

소성처리에 의한 황토의 물성특성 변화 및 용존 중금속 제거능력

이진원¹, 김석휘^{2*}, 황갑수¹

¹군산대학교 환경공학과, ²고등기술연구원 플랜트엔지니어링본부

Changes in Physical Properties and Its Metal Removal Efficiency for The Yellow Soils by Calcination Process

Jin-Won Lee¹, Seokhwi Kim^{2*}, Gab-Soo Hwang¹

¹Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

²Center for Plant Engineering, Institute for Advanced Engineering

요약 수중에서 중금속은 흡착제에 의한 표면흡착과 금속수산화물로의 침전/제거반응이 동시에 일어나기 때문에 이들 각각에 의한 중금속 제거기작은 명확하게 구분되어 설명되지 못한다. 본 연구에서는 중금속 제거기작을 보다 명확하게 이해하기 위해 850℃로 소성된 황토를 이용하여 다양한 pH 조건에서 Cu, Pb, Zn, Cd, 그리고 Cr 수용액 각각을 대상으로 회분식실험을 수행하였다. 실험결과 Cr을 제외한 중금속 농도는 반응초기(<5분) 급격하게 감소되어 초기농도 대비 약 90%가 제거되었다. 한편, pH는 대상 금속 수용액에 따라 정도의 차이를 보이긴 하나 전체적으로 반응시간에 따라 지속적으로 증가되어 7.0-9.0까지 증가되었다. 반응시간에 따라 증가되는 pH 값과 높은 pH 조건에서 상대적으로 높은 중금속 제거율은 금속수산화물의 침전과 관련 있어 보인다. 흡착제(상용활성탄, 비소성황토, 소성황토)별 반응시간에 따른 pH 변화에 대한 비교실험결과, pH 증가현상은 소성황토에서만 두드러지게 나타나 소성과정에서 황토의 물성특성이 변화되었던 것으로 생각된다. 따라서 소성황토에 의한 중금속 제거는 흡착제에 의한 단순흡착뿐 아니라, 높은 pH 조건에서 금속수산화물을 형성함으로써 흡착질 표면에 침전 제어 될 수 있음을 보여준다.

Abstract Metal removal from water has not been explained clearly by either adsorption onto the surface of adsorbents or precipitation as metal hydroxides because those occur simultaneously to a certain extent. For a better understanding of the metal removal mechanisms, batch experiments were performed using soil calcined at 850°C under various pH conditions for Cu, Pb, Zn, Cd, and Cr. The results showed that the metal removal efficiency with the exception of Cr decreased abruptly, even within 5 min, showing more than 90% removal. The pH of each reactant increased gradually from around 7 to 9 with time. The increases in metal removal at higher pH appear to be associated with metal hydroxides precipitation. Comparative experiments, which were carried out changing the pH by reacting with commercial activated carbon (CAC), natural yellow soil (NYS), and calcined yellow soil (CYS), showed that the pH of the CYS only increased with time. Calcination processes might lead to a change in the physical properties of the soil matrix resulting in a high pH when reacted with water. Apart from adsorption onto the surface of the adsorbents, these results show that the adsorption and/or precipitation of hydroxides onto the surface of adsorbents also play important roles in regulating the dissolved metals under alkaline conditions.

Keywords : Adsorption, Heavy metal, Metal hydroxides, pH, Surface precipitation

본 논문은 미래창조과학부·산업통상자원부가 공동 지원한 ‘나노융합2020사업(#201502310)’으로 수행되었음.

*Corresponding Author : Seokhwi Kim (Institute for Advanced Engineering)

Tel: +82-31-330-7203 email: ascaso62517@gmail.com

Received December 26, 2016

Revised (1st March 20, 2017, 2nd April 6, 2017)

Accepted April 7, 2017

Published April 30, 2017

1. 서론

황토는 우리나라 전역에서 쉽게 발견되는 풍화잔류토 양으로 모암의 종류와 장소에 따라 산출상태가 다르게 나타난다. 황토는 석영, 장석, 점토광물, 산화철 등의 여러 가지 광물들로 구성되어 있으며, 산출지역에 따라 광물종과 함량에서 차이를 보인다[1]. 황토 내 점토광물의 함량은 30-70%이며, 카올리나이트(kaolinite), 버미큘라이트(vermiculite), 일라이트(illite), 스멕타이트(smectite) 등을 포함한다. 이들 점토광물은 미립성, 가소성, 이온교환성, 흡착성, 촉매성, 현탁성 등 주변 환경에 대한 반응성이 매우 높기 때문에 황토가 갖는 물리·화학적 특성은 이들 점토광물에 의해 기인된다고 할 수 있다[1,2].

이처럼 반응성이 우수한 황토의 물리·화학적 특성으로 지금까지 국내·외에서 유·무기 오염물질 제거용 흡착제로써 많은 연구들이 진행되어왔다[2-5]. Kam 등 (2003)은 황토를 수열(hydro-thermal) 반응시켜 양이온 교환능력과 비표면적을 크게 향상시킨 제올라이트를 합성하였으며, 합성제올라이트가 Cu와 Cd의 흡착능이 황토 자체보다 크게 개선되었음을 보고한 바 있다[6]. 황토는 중금속이 아닌 물속의 유독성생물에 대해서도 우수한 효과를 보이는데, 음용수 중에 존재하는 남조류(cyanobacterial)인 *microcystis aeruginosa* 및 *Microcystin-LR*에 대해서도 우수한 제거 효과를 갖는 것으로 알려져 있다[5,7]. 황토는 풍화토로서 이들의 물리·화학적 특성은 모암이나 기후조건(풍화정도)에 따라 크게 좌우되며, 국내 산출지역별 중금속 흡착능을 비교한 Bae 등 (2004)[8]의 연구결과에서도 이러한 특성이 잘 드러난다. 즉, 토성(soil texture)이 갈다하더라도 풍화정도에 따라 중금속의 흡착능력에서 큰 차이를 보이게 되는 것이다. 따라서 유·무기 오염물질에 대한 수처리제로써 황토를 활용하기 위해서는 무엇보다도 이들의 물리·화학적 특성을 이해하고 오염물질 제거기작을 이해하는 것이 무엇보다 중요하다 할 수 있다.

일반적으로, 점토광물에 대한 중금속 흡착 메커니즘은 크게 두 가지로 설명되는데[1,9], (i) 물속에서 양전하를 갖는 중금속은 점토광물 표면에 존재하는 영구 음전하(negative permanent charge)와 양이온교환에 의해 제거되며, (ii) 광물 가장자리(particle edge)에 위치한 silanol (Si-O-) 및 aluminol (Al-O-)그룹을 통해 금속이온이 inner sphere complex를 형성하여 수중에서 제거된

다. 하지만, 이들 두 반응은 모두 pH에 매우 민감하게 반응하며, pH<4의 조건에서는 수소이온(H⁺)의 영향으로 대부분의 중금속이 광물표면에서 탈착되어 이동성(mobility)이 오히려 증가하게 된다. 반면, 높은 pH 조건에서는 금속의 용해도가 급격하게 낮아지고 수산화물을 형성하여 흡착질의 표면에 흡착/제어되는 것으로 알려져 있다.

이러한 측면에서 많은 연구자들은 높은 pH 조건에서 중금속의 제거기작을 설명함에 있어, 흡착과 수산화물에 의한 공침은 분리되어 해석해야만 함을 지적하고 있다 [8]. 그럼에도 기존의 많은 연구들에서는 중금속의 이러한 거동이 흡착 메커니즘에 의한 것인지 혹은 수산화물의 표면흡착/침전에 따른 영향인지에 대해서는 여전히 불분명한 것이 사실이다.

따라서 본 연구에서는 금속수산화물의 표면흡착/침전 가능성을 확인하고자 다양한 pH 조건에서 반응시간에 따른 용존 금속의 농도 및 pH 변화를 모니터링 하였다. 본 연구결과는 중금속의 흡착반응에 있어 황토에 의한 중금속 흡착특성을 직접적으로 관찰하기 보다는 높은 pH 조건에서 금속수산화물의 침전가능성을 간접적으로 제시해 줄 수 있을 것이다. 뿐만 아니라, 수용액과의 반응시간에 따라 pH 변화를 상용 활성탄과 비교함으로써 소성황토 자체에 의한 pH 증가현상도 함께 고찰하였다. 소성황토는 물과의 반응으로 수용액의 pH를 증가시키는 것이 확인되었으며, 흡착질 표면에서 용존 중금속의 금속수산화물로 흡착/제어될 수 있음을 지시한다.

2. 재료 및 방법

2.1 토양시료 및 전처리

본 실험에 이용된 황토는 전라북도 고창군 인근에서 채취되었다. 채취된 황토시료는 반죽하여 절단하고 일정한 형태를 유지할 수 있도록 성형단계를 거쳤다. 유기물 및 불순물 제거를 위해 850℃의 전기로에서 가열처리(‘소성황토’라 칭함)하였으며, 소성황토의 평균입경은 약 5 mm 내외이다. 황토의 성분분석을 위해, 소성 전·후를 대상으로 X-선 형광분석(X-ray Fluorescence Spectrometer)을 수행하였다. 본 연구에서 중금속 흡착실험은 모두 소성황토가 이용되었다.

2.2 중금속 흡착실험

흡착실험은 총 5종의 중금속(Cd, Cu, Cr, Pb, Zn)을 대상으로 수행되었다. 각 중금속 반응용액은 시판용 표준용액(Kanto Co., Japan)을 희석하여 25 mg/L의 농도로 제조하였다. 흡착실험은 회분식반응으로 진행되었으며, 5 g의 소성황토와 25 mg/L로 제조된 각각의 중금속 용액(50 mL)을 반응시간별로 혼합/교반하였다. 회분식 반응에 대한 pH는 센서를 직접 담가 측정하였고, 중금속의 정량은 0.45 μm membrane 필터로 여과된 여액을 원자흡광광도계(Atomic Adsorption Spectrometry)로 분석하였다.

2.2.1 반응시간에 따른 중금속 제거율

소성황토에 의한 중금속 제거효과를 파악하기 위하여 소성황토의 존재유무에 따라 비교실험을 진행하였다. 초기 반응용액의 pH는 6.0으로 고정하였고, 반응시간(5, 10, 30, 60, 120, 300분)에 따라 용존 중금속의 농도 및 pH 변화를 모니터링 하였다.

2.2.2 다양한 pH조건에서의 중금속 제거율

물속에서 금속 이온종은 pH에 매우 의존적이기 때문에, 초기 pH 조건(2~8)을 달리하여 반응시간에 따른 금속 이온의 농도 및 pH 변화를 관찰하였다. 또한, 높은 pH 환경에서는 금속이온이 금속수산화물 침전될 것으로 예상되는 바, Cu, Pb, 그리고 Cr을 대상으로는 6~12의 범위에서 추가적으로 금속이온의 농도변화도 관찰하였다.

2.2.3 소성황토에 의한 pH 변화

소성황토에 의한 중금속 제거가 흡착질에 대한 단순 흡착 혹은 금속수산화물로의 침전영향을 파악하기 위하여, 다양한 흡착제(소성황토, 상용활성탄, 비소성황토)를 대상으로 pH 증가현상을 관찰하였다. 각 5 g의 흡착제를 반응용액(경류수) 50 mL에 첨가하여 6시간 동안 pH 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 토양시료 화학조성

XRF 분석결과(Table 1), SiO₂와 Al₂O₃ 함량이 각각

Table 1. Chemical composition of the soil powder in Korea (unit: wt%)

	This study		Kimje ^[10]	Kunsan ^[10]	Youngdong ^[11]
	Raw	Calcinated			
Al ₂ O ₃	21.1	3.14	16.8	20.7	17.2-20.1
CaO	0.1	0.27	0.14	0.07	2.49-3.77
Fe ₂ O ₃	5.1	75.7	7.58	5.11	3.41-11.5
K ₂ O	3.06	0.44	2.55	2.55	2.45-4.40
MgO	0.53	0.21	1.25	0.54	0.37-5.24
MnO	0.03	1.29	0.30	0.02	0.02-0.10
Na ₂ O	0.17	0.71	0.69	0.00	0.92-2.00
P ₂ O ₅	0.05	0.30	0.08	0.04	0.03-0.06
SiO ₂	60.3	11.1	62.3	61.6	51.9-63.0
TiO ₂	0.7	0.14	1.13	0.53	0.29-0.69
L.O.I.	8.16	0.90	7.01	8.44	3.26-6.37
Total	99.2	94.2	99.8	99.6	

L.O.I. : Loss on Ignition

60.3%, 21.1%로 주성분을 이루며, Fe₂O₃ 함량은 5.1%의 범위를 보였다. 국내 분석된 황토자료와 비교하여 보면, 성분의 함량이 차이를 보이긴 하나, 주성분 비율은 유사하게 나타난다. 이는 광물의 풍화정도가 황토의 성상을 결정함을 의미한다. 국내 서로 다른 모양으로부터 회수된 황토의 조성을 비교/분석한 Hwang 등(2000)[1]의 연구에 따르면, 황토의 화학조성이 산출지역에 따른 차이보다는 지체구조 및 풍화반응에 대한 모암의 저항성과 관계있는 것으로 보고하고 있다. 이러한 암석의 풍화반응은 토양 내 Al₂O₃, Fe₂O₃, LOI 등을 농집시키며 Ca, Mg, Na, K 등은 보다 쉽게 용탈되어 그 함량이 낮아지는 것이 특징이다.

소성처리 전·후 조성변화에서도 Al₂O₃, SiO₂, K₂O, MgO 등의 함량은 줄어들었던 반면 Fe₂O₃를 포함한 CaO, MnO 및 Na₂O 등의 함량은 크게 증가되었다. 특히, Fe₂O₃의 함량은 소성이후 62.0%로 전형적인 황토의 특성을 보인다. 이러한 철, 망간산화물은 중금속 흡착능력이 뛰어난 것으로 알려져 있으며[2], 실험적인 방법을 통하여 흡착제로써의 가능성은 이미 확인된바 있다.

3.2 소성황토-중금속 반응특성

3.2.1 반응시간에 따른 중금속의 농도변화

Fig. 1은 소성황토의 중금속 흡착능력을 비교하기 위해, 소성황토의 존재 유무에 따라 중금속 제거율 및 pH 변화를 도시한 것이다. 소성황토가 첨가된 경우, Cr을 제외한 모든 중금속들에서 반응 5분에 90% 이상 제거되었다. 이때(5분) 개별 금속 제거율은 Pb>Cu≈Cd>Zn>Cr의 순서를 보인다. 한편 Cr은 다른 중금속과 달리 매우

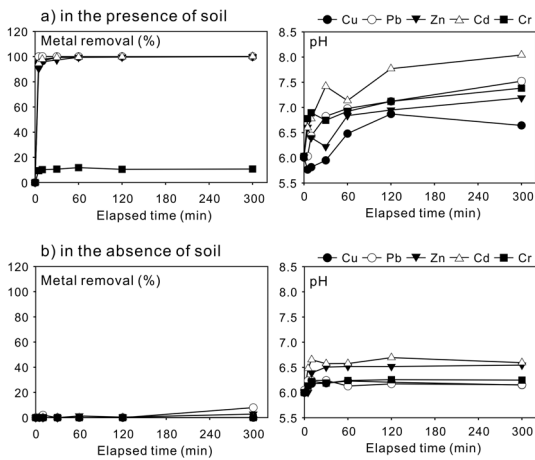
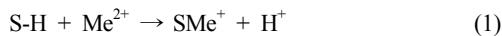


Fig. 1. Metal removal and pH variation in the presence (a) / absence (b) of soil media.

낮은 제거율(9.4% at 5 min, 10.7% at 300 min)을 보이는데 이는 Cr이 As, Se 등과 마찬가지로 oxy-anion의 형태로 존재하는 것과 관련되어 있다. 소성황토의 존재유무에 따라 pH 역시 큰 차이를 보이며, 소성황토가 첨가되지 않은 시료에서는 반응 300분 이후에도 초기 pH값과 큰 차이를 보이지 않는다. 반면, 소성황토가 첨가된 시료의 경우에는 정도의 차이를 보이지만, 반응시간에 따라 pH 증가현상이 두드러지게 나타난다.

이처럼, 토양광물에 의한 중금속 제거기작은 다음과 같이 이온교환에 의한 표면흡착(식 1)과 높은 pH 조건에서 금속수산화물(Me(OH)⁺) 형성에 의한 제거(식 2)로 설명된다[1,9].



하지만, 식(2)를 통해 형성된 금속수산화물 역시 광물 가장자리에 위치한 silanol (Si-O-) 및 aluminol (Al-O-)에 표면흡착되는 바, 중금속 제거가 단순흡착 혹은 수산화물의 표면흡착인지 불분명하다. Huang et al (2017) [12]은 Cu, Pb, Zn, Cd를 대상으로 pH 변화에 따라 각각의 이온종을 계산하여 pH가 증가에 따라 수산화물의 분포특성을 제시하고 있다. 또한, 지금까지 많은 연구자들은 모델링(PHREEQC, MINTEQA 등)을 통해 pH 조건에 따른 금속이온의 존재형태로부터 금속수산화물의 침전 가능성을 제시하고 있는데[2,12-14], Cu는 pH>5.5 조건에서 Cu(OH)_{2(aq)} 형태로 존재하며, pH>6.5에서는 그 농도가 급격히 증가되며, 0.02M 용액에서 Pb(II)과 Zn(II)은 각각 pH>6.0, pH>6.8 조건에서 수산화물을 형성하는 것으로 보고하고 있다. Fig. 1의 소성황토가 첨가된 시료에서 반응시간에 따라 증가되는 pH 값과 높은 중금속 제거율은 금속수산화물로의 침전가능성을 지지하여 준다.

한편, Cr은 수용액상에서 pH와 관계없이 음의 전하를 갖는 oxy-anion의 형태(HCr₂O₇⁻, Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻)로 존재하며, pH 증가에 따라서는 CrO₄²⁻가 주요 화학종으로 존재한다[15]. 즉, 음의 전하를 갖는 토양입자에 대한 흡착강도가 상대적으로 떨어지기 때문에 본 연구에서 Cr 흡착량(반응 300분 이후 10% 내외의 흡착량)은 타 금속과 비교하여 크게 증가되지 않았던 것이다.

3.2.2 다양한 초기 pH 조건별 중금속 제거율

반응용액의 초기 pH 조건(2~8)을 달리하여 중금속 제거율 및 pH 변화를 Fig. 2에 도시하였다. Cr은 모든 pH 구간에서 전혀 제거되지 않았고 이를 제외한 중금속 제거율은 초기 pH 조건에 따라 정도의 차이를 보인다.

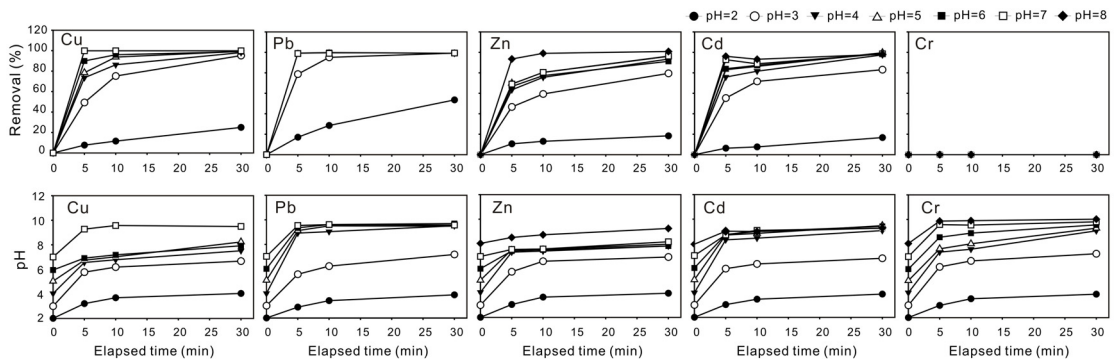


Fig. 2. Metal removal (%) and pH as a function of elapsed time at various pH conditions for each elements.

반응용액의 초기 pH 조건을 고정하여 실험했음에도 반응시간에 따라 중금속 제거율 및 pH 증가가 뚜렷하였다. 초기 pH=2.0의 경우, 상대적으로 낮은 중금속 제거율을 보였는데, 이는 반응 30분 이후에도 지남에도 낮은 pH 조건 (Cu : 4.01, Pb : 3.89, Zn : 3.96, Cd : 3.89)를 유지하기 때문으로 보인다. 한편, pH>3.0 조건에서는 반응초기에 pH가 급격히 증가되었으며, 전체적으로 반응시간에 따른 pH 증가와 중금속 제거율이 유사한 경향성을 보인다.

원소에 따라 정도의 차이가 있으나, pH<7.0 조건에서 금속의 존재형태는 수산화물(Me(OH)) 보다 이온(Me²⁺) 자체가 더 많은 비율을 차지하나 토양 및 흡착제 표면에 대한 흡착강도는 산화물형태가 더욱 큰 것으로 알려져 있다[9]. 더욱이, 금속 수화반응(식 2)은 원소에 따라 차이를 보이만, pH 증가에 따라 빠르게 증가된다. 따라서 pH 증가에 따라 중금속 제거율이 증가하는 것은 금속수산화물 형태로 토양에 대한 흡착 혹은 침전의 영향이 크게 나타날 수 있음을 지시한다.

Smith and Martell (1976)[16]은 식 (2)를 이용하여 일부 중금속의 수화반응 상수(hydrolysis constant, logK_i)를 계산하였는데, logK_{Pb}는 -7.71으로 토양에 대한 흡착강도가 큰 것으로 보고하고 있다. 또한, 각 금속별 계산된 logK_i는 logK_{Cu}=-8.00 > logK_{Zn}=-8.96 > logK_{Co}=-9.20 > logK_{Mn}=-9.86 > logK_{Cd}=-10.80으로 산화철 및 토양에 대한 이들 금속의 흡착특성과도 일치한다 [17,18]. 우리 연구 역시 Pb에서 높은 제거율은 이러한 상대적인 흡착순서를 잘 반영한다.

추가적으로, 금속수산화물의 침전가능성을 확인해보기 위하여 pH 6~12 조건에서 용존금속 농도를 확인하였다. 이를 위해, Cu, Pb, 그리고 Cr을 대상으로 실험을 진행하였으며, 각 pH 조건에 따른 용존 금속의 비율을 Fig. 3에 제시하였다. Cu와 Pb는 pH 증가에 따라 용존 금속의 비율이 현저히 낮아지고 pH>8 이상의 조건에서는 거의 검출되지 않았다. 반면, Cr은 모든 pH 구간에서 여전히 높은 농도(투입농도의 약 80% 수준)를 유지한다. 이러한 결과는 앞서 논의된 pH 조건에 따른 금속 이온종의 분포특성을 잘 뒷받침하는 결과이다. 또한, Fig. 4는 소성황토가 존재하지 않는 조건에서 pH 변화에 따른 침전물 생성여부를 관찰한 것이다. Cu를 대상으로 pH 조건별 침전물 생성 여부를 관찰한 결과, 높은 pH 조건 (pH>8.0)에서 청색의 Cu(OH)₂ 침전물이 육안으로 확인

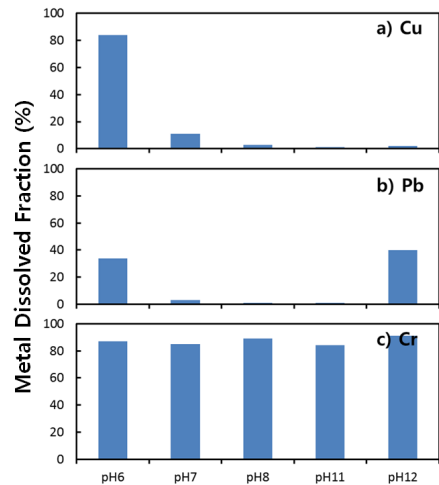


Fig. 3. Dissolved metal fraction as a function of pH

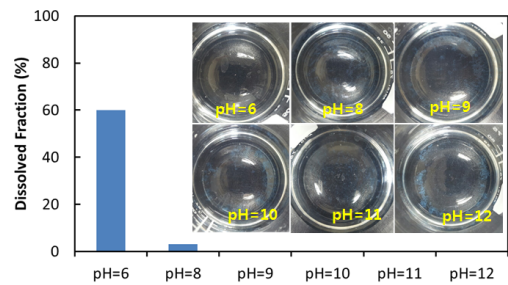


Fig. 4. Photo images for precipitated Cu(OH)₂ as a function of pH

되었고 상등액에서 Cu²⁺는 불검출되었다. 이는 높은 pH 환경에서 금속수산화물의 침전에 의해 용존금속의 농도가 제어됨을 직접적으로 보여주는 근거라 할 수 있다.

한편, 반응시간에 따른 pH 변화는 모든 중금속의 경우에서 초기 조절된 pH 조건에 따라 정도의 차이를 보이긴 하나, 반응시간에 따라 증가되어 반응 10분 이후부터는 안정된 값을 보인다(Fig. 2). 이처럼 점진적으로 증가되는 pH 값의 변화는 물-암석(혹은 물-토양)반응의 그것과 마찬가지로 소성황토 자체의 영향을 반영하는 것으로 생각된다.

3.3 증류수와와의 반응에 의한 pH 변화

반응시간에 따른 pH 증가 현상을 보다 명확하게 확인하기 위하여, 황토시료(소성, 비소성), 상용활성탄, 그리고 증류수와와의 비교실험을 통하여 반응시간에 따른 pH 변화를 확인하였다(Fig. 5). 상용활성탄과 비소성황토는

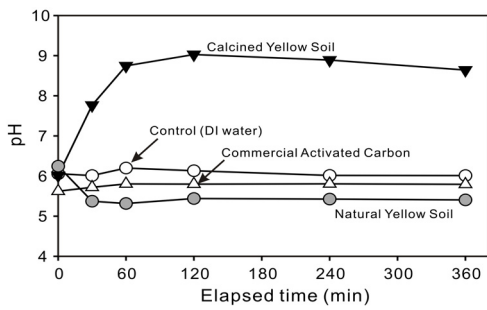


Fig. 5. Changes in pH of the supernatant reacted with various adsorbents.

중류수의 그것과 마찬가지로 반응시간 동안 초기 pH 값 (6.0)과 큰 차이를 보이지 않았다. 한편, 소성황토는 반응이 시작됨과 동시에 pH가 증가하기 시작하여, 반응 60분 이후부터는 pH가 9.0 이내에서 안정화되었다. 이러한 pH 증가현상이 소성황토에서만 두드러지게 나타나는 것은 특이하다. 현재로서는 그 원인이 명확하게 파악되진 않았으나, 비소성황토와 비교하였을 때, 황토에 대한 열처리과정에서 물리적 특성변화와 밀접하게 관련되어 있는 것으로 생각된다.

Geovannini 등(1990)[19]과 Zihms 등(2013)[20]역시 높은 온도(>400°C)로 토양을 가열한 이후 토양 pH는 초기토양의 그것과 비교하여 증가되는 효과가 있음을 보고한 바 있으며, Sertsu and Sanchez (1978)[21]은 토양을 400°C로 가열처리하였을 때, 토양 pH, K, Ca, Mg, Mn의 함량이 상대적으로 증가된다고 하였다. 즉, 토양 내 CaO, K₂O, MgO 등 금속산화물(알칼리금속)의 함량 증가는 물속의 수산이온의 농도를 증가시켜 용액의 pH를 증가시킨다. 이처럼, 소성처리에 의한 토양광물의 화학조성변화는 열중량분석/시차열법분석(TGA/DTA)을 통하여 규산염 층간 물 분자가 탈수되면서 광물의 화학적 조성이 변화됨을 확인한 Jeong 등(1999)[22]의 연구와도 일치한다.

본 연구에서도 소성처리 전·후 황토의 화학조성을 살펴보면, Fe₂O₃와 함께 CaO, MnO 및 Na₂O 등 알칼리금속 함량이 크게 증가되었다. 소성처리 후 Fe₂O₃ 함량이 가장 두드러지게 증가되긴 하였으나, 산화철은 물에 용해되지 않기 때문에 상대적으로 증가된 알칼리금속의 함량이 물과의 반응에서 높은 pH를 야기하는 것이다. 이러한 pH 증가 현상은 산 중화능력을 지시하는 알칼리도 측정결과에 의해서도 뒷받침된다. 1 : 10의 비율로 6시간 동안 혼합/교반된 용출액의 알칼리도 측정결과, 소성

황토는 평균 1,180.3 ueq/L의 알칼리도 값(as HCO₃)으로 비소성황토의 그것(평균 59.7 ueq/L)과 비교하여 약 19.7배 높은 값을 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 황토에 의한 중금속 제거기작 중 금속 수산화물의 표면흡착/침전 가능성을 확인하고자 5종의 중금속(Cd, Cu, Cr, Pb, Zn)을 대상으로 다양한 pH 조건에서 반응시간에 따른 용존 금속의 농도 및 pH 변화를 모니터링 하였다. 중금속 제거율은 원소에 따라 정도의 차이를 보이나, Cr을 제외하고 반응초기(<30분)에 90% 이상의 제거되었다. 반응시간에 따라 높은 중금속 제거율과 함께 수용액의 pH가 뚜렷하게 증가되었으며, 이는 반응용액의 초기 pH에 관계없이 관찰된다. 이러한 pH 증가현상은 상용활성탄 및 비소성황토와는 달리 소성황토에서만 두드러지게 나타나며, 이는 열처리과정에서 황토의 물리/화학적 특성 변화에 기인된 것으로 생각된다. 즉, 소성황토에 의한 높은 중금속 제거율은 단순흡착 뿐만 아니라, 소성황토에 야기된 높은 pH 환경에서 금속수산화물로의 침전 제어(흡착질에 대한 표면흡착)되는 것으로 판단된다.

References

- [1] J. Y. Hwang, M. I. Jang, J. S. Kim, W. M. Cho, B. S. Ahn, S. W. Kang, "Mineralogy and chemical composition of the residual soils (Hwangto) from South Korea", *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, vol. 13, no. 3, pp. 147-163, 2000.
- [2] H. G. Cho, S. Park, C. O. Choo, "The copper adsorption onto Hwangto suspension from Pankok-ri, Kosung-gun", *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, vol. 17, no. 3, pp. 209-220, 2004.
- [3] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sazanani, E. Mentasti, "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: effect of pH and organic substances", *Water Research*, vol. 37, no. 7, pp. 1619-1627, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00524-9)
- [4] H. B. Bradl, "Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 277, no. 1, pp. 1-18, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- [5] H. K. Park, E. Y. Jung, Y. J. Lee, S. Y. Choi, Y. K. Hong, "A study on the removal of *Microcystis aeruginosa* by coagulants of the ceramic-zeolite type and yellow loess", *Journal of Environmental Science*

- International, vol. 11, no. 4, pp. 405-409, 2002.
DOI: <https://doi.org/10.5322/JES.2002.11.4.405>
- [6] S. K. Kam, J. Y. Hong, C.G. Hu, M. G. Lee, "Adsorption characteristics of Cd(II) and Cu(II) by Zeolites synthesized from Hwangto", Journal of Environmental Science International, vol. 12, no. 7, pp. 817-824, 2003.
DOI: <https://doi.org/10.5322/JES.2003.12.7.817>
- [7] E. Prochazka, D. Hawker, G. S. Hwang, G. Shaw, I. Stewart, W. Wickramasinghe, "The removal of microcystins in drinking water by clay minerals", Proceedings of the 14th International Conference on Harmful Algae (Hersonissos-Crete, Greece, 2010), International Society for the Study of harmful Algae and Intergovernmental Oceanographic Commission of Unesco, pp. 258-260, 2012.
- [8] J. S. Bae, C. K. Park, K. C. Sung, S. W. Lee, Y. H. Hwang, "A study on the adsorption heavy metals in waste water using domestic clays", Journal of the Korean Oil Chemists Society, vol. 21, no. 2, pp. 124-131, 2004.
- [9] H. B. Bradl, "Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents", Journal of the Colloid and Interface Science, vol. 277, no. 1, pp. 1-18, 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- [10] S. H. Kim, S. H. Choi, G. Y. Jeong, J. C. Lee, K. Kim, "A geochemical study on the enrichment of trace elements in the saline ash pond of a bituminous-burning power plant in Korea", Journal of the Mineralogical Society of Korea, vol. 27, no. 1, pp. 1-10, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.9727/jmsk.2014.27.1.31>
- [11] E. D. Jeong, H. S. Kim, M. S. Won, J. H. Yoon, K. W. Park, U.H. Paek, "Adsorption characteristics of Pb(II), Cu(II), Cr(II), and Zn(II) ions by domestic loess minerals", Journal of Environmental Science International, vol. 8, no. 4, pp. 497-502, 1999.
- [12] J. Huang, F. Yuan, G. Zeng, X. Li, Y. Gu, L. Shi, W. Liu, Y. Shi, "Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration", Chemosphere, vol. 173, pp. 199-206, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.137>
- [13] M. B. McBride, Environmental Chemistry of Soil, pp. 416, Oxford University Press, 1994.
- [14] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein, Quantitative chemical analysis, 4th ed., Macmillan Publication, pp. 1199, 1969.
- [15] C. G. Sampaio, L. S. Frota, H. S. Magalhães, L. M. Dutra, D. C. Queiroz, R. S. Araújo, H. Becker, J. R. de Souza, N.M. Ricardo, M. T. Trevisan, "Chitosan/mangiferin particles for Cr(VI) reduction and removal", International journal of biological macromolecules, vol. 78, pp. 273-279, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.038>
- [16] R. M. Smith, A. E. Martell, Critical stability constants, Plenum Press, New York, 1976.
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5506-0>
- [17] M. M. Benjamin, J. P. Leckie, "Multiple-site adsorption of Cd, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide", Journal of the Colloid and Interface Science, vol. 79, no. 1, pp. 209-221, 1981.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90063-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90063-1)
- [18] H. A. Elliot, M. R. Liberati, C. P. Huang, "Competitive adsorption of heavy metals by soils", Journal of Environmental Quality, vol. 15, no. 3, pp. 514-219, 1986.
- [19] G. Giovannini, S. Lucchesi, M. Giachetti, "Effect of heating on some chemical parameters related to soil aggregation and erodibility", Soil Science, vol. 146, no. 4, pp. 344-350, 1990.
DOI: <https://doi.org/10.1097/00010694-199006000-00005>
- [20] S. G. Zihms, C. Switzer, J. Irvine, M. Karstunen, "Effect of high temperature processes on physical properties of silica sand", Engineering Geology, vol. 164, no. 17, pp. 139-145, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.06.004>
- [21] S. M. Sertsu, P. A. Sanchez, "Effects of heating on some changes in soil properties in relation to an Ethiopian land management practice", Soil Science Society of America Journal, vol. 42, No 6, pp. 940-944, 1978.
DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200060023x>
- [22] E. D. Jeong, H. S. Kim, K.W. Park, U. H. Paek, "A study on physical properties and adsorption characteristics of heavy metal ions of loess", Journal of Environmental Science International, vol. 8, no. 4, pp. 491-496, 1999.

이진원(Jin-Won Lee)

[준회원]



- 2015년 2월 : 군산대학교 환경공학과 (환경공학 학사)
- 2015년 9월 ~ 현재 : 군산대학교 환경공학과 석사과정

<관심분야>

분석화학, 토양화학(중금속 안정화)

김석휘(Seokhwi Kim)

[정회원]



- 2007년 2월 : 군산대학교 대학원 환경공학과 (공학석사)
- 2010년 8월 : 군산대학교 대학원 환경공학과 (공학박사)
- 2015년 2월 ~ 현재 : 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터 선임연구원

<관심분야>

환경지구화학, 나노화학(흡착소재)

황 갑 수(Gab-Soo Hwang)

[정회원]



- 1985년 2월 : 원광대학교 약학대학원 약학과 (약학석사)
- 1989년 2월 : 원광대학교 약학대학원 약학과 (약학박사)
- 1991년 9월 ~ 현재 : 군산대학교 환경공학과 교수

<관심분야>

환경화학, 환경위생(독성학)