

철염 응집제 중 유독성 중금속의 선택적 제거

박 상 원
계명대학교 환경과학대학
(1999년 2월 6일 접수)

Selective Removal of Toxic Heavy Metals in Fe-Coagulants

Sang-Won Park

Faculty of Environmental Sci. & Eng., Keimyung University, Taegu, Korea
(Manuscript received 6 February, 1999)

Among various reactions which metal sulfides can undergo in the reducing environment, the lattice exchange reaction was examined in a attempt to selectively remove heavy metal ions contained in the Fe-Coagulants acid solution.

We have examined Zeta potential along with pHs to investigate surface characteristics of $FeS_{(s)}$. As a result of this experiment, zero point charge(ZPC) of FeS is pH 7 and zeta potential which resulted from solid solution reaction between $Pb(II)$ and $FeS_{(s)}$ is similar to that of $PbS_{(s)}$. Solubility characteristics of $FeS_{(s)}$ is appeared to that dissolved $Fe(II)$ concentration increased in less than pH 4, and also increased with increasing heavy metal concentration. Various heavy metal ions($Pb(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$) contained in Fe-coagulants acid solution were removed selectively more than ninety-five percent in the rang of pH 2.5~10 by $FeS_{(s)}$. From the above experiments, therefore, We could know that the products of reaction between heavy metal ions and $FeS_{(s)}$ are mental sulfide such as $PbS_{(s)}$, $CuS_{(s)}$ and $ZnS_{(s)}$.

Key words : Solid solution theory, Lattice exchange reaction, Metal sulfide

1. 서 론

산업의 다양화·고도화와 인구증가에 따라 환경오염 문제는 더욱 심각하게 나타나고 있다. 국제적인 환경오염규제에 의해 환경오염문제는 이제 더 이상 국내만의 문제가 될 수 없으며, 이의 해결 없이는 경제발전을 기대할 수 없다고 하겠다. 폐기물 중 국내에서 연간 약 80만 톤의 폐산이 발생되며 약 90% 정도는 재처리되어 산업용이나 자가 또는 공공 폐수처리장에서 재활용 되고있다. 폐산은 강관(steel pipe)이나 강선(steel wire) 기타 철물의 표면처리공정에서 산세공정(acid washing)에서 발생된다. 이 폐산은 간단한 정제공정을 거쳐 폐수처리용 철염응집제로 가공되어 재활용된다.

폐수는 생산공정이나 생산품목에 따라 각각 다른 물리/화학적 특성을 가지고 있으나 현재 국내의 경우, 거의 모든 폐수처리의 일반적 처리방법은 응집/침전-생물학적 처리-응집/침전공정으로 구성되어 있다. 이중 응집/침전 공정은 폐수 중 오염지수인 BOD, COD, SS등을 50-90%까지 감소시킬 수 있는 중요한 공정이다. 응집공정에 투입되는 약품은 알루미늄계 ($Al_2(SO_4)_3$, PAC, PACS, PAX, PAS등)와 철염계($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_2$, $FeSO_4$ 등) 등이 있다. 철염계응집제는 알루미늄계 응집

제보다 가격이 싸고 비중 및 반응성이 높아 응집효과가 훨씬 좋으나 2차 오염유발 물질인 중금속을 함유하고 있기 때문에 응집효과 뿐만 아니라 경제성에 있어서 유리함에도 응집처리 후 처리수나 슬러지에 다량의 중금속이 잔류하는 2차적인 환경오염을 유발시키는 문제점을 가지고 있다.

일반적으로 알려져 있는 수용액상에서 중금속을 제거하는 방법으로는 침전법, 흡착법, 이온교환법 등이 일반적으로 널리 알려져 있다. 그러나 용액 속에 존재하는 철(iron)이온 성분을 제외한 중금속의 선택적인 제거가 어렵고, 철염응집제는 pH 2이하의 강산성용액이기 때문에 pH를 조정하지 않고 산성영역에서 중금속을 제거해야하므로 일반적으로 알려져 있는 방법으로는 적용이 어렵다.

황화중금속침전물을 형성하는 황화중금속($FeS_{2(s)}$, $CuS_{(s)}$, $PbS_{(s)}$, $ZnS_{(s)}$)은 $FeS_{(s)}$ 에 비해 용해도가 매우 낮다.¹⁾ 따라서 혐기성 조건에서 다른 황화중금속에 비해 용해도가 높은 $FeS_{(s)}$ 는 여러 중금속류와 격자교환반응(lattice exchange reaction)을 하게되며 이때 중금속들은 용해도가 아주 낮은 안정한 황화중금속침전물을 형성하여 철이온(Fe^{2+})을 제외한 다른 중금속 이온이 선택적으로 제거된다.^{2,3)}

본 논문에서는 고체용액이론(solid solution theory)을 기초로 FeS_(s)를 이용하여 철염 응집제에 다량 함유된 여러 중금속류를 pH를 최소화 할 수 있는 산성영역에서 선택적으로 제거하고자 한다.

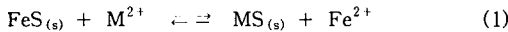
2. 이론적 배경

용액 속에서 고체 용액 반응(solid solution reaction)은 용해도 차에 따라 일어난다. 황화물과 전이금속이온의 반응은 크게 침전반응(M²⁺+S²⁻ ⇌ MS_(s)), 흡착반응(M₂²⁺+MS_(s) ⇌ MS-M₂²⁺), 격자교환반응(M₁²⁺+MS_(s) ⇌ M₁S_(s)+M²⁺)으로 나타낼 수 있다.⁴⁾ 최근 고체의 황화 중금속과 중금속 이온간의 주된 반응 메카니즘은 흡착 반응과 격자교환반응으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾ 이 두 반응은 황화중금속의 용해도 값에 따라 흡착 반응(M₁S < M₂²⁺)과 격자교환 반응(M₁S > M₂²⁺)으로 구분된다.¹⁾

Metal Sulfide	K _{sp}
FeS _(s)	8×10 ⁻¹⁹
FeS _{2(s)}	<10 ⁻³⁰
CuS _(s)	8×10 ⁻³⁷
CdS _(s)	1×10 ⁻²⁷
PbS _(s)	3×10 ⁻²⁸
ZnS _(s)	2×10 ⁻²⁷

자연상태에서 형성되는 고체는 순수한 고체상태로 되지 않으며 결정 격자 안에서 성질이 서로 다른 성분의 격자교환반응(lattice exchange reaction), 즉 동형치환(iso-morphous replacement) 반응을 한다. 농도의 감소가 없는 균일 고체 용액상에서 동형치환 반응에 의해서 고체상의 활동도는 감소된다. Stumm등은 격자교환 반응을 고체 용액 형성의 열역학적 개념을 다음과 같이 설명하였다.⁸⁾

고체상의 FeS_(s)와 액체상에 녹아 있는 M²⁺의 경우처럼 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.



용액M²⁺/고체FeS_(s)계면에서의 평형상수는 식(2)와 같이 분배계수(distribution constant)D로 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{\{MS_{(s)}\} \cdot \{Fe^{2+}\}}{\{FeS_{(s)}\} \cdot \{M^{2+}\}} = \frac{\frac{\{MS_{(s)}\}}{\{FeS_{(s)}\}}}{\frac{\{M^{2+}\}}{\{Fe^{2+}\}}}$$

$$\cong \frac{\left(\frac{[M^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{Solid}}{\left(\frac{[M^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{Liquid}} \quad (2)$$

여기서 { }는 활동도를 나타내고, []는 농도를 나타낸다.

그리고 FeS_(s)와 MS_(s)의 용해도곱상수(K_{sp})는 식 (3), (4)와 같다.

$$K_{so, FeS_{(s)}} = \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot \{S^{2-}\}}{\{FeS_{(s)}\}} \quad (3)$$

$$K_{so, MS_{(s)}} = \frac{\{M^{2+}\} \cdot \{S^{2-}\}}{\{MS_{(s)}\}} \quad (4)$$

분배계수 D를 각각의 고체성분의 용해도곱 상수로 나타내면 식 (5)와 같다.

$$D = \frac{K_{so, MS_{(s)}}}{K_{so, FeS_{(s)}}} = \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot \{MS_{(s)}\}}{\{M^{2+}\} \cdot \{FeS_{(s)}\}}$$

$$= \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot X_{MS_{(s)}} \cdot f_{MS_{(s)}}}{\{M^{2+}\} \cdot X_{FeS_{(s)}} \cdot f_{FeS_{(s)}}} \quad (5)$$

여기서 X는 몰분율의 비로 나타내고, f는 활동도계수(activity coefficient)로 나타내며, f_{MS}/f_{FeS}를 1로 가정하면 분배계수를 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$D \cong \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot X_{MS_{(s)}}}{\{M^{2+}\} \cdot X_{FeS_{(s)}}} \quad (6)$$

따라서 (1)식에 나타낸 것처럼 수용액 속에서 Fe²⁺와 M²⁺의 형태로 존재할 경우 용해도곱 상수 값에 의존적이다.

FeS_(s)와 철염 응집제에 존재하는 여러 중금속 이온은 용해도 차에 따라 존재 형태가 달라진다. 따라서 고체용액반응에서 격자교환반응을 통해서 중금속 제거를 정량적으로 해석할 수 있다.

3. 재료 및 방법

3.1. 시약 및 재료

본 실험에서 FeS_(s), NaCl, NaOH는 Aldrich chemical Co.의 특급시약을 사용하였다. 분석용 표준시약 Pb(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II)은 Aldrich chemical Co.의 ICP용 특급시약으로 사용하였다. 실험용 시료는 L사에서 생산되는 철염 응집제를 사용하였다.

FeS_(s)는 99%고순도 N₂ 가스가 채워진 Glove Box속에서 막자사발을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄한 시료는 170~200 메쉬로 선별하여 75~95µm의 입자크기로 사용했다.

증류수(deionized and distilled water(DDW))는 용액속의 산소를 제거하기 위해서 약 2시간동안 N₂가스로 purging과 venting을 하여 사용하였다.

3.2. 실험 방법

본 실험의 모든 조건은 산소를 제거하기 위해서 N₂ 가스를 연속적으로 purging과 venting을 할 수 있는 Glove Box속에서 행한다. 제타전위 측정기는 Zeta Master (Malvern Instruments, England)를 사용하여 측정하였다. 0.1M, 0.01M 및 0.001M NaCl 용액 500ml에 FeS_(s)를 0.25g을 첨가하여 교반 하면서 처음 pH를 측정하고 기록하였다.

격자교환반응 특성을 조사하기 위해서 FeS_(s)와 실험실에서 조제한 Pb(II)간의 실험을 먼저 수행하였다. pH의 영향을 알아보기 위해 0.1N HCl과 0.1N NaOH로 pH 범위 3~10으로 조절하였다. FeS_(s) 존재하에서 Pb(II)의 제거실험은 Batch법으로 실시하였다. Pb(II)와 NaCl 용액으로 이온강도의 농도를 조절하여 시료용액을 만들어 질소가스로 bubbling시켜 혐기성 조건으로 하여 100mL 폴리에틸렌병에 넣은 후 0.1N NaOH 용액으로 pH를 조

절하였다. 각 시료는 진탕기에 장치하여 24시간 동안 실온에서 교반 하여 흡착시킨 후 최종 pH를 측정하고 0.45 μ m 필터로서 여과한 후 여액을 취해 유도결합 플라즈마(ICP, Jobin Yvon 38S, France) 기기를 사용하여 중금속의 잔류농도를 측정함으로써 그 제거량을 구하였다.

철염 응집제의 중금속 분석은 철염 응집제를 증류수로 5배 희석하여 0.45 μ m 필터로서 여과한 후 여액을 취해 ICP로 측정하였다.

FeS_(s) 존재하에서 실제 응집제에 존재하는 중금속(Pb(II), Cu(II), Zn(II))의 제거실험은 Batch법으로 실시하였다. 시료용액은 500mL 용량플라스크에 폐산 100mL를 주입하고 FeS_(s)를 각각 0.1g, 0.25g을 넣어 물을 채워 500mL로 만들었다. 이 시료용액을 질소가스로 bubbling시켜 혐기성 조건으로 하였다. 100mL 폴리에틸렌병에 넣은 후 0.1N NaOH 용액으로 pH를 조절하였다. 각 시료는 진탕기에 장치하여 24시간 동안 실온에서 교반 하여 흡착시킨 후 최종 pH를 측정하고 0.45 μ m 필터로서 여과한 후 여액을 취해 ICP를 사용하여 중금속의 잔류농도를 측정함으로써 그 제거량을 구하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 철염응집제의 성분 분석

폐산은 강관(steel pipe)이나 강선(steel wire) 기타 철광표면의 산화물을 제거하는 산세과정에서 발생되며 폐염산과 폐황산으로 구분된다. 이와 같은 폐산은 몇 단계의 정제과정을 거쳐 다시 염화제2철과 황산제2철염 응집제로 재활용된다. Table 1은 L사에서 시판되는 철염응집제에 대해서 중금속 함량을 측정된 결과이다.

Table 1. Heavy metal content of Fe-Coagulant

Heavy Metal	Cu (mol/L)	Pb (mol/L)	Zn (mol/L)
Fe-Coagulant			
FeCl ₃	3.9 × 10 ⁻⁴	2.4 × 10 ⁻⁴	2.7 × 10 ⁻³
Fe ₂ (SO ₄) ₃	4.7 × 10 ⁻⁴	7.2 × 10 ⁻⁴	3.1 × 10 ⁻³

4.2. 격자교환반응에 대한 표면전위 특성

수용액상에서 FeS_(s)와 중금속이온간의 표면특성과 용액론적 특성은 전위분포에 의해 결정된다. 고체/액체 계면에서 전위분포는 FeS_(s)의 표면특성과 표면전위를 구성하는 이온 즉 전위결정이온(PDI)에 의해 전기적 전위(potential)를 띠게된다. 이와 같은 표면 전위분포로 용해도 차에 의해 형성되는 고체/액체 계면간의 흡착반응과 격자교환반응에 대한 메카니즘을 이해 할 수 있다.⁹⁾

Fig. 1은 0.5g/L FeS_(s)를 주입하고 전 pH범위에서 이온세기를 변수로 제타 전위를 측정할 것이다. 낮은 pH영역에서는 양전위 값을 나타내며 높은 pH의 영역에서는 음전위 값을 나타내고 있다. 전위 값이 영(zero)되는 pH영역을 전하의 영점(zero point of charge(ZPC))이라 한다. 즉 표면 전위를 구성하는 이온들의 알짜전하량이 영일 때를 의미한다. FeS_(s)는 전하의 영점이 pH 7.0임을 알 수 있다. 이온세기에 따른 영향을 조사하기 위해서

NaCl용액을 달리 하면서 제타전위를 측정된 결과 전하의 영점의 변화가 없으며 제타전위의 값이 크게 변화되지 않아 이온세기에 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 여기서 Na⁺와 Cl⁻이온은 표면 전위에 영향을 주지 않으며, FeS_(s)용액에서 전위 결정이온으로 작용하지 않는다.

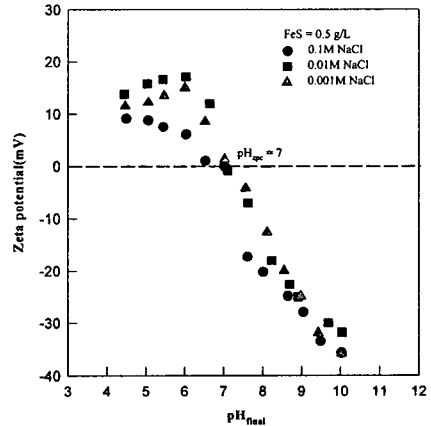


Fig. 1. Zeta potential of FeS_(s) as a function of pH.

PbS와 Pb(OH)₂의 제타 전위는 Fig. 2와 같다. FeS_(s)의 표면전위와 Pb(II)주입한 후 표면전위에 대해서 제타전위를 측정된 결과이다. PbS_(s)와 Pb(OH)₂의 전하의 0점이 pH 9.0과 pH 10.5이며 0.5g/L FeS_(s)용액에서 중금속인 Pb(II)의 농도를 변화시키면서 제타전위를 측정된 결과 FeS와 Pb(II)이온의 고체용액반응에서 PbS_(s)와 유사한 제타 전위값을 보여준다. 이것은 FeS_(s)와 Pb²⁺이온이 용액 속에서 용해도에 의해 이루어지는 고체용액형성 이론에 의해 PbS_(s)로 격자교환 반응이 일어났음을 의미한다. 즉 FeS_(s)는 K_{sp}값이 8 × 10⁻¹⁹의 K_{sp}값을 가지며 격자교환반응에 의해서 용해도가 매우 낮은 PbS_(s)(K_{sp}는 3 × 10⁻²⁸)를 형성한다. 격자교환 반응 메카니즘은 아래 식(7)과 같다.¹⁰⁾

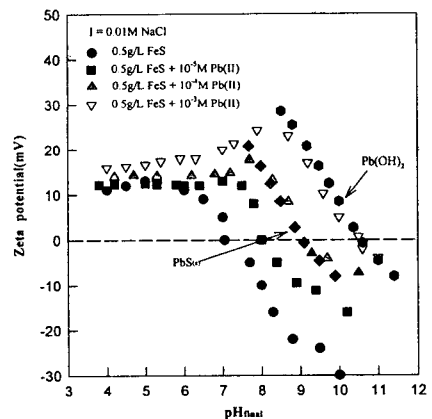
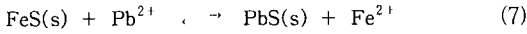


Fig. 2. Effect of Pb(II) on Zeta potential of FeS_(s) as a function of pH.



농도가 더 높은 10^{-3}M Pb(II)를 넣었을 때는 PbS(s)로 코팅된 FeS(s) 표면으로 반응하지 못하여 남아있는 Pb(II)가 pH가 높은 염기성영역에서 수산화물을 형성되었음을 알 수 있다. 이는 Pb(OH)₂의 제타 전위값과 유사한 형태의 제타 전위값에서 확인 할 수 있다.

4.3. FeS(S)에 의한 중금속 제거 특성

FeS(s)에 의한 중금속 제거특성을 규명하기 위해서 회분식 실험으로 표준 중금속 시약으로 조제한 용액과 중금속이 함유된 철염용집제 용액에 대해서 중금속 제거량을 조사하였다. 고체의 용액 내에서의 용해는 일반적으로 이온세기에 영향을 받는다. 실제 고체는 여러 다양한 용액론적 조건에서 존재하므로 용해특성을 연구하는데 이온세기의 영향을 조사하는 것은 매우 중요하다. FeS(s)의 용해특성은 Fe(II)의 농도측정으로 해석하고자 하였다. Fig. 3은 0.5g FeS(s)에 대해서 NaCl용액으로 이온세기를 0.001~0.1M의 범위로 달리하면서 용해되는 Fe(II)를 정량한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 이온세기에 Fe(II)의 용해에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타

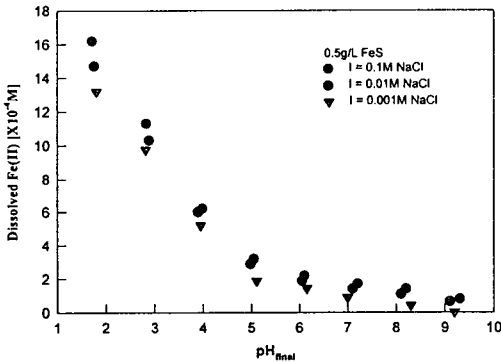


Fig. 3. Dissolution of FeS(s) in the absence of metal ions.

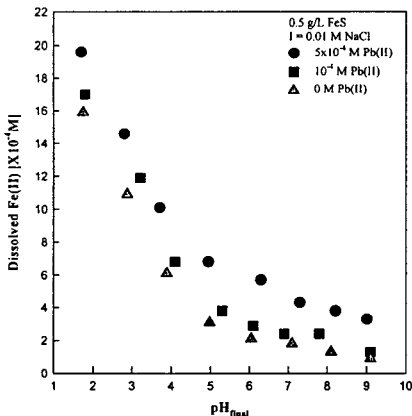


Fig. 4. Dissolution of FeS(s) in the presence of Pb(II)

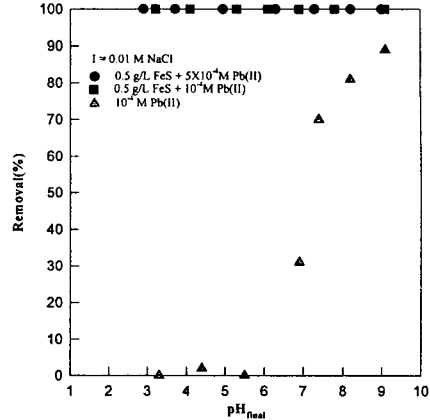


Fig. 5. Removal of Pb(II) by FeS(s).

났다.

0.5g FeS(s), 0.01M NaCl의 실험 조건에서 Pb(II)의 농도를 달리하면서 FeS(s)의 용해에 중금속이온의 영향을 조사하기 위해서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 Pb(II)의 농도를 증가시키에 따라 Fe(II)의 용해가 증가하였다. 이는 Fe(II)와 Pb(II)간의 격자교환반응이 일어난 것으로 보인다. pH5이상의 영역에서 Fe(II)용해가 감소하는 것은 용해된 Fe(II)가 새로 생성된 PbS(s)의 표면에 재 흡착이 일어나거나 수산화화합물을 형성하기 때문인 것으로 보인다. Fig. 5는 0.5g FeS(s)에 의한 $5 \times 10^{-4}\text{M}$, 10^{-4}M Pb(II)의 제거율이 전 pH영역에서 100%제거되었음을 보여준다. 이는 Fig. 2의 표면 전위 측정에서 나타낸바와 같이 황화철(FeS(s))에서 Fe(II)가 Pb(II)이온과 격자교환반응이 일어나고 이때 생성된 PbS(s)는 용해도가 매우 낮다.

Fig. 6, 7은 실제 응집제에 함유된 여러 중금속(Pb(II), Cu(II), Zn(II))을 동시에 선택적으로 제거하기 위해서 FeS(s) 팽물질 주입량을 달리하면서 중금속 제거율을 나타낸 결과이다. Fig. 6은 0.01M NaCl로 하여 FeS(s)의 주입량을 0.2g/L로 하여 응집제에 함유된 중금속을 선택적으로 제거한 결과 $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$ Pb(II), $9.4 \times 10^{-5}\text{M}$ Cu(II)와 $6.1 \times 10^{-4}\text{M}$ Zn(II)이 pH 2.5~10이상의 영역에서 70% 이상 제거되었다. 농도가 높은 Zn(II)인 경우에 75%의 제거율을 나타냈으며, Pb(II)는 약 80%, 그리고 Cu(II)는 약 95%로 나타났다.

Fig. 7은 FeS(s)의 주입량을 0.5g/L로 증가시켰을 경우로서 pH 2.5~10.0 이상에서 모든 중금속이 95% 이상의 높은 제거율을 보였다.

일반적으로 격자교환반응의 경우 표면에서의 교환반응은 빨리 일어날 수 있지만 고체 내부에 존재하는 양이온간의 교환 반응은 반응시간이 매우 느리다. Fig. 6, 7에서 보는바와 같이 FeS(s)의 농도를 증가함에 따라 중금속 제거율의 향상은 단순히 반응 표면이 더 많이 제공되기 때문이다. 따라서 보다 효율적인 중금속의 제거율을 위해서는 더욱 미세한 희생물질(sacrifice material)인 FeS(s)가 요구된다.

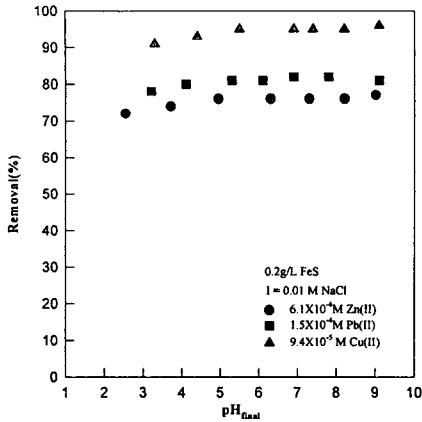


Fig. 6. Removal of Heavy Metal by FeS_(s) in Waste Acid.

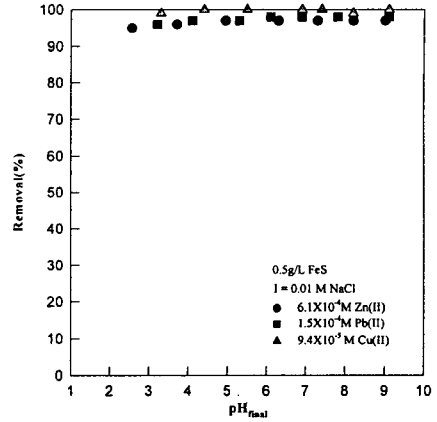


Fig. 7. Removal of Heavy Metal by FeS_(s) in Waste Acid.

5. 결론

철염응집제에 다량 함유된 여러 중금속류를 산성영역에서 선택적으로 제거하기 위해 혐기성 조건에서 황화물(sulfide)을 중금속류와 반응시켜 용해도가 매우 낮은 안정한 황화중금속 침전물로 침전시켜 제거하였다. 본 논문에서의 실험결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. FeS_(s)의 표면특성을 조사하기 위해 pH에 따른 제타전위를 측정된 결과, 영점 전위(ZPC)는 pH 7.0이며, FeS와 Pb(II)의 고체 용액반응에서 나타난 표면전위는 PbS_(s)의 표면전위와 일치함을 확인하였다. 그리고 PbS_(s)는 격자교환반응에서 새로 형성된 황화납(PbS_(s))임을 확인하였다.

2. FeS_(s)의 용해특성을 조사한 결과 pH 4 이하에서 용해된 Fe(II)의 농도가 증가하였으며, 중금속의 농도를 증가시키기에 따라 용해된 Fe(II)의 농도가 증가하였다.

3. 철염응집제에 함유된 여러 중금속(Pb(II), Cu(II), Zn(II))은 FeS_(s) 광물질에 의해 pH 2.5~10.0영역에서 95%이상 동시에 선택적으로 제거되었음을 확인하였다. 따라서 중금속(Pb(II), Cu(II), Zn(II))이 FeS_(s)에 의해서 용해도가 낮은 황화중금속(PbS_(s), CuS_(s), ZnS_(s))이 선택적으로 제거되었다.

4. 중금속 시약으로 조제한 Pb(II)용액과 중금속이 함유된 폐산(Pb(II), Cu(II), Zn(II))용액에 대해서 중금속 제거율을 실험한 결과 pH 2.5~10.0영역에서 95%이상 제거되었다.

감사의 글

본 연구는 1998년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) EPA, summary report, 1980, Control and treatment technology for the metal finishing industry sulfide precipitation. 1~11pp.
- 2) Park, S. W. and C. P. Huang, 1989, Chemical substitution reaction at the hydrous CdS surface, Water Research, 23, 1527~1533.
- 3) Jean, G. E. and G. M. Bancroft, 1986, Heavy metal adsorption by sulphide solutions, Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1645~1650.
- 4) Park, S. W. and C. P. Huang, 1989, The adsorption characteristics of some heavy metal ions on the hydrous CdS surface, J. Colloid Interface Science, 128, 245~251.
- 5) James, R. O. and G. A. Parks, 1975, Adsorption of Zinc(II) at the Cinnabar (HgS)/H₂O Interface, AIChE Symp. Ser. 71, 157~163.
- 6) Park S. W. and C. P. Huang, 1986, The surface acidity of hydrous CdS, J. Colloid Interface Science, 117, 431~439.
- 7) Moigard, M. S., R. O. James, and T. W. Healy, 1977 adsorption of calcium at the zinc sulfide-water interface, J. Chem., 30, 733~742.
- 8) Stumm and J. J. Morgan., 1981, Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 287~289pp.
- 9) Benefield, D. L., J. F. Judkins, and B. L. Weand, 1982, Process chemistry for water and wastewater treatment, 196~198pp.
- 10) Sverjensky, D. A., 1985, the distribution of divalent trace elements between sulfides oxides, silicates and hydrothermal solutions Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 853~861.