

## 벤토나이트의 중금속 흡착에 대한 통계모델의 적용 및 열역학적 해석

### Application of Statistical Model and Thermodynamic Analysis on Sorption of Heavy Metals by Bentonite

정 찬 호(Chan Ho Heong)  
김 수 진(Soo Jin Kim)

대전대학교 지구시스템공학과  
서울대학교 지구환경과학부

#### 요약 / ABSTRACT

벤토나이트의 중금속 흡착에 대한 다양한 실험적 조건을 만족시키기 위하여 박스-벤켄(Box-Benken)의 통계적 모델을 적용하였다. 모델에 의하여 pH, 중금속의 초기농도,  $\text{HCO}_3$ 을 변수로 하고, 각 변수에 대한 농도를 3차원으로 설정하여 벵치 실험을 실시하였다. 실험에 선택된 중금속은 Pb, Cu, Zn, Cd 4종이다. 중금속의 흡착거동에 대한 각 변수들의 영향을 표면반응 분석을 통하여 3차원으로 모델링하였다. 중금속의 흡착제거에 중금속의 초기농도와 pH가 거의 비슷한 정도로 큰 영향을 미치고 중탄산은 큰 영향을 미치지 못한다. 중금속간의 흡착경쟁은  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 의 순서를 보인다. 아울러 pH 변화가 중금속 흡착에 미치는 영향을 실험적 및 열역학적 분석을 통하여 알아보았다. 중금속의 수산화 화합물과 탄산염 복합체의 형태로 침전이 흡착제거에 중요한 변수임이 밝혀졌다. WATEQ4F 열역학 프로그램에 의한 종분포 모델링 결과가 흡착실험결과와 다소 상이함을 보이므로 프로그램의 열역학 자료의 수정이 필요하다.

**주요어** : 박스-벤켄 모델, 흡착, 벵치실험, 중금속, 표면반응분석, 열역학

The statistical model was introduced to satisfy various experimental conditions on the sorption of heavy metals (Pb, Cu, Cd, and Zn) by bentonite. The Box-Behnken model designed statistically was applied to determine relative impact among three variables such as pH,  $\text{HCO}_3$  contents and heavy metal concentrations on the sorption. The SAS program was used to obtain the statistical solution. The statistical surface response analysis indicates that initial concentration of heavy metals and pH have an important effect on the sorption, and bicarbonate is not a serious variable. The sorption capability about heavy metals of bentonite is in the order of  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ . The

precipitation as hydroxyl and carbonate complexes of heavy metals was thermodynamically analyzed as major mechanism of sorption under alkaline pHs and high bicarbonate solution. It was found that there is a little difference between the model prediction on the precipitation of heavy metals and the results of batch sorption experiment. The thermodynamic data of the programs have to revise to obtain the best fit condition between the model prediction and the experimental results.

Key Words : Box-Behnken model, sorption, batch experiment, heavy metals, surface response analysis, thermodynamics

## 서 론

벤토나이트(bentonite)는 스멕타이트(smectite)를 주 구성광물로 하는 비금속 광석으로 점성과 비표면적이 크고 물을 흡수하면 몇 배로 팽창하는 물리적 특성이 있다. 또한 화학적으로 이온 교환 능력이 뛰어나서 중금속을 포함한 유해원소를 흡착하는 특성을 갖고 있다(Grim, 1976). 벤토나이트는 폐기물 매립지의 차수제로 활용되는데 벤토나이트의 뛰어난 팽창성은 매립지 바닥의 작은 공극을 밀폐시켜 침출수의 유출을 최소화하며, 침출수에 함유되어 있는 유해 중금속과 유기물을 흡착하여 이동을 억제함으로써 매립지 주변 토양 및 지하수 오염 방지에 기여할 수 있다.

폐기물 매립지 환경에서 중금속의 거동은 접촉하는 광물의 조성, 유기물의 종류, 지하수의 화학적 조건 등에 영향을 받게 된다(Harsh and Doner, 1984; Tiller et al., 1984; Rytwo et al., 1995; Brigatti et al., 1996; Undabeytia et al., 1996). 지금까지 광물을 이용한 중금속의 흡착제 거에 관한 연구로 광물표면에서 양이온과 음이온의 흡착 메커니즘의 모델화 및 pH, 흡착제의 농도, 배경용액의 이온강도의 변화와 관련된 흡착특성에 대한 연구가 진행되어 왔다(Hays and Leckie, 1987; Zachara et al., 1988; Schulthess and Huang, 1990; Dzombak and Hudson, 1995; Spark et al, 1995). 그러나 흡착에 영향을 미치는 각 변수에 대한 상호 영향을 동시에 비교하거나 각 변수의 민감도에 대한 평가는 실험상의 어려

움으로 거의 이루어지지 않았다. 예를 들어 점토의 중금속 흡착에 대한 pH, 이온강도, 음이온과 같은 변수들이 동시에 영향을 미칠 때 이에 대한 결과를 제시할 수 있는 연구는 거의 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 이와 같은 실험상의 문제를 극복하기 위하여 통계적인 방법을 실험에 적용시켜 보았다. 벤토나이트의 중금속 흡착에 영향을 미치는 수리화학적 요소로 pH, HCO<sub>3</sub>, 중금속의 초기 농도로 설정하고 이들의 변수가 동시에 작용할 때 중금속 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 박스-벤켄(Box-Behnken)의 통계적 모델(Box and Behnken, 1960)을 적용하였다. 본 연구의 대상인 중금속은 Pb, Cu, Cd, Zn의 4종이다. 아울러 중금속 흡착 메커니즘에 대한 pH와 중탄산의 영향의 해석하기 위하여 열역학 프로그램을 활용하였으며 모델링 결과와 벡치실험 결과를 비교하였다.

## 연구방법

### 2.1 박스-벤켄(Box-Behnken) 모델

실험적 방법에 의해 통계적으로 고안된 박스-벤켄 모델이 중금속 흡착에 대한 pH, HCO<sub>3</sub>, 중금속의 초기농도 등 3가지 변수사이에 상대적인 영향을 결정하기 위하여 적용되었다. 이 모델은 흡착에 영향을 미치는 두 가지 혹은 그 이상의 요소들의 영향을 보여주기 위하여 효율적으로 사용될 수 있을 것이다. 박스-벤켄 모델의 실험적 고안은

3가지 변수와 3차원으로 구성된다(Fig. 1). 본 연구에서 3가지 독립된 변수  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ 는 각각 pH,  $\text{HCO}_3^-$ , 중금속종의 농도이다. 3차원(-1, 0, 1)은 pH의 경우 5, 7, 9 이고, 중탄산은  $10^{-1}\text{M}$ ,  $10^{-2}\text{M}$ ,  $10^{-3}\text{M}$  농도이며, 중금속은 8mg/L, 40mg/L, 130 mg/L의 농도를 각각의 차원으로 결정하였다. 이 모델에 의하면 흡착에 대한 각 변수들의 영향을 파악하기 위하여 15개 실험수가 요구된다. 고안된 정육면체 모델에서 각능선의 중앙점 12지점과 가운데 3점이다. 벡트 실험을 위하여 15개 지점에서 설계된 혼합용액을 준비하였다. 박스-벤켄의 실험 디자인과 통계분석은 독립변수들의 전체영역에서 흡착 값을 예측할 수 있는 다음의 식을 제공한다:

$$\begin{aligned} \text{Log [Kd]} = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \\ & b_1^1X_1^2 + b_2^2X_2^2 + b_3^3X_3^2 + \\ & b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \end{aligned} \quad (1)$$

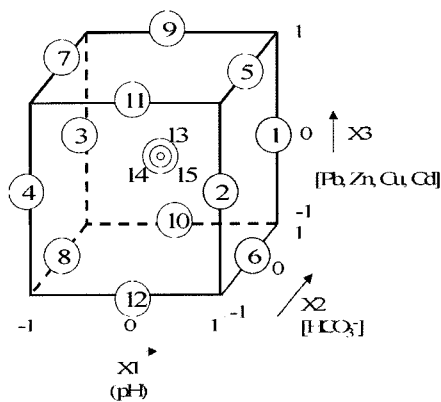


Fig. 1. The statistically designed diagram of three levels and three variables of Box-Behnken Model(Box and Behnken, 1960). Three independent variables are pH( $X_1$ ),  $\text{HCO}_3^-$ ( $X_2$ ) and heavy metals( $X_3$ ). Three levels (-1, 0, 1) include the concentration of the variables; pH 5, 7 and 9;  $\text{HCO}_3^-$   $10^{-1}\text{M}$ ,  $10^{-2}\text{M}$ , and  $10^{-3}\text{M}$ ; heavy metals about 8 mg/L, 40 mg/L and 130 mg/L. The numbers in the box are data points needed to cover any effect of all variables on the adsorption.

실험자료는 상기식의 b 값을 유도하기 위하여 사용된다. b값은 실험디자인의 반응표면내 혹은 표면에 놓여 있는 변수들인  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ 의 조합에 대한 방정식을 풀기 위하여 필수적으로 요구된다. b값은 실험자료의 다중회귀방정식을 통하여 얻을 수 있다. 4개의 중금속 각각에 대해서 (1)식과 같은 식을 적용하였다. 통계식에 대한 해를 얻기 위하여 사용된 통계 프로그램은 SAS 이다 (SAS, 1996) ANOVA(분산해)의 결과는  $R^2$  값이 0.9~0.95 범위를 보이고 P값은 0.05이내임을 보여 주어 신뢰도가 높은 것으로 확인되었다. 결정된 b 값은 중금속의 흡착특성에 대한 반응표면을 도시화하기 위하여 사용되었다.

### 2.2 벡치(Batch) 실험

벡치 실험에 사용된 벤토나이트 시료는 (주)한국슈도케미의 Na-벤토나이트(상품명: GEKO-super)를 사용하였다. 벤토나이트의 물리화학적 특성인 양이온교환능력(CEC), 팽윤성, 비표면적, 스멕타이트 함량 등은 Table 1과 같다(정찬호, 1999). 벤토나이트 분말 시료에 대한 X-선 회절 분석 결과 벤토나이트의 주 구성광물은 스멕타이트이며 그 외 제올라이트, 석영, 장석, 저온형-크리스토바라이트 등이 소량의 불순물로 확인되었다.

Table 1. Physicochemical properties of bentonite (Jeong, 1999)

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Smectite content (%)	Swelling rate (V/V0)	CEC (meq/100g)
Na-bentonite	713	88	6.3	75.8

실험에 필요한 반응 용기로 50 mL 용량의 폴리에틸렌 원심분리관을 준비하였다. 각 용기별로 벤토나이트의 분말시료 0.1g을 준비하였다. 흡착 실험을 위한 중금속은 ICP-AES 분석용 표준시약인  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  용액으로부터 준비되었다. 중금속 흡착에 대한 pH의 영향을 알아보기 위하여 벤토나이트-용액 반응초기의 pH조건을 2.5에서 9.5까지 9 단계로 조절하였다. 반응종료

후 pH의 변화를 측정된 결과 산성조건에서는 거의 큰 차이가 없었으나 알칼리성 조건으로 갈수록 반응초기단계의 pH보다 전반적으로 약간 낮아지는 경향을 보였다.

용액과 점토의 반응비도 흡착결과에 상당한 영향을 미칠 수 있다(Ticknor and Cho, 1990; Cho, et al., 1995). 본 실험에서는 기존의 문헌을 참고로 하여 벤토나이트와 용액의 반응비를 0.1g/25mL로 임의로 설정하였다. 실험은 2주간 자동교반기를 이용하여 진행하였다. 2주일 후 흡착 평형에 충분히 도달한 것으로 가정하고(Park, 1992), 0.45 μm 필터를 이용하여 점토와 용액상을 분리하였다. 분리된 용액은 pH 2 이하가 되게 산처리한 후, 중금속의 농도는 ICP-AES(Shimadzu Model ICPS-1000 III)로 분석하였다. 중금속의 ICP-AES 분석은 기초과학지원연구원에서 이루어 졌다. 흡착 반응 후 잔류된 중금속의 농도는 흡착율(%)로 제시하였다. 흡착율은 다음의 식에 의해 유도되었다:

$$P(\%) = (100 \times Kd)/(Kd + V/Wt),$$

$$Kd(mL/g) = (V/Wt) [(C_0 - C_f)/C_f], \quad (2)$$

여기서, V : 용액의 체적 (mL)  
 Wt : 점토시료의 무게 (g)  
 C<sub>0</sub> : 용액내 중금속의 초기농도(mg/L)  
 C<sub>f</sub> : 반응후 용액내 중금속의 잔류농도 (mg/L)

### 2.3 열역학적 계산

pH 변화와 중탄산의 농도에 따른 중금속 이온들의 화학종 형성과 그로 인한 흡착에 미치는 영향과 고상의 침전물 형성관계 등을 알아보기 위하여 WATEQ4F(Ball and Nordstrom, 1992) 프로그램을 이용하여 중금속의 화학종 분포 및 포화지수를 계산하였다.

## 결과 및 토의

### 3.1 pH의 영향

pH는 자연계에서 금속이온의 흡착에 가장 중요한 요소인데, 반응하는 고상의 표면전위의 변화뿐만 아니라 동일한 흡착자리에서 수소이온과 금속이온간의 경쟁변화에 영향을 준다(Hiermsdijk and Hiemstra, 1993).

Fig. 2는 벤토나이트의 Pb, Cu, Zn, Cd 흡착 제거에 대한 pH의 영향을 보여준다. Fig. 2(a)는 실험조건이 Pb, Cu, Zn, Cd 각각이 독자 용액내에서의 벤토나이트와 반응시 흡착거동을 보여주는 것이고, Fig. 2(b)는 Pb, Cu, Zn, Cd 모두가 하나의 용액에서 벤토나이트에 의한 흡착거동을 보여주는 것이다. Fig. 2(a)에서 pH 상승에 따른 중금속의 흡착거동을 보면 pH 5.5 정도까지는 흡착율이 완만한 증가를 보이다가 pH 6 이상부터 흡착율이 크게 증가한다. Pb와 Cu는 pH 7 이상에서 거의 대부분 흡착 제거된다. 중금속들 사이에 흡착선택성을 보면 Pb>Cu>Zn>Cd의 순서를 보인다. 그러나 Zn와 Cd은 pH 9.5 이상에서 대부분 흡착 제거된다. Fig. 2(b)에서 중금속의 흡착거동은 Fig. 2(a)와는 다소 다른 양상을 보인다. pH 5.5이하까지 매우 낮은 흡착율을 보이다가 pH 6~7부근에서 중금속의 급격한 흡착율 증가를 보인다. pH 9부근에서 Pb, Cu는 대부분 흡착됨을 보여주고 Zn와 Cd은 Pb, Cu보다 다소 낮은 흡착율을 보인다. 그리고 Pb와 Cu가 비슷한 흡착거동을 보이고, Zn와 Cd이 유사한 흡착거동을 보인다. 중금속간 흡착 경쟁력은 Pb≥Cu>Zn≥Cd의 순서를 보인다.

이상에서와 같은 벤토나이트에 의한 중금속의 흡착경쟁과 다양한 pH 변화환경에 따른 흡착경향은 Farrah and Pickering(1977)에 의해 수행된 Polkville 몬모리로나이트(montmorillonite)의 중금속 흡착제거의 특성과 거의 유사한 경향을 보여 준다.

### 3.2 Box-Behnken 방법에 의한 흡착 모델링

박스-베켄의 통계적 방법에 기초하여 중금속 흡착에 영향을 미치는 3가지 변수인 pH, 중금속의 초기농도, 중탄산의 영향을 모델링하였다. 앞에서 설명된 바와 같이 각 변수에 대한 농도범위로

벤토나이트의 중금속 흡착에 대한 통계모델의 적용 및 열역학적 해석

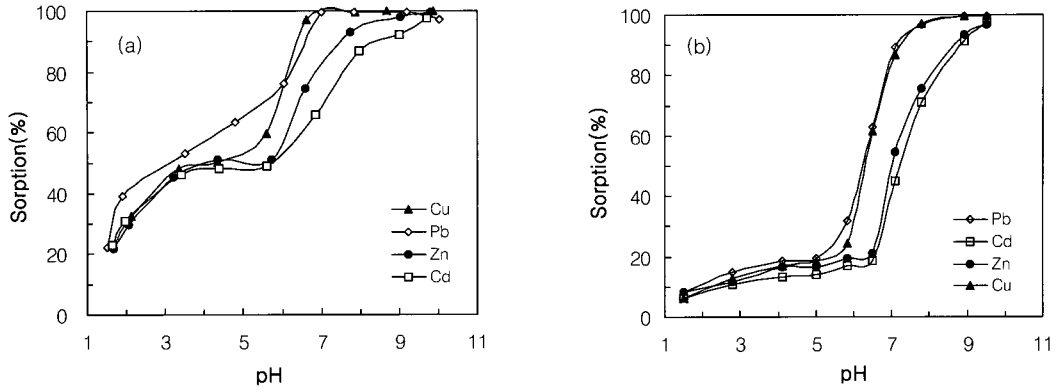


Fig. 2. The pH-dependence on the sorption of heavy metals by bentonite (a) sorption behavior of heavy metals under each different solution, (b) sorption competition of heavy metals in one solution.

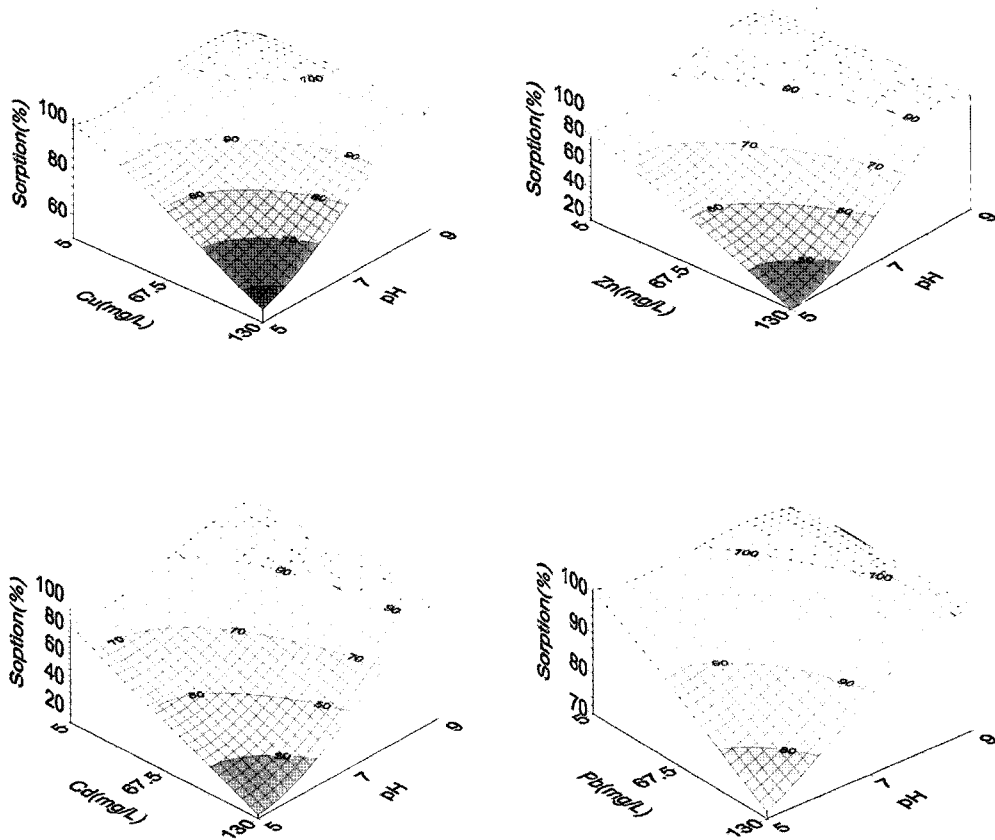


Fig. 3. The diagram shows a relative effect between pH and initial metal concentration on the sorption heavy metals by bentonite. The concentration of bicarbonate is fixed at  $10^{-2}$  M. The sorption modelling was made by surface response analysis.

pH는 4, 7, 9로 설정하였고, 중금속의 농도는 8 mg/L, 40 mg/L, 130 mg/L로 설정하였으며, 중탄산의 농도는  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ M로 설정하였다. 중금속 흡착에 영향을 미치는 각 변수들의 상호관계를 3차원 표면반응 분석을 통하여 모델링하였다.

Fig. 3은  $\text{HCO}_3^-$ 를  $10^{-2}$ M로 고정한 상태에서 pH 5~9 범위와 중금속의 초기 농도 5~130 mg/L의 범위에서 중금속의 흡착 제거율을 보여준다. 중금속의 흡착제거는 초기의 중금속 농도와 pH에 큰 영향을 받는다. pH가 알카리성일수록 초기 중금속의 농도가 낮을수록 중금속의 흡착율은 크게 증가한다. 중금속간 흡착 우선성은  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 의 순서를 보인다.

Fig. 4는 pH를 7에 고정한 후  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도와 중금속의 초기 농도변화에 따른 중금속의 흡착거동을 보여준다. 중금속의 초기농도가 5 mg/L에서 130 mg/L로 증가하여도 Pb의 흡착율은 큰 변화 없이 97% 이상의 높은 흡착율을 보인다. Cu의 경우 Cu의 초기농도 변화에 따라서 약간의 흡착율 변화를 보인다. 그러나 Zn과 Cd은 그들의 초기농도값에 따라서 큰 흡착율의 차이를 보인다. 중탄산의 농도변화는 중금속의 초기농도 보다는 큰 영향을 미치지 않지만 Cu, Zn, Cd의 흡착율에는 영향을 미치며, Pb의 흡착에는 거의 영향을 미치지 않는다.

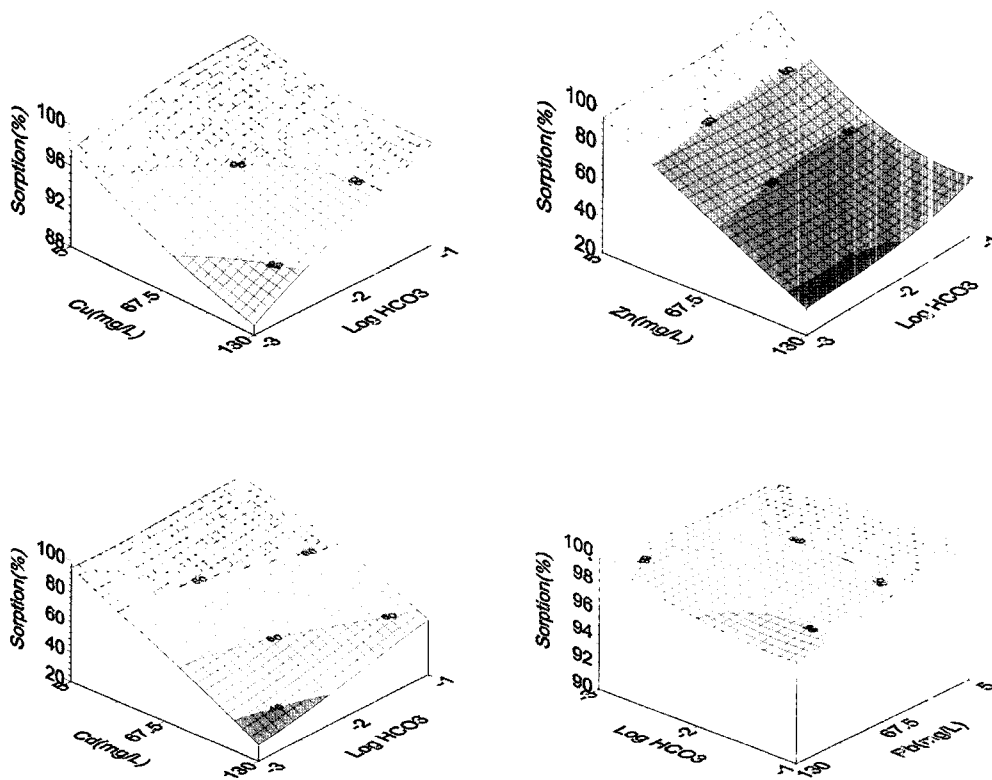


Fig. 4. The diagram shows a relative effect between  $\text{HCO}_3^-$  concentration and initial metal initial concentration on the sorption heavy metals by bentonite. The pH of solution is fixed at 7.

벤토나이트의 중금속 흡착에 대한 통계모델의 적용 및 열역학적 해석

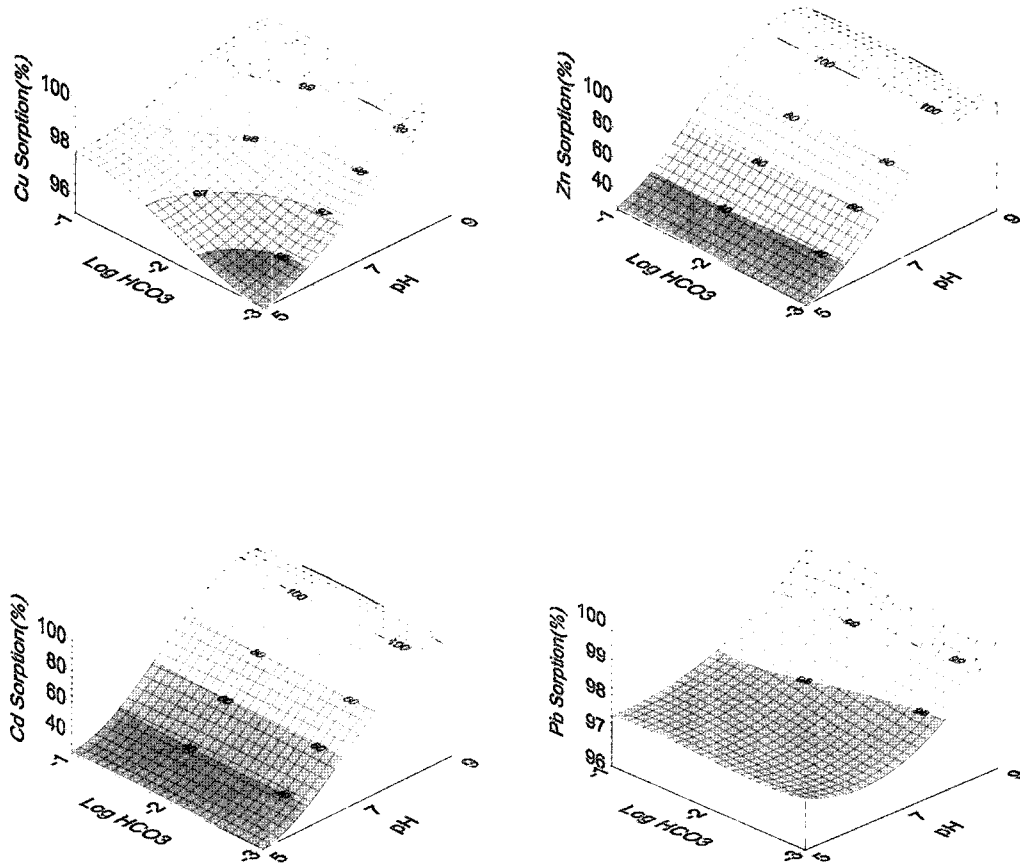


Fig. 5. The diagram shows a relative effect between pH and HCO<sub>3</sub> concentration on the sorption heavy metals by bentonite. The concentration of heavy metals is fixed at 40 mg/L.

Fig. 5는 중금속의 초기농도를 40 mg/L로 고정된 후 HCO<sub>3</sub>의 농도와 pH 변화에 따른 중금속의 흡착거동을 보여준다. Zn, Cd은 중탄산의 농도 변화에는 거의 영향을 받지 않고 pH가 5에서 9까지 증가함에 따라서 흡착율은 크게 증가한다. Cu, Pb은 pH와 중탄산의 농도변화에는 큰 영향을 받지 않고 95%이상의 높은 흡착율을 보인다. 중금속간 흡착경쟁을 보면  $Pb \geq Cu \gg Zn \geq Cd$ 의 순서를 보인다.

3.3 열역학적 해석

흡착(sorption)은 용액으로부터 금속원소를 제거하여 광물과 같은 고상에 금속을 결합시키는 일련의 고상과 용액간의 상호반응이다(Stumm, 1992). 즉, 흡착은 이온 중의 표면흡착, 이온교환, 침전과 같은 모두 메커니즘을 모두 포함하는 총괄적인 의미로 사용된다(Sposito, 1984). 중금속의 흡착거동을 메커니즘별로 구분하면 스멕타이트의 표면에 화학적 결합, 층간에 흡착 또는 이온교환, 그리고 다양한 형태의 고상의 침전 등을 예상할 수 있다. 그러나 실험의 결과에서는 실제적인 흡착 메커니즘을 구분하기가 어렵다. 따라서 pH

변화에 따른 중금속의 화학종 형성과 포화상태를 열역학적 프로그램을 이용하여 계산할 수 있으며, 이를 이용하여 흡착과 침전과 같은 메카니즘을 해석하고자 하였다.

Fig. 6(b)에서 Cu의 화학종 분포 특성을 보면 pH 6이하에서는 Cu와 같은 형태가 우세하다. pH 6~8 범위에서는  $Cu_2(OH)_2^{2+}$ ,  $Cu(OH)$ ,  $Cu(OH)_2$  형태로 분포한다. 구리화합물로 침전될

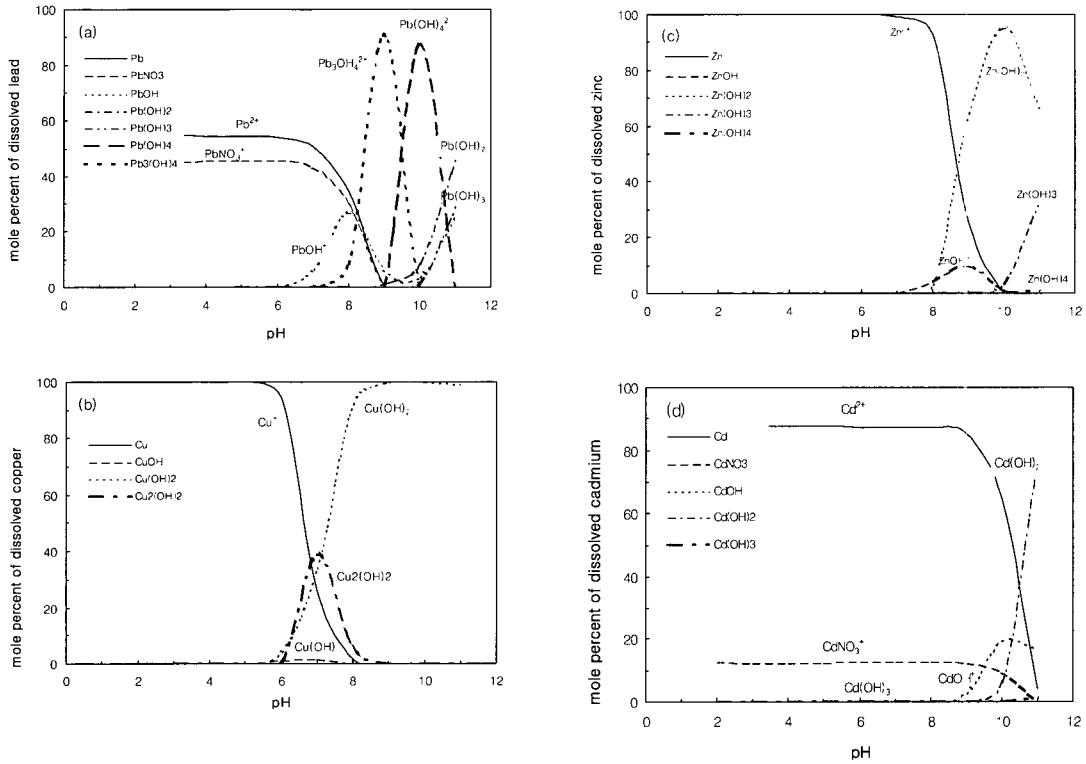


Fig. 6. Species distribution of Pb, Zn, Cu and Cd as a function of pH calculated by the WATEQ4F program.

Fig. 6은 용액의 pH 변화에 따른 Pb, Cu, Zn, Cd의 화학종 분포를 WATEQ4F 프로그램으로 계산하여 도시화하였다. Fig. 6(a)에서 Pb는 pH 조건에 따라서  $Pb^{2+}$ ,  $PbNO_3^-$ ,  $Pb(OH)^+$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_3$ ,  $Pb(OH)_4$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$ 와 같은 다양한 화학종(chemical species)의 분포를 보인다. pH 6 이하에서 납은  $Pb^{2+}$ ,  $PbNO_3^-$ 의 형태로 주로 존재하며 흡착된다. pH 6 이상에서  $Pb(OH)^+$ 와 같은 종이 형성되고 pH 8~11 범위에서는  $Pb(OH)_4^{2+}$ 와  $Pb_3(OH)_4^{2+}$  같은 종들이 주로 분포한다.

납화합물로 침전될 수 있는  $Pb(OH)_2$ 의 형태는 pH 10이상에서 형성된다.

있는  $Cu(OH)_2$  형태가 pH 7이상에서는 주요 화학종이다.

Fig. 6(c)는 Zn의 화학종 분포 특성을 나타낸다. pH 7 이하에서는 아연은  $Zn^{2+}$ 의 형태로 존재한다. pH 8에서부터  $Zn^{2+}$ 의 급격한 감소와 함께  $Zn(OH)^+$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$  등의 화학종이 분포한다. pH 8~10 범위에서 아연은  $Zn(OH)_2$ 의 형태가 주요 화학종이며 화학물로서의 침전될 수 있을 것이다.

Fig. 6(d)에서 Cd의 화학종 분포 특성은 pH 8.5 이하에서는  $Cd^{2+}$ 와  $CdNO_3^+$ 의 형태를 보인다. pH 9이상에서  $Cd^{2+}$ 와 형태는 급격하게 감소하고



$\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$  등이 주요 화학종이다. 이상의 중분포 특성에서 용액내에서  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 와 같은 형태로의 침전의 가능성은 WATEQ4F 프로그램을 이용하여 포화지수 (saturation index)를 계산하여 확인하였다.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 의 포화지수가 pH 7 이상에서 과포화 상태를 보여 침전할 수 있는 환경임을 지시한다. Cu의 침전 가능성은 약 pH 7 이상에서  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 침전 가능성을 보인다. Zn의 경우 pH 8 사이에서부터  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 침전 환경을 보인다. Cd의 경우 pH 9 이상에서  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 가 과포화 상태로 침전의 가능성을 시사한다.

그러나 프로그램으로 예측된 바와 같이  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 과 같은 수산화물이 형성되는 pH 조건이 벵치 실험의 결과와 약간의 차이를 보여준다. 모델예측 결과가 실험결과보다 높은 pH 조건하에서 수산화물이 형성되는 것으로 보아 프로그램내 중금속 중분포에 대한 열역학 자료의 수정이 필요하다.

$\text{HCO}_3^-$ 는 지하수의 주요 음이온 성분으로 중금속과의 complex 형성으로 흡착거동에 상당한 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다(Jeong et al., 1996; Jeong et al., 1998; Jeong, 2001).  $\text{HCO}_3^-$ 는 Pb, Cu, Cd, Zn 모두의 흡착제거에 상당한 영향을 미친다.  $\text{HCO}_3^-$  성분이 중금속의 흡착특성에 미치는 영향을 화학종 형성 및 고상(solid phase)의 침전 관점에서 알아보하고자 WATEQ4F 프로그램의 열역학 자료를 이용하여 계산하였다.

$\text{NaHCO}_3$  용액  $10^{-1}$ 에서  $10^{-4}$  M 농도범위에서 Pb, Zn, Cd, Cu의 중 분포를 WATEQ4F 프로그램으로 확인하였다. Pb의 경우 중탄산 이온의 농도에 따라서  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{PbCO}_3$  등이 우세한 종이 다. Cd는  $\text{Cd}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CdHCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$  등의 중 분포를 보인다. Zn의 경우에는  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$  등의 중 형성을 보인다. Cu는  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuCO}_3$  등의 중 분포를 보인다. 중금속은  $10^{-1}$  M 농도에서는  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ 와 같은 음이온 형태의 탄산염화합물의 형성이 우세한 중 분포를 보이는 특성을 보인다. 중금속의 중분포 특성은 Fig. 7에서 보여준다.  $\text{PbCO}_3$ (cerrusite)는  $10^{-4}$ M에서 가장 우세한 중분포를 보인다.  $\text{CdCO}_3$ (otavite),

$\text{ZnCO}_3$ (smithsonite) 및  $\text{CuCO}_3$ 는 매우 낮은 중 분포를 보인다. Zn, Cu는 탄산과의 복합체보다는  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 와 같은 종이 우세한 특성을 보인다. 따라서 Pb, Zn, Cd, Cu은 중탄산  $10^{-1}$ M 농도에서 대부분이 음이온 형태를 보이기 때문에 중금속 흡착에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 보인다. Pb가 가장 높은 흡착 선택성을 보이는 것은  $\text{PbCO}_3$ 와 같은 화학종이 다른 중금속보다 우세한 분포를 보이기 때문이다.

벤토나이트에 의한 중금속 흡착에 대한 pH의 영향은 스멕타이트 표면기의 탈수소화 반응에 의한 흡착자리수의 증가와 수산기 화합물로의 침전

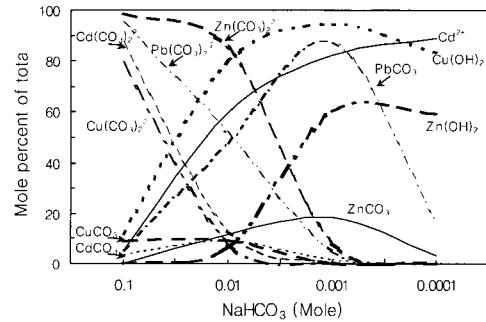


Fig. 7. Species distribution of Pb, Zn, Cu and Cd according to the concentration variation of carbonate calculated by the WATEQ4F program.

물 형성으로 해석할 수 있다. 일반적으로 pH의 증가는 광물표면의 음전하를 증가시킨다. 즉, 표면 전하의 탈수소화반응( $\equiv\text{SOH} \rightarrow \equiv\text{SO} + \text{H}^+$ )을 통하여 광물표면의 음전하(negative charge)를 증가시켜 중금속 화학종의 흡착 반응을 증진시킨다. 스멕타이트는 모서리의 전하보다는 층간(interlayer) 영구전하(permanent charge)에 의한 이온 흡착선택성이 높은 광물이지만, 비표면적이 큰 광물이므로 pH의 변화에 의한 모서리 자리(edge site)의 전하변화가 중금속의 흡착제거에 영향을 미칠 수 있다(Grim, 1976). 또한 프로그램에 의해 예측된 바와 같이 pH의 변화는 중금속의 다양한 화학종의 형성과 고상의 침전물을 형성금속의 흡착제거에 중요한 메커니즘으로 해석된다.

## 결 론

벤토나이트의 중금속 흡착에 대한 수리화학적 요소의 영향을 상호 비교하고 도시화하기 위하여 박스-벤켄(Box-Benken)의 통계적 방법에 의한 표면반응분석을 통하여 모델링을 실시한 결과 중금속의 흡착에 중금속의 초기농도와 pH가 큰 영향을 미치고 중탄산은 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 밝혀졌다. 중금속간의 흡착경쟁은  $Pb > Cu > Zn > Cd$ 의 순서를 보인다. 실험조건의 용액에 대한 열역학 분석결과 중금속의 수산화 화합물과 탄산복합체의 형성에 의한 침전이 pH 7이상과 중탄산의 농도  $10^{-1}M$  이상에서 중금속 흡착제거에 중요한 요소임이 밝혀졌다. 그러나 pH 7이하의 조건에서는 벤토나이트의 표면전하의 증가에 의한 흡착력 증가가 중금속 흡착제거에 영향을 미치는 요소로 보인다.

열역학 프로그램에 의한 증분포 모델링 결과와 흡착실험결과를 비교하면 수산화 화합물의 생성 조건이 다소 상이함을 보인다. 모델링 결과가 실험결과보다 높은 조건의 pH에서 수산화 화합물의 형성을 보인다. 궁극적으로 프로그램의 열역학 자료의 수정을 통하여 향후 실험의 결과를 뒷받침할 수 있도록 해야 할 것이다. 본 연구에서 적용된 박스-벤켄(Box-Benken)의 통계적 방법은 실험의 한계성인 다양한 조건하에서의 흡착특성을 3차원적으로 제시할 수 있는 좋은 도구로 활용될 수 있을 것이다.

## 사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 과제번호 (R01-2000-00054)의 지원으로 수행되었음을 밝힌다. 연구비 지원에 감사한다.

## 참 고 문 헌

정찬호, 1999, 방사성폐기물 처분장 공학방벽재료로서의 국산 벤토나이트 및 제올라이트에 대한 물리화학적 특성 평가, 지질공학회지, 제9권 1호, p. 89-100.

- Ball, J. W. and Nordstrom, D. K., 1992, User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of minor, tracer and redox elements in natural waters. U. S., Geol. Surv., Open File Rep. 91-183, 189.
- Box, G. E. P. and Behnken, D. W., 1960, Some New Three-level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, v. 2, p.455.
- Brigatti, M. F., Campana, L. and Medici, L. and Poppi, L., 1996, The influence of layer charges on  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  sorption by smectites, *Clay Minerals*, v. 31, p. 477-483.
- Cho, Y., Hahn, P. and Park, S., 1995, Studies on the sorption characteristics of  $^{137}Cs$  onto granite and tuff, *J. of the Korean Nuclear Society*, v. 27, p. 25-32.
- Dzombak, D. A. and Hudson, J. M., 1995, Ion exchange : The contributions of diffuse layer sorption and surface complexation. In *Aquatic chemistry : interfacial and interspecies processes*. Huang, C. P., O-Melia, C. R. , Morgan, J. J.(eds) ACS series v. 244, p. 59-94.
- Farrah, H. and Pickering, W. F., 1977, Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels, *Water, Air and Soil Poll.*, v. 8, p. 189-197.
- Grim, R. E., 1976, *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Book Company, p. 79-195.
- Harsh, J. B. and Doner, H. E., 1984, Specific adsorption of copper on an hydroxy-aluminum montmorillonite complex, *Soil Sc. Soc. Am. J.* v. 48, p. 1034-1039.
- Hayes, K. F. and Leckie, J. O., 1987, Modeling ionic strength effect on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *J. Colloid and Interface Sci.*, v. 115, p. 564-572.

- Jeong, C. H., 2001, Mineralogical and hydrochemical effects on the adsorption removal of cesium-137 and strontium-90 by kaolinite, *J. of Environmental Science and Health-Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, A36, p. 1089-1099.
- Jeong, C. H., Cho, Y. H. and Hahn, P. S., 1998, Influence of ionic strength, pH, and complex-forming anions on the adsorption of cesium-137 and strontium-90 by kaolinite, *Econ. Environ. Geol.*, v. 31, p. 11-20.
- Jeong, C. H., Kim, C. S., Kim, S. J. and Park, S. W., 1996, Affinity of radioactive cesium and strontium for illite and smectite clay in the presence of groundwater ions, *J. of Environmental Science and Health, Part A*, v. 31, p. 2173-2192.
- Park, C. K., 1992, Study on sorption and diffusion of radioactive cobalt, strontium and cesium in rocks, Ph.D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 115p.
- Riemsdijk, W. H. and Hiemstra, T., 1993, Adsorption to heterogeneous surfaces. In *Metals in Groundwater*. Allen, H. E., Perdue, E. M. and Brown, D. S. (eds). Lewis Publishers, p. 1-36.
- Rytwo, G., Nir, S. and Margulies, L., 1995, Interaction of monovalent organic cations with montmorillonite: Adsorption studies and model calculations, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 59, p. 554-564.
- SAS, 1996. SAS Users guide (Version 6.12), SAS Instiuent Inc.
- Schulthess, C. P. and Huang, C. P., 1990, Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil. Sci. Soc. Am. Jour.* v. 54, p. 679-688.
- Spark, K. M., Wells J. D. and Johnson, B. B., 1995, Characterization trace metal adsorption on Kaolinite. *Eur. Jour Soil. Sci.* v. 46, p. 633-640.
- Sposito, G., 1984, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 325p.
- Stumm, W., 1992, *Chemistry of the solid-water interface ; Processes at the mineral-water and particle-water interface*. 428p.
- Ticknor, K. V. and Cho, Y. H. 1990, Interaction of iodide and iodate with granitic fracture-filling minerals, *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Article*, v. 140, p. 75-90.
- Tiller, K. G., Gerth, J. and Brummer, G., 1984, the sorption of Cd, Zn, and Ni by soil clay fractions: procedures for partition of bound forms and their interpretation, *Geoderma*, v. 34, p. 1-16.
- Undabeytia, T., Morillo, E. and Maqueda, C., 1996, Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide, *Clay minerals*, v. 31, p. 485-490.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., Schmidt, R. L., and Ainsworth, C. C., 1998, Chromate adsorption by kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, v. 36, p. 317-326.

---

정찬호

대전대학교 공과대학 지질공학과  
300-716, 대전시 동구 용운동 96-3  
Tel : 042-280-2573 Fax : 042-280-2570  
E-mail : chjeong@dragon.taejon.ac.kr