

벤토나이트의 중금속 흡착제거에 대한 pH와 지하수 음이온의 영향

정찬호* · 정기영**

Effect of Groundwater Anions and pH on the Sorption Removal of Heavy Metals by Bentonite

Chan-Ho Jeong* and Gi-Young Jeong**

ABSTRACT : Sorption characteristics of Pb, Cu, Cd, and Zn onto Ca- and Na-bentonites were investigated by the batch experiments in the condition of various pHs and concentrations of groundwater major anions (SO_4^{2-} and HCO_3^-), which can form a complex with heavy metals. The sorption removal of heavy metals steadily increases as pH increases. The sorption capability about heavy metals of both Ca-bentonite and Na-bentonite is in the order of $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$. The effect of pH and selectivity of heavy metals of bentonites were explained by the change of surface charge of bentonite and the speciation of heavy metals. Na-bentonite has a little higher sorption ability about heavy metals than that of Ca-bentonite. A high sorption removal of Pb in 0.1 M sulfate solution may be attributed to the precipitation of PbSO_4 (anglesite). However, sulfate has a slight effect on the sorption of Cu, Cd and Zn. More than 99% of heavy metals were removed from the 0.1 M bicarbonate solution. However, the efficiency of sorption removal of heavy metals highly decreases in the bicarbonate solution of 10^{-2}M to 10^{-4}M . The speciation and saturation index calculated by the WATEQ4F program indicate that the sorption of anionic complexes such as $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ and the precipitation of the solid phases such as PbCO_3 (cerrusite), ZnCO_3 (smithsonite), CdCO_3 (otavite) are involved in sorption removal of heavy metals in bicarbonate solution. The sorption capability about heavy metals of bentonites in the presence of anions shows the following order : $\text{Pb} > \text{Cu} \approx \text{Cd} > \text{Zn}$.

서 론

벤토나이트 (bentonite)는 점토광물인 스멕타이트 (smectite)를 주 구성광물로 하는 비금속 광석으로 점성과 비표면적이 크고 물을 흡수하면 몇 배로 팽창하는 물리적 특성이 있다. 또한 화학적으로는 이온 교환 능력이 뛰어나서 물속의 여러가지 이온들을 흡착하는 특성도 갖고 있다. 이와 같은 특성으로 인하여 벤토나이트는 주물사 점결용, 시추수수 첨가제, 폐기물 매립장 차폐제, 지하 구조물 안정화제, 유지 정제 등에 사용되는 매우 다양한 용도의 산업 광물이다 (Grim, 1968).

뿐만 아니라, 벤토나이트의 뛰어난 팽창성은 매립지 바닥의 작은 공극을 밀폐시켜 침출수의 유출을 최소화 하며 침출수에 함유되어 있는 유해 중금속과 유기물을 흡착하여 이동을 억제함으로써 매립지 주변 환경오염 방지에 기여할 수 있다. 또 방사성 폐기물을 지하에 처분할 경우 방사성 핵종의 이동을 억제하는 인공방벽 재료로 벤토나이트의 활용은 이미 잘 알려져 있다 (Brookins, 1984; 정찬호 1996; 정찬호 1999). 아울러 토양내에 점토광물로서의 스멕타이트는 토양이 중금속에 의해 오염되었을 경우 중금속의 거동을 지배하는 중요한 역할을 하게 된다.

1996년 환경부는 Pb, Cu, Cd, Hg, Cr, As 와 같은 6종의 중금속을 토양을 오염시키는 유독성분으로 지정 고시하였다. 토양의 오염은 곧바로 지하수의 오염으로 연결된다. 토양환경에서나 폐기물 매립지 환경에서 중금속의 거동은 점착하는 광물의 조성, 유기물

* 대전대학교 지질공학과 (Department of Engineering Geology, The University of Taejon, Taejon, 300-716, Korea, chjeong@dragon.taejon.ac.kr)

** 안동대학교 지구환경학과 (Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong, 760-749, Korea)

의 종류, 토양수 및 지하수의 화학적 조건에 큰 영향을 받게 된다 (Harsh and Doner, 1984; Tiller *et al.*, 1984; Rytwo *et al.*, 1995; Brigatti *et al.*, 1996; Undabeytia *et al.*, 1996). 지금까지 다양한 광물을 이용한 중금속의 흡착제거에 대한 pH 영향, 양이온의 이온강도 영향, 유기물의 영향등에 대한 연구가 많이 진행되어 왔지만, 지하수의 음이온의 영향에 대한 연구는 미미한 형편이다.

본 연구에서는 폐기물 매립장 침출수나 혹은 오염된 토양내 존재할 수 있는 Pb, Cu, Cd, Zn 와 같은 중금속이 벤토나이트에 의해 흡착 제거되는 특성에 대해 다양한 pH 조건과 지하수의 주요 음이온인 SO_4^{2-} 와 HCO_3^- 의 농도의 영향을 파악하고자 하였다. 특히, pH의 변화와 SO_4^{2-} 와 HCO_3^- 의 농도변화는 중금속과의 다양한 화학종 (chemical species)을 형성하고 고상 (solid phase)의 침전물을 형성할 수 있다. 이와 같은 화학종 분포 및 고상에 대한 포화상태등을 열역학 프로그램을 이용하여 계산하여 흡착현상을 해석하였다. 아울러 Na-형 벤토나이트와 Ca-형 벤토나이트 사이의 흡착 특성의 차이를 비교하고, 중금속 사이의 흡착 우선성을 밝히고자 하였다.

연구방법

벳치 (Batch) 실험

실험재료

벳치 실험에 사용된 벤토나이트 시료는 감포지역 제 3 기층에서 산출되는 천연산 Ca-벤토나이트와 이를 가공한 (주)한국아이엠의 Na-벤토나이트 (상품명; GEKO-super)를 사용하였다. 벤토나이트의 물리화학적 특성인 양이온교환능력 (CEC), 팽윤성, 비표면적, 스멕타이트 함량등은 Table 1과 같다 (정찬호, 1999). 벤토나이트 분말 시료에 대한 X선 회절 분석을 실시한 결과 벤토나이트의 주 구성광물은 스멕타이트이며 그외 제올라이트, 석영, 장석, 저온형-크리스토파라이트 등이 수반된다 (Fig. 1).

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

Sample	Surface area (m ² /g)	Smectite content (%)	Swelling rate (V/V ₀)	CEC (meq/100g)
Ca-bentonite	705	87	2.6	94.8
Na-bentonite	713	88	6.3	75.8

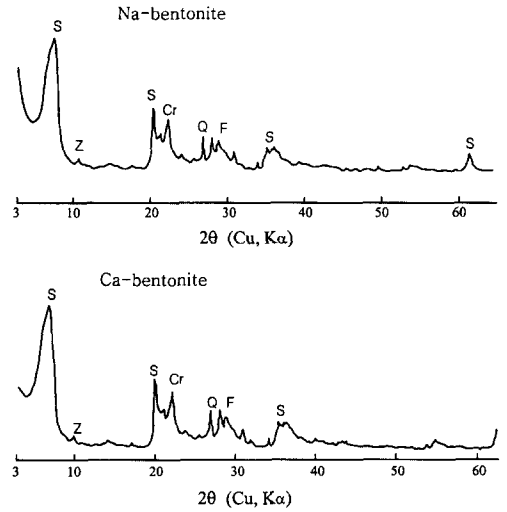


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Na-bentonite and Ca-bentonite. S: smectite, Z: zeolite, Cr: low-cristobalite, Q: quartz, F: feldspar

실험절차

흡착을 위한 반응 용기로 30 ml 용량의 폴리에틸렌 원심분리관을 준비하였고, 불순물 및 용기 표면에 흡착된 중금속등을 제거하기 위하여 pH 2 이하의 산성 용액에서 약 30분간 끓인 후, 증류수로 세척 건조하여 사용하였다. 실험을 위하여 Ca- 및 Na-벤토나이트 분말 시료를 0.1g씩 총 144개의 시료를 준비하였다.

흡착 실험을 위한 중금속은 ICP-AES 분석용 표준시약인 $PbCl_2$, $CdCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ 용액으로부터 준비되었다. 흡착 이온종의 초기농도는 흡착결과에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Ticknor and Cho, 1990; Cho *et al.*, 1995). 본 실험에서는 토양 및 지하수계에서 심각한 환경적 피해를 줄 수 있는 중금속의 농도를 임의적으로 약 50 mg/l 정도로 설정하고, 표준시약으로부터 희석하여 준비하였다. 준비된 초기 중금속의 농도를 ICP-AES 분석을 통하여 확인한 결과 Pb 52 mg/l, Cd 51 mg/l, Cu 50 mg/l, Zn 49 mg/l 였다. 각 용액과 벤토나이트 반응초기의 pH조건을 1.6에서 10.5까지 9 단계로 조절하였다. 반응종료 후 pH의 변화를 측정한 결과 산성조건에서는 거의 큰 차이가 없었으나 알칼리성 조건으로 갈수록 반응초기 단계의 pH보다 전반적으로 낮아지는 경향을 보여 최고 pH 1이상의 차이를 보여주었다.

지하수의 주요 음이온 (SO_4^{2-} , HCO_3^-)의 영향을 알아보기 위해서 $MgSO_4$, $NaHCO_3$ 용액을 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M 농도로 각각 준비하였다.

pH 조건은 NaHCO₃ 용액의 경우에는 벤토나이트-용액 반응상태의 pH 조건으로 그대로 유지하였다. MgSO₄ 용액의 경우 벤토나이트-용액 반응초기의 pH를 7.0±0.5 으로 조절하였다.

용액과 광물의 반응비도 흡착결과에 상당한 영향을 미칠 수 있다 (Ticknor and Cho, 1990; Cho, *et al.*, 1995). 본 실험에서는 기존의 문헌을 참고로 하여 벤토나이트와 용액의 반응비를 0.1 g/25 ml로 임의로 설정하였다. 실험은 2주간 자동 교란기를 이용하여 진행하였다. 2주일 후 흡착 평형에 충분히 도달한 것으로 가정하고 (Park, 1992), 원심 분리와 0.45 μm 필터를 이용하여 점토와 용액상을 분리하였다. 분리된 용액은 pH 2 이하가 되게 산처리한 후, 중금속의 농도를 ICP-AES로 분석하였다. 흡착 반응후 잔류된 중금속의 농도는 Kd (distribution coefficient)개념을 흡착 제거율 (P)로 환산하였다. Kd 및 흡착 제거율의 정의는 다음과 같다:

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

$$Kd (ml/g) = (V/Wt) [C_o - C_f] / C_f,$$

여기서, V : 용액의 체적 (ml)

W_t : 점토시료의 무게 (g)

C_o : 용액내 중금속의 초기농도 (mg/l)

C_f : 반응후 용액내 중금속의 잔류농도 (mg/l)

열역학적 계산

pH 변화에 따른 중금속 이온들의 다양한 화학종 형성과 그로 인한 흡착에 미치는 영향, 그리고 고상의 침전물 형성관계등을 알아보기 위하여 WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1992) 프로그램을 이용하여 중금속의 화학종 분포 및 포화지수를 계산하였다. 용액 내에서 중금속의 화학종 분포를 알기 위해서는 실험시 사용된 용액내 모든 성분을 고려하여야한다. 실험에 이용된 중금속은 PbCl₂, CdCl₂, CuCl₂, ZnCl₂ 성분 3%의 HNO₃로 산성화시킨 용액이다. 그리고 용액의 pH는 NaOH를 첨가하여 조절하였다. 따라서 WATEQ4F 프로그램에 입력된 용액화학적 정보로는 pH 조건, 중금속인 Pb, Cd, Cu, Zn의 각각의 농도 52 mg/l, 51 mg/l, 50 mg/l, 49 mg/l, 그리고 상기 중금속과 결합한 Cl 농도 17.8 mg/l, 32.2 mg/l, 55.8 mg/l, 53.1 mg/l, 표준시약에 첨가된 질산의 NO₃⁻농도 1477 mg/l,

pH 증가시키기 위해 첨가된 NaOH에서 Na의 농도 306~799 mg/l 등이다.

NaHCO₃, MgSO₄의 농도에 따른 중금속의 종분포 및 포화지수 계산도 각 중금속의 농도, 10⁻¹ M에서 10⁻⁴ M 농도범위의 NaHCO₃, MgSO₄의 농도, pH 조건등을 고려하여 WATEQ4F 프로그램으로 계산하였다. pH 조건은 벤토나이트와 NaHCO₃용액 초기반응의 pH로 NaHCO₃의 농도에 따라서 pH 8.98~8.67 범위로 약간의 차이를 보여주었다. 벤토나이트와 MgSO₄ 용액과의 반응초기의 pH 7.0±5.0 로 조절하였다.

결 과

pH의 영향

Fig. 2a와 2b에서는 벤토나이트의 Pb, Cd, Zn, Cu 흡착 제거에 대한 pH의 영향을 보여준다. Fig. 2a에서

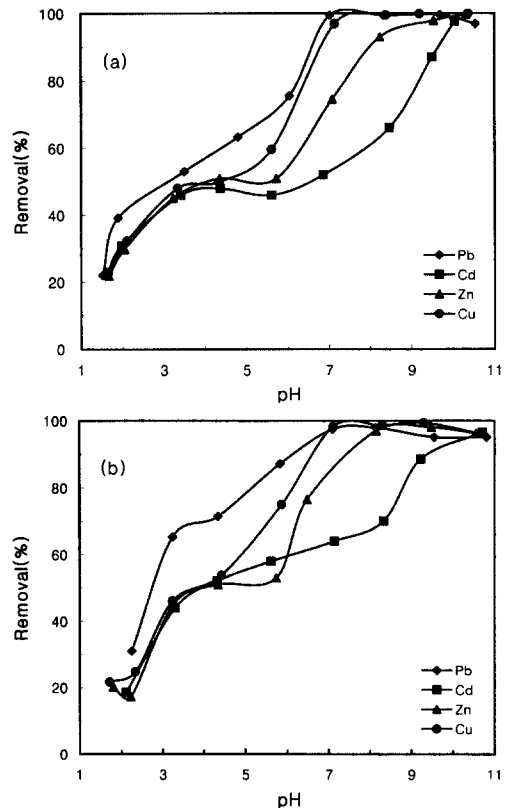


Fig. 2. The effect of pH on the sorption of Pb, Cu, Cd and Zn by domestic beentonites. Sorption capability about heavy metals of Na-bentonite (a) is a little higher than that of Ca-bentonite (b) under the overall pH conditions.

pH 증가에 따른 Ca-벤토나이트의 흡착 제거율의 변화를 보면 pH 1.5 1.7 정도의 강산성인 조건하에서는 중금속의 흡착 제거율이 약 22~26% 정도를 보인다. Pb의 경우 pH 증가에 따라서 흡착 제거율이 지속적으로 증가하여 pH 7 이상에서는 99% 이상 대부분의 Pb가 흡착 제거된다. Cu의 경우 pH 5정도까지는 흡착 제거율이 완만한 증가를 보이다가, pH 5.5~7 범위에서 크게 증가하여 pH 8이상이면 99% 이상 대부분의 Cu가 제거된다. 반면에 Zn, Cd은 pH 5정도까지 Cu와 유사한 양상으로 증가하다가 pH 6~10 사이에서 Zn는 흡착율이 지속적으로 증가하여 pH 10이상에 도달되어야 99% 이상이 흡착 제거된다. Cd의 흡착제거율은 다른 중금속에 비해 상대적으로 가장 낮은 특성을 보여 pH 10까지 완만한 흡착 제거율보이며 pH 10이상에서 97.6% 정도의 흡착 제거율을 보인다. 이상에서와 같이 pH의 영향하에서 중금속간의 흡착 우선성은 $Pb > Cu > Zn > Cd$ 의 순서를 보인다.

Fig. 2b에서 Na-벤토나이트도 Ca-벤토나이트와 유사한 흡착 특성을 보이지만, pH가 증가함에 따라 Ca-벤토나이트에 비하여 Pb의 흡착이 약간 더 빨리 일어나고 전체적으로 일정 pH 조건에서 약간 더 높은 흡착 제거율을 보인다. 그러나 pH 10이상에서 중금속의 흡착 제거율은 95%~96.6% 정도로 Ca-벤토나이트보다 약간 낮은 특성을 보인다. 중금속간의 흡착 우선성은 Ca-벤토나이트와 유사한 $Pb > Cu > Zn > Cd$ 의 순서를 보인다.

이상에서와 같은 Ca- 및 Na-벤토나이트에 의한 중금속의 흡착 우선성 및 다양한 pH 변화환경에 따른 흡착경향은 Farrah and Pickering (1977)에 의해 수행된 Polkville 몬모리로나이트 (montmorillonite)의 중금속 흡착제거의 특성과 일치함을 보여주며, Kinniburgh *et al.* (1981)에 의한 Fe-gel의 중금속 흡착 우선성 및 pH에 대한 의존성은 거의 비슷한 경향을 보인다. 그러나 Goethite, α -FeOOH, Al-gel, Fe_3O_4 의 중금속 흡착특성에서는 Cu가 Pb보다 흡착 선택이 우선된다 (Venkataramani *et al.*, 1978; McKenzie, 1980; Westall, 1986).

음이온의 영향

SO_4^{2-} 와 HCO_3^- 는 지하수의 주요 음이온성분으로 지하수내 다른 양이온성분과 Complex 형성으로 금속이온의 흡착거동에 상당한 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다 (Jeong *et al.*, 1996; Jeong *et al.*, 1998). 본

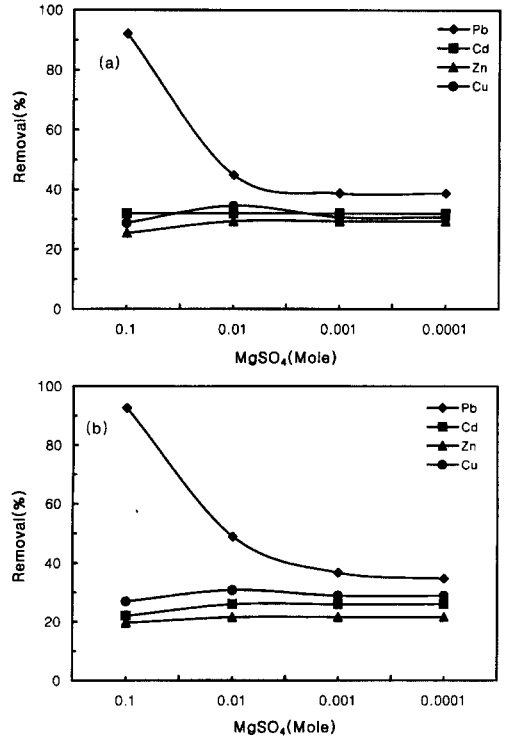


Fig. 3. The effect of complex-forming sulfate on the sorption of Pb, Cu, Cd and Zn by Ca-bentonite (a) and Na-bentonite (b). Whereas the sorption characteristics of Pb is highly dependent on the concentration of sulfate, the sorption behavior of other metals is not largely controlled by the concentration of sulfate.

연구에서는 SO_4^{2-} 와 HCO_3^- 성분이 중금속의 흡착반응에 미치는 영향을 Fig. 3a와 b, 그리고 Fig. 4a와 b에서 각각 보여준다. Fig. 3a는 Ca-벤토나이트에 의한 중금속 흡착에 대한 SO_4^{2-} 의 영향을 보여준다. $MgSO_4$ 10^{-1} M에서 Pb가 92% 정도 제거되는 특성을 보이다가 10^{-2} M로 $MgSO_4$ 농도가 감소함에 따라 흡착 제거율이 45% 정도로 급격하게 떨어진다. 그리고 10^{-3} M에서 10^{-4} M의 농도범위에서는 약간 감소하여 39% 정도의 흡착 제거율을 보인다. 그러나, Cu, Zn, Cd 등 다른 중금속의 경우, $MgSO_4$ 농도 변화에 따른 흡착 제거율이 25.5~34.6% 범위에서 거의 일정하여 황산염의 농도에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 아울러 Mg^{2+} 와 같은 금속이온의 농도에 거의 영향을 받지 않음을 보인다. Fig. 3b에서 Na-벤토나이트의 중금속 흡착 특성은 Ca-벤토나이트와 거의 유사한 형태를 보이지만, 전반적으로 약간 낮은 흡착제거 특성을 보인다. 그리고 약간의 차이지만 Ca-벤토나이트의 경우,

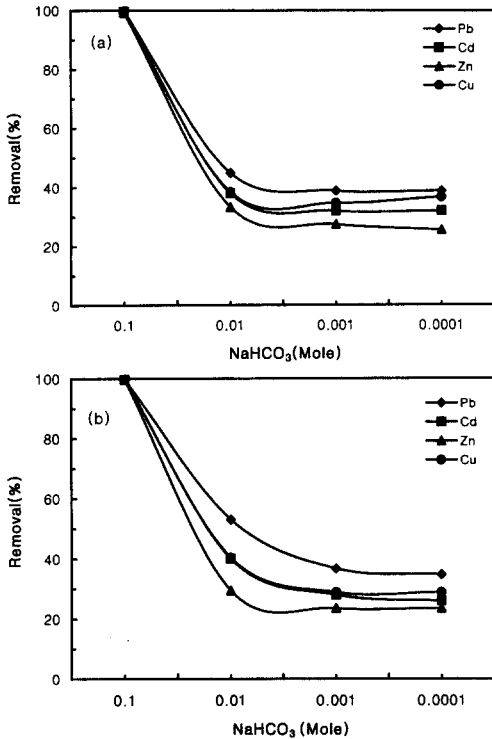


Fig. 4. The effect of complex-forming bicarbonate on the sorption of Pb, Cu, Cd and Zn by Ca-bentonite (a) and Na-bentonite (b). Bicarbonate ion of high concentration (10^{-1} M) has a significant effect on the sorption removal of heavy metals.

Pb>Cd≥Cu>Zn, 그리고 Na-벤토나이트의 경우, Pb>Cu>Cd>Zn의 순으로 흡착 우선성을 보인다.

HCO_3^- 는 Pb, Cu, Cd, Zn 모두의 흡착제거에 상당한 영향을 미친다 (Fig. 4a and b). 10^{-1} M의 높은 HCO_3^- 농도에서는 모든 중금속이 거의 99% 이상 제거된다. 그러나 10^{-2} M 농도에서 흡착율이 크게 떨어져 53~29.4% 정도의 흡착 제거율을 보이며, 10^{-3} M 및 10^{-4} M 농도에서는 38.8~23.5% 정도로 거의 일정함을 보인다. 약간의 차이지만 Ca- 및 Na-벤토나이트는 모두 Pb>Cu>Cd>Zn의 순으로 흡착 우선성을 보인다. 그리고 10^{-2} M 이하의 농도에서 Na-벤토나이트가 Ca-벤토나이트 보다 전체적으로 약간 높은 흡착 제거율을 보인다.

토 의

일반적으로 pH의 증가는 광물표면의 음전하를 증가시킨다. 즉, 표면전하의 탈수소화반응 ($\equiv SOH \rightarrow \equiv SO^-$

+ H^+)은 음전하 (negative charge)를 증가시켜 중금속 화학종의 흡착 반응을 증진시킨다. 비록, 스멕타이트는 표면전하보다는 층간 (interlayer) 영구전하 (permanent charge)에 의한 이온 흡착선택성이 높은 광물이지만 (Grim, 1968; Jeong *et al.*, 1996), 비표면적이 큰 광물이므로 pH의 변화에 의한 모서리 자리 (edge site)의 전하변화가 중금속의 흡착특성에 영향을 미칠 수 있다. 아울러 pH 변화는 중금속 이온들의 가수분해 반응 등에 의한 흡착력이 다른 화학종의 형성과 고상의 침전물 형성 등으로 흡착제거에 큰 영향을 미칠 수 있다 (Park and Huang, 1989).

pH에 따른 화학종 분포

Fig. 5는 WATEQ4F 프로그램으로 계산한 pH 1.6~12 사이에 중금속들의 화학종 분포 특성을 나타내었다. Pb의 경우 pH 조건에 따라서 Pb^{2+} , $PbCl^+$, $PbNO_3^+$, $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, $Pb(OH)_4^{2-}$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$ 의 화학종 분포를 보인다 (Fig. 5a). 앞에서 보여준 바와 같이 pH 7이하에서 남은 Pb^{2+} , $PbNO_3^+$ 의 형태로 대부분 흡착제거 된다. 이는 pH 변화가 벤토나이트의 표면자리의 탈수소화 반응을 유도하여 음의 전하를 띠는 흡착자리수의 증가가 흡착특성을 지배한 것으로 해석된다. 그러나 pH 7이상에서 남은 Pb^{2+} , $PbNO_3^+$ 뿐만 아니라 $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$ 등의 화학종을 형성하여 흡착반응에 참여하게 되고, $Pb(OH)_2$ 의 형태로 침전 가능성도 있다. 그리고 pH 10 이상에서 흡착 제거율이 약간 낮아지는 것은 $Pb(OH)_3^-$, $Pb(OH)_4^{2-}$ 와 같은 음전하 (negative charge)를 보이는 화학종의 형성에 기인한 것으로 해석된다.

Fig 5b에서 Cu의 화학종 분포 특성을 보면 pH 7이하에서는 Cu^+ , $CuCl_2$ 와 같은 형태가 우세하다. Cu의 흡착제거도 pH 7 이하에서는 벤토나이트의 흡착자리수의 증가와 관련된다. pH 7~9 범위에서는 $Cu(OH)_2$ 가 절대적으로 우세하므로, pH 7이상에서는 Cu^+ 로서의 흡착뿐만 아니라 $Cu(OH)_2$ 형태로의 침전의 가능성이 높다. pH 11 이상에서는 $Cu(OH)_2$ 뿐만 아니라 $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$ 와 같은 형태의 화학종이 분포한다.

Fig. 5c는 Zn의 화학종 분포 특성을 나타낸다. pH 7 이하에서는 Zn^{2+} 가 절대적으로 우세한 화학종이며, pH 7 이상에서는 pH 증가와 함께 Zn^{2+} 의 급격한 감소와 함께 $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$

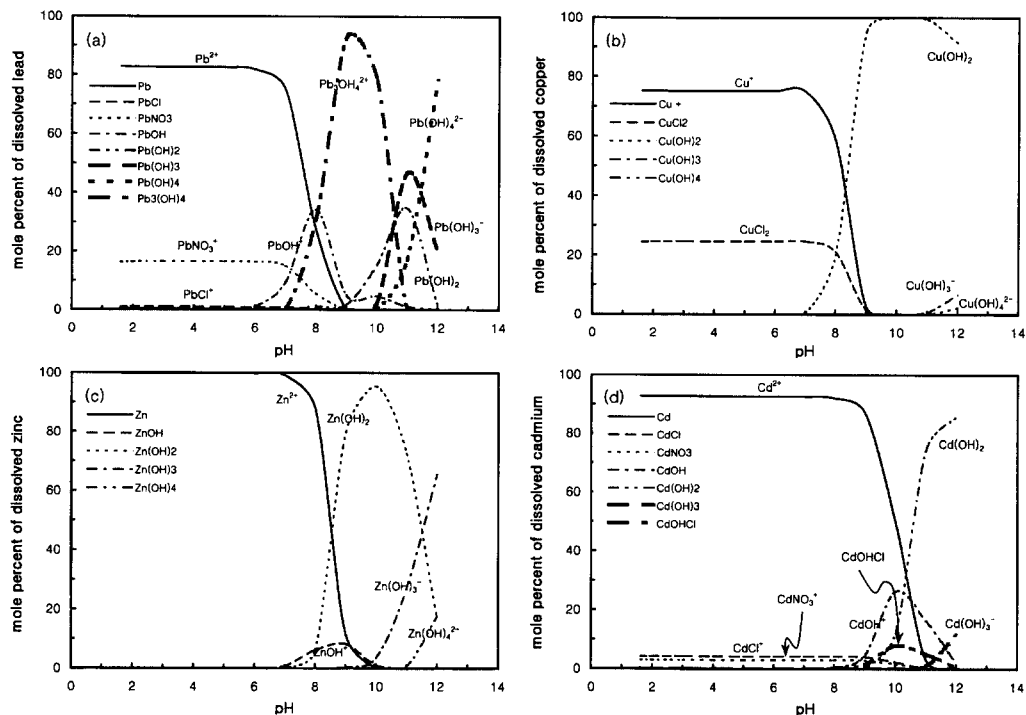


Fig. 5. Species distribution of Pb, Cu, Cd and Zn as a function of pH calculated by the WATEQ4F program.

등의 화학종이 분포한다. pH 7 부근에서는 Zn의 흡착 제거율이 크게 증가하는 것은 Zn^{2+} 로의 흡착과 더불어 가수분해에 의한 $Zn(OH)^+$ 로의 흡착, $Zn(OH)_2$ 로의 침전에 기인한 것으로 보인다.

Cd의 화학종 분포 특성은 pH 9이하에서는 Cd^{2+} 이 절대적으로 우세한 화학종이고, pH 9 이상에서 $Cd(OH)_2$, $Cd(OH)^+$, $CdOHCl$, 등의 화학종이 분포하며, pH 11 이상에서는 $Cd(OH)_3^-$ 의 형태가 분포한다 (Fig. 5d). Cd의 흡착율이 다른 중금속에 비해 가장 낮은 것은 벤토나이트에 의한 낮은 선택성뿐만 아니라, 가수분해 반응에 의한 $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2$ 와 같은 화학종의 형성이 다른 중금속에 비해 높은 pH 조건에서 일어나기 때문으로 해석된다.

$Cd(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ 와 같은 형태로의 침전의 가능성은 WATEQ4F 프로그램을 이용하여 포화지수 (saturation index, SI)를 계산하여 확인하였다. 포화지수는 이온활동도곱 (ion activity product, IAP)을 평형상수 (equilibrium constant, K)로 나누어진 값으로 용액내에서 어떤 광물 또는 무기질 성분에 대해서 용해성 상태 ($SI < 0$), 평형상태 ($SI = 0$) 및 침전상태 ($SI > 0$)를 나타내준다. Fig. 6에서는 pH 변화에 따른 $Cd(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$,

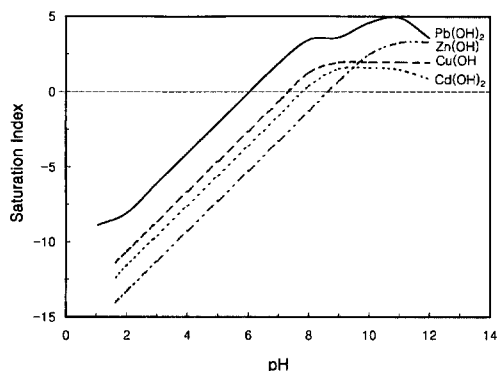


Fig. 6. Saturation indices indicating the possibility of the production of secondary precipitates of heavy metals in the variation of pH. The saturation indices indicate that the complex forms such as $Pb(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ and $Cd(OH)_2$ can begin to precipitate in the range of pH 6-8.

$Cu(OH)_2$ 등의 용액내 포화상태를 보여준다. Pb의 경우 $Pb(OH)_2$ 의 포화지수가 pH 7 이상에서 과포화 상태를 보여 침전할 수 있는 환경임을 지시한다. Cu의 침전 가능성은 약 pH 7 에서부터 알카리성으로 변할 때 $Cu(OH)_2$ 의 침전 가능성을 보인다. Zn의 경우 pH 7~8 사이에서부터 $Zn(OH)_2$ 의 침전 환경을 보인다.

Cd의 경우 pH 9이상에서 Cd(OH)₂가 과포화 상태로 침전의 가능성을 시사한다.

이상의 결과를 종합하면 벤토나이트에 의한 중금속 흡착에 대한 pH의 영향을 다음과 같이 정리될 수 있다: (1) pH 7이하에서는 스멕타이트 표면기의 탈수소화 반응에 의한 흡착자리수의 증가가 중금속의 흡착제거에 중요한 요인이며, (2) pH 7이상에서는 중금속의 가수분해 반응에 의한 Cd(OH)₂, Cd(OH)⁺, Zn(OH)⁺, Zn(OH)₂, Pb(OH)⁺, Pb₃(OH)₄²⁺, Pb(OH)₂, Cu(OH)₂ 등과 같은 중형성에 의한 흡착력의 차이와 침전에 영향이 크기 때문에 해석된다. 한편 중금속의 화학종 분포에 Na의 영향은 거의 무시되며, Cl, NO₃의 영향은 Pb, Cd, Cu에서 약간의 영향을 미친다.

Ca- 및 Na-벤토나이트의 흡착능 차이

동일한 pH 조건에서 Ca-형 벤토나이트에 비해 Na-형 벤토나이트의 약간 더 높은 흡착 제거율을 보인다. 이는 두 시료가 비슷한 표면적을 가지며 후자가 전자보다 오히려 약간 낮은 양이온교환능(CEC)을 고려할 때 (Table 1), 흡착 제거율의 차이가 이온 흡착 자리

수의 차이에 의한 것보다는 층간 양이온의 결합 상태와 관련이 있는 것으로 보아야 한다. 즉, 스멕타이트의 층간 siloxane cavity에서 외부권복합체(outer-sphere complex)의 형태로 약한 정전기적 결합을 하고 있는 Na⁺ 이온과 Ca²⁺ 이온 사이에 전기적 결합력의 차이에 의한 것이다. 1⁺ 전하의 Na⁺ 이온이 2⁺ 전하의 Ca²⁺ 이온에 비해 비교적 약한 결합을 함으로서 용액 내 중금속 이온과 쉽게 이온 교환이 가능하기 때문으로 보인다. 아울러 층간에서의 중금속 이온의 흡착은 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온들의 외부권복합체보다 훨씬 더 강한 내부권복합체(inner-sphere complex)의 형태의 결합을 하므로 이온교환에 의한 강한 흡착을 보여준다 (Hayes and Leckie, 1987; Hayes *et al.*, 1988).

황산염 및 탄산염화합물

SO₄²⁻과 HCO₃⁻ 성분이 중금속의 흡착특성에 미치는 영향을 화학종 형성 및 고상(solid phase)의 침전 관점에서 알아보려고 WATEQ4F 프로그램의 열역학 자료를 이용하여 계산하였다. pH 7조건에서 10⁻¹ M에서

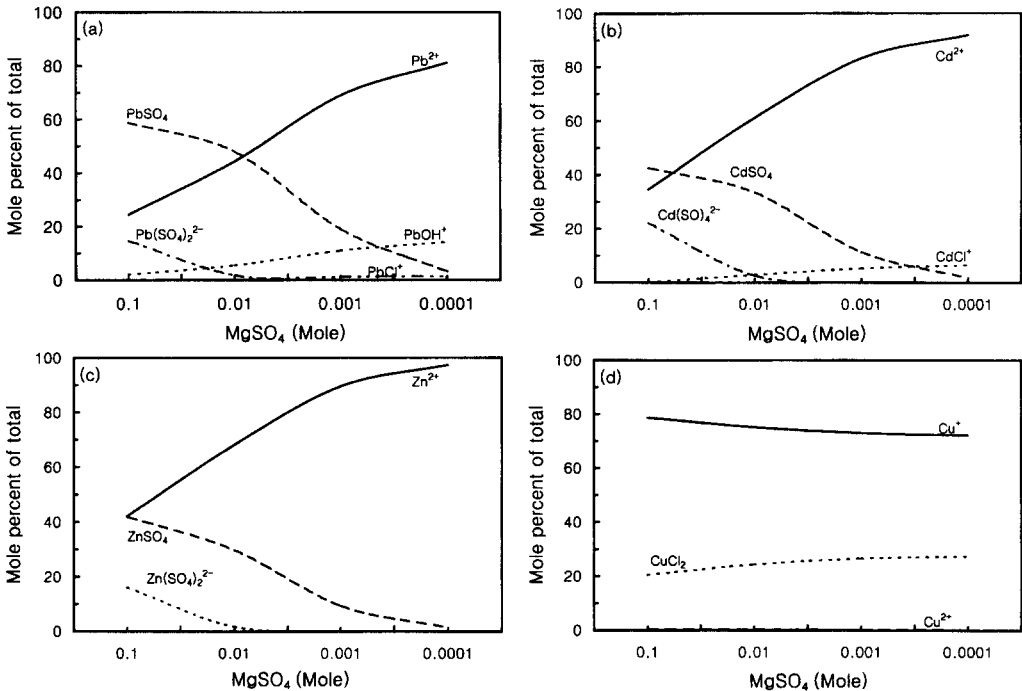


Fig. 7. Species distribution of Pb, Cu, Cd and Zn in solution of 10⁻¹ to 10⁻⁴ M MgSO₄. The initial pH of solution which is contacted with bentonite particles was adjusted as pH 7.0 ± 0.5.

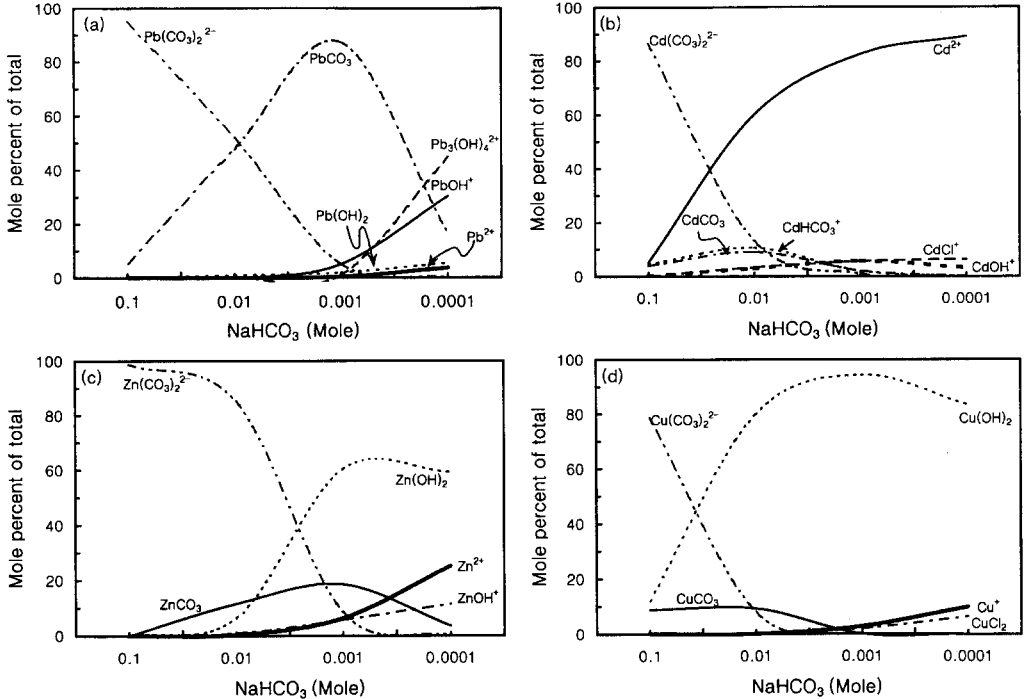


Fig. 8. Species distribution of Pb, Cu, Cd and Zn in solution of 10^{-1} to 10^{-4} M NaHCO_3 . The initial pHs of solution which is contacted with bentonite particles range from 8.98 to 8.67.

10^{-4} M의 SO_4 용액내 존재하는 Pb의 화학종은 PbSO_4 (anglesite), Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 등으로 Fig. 7a에서 보여준다. 고상인 anglesite는 포화지수가 1.24로 과포화 상태를 보여 침전의 가능성이 높다. 그리고 10^{-2} M에서 10^{-4} M로 SO_4^{2-} 농도가 감소함에 따라서 anglesite의 포화지수는 1.124, 0.718, -0.07로 점차 감소하여 10^{-3} M 이하에서는 침전의 효과가 없는 것을 알 수 있다. 10^{-1} M에서 10^{-4} M 농도의 SO_4^{2-} 용액에서 Zn, Cu, Cd의 종 분포특성은 Fig. 7b, c, d와 같다. Cd의 경우 Cd^{2+} , CdCl , CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 형태를, Cu는 Cu^{2+} , CuCl_2 의 종 분포 특성을 보이며, Zn의 경우 ZnSO_4 , Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 등의 종을 형성한다. Cd, Zn의 경우 CdSO_4 , ZnSO_4 등의 황산염 화합물을 형성하지만, 고상으로의 침전 가능성은 없다. Cu는 황산염 화합물을 형성하지 못한다.

따라서 10^{-1} M SO_4 용액에서 Pb만이 높은 흡착 제거율을 보이는 것은 Pb^{2+} 로서 단순흡착뿐만 아니라 $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 와 같은 음이온 형태의 흡착, 그리고 PbSO_4 (anglesite)와 같은 고상의 침전이 모두 관여된 것으로 보인다. 10^{-2} M 이하의 농도에서 Pb, Cd, Zn, Cu의

낮은 흡착제거는 다양한 화학종의 형성보다는 벤토나이트의 일정한 흡착자리에 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 와 같은 자유이온 형태의 흡착이 주요 요인으로 보인다.

Fig. 8은 10^{-1} 에서 10^{-4} M NaHCO_3 용액내에서 Pb, Zn, Cd, Cu의 종 분포특성을 보여준다. Pb의 경우 중탄산 이온의 농도에 따라서 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbCO_3 , PbOH^+ , $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Pb^{2+} 등의 순서로 우세한 종 분포를 보인다. Cd은 Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, CdHCO_3^+ , CdCO_3 , CdCl^+ , CdOH^+ 등의 종 분포를 보인다. Zn의 종 분포는 $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 , Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 등의 순으로 우세한 종 형성을 보인다. Cu는 $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 , Cu^{2+} , CuCl_2 등의 종들이 분포한다. 중금속은 10^{-1} M 농도에서는 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 와 같은 음이온 형태의 탄산염화합물의 형성이 우세한 종 분포를 보이는 특성을 갖는다. Fig. 4에서 보여준 바와 같이 10^{-1} M HCO_3^- 의 높은 농도에서는 거의 100%에 가까운 중금속의 흡착제거를 보이다가 10^{-2} M 이하의 농도에서 급격하게 감소하는 것은 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 와 같은 음이온

Table 2. Saturation indices and ion activity products of PbCO₃, ZnCO₃ and CdCO₃ in NaHCO₃ solution of 10⁻¹ to 10⁻⁴ M concentration.

NaHCO ₃	PbCO ₃ (Cerrucite)		ZnCO ₃ (Smithsonite)		CdCO ₃ (Otavite)	
	SI (log)	IAP (log)	SI (log)	IAP (log)	SI (log)	IAP (log)
10 ⁻¹ M	1.021	-12.109	-0.595	-10.595	4.450	-7.650
10 ⁻² M	2.970	-11.160	0.641	-9.569	4.815	-7.285
10 ⁻³ M	2.231	-10.899	0.843	-9.157	4.149	-7.951
10 ⁻⁴ M	1.497	-11.633	0.115	-9.885	2.906	-9.194

The equilibrium constants (K) of PbCO₃, ZnCO₃ and CdCO₃ are 10^{-13.1}, 10^{-10.0} and 10^{-12.1}, respectively

형태의 화학종 감소와도 잘 일치한다. 따라서 벤토나이트-용액 평형상태의 pH가 8.98~8.67 범위의 알칼리성이지만 음전하의 탄산염화합물이 벤토나이트의 이온 흡착자리중 ≡SOH⁺ 와 같은 음이온 흡착자리와의 결합 때문인 것으로 보인다. 그리고 PbCO₃(cerrusite), CdCO₃(otavite), ZnCO₃(smithsonite) 등이 대부분의 용액 조건하에서 모두 과포화 상태를 보여 침전의 가능성을 지시한다 (Table 2). 따라서 Pb, Zn, Cd, Cu의 흡착에 대한 중탄산이온의 영향은 음이온 전하를 띠는 탄산염화합물에 의한 흡착과 이차 침전물에 의한 영향이 큰 것으로 보인다. Pb가 가장 높은 흡착 선택성을 보이는 것은 PbCO₃와 같은 화학종이 다른 중금속보다 우세한 분포를 보이기 해석된다.

결 론

벤토나이트에 의한 중금속의 흡착은 용액의 pH에 크게 영향을 받는 바, 산성에서 알칼리성으로 변화할 때 흡착 제거율이 증가하는 경향을 갖는다. pH 7~10 정도에서 큰 흡착 증가율을 보이며 90~99% 이상까지 흡착 제거된다. 동일한 pH 조건에서 중금속들간 흡착 선택성은 Pb>Cu>Zn>Cd의 순서를 보인다. 중금속의 흡착에 대한 pH의 영향은 벤토나이트의 표면전하의 변화뿐만 아니라, 중금속의 가수분해 및 침전반응에 큰 영향을 받는 것으로 해석된다. 특히 pH 7 이상에서 Cd(OH)₂, Zn(OH)₂, Pb(OH)₂, Cu(OH)₂ 등의 형태로 중금속이 침전되는 것으로 포화지수 계산 결과 확인되었다. Na-형 벤토나이트는 Ca-형 벤토나이트보다 중금속 흡착에서 약간 높은 흡착 능력을 보인다. 이는 층간 교환가능 양이온들의 결합 에너지 차이와 관련되어 있는 것으로 보인다. 복합체 형성 음이온인 SO₄²⁻ 존재하에서 중금속의 흡착 선택성은 Ca-벤토나이트의 경우, Pb>Cd>Cu>Zn, 그리고 Na-벤토나이트의 경우, Pb>Cu>Cd>Zn이다. Pb의 경우 0.1 M SO₄²⁻ 용액에서는 Pb²⁺의 흡착 Pb(SO₄)₂²⁻와 같은 음이온으로의

흡착, 고상의 PbSO₄(anglesite)의 침전이 Pb의 흡착제거에 관련된 것으로 보인다. 0.1 M 농도의 HCO₃⁻ 존재하에서 중금속의 흡착제거는 Pb(CO₃)₂²⁻, Cd(CO₃)₂²⁻, Zn(CO₃)₂²⁻, Cu(CO₃)₂²⁻ 와 같은 음전하의 탄산염화합물 형태로 흡착과 PbCO₃(cerrusite), ZnCO₃(smithsonite), CdCO₃(otavite), Cu(OH)₂Cl(atacamite), Cu₃(CO₃)₂(OH)₂(azurite), Cu₂(CO₃)(OH)₂(malachite)등과 같은 고상의 침전물 형성이 관련된 것으로 보인다. 흡착 선택성은 Ca- 및 Na-벤토나이트 모두 Pb>Cu=Cd>Zn을 보인다.

참고문헌

정찬호 (1999) 방사성폐기물 처분장 공학방벽재료로서의 국산벤토나이트 및 제올라이트에 대한 물리화학적 특성 평가, 대한지질공학회지, 9권, 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, 189p.
 Brigatti, M.F., Campana, L. and Medici, L. and Poppi, L. (1996) The influence of layer charges on Zn²⁺ and Pb²⁺ sorption by smectites, Clay Minerals, v. 31, p. 477-483.
 Brookins, D.G. (1984) Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal, Springer-Verlag, p.267-278.
 Cho, Y., Hahn, P. and Park, S. (1995) Studies on the sorption characteristics of ¹³⁷Cs onto granite and tuff, J. of the Korean Nuclear Society, v. 27, p. 25-32.
 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. (1968) 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.
 Hayes, K.F., Papelis, C. and Leckie, J.O. (1988) Modeling

- ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *J. Colloid and Interface Sci.* v. 78, p. 717-726.
- 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.
- Kinniburgh, D.G. and Jackson, M.L. (1981) Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces* (M.A. Anderson and A.J. Rubin, eds.), p. 91-160, Ann Arbor Sci, Ann Arbor, Michigan, 357p.
- McKenzie, R.M. (1980) The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron, *Aust. J. Soil Res.* v. 18, p. 61-73.
- 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.
- Park, S.W. and Huang, C.P. (1989) The adsorption characteristics of some heavy metals onto hydrous Cds (s) surface, *J. Colloid and Interface Sci.*, v. 128, p. 245-257.
- 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.
- 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.
- Venkataramani, B., Venkateswarlu, K.S. and Shankar, J. (1978) Sorption properties of oxidesIII. Iron Oxides, *J. Colloid Interface Sci.* v. 67, p. 187-194.
- Westall, J.C. (1986) Chemical and electrostatic model for reactions at the oxide-solution interface. In: *Geochemical Processes at Mineral Surface*, J.A.

1999년 12월 24일 원고접수, 2000년 2월 8일 게재승인.