

해양오염퇴적물 내 인산염 용출차단을 위한 피복소재로서의 몬모릴로나이트 적용 Application of Montmorillonite as Capping Material for Blocking of Phosphate Release from Contaminated Marine Sediment

강 구 · 김영기** · 홍성구* · 김한중* · 박성직*[†]

Ku Kang · Young-Kee Kim** · Seong-Gu Hong* · Han-Joong Kim* · Seong-Jik Park*[†]

한경대학교 미래융합기술대학원 · *한경대학교 지역자원시스템공학과 · **한경대학교 화학공학과
Graduate School of Future Convergence Technology, Hankyong National University

*Department of Bioresources & Rural systems Engineering, Hankyong National University

**Department of Chemical Engineering, Hankyong National University

(2014년 2월 20일 접수, 2014년 7월 8일 수정, 2014년 8월 29일 채택)

Abstract : To investigate the applicability of montmorillonite to capping material for the remediation of contaminated marine sediment, adsorption characteristics of PO_4^{3-} onto montmorillonite were studied in a batch system with respect to changes in contact time, initial concentration, pH, adsorbent dose amount, competing anions, adsorbent mixture, and seawater. Sorption equilibrium reached in 1 h at 50 mg/L but 3 h was required to reach sorption equilibrium at 300 mg/L. Freundlich model was more suitable to describe equilibrium sorption data than Langmuir model. The PO_4^{3-} adsorption decreased as pH increased, due to the PO_4^{3-} competition for favorable adsorption site with OH^- at higher pH. The presence of anions such as nitrate, sulfate, and bicarbonate had no significant effect on the PO_4^{3-} adsorption onto the montmorillonite. The use of the montmorillonite alone was more effective for the removal of the PO_4^{3-} than mixing the montmorillonite with red mud and steel slag. The PO_4^{3-} adsorption capacity of the montmorillonite was higher in seawater than deionized water, resulting from the presence of calcium ion in seawater. The water tank elution experiments showed that montmorillonite capping blocked well the elution of PO_4^{3-} , which was not measured up to 14 days. It was concluded that the montmorillonite has a potential capping material for the removal of the PO_4^{3-} from the aqueous solutions.

Key Words : Montmorillonite, Phosphate, Adsorption, Contaminated Sediment, Reactive Capping

요약 : 해양오염퇴적물 정화를 위한 몬모릴로나이트의 피복소재 적용성 평가를 위하여 PO_4^{3-} 흡착특성을 알아보고자 동적흡착, 평형흡착, pH, 흡착제 주입량, 이온경쟁, 타 흡착제 복합사용 그리고 해수에서의 흡착특성을 살펴보았다. 동적흡착실험 결과 50 mg/L의 농도에서는 1시간대에 흡착평형을 나타내었고, 300 mg/L의 농도에서는 3시간대 흡착평형을 나타내었다. Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용한 결과 다층흡착을 가정한 Freundlich 모델이 PO_4^{3-} 의 평형 흡착에 더 잘 부합하였고, PO_4^{3-} 의 흡착은 pH가 낮을 때 높은 흡착경향을 나타내었다. 이는 높은 pH에서는 OH^- 가 경쟁관계를 형성함으로 판단된다. 이온 경쟁관계 실험 결과 질산, 황산, 중탄산 모두 몬모릴로나이트의 PO_4^{3-} 흡착에 영향이 미비한 것으로 나타났다. 몬모릴로나이트는 적니와 제강슬래그를 혼합하여 사용하는 것보다 단일 사용하였을 때 PO_4^{3-} 제거에 더 효과적이었다. 해수에서의 PO_4^{3-} 흡착특성을 살펴본 결과 담수에서의 흡착량 보다 높은 결과를 나타내었고 이는 해수 내 존재하는 칼슘이온 등의 결과로 판단된다. PO_4^{3-} 용출 수소실험결과 몬모릴로나이트 피복 수조는 실험 14일까지 PO_4^{3-} 이 측정되지 않았다. 몬모릴로나이트는 수용액중 PO_4^{3-} 흡착 제거에 효과적인 피복소재로 판단된다.

주제어 : 몬모릴로나이트, 인산염, 흡착, 오염퇴적물, 반응성 피복

1. 서론

해양은 본래 자체정화능력을 갖고 있으므로 육지에서 발생된 오염물질 정화에 큰 역할을 하였다. 하지만 산업화와 공업화가 급속도로 발전된 현재, 오염물질의 해양유입은 해양의 자정능력을 넘어 해양생태계에 큰 위협이 되고 있다.¹⁾ 특히 최근 수십 년 동안 호수나 강, 해안, 외해에서의 영양염류 농도는 10~20배 증가하여 부영양화를 가중시키고 있으며, 부영양화는 1차 생산자의 증가, 조류의 종조성 변화, 유해조류의 번성, 용존산소 감소, 저서생물 감소 등의 문제를 유발한다.²⁾ 또한 해양오염퇴적물은 저서생물 및 해양생

물 등에 독성영향을 미치며 폐쇄된 지형의 해양퇴적물에 유기물이 축적되면, 이를 분해하는 과정에서 산소결핍 등을 유발하여 저서생물의 서식환경을 파괴하기도 한다. 또한 퇴적물의 부패가 발생되어 H_2S 등의 악취성 가스를 발생시키기도 한다.³⁾

해양오염퇴적물의 정화기술은 크게 자연정화(natural monitoring recovery), 준설(dredging), 현장피복(in-situ capping)이 있다.⁴⁾ 자연정화는 친환경적이고 비교적 적은 비용이 발생하는 장점이 있지만, 처리기간이 매우 길고, 낮은 오염도를 보이는 곳에서만 적용 가능한 단점이 있다. 준설은 높은 오염도를 보이는 곳에서도 비교적 빠른 시간에 적용할 수 있

[†] Corresponding author E-mail: parkseongjik@hknu.ac.kr Tel: 031-670-5131 Fax: 031-670-5139

지만, 비용이 많이 들며 준설토의 처리에 한계를 나타내고 있다. 반면 현장피복의 경우 피복재의 화학적, 물리적 반응을 통해 오염물질의 확산을 감소시키는 방법으로 고농도의 오염물질에 대하여 비교적 단시간에 적용가능하며 비교적 경제적인 장점을 갖고 있어 최근 연구가 활발히 진행되고 있다. 현장피복은 공법의 특성상 피복기술과 더불어 경제성 및 기능성이 확보된 피복재의 선정, 개발이 매우 중요하다. 이를 위한 기초적 연구로 PO_4^{3-} 의 흡착제거 소재의 기능성 평가가 수행되었는데 제강슬래그,⁵⁾ 영가철,⁶⁾ 블랙세일,⁶⁾ 연안 준설퇴적물,⁷⁾ 적니⁸⁾ 등의 산업폐기물이 경제성 및 기능성의 장점 측면에서는 효과적이다. 하지만 산업폐기물의 생태독성 및 국민 인식의 부정적 영향으로 인하여 실적이 어려운 실정이지만, 천연광물을 피복소재로 활용할 경우 친환경적이며, 경제성도 확보되는 장점이 있다.

이에 본 연구에서는 해양오염퇴적물의 용출차단 피복소재로 천연광물 중 단사정계 광물인 몬모릴로나이트의 적용가능성을 알아보고자 하였다. 이를 위하여 PO_4^{3-} 의 흡착특성 즉, 평형 및 동적 흡착실험, pH, 경쟁이온 존재, 흡착제 주입량, 타 흡착제와 복합 사용할 경우의 흡착 특성을 살펴 보았으며, 해양환경에서의 적용성을 살펴보고자 해수에서의 PO_4^{3-} 흡착특성과 해양오염퇴적물 내 PO_4^{3-} 의 용출차단 효율을 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 흡착제

본 실험에 사용한 몬모릴로나이트는 미국 Sigma Aldrich사의 K 10, Powder (Product No. 69866, particle size: 5~10 μm)를 사용하였고 별도의 세척 및 입도 구분 없이 사용하였다. 몬모릴로나이트의 PO_4^{3-} 흡착에 있어 타 흡착제와 복합 사용시 제거 효율을 평가하기 위하여 적니, 제강슬래그를 사용하였다. 적니는 전남 영암에 있는 KC corporation에서 발생한 산업폐기물을 사용하였고, 63~125 μm 크기로 체가름 하여 증류수로 3회 세척 후 105°C에서 24시간 동안 건조 후 사용하였다. 제강슬래그는 (주)에코마이스터에서 생산된 제품을 1.18~2 mm의 크기로 체질하여 별도의 세척 없이 육안으로 이물을 걸러서 사용하였다. 몬모릴로나이트의 화학적 구성 물질을 파악하기 위하여 XRF (S8 Tiger 4K, Bruker, Germany)분석을 수행하였다.

2.2. 회분실험

몬모릴로나이트의 PO_4^{3-} 흡착능을 살펴보고자 동적 흡착, 평형 흡착 및 용액의 화학적 특성에 따른 실험을 수행하였다. 동역학적 흡착실험은 몬모릴로나이트 1 g에 50 mg- PO_4^{3-} /L와 300 mg- PO_4^{3-} /L의 PO_4^{3-} 용액(pH 7) 30 mL를 50 mL Conical 튜브에 넣고 Shaking Incubator (SJ-808SF, Sejong

scientific CO., Korea)를 이용하여 25°C, 100 rpm의 조건으로 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h 교반 후 PO_4^{3-} 잔류 농도를 분석하였다. 농도에 따른 평형 흡착실험은 10, 20, 50, 100, 200, 300, 600 mg- PO_4^{3-} /L의 용액농도에서 동역학적 흡착실험과 동일한 조건으로 24 h 교반 후 잔류 농도를 분석하였다.

pH에 의한 흡착 특성을 살펴보기 위해서 300 mg- PO_4^{3-} /L의 용액을 0.1 M HNO_3 와 0.1 M $NaOH$ 로 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 조절하였고, 교반 시간, 흡착제 주입량 및 용액의 부피는 평형 흡착과 동일한 조건으로 실험을 수행하였다. 흡착제 주입량에 따른 실험은 흡착제를 각 1~5 g 넣고 300 mg- PO_4^{3-} /L의 용액 30 mL를 주입하여 24시간 교반 후 분석하였다. PO_4^{3-} 흡착에 있어 타이온과의 경쟁에 따른 몬모릴로나이트의 흡착경향을 알아보고자 300 mg- PO_4^{3-} /L의 용액에 $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaHCO_3$ 를 각 1 mM을 주입하여 실험하였다. 또한 다른 흡착제와의 복합사용에 따른 흡착경향을 알아보고자 300 mg- PO_4^{3-} /L의 용액에 몬모릴로나이트 0.5 g과 적니, 제강슬래그를 각 0.5 g씩 혼합하여 실험하였다. 교반 시간 및 용액의 부피는 평형 흡착과 동일한 조건으로 수행하였다. 해수에서 몬모릴로나이트의 PO_4^{3-} 제거 특성을 살펴보기 위하여 경기도 화성시 전곡항에서 해수를 취수한 후 3 μm 정량여과지(Advantes NO. 6, Japan)에 여과 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 해수의 전기 전도도는 21.3 $\mu\text{S/cm}$ 이고 pH는 7.4이다. 해수와 증류수에 각각 300 mg- PO_4^{3-} /L의 농도가 되도록 희석한 용액(pH 7) 30 mL를 50 mL 튜브에 주입 후 몬모릴로나이트 1 g 넣고 다른 실험과 동일한 조건으로 24시간 교반 후 분석하였다.

교반 후 모든 시료는 1,300 rpm으로 3분 동안 원심분리(Wisepin, CF-10, Korea)한 후 0.45 μm 실린지필터(Whatman 0.45 μm pp filter, USA)로 여과하였다. 이후 희석하여 아스크로빈산으로 발색하여 UV-vis Spectrophotometer (Shimadzu UV-1201, Japan)로 잔류농도를 측정하였다.¹⁰⁾

2.3. 해양오염퇴적물 용출차단 수조실험

몬모릴로나이트 피복에 따른 해양오염퇴적물 내 PO_4^{3-} 용출차단 적용성 검토를 위하여 PO_4^{3-} 로 오염된 퇴적물을 이용하여 수조실험을 수행하였다. 실험에 사용된 수조는 Fig. 1과 같으며, 오염퇴적물이 채워지는 하단부의 밀면 길이는 20 cm, 너비 5 cm, 높이 2 cm의 직사각형 형태이다. PO_4^{3-} 로 오염된 퇴적물을 밀면에서 1 cm 높이가 되도록 채웠고, 그 위에 몬모릴로나이트를 1 cm 높이로 균일하게 피복하여 총 높이가 2 cm가 되도록 하였다. 이와 더불어 대조군 수조에는 퇴적물만 2 cm 높이로 채웠다. 두 개의 수조에 해수 각 500 mL를 10 mL/min의 유속으로 순환시켰고, 수위는 1 cm를 유지하며 17일 동안 수행하였다. 해수는 반응조에서 일 1회씩 10 mL 정량 분취하여 PO_4^{3-} 의 농도를 아스크로빈산 환원법으로 발색하여 측정하였다.

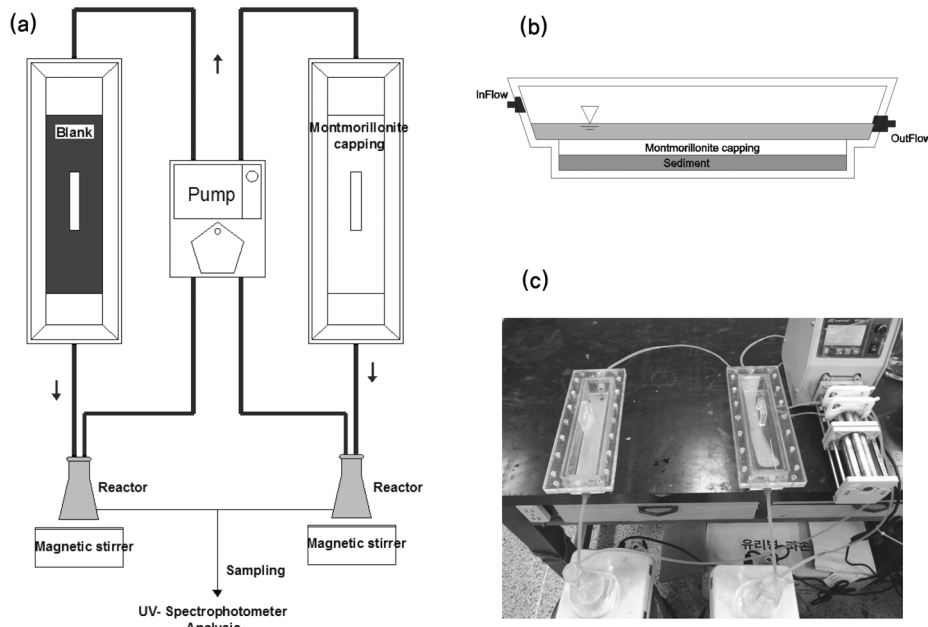


Fig. 1. Schematic diagram of (a) sediment elution water-tank experiment system, (b) cross-section of water-tank and (c) digital image of sediment elution water-tank experiment.

2.4. 데이터 분석

흡착제의 동역학적 흡착실험결과는 유사 1차 모델(Pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(Pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다.^{11,12)}

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$qt = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2)$$

여기서 q_t 는 시간 t 일 때 여재 단위질량당 흡착된 PO_4^{3-} 의 양(mg/g), q_e 는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 PO_4^{3-} 의 양(mg/g), k_1 은 유사 1차 반응 속도상수(1/h), k_2 는 유사 2차 반응 속도 상수(g/mg/h)이다.

평형흡착 실험결과는 등온흡착식 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 이용하여 분석하였다.

$$S = K_F C^{1/n} \quad (3)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (4)$$

S 는 단위질량의 흡착제당 흡착된 PO_4^{3-} 의 양(mg/g), C 는 평형 상태에서 액상의 PO_4^{3-} 의 농도(mg/L), K_F 는 분배계수(L/g), n 은 Freundlich 상수, K_L 은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수(L/mg), Q_m 은 단위 질량의 흡착제 당 PO_4^{3-} 의 최대 흡착량(mg/g)이다.

K_F, n, K_L, Q_m 은 실험 결과에 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용하여 값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 몬모릴로나이트의 화학적 조성 및 PO_4^{3-} 흡착특성

몬모릴로나이트의 화학적 조성을 파악하기 위하여 XRF 분석을 수행하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 몬모릴로나이트는 SiO_2 의 함량이 76.80%로 가장 높았으며 Al_2O_3 는 15.10%, Fe_2O_3 는 2.85%로 나타났다. PO_4^{3-} 는 Fe, Al과 강한 결합을 형성하므로,⁹⁾ 몬모릴로나이트는 PO_4^{3-} 에 효과적인 것으로 판단된다. 시간에 따른 몬모릴로나이트의 PO_4^{3-} 제거량을 나타낸 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 50 mg- PO_4^{3-} /L에서는 1시간 이전에 평형에 도달하였지만 300 mg- PO_4^{3-} /L에서는 3시간 경과 후 평형에 도달하였다. 유사 1차 모델과 2차 모델을 이용하여 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 유사 1차 모델에서 PO_4^{3-} 의 초기농도가 50 mg- PO_4^{3-} /L일 때 q_e 는 1.3629 mg/g이고 k_1 은 6.9283 1/h이다. 300 mg- PO_4^{3-} /L에서는 q_e 는 4.2972 mg/g이고 k_1 은 5.0162 1/h으로, 300 mg- PO_4^{3-} /L가 50 mg- PO_4^{3-} /L보다 평형흡착량이 크고 흡착 반응 속도가 느림을 알 수 있다. 유사 2차 모델에 의하여 분석된 q_e 는 유사 1차 모델에서 분석된 q_e 와 비슷한 값으로

Table 1. Chemical constituents of montmorillonite

	Element Wt.(%)						Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	LOI*	
Montmorillonite	76.80	15.10	2.85	1.96	1.87	1.42	100

* Loss on ignition

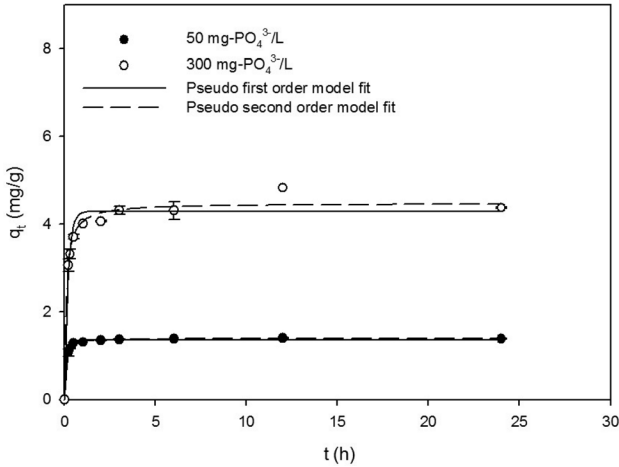


Fig. 2. Kinetic adsorption data and model fits for PO_4^{3-} removal by montmorillonite.

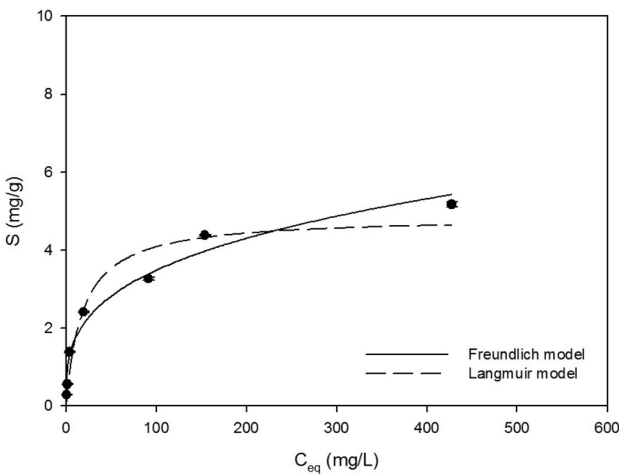


Fig. 3. Equilibrium adsorption data and model fits for PO_4^{3-} .

50 mg- PO_4^{3-} /L일 때 1.4027 mg/g, 300 mg- PO_4^{3-} /L의 경우 4.4844 mg/g이었다. 또한 상관계수(R^2)를 살펴보면 유사 2차 모델의 상관계수 값이 유사 1차 모델 보다 높으므로, PO_4^{3-} 의 몬모릴로나이트에 흡착 속도는 화학적 흡착(chemisorption)에 의해서 결정됨을 알 수 있다.¹¹⁾

몬모릴로나이트의 평형흡착실험 결과를 Fig. 3과 같이 나타내었고 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용한 결과를 Table 2에 나타내었다. Freundlich 모델에서 분배계수(K_F)는 0.8567 L/g이며, 흡착경향계수($1/n$)는 0.3048로 0.5보다 작은 값을 보였는데 이는 몬모릴로나이트와 PO_4^{3-} 간의 강한 결합이 형성되는 것으로 판단된다.¹³⁾ Langmuir 모델에서 단위 질량당 PO_4^{3-} 의 최대 흡착량(Q_m)은 4.8482 mg/g이고 흡착상수(K_L)는 18.5606 L/mg으로 나타났다. 본 연구에서

Table 3. Model parameter for Freundlich and Langmuir model obtained from equilibrium sorption experiments

Adsorbent	Freundlich model			Langmuir model		
	K_F (L/g)	$1/n$	R^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Montmorillonite	0,8567	0,3048	0,9716	4,8482	18,5606	0,9378

K_F 값을 기존 연구결과와 비교하면 산처리 후 열소성한 적니(0.623),¹⁴⁾ 플라이애쉬(0.142), 산처리된 플라이애쉬(0.336),¹⁵⁾ 1 mM Ca^{2+} 를 주입한 블랙세일(0.841)⁶⁾보다 높았다. Langmuir 모델에서 최대 흡착량(Q_m)을 기존 연구결과와 비교하면 적니(4.34), 제강슬래그(1.88)보다 높은 것으로 나타났다.⁸⁾ 이에 몬모릴로나이트가 PO_4^{3-} 제거를 위한 효과적인 흡착제로 판단된다. Freundlich 모델과 Langmuir 모델의 상관계수(R^2)를 살펴본 결과 Freundlich 모델은 0.9716이고 Langmuir 모델은 0.9378로 Freundlich 모델의 상관계수값이 높았다. 이는 몬모릴로나이트의 PO_4^{3-} 흡착은 단층흡착이 아닌 다층흡착의 경향임을 알 수 있었다.¹³⁾

3.2. 용액의 화학적 특성에 따른 PO_4^{3-} 흡착특성

용액의 pH 변화에 따른 PO_4^{3-} 흡착특성 실험결과 몬모릴로나이트는 pH 3에서 5.2303 mg/g으로 가장 높은 흡착량을 보였고 pH 5의 경우는 5.0131 mg/g, pH 7은 4.3812 mg/g, pH 9와 pH 11에서는 각 4.0614 mg/g과 3.2959 mg/g을 나타내어 pH가 높을수록 PO_4^{3-} 의 흡착량이 작아지는 경향을 보였다(Fig. 4). pH가 높아지면 몬모릴로나이트 표면의 양전하가 감소하여 음이온인 PO_4^{3-} 에 대한 반발력(repulsion)이 발생하여 인 흡착능이 감소한다.¹⁶⁻¹⁸⁾ pH가 높으면 수중의

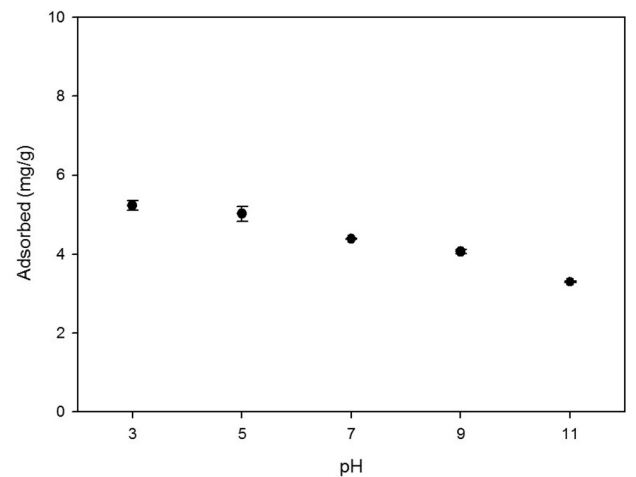


Fig. 4. Effect of solution pH on PO_4^{3-} adsorption capacity of montmorillonite.

Table 2. Model parameters for pseudo first-order and pseudo second-order model obtained from kinetic sorption experiments

Adsorbent	Initial concentration (mg- PO_4^{3-} /L)	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
		q_e (mg/g)	k_1 (1/h)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/h)	R^2
Montmorillonite	50	1,3629	6,9283	0,9918	1,4027	11,7836	0,9984
	300	4,2972	5,0162	0,9616	4,4844	2,1037	0,9857

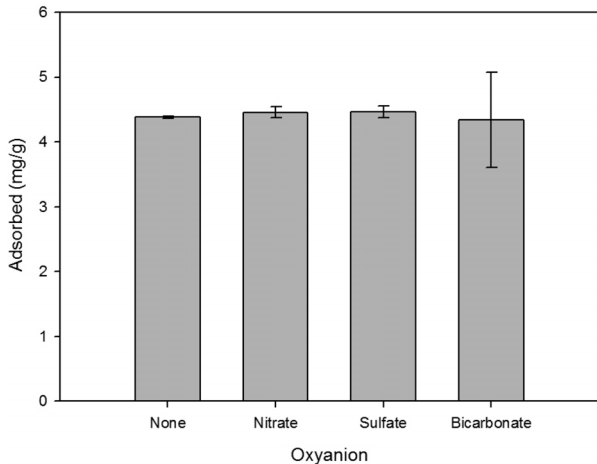


Fig. 5. Effect of competing anions on adsorption capacity of montmorillonite.

OH⁻가 증가하고 PO₄³⁻와 경쟁관계를 형성하여 몬모릴로나이트에 다수 포함하고 있는 Al 및 Fe와 경쟁흡착 관계를 형성하여 흡착량이 감소되는 것으로 판단된다.¹⁹⁾

경쟁관계의 음이온 존재시 몬모릴로나이트의 PO₄³⁻ 흡착특성을 Fig. 5에 나타내었다. 경쟁관계의 음이온이 존재하지 않을 경우 몬모릴로나이트의 PO₄³⁻ 흡착량은 4.3812 mg/g이며, 경쟁이온으로 1 mM의 NaNO₃가 존재할 때 단위 질량당 흡착량은 4.4579 mg/g이다. 1 mM Na₂SO₄의 존재시에는 4.4648 mg/g의 단위 질량당 흡착량을 나타내었고 1 mM NaHCO₃의 존재시에는 4.3407 mg/g의 단위 질량당 흡착량을 나타내어 타 이온의 존재가 PO₄³⁻ 흡착에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 기존연구에 의하면 PO₄³⁻은 NO₃⁻, SO₄²⁻보다 선택도가 우수한 흡착결과를 나타내었고, 그 기작은 Ligand exchange에 의한 것으로 보고되고 있다.¹⁹⁾ 몬모릴로나이트에 의한 PO₄³⁻의 흡착은 몬모릴로나이트 내에 존재하는 Al, Fe성분이 수중에서 Al(OH)₃와 FeO(OH)의 하이드록실과 용해된 산화물질인 Al, Fe 산화물의 inner sphere complex에 의해 흡착되는 것으로 보고된다.²⁰⁾ 따라서 PO₄³⁻은 몬모릴로나이트에 존재하는 Al과 Fe의 강한 결합을 형성하므로, NO₃⁻, SO₄²⁻의 영향이 미비한 것으로 판단된다.

3.3. 흡착제 특성에 따른 PO₄³⁻의 흡착특성

몬모릴로나이트의 주입량에 의한 PO₄³⁻의 흡착특성을 비교하기 위하여 흡착제 주입량을 1 g에서 5 g으로 1 g씩 증가시켰고, 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 몬모릴로나이트의 경우는 1 g일 때 48.68%에서 4 g 이상 주입하였을 때 100.0%로 증가한 반면 단위 질량당 흡착량은 1 g일 때 4.3812 mg/g에서 5 g 주입시 1.8000 mg/g으로 흡착량이 감소하였다. 몬모릴로나이트의 주입량이 증가함에 따라서 PO₄³⁻의 총 제거율은 높아지지만 단위 질량당 흡착량은 감소하는 것으로 나타났다.

몬모릴로나이트 0.5 g과 적니 또는 제강슬래그를 각 0.5 g을 복합적으로 사용하였을 경우의 흡착효율을 Fig. 7에 나타내었다. 각각의 흡착제 0.5 g을 혼합하여 300 mg-PO₄³⁻/L

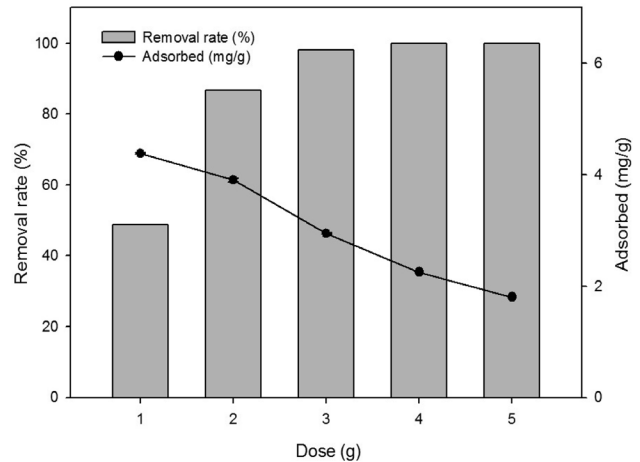


Fig. 6. Effect of adsorbent dose on adsorption capacity and removal rate.

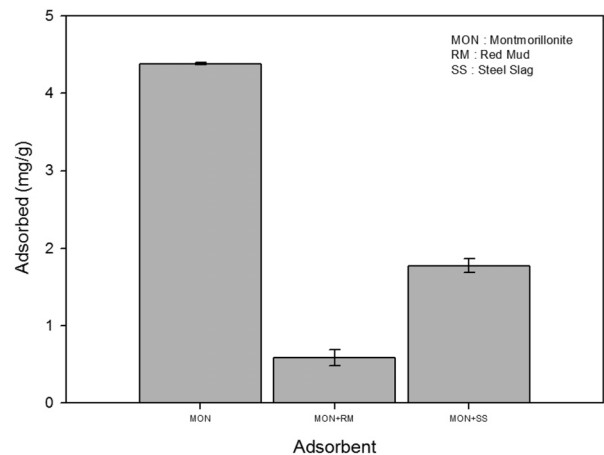


Fig. 7. Effect of adsorbent mixtures on PO₄³⁻ removal.

의 농도로 24시간 실험한 결과 몬모릴로나이트는 4.3812 mg/g의 흡착량을 나타내었지만 몬모릴로나이트와 적니를 각 0.5g 혼합한 경우에는 0.5821 mg/g의 흡착량을 나타내었다. 이는 수산화물을 많이 함유하고 있는 적니의 영향으로 OH⁻가 용액에 용출(반응 후 pH 8.8)되면서 PO₄³⁻의 흡착에 악영향을 미치는 것으로 판단된다. 몬모릴로나이트와 제강슬래그 혼합시에는 1.7752 mg/g의 흡착량을 나타내며 적니 혼합 시와 마찬가지로 반응 후 pH가 8.9로 용액의 높은 pH는 PO₄³⁻ 흡착에 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.4. 해양오염퇴적물에서의 PO₄³⁻ 용출 차단특성

해수에서의 PO₄³⁻ 흡착특성을 알아보고자 PO₄³⁻를 주입한 해수에 몬모릴로나이트 1 g을 넣고 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 증류수에서 몬모릴로나이트의 PO₄³⁻ 흡착은 4.3812 mg/g이고 해수에서는 6.4786 mg/g으로 나타났다. 증류수에서보다 해수에서의 흡착량이 많은 이유는 해수에는 다양한 음이온 및 양이온 등의 다양한 화합물이 공존하여 PO₄³⁻의 흡착에 영향을 주는 것으로 사료되며, 특히 해수에 존재하는 Ca²⁺이온이 PO₄³⁻의 흡착을 증진시키는 것으로 판단된다.

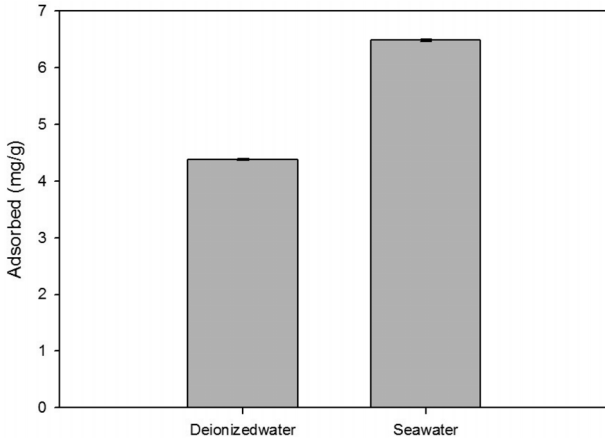


Fig. 8. Effect of seawater on PO₄³⁻ removal.

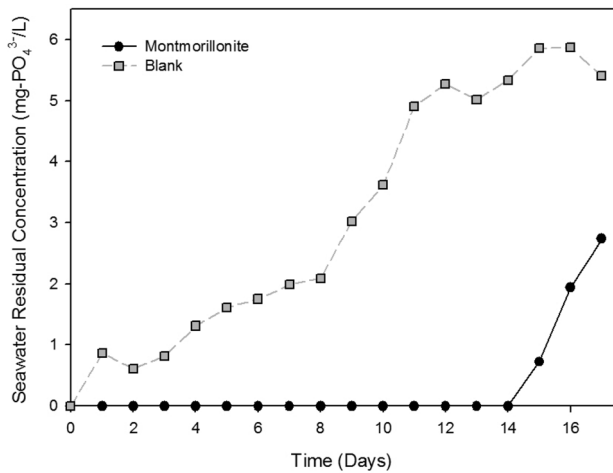


Fig. 9. PO₄³⁻ concentration in the effluent of water tank with respect to the presence and absence of montmorillonite as capping material.

해양오염퇴적물에서 PO₄³⁻의 용출차단 효율을 평가하고자 PO₄³⁻로 오염된 해양오염퇴적물에 몬모릴로나이트를 1 cm 두께로 피복하였고, 약 17일 동안 해수를 순환시켜 PO₄³⁻의 농도변화를 분석하였다. 그 결과 몬모릴로나이트를 피복하지 않은 대조군의 경우 1일차 0.8600 mg-PO₄³⁻/L의 농도에서 17일차 5.4000 mg-PO₄³⁻/L로 지속적으로 인산염의 용출이 진행되었지만, 몬모릴로나이트를 피복한 수조의 경우 실험 14일차까지는 인산염의 농도가 측정되지 않았다. 이후 실험 15일차에 0.7300 mg-PO₄³⁻/L의 농도가 검출되었고, 실험 마지막인 17일차에는 2.7400 mg-PO₄³⁻/L의 농도가 검출되어 대조군의 동일 측정치 대비 약 50% 차단효율을 나타내었다(Fig. 9). 이에 몬모릴로나이트는 해양오염퇴적물 내 PO₄³⁻ 용출차단 피복제로 효과적일 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 몬모릴로나이트를 이용하여 PO₄³⁻의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 반응시간, PO₄³⁻ 농도, 용액의 pH,

타 음이온의 존재, 몬모릴로나이트 주입량, 복합 흡착제 사용에 따른 PO₄³⁻ 흡착량 변화를 실험하였다. 그리고 해수에서 몬모릴로나이트에 PO₄³⁻의 흡착특성과 몬모릴로나이트 피복에 따른 PO₄³⁻용출차단 특성을 살펴보았다. 연구결과 몬모릴로나이트에 의한 PO₄³⁻ 흡착 평형은 50 mg-PO₄³⁻/L일 때 1시간 이내에 평형을 나타내었고 300 mg-PO₄³⁻/L의 경우 3시간대 평형을 나타내었다. 평형흡착 실험결과 다중흡착을 가정된 Freundlich 모델에 잘 부합하였고 용액의 pH 변화에 따른 흡착 실험결과 PO₄³⁻의 흡착은 pH가 높을수록 흡착량이 감소하는 경향을 보였고, 경쟁관계를 형성하는 다른 음이온의 존재시 PO₄³⁻ 흡착 결과 몬모릴로나이트의 PO₄³⁻ 흡착에 다른 음이온의 경쟁 영향이 미비하였다. 몬모릴로나이트의 주입량이 증가할수록 제거율은 증가하지만 단위 질량당 흡착량은 감소하였고, 몬모릴로나이트는 적니, 제강 슬래그와 혼합 사용하였을 경우 PO₄³⁻의 흡착량이 몬모릴로나이트를 단독 사용하였을 경우 보다 감소하였다. 해수에서 PO₄³⁻의 흡착량을 살펴본 결과 증류수 조건과 비교하여 해수에서의 흡착량이 높은 것으로 나타났으며, 수조실험 결과 미 피복 수조에서는 실험 1일차부터 지속적으로 PO₄³⁻용출이 일어났지만, 몬모릴로나이트를 피복한 수조에서는 실험 14일차까지 PO₄³⁻의 용출이 나타나지 않았으며, 이후에도 대조군에 비해 낮은 용출도를 보였다. 이에 몬모릴로나이트는 해양환경 즉, 해양오염퇴적물의 피복소재로서 효과적인 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 2014년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염 퇴적물 정화기술 개발).

KSEE

Reference

1. Clark, R. B., "Marine Pollution, 5th Edition," Oxford University Press, UK (2001).
2. Billen, G., Garnier, J., Deligne, C. and Billen, C., "Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication," *Sci. Total Environ.*, **243-244**, 43~52(1999).
3. Park, K. S. and Chun, H. D., "Application of steel slag for suppressing contaminant liberation from the sea sediment," *J. RIST.*, **16**(2), 132~139(2002).
4. Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, "Practical Guideline for Remediation Project of Marine Contaminated Sediment,"(2010).
5. Kim, J. W., Seo, J. B., Kang, M. K., Kim, I. D. and Oh, K. J., "A Study on Phosphate Removal Characteristic of EAF Slag for Submarine Cover Material," *Clean Technol.*, **16**(4),

- 258~264(2010).
6. Min, J. E., Park, I. S., Ko, S. O., Shin, W. S. and Park, J. W., "Sorption of Dissolved Inorganic Phosphorus to Zero Valent Iron and Black Shale as Reactive Materials," *Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(9), 907~912(2008).
 7. Sun, Y. C., Kim, M. J. and Song, Y. C., "Adsorption of Nitrate and Phosphate onto the Dredged Sediment from a Coastal Fishery," *J. Navig. Port. Red.*, **36**(6), 459~463(2012).
 8. Kang, K., Kim, Y. K. and Park, S. J., "Phosphate Removal of Aqueous Solutions using Industrial Wastes," *J. Kor. Soc. Agric. Eng.*, **55**(1), 49~57(2013).
 9. Sharpley, A. N., Hedley, M. J., Sibbesen, E., Hillbricht-Ilkowska, A., House, W. A. and Ryszkowski, L., "Chapter 11 Phosphorus transfers from terrestrial to aquatic ecosystems. in Phosphorus in the Global Environment: Transfers, Cycles and Management," Edited by Tiessen, H., John Wiley & Sons. Paris, France(1995).
 10. Ministry of Environment, "Manual for Water Quality Testing," Gwacheon(2010).
 11. Ho, Y. S. and McKay, G., "The sorption of lead(II) ions on peat," *Water Res.*, **33**, 578~584(1999).
 12. Ho, Y. S. and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption Processes," *Proc. Biochem.*, **34**(5), 451~465(1999).
 13. Edzwald, J., "Adsorption of organic compounds by activated carbon. In Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water," 6th ed. American Water Works Association (2011).
 14. Huang, W., Wang, S., Zhua, Z., Li, L., Yao, X., Rudolph, V. and Haghseresht, F., "Phosphate removal from wastewater using red mud," *J. Hazard. Mater.*, **158**, 35~42(2008).
 15. Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J. and Jia, Z., "Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash," *J. Hazard. Mater., B*, **137**, 374~383(2006).
 16. Unnithan M. R., Vinod, V. P. and Anirudhan, T. S., "Ability of iron(III) - loaded carboxylated polyacrylamide - grafted sawdust to Remove Phosphate Ions from Aqueous Solution and Fertilizer Industry Wastewater: Adsorption Kinetics and Isotherm Studies," *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2541~2553(2002).
 17. Streat M., Hellgardt K. and Newton, N. L. R., "Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment Part3: Batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions," *Proc. Saf. Environ. Prot.*, **86**, 21~30 (2008).
 18. Jain, A., Raven, K. P. and Loeppert, R. H., "Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1179~1184(1999).
 19. Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K. and Hirotsu, T., "Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganite," *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 602~608(2006).
 20. Goldbug, S. and Johnson, C. T., "Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling," *J. Colloid Interface Sci.*, **234**, 204~216(2001).
 21. Stumm, W. and Morgan, J. J., "Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters," Stumm, W. and Morgan, J. J. Wiley-Interscience, New York, 780(1981).
 22. Tang, X. Q., Huang, S. L. and Scholz, M., "Comparison of phosphorus removal between vertical subsurface flow constructed wetlands with different substrates," *Water Environ. J. : The Journal*, **23**(3), 180~188(2009).