental Engineering, University of Delaware*

## ABSTRACT

The use of clay has been the favored method of reducing or eliminating hazardous contaminants in the leachate from landfills. But, neither natural clays nor organoclays modified with surfactants are able to effectively sorb both heavy metals and organic contaminants. Therefore, the objective of this study is to determine the optimal amount of surfactant added on the clay mineral to effectively remove both of them. For this purpose, Na-Bentonite as the natural clay, and hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) as the cationic surfactant were used. Chlorobenzene and lead ( $Pb^{2+}$ ) were selected as representative contaminants. Experimental result showed that chlorobenzene sorption increased with increasing HDTMA to bentonite ratios. On the contrary, the removal rate of lead decreased as the amount of HDTMA increased. The removal of chlorobenzene was influenced by the amount of HDTMA added to the bentonites rather than initial concentration of chlorobenzene, but the removal of lead was much more influenced by the initial concentration of lead. The adsorption of lead was not affected by chlorobenzene, and vice versa. The competitive sorption between the heavy metal and the organic contaminant was not present.

**Key words :** clay, organoclay, heavy metal, organic contaminant, HDTMA

## 요약문

점토 광물은 매립지 침출수로부터 유해한 오염물질을 제거하고 고정화시키기 위한 흡착제로서 많이 이용되어져 왔다. 그러나 천연 점토나 천연 점토에 계면활성제를 흡착시킨 유기점토는 중금속과 유기오염물질을 동시에 효과적으로 제거시킬 수 없다. 따라서 본 연구에서는 중금속과 유기오염물질을 동시에 제거시키기 위해 천연 점토에 첨가할 계면활성제의 최적량을 결정하는 것을 목표로 하고 있다. 이를 위해 천연 점토로는 Na-벤토나이트를, 양이온 계면활성제로는 HDTMA를 사용하였고, 대표적인 오염물질로 납과 클로로벤젠을 선택하여 실험하였다. 실험 결과 클로로벤젠은 HDTMA를 점토에 많이 첨가할수록 많이 제거되었고, 반면에 납은 HDTMA의 첨가량이 증가할수록 그 제거율이 감소하였다. 또한 클로로벤젠은 초기농도보다는 오히려 첨가된 HDTMA의 양에 더 많은 영향을 받았으나, 납은 초기농도에 의해 훨씬 더 많은 영향을 받는 것을 관찰할 수 있었다. 납과 클로로벤젠의 상호 작용을 알아보기 위한 실험 결과에서 납은 클로로벤젠에 의해 영향을 받지 않았으며, 클로로벤젠의 경우에서도 마찬가지였다.

**주제어 :** 점토, 유기 점토, 중금속, 유기오염물질, HDTMA

## 1. 서 론

매립지 내에는 많은 유기오염물질들과 중금속들이 공존하게 되어, 이들이 함유된 침출수로 인해 주변의 지하수를 직접적으로 오염시키며 나아가 인간이나 생태계에 매우 유해한 영향을 끼칠 수 있다<sup>1)</sup>. 최근 매립지와 인근 지하수의 오염에 대한 관심이 증가됨에 따라 매립지 라이너 물질로서 새로운 흡착제에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다<sup>2)</sup>. 점토 광물은 매립지 침출수로부터의 유해한 오염물질을 제거하고 고정화시키기 위한 흡착제로서 많이 이용되어져 왔다<sup>3)</sup>. 점토 광물 중에서도 특히 벤토나이트가 상업적으로 많이 사용되고 있는데, 벤토나이트는 주로 몬모릴로나이트로 구성이 되어 있으며 석영, 장석, 탄산염 등 미량의 광물도 함유하고 있다<sup>3)</sup>. 이 중 벤토나이트의 특성에 주된 영향을 끼치는 것은 몬모릴로나이트로서 이는 한 개의  $\text{Al}^{3+}$  팔면체판(octahedral sheet)과 두 개의  $\text{Si}^{4+}$  사면체판(tetrahedral sheets)의 층구조를 지닌 대표적인 2:1형의 광물이다. 사면체 구조 내의  $\text{Si}^{4+}$ 는  $\text{Al}^{3+}$ 와 치환되고, 팔면체 구조 내의  $\text{Al}^{3+}$ 는  $\text{Mg}^{2+}$ 나  $\text{Fe}^{2+}$ 와 주로 치환이 되는데, 이 치환은 거의 똑같은 크기의 이온에 대해 일어나기 때문에 동형치환이라고 부른다. 이러한

동형치환으로 인해 점토 입자의 표면은 음전하를 띠게 되며, 자연에서 점토 입자 외부와 내부 표면에서  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 들과 같은 금속 양이온들과 균형을 이루면서 중성 전하를 유지하고 있다<sup>4,5)</sup>. 이러한 금속 양이온들과 침출수 내에 존재하는 중금속들과의 이온 교환을 통해 중금속을 쉽게 제거할 수 있다<sup>6)</sup>. 반면에, 금속 양이온들은 자연 환경 상태에서 물에 의해 쉽게 수화되기 때문에 점토 입자의 표면과 내부를 친수성으로 만들어서 유기오염물질을 제거하는 데에는 효과적이지 못하다<sup>9,10)</sup>. 게다가 벤토나이트는 유기탄소 함량도 낮기 때문에 유기오염물질을 흡수하여 제거시키기에는 부적당한 흡착제라고 할 수 있다<sup>11,12)</sup>. 따라서, 점토 내에 존재하는 금속 양이온들을  $((\text{CH}_3)_3\text{NR})^+$  같은 형태를 지닌 양이온성 계면활성제로 대체시켜서 점토 표면을 친수성에서 소수성으로 변화시킨 유기 점토가 개발되었다<sup>9,11,13,14)</sup>. 이러한 유기 점토는 물 속에 존재하는 유기 오염물질을 매우 효과적으로 제거시키는 것으로 연구되었다<sup>11,14,16,23)</sup>. 그러나 기존 금속 양이온들이 양이온성 계면활성제로 대체됨에 따라 중금속의 흡착능은 확연히 감소하게 된다. 유기양이온들은 점토 입자 표면에 강하게 흡착하여 중금속들에 의해 다시 대체되지 않기 때문이다<sup>24,25)</sup>. 그러므로, 천연 벤토나이트나 유기 벤토

나이트 모두 유기오염물질과 중금속을 동시에 제거시키기에는 효과적이지 못하다고 하겠다. 그럼에도 불구하고, 이러한 문제를 해결하기 위한 노력은 아직 미비한 상태이다. 유기오염물질과 중금속을 동시에 제거하기 위한 기존 연구로는 Sheng et. al(1999)의 논문이 있으나, 이 역시도 많은 비용을 들여 유기오염물질과 중금속을 모두 제거할 수 있는 새로운 계면활성제를 개발한 것에 불과하다.

따라서, 본 연구에서는 기존에 사용하고 있는 계면활성제를 점토에 첨가할 때, 유기오염물질과 중금속을 모두 효과적으로 제거시킬 수 있는 최적의 계면활성제의 양을 결정하는데 초점을 두고, 점토에 계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라 중금속과 유기오염물질의 제거 양상을 살펴보았다. 또한, 중금속과 유기오염물질이 공존할 때 그 둘 사이의 상호작용에 의해 각각의 거동이 영향을 받는지에 대해서도 알아보았다. 이를 위해서, 양이온성 계면활성제로 HDTMA를, 유기오염물질로는 클로로벤젠을, 중금속으로는 납을 선정하여 실험하였다.

## 2. 실험 방법 및 재료

### 2.1. 실험 재료 및 분석 기구

본 연구에서 사용된 벤토나이트는 국내 광산에서 채취한 것으로서 동해 화학에서 제조한 상업용 벤토나이트를 구입하여 사용하였다. 이 벤토나이트는 Na-벤토나이트로서 양이온교환능(CEC)이 63.9 meq/100g이고, pH는 9.8이었다. 이 실험에서는 유기 오염물질로 클로로벤젠(순도 99.9%)을, 중금속으로는 납을 선택하여 lead(II) nitrate (순도 99.99%)를 사용하였고, 각각은 모두 Aldrich Chemicals사에서 구입하였다. 벤토나이트를 여과하기 위해 공극의 크기가  $0.22\mu\text{m}$ 이고, 지름이 25mm인 cellulose acetate membrane syringe filter(Millipore사)를 사용하였고, 클로로벤젠의 농도는 gas chromatography(영인과학, M600D)로 분석하였으며, 퀼럼은 HP-624 (30m, 0.53mm, 0.3 $\mu\text{m}$ )를 사용하였다. 납의 농도는 Perkin Elmer 사의 atomic absorption

spectroscopy(AA100/HGA800)를 사용하여 분석하였다.

### 2.2 유기 벤토나이트 합성

메스플라스크에 5g의 Na-벤토나이트를 넣고 미리 100mL의 종류수로 적셔놓았다. 이를 CEC의 0%, 25%, 50%, 75%, 100%가 되도록 0.016M의 NaCl과 HDTMA 용액을 각기 다른 비율로 섞어서 5g의 벤토나이트와 혼합하고, 24시간 동안 실내온도에서 magnetic stirrer로 교반시켰다. 종류수로 3번 세척하고 80°C의 오븐에서 40시간 동안 건조시킨 후 한시간 동안 110°C에서 활성화시켰다. 막자사발로 곱게 갈아준 뒤 병에 보관하였다.

흡착된 HDTMA의 탈착 여부를 알아보기 위하여 25mL 원심 분리용 병에 합성한 25, 50, 75, 100% 유기 벤토나이트 0.5g을 넣은 후, 0.1mol/L 질산나트륨 용액을 25mL 넣고 교반기에서 2일간 25°C, 250rpm으로 충분히 교반하였다. 고액 분리를 위해 25°C, 8000rpm에서 10분간 원심 분리한 후, 상층액의 탈착된 HDTMA 농도를 TOC-5000A(Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu)로 측정하였다.

### 2.3 클로로벤젠의 흡착 실험

클로로벤젠 흡착 실험은 회분식 실험으로 진행되었다. 25mL 원심분리용 병에 5가지 0.5g HDTMA-벤토나이트를 각각 넣고 이온강도를 유지하기 위해 0.1mol/L의 질산나트륨 용액을 첨가한 후, pH 예비 실험의 결과를 토대로 용액의 pH가 5가 되도록 적당량 질산을 첨가하였다. 초기 농도를 0mg/L부터 500mg/L에 해당하게 클로로벤젠을 주입하고, 텤플론이 코팅된 뚜껑으로 재빨리 닫은 후, 2일간 25°C, 250rpm에서 충분히 교반하였다. 고액 분리를 위해 25°C, 8000rpm에서 10분간 원심 분리한 후, 상층액 5mL를 Carbon disulfide 10mL로 추출하였다. 추출액 1 $\mu\text{L}$ 를 취하여 GC-FID로 분석하였으며, 이때 GC 분석 조건은 oven 온도 120°C, injector 온도 250°C,

그리고 detector 온도 280°C로 하였다. 유기 벤토나이트가 포함되어 있지 않은 공시료에서 클로로벤젠의 회수율은 90.3%이었으며, 흡착된 클로로벤젠의 양은 클로로벤젠의 초기 농도에서 평형 후 용액 내에 남아있는 클로로벤젠의 농도 차로 계산하였다. 납과의 경쟁을 살펴보기 위하여 납의 초기 농도를 500mg/L가 되도록 첨가한 후 위의 실험을 반복하였다. 모든 실험은 두 번씩 반복하였고 실험 오차 범위는 5 % 이내였다.

#### 2.4. 납의 흡착 실험

납 흡착 실험 역시 회분식 실험으로 진행되었다. 25mL 원심분리용 병에 5가지 0.5g HDTMA-벤토나이트와 바탕용액으로 0.2mol/L의 NaNO<sub>3</sub>를 12.5mL씩 부은 후, 200, 600, 1000, 1500, 2000mg/L에 해당하는 Pb<sup>2+</sup> 용액을 12.5mL씩 첨가하였다. pH 예비실험의 결과를 토대로 pH 5에 해당하는 적정량의 질산을 첨가하고, 2일간 25°C, 250rpm에서 교반시킨 후, 8000rpm에서 10분간 원심 분리하여 상층액을 공극의 크기가 0.22μm cellulose acetate membrane filter로 여과하였다. 이 여과액을 AAS를 사용하여 납의 농도를 정량하였다. 클로로벤젠과의 경쟁을 살펴보기 위하여 클로로벤젠의 초기 농도를 500mg/L가 되도록 첨가한 후 위의 실험을 반복하였다. 모든 실험은 두 번씩 반복하였고 실험 오차 범위는 5 % 이내였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 유기 벤토나이트의 특성

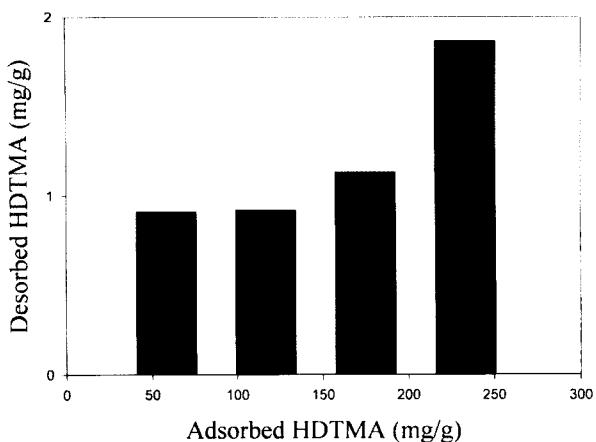
합성한 유기 벤토나이트의 재현성 여부를 검정하기 위해 벤토나이트 CEC의 0%에서 100%까지 HDTMA를 첨가한 5가지 유기 벤토나이트의 합성을 각각 5번씩 반복하였고, 총 25개 샘플들을 total carbon content(TC, Elemental Analyzer, Flash EA 1112 Series) 분석을 통해 총 탄소 함량을 확인해 보았다. 그 결과 5개 샘플의 총 탄소 함량은 95% 신뢰도에서 유의하지 않았다.

합성한 유기 벤토나이트의 특성을 조사하기 위해 X-ray powder diffraction(XRD)과 organic carbon content(TOC) 분석을 하였다. 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 분석 결과를 보면 첨가된 HDTMA의 양이 늘어날수록 유기탄소함량도 직선적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. Zhang et al. (1993)의 논문에 의하면 CEC의 100% 이하로 HDTMA를 Na-벤토나이트에 첨가했을 때 99% 이상이 흡착된다고 한다. XRD 분석 결과는 Table 1에서 보듯이 HDTMA를 많이 첨가할수록 interlayer 길이가 점진적으로 늘어남을 볼 수 있었다. 대부분의 유기 오염물질은 벤토나이트의 interlayer 부분에 HDTMA에 의해 형성된 유기 환경 내로 흡수되기 때문에, 이 길이가 늘어날수록 더 많은 유기오염물질을 흡착시킬 수 있게 된다<sup>7,12,13,29</sup>.

2일간 탈착 실험 결과 25, 50, 75, 100% 유기 벤토나이트 모두 흡착된 총량의 1% 내외의 탈착율을 보였으며 이 결과는 Figure 1에 나타내었다. 이는 Zhang et al. (1993)의 논문 결과와도 일치하고 있다. 이 논문에 의하면 일주일간 탈착 실험 결과 1%이하의 탈착율을 보였으며, 6개월 이상 장시간 탈착시켜도 더 이상의 HDTMA의 탈착은 관찰되지 않았다고 한다.

**Table 1. Interlayer spacings and organic carbon contents of natural bentonite and organobentonites**

Added HDTMA (% of CEC)	Interlayer spacing(Å)	Organic carbon contents (%)
0%(natural bentonite)	12.27	0.54
25%	14.15	5.48
50%	14.11	8.97
75%	17.59	12.23
100%	19.98	15.08

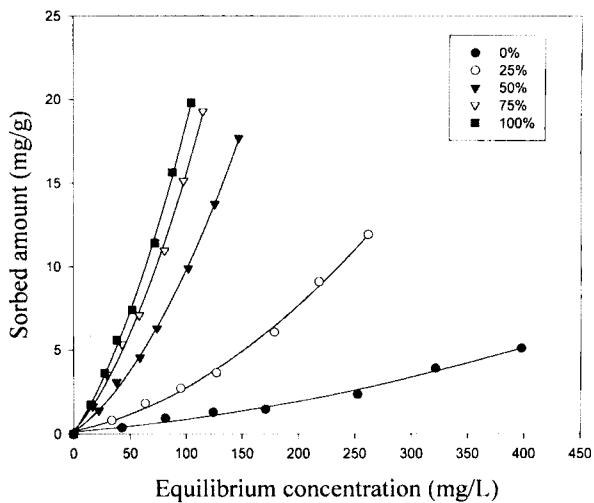


**Fig. 1. Desorbed amount of HDTMA from organobentonites in the presence of 0.1M NaNO<sub>3</sub> in tow days.**

따라서 합성한 유기 벤토나이트를 실제 환경에 적용하여도 흡착된 HDTMA가 쉽게 털착되지는 않으리라고 예상된다.

### 3.2 유기 벤토나이트에 의한 클로로벤젠의 흡착 경향

Figure 2은 벤토나이트와 유기 벤토나이트에 의한 클로로벤젠의 흡착 곡선을 나타낸 것이다. 등은 흡착 곡선은 type III 모양을 하고 있는데, 이는 클로로벤젠이 벤토나이트의 interlayer 부분에 HDTMA에 의해 형성된 유기 환경 내로 흡수되어 제거된다는 것을 나타낸다<sup>30</sup>. 천연 벤토나이트와 유기 벤토나이트에 의한 클로로벤젠의 흡착 결과를 Freundlich 등온 흡착식에 적용한 결과 매우 잘 맞았으며, 그 결과를 Table 2에



**Fig. 2. Sorption isotherms of chlorobenzene onto the natural bentonite and organobentonites.**

나타내었다. 즉,

$$C_s = K_p C_e^n$$

여기서,  $C_s$ 는 벤토나이트에 흡착된 클로로벤젠의 양이고,  $C_e$ 는 용액에 존재하는 클로로벤젠의 평형농도이며,  $K_p$ 는 벤토나이트와 용액 사이의 분배계수,  $n$ 은 상수이다. Table 2에서 보듯이 첨가된 HDTMA의 양이 증가할수록  $K_p$ 값도 현저하게 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한 Figure 2에서도 유기 벤토나이트는 천연 벤토나이트에 비해 월등한 흡착능력을 가짐을 볼 수 있었다. 이처럼 HDTMA첨가량이 증가할수록 클로로벤젠의 흡착량이 크게 향상되는 이유는 유기 벤토나이트의 증가된 유기 탄소 함량과 interlayer 길이에 기인한다. 천연 벤토나이트의 유기 탄소 함량은

**Table 2. Freundlich Isotherm Parameters for chlorobenzene**

Added HDTMA (% of CEC)	K <sub>p</sub>	n	r <sup>2</sup>
0%	0.0007	1.48	0.99
25%	0.0024	1.53	0.99
50%	0.0120	1.46	0.99
75%	0.0265	1.39	0.99
100%	0.0393	1.34	0.99

**Table 3.** Langmuir Isotherm Parameters for Lead

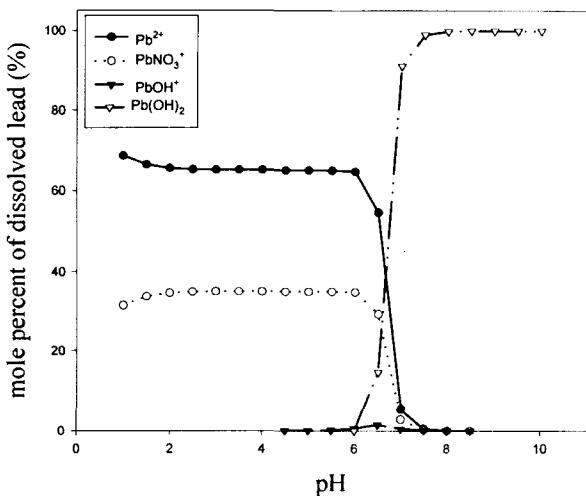
Added HDTMA (% of CEC)	M	K <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>
0%	23.90	0.011	0.96
25%	16.54	0.014	0.99
50%	14.08	0.015	0.99
75%	10.92	0.028	0.98
100%	9.05	0.030	0.99

0.54%로 매우 낮기 때문에 유기 오염물질을 흡착하기에 효과적이지 못하다. 그러나, Table 1에서 보면, 이러한 천연 벤토나이트에 HDTMA를 CEC의 25%부터 100%에 해당되는 양까지 첨가시킬수록 유기 탄소 함량이 일정하게 증가하였고, XRD분석에서도 interlayer 길이가 12Å에서 19Å으로 점점 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 HDTMA의 첨가량이 증가할수록 벤토나이트의 interlayer 부분에 더욱 유기적인 환경이 형성되기 때문에 유기 벤토나이트에서 클로로벤젠의 흡착량이 현저하게 증가한 것이라 말할 수 있다. 따라서 유기 벤토나이트는 현재 매립지 차수막으로 쓰이고 있는 천연 점토보다 유기오염물질을 제거하고 고정화시키기에 훨씬 더 효과적인 흡착제로 이용

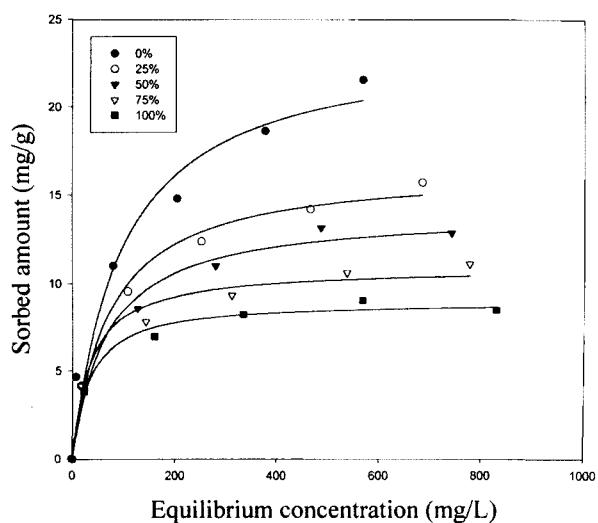
될 가치가 있다.

### 3.3 유기 벤토나이트에 의한 납의 흡착 경향

납의 흡착 실험을 하기위 앞서서 실험 용액 내 납이온의 화학종 분포를 알아보기 위하여 화학 모델 중 하나인 MINTEQA2를 사용하여 화학종 계산을 하였다<sup>30</sup>. Figure 3에서 보면 Pb(OH)<sub>2</sub>가 납의 침전물로 작용하는데 pH 6.5에서 생성되는 것으로 보아 납은 pH 6이하에서는 침전하지 않는다. 따라서 본 실험에서는 납의 침전에 의한 제거를 무시하기 위하여 pH를 5로 설정하여 실험하였다. Figure 4은 천연 벤토나이트와 유기 벤토나이트에 의한 납의 흡착 곡선을 나타낸 것으로 Langmuir 등온 흡착식을 잘 따랐다. 그 결과는



**Fig. 3.** Species distribution of Pb as a function of pH calculated by the MINTEQA2 program.



**Fig. 4.** Adsorption isotherms of lead onto the natural bentonite and organobentonites.

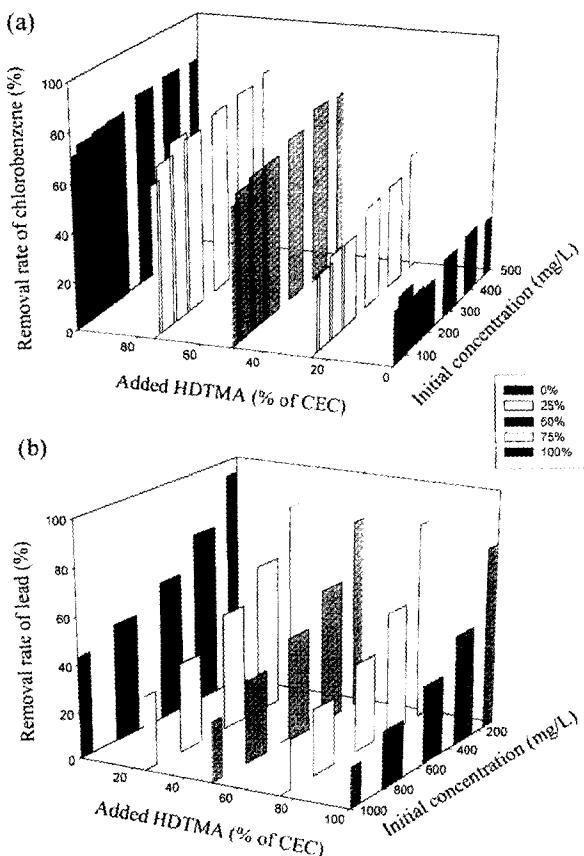
Table 3에 나타내었다. 즉,

$$C_s = \frac{MK_L C_e}{1+K_L C_e}$$

여기서,  $C_s$ 는 벤토나이트에 흡착된 납의 양이고,  $C_e$ 는 용액에 존재하는 납의 평형 농도이며,  $M$ 은 납의 최대 흡착량,  $K_L$ 은 상수이다. Table 3에서 보듯이 HDTMA의 첨가량이 증가할수록  $M$ 값은 점점 감소함을 관찰할 수 있었다. 천연 벤토나이트는 납이온 제거에 매우 효과적인데, 벤토나이트의  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Pb}^{2+}$ 의 이온교환이 주된 메커니즘이다. Concentration-charge 법칙에 따르면 1가 양이온은 다가 양이온들과 효과적으로 교환되어진다는 것을 알 수 있다<sup>3</sup>. 그러나 HDTMA는 매우 강하게 벤토나이트의 표면에 흡착되기 때문에 HDTMA는 납이온과 교환되어지지 않는다<sup>24-25</sup>. 따라서, Figure 4과 Table 3에서 보듯이 이미  $\text{Na}^+$ 가 HDTMA로 치환된 유기 벤토나이트에서는 납이온의 흡착이 감소되어짐을 알 수 있다.

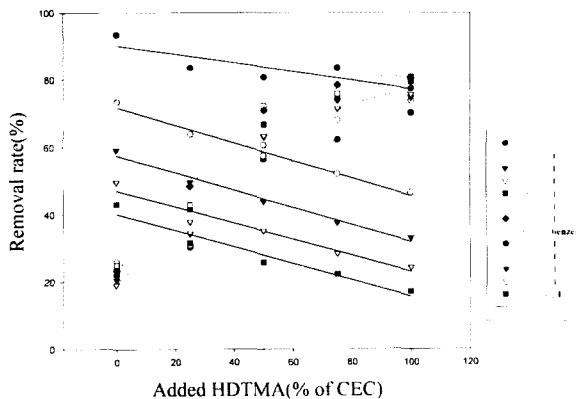
### 3.4 클로로벤젠과 납의 동시 제거를 위한 HDTMA의 최적 첨가량 결정

Figure 5에서는 클로로벤젠과 납 각각의 초기 농도와 벤토나이트에 첨가된 HDTMA의 양에 의한 제거양상을 3D로 나타내었다. 그 결과 클로로벤젠의 제거량은 클로로벤젠의 초기 농도보다는 첨가된 HDTMA의 양에 의해 더 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 반면, 납의 제거율은 HDTMA 첨가량보다는 오히려 납의 초기농도에 훨씬 더 많은 영향을 받는 것을 볼 수 있다. 이 둘을 함께 비교하기 위해 Figure 6에서는 다양한 초기 농도에서 첨가된 HDTMA에 의한 클로로벤젠과 납의 제거율을 함께 나타내었다. 이 그래프에서 보면 클로로벤젠의 경우, 초기 농도가 50에서 500mg/L만큼 증가하는 동안 제거량이 약간 증가하는 반면, 천연 벤토나이트에 비해 100% 유기 벤토나이트는 4배 이상의 클로로벤젠의 제거 능력을 지니는 것을 볼 수 있었다. 반면 납의 경우 HDTMA가 많이 첨가될수록 납의 제거율은 감소하였지만 그 감소



**Fig. 5. Chlorobenzene(a) and lead(b) sorption expressed in percent of chlorobenzene and lead removed with the amount of added HDTMA and initial concentrations.**

정도는 매우 적었다. 오히려 그것보다는 납의 초기농도가 100에서 1000mg/L로 갈수록 제거율이 확연히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 특히 납의 초기 농도가 100mg/L 이하인 경우에는 100%-유기 벤토나이트에서도 거의 80% 이상이 제거는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 납이 이온교환에 의한 제거 이외에도 납이온과 벤토나이트의 silanol, aluminol과의 복합체 형성, 그리고 벤토나이트의 edge site로의 흡착에 의한 제거 등 다른 제거 메커니즘이 존재함을 의미한다고 하겠다<sup>3,30</sup>. 그리고, 이러한 메커니즘들로 인해 상당량의 중금속이 유기 벤토나이트로 흡착되는 것을 설명할 수 있다.



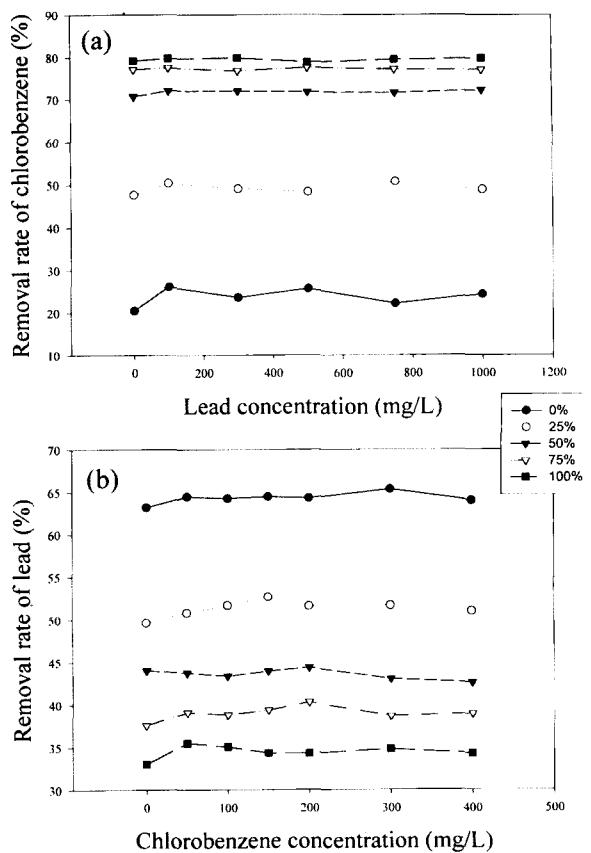
**Fig. 6. Removal rate of chlorobenzene(dotted) and lead(solid) as the function of the amount of HDTMA added to bentonites in various initial concentrations.**

### 3.5 클로로벤젠과 납의 경쟁 흡착

실제 환경이 오염되어질 때 한 가지의 단일 물질로만 오염될 뿐만 아니라, 유기오염물질과 중금속이 서로 공존하는 경우가 아주 많다. 따라서 본 연구에서는 중금속과 유기오염물질이 공존할 때 그 둘 사이의 상호작용에 의해 위의 실험 결과가 달라지는지에 대해서도 조사하였다. Figure 7에서 보듯이 납은 클로로벤젠과 함께 있을 때도 같은 제거율을 나타내었으며, 클로로벤젠의 농도에도 영향을 받지 않았다. 클로로벤젠의 경우에도 마찬가지로 납에 의해 영향받지 않았다. 이는 납과 클로로벤젠의 제거 메커니즘이 다르기 때문이라고 사료된다. 즉, 클로로벤젠은 벤토나이트의 interlayer 부분에 HDTMA에 의해 형성된 유기환경 내로 흡수되어 제거되며, 납은 벤토나이트에 존재하는  $\text{Na}^+$ 와 같은 금속 양이온들과의 이온 교환이나 벤토나이트의 edge site로 흡착되어 제거되기 때문에 중금속과 유기오염물 사이에 경쟁적인 흡착이 일어나지 않는다고 생각할 수 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 유기오염물질과 중금속을 모두 효과



**Fig. 7. Simultaneous sorption of chlorobenzene(a) and lead(b) onto the bentonite and organobentonites with/without lead(a) or chlorobenzene(b)**

적으로 제거할 수 있는 최적의 계면활성제의 양을 결정하기 위해서 천연 벤토나이트와 CEC의 25%, 50%, 75%, 100%에 해당되는 양의 HDTMA를 벤토나이트에 흡착시킨 유기 벤토나이트, 이렇게 5종류의 점토에 따라 클로로벤젠과 납의 제거 양상이 어떻게 변화하는지 관찰하였다. 그 결과 클로로벤젠은 첨가된 HDTMA 양이 증가할수록 더 많이 제거되었고, 납은 반대의 현상이 나타났다. 중금속과 유기오염물이 공존할 때 그 둘 사이의 상호작용에 대해서도 실험하였는데, 납과 클로로벤젠 모두 서로에 의해 영향받지 않았다. 따라서 중금속과 유기오염물 사이에 경쟁 흡착이 일어나지 않는다고 하겠다. 초기농도에 의한 영

향에서는 클로로벤젠보다는 납이 많은 영향을 받음을 알 수 있었다. 납은 초기농도가 100mg/L 이하에서는 100% 벤토나이트에서도 80% 이상 제거되었지만, 초기 농도가 증가함에 따라 천연 벤토나이트에서 조차 제거율이 현저하게 감소하였다. 따라서, 현장 적용을 위해서는 오염지역의 납의 농도를 정확히 조사하여야 할 것으로 생각된다. 그러나 국내의 대부분 오염지역, 심지어 광내수의 중금속 농도도 50mg/L를 벗어나지 않으므로<sup>2)</sup>, 100% 유기 벤토나이트일 때가 유기오염물질과 중금속 모두의 제거를 위해 효과적일 것으로 사료된다. 본 연구의 결과는 중금속과 유기오염물질을 동시에 제거할 수 있는 새로운 매립지 라이너 물질로서 유기 벤토나이트의 적용에 대해 중요한 역할을 할 것이다.

## 사사

이 논문은 국가지정연구실 사업에 의하여 지원되었습니다.

## 참고문헌

- Zhu, L., Chen, B., and Shen, X., "Sorption of Phenol, p-Nitrophenol, and Aniline to Dual-Cation Organobentonites from Water", *Environ. Sci. Technol.*, 34(3), pp468~475(2000).
- Zhang, Z. Z., Sparks, D. L., and Scrlvner, N. C., "Sorptioin and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays", *Environ. Sci. Technol.*, 27(8), pp1625~1631(1993).
- 고은옥, 이재완, 조원진, 현재혁, 강철형, 전관식, "국산 칼슘-벤토나이트에 대한 납 흡착", 한국토양환경학회지, 5(1), pp 55~63(2000).
- Hillel, D., "Fundamentals of Soil Physics", Academic Press : New York(1980).
- Stumm, W., and Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry ; An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters", John Wiley and Sons : New York(1981).
- Smith, J. A., and Jaffe, P. R., "Comparison of Tetrachloromethane Sorption to an Alkylammonium-Clay and an Alkyldiammonium-Clay", *Environ. Sci. Technol.*, 25(12), pp2054~2058(1991).
- Zhu, L., Li, Y., and Zhang, J., " Sorption of Organobentonites to Some Organic Pollutants in Water" , *Environ. Sci. Technol.*, 31(5), pp1407~1410(1997).
- McBride, M. B., "Environmental Chemistry of Soils", Oxford University Press : New York(1994).
- Smith, J. A. and Galan, A., "Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water", *Environ. Sci. Technol.*, 29(3), pp685~692(1995).
- Chiou, C. T., "Roles of Organic Matter, Minerals, and Moisture in Sorption of Nonionic Compounds and Pesticides by Soil.", pp111~160, In P. MacCarthy et al. (ed.) *Humic Substances in Soil and Crop Sciences : Selected readings* , American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI.(1990)
- Boyd, S. A., Mortland, M. M., and Chiou, C. T., "Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium- Smectite", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, pp652~657(1988).
- Zhu, L., Ren, X., and Yu, S., " Use of Cetyltrimethylammonium Bromide-Bentonite to Remove Organic Contaminants of Varying Polar Character from Water", *Environ. Sci. Technol.* 32(21), pp3374~3378(1998).
- Jaynes, W. F., and Vance, G. F., "BTEX Sorption by Organo-clays : Cosorptive Enhancement and Equivalence of Interlayer Complexes", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, pp1742~1749(1996).
- Boyd, S. A., Lee, J. F., and Mortland, M. M., "Attenuating Organic Contaminant mobility by Soil Modification", *Nature*, 333, pp345~347(1988).
- Smith, J. A., and Jeffe, P. R., "Benzene Transport

- through Landfill Liners Containing Organophilic Bentonite”, *J. Environ. Eng.*, 120, pp1559~1577(1994).
16. Smith, J. A., and Jeffe, P. R., “Adsorption Selectivity of Organic-cation-modified Bentonite for Nonionic Organic Contaminants”, *Water, Air, Soil, Pollut.*, 72, 205~211(1994).
17. Mortland, M. M., Shaobai, S., and Boyd, S. A., “Clay-organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols”, *Clays Clay Miner.*, 34, 581~585(1986).
18. Boyd, S. A., Jaynes, W. F., and Ross, B. S., “Immobilization of Organic Contaminants by Organo-clays : Application to Soil Restoration and Hazardous Waste Containment”, pp181~200, In Baker, R. A.(ed.) *Organic Substances and Sediments in Water, Vol 1*”, CRC Press, Boca Raton, FL(1991).
19. Xu, S., Sheng, G., and Boyd, S. A., “Use of Organo-clays in Pollution Abatement”, *Adv. Agron.*, 59, pp25~62(1997).
20. Boyd, S. A., Sun, S., Lee, J. F., and Mortland, M. M., “Pentachlorophenol Sorption by Organoclays”, *Clays Clay Miner.*, 36, 125~130(1988).
21. Zhu, L. and Chen, B. “Sorption Behavior of *p*-nitrophenol on the Interface between Anion-cation Organobentonite and Water”, *Environ. Sci. Technol.*, 34(14), pp2997~3002(2000).
22. 김수정, 현재혁, “유기 벤토나이트에 의한 폐놀화합물의 흡착”, *한국 폐기물학회지*, 18(1), pp 69~76(2001).
23. Irene M.-C. Lo, “Organoclay with Soil-Bentonite Admixture as Waste Containment Barriers”, *J. Environ. Eng.*, 127, pp756~759(2001).
24. Theng, B. K. G., Greenland, D. J., and Quirk, J. P., “Adsorption of Alkylammonium Cations by Montmorillonite”, *Clay Miner.*, 7, pp1~17(1967).
25. Vansant, E. F., and Peeters, J. B., “The Exchange of Alkylammonium ions on Na-Laponite”, *Clays Clay Miner.*, 26, pp279~284(1978).
26. Xu, S., and Boyd, S. A., “Cation Exchange Chemistry of Hexadecyltrimethylammonium in a Subsoil Containing Vermiculite”, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, pp1382~1391(1994).
27. Xu, S., and Boyd, S. A., “Cationic Surfactant adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates”, *Lanmuir*, 11, pp2508~2514(1995).
28. Xu, S., and Boyd, S. A., “Alternative model for Cationic Surfactant Adsorption by Layer Silicates”, *Environ. Sci. Technol.*, 29(12), pp3022~3028(1995).
29. Sheng, G., Xu, S. and Boyd, S. A. “Mechanism(s) Controlling Sorption of Neutral Organic Contaminants by Surfactant-derived and Natural Organic Matter”, *Environ. Sci. Technol.*, 30(5), pp1553~1557(1996).
30. Sheng, G., Xu, S. and Boyd, S. A. “A Dual Function Organoclay Sorbent for Lead and Chlorobenzene”, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, pp73~78(1999).
31. USEPA., MINTEQA2 version 3.11, USEPA Environmental Research Laboratory, Athens, GA.(1991)
32. www.nier.go.kr (국립환경연구원), 환경자료집2집, 5장. 폐기물 분야 - 휴·폐광 금속광산지역 중금속 오염

〈원고접수일 : 2001. 4. 20〉