

## 점토의 중금속 흡착에 대한 통계모델링

정찬호<sup>\*1)</sup> · 김수진<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>대전대학교 지구시스템공학과, <sup>2)</sup>서울대학교 지구환경과학부

### Statistical Modeling on the Sorption of Heavy Metals by Clay Minerals

Chan-Ho Jeong<sup>\*1)</sup> · Soo Jin Kim<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>The University of Daejeon, Dept. of Engineering Geology,

<sup>2)</sup>Seoul National University, Dept. of Earth & Environmental Sciences

#### 요 약

케오리나이트, 일라이트, 녹리석의 중금속(Pb, Cu, Zn, Cd) 흡착에 다양한 실험적 변수의 영향을 박스-벤켄(Box-Benken)모델을 이용한 통계 모델링을 실시하였다. 중금속 흡착에 미치는 변수로 pH, 중금속의 초기농도, HCO<sub>3</sub> (혹은 K)농도를 변수로 하고, 각 실험변수의 농도를 3차원으로 설정하여 모델에 근거한 벡치실험과 3차원 통계모델링을 실시하였다. 아울러 일라이트에 한하여 pH 변화에 따른 중금속의 흡착특성을 알아보았다. 통계적 해를 얻기 위하여 SAS 프로그램을 이용하여 표면반응 분석을 통하여 실시하였다. 중금속의 흡착에 영향을 미치는 가장 큰 변수는 pH이며, 그 다음 중금속의 초기 농도와 중탄산(혹은 K성분)의 농도가 실험적 조건에 따라서 서로 다른 영향력을 보인다. 점토광물에 따른 중금속 흡착능력의 차이는 크지 않지만 일라이트의 경우 중금속의 초기농도에 따라서 흡착율에 상당한 차이를 보인다. 일라이트의 중금속 흡착에 K 성분이 흡착경쟁에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 중금속간의 흡착경쟁은 Cu>Pb>>Zn>Cd의 순서를 보인다. 중금속 흡착에 점토광물의 광물학적 영향보다는 수용액의 화학적 조건이 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 통계모델에 근거한 흡착모델링은 흡착결과를 3차원으로 효과적으로 표현할 수 있으며, 실험적 노력을 경감할 수 있는 효과적인 방법으로 판단된다.

**주요어:** 흡착모델링, 박스-벤켄, 벡치실험, 통계적 해, 표면반응분석, 흡착경쟁

**ABSTRACT:** The statistical modeling was introduced to satisfy various experimental conditions on the sorption of heavy metals (Pb, Cu, Cd, and Zn) by clay minerals, i.e. kaolinite, illite and chlorite. The Box-Behnken model designed statistically was applied to determine a relative impact among three variables such as pH, HCO<sub>3</sub>(or K) concentration and initial concentration of heavy metals. The SAS program was used to obtain the statistical solution by surface response analysis.

\* Corresponding author: chjeong@dju.ac.kr

The results of a statistical sorption modelling indicated that pH is a strong impact of the variables influencing the sorption of heavy metals. A relative effect between an initial concentration of heavy metals and bicarbonate(or K) concentration is dependent on solution condition. The sorption edge of heavy metals as function of pH shows sigmoidal curve, and a great increase in the range of pH 6~8. The sorption sequence among heavy metals is Cu>Pb>>Zn>Cd. The solution chemistry exerts greater influence on the sorption of heavy metals rather than the crystal chemistry of clay minerals. The potassium exerts some effect into a sorption competition with heavy metals. The research suggests that the statistical modeling is an effective method to demonstrate sorption results in three dimension and to reduce the effort of batch sorption experiment.

**Key words:** sorption, Box-Behnken, batch test, surface response analysis, statistical solution, sorption sequence

## 서 론

자연환경에 존재하는 점토광물은 바다, 하천, 토양, 지하수계 등의 다양한 시스템에서 수용액으로부터 중금속을 효과적으로 제거하는 능력을 가지고 있다. 점토광물은 비표면적이 크고 화학적으로 양이온 교환능력이 뛰어나서 중금속을 포함한 유해원소의 흡착처리에 많이 활용되고 있다.

점토광물과 중금속 반응관계에서 수용액의 다양한 화학적 조건이 흡착반응에 큰 영향을 미치게 된다. 특히 수용액의 pH, 중금속의 농도, 배경용액의 이온강도와 관련된 흡착특성에 대한 연구가 진행되어 왔다(Harsh and Doner, 1984; Tiller et al., 1984; Hays and Leckie, 1987; Zachara et al., 1988; Schulthess and Huang, 1990; Rytwo et al., 1995; Dzombak and Hudson, 1995; Spark et al., 1995; Undabeytia et al., 1996; Brigatti et al., 1996).

그러나, 그 동안의 연구는 이와 같은 변수들 각각에 대한 실험을 수행하였을 뿐 각 변수들의 상호 영향을 동시에 비교하거나 각 변수들의 민감도에 대한 평가는 실험상의 어려움으로 이루어지지 않았다. 예를 들어 점토의 중금속 흡착에 대한 pH, 이온강도, 복합체 형성 음이온과 같은 변수들이 동시에 작용할 때 상호간의 영향력을 제시할 수 있는 뚜렷한 실험방법은 거의 소개되지 못하였다.

연구에서는 이와 같은 실험상의 문제를 극복하

기 위하여 통계적인 방법을 실험에 적용시켜 보았다. 중금속 흡착에 영향을 미치는 수용액의 화학적 요소로 pH, HCO<sub>3</sub>(혹은 K)의 농도, 중금속의 초기농도로 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. 그리고 토양내 가장 흔한 점토광물중 캐오리나이트, 일라이트, 녹리석을 선택하여 점토광물에 따른 중금속의 흡착특성을 상호 비교하였다. 사용된 중금속은 Pb, Cu, Cd, Zn의 4종이다. 아울러 일라이트에 한하여 pH 변화에 따른 중금속의 흡착거동을 알아 보았다.

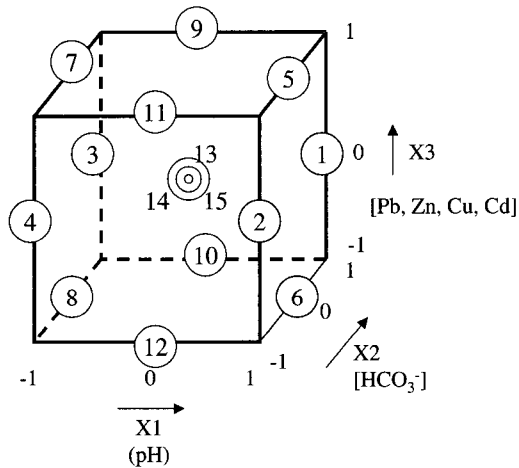
## 연구방법

### 박스-벤켄(Box-Behnken) 모델

박스-벤켄 모델은 흡착에 영향을 미치는 두 가지 혹은 그 이상의 요소들의 영향을 보여 주기 위하여 효율적으로 사용된 바 있다(정찬호와 김수진, 2002). 본 연구에서는 중금속 흡착에 대한 pH, HCO<sub>3</sub>(혹은 K), 중금속의 초기농도 등 3가지 변수들의 상대적인 영향을 결정하기 위하여 박스-벤켄 모델이 도입되었다. 3개 변수중 HCO<sub>3</sub>은 중금속과 복합체(complex)를 형성하여 흡착에 큰 영향을 미칠 수 있으며 (정찬호와 김수진, 2002), K 성분은 일라이트의 층간 양이온이 K 이온이며

점토의 중금속 흡착에 대한 통계모델링

지하수내 주요양이온중 가장 이온반경이 큰 이온으로 중금속과의 흡착경쟁관계를 알아보기 위하여 실험대상 이온으로 선정하였다. 박스-벤켄 모델의 실험적 고안은 3가지 변수 와 3차원으로 구성된다(Fig. 1). 본 연구에서 3가지 독립된 변수  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ 는 각각 pH,  $HCO_3$ (or K), 중금속의 농도이다. 3차원(-1, 0, 1)은 pH의 경우 5, 7, 9 이고,  $HCO_3$ (혹은 K)의 농도는  $10^{-1}M$ ,  $10^{-2}M$ ,  $10^{-3}M$  농도이며, 중금속은 10 mg/L, 50 mg/L, 180 mg/L의 농도를 각각의 차원으로 결정하였다.



**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( $X_1$ ), K or  $HCO_3$ ( $X_2$ ) and heavy metals( $X_3$ ). Three levels (-1, 0, 1) include the concentration of the variables; pH 5, 7 and 9;  $HCO_3$ (or K)  $10^{-1}M$ ,  $10^{-2}M$ , and  $10^{-3}M$ ; heavy metals about 12 mg/L, 50 mg/L and 180 mg/L. The numbers in the box are data points needed to cover any effect of all variables on the adsorption.

이 모델에 의하면 흡착에 대한 각 변수들의 영향을 파악하기 위하여 15개 실험수가 요구된다. 고안된 정육면체 모델에서 각 능선의 중앙점 12 지점과 가운데 3점이다. 벡치 실험을 위하여 15개 지점에 해당되는 혼합용액을 준비하였다. 박스-벤켄의 실험디자인과 통계분석은 독립변수들의 전체영역에서 흡착 값을 예측할 수 있는 다음의 식을 제공한다:

$$\begin{aligned} \text{Log [Kd]} = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 \\ & + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + \\ & b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \end{aligned} \quad (1)$$

실험 자료는 상기식의 b 값을 유도하기 위하여 사용된다. b값은 실험디자인의 반응표면내 혹은 표면상에 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 R2 값이 0.9~0.95 범위를 보이고 P값은 0.05이내임을 보여 주어 신뢰도가 높은 것으로 확인되었다. 결정된 b값은 중금속의 흡착특성에 대한 반응표면을 도시화하기 위하여 사용되었다.

벡치(Batch) 실험

벡치실험은 박스-벤켄의 방법에 기초한 실험과 pH를 변수로 한 실험으로 나누어 실시되었다. 벡치 실험에 사용된 점토시료는 미국 미조리-콜롬비아 대학의 점토 저장고에서 구입한 연구용 캐오리나이트(kaolinite), 일라이트(illite), 녹리석(chlorite) 시료이다. 그러나 pH 변화에 따른 실험은 일라이트에 한하여 실시되었다.

점토시료에 첨부된 자료에 의하면 녹리석은 캘리포니아산 리피도라이트(Ripidolite)이며, 캐오리나이트는 결정도가 좋은 조오지아산이며, 일라이트는 캠브리아기의 세일층에서 얻어진 시료이다. 점토의 분말 시료에 대한 X-선 회절 분석을 통하여 광물조성을 확인하였다. 캐오리나이트와 리피도라이트는 거의 순수한 단일성분을 보이고, 일라이트는 소량의 석영, 장석을 불순물을 수반한다.

실험에 필요한 반응 용기로 50 mL 용량의 폴리 에틸렌 원심분리관을 준비하였다. 각 용기별로 점토 분말시료 0.1g을 준비하였다. 흡착 실험을 위한 중금속은 ICP-AES 분석용 표준시약인  $PbCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$  용액으로부터 준비되었다. 용액과 점토의 반응비도 흡착결과에 상당한 영향을

미칠 수 있다(Ticknor and Cho, 1990; Cho, et al., 1995). 본 실험에서는 기존의 문헌을 참고로 하여 점토와 용액의 반응비를 0.1g/25mL로 임의로 설정하였다.

pH 변화에 따른 중금속 흡착특성을 알아보기 위한 벡치실험은 pH 4에서 11까지 8단계로 용액의 pH를 조절하여 흡착 실험을 실시하였다. pH의 조절은 NaOH, HCl 용액으로 조절하였고, pH 조건은 점토-용액 반응 약 30분 후 pH 조건을 기준으로 하였고, 최종 흡착율은 반응후의 pH를 기준으로 하였다.

실험은 2주간 자동 교반기를 이용하여 진행하였다. 2주일 후 흡착 평형에 충분히 도달한 것으로 가정하고(Park, 1992), 0.45  $\mu$ m 필터를 이용하여 점토와 용액상을 분리하였다. 분리된 용액은 pH 2 이하가 되게 산처리한 후, 중금속의 농도를 유도결합쌍프라즈마-원자방출분광분석기(Shimadzu 모델 ICPS-1000, ICP-AES)로 분석하였다. 분석은 기초과학지원연구원에서 이루어 졌다.

흡착 반응 후 잔류된 중금속의 농도는 흡착율(%)로 제시하였다. 흡착 제거율은 다음의 식에 의해 유도되었다:

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

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

여기서, V : 용액의 체적 (mL)

Wt : 점토시료의 무게 (g)

C<sub>0</sub> : 중금속의 초기농도(mg/L)

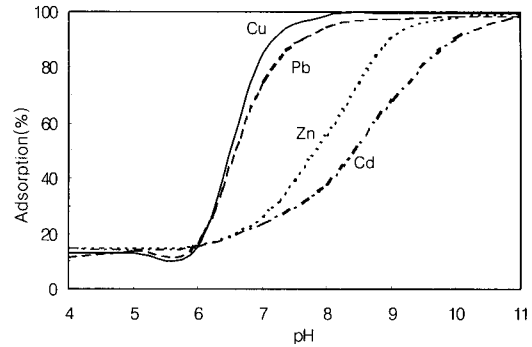
C<sub>f</sub> : 반응후 중금속의 농도(mg/L)

## 결과 및 토의

### pH의 영향

일라이트의 중금속 흡착에 대한 pH의 영향은 Fig. 2에서 보여준다. pH는 금속이온 흡착에 가장 큰 영향 미치는 변수이므로 그 동안 흡착연구 분야에서 가장 많은 관심의 대상이 되어 왔다(Benjamin and Leckie, 1981; 1982 Hayes, 1987; Young and MacDonald, 1998; Smith et al., 1998;

정찬호와 김수진, 2002).



**Fig. 2.** The pH-dependence of the sorption of heavy metals by illite. The sorption edge of heavy metals shows a sigmoid curve of a distinct step and sorption competition (Cu>Pb>Zn>Cd) among heavy metals.

중금속 흡착특성을 보면 pH 6이하에서는 20% 미만의 낮은 흡착율을 보이다가 Cu, Pb는 pH 6에서 7 사이에 급격한 증가를 보여 pH 8부근에서 Cu는 99% 이상 대부분 흡착되고, Pb는 약 95% 정도 높은 흡착율을 보인다. Zn는 pH 7-9 범위에서 큰 증가율을 보인다. Cd는 pH 증가에 따라서 전반적으로 완만한 흡착 율의 증가를 보이다가 pH 8-10 범위에서 높은 증가율을 보인다. 중금속의 흡착율 50%에서의 pH를 보면 Cu, Pb, Zn, Cd의 순서로 높아지는 특성을 뚜렷하게 보여준다.

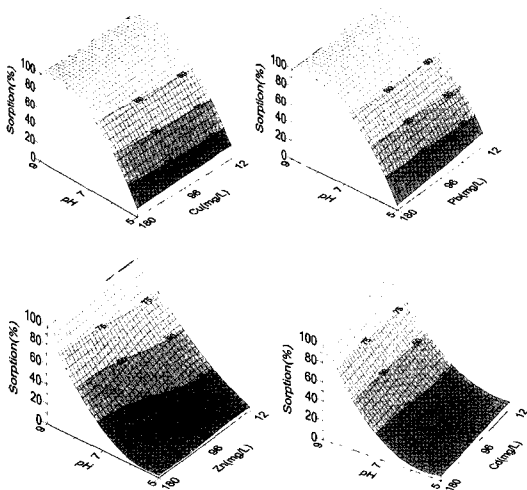
이와 같은 흡착거동과 중금속간의 선택성은 기존문헌에서 보고된 결과와 거의 유사함을 보여준다(Kinniburgh et al., 1975; Farrah and Pickering, 1977; McKenzie, 1980; Kerndorf and Schnitzer, 1980; Benjamin and Leckie, 1981b; Hayes and Leckie, 1987 Young and MacDonald, 1998; Smith et al., 1998; 정찬호와 김수진, 2002).

이와 같은 중금속 흡착에 대한 pH의 영향은 앞에서 인용된 많은 연구자에 의해 보고된 바와 같이 중금속들의 종(species)의 형성 과 결합에너지(binding energy)의 차이에 기인하는 것으로 해석된다. 특히 정찬호와 김수진(2002)는 용액의 pH 변화에 따른 중금속의 종 분포 특성을 열역학 프로그램인 WATEQ4F(Ball and Nordstrom, 1992)

를 이용하여 모델링하고,  $M(OH)$ ,  $M(OH)_2$ 와 같은 침전형 중의 형성이 흡착율에 큰 영향을 미치는 것으로 해석하였다.

고령토의 중금속 흡착

박스-벤켄의 통계적 방법에 기초하여 중금속 흡착에 영향을 미치는 3가지 변수인 pH, 중금속의 초기농도,  $HCO_3^-$ 의 영향을 모델링하였다. 앞에서 설명된 바와 같이 각 변수에 대한 농도범위로 pH는 5, 7, 9로 설정하였고, 중금속의 농도는 12 mg/L, 50 mg/L, 180 mg/L로 설정하였으며,  $HCO_3^-$ 의 농도는  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}M$ 로 설정하였다. 중금속 흡착에 영향을 미치는 각 변수들의 상호관계를 3차원 표면반응 분석을 통하여 모델링하였다.

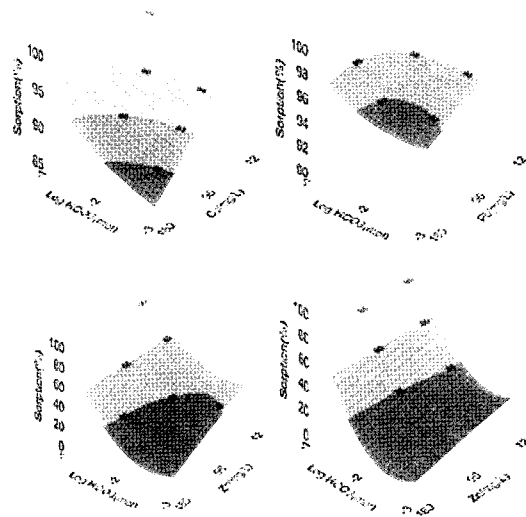


**Fig. 3.** The sorption diagram was made by statistical modelling, The diagram shows a relative effect between pH and initial metal concentration on the sorption of heavy metals by kaolinite. The concentration of bicarbonate is fixed at  $10^{-2}M$ .

Fig. 3, 4, 5는 캐오리나이트의 중금속 흡착에 대한 통계모델링 결과이다. Fig. 3은  $HCO_3^-$ 를  $10^{-2}M$ 로 고정한 상태에서 pH 5~9 범위와 중금속의 초기 농도 12~180 mg/L의 범위에서 중금속의 흡착 제거율을 보여준다. 중금속의 흡착제거는 중

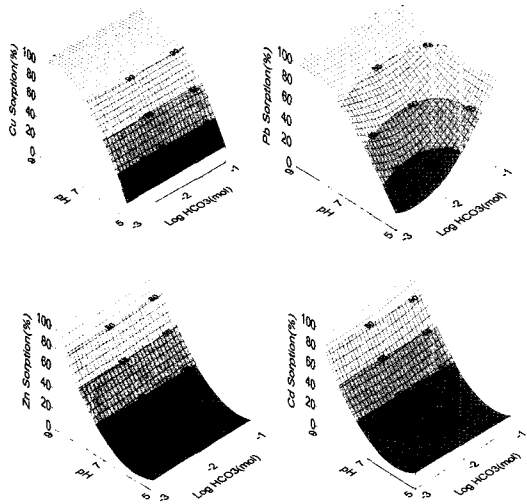
금속의 초기농도보다는 pH에 의한 영향이 더 크다. Cu와 Pb의 흡착율은 pH 7부근에서 큰 증가를 보이지만, Zn와 Cd의 경우 pH증가에 따라서 완만한 흡착율 증가를 보인다.

Fig. 4는 pH를 7에 고정한 후  $HCO_3^-$ 의 농도와 중금속의 초기 농도변화에 따른 중금속의 흡착거동을 보여준다. 중금속의 초기농도에 큰 관계 없이 Pb의 모든 조건에서 흡착율은 97% 이상의 높은 흡착율을 보인다. 그러나 Cu, Zn, Cd은 그들의 초기 농도 값에 따라서 흡착율의 차이를 보인다. 중탄산의 농도변화는 Zn와 Cd의 흡착율에 큰 영향을 미친다.



**Fig. 4.** The diagram shows a relative effect between carbonate concentration and initial metal initial concentration on the sorption heavy metals by kaolinite. The pH of solution is fixed at 7.

Fig. 5는 중금속의 초기농도를 50 mg/L로 고정한 후  $HCO_3^-$ 의 농도와 pH 변화에 따른 중금속의 흡착거동을 보여준다. Zn, Cd은 중탄산의 농도변화에는 큰 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.



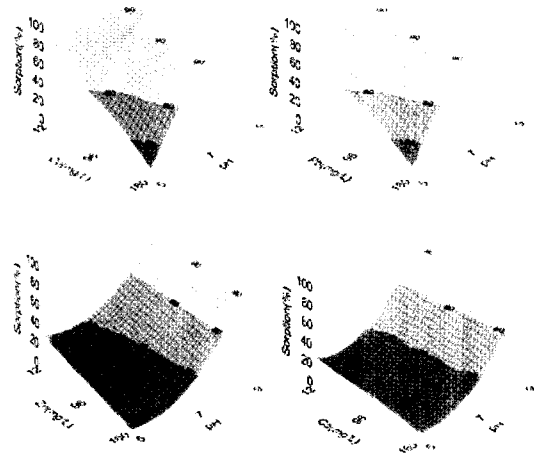
**Fig. 5.** The diagram shows a relative effect between pH and carbonate concentration on the sorption heavy metals by kaolinite. The concentration of heavy metals is fixed at 50 mg/L.

일라이트의 중금속 흡착

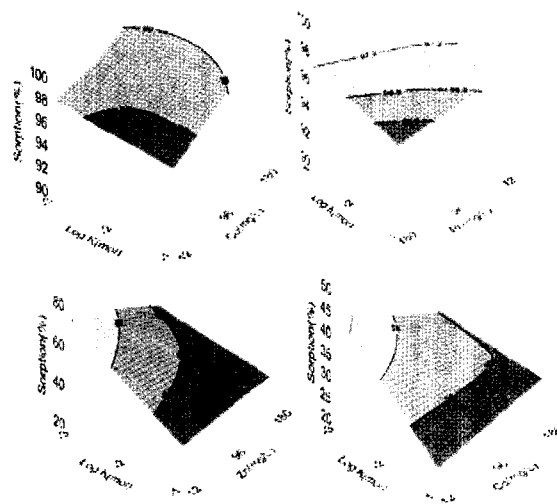
Fig. 6, 7, 8은 일라이트의 중금속 흡착에 대한 통계모델링 결과이다. Fig. 6은 K를  $10^{-2}M$ 로 고정 한 상태에서 pH와 중금속의 초기 농도 변화에 따른 중금속의 흡착 제거율을 보여준다. 중금속의 흡착은 Cu, Pb의 경우 중금속의 초기농도와 pH에 상당한 영향을 받는다. pH 5와 중금속의 농도 180 mg/L에서는 11% 정도의 낮은 흡착율을 보이다가 중금속의 농도만을 12 mg/L로 감소시킨 후 중금속 흡착율은 84~88% 정도로 크게 증가한다. 그리고 중금속 초기농도를 180 mg/L에 고정시키고 pH를 9로 증가 시켜도 흡착율은 93~98%의 범위로 크게 증가한다. 그러나 Zn와 Cd의 경우에는 다른 흡착 양상을 보인다. pH 5에서 중금속의 초기농도만을 180 mg/L에서 12 mg/L로 감소시키면 흡착율은 8.3~11.1%에서 29.5~32.5% 정도의 비교적 낮은 증가를 보인다. 그러나 pH의 증가는 Cd과 Zn의 흡착율을 크게 증가시킨다.

Fig. 7은 pH를 7에 고정한 후 K의 농도와 중금속의 초기 농도변화에 따른 중금속의 흡착거동을 보여준다. Cu, Pb의 경우에는 K과 중금속의 초기 농도의 영향은 거의 미약한 편으로 대부분의 조

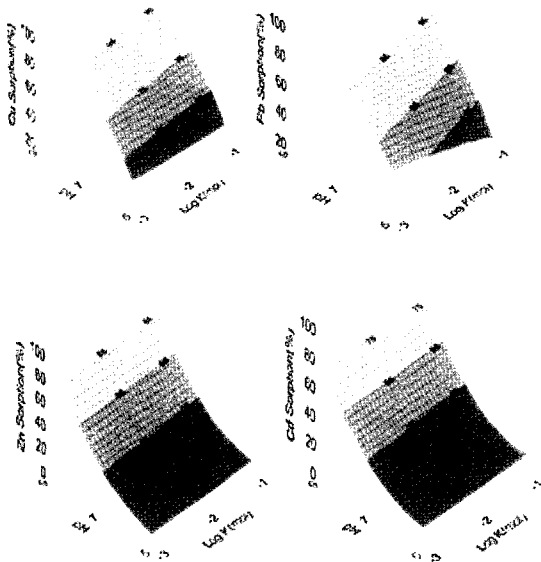
건에서 96%이상의 높은 흡착율을 보인다. 이는 중금속의 초기농도나 K의 영향보다는 pH 조건에 거의 지배됨을 의미한다. 그러나 Zn와 Cd의 흡착율의 경우에는 중금속의 초기농도 변화에 따라서



**Fig. 6.** The diagram shows a relative effect between pH and initial metal concentration on the sorption heavy metals by illite. The concentration of K is fixed at  $10^{-2}M$ .



**Fig. 7.** The diagram shows a relative effect between K concentration and initial metal concentration on the sorption heavy metals by illite. The pH of solution is fixed at 7.



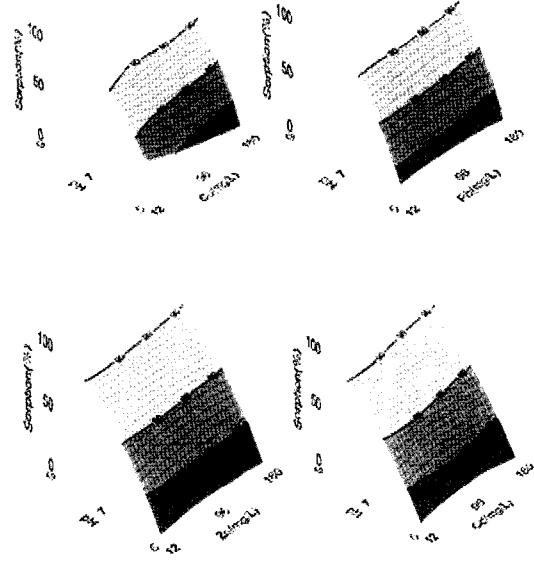
**Fig. 8.** The diagram shows a relative effect between pH and K concentration on the sorption heavy metals by illite. The concentration of heavy metals is fixed at 50 mg/L.

15~30%의 흡착증가율을 보인다. K의 농도변화에는 약간의 흡착을 변화를 보인다.

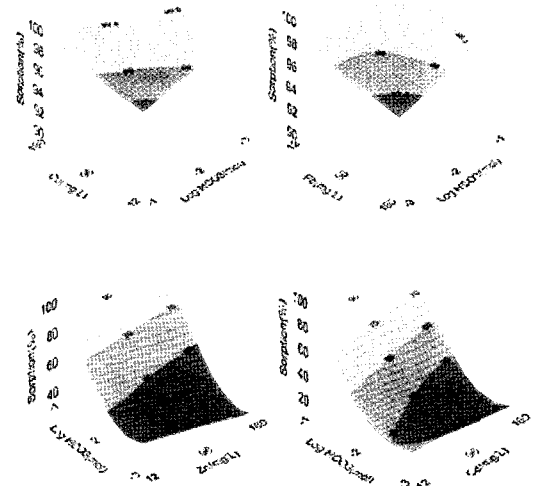
Fig. 8은 중금속의 초기농도를 50 mg/L로 고정 한 후 K의 농도와 pH 변화에 따른 중금속의 흡착거동을 보여준다. Cu와 Pb는 pH의 변화에는 큰 영향을 받으며, K의 농도는  $10^{-1}M$ 에서  $10^{-3}M$ 으로 감소함에 따라서 흡착율은 27~36.6%에서 36.6~52.4%까지 감소함을 보인다. Zn, Cd의 경우에는 K의 농도변화에는 거의 영향을 받지 않고 pH가 5에서 9까지 증가함에 따라서 크게 증가함을 보인다.

녹니석의 중금속 흡착

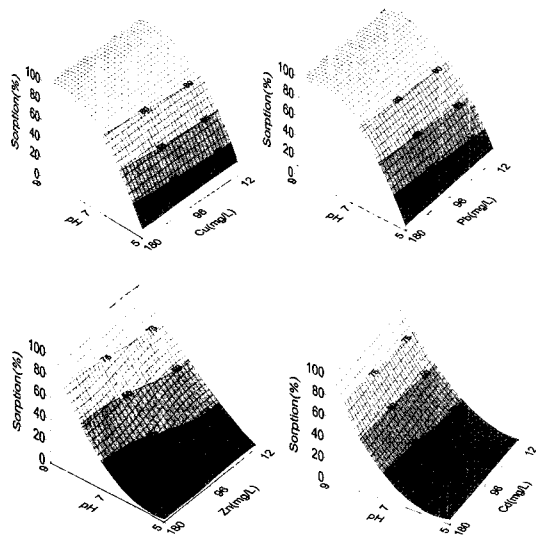
Fig. 9, 10, 11은 녹니석의 중금속 흡착에 대한 통계모델링 결과이다. Fig. 9는  $HCO_3^-$ 를 10-2M로 고정 한 상태에서 pH 5~9 범위와 중금속의 초기 농도 12~180 mg/L의 범위에서 중금속의 흡착 특성을 보여준다. 중금속 흡착율은 초기의 중금속 농도보다는 pH 변화에 큰 영향을 받는다. pH 5에서 중금속의 농도 180 mg/L에서 5.3~10.6%이 흡



**Fig. 9.** The diagram shows a relative effect between pH and initial metal concentration on the sorption heavy metals by chlorite. The concentration of bicarbonate is fixed at  $10^{-2}M$ .



**Fig. 10.** The diagram shows a relative effect between carbonate concentration and initial metal initial concentration on the sorption heavy metals by chlorite. The pH of solution is fixed at 7.



**Fig. 11.** The diagram shows a relative effect between pH and carbonate concentration on the sorption heavy metals by chlorite. The concentration of heavy metals is fixed at 50 mg/L.

착물에서 pH만을 9까지 증가시키면 흡착율은 98% 이상의 높은 흡착율을 보인다. 중금속의 초기농도 감소에 따라 Cu만이 흡착율에서 비교적 큰 증가를 보일뿐 다른 Pb, Zn, Cd의 경우에는 약간의 증가만을 보인다.

Fig. 10은 pH를 7에 고정한 후  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도와 중금속의 초기 농도변화에 따른 중금속의 흡착거동을 보여준다. Cu, Pb의 경우에는 중탄산과 중금속의 초기농도에는 거의 영향을 받지 않으며 대부분의 조건에서 97%이상의 높은 흡착율을 보인다. 그러나 Zn와 Cd의 흡착의 경우에는 중금속의 초기농도 변화에 따라서 19.1~34.6%에서 34.4~49.2%까지의 흡착 증가율을 보인다. K의 농도 변화에는 약간의 흡착율 변화를 보인다. 그러나 중탄산 농도의 변화는 흡착율에 큰 영향을 미친다. 중탄산  $10^{-3}\text{M}$ 에서 19.1~34.6%의 흡착율이  $10^{-1}\text{M}$ 에서는 90.41~93.7.6%의 높은 흡착율 증가를 보인다.

Fig. 11은 중금속의 초기농도를 50 mg/L로 고정한 후 중탄산의 농도와 pH 변화에 따른 중금속의 흡착거동을 보여준다. 중금속 모두는 pH의 변

화에는 큰 영향을 받으나 중탄산의 농도변화에는 큰 영향을 받지 않는다. 다만 Pb의 경우에는 중탄산의 농도변화에 따라서 흡착율의 큰 변화를 보인다. 이는 정찬호와 김수진(2002)에 의해 언급된 바와 같이 Pb는  $\text{PbCO}_3$ 와 같은 침전형 화학종의 형성이 다른 중금속에 쉽게 일어나기 때문으로 해석된다.

## 결론

점토의 중금속 흡착에 대한 용액의 pH,  $\text{HCO}_3^-$ (혹은 K), 중금속 초기농도의 상대적인 영향을 알아보기 위하여 박스-벤켄(Box-Behnken)의 통계적 방법에 의한 표면반응분석을 통하여 모델링 결과를 결론적으로 소개하면 다음과 같다.

중금속의 흡착에 영향을 미치는 가장 큰 변수는 pH이며, 중금속의 초기농도와 중탄산(혹은 K)의 농도는 점토광물별, 중금속별, 실험조건에 따라서 약간 의 다른 영향력을 보여준다. 대부분의 실험조건에서 중금속간의 흡착경쟁은  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 의 순서를 보인다. 점토광물별 중금속의 흡착특성에 차이를 보인다. 일라이트의 경우 중금속의 초기 농도에 따라서 흡착율에 큰 차이를 보이는 반면 캐오리나이트는 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 일라이트의 흡착자리가 표면기능기와 층간자리의 영향이 크기 때문으로 보인다. 일라이트의 경우에는 K이 중금속과 흡착경쟁관계에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 녹니석과 캐오리나이트는 흡착특성에서 뚜렷한 차이를 보이지 않는다. 중금속의 흡착거동은 흡착제인 점토광물의 광물학적 특성 차이보다는 수용액의 화학적 조건이 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

이 연구에서 적용된 통계적 실험방법인 박스-벤켄(Box-Behnken) 모델은 다양한 조건하에서의 흡착특성을 3차원적으로 제시할 수 있는 좋은 도구로 활용될 수 있을 것이다.



## 사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 과제번호 R01-2000-000-00054의 지원으로 수행되었음을 밝힌다. 연구비 지원에 감사한다. 용액내 중금속 성분은 한국기초과학연구원에서 분석되었다. 실내실험과 자료처리에 도움을 준 대전대학교 지구시스템공학과 문병진, 강경일, 양재하군에게 감사한다.

## 참 고 문 헌

- 정찬호, 김수진, 2002, 벤토나이트의 중금속 흡착에 대한 통계모델의 적용 및 열역학적 해석, 지질공학, 제12권, 제2호, p. 203-214.
- 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.
- Benjamin, M. M. and Leckie, J. O., 1981, Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, J. Colloid and Interface Sci., v. 83, p. 410-419.
- Benjamin, M. M. and Leckie, J. O., 1982, Effect of complexation by Cl, SO<sub>4</sub>, and S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces, Environ. Sci. Technol., v. 16, p. 162-170.
- 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<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> sorption by smectites, Clay Minerals, v. 31, p. 477-483.
- Cho, Y., Hahn, P. and Park, S., 1995, Studies on the sorption characteristics of <sup>137</sup>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 Institutent 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.
- Young, R. N. and MacDonald, E. M., 1998, Influence of pH, metal concentration, and soil component removal on retention of Pb and Cu by illitic soil systems: In adsorption of metals by geomedia (Ed, Jenne, E. A., 1998), 229-253.
- 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.

투 고 일	2003년 8월 4일
심 사 일	2003년 8월 5일
심사완료일	2003년 9월 1일

---

정찬호  
 대전대학교 지구시스템공학과  
 300-820 대전광역시 동구 용운동 96-3  
 Tel: 042-280-2573, 042-280-2570  
 E-mail: chjeong@dju.ac.kr

김수진  
 서울대학교 지구환경과학부  
 151-010 서울특별시 관악구 신림동 산56-1  
 Tel: 02-880-6729, 02-880-6729  
 E-mail: soojin@snu.ac.kr