

碩士學位論文

Triple Layer Model을 이용한  
합성 제올라이트의 중금속 흡착반응연구



濟州大學校 大學院

環境工學科

洪 禎 涓

2002 年 6 月

# Triple Layer Model을 이용한 합성제올라이트의 증금속 흡착반응 연구

指導教授 甘 相 奎

洪 禎 涓

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2002 年 06 月

洪禎涓의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長	허	철	구	印
委 員	조	은	일	印
委 員	감	상	규	印

濟州大學校 大學院

2002 年 06 月

# Triple Layer Model for the Heavy Metal Adsorption on Synthetic Zeolites

Jeong-Yeon Hong

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for  
the degree of Master of Engineering



This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

June, 2002.

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summary .....	1
I. 서론 .....	3
II. 이론적 고찰 .....	6
1. 황토 및 이로부터 합성된 제올라이트 .....	6
1) 황토 .....	6
2) 황토로부터 합성된 제올라이트의 특성 .....	7
2. 흡착 .....	9
1) 기초이론 .....	9
2) 전기이중층(Electric Doble Layer) .....	10
3) SCM의 이론 .....	12
4) TLM의 이론 .....	15
III. 재료 및 방법 .....	21
1. 실험재료 .....	21
2. 실험방법 .....	23
1) 중금속 흡착실험 .....	23
2) Zeta potential 측정 .....	24
3) TLM 수행 절차 .....	25

IV. 결과 및 고찰 .....	26
1. 합성제올라이트의 중금속 흡착능 .....	26
1) 합성제올라이트에 따른 중금속 흡착능 비교 .....	26
2) 중금속 흡착에 미치는 pH의 영향 .....	29
2. TLM 모델에 필요한 입력변수 결정 .....	31
1) 흡착제의 pH에 따른 zeta potential .....	31
2) 표면이온화 평형상수(Surface Protolysis Constant)의 결정 .....	33
3. TLM 수행 후 결정된 흡착반응평형상수 .....	35
4. TLM을 이용한 합성 제올라이트의 중금속 흡착 현상 모사 .....	37
V. 결론 .....	39
VI. 참고문헌 .....	42



## List of Tables

Table 1. TLM reactions and equilibrium expression, .....	16
Table 2. The conditions of zeolite synthesized form Hwangto by hydrothermal reaction .....	22
Table 3. Physicochemical properties of Hwangto and its synthetic zeolites .....	22
Table 4. Experimental condition of Heavy metal adsorption .....	23
Table 5. The pH of point of zero charge(pHzpc) of synthetic zeolite .....	32
Table 6. The surface protolysis and related parameters for the synthetic zeolites .....	34
Table 7. Surface parameters and constants for synthetic zeolite used in this study .....	36
Table 8. Fitting parameter of TLM determined by trial and error .....	36



## List of Figures

Fig. 1. Model of zeolites synthesized from Hwangto .....	8
Fig. 2. Distribution of potential in electrical double layer(EDL). .....	11
Fig. 3. Idealized schematic drawing the decay of electrical potential with distance from the surface for the CCM, DLM, TLM, and FLM. ....	14
Fig. 4. Schematic diagram for prediction of adsorption characteristics. ....	24
Fig. 5. SCM modeling strategy. ....	25
Fig. 6. Comparison of heavy metal adsorptivity for Hwangto and its synthetic zeolites. ....	27
Fig. 7. Relationships between heavy metal adsorption and surface characteristics( $N_s$ , CEC, and $Asp$ ) of its adsorbents. ....	28
Fig. 8. Effect of pH on heavy metal adsorptivity by Hwangto and its synthetic zeolite. ....	30
Fig. 9. The zeta potential of Hwangto and its synthetic zeolites(ANA, CAN, Na-P1, and SOD). ....	31
Fig. 10. The plot of $[H^+]$ vs $1/[\sigma_{(-)}]$ for determining surface protolysis constant( $\log K_{a1}$ ). ....	33
Fig. 11. The plot of $1/[H^+]$ vs $1/[\sigma_{(+)}$ ] for determining surface protolysis constant( $\log K_{a2}$ ). ....	34
Fig. 12. TLM simulation of Cu(II) adsorption on synthetic zeolites. ....	37
Fig. 13. TLM simulation of Cd(II) adsorption on synthetic zeolites. ....	38

## Summary

Triple Layer Model (TLM) where there are three planes (a surface plane, a near-surface plane and a diffuse plane) in the interfacial region, was used to predict the heavy metal (Cu(II) and Cd(II)) adsorption behavior on the adsorbents, among the Surface Complexation Models (SCMS). In additions, the heavy metal adsorptivity among the adsorbents was compared. The adsorbents used in this study were the zeolites (analcime-ANA, cancrinite-CAN, Na-P1 and sodalite octahydrate-SOD) synthesized from Hwangto by hydrothermal reaction in a high-pressure vessel. For TLM approach, the electric parameters of the adsorbent surfaces were determined by zeta potential method other than acidic-alkalimetric titration method, and some fitting parameters were determined by trial and error method.

The results were summarized as follows:

1. The heavy metal adsorptivity among the adsorbents decreased in the following equences: Na-P1>SOD>ANA>CAN>Hwangto, regardless of heavy metals. This result showed the same trend with the values of surface site density (NS), pHZPC (pH of the point of zeor charge), and surface protolysis parameter of the adsorbents, i.e., the adsorbents with higher values of these parameters showed higher heavy metal adsorptivity.
2. With increasing pH, the heavy metal adsorption increased greatly between pHZPC and pH 6 or 7 because of the steep increase of negatively charged sites, for synthetic zeolites, but for Hwangto, it increased broadly because of slow increase of negatively charged sites.



3. This model can simulate the heavy metal adsorption behavior well with the experimental data on the electric parameters of the adsorbent surfaces obtained by the zeta potential method other than the titration method.

4. The simulated and experimental data were consistent in all the pH ranges for the synthetic zeolites except for ANA, and they were more consistent for Cd(II) than Cu(II).

5. Comparing the equilibrium constants ( $K_{\text{SOM}}^{\text{int}}$ ,  $K_{\text{SOMOH}}^{\text{int}}$ ) among the synthetic zeolites, the value of  $K_{\text{SOMOH}}^{\text{int}}$  was higher than  $K_{\text{SOM}}^{\text{int}}$  for ANA, but for the other synthetic zeolites, the inverse results were shown, indicating that  $K_{\text{SOMOH}}^{\text{int}}$  for ANA and  $K_{\text{SOM}}^{\text{int}}$  for the other zeolites affect the simulation of heavy metal adsorption more greatly.



## I. 서론

최근 공장 폐수 및 생활하수에 의한 수질오염 문제가 심각해지고 있어 이에 대한 시급한 대책이 요구되고 있다. 산업생산 활동의 과정에서 배출되는 폐수에는 유해중금속을 함유하고 있어 적절한 처리 없이 배출될 경우 그 피해가 우려된다. 특히 중금속은 폐수 등에 미량으로 함유되어 있더라도 먹이연쇄를 통한 농축효과로 인하여 생물체에 커다란 위해를 끼칠 수 있으며(Volesky 등, 1993), 중금속으로 인해 유발되는 질병도 다양하다(Hoffman 등, 1995; Weis 등, 1991).

이런 중금속들은 수중에 용해 또는 불용해 상태로 존재하거나 유기금속상태, 침전 또는 흡착된 형태로 존재하고 있는데, 이런 다양한 형태로 존재하는 중금속을 처리 제거하기 위해서는 적당한 상태로 변형을 시키든지, 아니면 그 상태대로 처리할 수 있는 방법을 선택해야만 한다. 이를 처리하기 위한 단위 공정으로는 침전, 응집, 부상, 흡착 및 이온교환, 용매 추출, 착염화, 여과, 증발, 막분리 방법 등을 들 수 있다(EPA, 1991).

황토는 국내 어디서나 쉽게 구할 수 있고, 인체에 무해하여 여러 용도로 활용되고 있으며, 황토의 콜로이드 입자는 해수 중의 현탁 물질을 응집·흡착하는 성질이 있다. 이러한 성질을 이용하여 적조발생지역에 적조 생물의 제거를 위해 황토 살포에 관한 연구(박, 1996; 국립수산진흥원, 1987)와 중금속 제거에 관한 연구(안 등, 1998)가 이루어지고 있다. 그러나 폐수 중의 중금속 등 환경오염 물질의 제거에 많이 활용되고 있는 다른 흡착제와 비교해서 중금속 흡착능이 현저히 낮기 때문에 흡착제로 황토를 사용하기는 어려운 실정이다(정 등, 1999). 그러나 황토의 물리화학적 특성을 고려하여 고부가가치 상품인 제올라이트로 합성이 가능하다면 중금속 제거능을 크게 향상시킬 수 있고, 제올라이트가 응용되고 있는 여러 가지 환경오염 물질 정화용으로 활용될 수 있을 것이다(현, 1999; Kim, 1997; 오, 1999).

중금속 이온의 흡착현상을 이해하기 위해, 일반적으로 흡착등온선의 유형에 따른 고찰을 통하여 설명하고 있으나, 이들 경험적 접근방식은 고체/기체 사이에 일어나는 흡착기구는 설명할 수 있었으나 수질관리 등에 있어서 중요한 고체/액체 사이의 계면

에서 일어나는 흡착현상을 모사·예측하기에 많은 제약이 있었다(이, 1994; 신, 1997). 그 이유는 고체/액체 사이의 흡착현상에 있어서 고체 또는 고체표면의 물리·화학적 특성과 수용액내의 흡착질의 용액론적 특성이 고려되어야 하는데, 종래의 경험적 방식은 단순히 특정조건에서 수용액 상에 잔존농도와 고체상에서 흡착된 농도를 실험적으로 결정하여, 관련조건이 바뀔 때마다 분배계수(Kd) 또는 흡착등온계수가 달라지기 때문에, 보다 광범위한 지화학적 또는 수처리 조건에서의 응용이 가능하지 못하였다. 이러한 문제점을 보완하여 선진외국에서는 특정조건에서의 실험결과로 관련 인자를 결정하고, 다른 조건에서의 흡착 결과를 예측하여 흡착현상을 모사하고 있는 Surface Complexation Model(SCM)이 최근에 많은 주목을 받고 있다(이 등, 1994; 신과 박, 1999).

SCM은 원래 순수한 Oxide/Water 계면에서 흡착제에 존재하는 Specific sites에 의해 ion complexation의 형태로  $H^+$  나 금속이온들의 흡착을 설명하기 위해서 Stumm 등(1970)과 Schindler 등(1972)이 제안하였고, 이는 수산화물의 표면뿐만 아니라 수용액 속의 생물학적 물질, carbonates, sulfides, disulfides 그리고 phosphates의 표면에 또한 적용되어질 수 있으며, 또한 SCM을 사용하면 pH, 용질, 그리고 이온강도에 따른 수용액상에 존재하는 화학종의 흡착 설명이 가능하다고 보고 되고 있다. 그리고 SCM에서는 매질 표면에서의 흡착 반응을 열역학적 상수를 이용한 화학적 반응으로 설명하기 때문에 기존의 실험적 모델과 비교하였을 때 다양한 조건으로 해석할 수 있는 장점이 있다(Stumm, 1992; 신, 1997; 조, 2001).

SCM의 형태로는 Constant-Capacitance Model(CCM), Double-Layer Model(DLM), Triple-Layer Model(TLM), 그리고 Four Layer Model(FLM) 등이 있으며, 특히 TLM은 Yates 등의 자리결합모델(Site Binding Model)과 Davis의 전해질 결합모델(electrolyte binding model)을 종합한 모델로서, 최근 가장 많이 이용되고 있다.

본 연구에서 황토로부터 합성된 수종의 합성 제올라이트를 흡착제로 사용하여 합성 제올라이트 상호간의 중금속 흡착능을 살펴보고, 또한 SCM 중 TLM 을 바탕으로 흡착 실험 자료와 표면특성 자료로부터 결정된 파라미터와 지화학적 평형 프로그램인 HYDRAQL 을 이용하여 흡착현상을 모사하였다. 그리고 표면특성 파라미터 중 전기적 표면특성을 기존의 적정법이 아닌 zeta potential 자료를 이용한 접근법을 제시하였다. 표면 화학 특성과 중금속의 흡착 특성을 알아보기 위해, 최근 많이 이용되고 있

는 SCM 중 TLM을 적용하여, 화학종의 흡착결과 모사와 흡착현상을 예측하는데 그 목  
적을 두었다.



## II. 이론적 고찰

### 1. 황토 및 이로부터 합성된 제올라이트

#### 1) 황토

Loess 라는 의미의 황토는 풍성퇴적 기원이라는 의미를 내포하고 있는데, 독일어에서 비롯되었고, 느슨하게 교결되어 있다는 뜻이다. 황토는 석영조면암, 안산암, 화강암 등이 열수작용 및 풍화작용에 의하여 분해 되어 생성되는 것이며, 화학식이  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_3 \cdot 2H_2O$ 로 표시된다(정 등, 1997). 그러나 국내의 황토에 대하여 연구한 학자들의 결과를 보면(엄 등, 1992a, 1992b; 황 등, 2000), 황토에는 풍성기원의 퇴적물에서 나타나는 광물조성이나 특성이 거의 없으며, 모암의 풍화 결과 형성된 적갈색 토양이기 때문에 기존의 Losses와는 다르다고 보고 되고 있다. 즉, 국내 황토는 풍성기원의 퇴적물이 아니고 모암의 풍화결과 형성된 토양이기 때문에 기존의 영어 'loess' 보다 새로운 용어 'Hangto' 로 사용하는 것이 적절하다고 보고 되고 있다(조 등, 2001).

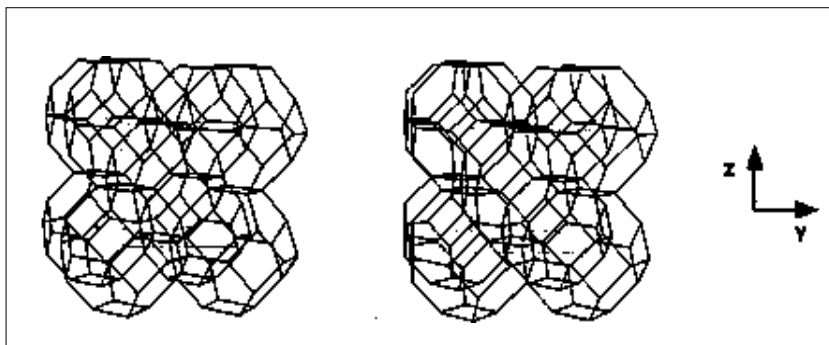
황토의 일반적인 화학조성은  $SiO_2$  60~65%,  $Al_2O_3$  10~15%,  $Fe_2O_3$  5~6%, MgO 2%,  $K_2O$  8%, 기타 성분(CaO,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ , MnO,  $P_2O_5$ )은 소량을 함유하고 있다는 보고도 있다. 황토의 물리적인 성질을 보면 흡수율 80%, 공극률 50~55%이고, 산소 응집력이 강하며 비중은 2.5 ~ 2.6의 범위이나  $Al_2O_3$ 가 많은 황토는 3.0에 이른다. 입도는 보통  $0.1\mu m$ 의 미립자를 가지고 있어 모래 알맹이 정도의 조립을 포함하는 것도 있다. 그리고 음전하를 가지고 있어 수중 양이온의 부유미립자와 전기적 중화로 응집 침전을 일으킨다. 황토는 비금속 광물의 특성상 자발적인 화학반응은 없고 물, 유기용매, 산 알칼리에 불용성이다(이, 2000).

황토의 용도로는 대표적으로 적조생물제거, 양어사료, 축산사료, 황토주택, 어패류, 황토 침대, 황토직물 등에 이용되고 있다.

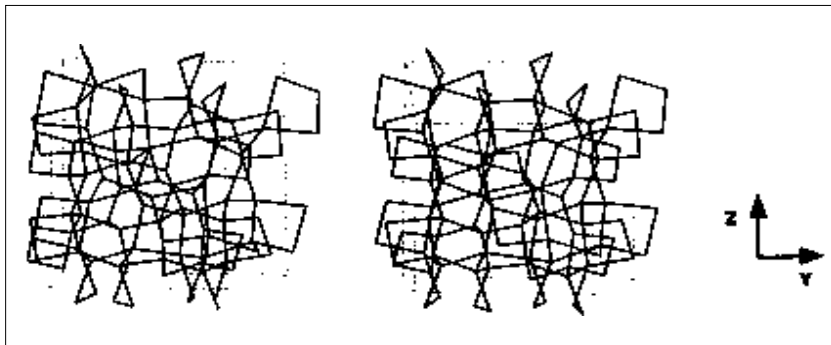
## 2) 황토로부터 합성된 제올라이트의 특성

황토의 화학조성은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량이 60% 이상으로 높기 때문에 고압반응기에서 수열반응에 의해 Na-P1, analcime(ANA), sodalite octahydrate(SOD), cancrinite(CAN) 등을 합성할 수 있었고, 이들 합성 제올라이트의 결정구조 모양 및 세공형태는 Fig. 1 에 나타내었다.

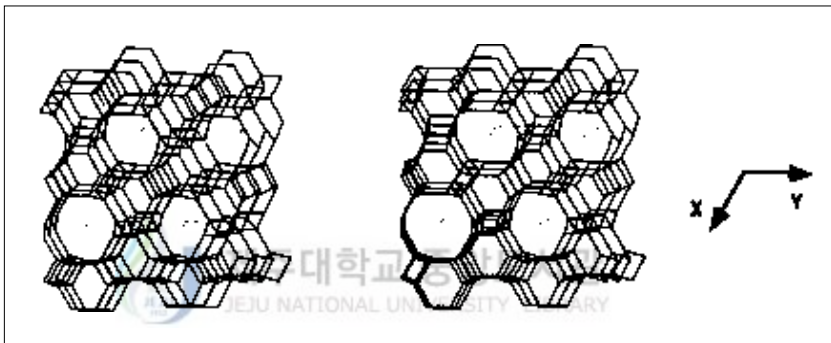
Fig. 1의 a 는 SOD 의 결정 구조의 모양으로 6각, 4각의 면체들이 규칙적으로 배열되어 세공과 긴 터널을 만들고 있는데, 큰 세공의 크기는  $3\text{\AA}$ 이하로 그 크기가 작아 겨우 물분자나 작은 양이온만이 통과 될 수 있다. b 는 ANA 으로 8각, 6각, 4각의 면체들이 규칙적으로 배열되어 있으며, SOD 처럼 세공의 크기가  $3\text{\AA}$ 이하로 작다. c 는 CAN 로서 6각의 큰 세공을 보여주며, 크기도  $5.9\text{\AA}$ 으로 큰 구멍을 가지고 있어 비교적 큰 양이온들이 무난히 통과될 수 있으나 한 면으로만이 터널을 보이고 있어 한 구멍이 막히면 제올라이트로서의 효율이 떨어지게 된다. d 는 Na-P1 으로 8각, 4각의 면체들로 구성되어 있으며, 큰 세공의 크기가  $3.7 \sim 4.8 \text{\AA}$ 로 크기도 클 뿐만 아니라 규칙적으로 배열된 큰 터널이 한 면이 아니라 두 개의 면으로 되어있어 구멍이 막히게 되어도 다른 통로로 통하여 막힘이 없어 다른 것에 비해 효율이 좋으며, 세세공장에서 센물을 단물로 바꾸는데 사용하고 있는 A 형 제올라이트 보다 그 효능성이 좋은 것으로 보고 되고 있다(전, 1999).



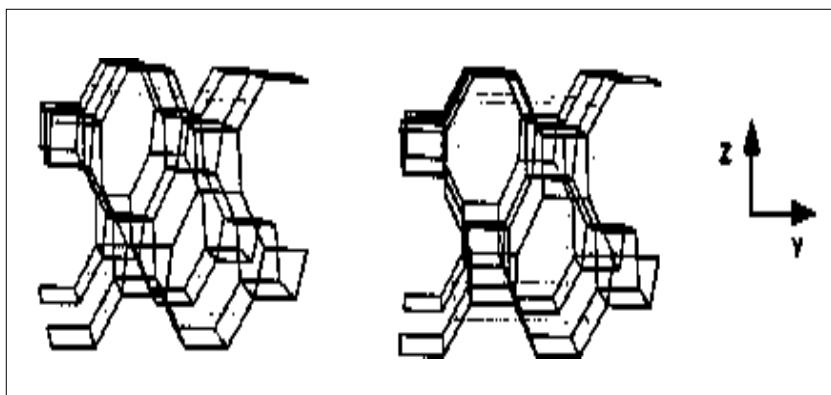
a. SOD



b. ANA



c. CAN



e. Na-PI

Fig. 1. Model of zeolites synthesized from Hwangto

## 2. 흡착

### 1) 기초이론

고체표면에 용질분자의 흡착은 용액 중 용질분자의 제거, 고체표면에서 용매의 제거 그리고 고체표면에 용질이 부착되는 이 모든 과정이 합쳐진 현상이다. 흡착제와 흡착질간의 상호 작용은 화학적 작용으로는 공유결합, 수소결합, 소수성결합과 물리학적 작용으로서 전기적 인력, 반데르발스의 반발력이 흡착에 관여한다.

흡착의 4가지 유형은 교환(exchange), 물리적(physical), 화학적(chemical), 특이(specific) 흡착으로 나눌 수가 있다.

교환흡착 또는 이온교환은 흡착제의 표면에서 반대전하를 띤 곳에 이온종이 정전기적 부착을 하는 것도 포함이 되며 보다 큰 정전기적 친화력을 가진 다른 이온종에 의해 교환이 일어난다. 물리적 흡착은 London 분산력과 정전기적 힘으로 구성된 Van der Waals힘의 작용으로 일어난다. 화학적 흡착은 흡착질의 화학적 변화를 가져오는 흡착제와 흡착질 사이의 반응에 의해 나타난다. 화학적 흡착력은 보통 Van der Waals 힘에 의한 물리적 흡착력보다 강한 것으로 알려져 있다. 흡착제 표면의 작용기에 흡착질의 부착은 흡착질의 변형에 기인하지 않는 특이한 작용에 의해 일어나며 이를 특이 흡착(specific adsorption)이라 하며 물리적 흡착값과 화학적 흡착의 보다 높은 에너지의 범위에 걸친 결합에너지의 범위를 나타낸다.

일반적으로 흡착제의 단위 무게당 흡착 물질의 양은 농도의 증가에 따라 증가하지만 정비례로 증가하는 것이 아니다. 지금까지 Langmuir Model, BET Model, Freundlich Model 및 Gibbs Model 등 몇 가지 흡착 평형모델이 개발되어 흡착등온의 관계를 보여주고 있으나 주어진 조건하에서 실험적 적용은 가능하나 조건이 다른 경우에는 전혀 맞지 않는 경우도 있다(계명대, 1996).



## 2) 전기이중층(Electric Double Layer)

고체표면은 표면에서의 화학적 반응, 입자표면 격자의 불완전성, 전위결정이온(PDI)과 같은 특정 이온성 용질의 흡착 등에 의해 전하를 띠게 된다. 전하를 띤 고체 입자는 전기적 중성을 유지하기 위해서 정전기적 힘이나 공유결합과 같은 보다 강한 힘에 의해 반대 전하의 이온을 축적하게 된다. 고체입자를 둘러싼 반대전하 이온을 상대이온(counter ion)이라 한다.

상대이온은 i) 표면에 의한 정전기적 이끌림, ii) 열운동으로 인한 용액에서의 균일한 분포, iii) 정전기적 힘이 아닌 어떤 힘에 의해 고체 입자의 표면에 이끌리게 되며, 이러한 상대이온 표면전위의 분포를 전기 이중층(electrical double layer; EDL)이라 한다.

전기 이중층은 두 영역으로 구성되는데(Fig. 2), 이는 계면에 흡착된 이온에 의해 형성되는 고정층(fixed layer, Helmholtz, or Stern layer)과 액상 중에 전기적 힘(electrical forces)이나 불규칙한 열적 운동(random thermal motion)의 영향에 따라 이온이 분포하는 분산층(diffuse layer or Gouy layer)이다. 용액 내에서 수화된 입자의 표면은 전기이중층의 구조를 가지며, 이 구조로 인한 상대이온의 분포로 인해 입자-용액 사이에 전기적 전위차가 생기게 된다. 이 전기이중층은 고체/액체 계면 반응의 기초가 되었으며, 이를 이용한 모델로는 Gouy-Champman 모델(Gouy, 1910; Champman, 1913)과 Stern-Grahame 모델(Stern, 1924; Grahame, 1947) 등이 있다.

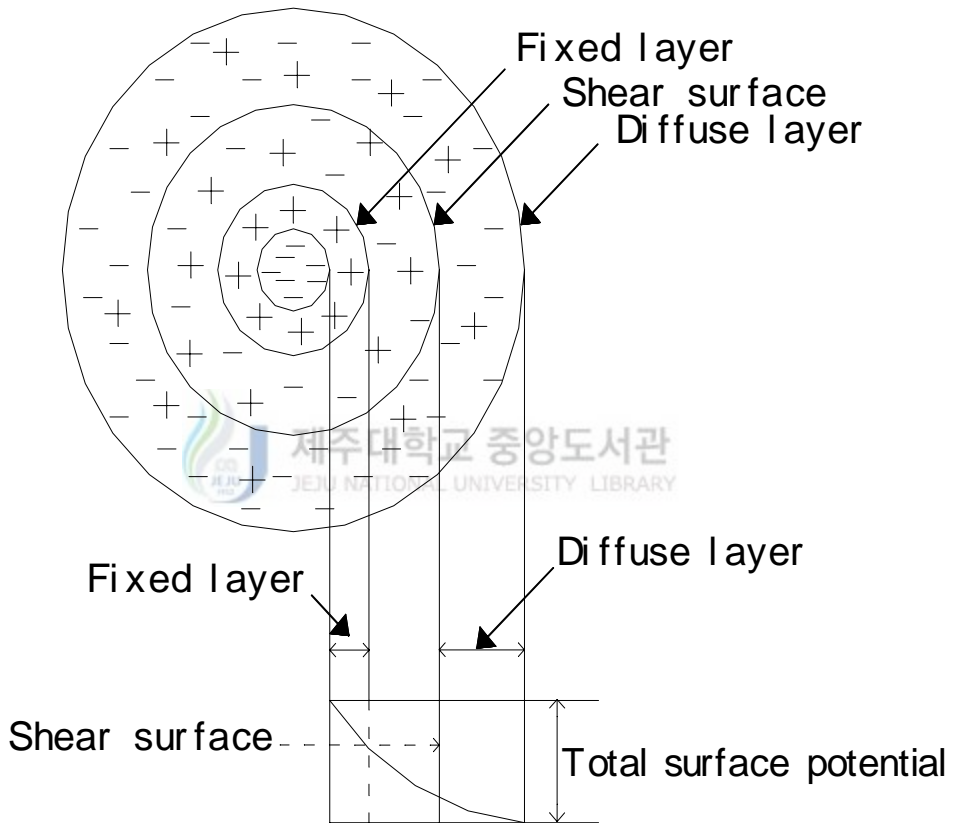


Fig. 2. Distribution of potential in electrical double layer(EDL).

### 3) SCM의 이론

SCM은 Stumm 등(1970)과 Schindler 등(1972)이 원래 순수한 Oxide/Water 계면에서 흡착제에 존재하는 Specific sites에 의해 ion complexation의 형태로  $H^+$  나 금속이온들의 흡착을 설명하기 위하여 제안하였다.

SCM은 기본반응은 고체표면의 기능기와 흡착질사이에 Complexation Reaction을 한다. 즉 물속에서 고체표면이 수화되어 형성된 OH기가 친수성 기능기가 되어 수화된 금속이온과 같이 친수성 이온과 결합을 하게 된다. 이는 다음과 같은 기본가정들로 이루어져 있다.

i) 흡착제의 표면은 수용액 내에서의 이온결합과 같이 용해된 이온들과 반응할 수 있는 표면반응기로 구성되어 있다.

ii) 표면반응기의 이온화나 표면착체반응의 평형관계는 물질수지식으로 표시할 수 있다.

iii) 표면전하와 표면전위는 표면반응기의 화학반응 계산에 포함되어야 한다.

iv) 물질수지식을 만족하는 관계에서 결정된 표면이온화 반응상수는 표면화학종의 이온강도 보정을 포함한 열역학적 상수이다.

SCM 형태로는 기존의 전기이중층 모델에서 변형된 많은 수정모델이 제시되었으며, 대표적인 것으로 i) CCM ii) DLM iii) TLM iv) FLM 등이 있으며, 이를 간략히 살펴보면 다음과 같다.

CCM은 높은 이온강도에서 적용되며, 결합면 전하와 분리된 대응이온 전하 사이에 이중층구조를 평행한 plate capacitor로 해석한다(Schindler 와 Kamber, 1968; Hohl 와 Stumm, 1976; Sposito, 1984; Schindler 와 Stumm, 1987).

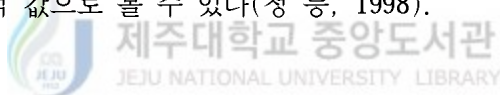
DLM은 전기이중층구조를 표면층인 Stern layer와 용액내 대응이온이 분포하는 확산층(diffuse layer)으로 구별하며, Stern Layer에는 이온들이 특이흡착(specific adsorption)을 하며, 확산층에서는 비특이흡착성(nonspecific adsorption) 상대이온이 분포한다(Stumm 등, 1970; Huang 과 Stumm, 1973; Harding 과 Healy, 1985; Dzombak 와 Morel, 1986, 1990).

TLM에서는 전기이중층 구조를 0-plane,  $\beta$ -plane(or inner Helmholtz plane), d-plane(outer Helmholtz plane) 등 3개의 층으로 구별하며, 흡착 이온종에 따라서

결합되는 방식을 inner-sphere 혹은 outer-sphere complex로 선택하여 모델링 할 수 있다. 즉, 금속이온이  $\alpha$ -plane에 결합되는 강한 화학적 흡착(chemisorption)의 경우에는 inner-sphere complex의 형태로, 금속이온이  $\beta$ -plane에 약한 정전기적 결합(electrostatic bonding)에 의한 흡착의 경우에는 outer-sphere complex의 개념으로 흡착방식에 차이를 구별한 모델이다.

FLM은 TLM의  $\beta$ -plane을 세분화하여 outer-sphere complex형태의 양이온이 음이온보다 입자표면에 더 가까이 강한 결합을 하는 것으로 구분화 하였다(Yates, 1975; Davis 와 Leckie, 1979, 1980; Davis 등, 1978; Westall, 1986; Hayes, 1987; Hayes 등, 1987; Zachara 등, 1987; Payne 와 Waite, 1990).

모든 SCM에서 입자표면은 용해된 이온과 반응하여 표면착체를 형성할 수 있는 기능기로 구성되어 있는 것으로 간주하며, 표면착체반응과 이온화반응은 질량작용의 법칙에 의해 설명된다. 또한 표면전하 및 표면 전기적 전위는 표면기능기의 화학반응에서 매우 중요한 요소로 취급한다. 질량작용식에 의해 결정된 결합반응상수는 열역학 상수와 관련된 실험적 값으로 볼 수 있다(정 등, 1998).



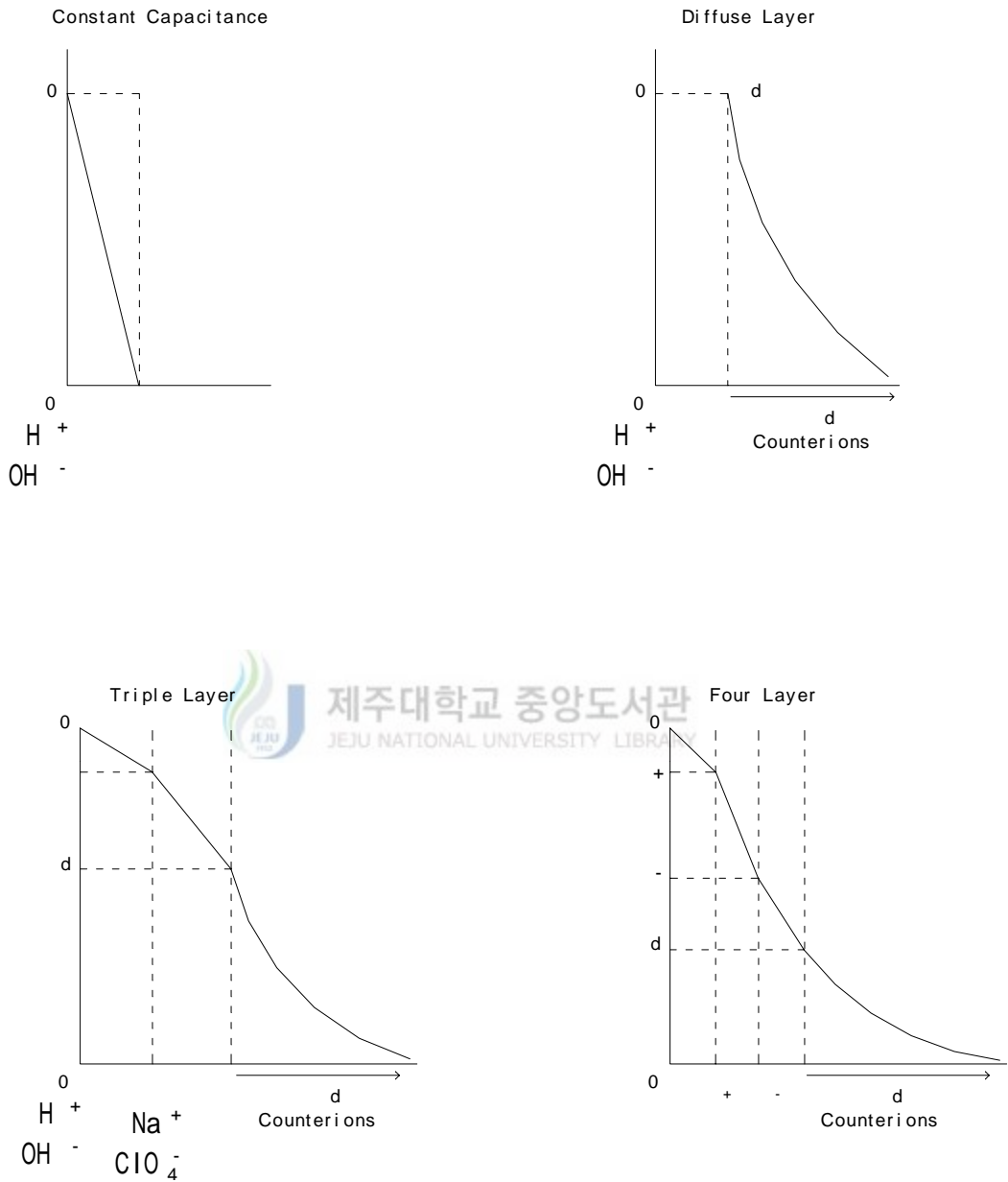


Fig. 3. Idealized schematic drawing the decay of electrical potential with distance from the surface for the CCM, DLM, TLM, and FLM.

#### 4) TLM의 이론

SCM 모델 중 최근 가장 많이 이용되고 있으며 본 연구에서 사용된 TLM은 Davis와 Leckie(1978)가 제안하였으며, TLM은 Yates 등의 자리결합모델(Site Binding Model)과 Davis의 전해질 결합모델(electrolyte binding model)을 종합한 모델이다.

이 일반적인 모델은 흡착질 주위의 양이온, 음이온 중성의 흡착을 표현할 수 있다. TLM은 Stern-Grahame 모델에서 보여지는 전기이중층 구조내의 표면기능기의 이온화와 이온결합을 나타내는 식을 조합하였으며, 자세한 도해는 Fig. 3 에 나타내었다. 즉, 표면의 전기 이중층 내의  $\alpha$ -면에서 수소이온이 이 결합하며, 전해질을 구성하는 이온들은  $\beta$ -면에서 결합하게 된다. 표면이온화식과 전해질 결합식은 Table 1 에 나타내었다(Papalis 등, 1988).

용질 흡착(Solute adsorption)은 표면자리와 흡착질이 착물을 형성한다는 가정으로 설명할 수 있다. TLM에 대해서 외국에서 설명한 최초의 논문에서는 흡착된 종은 평면에 위치한다고 설명하고 있지만, 지금은 TLM의 이용이 크게 확장되어  $\beta$ -면뿐만 아니라  $\alpha$ -면에서도 흡착이 가능하다고 보고 되고 있다.

흡착의 모사에서 고려하여야 할 흡착된 종의 형태는  $H^+$ 의 화학양론식(Proton stoichiometry), 즉 흡착된 용질당 흡착된 또는 탈착된  $H^+$ 의 수에 의해 설명되어진다.

Table 1. TLM reactions and equilibrium expression

Surface protolysis reactions : Proton adsorption(inner-sphere)	
	$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+, K_{a1}^{int}$
	$SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+, K_{a2}^{int}$
Electrolyte surface reactions	
Sodium adsorption(outer-sphere)	$SOH + Na^+ \rightleftharpoons SO^-Na^+ + H^+, K_{Na}^{int}$
Chloride adsorption(outer-sphere)	$SOH + Cl^- + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+Cl^-, K_{Cl}^{int}$
Cu adsorption(inner-sphere)	
	$SOH + Cu^{2+} \rightleftharpoons SOCu^+ + H^+, K_{SOCu}^{int}$
	$SOH + Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons SOCuOH + 2H^+, K_{SOCuOH}^{int}$
Cd adsorption(inner-sphere)	
	$SOH + Cd^{2+} \rightleftharpoons SOCd^+ + H^+$
	$SOH + Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons SOCdOH + 2H^+$

TLM을 바탕으로 한 HYDRAQL 프로그램을 수행함에 있어 우선 열역학적 자료를 완전하게 조사하는 것이다. 이것은 착물과 관련된 계산을 함에 있어 매우 중요한 일이다.

그리고 수 환경에서 표면에서의 흡착제에 의한 오염물질의 제거는 주로 흡착제 표면과 오염물질과의 표면착체반응에 의해 일어나고, 흡착반응을 정량적으로 해석하기 위해서는 주어진 시스템에서 관여하는 여러 흡착제의 물리적, 화학적 표면 특성에 대한 정확한 규명이 이루어져야 한다.

물리적 표면 특성을 규명하기 위해서는 Cation Exchange Capacity(CEC), 비표면적

(Specific Surface Area: Asp) 등이 결정되어야 하며, 화학적 표면 특성을 구명하기 위해서는 총 반응자리농도(Total Site Concentration:  $N_T$ ) 및 반응자리 밀도(Site Density:  $N_s$ ), pH<sub>zpc</sub>(영 전하하점, point of zero charge), 그리고 표면 기능기(surface functional group)의 표면이온화 평형상수( $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$ ) 등이 필요하다.

$N_T$  는 식 (1) 과 같이 구할 수 있고,  $N_s$  는 식 (2) 와 같다(계명대, 1996).

$$N_T \text{ (mole/L)} = 10^{18} \times a \times Asp \times N_s / N_A \quad (1)$$

여기서,  $a$  = 매질의 농도 (g/L),  $N_A$  = Avogadro number,  $6.022 \times 10^{23}$

$Asp$  = 비표면적(specific surface area)

$$N_s \text{ (site/nm}^2\text{)} = 6 \times CEC / Asp \quad (2)$$

pH<sub>zpc</sub>는 입자표면의 순 전하가 0인 지점의 pH값이다. 만약, 표면전하가 입자표면에서 양성자( $H^+$ ) 교환에 의해서만 발생된다면 영 양성자 전하점(point of zero net proton charge ; pznpc)으로 정의할 수 있다. pH<sub>zpc</sub>은 일반적으로 용액의 전위차 측정실험을 이용하는 그란법(Gran, 1952)을 이용하지만, 근래에 신 등(1998)의 연구결과에 의하면 Zeta meter를 이용한 zeta potential을 측정하는 방법도 사용되고 있다. 이러한 pH<sub>zpc</sub>는 수화상태, 벽개 그리고 결정도에 따라 약간씩 이동하고(Stumm 과 Morgan, 1996), Stumm 과 Morgan(1996)에 의하면 사용되는 배경 전해질과 시료의 전처리 과정에서 약간의 차이가 나타난다고 하였다.

입자의 표면전하 성분은 전하 균형의 개념을 근거로 입자표면과 수용액 사이의 지화학적 반응을 이해하는데 매우 중요하다. 즉, 입자표면의 pH가 pH<sub>zpc</sub> 보다 작으면(식 5) 수소의 첨가(protonation) 반응이 우세하게 작용해서 표면은 양전하를 띠게 되고, pH가 pH<sub>zpc</sub> 보다 크면(식 3) 수소의 해리(deprotonation) 반응이 우세해서 표면은 음전하를 띠게 된다(Schindler 등, 1987; Carrol-Webb 와 Walther, 1988; Zachara 등, 1988). 식 (3) 과 식 (5) 의 표면이온화 평형상수  $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$  는 각각 식 (4) 와 식 (6) 과 같고,  $N_s$  는 식 (7) 과 같이 표현할 수 있다.





$$K_{a1}^{int} = \frac{\{\text{SO}^-\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{SOH}\}} \quad (4)$$



$$K_{a2}^{int} = \frac{\{\text{SOH}_2^+\}}{\{\text{SOH}\}\{\text{H}^+\}} \quad (6)$$

그러므로,  $N_s$  는 다음 식과 같이 3개의 hydroxo group의 합이다.

$$N_s = \{\text{SOH}_2^+\} + \{\text{SOH}\} + \{\text{SO}^-\} \quad (7)$$

pH > pHzpc 일 경우, 표면은 음전하를 띠므로  $N_s$  는 식 (8) 과 같이 표현되고,

$$N_s = \{\text{SOH}\} + \{\text{SO}^-\} \quad (8)$$

pH < pHzpc 일 경우, 표면은 양전하를 띠므로  $N_s$  는 식 (9) 와 같이 표현된다.

$$N_s = \{\text{SOH}_2^+\} + \{\text{SOH}\} \quad (9)$$

알칼리적정에 의하면  $\{\text{SOH}_2^+\}$ ,  $\{\text{SOH}\}$ ,  $\{\text{SO}^-\}$ 는 다음과 같이 표현되어질 수 있다 (Davis 등, 1978c).

$$\{\text{SOH}_2^+\} = \frac{\sigma_+}{B}, \quad \{\text{SOH}\} = \frac{(N_s - \sigma_{\pm})}{B}, \quad \{\text{SO}^-\} = \frac{\sigma_-}{B},$$

$$\text{여기서, } B = \frac{10^6 \cdot F}{A_{sp}}$$

이 값을  $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$  식에 대입하면 아래의 식 (13), (18) 와 같은 1차 방정식을 얻을 수 있다.

Case 1) pH > pHzpc (-charge)

$$K_{a1}^{int} = \frac{\{SO^-\}\{H^+\}}{\{SOH\}} = \frac{\frac{\sigma_-}{B} \cdot \{H^+\}}{\frac{Ns - \sigma_-}{B}} \quad (10)$$

$$K_{a1} \cdot (Ns - \sigma_-) = \sigma_- \cdot \{H^+\} \quad (11)$$

$$\{H^+\} = \frac{K_{a1}^{int} \cdot Ns - K_{a1}^{int} \cdot \sigma_-}{\sigma_-} \quad (12)$$

$$\therefore \{H^+\} = K_{a1}^{int} \left( \frac{Ns}{\sigma_-} - 1 \right) \quad (13)$$



Case 2) pH < pHzpc (+ charge)

$$K_{a2}^{int} = \frac{\{SOH_2^+\}}{\{SOH\}\{H^+\}} = \frac{\frac{\sigma_+}{B}}{\frac{Ns - \sigma_+}{B} \cdot [H^+]} \quad (14)$$

$$K_{a2} \cdot (Ns - \sigma_+) \{H^+\} = \sigma_+ \quad (15)$$

$$\{H^+\} = \frac{K_{a2}^{int} \cdot Ns - K_{a2}^{int} \cdot \sigma_+}{\sigma_+} \quad (16)$$

$$\therefore \{H^+\} = K_{a2}^{int} \left( \frac{Ns}{\sigma_+} - 1 \right) \quad (17)$$


zeta potential 자료와 활동도의 관계로 나타낸 Boltzmann 식과 zeta potential 자료와 표면전하와의 관계를 나타낸 Gouy-Chapman 이론식을 이용하여 양성자의 활동도와 표면전하를 구하여 식 (13) 과 (17) 에 대입하면 기울기와 y 절편을 구할 수 있으며, 이 기울기와 y 절편으로부터  $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$ ,  $N_s$  값을 각각 구할 수 있다.

Boltzmann 식을 이용하여 양성자  $\{H^+\}$ 의 표면 농도를 구한다.

$$\{H^+\} = [H^+] \cdot \exp\left(\frac{-F \Psi_0}{RT}\right) \quad (18)$$

여기서 F : Faraday 상수,  $\Psi_0$  : 표면전위 R : 기체상수 T : 절대온도

특이흡착이 없을 경우, 표면전위는 전기이중층의 Gouy-Chapman 이론식으로 계산할 수 있다.



$$\Psi_0 = \frac{2 \cdot R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left( \frac{\sigma_0^2 \cdot \pi}{2 \cdot R \cdot T \cdot \epsilon \cdot I} \right)^{1/2} \quad (19)$$

이를 표면전하( $\sigma_0$ )에 대해서 전개하면 아래와 같다.

$$\sigma_0 = \left( \frac{2 \cdot R \cdot T \cdot \epsilon \cdot I}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \sinh \left( \frac{Z \cdot F \cdot \Psi_0}{2 \cdot R \cdot T} \right) \quad (20)$$

여기서 Z : 전해질의 전자가(the valence of the electrolyte), I : 이온강도

### III. 재료 및 방법

#### 1. 실험재료

본 실험에 사용된 흡착제는 전북 고창 지방에서 채취한 황토와 이로부터 고압반응기에서 수열반응에 의해 합성된 Na-P1, analcime(ANA), sodalite octahydrate(SOD), cancrinite(CAN) 등이며, 이들 제올라이트의 합성 조건은 Table 2 와 같다.

합성 제올라이트는 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척하였고, 이것을 105 °C 에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후, 입자 크기를 200/270 mesh의 크기로 사용하였다.

황토 및 합성 제올라이트에 대해 양이온 치환용량(CEC)는 1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 법(Page, 1985)으로, 비표면적은  $\text{N}_2$  가스를 이용하여 BET 법(Gregg 와 Sing, 1982)으로 측정하였고, 측정된 결과는 Table 3 과 같다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온 증류수로 각 중금속 이온에 대해 약 0.01 M 로 하였다. 이 농도를 본 연구에서 사용된 pH 3 ~ 10 의 범위에서 수산화반응에 의해 침전을 유발하지 않음을 공시험에서 확인되었다.

Table 2. The conditions of zeolite synthesized from Hwangto by hydrothermal reaction

Type	Synthesis Temperature	NaOH Concentration
SOD (sodalite octahydrate)	90 ~ 100 °C	1 ~ 2 M
	110 ~ 130 °C	3 ~ 5 M
ANA (analcime)	130 °C	2 M
	140 °C 이상	1 ~ 2 M
Na-P1	120 °C	1 M
CAN (cancrinite)	140 ~ 150 °C	5 M
	160 °C	4 ~ 5 M



Table 3. Physicochemical properties of Hwangto and its synthetic zeolites

	ANA	CAN	Na-P1	SOD	Hwangto
CEC [meq/100g]	70	115	265	<sup>300</sup>	15
Asp [m <sup>2</sup> /g]	80	205	102	231	84

## 2. 실험방법

### 1) 중금속 흡착실험

중금속 흡착실험은 회분식으로 수행하였으며 실험조건은 Table 4 과 같다. 일정한 이온강도(0.01 M NaCl)을 함유하는 중금속 용액의 초기농도가 Cu(II)의 경우  $8.3 \times 10^{-5}$  M, Cd(II)의 경우  $6.5 \times 10^{-5}$  M 로 하여 50 mL를 100 mL 삼각 플라스크에 취하고 여기에 흡착제 0.1 g을 가한 후 0.1 M HCl/ NaOH를 사용하여 pH를 3 ~ 10 으로 조정하여 25 °C의 항온조에서 170 rpm으로 24 시간 진탕하였다. 진탕 후 여지로 여과한 후 여액에 대해 흡착 평형 pH를 측정하고, 중금속 농도는 원자흡광광도계(GBC 904AA)로 Cu, Cd에 대해 각각 324.7 nm, 228.8 nm 에서 분석하였다. 실험방법의 흐름도는 Fig. 4 와 같다.



Table 4. Experimental condition of Heavy metal adsorption

Items	Condition
Ion strength	0.01 M NaCl
Heavy metal concentration	$[\text{Cu}^{2+}] = 8.3 \times 10^{-5}$ M $[\text{Cd}^{2+}] = 6.5 \times 10^{-5}$ M
adsorbent amount	0.1 g / 50 mL (200/270 mesh)
Solution of pH	3 ~ 10
Temperature	25 °C

## 2) Zeta potential 측정

황토와 합성 제올라이트의 pH 변화에 따른 zeta potential의 변화는 Zeta Potential Meter(Sephy Zetaphoremeter III, France)로 측정하였다.

200 mesh의 체를 통과시킨 황토와 합성제올라이트를 이용하여 0.01 M NaCl 용액 50 mL 에 각각 0.1 g 을 가하여 25 °C로 유지하며 교반하면서 pH를 측정·기록하였고, pH 는 0.1 N HCl 용액과 0.1 N NaOH 용액으로 범위가 3 ~ 10 으로 조정하였다.

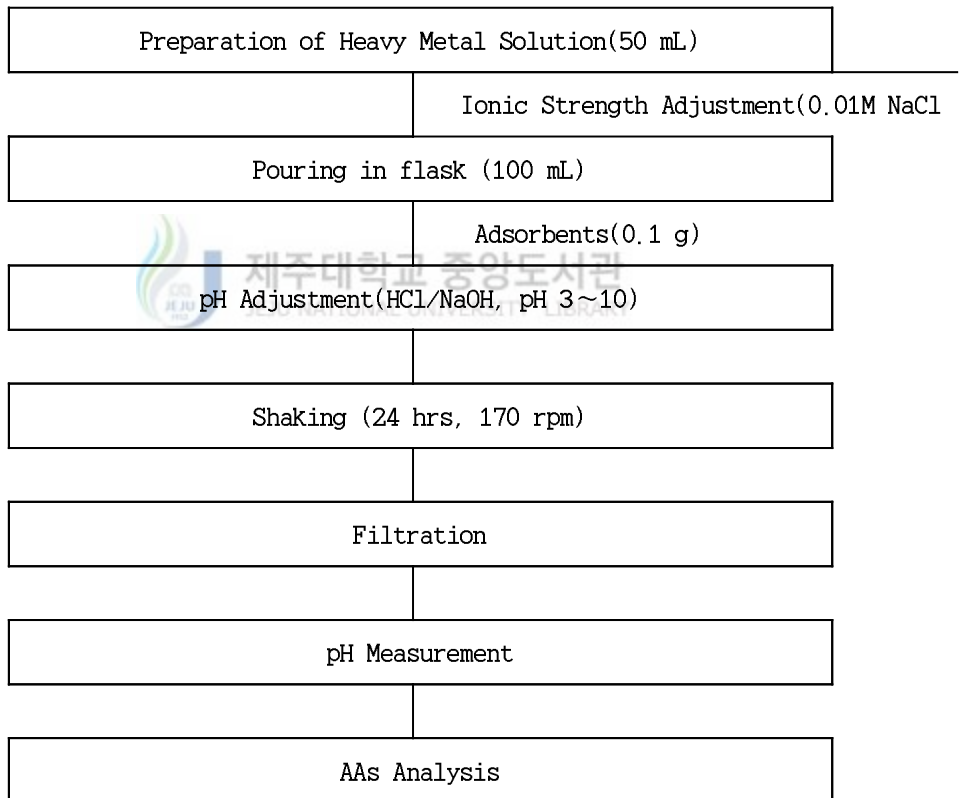


Fig. 4. Flow diagram of batch experiments for heavy metal adsorption.

### 3) TLM 수행 절차

흡착제의 표면특성으로부터 얻어진 변수들( $Asp$ ,  $Ns$ ,  $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$ )과 시행착오법으로부터 구해진 Fitting 변수들( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $K_{Na}^{int}$ ,  $K_{Cl}^{int}$ ,  $K_{SOM}^{int}$ ,  $K_{SOMOH}^{int}$ )를 지화학적 프로그램인 HYDRAQL의 입력변수로 하여 흡착현상을 모사하고 흡착현상 모사결과와 회분식 실험데이터와 비교·검토하였다. 본 연구에 사용된 TLM 수행절차를 Fig. 5에 도시하였다.

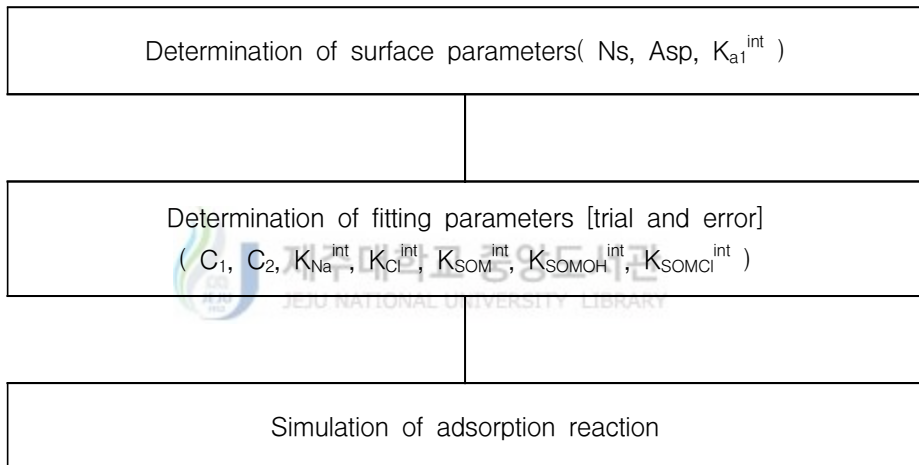


Fig. 5. SCM modeling strategy.



## IV. 결과 및 고찰

### 1. 합성 제올라이트의 중금속 흡착능

#### 1) 합성 제올라이트의 중금속 흡착능 비교

합성 제올라이트와 이의 원료인 황토의 Cu(II), Cd(II)의 중금속 이온흡착을 비교하기 위해 중금속 용액 ( $[Cu^{2+}] = 8.3 \times 10^{-5} M$ ,  $[Cd^{2+}] = 6.5 \times 10^{-5} M$ ) 50 mL 에 상기 흡착제 0.1 g 을 가하여 중금속 흡착실험 방법에 따라 수행한 결과는 Fig. 6 에 나타내었다. 반응용액의 초기 pH는 6.0이었으나 흡착과 정 후 6.2로 약간 증가하였다.

흡착실험을 행한 나머지 조건은 Table 3 의 이온강도, 흡착제 주입량, 중금속 농도, 온도 조건과 동일하다.

Fig. 6 에 보여지는 바와 같이 Cu(II), Cd(II) 이온 흡착능은 Na-P1 > SOD > ANA > CAN > Hwangto 의 순서로 나타났고, 이러한 사실은 같은 시료를 사용한 이(2000)의 연구와 일치하였다. 이 연구결과는 흡착제의 양이온교환능력(CEC) 또는 비표면적(Asp)이 클수록 중금속의 흡착능이 크다는 감 등(2002a, 2002b) 결과와 상이하다. 즉, Na-P1 은 SOD 보다 낮은 CEC 및 Asp를 가지고 있으나 SOD 보다 높은 중금속 흡착능을 보이고 있고, ANA 는 합성 제올라이트 중 가장 낮은 CEC 및 Asp 를 가지고 있으나 CAN 보다 훨씬 높은 흡착능을 보여주고 있다. 흡착제의 표면 특성 인자인 CEC, Asp, Ns 등 중금속 흡착능과의 상관성을 도시한 Fig. 7을 보면 알 수 있고, CEC 보다 는 CEC 와 Asp 를 함께 고려한 Ns 가 보다 높은 상관성을 보임을 알 수 있다. 높은 표면적을 갖고 있다하더라도 중금속과 반응 할 수 있는 부위가 적으면 중금속 흡착능이 감소됨을 의미한다.

Sposito(1984)는 카올리나이트는 전체 표면적 중 7.8 % 만이 피흡착질과 반응한다고 보고하고 있다. 흡착제의 중금속 흡착능을 평가할 때 Ns 와 함께 표면자리특성 pH<sub>zpc</sub>와 표면이온화평형상수를 고려하여야 한다고 사료된다. 즉, 흡착체 표면의

pH<sub>zpc</sub>가 낮을수록 이보다 높은 pH 에서는 표면은 음전하를 나타내기 시작하고, 이 때  $K_{al}^{int}$ 가 클수록 일정한 pH 에서 음전하의 비율이 높기 때문에 중금속의 양인과 착체를 형성하여 중금속의 흡착능이 증가할 것으로 판단된다. 본 연구에 사용된 Na-P1, SOD, ANA, CAN 의 pH<sub>zpc</sub> 는 각각 4.75, 4.80, 4.96, 5.20 이고,  $K_{al}^{int}$  는 각각  $10^{-5.7}$ ,  $10^{-5.9}$ ,  $10^{-6.1}$ ,  $10^{-6.5}$  으로(Table 6) 흡착제 사이의 흡착능의 순과 일치함을 알 수 있었다. 즉 흡착제의 pH<sub>zpc</sub>가 낮을수록,  $K_{al}^{int}$  가 클수록 중금속 흡착능은 증가하였다.

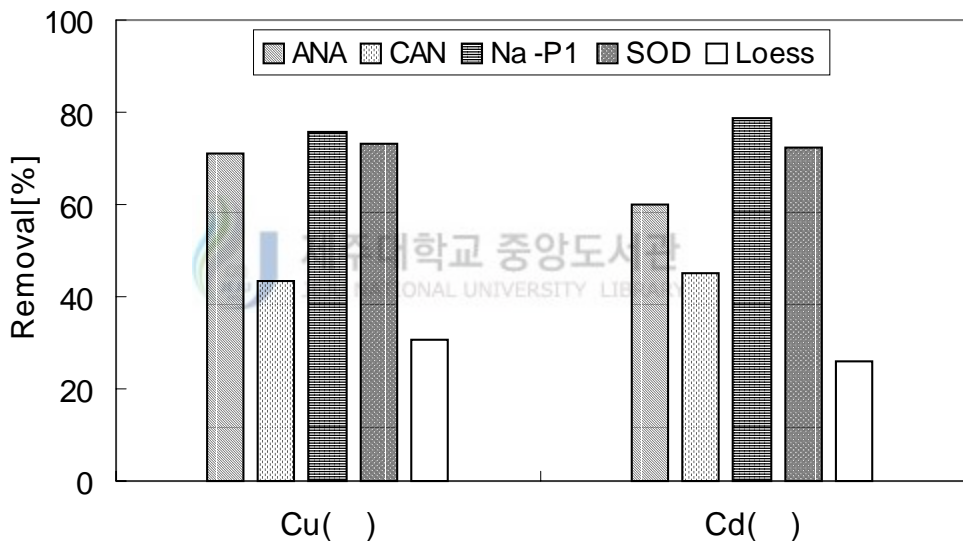


Fig. 6. Comparison of heavy metal adsorptivity for Hwangto and its synthetic zeolites(adsorbent amount : 0.1 g/50 mL, heavy metal conc. :  $8.3 \times 10^{-5} M$  for  $Cu^{2+}$ ,  $6.5 \times 10^{-5} M$  for  $Cd^{2+}$ , Ionic strength : 0.01M NaCl)

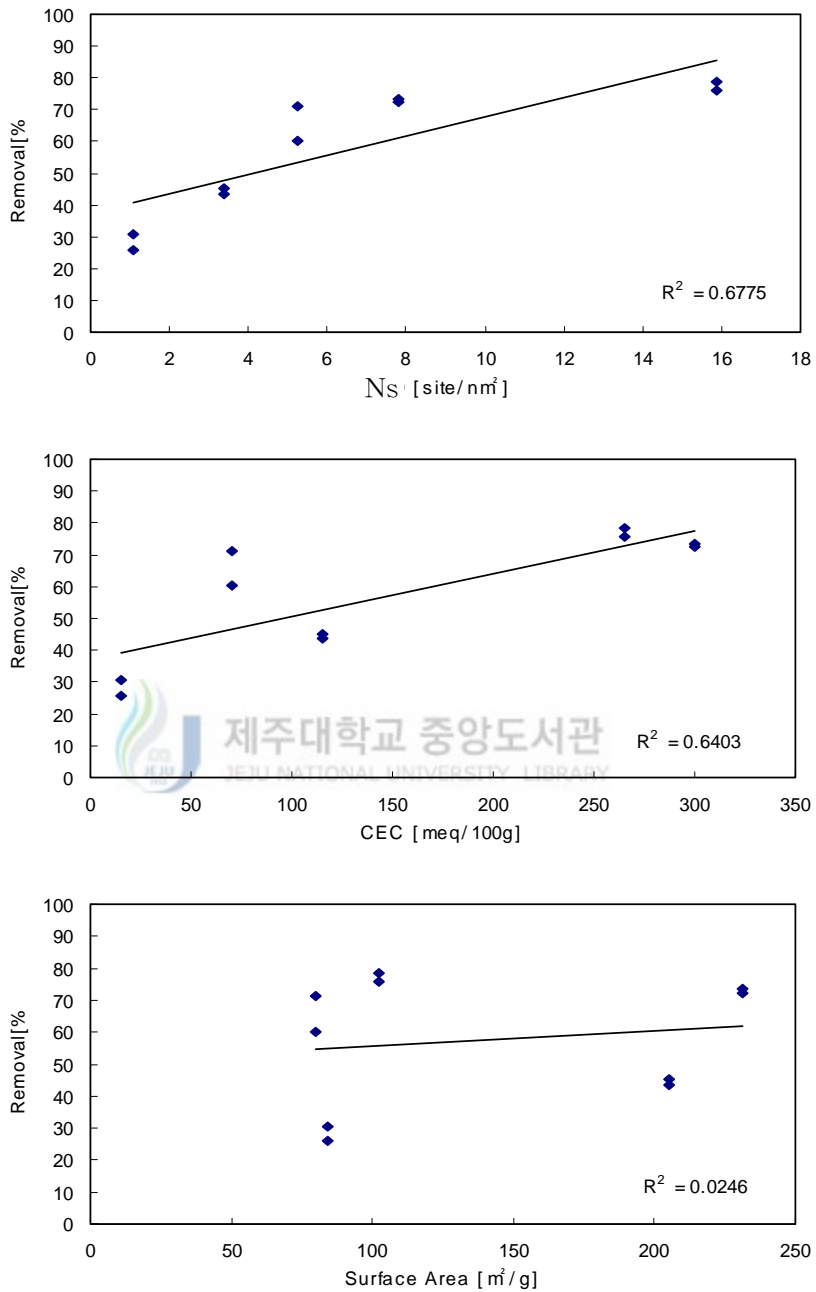


Fig. 7. Relationships between heavy metal adsorption and surface characteristics( $N_s$ , CEC, and  $A_{sp}$ ) of its adsorbents.

## 2) 중금속 흡착에 미치는 pH 의 영향

황토 및 합성 제올라이트의 중금속 흡착능에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위해 흡착제 0.1 g, 이온강도 0.01 M NaCl을 함유하는 중금속 용액 ( $[Cu^{2+}] = 8.278 \times 10^{-5}$  M,  $[Cd^{2+}] = 6.4834 \times 10^{-5}$  M) 50 mL을 0.1 M HCl/ NaOH 로 pH 3 ~ 10 으로 변화시킨 후 II.2.1)의 중금속 흡착실험 방법에 따라 수행하였고, 흡착 평형 후 최종 pH 를 측정하고, 이들 pH 에서 중금속 흡착결과를 Fig. 8 에 표시하였다.

Fig. 8에서 보여지는 바와 같이 pH 가 증가할수록 흡착제의 중금속 흡착능은 증가함을 알 수 있었다. 이는 흡착제의  $pH_{zpc}$  보다 낮은 pH 에서는 표면의 양전하를 띄게 되어 중금속의 양이온과 착체를 형성하기 어렵고, 높은 pH 에서는  $K_{ad}^{int}$  에 따라 음전하 비율이 크게 증가하여 중금속과 쉽게 착체를 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

Cu(II)는 Na-P1 과 SOD 에서 pH 6 이상에서 거의 대부분 제거되었고, ANA 와 CAN 에서 pH 7.6 이상에서 거의 대부분 제거되었다. Cd(II)는 Na-P1 과 SOD 에서 pH 5.9 이상에서 거의 대부분 제거되었고, ANA 와 CAN 에서 각각 pH 7.5, pH 7.7 이상에서 거의 대부분 제거되었다.

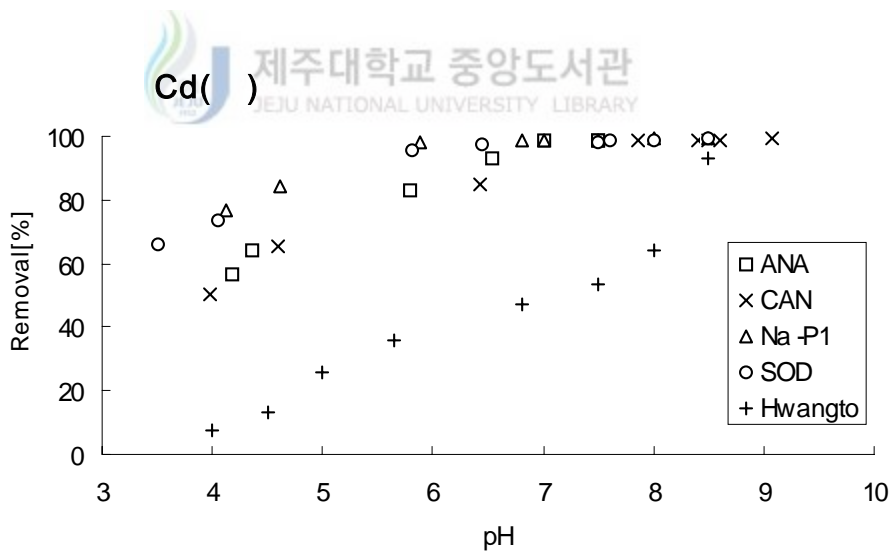
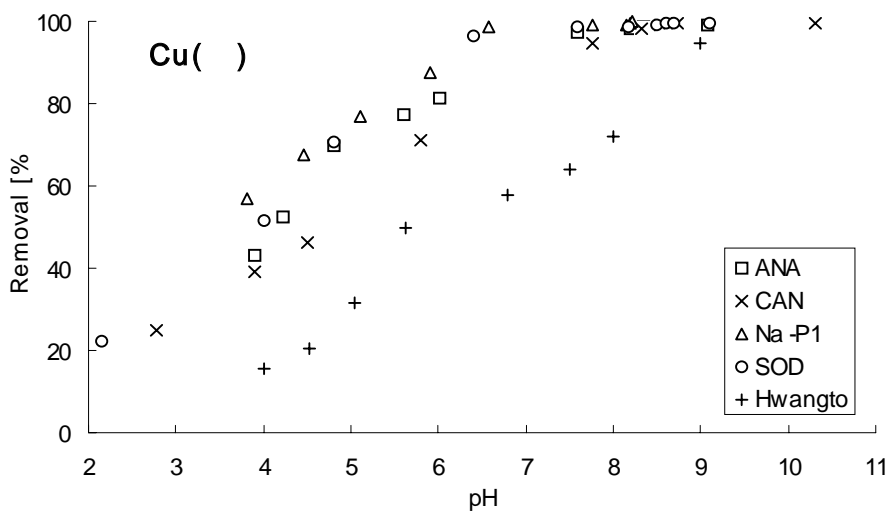


Fig. 8. Effect of pH on heavy metal adsorptivity by Hwangto and its synthetic zeolite.

## 2. TLM 모델에 필요한 입력변수결정

### 1) 흡착제의 pH에 따른 zeta potential

흡착은 수용액 중 흡착제의 전기적 표면특성과 흡착질의 용액론적 특성과 수중 콜로이드 입자의 안정성도 입자의 전기적 표면특성에 의해 결정된다. zeta potential은 콜로이드입자의 안정성의 척도를 나타내는 것으로 높은 zeta potential은 강한 분리와 안정된 콜로이드상태를 나타내는 반면 낮은 zeta potential은 안정성이 낮은 불안정한 콜로이드 상태를 나타낸다. 전기적 표면 특성을 조사하기 위해 pH에 따른 zeta Potential을 II.2.2)의 실험방법에 따라 측정하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었고, 이로부터 구한 흡착제의 pH<sub>zpc</sub>는 Table 5와 같다.

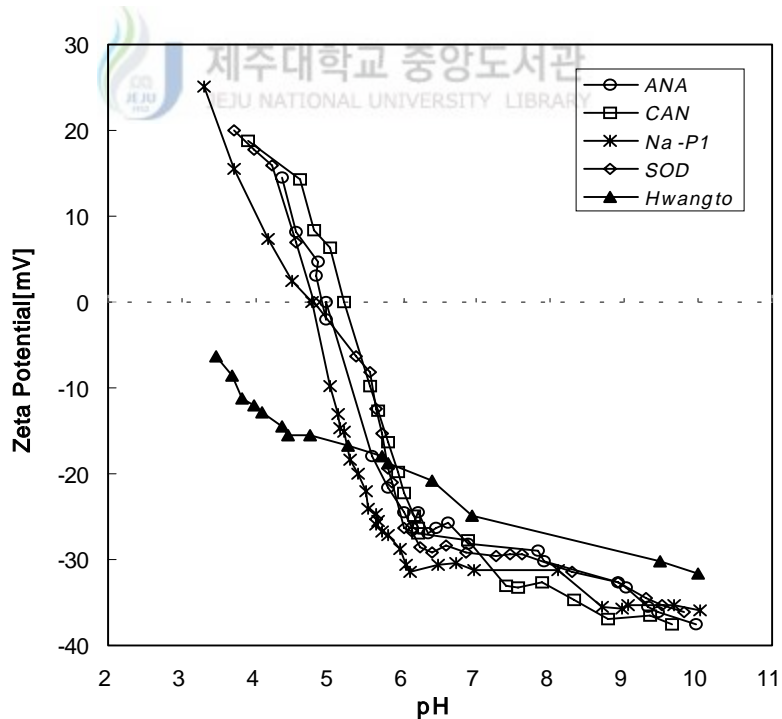


Fig. 9. The zeta potential of Hwangto and its synthetic zeolites(ANA, CAN, Na-P1, and SOD).

Fig. 9 에서 나타난 바와 같이 5개의 고체표면 전위는 pH가 증가함에 따라 점차 많은 음전위의 값을 나타내고 있다. 황토인 경우 본 연구의 모든 pH 3 ~ 10 범위에서 음전위를 나타내고 있는데, 이는 조 등(2001)의 황토는 pH 4.21 이하에서 양전하를 띤다는 보고와는 상이하다. 이를 사용한 황토의 조성에 차이가 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한 pH에 따른 zeta potential의 변화는 합성 제올라이트보다 상당히 완만하게 나타나고 있다. 즉, 황토는 합성 제올라이트보다 중금속이온과 반응할 수 있는 흡착 부위가 적음을 나타내고 있다. 그리고 합성 제올라이트는 pH 4.8 ~ 5.2 사이에서 pHzpc 가 나타나고 있으며, pHzpc 에서 pH 7 부근 까지는 pH가 증가함에 따라 zeta potential이 더욱 큰 음의 전위를 보임을 알 수 있다. 따라서 이 범위에서는 합성 제올라이트의 표면이 더욱 음전하를 띄게 되어 많은 중금속을 흡착할 수 있을 것이다. 이 결과는 Fig. 8 에서 잘 보여주고 있다.



Table 5. The pH of point of zero charge(pHzpc) of synthetic zeolite

Synthetic zeolites	pHzpc
ANA	4.96
CAN	5.20
Na-P1	4.76
SOD	4.80

## 2) 표면이온화 평형상수(Surface Protolysis Constant)의 결정

TLM 모델을 수행하는데 중요한 입력변수인  $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$  를 결정하기 위해 기존의 적정방법이 아닌 위에서 측정된 자료로부터 식 (13), (17) 에 적용하였고, 이를 Fig. 10 과 Fig. 11 에 도시하였다. 이들 그림으로부터 결정된  $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$  를 값과 그림의 기울기로부터 구할 수 있는 반응자리밀도( $N_s$ ), 그리고  $N_s$  를 식 (1) 에 적용하여 구한 총반응자리농도( $N_T$ )를 Table 6 에 나타내었다. 여기에서  $N_s$  는 식 (2) 에서 구한  $N_s$  값과 거의 일치하였다.

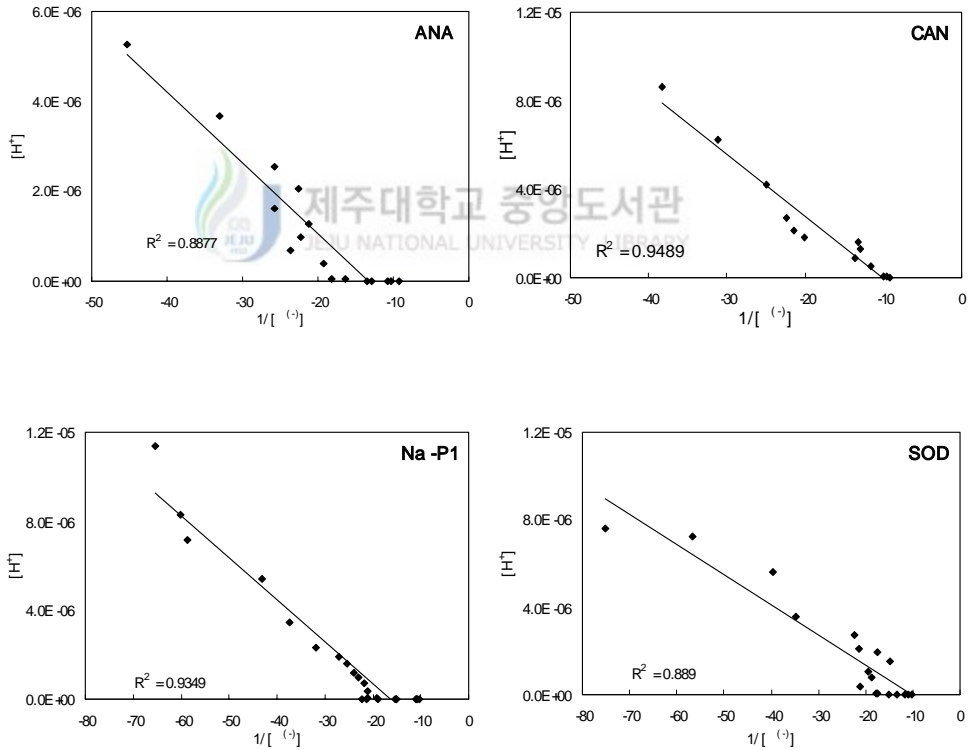


Fig. 10. The plot of  $[H^+]$  vs  $1/[\sigma(-)]$  for determining surface protolysis constant( $\log K_{a1}$ ).



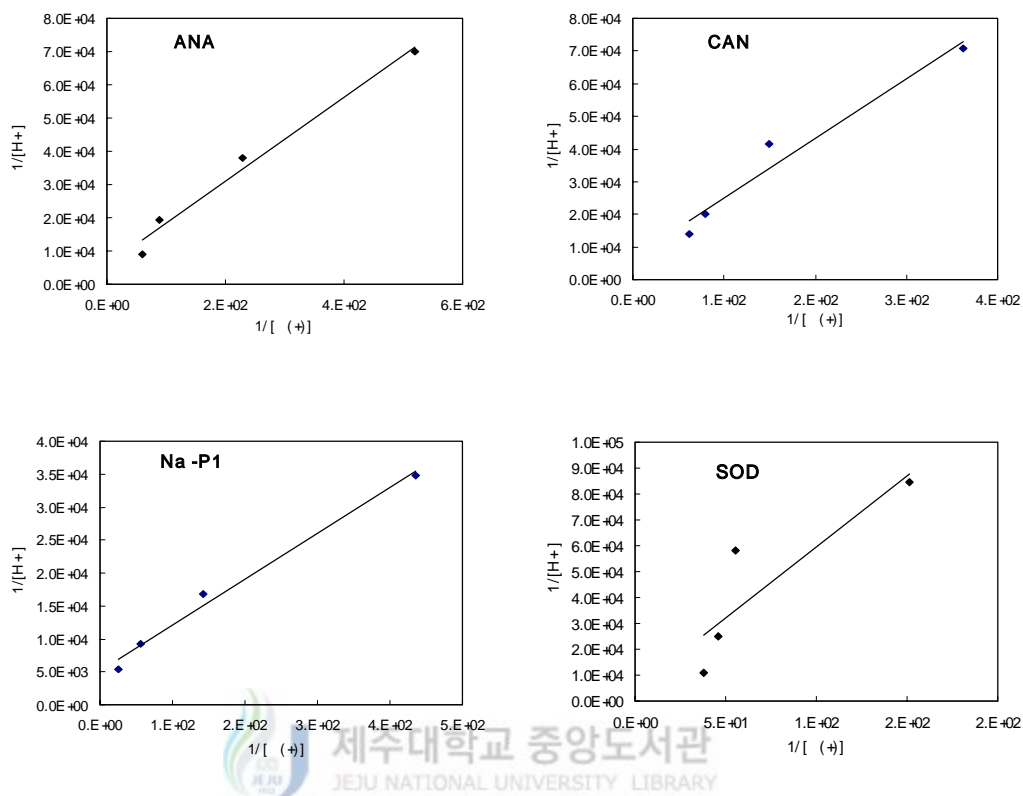


Fig. 11. The plot of  $1/[H^+]$  vs  $1/[\sigma_{(+)}]$  for determining surface protolysis constant( $\log K_{a2}$ ).

Table 6. The surface protolysis and related parameters for the synthetic zeolites

	ANA	CAN	Na-P1	SOD
$N_T$ [mole/L]	$6.974 \times 10^{-5}$	$1.146 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-4}$	$2.989 \times 10^{-4}$
$N_s$ [site/nm <sup>2</sup> ]	5.25	3.37	15.59	1.07
$\log K_{a1}$	- 6.1	- 6.5	- 5.7	- 5.9
$\log K_{a2}$	3.76	3.83	3.71	3.7

### 3. TLM 수행 후 결정된 흡착반응평형상수

TLM을 수행하기 위한 HYDRAQL program은 실험자료를 이용하여 선택한 모델의 지화학 평형상수를 최적화시켜 주는 program 이다. Table 6 에 나타나 있는 CEC, 비표면적,  $N_s$  를 물리적 표면특성인자로 입력하였고, 화학적 표면특성의 인자로 앞에서 zeta potential로 결정되어진 다음의 Table 8 에 나타낸 표면이온화 평형상수  $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$ ,  $N_T$  를 입력하였다.

배경양이온들의 이온강도 영향을 모델링하기 위해서  $10^{-2}$  M 의 이온강도 값을 입력하였으며, 중금속이온 Cu(II)는  $8.3 \times 10^{-5}$  M, Cd(II)는  $6.5 \times 10^{-5}$  M 농도의 값을 입력하였다.

Inner Layer Capacitance( $C_1$ )와 Outer Layer Capacitance( $C_2$ )의 값이 요구되는데,  $C_2$  값은  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 일반적으로 모든 표면에서 거의 일정한 것으로 가정하고(Davis 와 Leckie, 1978),  $C_1$  값은 다른 변수들이 고정 상태에서  $80 \sim 240 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  범위의 값이다(Zachara 등, 1987)인데, 이  $C_1$  값은 모델링 마지막 단계에서 조정되어지는 값이며, 그 결과  $120 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  으로 결정하여 입력하였다.

실험값과 계산값의 오차가 최소화될 때까지 사용자가 변수를 변화시키면서 적절한 범위 내에 들어오도록 하게 된다. 모델 수행을 통해 결정된 Table 1 에 나타난 화학 반응식의 평형상수 값들을 Table 8 에 나타내었다.

모델의 수행 결과 ANA를 제외하고는 나머지 세 가지 합성제올라이트의 표면이온화 반응 평형상수  $\log K_{SOM}$  이  $\log K_{SOMOH}$  보다 조금씩 큰 값을 나타내고 있는데, 이는  $\log K_{SOM}$  이  $\log K_{SOMOH}$  보다 흡착현상 모사에 많은 영향을 미침을 나타낸다고 할 수 있다. 상기 Table 3, 6 으로부터 합성 제올라이트의 중금속 흡착반응에 대한 TLM 수행 시 입력변수를 정리하면 Table 7 와 같다.

Table 7. Surface parameters and constants for synthetic zeolite used in this study

	ANA	CAN	Na-P1	SOD
$N_T$ [mole/L]	$6.974 \times 10^{-5}$	$1.146 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-4}$	$2.989 \times 10^{-4}$
$N_s$ [site/nm <sup>2</sup> ]	5.25	3.37	15.59	1.07
Asp [m <sup>2</sup> /g]	80	205	102	231
log $K_{a1}$	- 6.1	- 6.5	- 5.7	- 5.9
log $K_{a2}$	3.76	3.83	3.71	3.7

Table 8. Fitting parameter of TLM determined by trial and error

		ANA	CAN	Na-P1	SOD
$C_1$ [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]		120	120	120	120
$C_2$ [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]		20	20	20	20
Cd	log $K_{Na}$	-4.0	-1.2	-2.1	-3
	log $K_{Cl}$	-4.0	-2	-4	-2.8
	log $K_{SOCa}$	-7.0	-2.5	-2.5	-3
	log $K_{SOCaOH}$	-5.6	-5.2	-5.5	-7.1
	log $K_{SOCaCl}$	-2.0	1.5	1.5	1.5
Cu	log $K_{Na}$	-2.1	-1.8	-5	-3.2
	log $K_{Cl}$	-4.0	-2	2	3.1
	log $K_{SOcu}$	-7.0	-2	-1	-2.5
	log $K_{SOcuOH}$	-5.0	-4.7	-7	-6.8
	log $K_{SOcuCl}$	-2.0	1.8	1.5	1.8

#### 4. TLM을 이용한 합성 제올라이트의 중금속 흡착 현상 모사

Table 7 의 TLM 수행 파라미터를 적용하여 합성 제올라이트의 중금속 흡착을 모사한 것을 Fig. 12 와 13 에 나타내었다. 그림에서 보여 지는 바와 같이 ANA 를 제외한 합성 제올라이트에 대해 모사자료와 실험결과자료가 전 pH 범위에서 좋은 일치를 보임을 알 수 있고, 전체적으로 Cu(II) 보다 Cd(II) 의 모사자료와 실험자료가 더 잘 일치함을 알 수 있었다. 표면이온화 평형상수를 결정 중에 있어 일반적으로 사용되고 있는 적정법이 아닌 zeta potential 자료를 바탕으로 구한 값으로도 흡착결과를 잘 모사할 수 있었다.

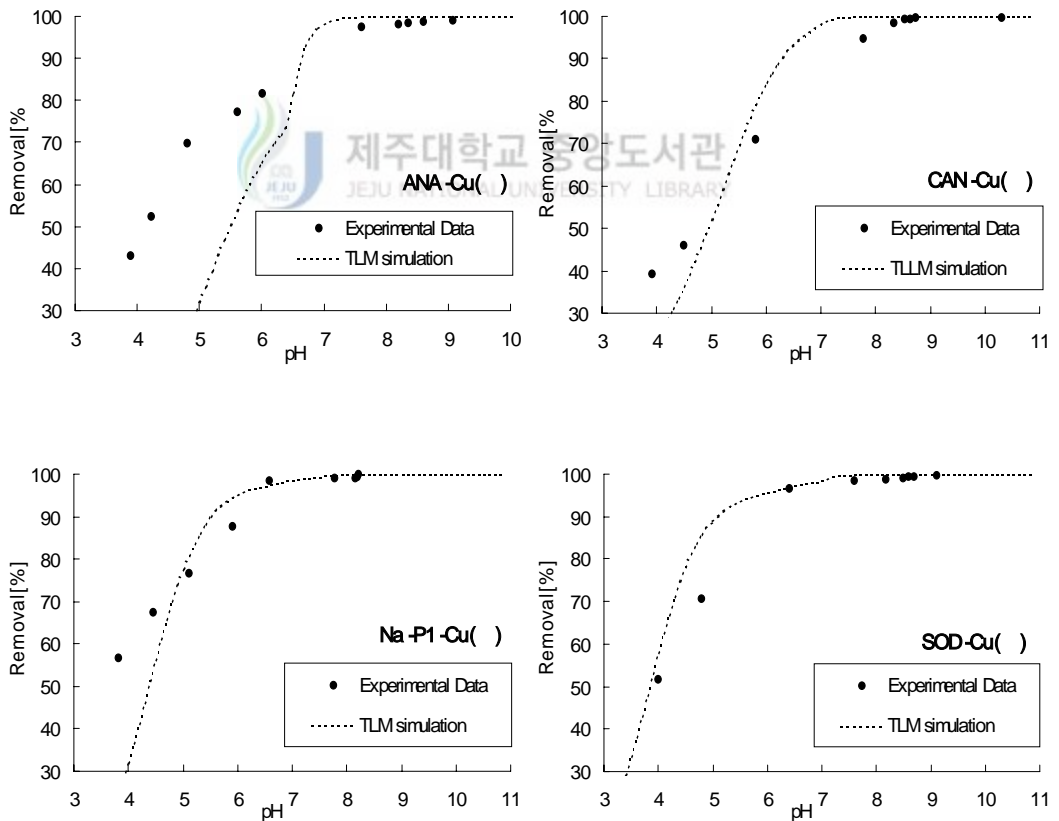


Fig. 12. TLM simulation of Cu(II) adsorption on synthetic zeolites.

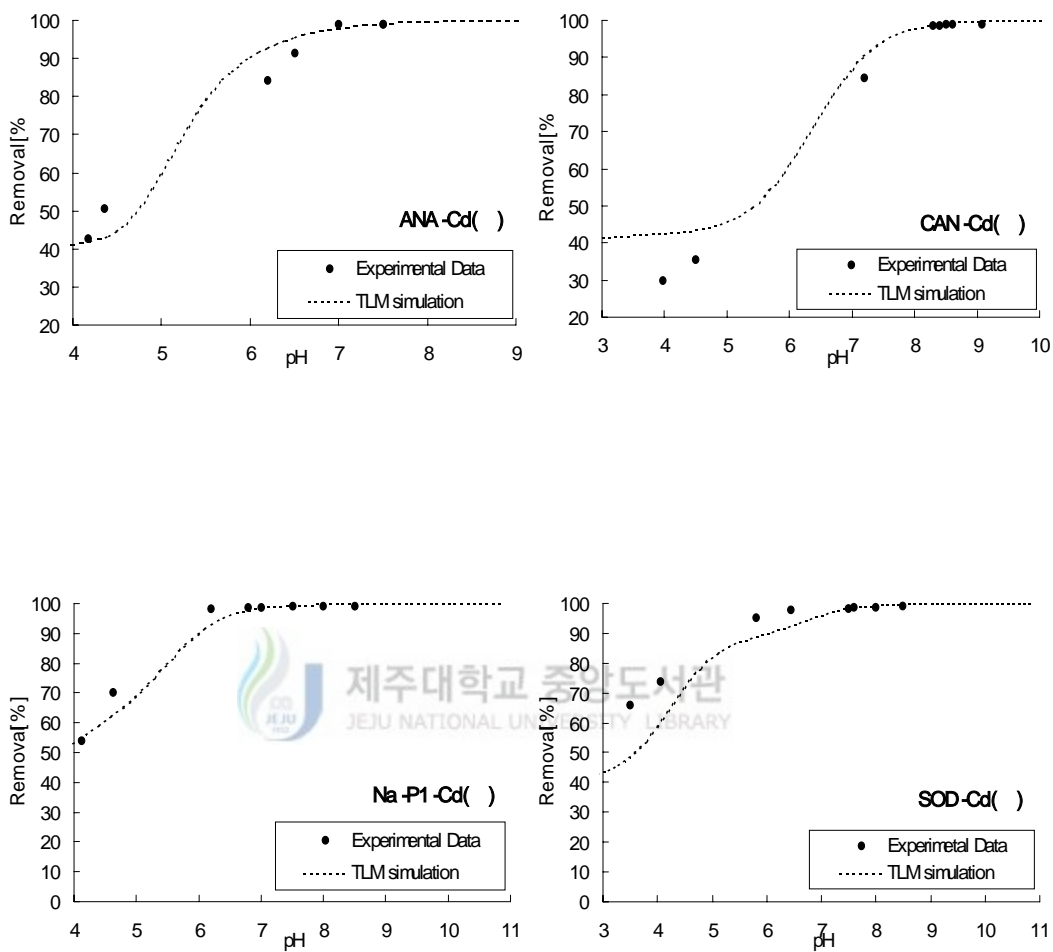


Fig. 13. TLM simulation of Cd(II) adsorption on synthetic zeolites.

## V. 결론

황토와 이로부터 수열반응에 의해 합성된 수종의 합성 제올라이트(ANA, CAN, Na-P1, SOD)의 흡착제로 사용하여 이들 흡착제 상호간의 중금속(Cu(II), Cd(II)) 흡착능을 비교·검토하고, 또한 특정조건에서 흡착제 표면 특성 파라미터와 시행착오법에 의해 결정된 Fitting 파라미터를 Triple Layer Model(TLM)에 적용하여 중금속 흡착현상을 모사하여 실험결과와 비교·검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흡착제의 종류에 따른 중금속 흡착능은 Na-P1 > SOD > ANA > CAN > 황토의 순서로 나타났다. 이 순서는 흡착제의 양이온교환능력(CEC), 비표면적(Asp) 보다는 이들 양자를 함께 고려한 반응자리밀도( $N_s$ ), 표면 영전하점을 나타내는  $pH_{zpc}$ , 그리고 표면이온화 평형상수( $K_{a1}^{int}$ ,  $K_{a2}^{int}$ )의 크기 순서와 일치하였다.
2. 합성 제올라이트의  $pH_{zpc}$  는 4.80 ~ 5.20 이었고, 이들  $pH_{zpc}$  와 pH 6 또는 7 사이에서는 흡착 부위의 음전하가 크게 증가하여 중금속 흡착능이 크게 증가하였으며, 황토는 본 실험 조건(pH 3 ~ 10)에서 전부 음전하를 띄어 pH 증가에 따른 음전위가 서서히 증가하여 이에 따른 중금속 흡착능의 증가는 완만하였다.
3. 표면이온화 평형상수는 기존의 적정법이 아닌 흡착제의 zeta potential 자료를 바탕으로 구한 값으로도 흡착결과를 잘 모사할 수 있었다.
4. ANA를 제외한 합성 제올라이트는 모사자료와 실험자료가 전 pH 범위에서 좋은 일치를 보였고, 전체적으로 Cu(II) 보다 Cd(II)의 모사자료와 실험자료가 더 잘 일치함을 알 수 있었다. 앞으로 ANA에 대한 심도 있는 연구가 필요하다고 사료된다.

5. 합성 제올라이트의 흡착반응평형상수를 비교하면 ANA 의 경우  $K_{SO_4^{2-}}^{int}$ , 그 외의 합성 제올라이트는  $K_{SO_4^{2-}}^{int}$  이 더 큰 값을 보여, ANA 는  $K_{SO_4^{2-}}^{int}$ , 그 외의 합성 제올라이트에 대해서는  $K_{SO_4^{2-}}^{int}$  이 흡착현상 모사에 많은 영향을 끼침을 알 수 있었다.



## VI. 참고문헌

- Avena, M. J., C. P. De Pauli, 1998, Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 195-204
- Barrow G. M., 1973, "Physical Chemistry", 3d ed., McGraw-Hill, New York
- Carrol Webb, S. A. and J. V. Walther, 1988, A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2609-2623
- Chapman, D. L., 1913, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philos. Mag.*, 6(25), 475-481
- Chorover, J. and G. Sposito, 1995, Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 875-884
- Davis, J. A., R. O. James, and J. O. Leckie, 1978, surface ionization and complexation at the oxide/water interface : I. Computation of electrical double-layer properties in simple electrolytes, *J. Colloid and Interface Sci.*, 63, 480-499
- Davis, J. A., J.O. Leckie, 1979, Speciation of adsorbed ions at the oxide water interface, Washington, D. C., 299-320
- Davis, J. A., J.O. Leckie, 1980, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions: *J. Colloid and Interface Sci.* 74, 32-43.
- Du, Q., Z. Sun, W. Forsling, and H. Tang, 1997, Acid-base properties of aqueous illite surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 221-231
- Dzombak, D. A., F. M. M. Morel, 1986, Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios : Equilibrium, kinetics, and modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, 112, 588-598



- Dzombak, D. A., F. M. M. Morel, 1990, Surface Complexion Modeling :  
Hydrous Ferric Oxide, John Wiley, New York
- Dzombak, D. A., F. M. M. Morel, 1986, Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios : Equilibrium, kinetics, and modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, 112, 588-598
- EPA, 1991, Recovery of Metals from Sludge and Wastewater,  
EPA/600/S2-91/041, 548-028/40080, No.127.
- Gouy, G., 1910, Sur la constitution de la charge electrique a la surface d' un electrolyte, *J. Phys.*, 9, 457-468
- Grahame, D. C., 1974, The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 41, 441-501
- Gran, G., 1952, Determination of the equivalence point in potentiometric titration, Part II. *Analyst*, 77, 661-67
- Harding, I. H., T. W. Healy, 1985, Electrical double layer properties of amphoteric polymer latex colloids, *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 382-397
- Hayes, K. F., 1987, Equilibrium, spectroscopic, and kinetic studies of ion adsorption at the oxide/aqueous interface, . Ph. D. thesis, Stanford, CA.,
- Hayes, K. F. and J. O. Leckie, 1987 Modeling ionic strength effect on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *J. Colloid and Interface Sci.*, 115, 564-572
- Hayes, K. F., A. L. Roe, 1987 In situ X-ray absorption study of surface complexes at oxide/water interfaces : Selenium Oxyanions on  $\alpha$ -FeOOH, *Science*, 238, 783
- Herbert, Y. E. and Huang, 1987, Kinetics of mercury(II) adsorption and desorption on soil, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 496-503
- Hill, D., 1980, Fundamentals of Soil physics, Academic Press
- Hohl, H., W. Stumm, 1976, Interaction of  $Pb^{2+}$  with Hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 281

- Hunter, R. J., 1981, zeta potential in colloid science, Academic press, London, 111-121
- Jha, I. N. and L. Iyengar, 1988, Removal of Cadmium using Chitosan, J. Environ. Engrg., Vol.114, No.4, 962-974
- Kovacevic, D., A. Pohlmeier, 2000, The adsorption of lead species on goethite, Colloids and surfaces A Physicochem. Eng., Aspects 166, 225-233
- Manahan, S. E., 1990, "Environmental Chemistry", 4th ed., Lewis Publishers, Inc., pp. 146~157
- Mesuer, K. and W. Fish, 1992, Chromate and Oxalate Adsorption on Goethite. 1. Calibration of Surface Complexation Models, Environ. Sci. Tech., Bol. 26, 2357-2364
- Muzzarelli, R. A. A., 1977, Chitin, Pergamon Press, Oxford
- Patterson, J. W. and H. E. Allen, and J. J. Scala, 1977, Carbonate precipitation for heavy metals pollutants, J. WPCF 2397-2410
- Payne, T. E., T. D. Waite, 1990, Surface complexation modeling of uranium sorption data obtained by isotopic exchange techniques, Radiochim. Acta, in press.
- Sarkar, D., M. E. Essington, and K. C. Misra, 1999, Adsorption of mercury(II) by variable charge surface of quartz and gibbsite. Soil Science Society of American Journal, 63, 1626-1636
- Schindler, P. W., H. R. Kamber, 1968, Die aciditat von silanolgruppen. Helv. chim. Acta 51, 1781-1786
- Schindler, P. W., W. Stumm, 1987, The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals, John Wiley, New York, p. 83-110
- Schindler, P. W., F. M. M. Morel, 1990, Surface complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide, John Wiley & Sons, New York, 43
- Schroth, B. K. and G. Sposito, 1997, Surface charge properties of kaolinite, Clays and Clay Minerals, 45, 85-91
- Sposito, G., 1983, On the Surface Complexation Model of the Oxide-Aqueous

- Solution Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 91, 329
- Stadler, M. and P. W. Schindler, 1993, Modeling of H<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> adsorption on calcium-montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 41, 288-296
- Stadler, P. W., P. Liechti, and J. C. Westall, 1987, Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface, *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 35, 219-230
- Stern, O., 1924, Zur Theory der electrolytischen doppelschicht, *Z. Electrochem.* 30, 508-516.
- Stumm, W., C. P. Huang, S. R. Jenkins, 1970, Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems, *Croat. Chem. Acta*, 42, 123
- Stumm, W., C. P. Huang, S. R. Jenkins, 1970, Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems, *Croat. Chem. Acta*, 42, 123
- Stumm, W., 1992, *Chemistry of the Solid-Water interface*, New York, p.42
- Schroth, B. K. and G. Sposito, 1997, Surface charge properties of kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 45, 85-91
- Sposito, G., 1984, On the Surface Complexation Model of the Oxide-Aqueous Solution Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 91, 329
- Sposito, G., 1984, *The surface chemistry of soils*, Oxford University press, New York, 288pp.
- Thomas, E. H. and P. D. Drew, 1989, Metal fishing and processing, *J. WPCF* 61(6), 897-901
- Tombacz, E., A. Dobos, M. Szekere, H. D. Narres, 2000, Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminum oxide, *Colloid and Polymer Science*, 278, 337-345
- Westall, J. C., 1986, Chemical and electrostatic model for reactions at the oxide-solution interface, *Am. Chem. Soc.*, Washington, D.C., p 54-78
- Yeskie, M. A., H. H. Jeffrey, 1988, On the structure of aggregates of adsorbed surfactants : The surface charge density at the hemimicelle/admicelle transition, *J. Phys. Chem.*, 92, 2346

- Yates, D. E., 1975, The structure of the oxide/aqueous electrolyte interface, ph. D. dissertation, Univ. Melbourne, Melbourne, Ausyralia
- Zachara, J. M., D. C. Girvin, R. I. Schmidt, C. T. Resch, 1987, Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major groundwater ions, Environ. Sci. & Techn., 21, 589-594
- 김기현, 김세현, 최영천, 1996, 중금속의 토양 오염; 한국중부지역의 농경지를 중심으로, 자원환경지질, 29(6), 725-732
- 김복영, 정변간, 최정원, 윤을선, 1995, 우리나라 논 토양 중 중금속 자연함량, 한국토양비료학회지, 28(4), 295-300
- 계명대학교, 1996, 유독성 폐액의 처리와 무해화를 위한 복합 분리매질 개발 및 이용 기술, 환경부 연구보고서.
- 국립수산진흥원, 1987, 적조현상과 어장 보전, 129-161
- 박상옥, 이성홍, 박상원, 1993, 계깍질의 중금속처리에 관한 연구; Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II)의 흡착특성, 한국폐기물학회지, 10(3), 379-385
- 박상원, 강혜정, 1998, 표면 처리한 Sea sand를 이용한 Se(IV) 제거 : Zeta potential을 통한 Fe(III)간의 반응 메카니즘 연구, 한국환경과학회지 제8권 제2호, 205-209
- 박수자, 2001, 경남 고성군 판곡리 일대에서 산출되는 황토의 구리(II) 흡착에 관한 연구, 경상대학교 지구환경과학과 석사학위 논문
- 박재순, 1996, 1996년 남해안의 적조 발생과 황토살포에 의한 적조 방지대책, 여수수산대 수산과학연구소, 39-61
- 박종진, 김명균, 전효택, 1997, 금왕 금·은 광산 주변 지구화학적 환경에서의 중금속 원들의 분산, 자원환경지질, 30(5), 407-416
- 박현진, 2001, 황토(풍화토)의 입도 분리에 따른 물리화학적 특성, 한국광물학회 학술 발표 논문집, p.1-3
- 박현진, 2001, 황토(적갈색 풍화토)의 입도 분리와 물리 화학적 특성, 부산대학교, 지질학과 석사학위논문박재순, 1996, 1996년 남해안의 적조 발생과 황토살포에 의한 적조 방지대책, 여수수산대 수산과학연구소, 39-61
- 신용일, 1997, Surface Complexation Model을 이용한 흡착반응의 모델화 연구, 계명

대학교 환경화학과 석사학위논문

- 신용일, 박상원, 1999, Surface Complexation Model을 이용한 양이온 중금(Pb, Cd) 흡착반응의 모델화 연구, 한국환경과학회지, 제8권 제2호, 211-219
- 안갑환, 김좌관, 문정현, 서정호, 1998, 소성황토를 이용한 중금속 흡착 제거, 화학공학의 이론과 응용, 4(1), 1581-1584
- 엄명호, 엄기태, 임형식, 1992a, 1992b, 한국의 주요 모암에서 발달된 토양점토광물의 특성과 생성학적 연구, 한국토양비료학회지, 25(1) p1-7, 25(3), 202-212
- 오영한, 1999, 석탄 비산재로부터 제올라이트 A의 합성 제올라이트의 중금속 흡착 특성, 서울시립대 석사학위논문.
- 이선희, 2000, 황토(loess)를 이용한 제올라이트(Zeolite)의 합성, 전북대학교 교육대학원 석사학위논문
- 이성홍, 박상욱, 박상원, 1993, 개껍질의 중금속처리에 관한 연구(I) : Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II)의 흡착특성, 한국원자력학회지 제 10권, 제 3호, 379-385
- 이성홍, 1994, 꽃게껍질에 의한 중금속의 흡착특성에 관한 연구, 효성여자대학교 박사학위 논문
- 이정재, 박병윤, 최정, 1988, Ionic Strength 및 공존 음이온이 Zeolite에 의한 중금속의 흡착에 미치는 영향, 한국환경농학회지, 7권 2호, 96-19-01
- 이찬희, 이현구, 이종창, 1998, 나림광산 수계의 토양과 퇴적물에 관한 지구화학적 특성: 중금속 원소의 분산, 부화 및 기원, 자원환경지질, 31(4), 297-310
- 장명익, 황진연, 유지해, 1997, 우리나라 황토(적황색 토양)의 산상, 구성광물 및 화학성분, 부산대학교 지질학과 석사학위논문
- 정두영, 1981, 황토구조 특성에 관한 미시적 연구, 경북대학교 공학연구, 11, 77-185
- 장현숙, 박상원, 1999, 유독성 유기화합물 제거를 위한 흡착제 개발(I) : Anthracite 표면에서의 CTAB 흡착 특성, 대한환경공학회지, 21(11), 2187-2194
- 전병은, 1999, 제주 송이로부터 제올라이트의 합성, 전북대학교 교육대학원 석사학위논문
- 전효택, 안수성, 1996, 수도권 위성도시의 토양과 분진의 중금속 오염에 관한 연구, 자원환경지질, 2(3), 39-47

- 정의덕, 김호성, 박경원, 백우현, 1999a, 황토의 물리적 특성 및 수용액 중의 중금속 이온의 흡착 특성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 8(4), 491-496
- 정의덕, 김호성, 원미숙, 윤장희, 박영원, 백우현, 1999b, 국내산 황토를 이용한 수용액 중의 Pb, Cu, Cr 및 Zn 이온의 흡착 특성, 한국환경과학회지, 8(4), 97-502
- 정찬호, 박상원, 김천수, 1998, 캐오리나이트-물 계면간에서 세슘-137 및 스트론튬-90 흡착에 대한 SCM 모델링, 한국원자력학회지, 11(2), 106-116
- 정환목, 최희용, 황혜주, 1997, 황토의 일반적 특성에 관한 고찰, 대한건설학회학술 발표 논문집, 17(2), 1251-1256
- 조현구, 박수자, 김영호, 2001, 경남 고성 지역 황토 현탁액의 표면 화학적 특성 : 영 전하점과 표면 전하 밀도, 지질학회지, 37(4), 515-526
- 현성수, 1999, 제주스코리아로부터 합성된 제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속 제거에 관한 연구, 제주대학교 석사학위논문.
- 황진연, 장명익, 1994, 부산시 구월산의 풍화토 중 점토광물의 특성 및 성인, 한국토양비료학회지, 27(3), 158-167
- 황진연, 장명익, 유지해, 2000, 우리나라 황토(적황색 토양)의 산상, 구성광물 및 화학성분, 부산대학교 지질학과 석사학위논문

## 감사의 글

먼저 논문이 완성되기까지 애써주신 감상규 지도교수님께 감사드립니다. 그리 열심히 하는 학생이 아니여서 교수님 애도 많이 태우고, 걱정도 많이 끼쳐드렸습니다.

아울러 심사를 위하여 많은 조언과 면밀히 검토해주신 허철구 교수님, 특히 졸업시험에 애써주신 조은일 교수님께도 감사드리며, 학부과정에서부터 지금까지 언제나 자상한 가르침을 주신 오윤근 교수님, 허목 교수님, 이기호 교수님께도 진심으로 감사드립니다. 그리고, 학위과정을 밟고 계신 여러 선생님과 실험실 선·후배님께도 고마운 마음을 전합니다.

지나고 보니, 지난 학부과정에 열심히 하지 못했던 만큼 석사과정은 열심히 하려던 마음과는 달리한 시간들인 것 같아 후회와 아쉬움이 많이 남습니다.

이런 시간들을 어려운 여건 속에서도 사랑과 격려로 지켜봐 주신 아버지, 어머니, 그리고 동생들 감사하고 사랑합니다.

