

저질개선제에 의한 수용액상의 As(III)와 Cr(VI) 흡착 특성

신우석^{**} · 나규리^{*} · 김영기^{*,***,†}

^{*}한경대학교 해양과학기술연구센터

^{**}충남연구원 서해안기후환경연구소

^{***}한경대학교 화학공학과

Adsorption characteristics of As(III) and Cr(VI) from aqueous solution by Sediment Amendment Composite

Woo-Seok Shin^{**} · Kyu-Ri Na^{*} · Young-Kee Kim^{*,***,†}

^{*}Institute of Marine Science and Technology Research, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

^{**}Seohaean Research Institute, ChungNam Institute, Honsong, 32258, Korea

^{***}Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

(Received 27 January 2016, Revised 18 March 2016, Accepted 21 March 2016)

Abstract

The adsorption characteristics of mixed heavy metals (Cr(III), As(VI)) in aqueous solution were investigated using a sediment amendment composite. Sediment amendment composite was composed of clean sediment (40%), zeolite (20%), recycled aggregate (10%), steel slag (10%), oyster shell (10%), and cement (10%). The experimental results showed that the adsorption equilibrium was attained after 180 mins. Heavy metal adsorption was characterized using Freundlich and Langmuir equations. The equilibrium adsorption data for the sediment amendment composite better fitted with the Langmuir model than the Freundlich model. The maximum adsorption capacity of Cr(VI) (36.07 mg/g) was higher than As(III) (25.54 mg/g); and the adsorption efficiency of the Cr(VI) and As(III) ions solution decreased with decreasing pH from 2 to 10. The collective results suggested that the sediment amendment composite is a promising material for a reactive cap that controls the release of Cr(VI) and As(III) from contaminated sediments.

Key words : Adsorption, Capping material, Heavy metals, Industrial by-products, Natural mineral

1. Introduction

전 세계적으로 수 환경에 있어서 중금속 오염 현상은 매년 증가하고 있으며 이러한 원인 중 하나는 급속한 산업 발달과 인구 활동 증가에 의한 것으로 보고되고 있다(Acosta et al., 2011; Sterckeman et al., 2000). 특히, 연안 저서 퇴적물 내 중금속 오염은 하천을 통한 유입과 연안 주변 지역으로부터 직접적인 유입이 대부분을 차지하고 있다(MLTMA, 2010). 현재 우리나라도 연안역 퇴적물의 중금속 오염이 가중되고 있다. 2004년부터 2007년까지 국내 연안역 퇴적물 오염현황 조사 결과를 보면 광범위한 퇴적물 오염이 확인되고 있으며, 부산, 진해, 여수 등 14개 해역은 시급히 정화복원이 필요한 해역에 해당된다(MLTMA, 2010). 한편, 중금속은 유기물과는 달리 자연적인 분해에 의한 제

거가 어려운 원소성 물질로서 중금속 오염 환경은 장기간 생태계의 질서를 무너트릴 수 있고 먹이 연쇄에 의해 인간을 포함한 상위 소비자에게 잠재적인 위험을 줄 수 있다(Ryu et al., 2011). 따라서 이러한 중금속을 적절히 관리 및 제어 할 수 있는 기술 개발이 필요하다.

Cr은 여러 가지 산화상태로 존재하지만 자연 상태에서 Cr(III)와 Cr(IV)의 형태로 존재하고, Cr(VI) 환경 내 이동성이 높고 생물에게 강한 독성을 나타낸다(Goyer and Mehlman, 1977). 또한, Cr(VI) 화학종(주로 HCrO_4^- 와 CrO_4^{2-} 형태)은 용해도가 높아 토양내 공극수를 통하여 쉽게 확산 이동하여 주변 환경오염을 유발한다(Chon et al., 2007). 한편, As는 환경 특성에 따라 다양한 산화 형태를 가지며 자연 환경상에서 무기비소는 대개 As(III)와 As(V)로 존재하고 용존 As(III)와 As(V)의 분포는 산화환원 포텐셜에 의존한다(Altundoğan et al., 2000). 특히, As(III)는 강한 독성 때문에 피부, 신장, 간 등의 암을 일으킬 수 있는 유해 물질로 알려져 있다(Altundoğan et al., 2000). 우리나라인 경우, Cr과 As의 먹는 물 관리법의 먹는 물 수질 기준은 각각 0.02 mg/L, 0.05 mg/L이하로 규정하고 있으며, 미국 환경부(United States Environmental Protection Agency, USEPA)에서는 Cr과 As를

[†] To whom correspondence should be addressed.

kim@hknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

각각 0.1 mg/L와 0.01 mg/L로 규정하고 있다(Yoon et al., 2009).

현재 선진국에서 행해지는 해양오염퇴적물 정화·복원 방법은 자연정화 방법(Monitored Natural Recovery), 현장 피복 방법(In-Situ capping), 준설(Dredging)로 크게 구분된다(MLTMA, 2010). 하지만 우리나라의 주변 여건을 고려할 때, 국내 환경 실정에 맞는 방법은 현장 피복 공법이다. 자연정화방법은 친환경적인 정화기술이지만 장기적인 처리 기간과 비교적 낮은 농도의 중금속 오염지역에 적용되는 한계점이 있으며, 준설은 제거율이 높은 반면 준설, 수송, 매립을 기반으로 하고 있어 비용이 많이 소요된다(MLTMA, 2010). 현장 피복 공법은 오염퇴적물을 제거하지 않고 현장에서 직접 처리하는 방법으로 오염 퇴적물 위에 오염되지 않은 피복 물질(Capping material)을 덮어서 오염물질이 수계로 용출되는 것을 차단하는 방법으로 환경 친화적인 기술이며, 준설에 비해 상대적으로 저비용으로 효과적인 오염물질 봉쇄가 가능하다. 또한 2차적인 오염 영향이 적은 장점을 갖고 있다(U.S. EPA, 2005). 이러한 장점을 갖고 있어 최근 많은 연구자들이 다양한 현장 피복 공법의 설계·시공 방법을 개발하는 동시에 피복 방법에 사용할 다양한 피복소재들에 관해서도 연구하고 있다.

지금까지 피복소재로는 모래 및 자갈 등이 주 피복소재로 많이 이용되었다. 특히, 계속된 모래(해사) 채취는 그 주변 생태계를 파괴하는 등 환경적으로 매우 부정적인 면이 부각되었다. 따라서 현재 많은 연구자들에 의해 새로운 반응성 피복소재 개발이 이루어지고 있는 가운데 국내에서도 다양한 소재를 이용해 반응성 피복소재로의 가능성을 제시하고 있다. 그 중 대표적인 재료로는 굴 폐각(Hsu, 2009; Shin et al., 2014), 적니(Bertocchi et al., 2006; Shin et al., 2014), 제올라이트(Kocaoba et al., 2007; Shin et al., 2014), 순환골재(Ok et al., 2007; Shin and Kim, 2015), 제강슬래그(Shin and Kim, 2014), 벤토나이트(Kozar et al., 1992; Shin and Kim, 2014) 등 많은 산업 부산물과 천연광물을 이용한 경우가 많다. 이러한 이유로는 넓은 해양환경에 이용되기 때문에 저비용이면서도 주변에서 쉽게 많이 구할 수 있는 소재가 필요하기 때문이다. 하지만 앞서 연구된 반응성 피복 소재들의 연구 경향을 보면 주로 양이온 중금속(Cu, Pb, Zn, Ni, Cd 등) 위주로 중금속 흡착, 고정화 등에 관한 연구가 진행되고 있다. 하지만 실제 오염된 해양 퇴적물들을 보면 양이온 중금속뿐만 아니라 음이온성 중금속에 의한 오염도 많은 지역에서 보고되고 있다(Hyun et al., 2007; Ryu et al., 2011). 따라서 이러한 음이온성 중금속에도 효과가 뛰어난 피복소재에 관한 연구가 필요하지만 그 정보는 매우 제한적이다.

이에 본 연구에서는 현장 반응성 피복 소재로서 다양한 산업 부산물과 천연광물을 혼합해서 만든 저질 개선제에 의해 수용액상에서 혼합 중금속(Cr(VI)과 As(III))의 흡착 특성을 검토하였다. 이를 평가하기 위해 혼합 중금속 (Cr(VI)과 As(III)) 수용액 상태에서 교반시간, 초기 농도 및 초기 pH 변화에 따른 흡착 특성을 평가하였다. 이를 바탕으로 저질 개선제가 반응성 피복소재로의 이용 가능성을 평가하였다.

2. Materials and Methods

2.1. 저질 개선제의 물리화학적 특성 분석

본 연구에서 사용된 저질 개선제는 건조 무게 기준으로 퇴적물 40%, 제올라이트 20%, 순환골재 10%, 제강슬래그 10%, 굴폐각 10%, 시멘트 10%를 첨가하여 혼합한 후, 증류수 첨가 후 구 형태(Fig. 1(a))로 조제하였다. 조제된 저질 개선제는 자연 건조를 시킨 후 실험에 사용되었다. 저질 개선제의 pH 측정은 시료 10.0 g을 취한 후 증류수 50 mL를 가하여 간헐적으로 저어 주면서 일정 시간 경과 후 pH 측정기를 이용하여 측정하였다(Park and Jun, 2008). 저질 개선제의 물리화학적 특성을 분석하기 위해 X-ray fluorescence spectrometry (XRF, XRF-1700, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)와 Fast fourier spectroscopy (FT-IR, VERTEX 70; Bruker, Germany), Scanning electron microscopy (FE-SEM, S-3500N, Hitachi Co., Tokyo, Japan)를 활용하였다.

2.2. 실험방법

저질 개선제를 이용한 혼합 중금속들의 흡착 특성을 평가하기 위해 Cr(VI), As(III) 표준원액 1000 mg/L (Inorganic ventures, Virginia, USA)이 사용되었고, 실험 농도에 맞게 증류수로 희석하여 사용 하였다. 회분식 중금속 흡착 방법은 신 과 김(2013)이 이용한 방법을 이용하여 응용하였다(Shin and Kim, 2013). 먼저, 교반시간에 따른 혼합 중금속의 동역학적 흡착 실험은 50 mg/L의 혼합 중금속 용액(pH 4) 30 mL를 50 mL 튜브에 넣고 저질 개선제를 첨가한 후 25°C, 100 rpm의 조건으로 초기 교반시간을 10~1440 min로 설정하였고, 설정된 시간동안 교반 반응 시킨 후 여과지를 이용해 여과액의 잔류 중금속 농도를 분석하였다. 그리고 초기 중금속 농도 변화 실험은 초기 농도가 5~100 mg/L의 초기 중금속 용액에서 동역학적 흡착실험과 동일한 조건으로 교반 후 잔류 농도를 분석하였다. 또한, 초기 중금속 용액의 pH에 의한 중금속 흡착 특성을 살펴보기 위해서 50 mg/L의 중금속 용액을 1 M HNO₃와 1 M NaOH을 이용하여 pH를 각각 2, 4, 6, 8, 10으로 조절하였고, 교반 시간, 흡착제 양 및 용액의 부피는 평형 흡착과 동일한 조건으로 실험을 수행하였다. 여과를 위해 3 µm 여과지가 사용되었으며, 잔류농도는 ICP-MS (Agilent 7500 Series, Santa Clara, USA)로 측정하였다. 실험은 3회 반복으로 실시하였으며 평균값을 이용하였다.

2.3. 데이터 분석

중금속 용액에 있어서 저질 개선제를 첨가한 후 시간변화에 따른 중금속 흡착량으로부터 동역학적 흡착실험결과를 유사 1차 모델(Pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(Pseudo second-order model)을 적용하여 분석하였다(Ho and McKay, 1999a, 1999b).

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

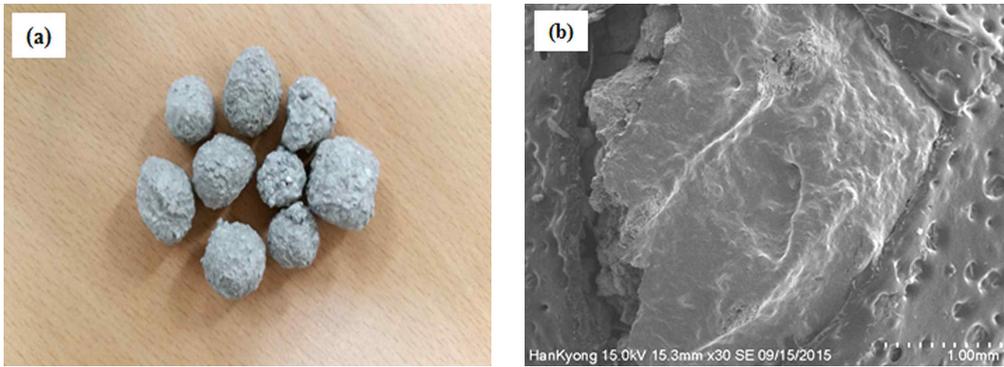


Fig. 1. Shape (a) and SEM (b) of the sediment amendment composite.

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

식 (1, 2)에서 q_t 는 시간 t 일 때 흡착된 중금속의 양(mg/g), q_e 는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 중금속의 양(mg/g), k_1 은 유사 1차 반응 상수(1/min), k_2 는 유사 2차 반응 속도 상수(g/mg/min)이다.

중금속 용액의 흡착평형에 관해서 중금속 흡착량과 잔류 농도로부터 Freundlich model과 Langmuir model을 적용하여 각각의 파라미터를 계산하였다.

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

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

S 는 저질 개선제 무게당 흡착된 중금속 이온의 질량(mg/g), C 는 잔류 중금속 이온의 평형 농도(mg/L), K_F 는 분배계수(L/g), n 은 Freundlich 상수로서 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개 변수, K_L 은 결합 에너지와 관련된 Langmuir 흡착 파라미터(L/mg), Q_m 은 단위 질량의 흡착제당 중금속의 최대 흡착량(mg/g)이다.

3. Results and Discussion

3.1. 저질 개선제의 물리·화학적 특성

저질 개선제의 형태와 미세 표면 특성을 SEM으로 관찰하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 저질 개선제는 표면이 매끈한 특징을 나타내고 있으며 드문드문 미세 기공을 나타내고 있다(Fig. 1(b)). 또한, 저질 개선제의 주요 성분인 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃는 각각 16.4%, 44.6%, 15.1%,

4.7%를 보였고 비표면적은 48.257 m²/g을 나타냈다(Table 1). 기존 문헌에 따르면, 흡착제로 잘 알려진 천연광물인 벤토 나이트(Kozar et al., 1992; Shin and Kim, 2014a), 제올라이트(Kocaoba et al., 2007; Shin et al., 2014)의 비표면적은 각각 16.3~86.0 m²/g, 18.2~60.0 m²/g을 나타내고 있으며, 산업부산물들인 굴폐각(Hsu, 2009; Shin et al., 2014), 순환골재(Ok et al., 2007; Shin and Kim, 2015) 및 제강슬래그(Shin and Kim, 2014)는 각각 0.6~15.2 m²/g, 6.0~17.3 m²/g, 0.2 m²/g을 나타내고 있어 본 연구에서 개발된 저질 개선제의 비표면적 48.3 m²/g은 산업부산물들보다 비교적 큰 비표면적 특성을 보였다. 저질 개선제 표면 관능기 조사를 위해 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였으면 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 저질 개선제의 FT-IR 스펙트럼은 500~4000 cm⁻¹ 범위에서 평가 되었다. 먼저, 3438 cm⁻¹에서 약한 밴드를 보였는데 이러한 피크의 대부분은 물에 의한 영향 때문이라고 사료된다(Allahverdi and Kain, 2009). 한편 가장 강한 피크를 보이고 있는 1415 cm⁻¹과 1024 cm⁻¹ 피크는 각각 탄산염 밴드(C=O)와 비대칭의 Si-O-Al의 결합과 관련이 있다고 보고되고 있다(Clayden et al., 1991; Ortego and Barroeta, 1991). 마지막으로 538 cm⁻¹ 피크는 O-Si-O 결합 및 Ca-O의 결합과 관련이 있다(Yang et al., 2014). 이처럼 저질 개선제 자체의 물리·화학적 특성은 수용액 상에서 중금속 흡착에 기여를 하고 있는 것으로 판단되며 이러한 특성은 저질 개선제 및 흡착제로서의 사용 가능성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

Table 2. Frequency and assignments of FTIR bands of sediment amendment composite

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment	References
3438	Bonded -OH	Allahverdi and Kain, 2009
1415	C=O	Clayden et al., 1991
1024	Si-O-Al	Ortego and Barroeta, 1991
538	O-Si-O or Ca-O	Yang et al., 2014

Table 1. Chemical composition and surface area of sediment amendment composite

(Units: %)

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Surface area (m ² /g)
Value	44.6	15.1	0.8	16.4	4.7	2.1	1.6	0.4	0.1	2.6	48.257

3.2. 교반 시간 변화에 따른 흡착 특성

저질 개선제에 있어서 교반시간에 따른 중금속 흡착 특성을 나타낸 결과(Fig. 2), Cr(VI) 및 As(III)의 경우 180분 정도까지 빠른 흡착 특성을 보였으며 360분 후에는 흡착 평형을 보였다(Fig. 2). 유사 1차 모델과 2차 모델을 이용한 분석 파라메타 결과를 Table 3에 나타낸 결과를 보면, 저질 개선제인 경우 유사 1차 모델의 흡착량인 경우 Cr(VI), As(III)에 있어서 각각 0.98 mg/g, 1.07 mg/g을 나타내었고, 2차 모델에서 흡착량은 각각 1.03 mg/g, 1.16 mg/g을 보여 유사 1차 모델보다 유사 2차 모델의 경우가 평형 흡착량이 높았다(Table 3). 한편 저질 개선제의 유사 1차 모델과 유사 2차 모델의 상관계수($R^2 > 0.907$)는 중금속에서 비교적 잘 부합하고 있음을 알 수 있었다(Table 3).

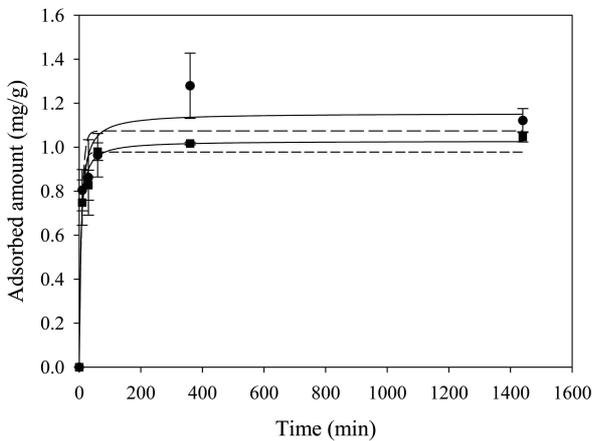


Fig. 2. Comparison of the measured and modeled adsorption kinetics for heavy metal ions. Symbols: (■) Cr and (●) As. Line: pseudo-first-order model (dashed line) and pseudo-second-order model (solid line).

Table 3. Kinetic model parameters of pseudo first (second) order equations in sediment amendment composite

		Heavy metals	
		Cr(VI)	As(III)
Pseudo-First-Order	q_e (mg/g)	0.978	1.074
	K_1 (1/min)	0.134	0.121
	R^2	0.968	0.907
Pseudo-Second-Order	q_e (mg/g)	1.029	1.155
	K_2 (g/mg/min)	0.223	0.145
	R^2	0.991	0.954

3.3. 평형흡착

Cr(VI) 및 As(III)의 평형흡착실험 결과를 Fig. 3과 Table 4에 나타내었다. 또한, Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용하여 저질 개선제에 있어서 Cr(VI) 및 As(III)의 흡착 특성을 평가하였다. Table 4에서와 같이 저질 개선제를 이용한 Freundlich 모델에서 Cr(VI)의 분배계수(K_F)는 0.09 L/g로 As(III) (0.100 L/g)와 비교하면 As(III)인 경우가 높은 흡착량을 보였다(Table 4). 저질 개선제를 이용한 중금속 흡착 실험에서 흡착제와 오염물질간의 흡착강도를 나타

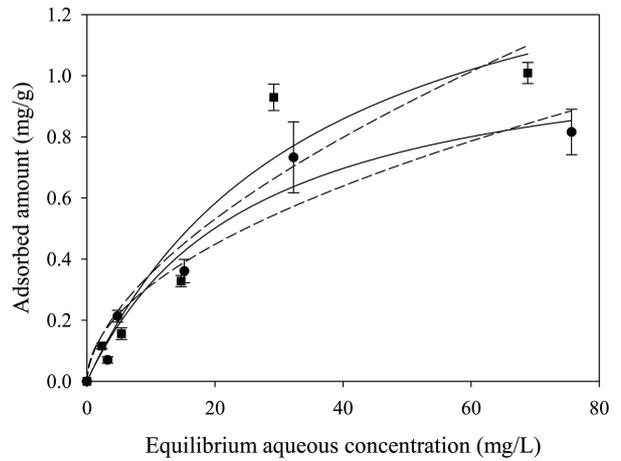


Fig. 3. Experimental data and best-fit model curves for equilibrium adsorption of the heavy metal ions. Symbols: (■) Cr and (●) As. Line: Freundlich model (dashed line) and Langmuir model (solid line).

Table 4. Parameters for Freundlich and Langmuir model obtained from equilibrium sorption experiments by sediment amendment composite

		Heavy metals	
		Cr(VI)	As(III)
Freundlich model	K_F (L/g)	0.091	0.097
	1/n	0.589	0.512
	R^2	0.894	0.927
Langmuir model	Q_m (mg/g)	36.065	25.540
	K_L (L/mg)	1.632	1.141
	R^2	0.928	0.967

내는 1/n 값은 Cr(VI) 및 As(III)의 경우 각각 0.59 및 0.51 값을 보였다(Table 4). 양 중금속에서 1/n 값은 1보다 작은 값을 형성하여 전체적으로 강한 흡착경향을 나타내었다. 또한, 흡착강도 1/n 값이 1보다 적을 경우 일반적으로 Langmuir 형의 흡착등온특성을 갖는 것으로 알려져 있다(Na et al., 2011; Weber and Miller, 1989). Langmuir 모델의 적용에서는 최대흡착량(Q_m)이 Cr(VI) (36.07 mg/g), As(III) (25.54 mg/g)로 Cr(VI)이 높은 흡착량을 보였다(Table 4). Freundlich 모델과 Langmuir 모델의 상관관계(R^2)을 비교해보면 전체적으로 Freundlich model가 Langmuir model보다 낮은 값을 보였다. 저질 개선제의 흡착 실험 결과는 다층 흡착을 가정한 Freundlich model보다 단층흡착을 가정한 Langmuir model이 더 잘 부합되는 것으로 나타났다.

3.4. 초기 pH 변화에 의한 흡착 특성

Cr(VI) 및 As(III)의 혼합 중금속 용액의 pH 변화에 따른 중금속 흡착특성 실험 결과를 Fig. 4에 나타냈다. pH 2에서 10까지 pH가 상승함에 따라 Cr(VI) 및 As(III)의 흡착량은 각각 1.15 mg/g, 1.60 mg/g에서 0.17 mg/g, 0.13 mg/g까지 감소하고 있다(Fig. 4). 이는 산업 부산물인 적니를 이용한 기존 연구의 결과와 유사하다(Bertocchi et al., 2006; Gupta et al., 2001). pH 8-10 범위의 수용액상에서 Cr(VI)은 $Cr_2O_4^{2-}$

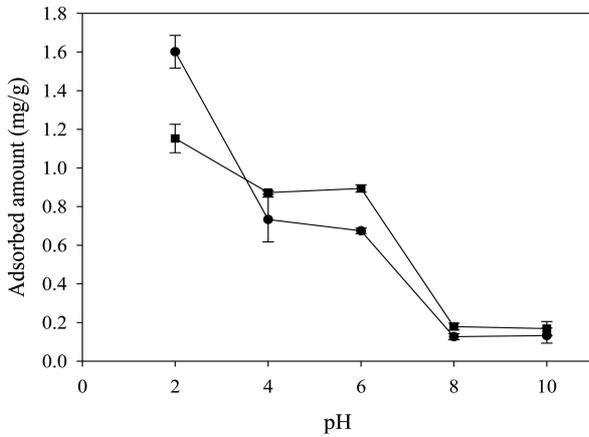


Fig. 4. Effect of solution pH on adsorption efficiency for sediment amendments. Symbols: (■) Cr and (●) As.

와 HCrO_4^- 으로 음전하의 이온으로 존재하며 As(III)은 H_3AsO_3 와 H_2AsO_3^- 의 형태로 중성 또는 음이온 형태로 존재한다. 낮은 pH 수용액에서는 이러한 음이온들은 저질개선제 표면에 존재하는 양이온들과 흡착할 가능성이 높다. 특히 Cr(VI)와 As(III)의 음이온인 CrO_4^{2-} 및 HAsO_3^{2-} 은 Ca(II)와 결합하여 각각 CaCrO_4 및 CaHAsO_3 을 형성하여 흡착이 이루어지는 것으로 보고되고 있다(Verinika and Carlo, 1998; Wu et al., 2000). 한편 pH가 증가할수록 흡착량이 감소하는 이유 중 하나는 일반적으로 pH가 상승하면서 OH가 풍부해짐에 따라 흡착 방해가 일어난 결과라고 판단된다(Gupta et al., 2001).

3.5. 저질 개선제와 타 부산물들과의 중금속 흡착 파라미터 비교

저질 개선제의 중금속 흡착 능력을 기존의 다른 부산물 흡착제들과 비교해 보았다(Table 5). Cr(VI)(36.1 mg/g)과 As(III)(325.5 mg/g)의 경우 순환골재를 제외한 타 흡착제들에 비해 높은 최대 흡착량을 보였다(Table 5). 한편 흡착강도 K_L 값은 Biochar에서 가장 높았으며 저질 개선제가 그 다음으로 높은 값을 보였다. 즉, 흡착강도는 수용액상에서 흡착제와 흡착물질간 높은 친화력을 형성하는데 기여한다. 따라서 저질 개선제는 수용액 내의 음이온 중금속 흡착에 있어 유용한 흡착제로 판단된다.

4. Conclusion

본 연구에서는 산업 부산물과 천연광물을 혼합하여 제조한 저질 개선제를 이용하여 수용액상에서의 혼합 중금속(Cr(VI), As(III))의 흡착 특성을 살펴보았다. 저질 개선제 표면물리·화학적 특성을 살펴본 결과 표면은 매끈한 상태로 일부 미세 공극을 보였으며 주요 구성성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO이며, 흡착에 관여하는 표면 관능기는 C=O 및 Si-O 밴드가 가장 큰 기여를 하고 있음을 알 수 있었다. 연구결과 저질 개선제에서 대부분의 중금속은 모두 180분 이내에 흡착이 완료되는 특성을 보였다. 저질 개선제의 중금속 평형 흡착 결과 단층 흡착 특성을 보이는 Langmuir 모델이 다층 흡착 특성을 보이는 Freundlich 모델보다 더 잘 부합하는 특성을 보였다. pH 변화에 따른 실험에서는 pH가 증가할수록 Cr(VI), As(III) 흡착량이 감소하는 특성을 보였다. 이러한 결과로부터 저질 개선제는 중금속에서 오염된 곳이나 강한 산성 특성을 중화시키는 환경인 폐광 및 해양 오염퇴적물을 복원하는 경우에 이용 가능할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 2016년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염퇴적물 정화 기술 개발: 피복 및 현장처리 기술).

References

Acosta, J. A., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Carmona, D. M., and Kabas, S. (2011). Multivariate Statistical and GIS-based Approach to Evaluate Heavy Metals behavior in Mine Sites for Future Reclamation, *Journal of Geochemical Exploration*, 109, pp. 8-17.
 Allahverdi, A. and Kain, E. N. (2009). Construction Wastes as Raw Materials for Geopolymer Binders, *International Journal of Civil Engineering*, 7, pp. 154-160.
 Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tumen, F., and Bildik, M. (2000). Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Adsorp-

Table 5. Comparison of the adsorption capacities and adsorption affinities of sediment amendment with other materials

Ions	Materials	Langmuir constants			References
		Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	
Cr(VI)	Sediment amendment	36.065	1.632	0.928	This study
	Red mud	4.36	0.40	-	Gupta et al., 2001
	Lime stone	1.254	0.901	0.438	Kang et al., 2012
	Recycled aggregate	54.740	0.470	0.898	Shin and Kim, 2015
	Biochar (seaweed)	25.905	30.301	0.980	Kim et al., 2015
As(III)	Sediment amendment	25.540	1.141	0.967	This study
	Red mud	8.86	0.025	-	Altundoğan et al., 2000
	Lime stone	13.828	2.107	0.854	Kang et al., 2012
	Recycled aggregate	25.685	0.643	0.920	Shin and Kim, 2015
	Furnace slag	0.482	0.1325	0.899	Oh et al., 2010
Biochar (seaweed)	16.537	21.453	0.951	Kim et al., 2015	

- tion on Red Mud, *Waste Management*, 20, pp. 761-767.
- Bertocchi, A. F., Ghiani, M., Peretti, R. and Zucca, A. (2006). Red Mud and Fly Ash for Remediation of Mine Sites Contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn, *Journal of Hazardous Materials*, B134, pp. 112-119.
- Chon, C. M., Moon, S. H., Ahn, J. S., Kim, Y. S., and Won, J. H. (2007). Fate and Transport of Cr(VI) Contaminated Groundwater from the Industrial Area in Daejeon, *Economic and Environmental Geology*, 40, pp. 403-418.
- Clayden, N. J., Esposito, S., Aronne, A., and Pernice, P. (1991). Solid state ^{27}Al NMR and FTIR Study of Lanthanum Aluminosilicate Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 11, pp. 258-268.
- Goyer, R. A. and Mehlman, M. A. (1977). Toxicology of trace elements, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Gupta, V. K., Gupta, M., and Sharma, S. (2001). Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions using Red Mud-an Aluminium Industry Waste, *Water Research*, 35, pp. 1125-1134.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999a). The sorption of Lead(II) Ions on Peat, *Water Research*, 33, pp. 578-584.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999b). Pseudo-second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, 34, pp. 451-465.
- Hsu, T. C. (2009). Experimental Assessment of Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from Aqueous Solution by Oyster Shell Powder, *Journal of Hazardous Materials*, 171, pp. 995-100.
- Hyun, S. M., Lee, C. H., Lee, T. H., and Choi, J. W. (2007). Anthropogenic Contributions to Heavy Metal Distributions in the Surface Sediments of Masan Bay, Korea, *Marine Pollution Bulletin*, 54, pp. 1031-1071.
- Kang, K., Park, S. J., Shin, W. S., Um, B. H., and Kim, Y. K. (2012). Removal of Synthetic Heavy Metal (Cr^{6+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+}) from Water using Red Mud and Lime Stone, *Korean Society of Environmental Engineers*, 34(8), pp. 566-573.
- Kim, B. R., Shin, W. S., and Kim, Y. G. (2015). Adsorption Characteristics of Cr^{6+} and As^{3+} using Seaweed Biochar, *Applied Chemistry for Engineering*, 26(4), pp. 483-488.
- Kocaoba, S., Orhan, Y., and Akyuz, T. (2007). Kinetics and Equilibrium Studies of Heavy Metal Ions Removal by Use of Natural Zeolite, *Desalination*, 214, pp. 1-10.
- Kozar, S., Bilinski, H., Branica, M., and Schwuger, M. J. (1992). Adsorption of Cd(II) and Pb(II) on Bentonite under Estuarine and Seawater Conditions, *The Science of the Total Environment*, 121, pp. 203-216.
- Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs (MLTMA). (2010). Guidance for Remediation·Restoration of Marine Contaminated Sediment.
- Na, C. K., Han, M. Y., and Park, H. J. (2011). Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents(1), *Korean Society of Environmental Engineers*, 33(8), pp. 606-616.
- Oh, C. T., Rhee, S. S., Toshifumi, I., Kon, H. J., Lee, W. T., and Park, J. B. (2010). Sorption Characteristics of Arsenic on Furnace Slag by Adsorption Isotherm and Kinetic Sorption Experiments, *Korean Geotechnical Society*, 26(9), pp. 37-45.
- Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y. S., Kim, S. J., and Chung, D. Y. (2007). Heavy Metal Adsorption by a Formulated Zeolite-portland Cement Mixture, *Journal of Hazardous Materials*, 147, pp. 91-96.
- Ortego, J. D. and Barroeta, Y. (1991). Leaching Effects on Silicate Polymerization, A FTIR and ^{29}Si NMR Study of Lead and Zinc in Portland Cement, *Environmental Science and Technology*, 25, pp. 1171-1174.
- Park, G. O. and Jun, S. H. (2008). Chemical Forms and Release Potential of Heavy Metals from the Lime Treated Sediments, *Korean Journal of Limnology*, 41(2), pp. 166-173.
- Ryu, J. S., Khim, J. S., Kang, S. G., Kang, D. S., Lee, C. H. and Koh, C. H. (2011). The Impact of Heavy Metal Pollution Gradients in Sediments on Benthic Macrofauna at Population and Community Levels, *Environmental Pollution*, 159, pp. 2622-2629.
- Shin, W. S. and Kim, Y. G. (2013). Removal Characteristics of Mixed Heavy Metals from Aqueous Solution by Recycled Aggregate as Construction Waste, *Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy*, 16(2), pp. 115-120.
- Shin, W. S., Kang, K., and Kim, Y. G. (2014). Adsorption Characteristics of Multi-metal Ions by Red Mud, Zeolite, Limestone and Oyster Shell, *Environmental Engineering Research*, 19(1), pp. 15-22.
- Shin, W. S. and Kim, Y. G. (2014a). Adsorption Characteristics of Synthetic Heavy Metals (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+}) by Bentonite, *Journal of KORRA*, 22(2), pp. 17-26.
- Shin, W. S. and Kim, Y. G. (2014b). Stabilization of Mixed Heavy Metals in Contaminated Marine Sediment using Steel Slag, *Journal of Navigation and Port Research*, 38(3), pp. 269-275.
- Shin, W. S. and Kim, Y. G. (2015). Removal Characteristics of Heavy Metals from Aqueous Solution by Recycled Aggregate and Recycled Aggregate/steel Slag Composites as Industrial Byproducts, *Applied Chemistry for Engineering*, 26(4), pp. 477-482.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., and Fourier, H. (2000). Vertical Distribution of Cd, Pb, and Zn in Soils Near Smelters in the North of France, *Environmental Pollution*, 107, pp. 377-389.
- United States Environment Protection Agency (U. S. EPA). (2005). *Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*.
- Verinika, D. and Carlo, V. (1998). Immobilization Mechanism of Arsenic in Waste Solidified using Cement and Lime, *Environmental Sciences and Technology*, 32, pp. 2782-2787.
- Weber, J. and Miller, C. T. (1989). Organic Chemical Movement over and through Soil. In: Sawhney, B. L. and Broen, K. (eds.). Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils, SSSA Special Publication 22, *Soil Science Society of America*, Madison, pp. 305-334.
- Wu, C. H., Lo, S. L., and Lin, C. F. (2000). Competitive Adsorption of Molybdate, Chromate, Sulfate, Selenate, and Selenite on gAl_2O_3 , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 166, pp. 251-259.
- Yang, Z., Lin, Q., Lu, S., He, Y., Liao, G., and Ke, Y. (2014). Effect of CaO/SiO_2 Ratio on the Preparation and Crystallization of Glass-ceramics from Copper Slag, *Ceramics International*, 40, pp. 7297-7305.
- Yoon, J. K., Amy, G., Chung, J. W., Sohn, J. S., and Yoon, Y. M. (2009). Removal of Toxic Ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes, *Chemosphere*, 77, pp. 228-235.