

중금속 흡착을 위한 원위치 피복소재로서 천연제올라이트의 양이온교환용량에 따른 적용성 평가

Applicability of Natural Zeolite with Different Cation Exchange Capacity as In-situ Capping Materials for Adsorbing Heavy Metals

강 구 · 신원호* · 홍성구** · 김영기*** · 박성직**,[†]

Ku Kang · Weon-Ho Shin* · Seong-Gu Hong** · Young-Kee Kim*** · Seong-Jik Park**,[†]

환경대학교 농촌환경과학연구소 · *한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

환경대학교 지역자원시스템공학과 · *환경대학교 화학공학과

Research Institute of Agricultural & Environmental Science, Hankyong National University

*Energy Materials Center, Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

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

***Department of Chemical Engineering, Hankyong National University

(Received January 19, 2017; Revised February 2, 2017; Accepted February 10, 2017)

Abstract : We investigated the efficiency of natural zeolite with different cation exchange capacity (CEC) as capping material for the remediation of marine sediments contaminated with heavy metals. Three different zeolite with high CEC (HCzeo, 163.74 cmolc/kg), medium CEC (MCzeo, 127.20 cmolc/kg), and low CEC (LCzeo, 70.62 cmolc/kg) were used. The surface area of the zeolite was in decreasing order: HCzeo (59.43 m²/g) > MCzeo (52.10 m²/g) > LCzeo (10.12 m²/g). The results of mineralogical composition obtained from X-ray diffraction (XRD) show that LCzeo was mainly composed of quartz and albite. In the XRD result of MCzeo and HCzeo, the peaks of clinoptilolite, heulandite, and mordenite were also observed along with that of quartz and albite. Sorption equilibrium onto the HCzeo, MCzeo, and LCzeo was reached in 6 h at initial concentration of 10 mg/L and 100 mg/L. Higher adsorption of Cd and Zn onto the zeolite with higher CEC were achieved but adsorption of Cu and Ni were not dependent on the CEC of zeolite. It can be concluded that the zeolite with high cation exchange ability is recommended for the contaminated sediments with Cd and Zn but the inexpensive zeolite with low CEC for Cu and Ni.

Key Words : In-Situ Capping Materials, Reactive Capping, Cation Exchange Capacity, Zeolite, Heavy Metal Adsorption

요약 : 본 연구에서는 오염퇴적물의 원위치 피복을 위한 소재의 적용성 평가를 위해 양이온교환용량이 다른 제올라이트의 중금속 흡착특성을 평가하였다. 실험을 위해 양이온교환용량이 높은 제올라이트(HCzeo, 163.74 cmol/kg), 중간 값의 양이온교환용량의 제올라이트(MCzeo, 127.20 cmol/kg), 양이온교환용량이 낮은 제올라이트(LCzeo, 70.62 cmol/kg)를 사용하였다. 비표면적을 측정된 결과 HCzeo (59.43 m²/g) > MCzeo (52.10 m²/g) > LCzeo (10.12 m²/g) 순으로 높은 결과를 나타내었다. 광물학적 조성 분석을 위해 XRD 측정결과 LCzeo는 quartz와 albite로 구성되어있고 MCzeo와 HCzeo의 구성광물은 quartz, albite와 더불어 clinoptilolite, heulandite, mordenite도 측정되었다. HCzeo, MCzeo, LCzeo를 이용한 Cd, Cu, Ni, Zn의 동역학적 흡착실험 결과 실험 6시간대에 흡착 평형에 도달하였다. 평형흡착실험 결과 Cd와 Zn의 흡착은 제올라이트의 양이온교환용량에 따라 증가하였지만 Cu와 Ni의 흡착은 양이온교환용량에 따라 증가하는 경향을 보이지 않았다. 이에 따라 오염퇴적물의 원위치 피복적용에 있어 Cd와 Zn으로 오염된 지역은 양이온교환용량이 높은 제올라이트의 피복적용이 효과적이지만 Cu와 Ni로 오염된 지역의 경우 가격이 저렴한 양이온교환용량이 낮은 제올라이트를 적용하여도 무방할 것으로 판단된다.

주제어 : 원위치피복소재, 반응성피복, 양이온교환용량, 제올라이트, 중금속 흡착

1. 서론

국내 해양오염퇴적물 정화사업은 1988년 마산만 준설사업을 시작으로 2012년까지 10여개의 해역에서 준설이 추진되었다. 특히 국내에서는 2008년 이전까지 준설된 퇴적물에 대하여 해양배출기준이 적용되지 않아 대부분 외해투기로 처리되었고, 퇴적물 내 오염물질 처리를 위한 기술적용 사례는 전무하였다.¹⁾ 해양수산부의 보고에 따르면 2004년부터 최근까지 조사된 전국 27개 해역의 오염도 분석결

과 21개 해역에서 정화복원이 필요한 것으로 나타났다.²⁾ 선행연구의 보고에 의하면 목포, 신안, 광양 인근 내항 퇴적물 내 Cu와 Zn 농도가 US EPA 기준을 초과하였고,³⁾ 부산 N항의 경우 해양 퇴적물 내 Cu, Zn, Cd, Pb의 농도가 US EPA 기준을 높게 초과하였다.⁴⁾ 마산만의 경우도 주변의 위치한 준설토 투기해역의 영향으로 인해 Zn과 Cu 농도가 매우 높게 나타나 처리가 요구된다.⁵⁾ 런던협약에 따른 퇴적물의 외해 투기가 2014년부터 전면 금지됨에 따라 해양오염퇴적물 정화를 위한 다양한 접근방법이 시급한 실정이다.

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

일반적으로 해양오염 퇴적물 정화를 위한 기술로는 감시하 자연정화(monitored natural recovery)와 준설(dredging), 원위치피복(in-situ capping)공법이 있다.^{6,7)} 감시하 자연정화는 생태환경의 자정작용을 이용한 공법으로 별도의 비용 발생이 없어 경제적이고 친환경적인 공법이지만 최종 정화에 있어 매우 긴 시간이 필요하며, 자연의 복원 능력을 넘는 고농도로 오염된 지역은 적용이 불가능한 단점을 가지고 있다. 준설공법은 고농도의 오염원을 단시간에 처리할 수 있고 완전 제거가 가능한 장점이 있는 반면 준설 과정 및 준설토 처리에 많은 비용이 소요되는 단점을 가지고 있다. 또한 준설토 세척시 발생하는 폐수 처리 비용이 과다 소요되는 매우 불리한 단점을 가지고 있다. 이에 반해 원위치 피복은 오염퇴적물 상부에 피복된 반응층이 오염물질을 고립 및 차단시키는 방법으로 준설공법에 비해 비용이 저렴하고, 고농도의 오염 퇴적물에도 적용 가능한 장점을 가지고 있다.^{6,8,9)} 국외의 경우 오염퇴적물 처리 공법으로 원위치 피복 공법이 적용되고 있으며, 모래(sand), 자갈(gravel) 등의 광물부터 지오텍스타일(geotextile), 지오그리드(geogrid) 등과 같은 물리적 차단 소재와 아파타이트(apatite), 아쿠아블록(aquablockTM), 활성탄(activated carbon), 벤토나이트(bentonite), 제올라이트(zeolite) 등과 같은 반응성 소재를 적용하여 중금속 및 유기오염물질(PCBs, PAHs)의 용출을 차단한 사례가 있다.¹⁰⁻¹⁴⁾

국내에서는 해양수산부의 지원으로 반응성 피복소재를 이용한 오염퇴적물 원위치 피복공법이 각각 2015년과 2016년 부산 인근 내항을 대상으로 수행되었는데, 피복소재로는 국내에서 비교적 쉽게 수급 가능한 천연 제올라이트를 사용하였다.¹⁵⁾ 제올라이트는 결정질 알루미늄 규산염광물이고 양이온교환용량(cation exchange capacity, CEC)에 기반한 흡착제로 가격은 양이온 교환능력에 따라 큰 차이를 나타내고 있는데, 2016년 상반기를 기준으로 CEC이 70 cmol/kg, 120 cmol/kg, 160 cmol/kg의 가격은 각 59,400원/ton, 61,600원/ton, 93,500원/ton으로 70 cmol/kg과 160 cmol/kg의 구입가격은 약 1.5배 이상 차이를 보이는 것으로 나타났다. 원위치 피복공법은 정화면적과 피복두께를 토대로 피복소재의 물량을 산출하게 되는데 해당지역의 오염특성을 고려한 적절한 피복소재의 선정은 시공비용의 절감을 가져올 수 있을 것으로 판단된다.¹⁵⁾ 특히 국내산 제올라이트의 광종별, CEC에 따른 중금속 흡착특성에 대한 연구는 체계적으로 연구되지 않은 상황으로 용도 및 오염 정도에 따른 데이터 확보가 시급한 실정이다.

본 연구에서는 오염퇴적물의 원위치 피복소재로서 각기 다른 CEC를 보유한 3종의 제올라이트를 바탕으로 중금속 흡착특성을 검토하여 향후 반응성 피복소재 선정에 위한 기초자료로 제시하고자 한다. 이를 위해 제올라이트의 물리화학적 특성과 광물학적 특성, 표면특성을 분석하였고, 양이온 중금속의 흡착 특성을 살펴보고자 CEC에 따른 제올라이트의 중금속 흡착 시간과 농도에 따른 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 흡착제 특성 분석

본 실험에 사용한 제올라이트는 경북 포항에 위치한 (주)렉셈에서 각각 다른 CEC를 가진 3종의 제올라이트 제품을 공급받아 실험에 사용하였고 LCzeo (zeolite with low cation exchange capacity), MCzeo (zeolite with medium cation exchange capacity), HCzeo (zeolite with high cation exchange capacity)로 명명하였다. 각각의 제올라이트는 증류수로 3회 세척 후 105℃에서 24시간 건조하였다. 이후 실험을 위해 입자크기를 2~3 mm로 구분하여 사용하였다. 제올라이트 각각의 물리적 특성을 분석하기 위하여 제올라이트의 건조 전 무게와 건조 후 무게차이를 측정하여 함수율을 산출하였고, 비표면적(surface area)과 기공크기(pore size), 기공부피(pore volume)를 측정하기 위하여 표면적 측정기(surface area analyzer, Quandrasorb iQwin, Quantachrome Inc., USA)를 사용하였다.

제올라이트의 화학적 특성을 파악하기 위하여 제올라이트와 증류수를 1:5 비율로 혼합하고 1시간 동안 교반한 후 pH meter (SevenMulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)를 이용하여 측정하였고, CEC의 분석은 1 N NH₄OAc 용액으로 양이온을 추출하여 분석하였다.¹⁶⁾ 제올라이트의 화학적 구성 성분을 알아보기 위하여 X-ray fluorescence (XRF, S8 Tiger 4 K, Bruker, Germany) 분석을 수행하였고, 제올라이트의 광물학적 특성을 분석하기 위하여 X-ray diffraction (XRD, D/MAX-2500H, Rigaku, Japan)을 수행하였다. 마지막으로 제올라이트의 표면 작용기 분석을 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Vertex70, Bruker, Germany) 분석을 실시하였다.

2.2. 회분실험

LCzeo, MCzeo, HCzeo의 중금속 흡착능 분석을 위하여 동적 흡착실험(kinetic sorption test), 평형 흡착실험(equilibrium sorption test)을 수행하였다. 중금속 용액은 Cd (Cd(NO₃)₂·4H₂O, Junsei, Japan), Cu (CuSO₄, Junsei, Japan), Ni (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Samchun, Korea), Zn (ZnSO₄·7H₂O, Daejung, Korea)를 3차 증류수에 용해하여 각각의 중금속 농도가 1,000 mg/L로 제조한 후 실험에 맞게 희석 및 혼합하여 사용하였다. LCzeo, MCzeo, HCzeo의 동적 흡착실험은 각각의 제올라이트 1 g에 10 mg/L와 100 mg/L 농도로 Cd, Cu, Ni, Zn이 혼합된 중금속 용액(pH 4) 30 mL를 50 mL 코니컬 튜브에 넣고 향온교반기(Shaking incubator, SJ-808SF, Sejong Scientific Co., Korea)에 25℃, 100 rpm의 조건으로 10, 30 min, 1, 2, 3, 6, 12, 24 hr 교반 후 중금속의 잔류 농도를 분석하였다. 평형 흡착실험을 위해 Cd, Cu, Ni, Zn 혼합용액의 농도를 10~500 mg/L로 달리하여 25℃, 100 rpm의 조건으로 24 hr 교반 후 잔류 농도 및 pH를 분석하였다. 모든 실험은 3회 반복하여 수행하였고, 반응 후 채취한 혼합 중

금속 용액은 0.45 μm 필터(0.45 μm PP filter, Whatman, USA)를 이용하여 여과한 후 ICP-OES (Optima 8300, Perkin-Elmer, USA)로 잔류농도를 측정하였다.

2.3. 데이터 분석

동적 흡착실험 결과는 유사 1차 모델(Pseudo first order model)과 유사 2차 모델(Pseudo second order model)을 이용하여 분석하였다.^{17,18)}

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \tag{1}$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \tag{2}$$

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

평형 흡착실험의 결과는 Freundlich model과 Langmuir model을 이용하여 분석하였다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{3}$$

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{4}$$

여기서 C_e 는 평형 상태에서의 액상 중금속의 농도(mg/L)이고 K_F 는 분배계수(L/g), n 은 Freundlich 상수이다. K_L 은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착 상수(L/mg)이고, Q_m 은 단위 질량의 흡착제 당 중금속의 최대 흡착량(mg/g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제올라이트의 물리화학적 특성

제올라이트의 물리화학적 특성을 분석하였고 그 결과를 Table 1에 제시하였다. LCzeo와 MCzeo, HCzeo의 함수율은 각 5.34%, 14.23%, 15.21%로 나타났다. 비표면적의 경우 LCzeo는 10.12 m²/g, MCzeo 52.10 m²/g, HCzeo 59.43 m²/g으로 MCzeo와 HCzeo가 LCzeo에 비해 약 5배 정도 높은 비표면적을 나타냈으며, MCzeo와 HCzeo의 경우 기존 연구에서 사용된 Turkish zeolite (15.88 m²/g)와 natural zeolite (27.0 m²/g)에 비해 높은 것으로 나타났다.^{19,20)} 기공 크기는 LCzeo, MCzeo, HCzeo 모두 3.82, 3.82, 3.83 nm으로 큰 차이를 나타내지 않았지만 기공부피의 경우 LCzeo (0.03 cm³/g)

Table 1. Physical and chemical properties of LCzeo, MCzeo, and HCzeo

	LCzeo	MCzeo	HCzeo	
Physical properties	Water contents (%)	5.34	14.23	15.21
	Surface area (m ² /g)	10.12	52.10	59.43
	Pore size (nm)	3.82	3.82	3.83
	Pore volume (cm ³ /g)	0.03	0.09	0.10
Chemical properties	pH	7.14	8.52	9.02
	CEC (cmolc/kg)	70.62	127.20	163.74
	Al ₂ O ₃ (%)	12.64	11.25	11.24
	SiO ₂ (%)	76.21	69.20	70.86
	Fe ₂ O ₃ (%)	1.84	3.01	2.84
	CaO (%)	1.26	1.24	1.06
	MgO (%)	0.76	1.22	0.92

가 MCzeo (0.09 cm³/g), HCzeo (0.10 cm³/g)보다 낮은 결과를 보였다. pH 분석결과 LCzeo, MCzeo, HCzeo는 각 7.14, 8.52, 9.02로 나타났으며, CEC 값이 클수록 pH 값이 높게 나타났다. CEC의 경우 각각 70.62 cmolc/kg (LCzeo), 127.2 cmolc/kg (MCzeo), 163.74 cmolc/kg (HCzeo)으로 LCzeo는 우크라이나 제올라이트(64 cmolc/kg, Ukraine clinoptilolite)보다 약간 높은 CEC 함량을 나타냈고,²¹⁾ MCzeo와 HCzeo는 중국(103 cmolc/kg, Chinese clinoptilolite), 이란(120 cmolc/kg, Iranian clinoptilolite), 호주(120 cmolc/kg, Australian clinoptilolite), 크로아티아(145 cmolc/kg, Croatia clinoptilolite)의 제올라이트보다 높거나 비슷한 수준의 CEC 함량을 보유하고 있었다.²²⁻²⁵⁾ LCzeo, MCzeo, HCzeo의 화학적 구성을 분석한 결과 SiO₂와 Al₂O₃가 주요 구성성분으로 나타났으며, 각각 76.21% (LCzeo), 69.20% (MCzeo), 70.86% (HCzeo)의 SiO₂와 12.64% (LCzeo), 11.25% (MCzeo), 11.24% (HCzeo)의 Al₂O₃이 함량을 나타내었다.

3.2. 제올라이트의 광물학적 특성 및 표면 특성

CEC 별 제올라이트의 광물학적 특성을 파악하기 위하여 XRD 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 가장 낮은 CEC 값을 나타낸 LCzeo는 Quartz와 Albite의 특성을 나타내는 것으로 파악되었으며, 제올라이트의 성분과 관련된 피크는 나타나지 않았다. MCzeo와 HCzeo는 Quartz, Albite, Clinoptilolite, Heulandite, Mordenite의 광물학적 특성을 형성하고 있었다. 특히 HCzeo의 경우 MCzeo에 비해 비교적 많은 Clinoptilolite의 함량을 보여주고 있는데 Clinoptilolite 계열은 Heulandite 계열에 비해 중금속 흡착제에 효과적인 영향을 미치는 것으로 보고되었다.²⁶⁾

LCzeo, MCzeo, HCzeo의 표면 특성을 살펴보기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다(Fig. 2). 모든 제올라이트에서 hydroxyl molecule (1628.90~1638.37 cm⁻¹) 피크와 O-H stretching (3441.64~3629.67 cm⁻¹) 피크가 관측되었는데, hydroxyl molecule와 O-H stretching 피크의 경우 LCzeo에서 가장 낮게

나타났고, MCzeo와 HCzeo는 비슷한 피크 경향을 보였다. MCzeo와 HCzeo에서의 hydroxyl molecule 피크가 상대적으로 높게 나타났는데 이는 제올라이트의 aluminosilicate 구조 내 수분 함량이 높기 때문으로 판단된다.²⁰⁾

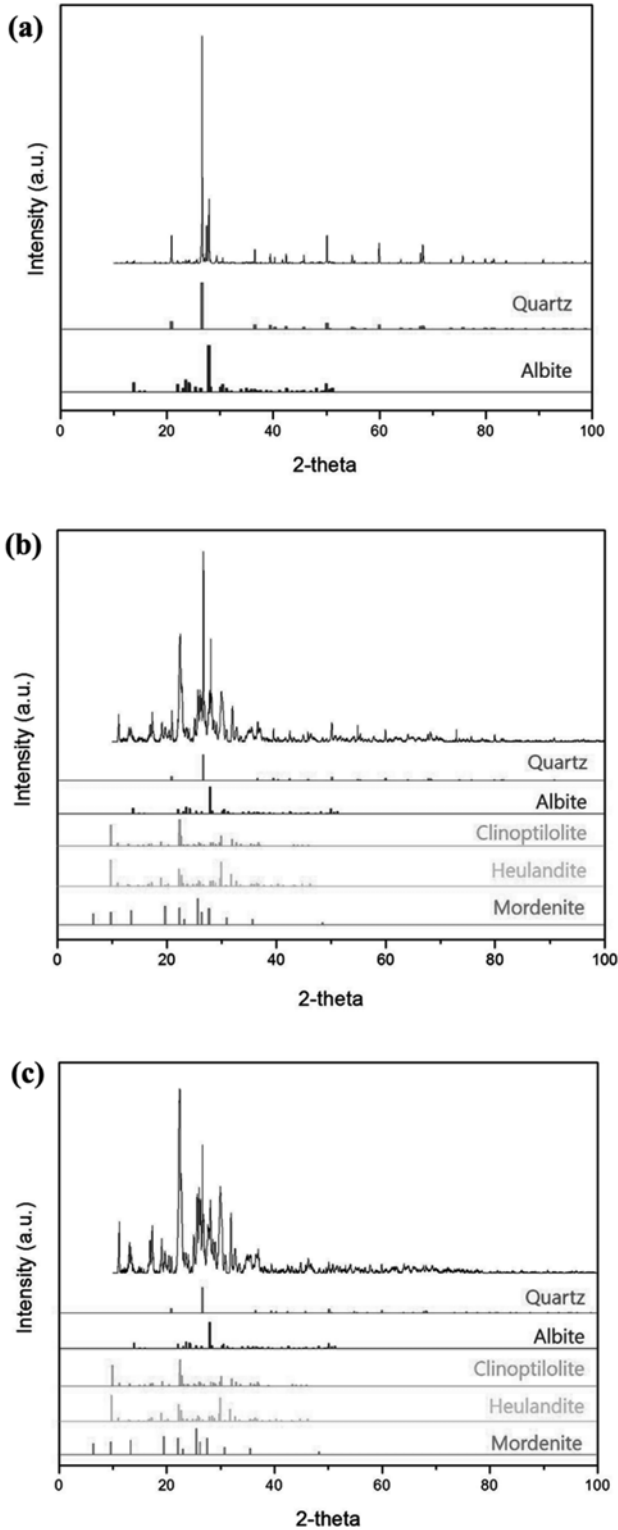


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) LCzeo, (b) MCzeo, and (c) HCzeo.

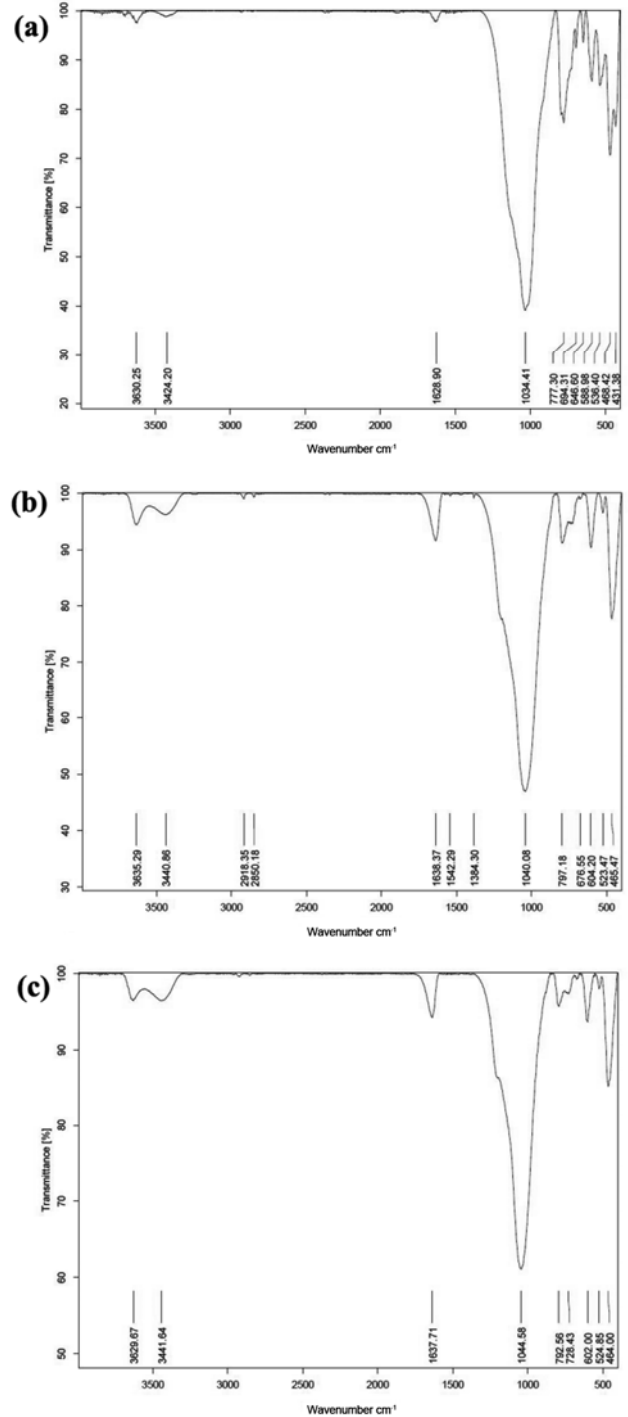


Fig. 2. Fourier transform infrared spectra of (a) LCzeo, (b) MCzeo, and (c) HCzeo.

3.3. LCzeo, MCzeo, HCzeo의 동역학적 흡착 및 평형 흡착 특성

LCzeo, MCzeo, HCzeo의 시간에 따른 혼합중금속 내 Cd, Cu, Ni, Zn의 흡착 특성을 살펴보기 위해 동역학적 흡착 특성 결과를 Fig. 3에 나타내었고, 이에 따른 유사 1차 모델(pseudo first order model)과 유사 2차 모델(pseudo second order model) 결과를 Table 2에 제시하였다. 동역학적 흡착

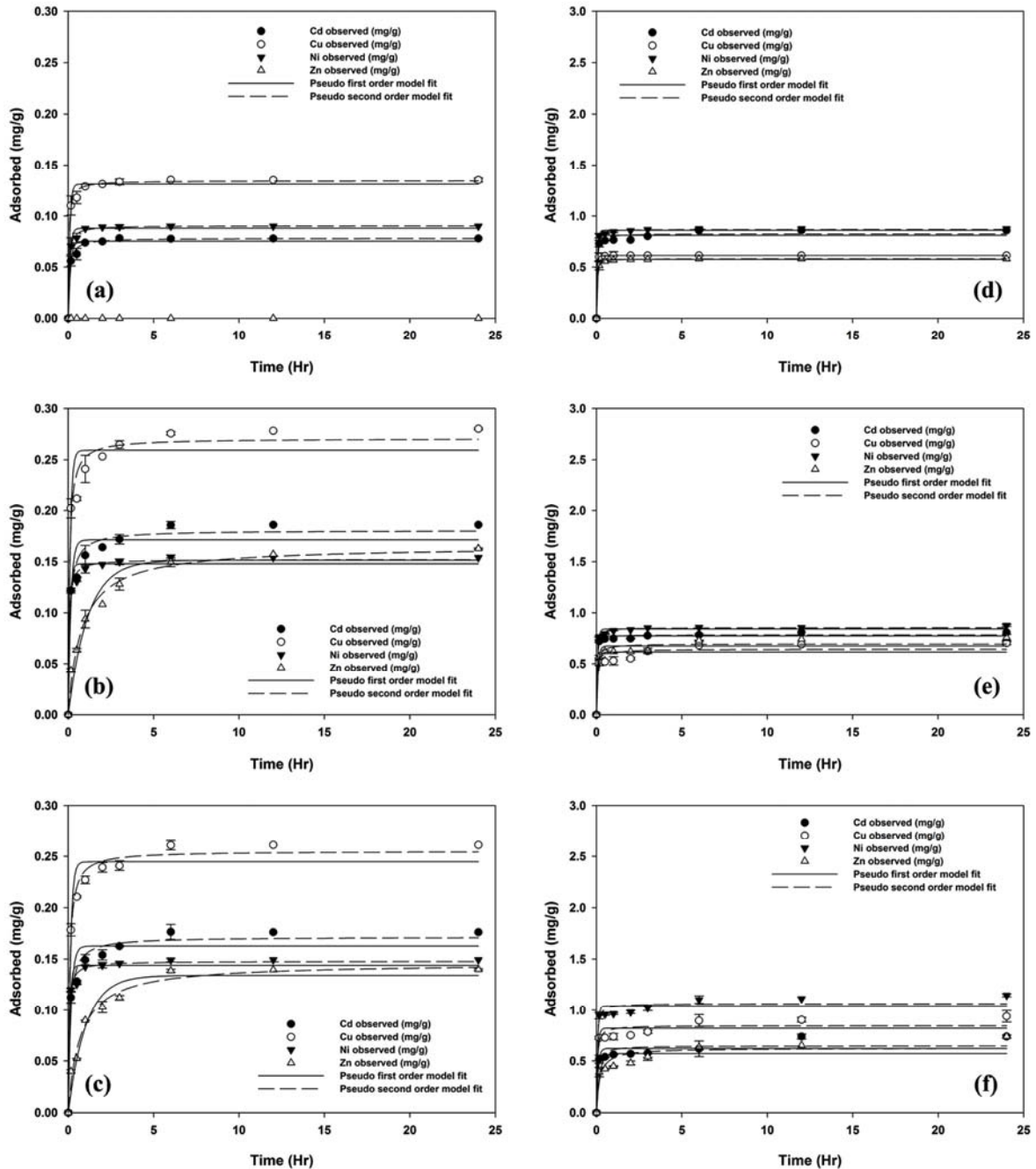


Fig. 3. Kinetic adsorption data and model fit of LCzeo, MCzeo, and HCzeo: (a) LCzeo [10 mg/L], (b) MCzeo [10 mg/L], (c) HCzeo [10 mg/L], (d) LCzeo [100 mg/L], (e) MCzeo [100 mg/L], (f) HCzeo [100 mg/L].

실험 결과 LCzeo, MCzeo, HCzeo 모두 저농도(10 mg/L)의 Cd, Cu, Ni의 흡착 평형이 6시간 이내에 나타났지만, Zn의 경우 저농도에서 LCzeo에 흡착은 일어나지 않았다. 고농도(100 mg/L)에서의 Cd, Cu, Ni, Zn 흡착은 LCzeo, MCzeo, HCzeo 모두 실험 6시간 이내에 평형을 나타내었다.

유사 1차 모델 분석 결과 혼합 중금속의 초기 농도가 10 mg/L일 때 Cd, Cu, Ni, Zn의 흡착량(q_e) 경향은 MCzeo (Cd: 0.1713 mg/g, Cu: 0.2592 mg/g, Ni: 0.1479 mg/g, Zn: 0.1514 mg/g) > HCzeo (Cd: 0.1627 mg/g, Cu: 0.2446 mg/g, Ni: 0.1439 mg/g, Zn 0.1340 mg/g) > LCzeo (Cd: 0.0753

mg/g, Cu: 0.1312 mg/g, Ni: 0.0880 mg/g) 순으로 큰 것으로 나타났다. 초기 농도가 100 mg/L일 때의 Cd 흡착량(q_e)은 LCzeo (0.8104 mg/g) > MCzeo (0.7743 mg/g) > HCzeo (0.6222 mg/g)이며, Cu는 HCzeo (0.8211 mg/g) > MCzeo (0.6163 mg/g) > LCzeo (0.6127 mg/g) 순이고, Ni의 경우 HCzeo (1.0412 mg/g) > LCzeo (0.8599 mg/g) > MCzeo (0.8417 mg/g)의 순으로 흡착량이 높았다. Zn은 MCzeo (0.6753 mg/g) > LCzeo (0.5745 mg/g) > HCzeo (0.5728 mg/g) 순으로 흡착량이 미미하게 높게 나타났다. 유사 2차 모델 분석 결과의 혼합중금속 흡착량 경향은 대체적으로 유사 1차 모델의 흡

Table 2. Model parameters for pseudo first order model and pseudo second order model obtained from kinetic adsorption experiments for LCzeo, MCzeo, and HCzeo

Adsorbent	Metal ions	Initial concentration (mg/L)	Pseudo first order model			Pseudo second order model		
			q_e (mg/g)	K_1 (l/h)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg/h)	R^2
LCzeo	Cd	10	0,0753	7,7116	0,9693	0,0782	173,7462	0,9920
		100	0,8104	14,3176	0,9771	0,8256	45,7072	0,9849
	Cu	10	0,1312	11,1837	0,9856	0,1344	185,0865	0,9964
		100	0,6127	24,6867	0,9999	0,6140	465,3327	1,0000
	Ni	10	0,0880	9,7183	0,9860	0,0904	225,2942	0,9970
		100	0,8599	17,4766	0,9969	0,8679	84,1027	0,9988
Zn	10	-	-	-	-	-	-	
MCzeo	Cd	10	0,1713	6,5464	0,9305	0,1806	53,1902	0,9768
		100	0,7743	16,8224	0,9913	0,7831	78,8257	0,9944
	Cu	10	0,2592	8,7472	0,9450	0,2706	50,9723	0,9793
		100	0,6163	10,6105	0,8985	0,6446	23,9406	0,9347
	Ni	10	0,1479	10,4381	0,9785	0,1522	138,0316	0,9940
		100	0,8417	14,8033	0,9933	0,8537	54,2302	0,9976
Zn	10	0,1514	0,8787	0,9486	0,1652	7,7696	0,9848	
HCzeo	Cd	10	0,1627	6,1109	0,9352	0,1715	53,1048	0,9798
		100	0,6222	10,7222	0,8897	0,6478	26,1199	0,9191
	Cu	10	0,2446	7,5362	0,9633	0,2551	48,6356	0,9904
		100	0,8211	13,2077	0,9250	0,8467	29,0186	0,9448
	Ni	10	0,1439	10,8760	0,9780	0,1479	152,6259	0,9926
		100	1,0412	14,8969	0,9628	1,0634	33,8266	0,9732
Zn	10	0,1340	0,9693	0,9547	0,1461	9,6662	0,9811	
		100	0,5728	5,2359	0,7867	0,6265	8,6233	0,8781

착량 경향과 동일하게 나타났지만, 100 mg/L 농도에서의 Zn 흡착량은 MCzeo > HCzeo > LCzeo의 순으로 유사 1차 모델의 흡착량은 미미하지만 상이한 결과를 보였다. 유사 1차 모델에서 k_1 을 분석한 결과 저농도(10 mg/L)의 Cd와 Cu는 LCzeo > MCzeo > HCzeo순으로 반응속도가 빨랐고, Ni은 HCzeo > MCzeo > LCzeo순이며, Zn은 HCzeo > MCzeo > LCzeo 순의 반응속도를 나타내었다. 고농도(100 mg/L)에서는 Cd의 경우 MCzeo > LCzeo > MCzeo 순으로 반응속도가 빨랐고, Cu와 Ni은 LCzeo > HCzeo > MCzeo 순이며, Zn은 LCzeo > MCzeo > HCzeo 순으로 흡착 반응속도가 높은 것으로 나타났다. 모델의 적합성을 판단하는 R^2 의 경우 MCzeo의 Cu (100 mg/L)와 HCzeo의 Cd (100 mg/L), Zn (100 mg/L)에서 유사 2차 모델에 더 부합하는 것으로 나타나 화학적 흡착에 의해서 결정되는 것으로 판단된다. LCzeo의 Cd (10, 100 mg/L), Cu (10, 100 mg/L), Ni (10, 100 mg/L), Zn (10, 100 mg/L)과 MCzeo의 Cd (10, 100 mg/L), Cu (10 mg/L), Ni (10, 100 mg/L), Zn (10, 100 mg/L), HCzeo의 Cd (10 mg/L), Cu (10, 100 mg/L), Ni (10, 100 mg/L), Zn (10

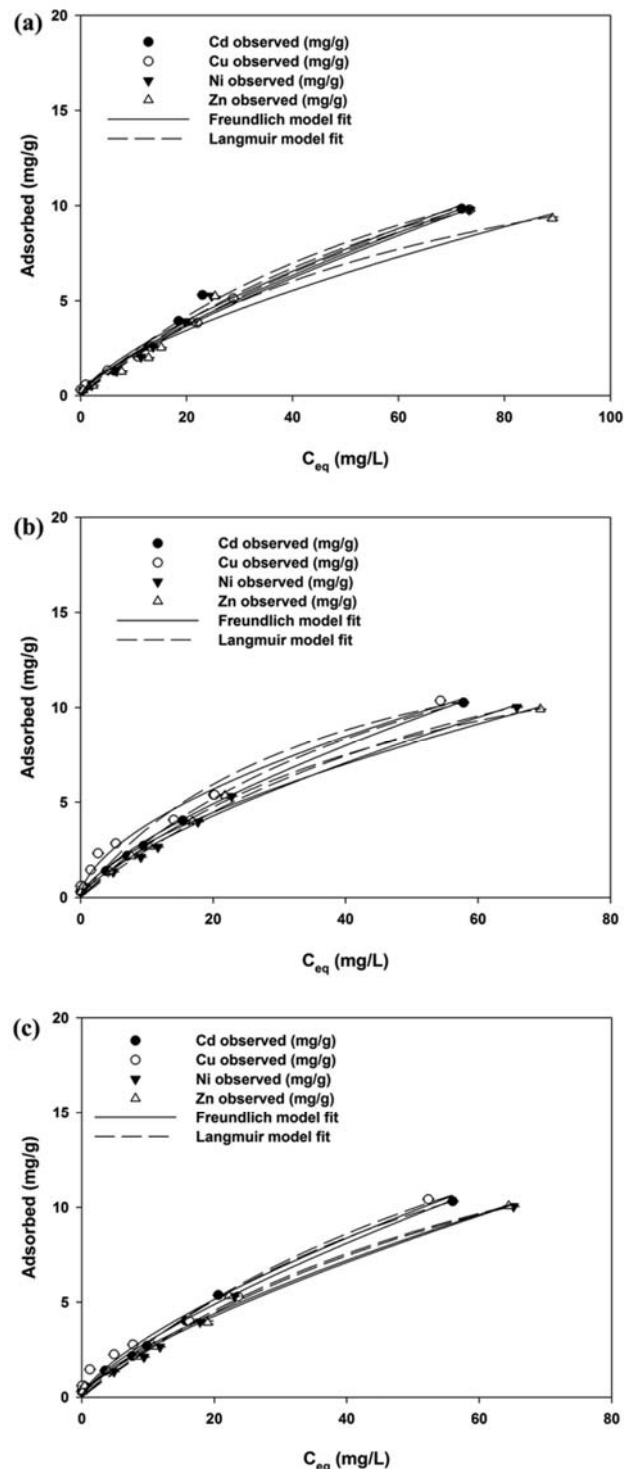


Fig. 4. Equilibrium adsorption data and model fit of (a) LCzeo, (b) MCzeo, and (c) HCzeo.

mg/L)은 유사 1차 모델 및 유사 2차 모델 모두 0.9000 이상의 높은 R^2 값을 나타내어 두 모델 모두 부합하는 것으로 나타났으므로 입자내 확산 및 화학적 작용의 복합적 현상에 의해 흡착되는 것으로 판단된다.^{17,18)}

LCzeo, MCzeo, HCzeo의 평형 흡착 실험결과를 Fig. 4에 제시하였고, Freundlich model 및 Langmuir model 흡착 파라

Table 3. Model parameters for Freundlich model and Langmuir model obtained from equilibrium adsorption experiments for LCzeo, MCzeo, and HCzeo

Adsorbent	Metal ions	Freundlich model			Langmuir model		
		K_F (L/g)	1/n	R^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
LCzeo	Cd	0.4514	0.7256	0.9796	21,0435	80,5185	0.9890
	Cu	0.3768	0.7595	0.9957	25,2501	115,8147	0.9947
	Ni	0.3977	0.7506	0.9828	22,7174	95,2665	0.9908
	Zn	0.4482	0.6819	0.9640	17,4832	75,8204	0.9793
MCzeo	Cd	0.6017	0.7012	0.9934	21,3292	62,2154	0.9942
	Cu	1.0172	0.5745	0.9845	16,9947	37,1985	0.9499
	Ni	0.4935	0.7220	0.9907	21,9709	77,8962	0.9941
	Zn	0.6345	0.6514	0.9896	17,8291	55,0230	0.9936
HCzeo	Cd	0.5457	0.7318	0.9941	23,9669	73,9782	0.9936
	Cu	0.6263	0.7032	0.9790	26,0956	81,2047	0.9613
	Ni	0.4744	0.7335	0.9912	22,9511	83,1666	0.9940
	Zn	0.5185	0.7134	0.9906	22,0516	76,6631	0.9899

미터 결과를 Table 3에 나타내었다. Freundlich 분배계수 (K_F)를 살펴보면 Cd, Cu, Ni, Zn 모두 CEC이 각각 다른 LCzeo, MCzeo, HCzeo의 순으로 높아지지 않았다. 흡착경향을 나타내는 1/n 또한 CEC이 높아짐에 따라 강한 흡착 경향을 나타내지 않았다. 하지만 모든 중금속에 대하여 LCzeo, MCzeo, HCzeo의 1/n 값이 1보다 작은 값을 형성하여 전체적으로 강한 흡착 경향을 나타내는 것으로 판단된다.²⁷⁾ Langmuir model의 최대흡착량(Q_m)을 살펴본 결과 Cd의 최대흡착량은 HCzeo (23.9669 mg/g) > MCzeo (21.3292 mg/g) > LCzeo (21.0435 mg/g)의 순이며, Zn 또한 HCzeo (22.0516 mg/g) > MCzeo (17.8291 mg/g) > LCzeo (17.4832 mg/g)의 순으로 CEC 증가에 따른 최대흡착량이 증가하였다. 반면 Cu와 Ni의 경우는 HCzeo > LCzeo > MCzeo의 순으로 최대흡착량을 나타내어 CEC에 따라 흡착량이 증가하는 경향을 보이지 않는 결과를 보였다. 선행연구에 따르면 clinoptilolite의 중금속 흡착량은 Pb > Cu > Ni > Cd 순으로 높은 것으로 보고되었지만,²⁸⁾ 본 연구에서는 3가지 제올라이트 별로 각기 다른 중금속 흡착량 선호도를 나타내었다. Freundlich model과 Langmuir model의 R^2 를 살펴보면 모두 Cu의 경우 Freundlich model의 R^2 값이 다소 높았고, Cd, Ni, Zn의 경우 Langmuir model이 LCzeo, MCzeo, HCzeo 모두 R^2 값이 조금 더 높게 나타났다. 하지만 두 모델의 R^2 값은 큰 차이를 나타내지 않으므로 단층 또는 다층 흡착의 한가지 형태보다는 복합적인 흡착 특성을 나타내는 것으로 판단된다. LCzeo, MCzeo, HCzeo의 평형 흡착 실험 종료 후의 pH를 측정된 결과 평균적으로 LCzeo는 4.09, MCzeo는 4.85, HCzeo는 5.40으로 제올라이트의 CEC 값이 클수록 실험 종료 후의 pH 값이 높게 나타났다.

천연제올라이트를 이용한 중금속 오염퇴적물 피복적용에 있어 Cd, Zn의 오염도가 높은 지역은 CEC이 높은 제올라

이트를 적용하는 것이 바람직하고, Cu 및 Ni의 오염도가 높은 오염퇴적물은 CEC이 낮은 제올라이트를 사용하여도 무방할 것으로 판단된다.

4. 결론

오염퇴적물의 원위치 피복처리를 위한 소재의 성능평가를 위해 각기 다른 CEC을 보유한 3종의 제올라이트(LCzeo, MCzeo, HCzeo)를 바탕으로 물리화학적 특성과 중금속 흡착 특성을 살펴보았다. 비표면적을 분석한 결과 LCzeo는 MCzeo와 HCzeo에 비해 매우 낮은 비표면적을 나타내었으며, CEC은 HCzeo > MCzeo > LCzeo 순으로 높았다. 광물학적 특성을 분석한 결과 LCzeo는 quartz와 albite가 주성분이며, MCzeo와 HCzeo는 quartz, albite 외에 clinoptilolite, heulandite, mordenite가 추가적으로 존재하였다. 제올라이트의 표면 작용기를 분석한 결과 hydroxyl과 O-H 피크가 관찰되었다. LCzeo, MCzeo, HCzeo의 동적흡착 실험결과 10 mg/L와 100 mg/L 농도 모두 6시간대 흡착 평형을 나타내었다. 평형흡착 실험결과 Cd와 Zn의 흡착 경향은 HCzeo > MCzeo > LCzeo 순으로 CEC이 높아짐에 따라 흡착량도 증가하였지만, Cu와 Ni의 흡착 경향은 CEC에 따라 증가하는 경향을 나타내지 않았다. 따라서 중금속으로 오염된 퇴적물의 원위치 피복적용을 위한 제올라이트 적용 시 Cd와 Zn의 오염에는 CEC이 높은 제올라이트의 적용이 효과적이지만 Cu와 Ni 오염 퇴적물의 정화에 있어서는 제올라이트의 CEC에 따른 효과의 차이는 미미할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 2016년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받은 “지속가능 해양오염 퇴적물 정화 기술 개발”과 2016년 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 환경정책기반공공기술개발사업에서 지원을 받은 “미생물이 고정화된 반응성 피복재를 이용한 오염퇴적물 정화 기술”의 연구 성과임(과제 번호 2015000200001).

KSEE

References

- Kim, K. R., Choi, K. Y., Kim, S. H. and Hong, K. H., “Feasibility of present soil remediation technologies in KOREA for the control of contaminated marine sediment: Heavy metals,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(12), 1076~1086 (2010).
- Oceans and Fisheries, “Development of sustainable remediation technology of contaminated marine sediments: capping and in-Situ treatment technology,”(2016).

3. Kim, D. H. and Um, H. H., "Estimation of the sediment pollution in coast of Gwangyang, Mokpo and Shinan, Korea," *J. Korean Soc. Mar. Environ. Saf.*, **19**(4), 303~308(2013).
4. Song, Y. C., Subha, B. and Woo, J. H., "Release of heavy metals into water from the resuspension of coastal sediment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(7), 469~475(2014).
5. Kwon, Y. T., "Evaluation of heavy metal pollution in the dumping site of the dredged sediment, Masan Bay," *Korean Soc. Mar. Environ. Eng.*, **7**(2), 75~81(2004).
6. Kim, K. R., Kim, S. H. and Hong, G. H., "Remediation technologies for contaminated marine sediments," *J. KEDS*, **2**(1), 20~25(2012).
7. Woo, J. H., "Treatment problem and remediation technologies of contaminated marine sediment," *Rural Resour.*, **53**(4), 14~21(2011).
8. Park, K. S., "Capping remediation using steel slag for the treatment of contaminated bottom sediment," *Rural Resour.*, **53**, 22~33(2011).
9. Lee, J. K., "Analysis of fact in-situ treatment technologies for contaminated marine sediment," *Rural Resour.*, **53**, 34~38(2011).
10. U. S. EPA, "Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS)," Program Remediation Guidance, (1994).
11. Constants, W. D., Reible, D. D. and Bates, J. L., "Field Demonstration of Active Caps: Innovative Capping and In-Situ Treatment Technologies, Project Status Report April 2004 to March 2005," Hazardous Substance Research Center South/Southwest, Louisiana State University(2005).
12. Kleinedam, S., Schuth, C. and Grathwohl, P., "Solubility-normalized combined adsorption/partitioning sorption isotherms for organic pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4689~4697(2002).
13. Jonker, M. T. O. and Koelmans, A. A., "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: mechanistic considerations," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3725~3734(2002).
14. Mcleod, P., van den Huevel-Greve, M., Allen-king, R., Luoma, S. and Luthy, R., "Effects of particulate carbonaceous matter on the bioavailability of benzo[a]pyrene and 2,2,5,5-tetrachlorobiphenyl to the clam, *Macroma balthica*," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4549~4556(2004).
15. Korea Ministry of Oceans and Fisheries, "Manual for design and construction of capping technology,"(2016).
16. Kang, K., Gu, B. W., Kim, Y. K. and Park, S. J., "Removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} from water using thermally treated lime stone," *J. Water Treat.*, **24**(3), 85~94(2016).
17. Ho, Y. S. and McKay, G., "The sorption of lead(II) ions on peat," *Water Res.*, **33**, 578~584(1999).
18. Ho, Y. S. and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption Processes," *Proc. Biochem.*, **34**(5), 451~465(1999).
19. Motsi, T., Rowson, N. A. and Simmons, M. J. H., "Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite," *Int. J. Miner Proc.*, **92**, 42~48(2009).
20. Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S. and Melis, P., "Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with $\text{Pb}^{(2+)}$, $\text{Cd}^{(2+)}$ and $\text{Zn}^{(2+)}$ cations," *J. Hazard. Mater.*, **156**(1-3), 428~434(2008).
21. Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A. P., Kowalczyk, P., Namieśnik, J. and Buszewski, B., "Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions," *J. Colloid Interf. Sci.*, **248**(2), 408~415(2005).
22. Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A. and Seyedeyn-Azad, F., "Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve," *Sep. Purif. Technol.*, **40**, 285~295(2004).
23. Du, Q., Liu, S., Cao, Z. and Wang, Y., "Ammonia removal from aqueous solution using natural chinese clinoptilolite," *Sep. Purif. Technol.*, **44**(3), 229~234(2005).
24. Farkaša, A., Rožičb, M. and Barbarić-Mikočevićb, Ž., "Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia," *J. Hazard. Mater.*, **117**(1), 25~33(2005).
25. Wang, S. and Zhu, Z. H., "Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution," *J. Hazard. Mater.*, **136**(3), 946~952(2006).
26. Noh, J. H., "Study of utilization of natural zeolites as functional materials for water purification (II): adsorption properties of heavy metal ions by domestic zeolites," *J. Miner Soc. Korea*, **16**(3), 201~213(2003).
27. American Water Works Association, "Water Quality and Treatment Hand Book," McGraw-Hill(1999).
28. Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P. and Namieśnik, J., "Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite," *J. Colloid Interf. Sci.*, **304**, 21~28(2006).