한국광물학회지 제 26 권 제 4 호 (2013년 12월)
J. Miner. Soc. Korea, 26(4), 229-244 (December, 2013) http://dx.doi.org/10.9727/jmsk.2013.26.4.229

망간슬래그의 비소에 대한 수착특성 연구

Characterization of Arsenic Sorption on Manganese Slag

설 정 우(Jeong Woo Seol)・김 성 희(Seong Hee Kim)・이 우 춘(Woo Chun Lee)・
조 현 구(Hyeon Goo Cho)・김 순 오(Soon-Oh Kim)*

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science (RINS), Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 비소의 오염은 다양한 자연적 또는 인위적 원인들로 인하여 발생할 수 있다. 비소의 자연상 다양한 화학종 중 3가와 5가 형태로 대부분 존재하고, 비소의 거동은 Al, Fe, Mn 산화물 등에 의해 영향을 받는다. 이에 본 연구는 Mn, Si, Ca 등의 성분이 많이 포함된 망간슬래그를 이용한 비소 수착특성을 규명하기 위해 수행되어졌다. 망간슬래그의 수착제로서의 주요한 특성을 조사하고 평형론과 반응속도론 실험을 통해 비소 화학종별 수착양상을 고찰하였다. 망간슬래그의 비표면적은 4.04 m^2/g, 전위차 적정법에 의해 측정된 영전하점(point of zero salt effect, PZSE)은 7.73으로 측정되었다. pH 4, 7, 10의 조건으로 두 비소 화학종의 수착반응에 대한 평형실험 결과 3가 비소보다 5가 비소가 수착량이 더 컸으며 망간슬래그와의 친화력이 더 높은 것으로 나타났다. 3가 비소는 pH 7에서, 5가 비소는 pH 4에서 수착량이 가장 높게 나타났는데 이는 pH에 따른 두 비소 화학종의 존재형태와 망간슬래그의 표면전하 간 상호작용에 기인한 것이다. 수착반응은 3가 비소와 5가 비소 모두 2시간 이내에 최대 수착량에 도달하였고, 반응속도 실험결과를 다양한 반응속도 모델들에 모사하였을 때, 유사이차(pseudo-second-order)와 포물선(parabolic) 모델이 가장 적합한 모델로 조사되었다.

주요어 : 망간슬래그, 3가 비소(아비산염), 5가 비소(비산염), 수착

ABSTRACT : Arsenic contamination may be brought about by a variety of natural and anthropogenic causes. Among diverse naturally-occurring chemical speciations of arsenic, trivalent (As(III), arsenite) and pentavalent (As(V), arsenate) forms have been reported to be the most predominant ones. It has been well known that the behavior of arsenic is chiefly affected by aluminum, iron, and manganese oxides. For this reason, this study was initiated to evaluate the applicability of manganese slag (Mn-slag) containing high level of Mn, Si, and Ca as an efficient sorbent of arsenic. The main properties of Mn-slag as a sorbent were investigated and the sorption of each arsenic species onto Mn-slag was characterized from the aspects of equilibrium as well as kinetics. The specific surface area and point of zero salt effect (PZSE) of Mn-slag were measured to be 4.04 m^2/g and 7.73, respectively. The results of equilibrium experiments conducted at pH 4, 7 and 10 suggest that the sorbed amount of As(V) was relatively higher than that of As(III), indicating the higher affinity of As(V) onto Mn-slag. As a result of combined effect of pH-dependent chemical speciations of arsenic

*Corresponding author: +82-55-772-1477, E-mail: sokim@gnu.ac.kr

as well as charge characteristics of Mn-slag surface, the sorption maxima were observed at pH 4 for As(V) and pH 7 for As(III). The sorption of both arsenic species reached equilibrium within 3 h and fitting of the experimental results to various kinetic models shows that the pseudo-second-order and parabolic models are most appropriate to simulate the system of this study.

Key words : manganese slag, trivalent arsenic (arsenite), pentavalent arsenic (arsenate), sorption

서 론

비소는 지각 내 평균농도가 약 1.8 mg/kg으로 대략 51번째로 풍부한 원소로 여겨지며 주기율표에서 15족(5A족)에 속하는 원소로 금속과 비금속의 중간 성질을 띠는 준금속원소이다. 비소에 의한 환경오염은 다양한 자연적인 기원과 더불어 인간의 활동에 의해서 초래될 수도 있다(Nriagu, 2002; Morin and Calas, 2006; Vaughan, 2006). 자연수 내 비소의 농도범위는 0.5 ppb에서 5 ppm까지 매우 넓은 범위로 분포하고 있으며 특히 담수에서의 평균농도는 약 10 ppb이고 1 ppb 이하인 경우도 다수 보고되고 있다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 우리나라에 산재되어 있는 휴·폐 금속광산에는 유비철석(FeAsS), 웅황(As_2S_3), 계관석(AsS) 및 비소황산염 광물 등과 같은 함비소 광물들이 지표에 노출되어 풍화됨으로써 비소가 용출되어 광산 주변지역에 비소 오염을 초래시키는 것으로 알려져 있다(Ahn *et al*., 2003; Jung, 2005; Lee *et al*., 2010; Kong *et al*., 2011). 토양 및 지하수 환경에서의 비소의 지구화학적 거동을 좌우하는 가장 중요한 특성은 비소의 산화상태이다. 토양 및 자연수 환경 내에서 주변 조건에 따라 비소는 아비산염(+3, arsenite) 또는 비산염(+5, arsenate) 등의 두 가지 화학적 형태로 존재할 수도 있고, 또한 두 화학종이 공존할 수도 있지만, 일반적인 자연환경의 산소 수준에서는 비산염이 열역학적으로 더 안정된 형태인 것으로 알려져 있다(Stumm, 1992; Raven *et al.*, 1998; Inskeep *et al.*, 2002). 비소의 독성은 산화상태와 유기, 무기 형태에 따라 다르며, 아비산염의 형태가 용해도와 이동도에 있어서 비산염보다 높으며, 독성 또한 20~60배 이상 높은 것으로 알려져 있다(Williams and Silver, 1984; Raven *et al.,* 1998; Inskeep *et al.,* 2002; Lee *et al.,* 2011). 이러한 비소의 거동에 영향을 미치는 광물종들은 주로 알루미늄, 철, 망간 산화물이다. 최근 이러한 광물 종들을 이용하여 수착기작으로 비소를 제거하는 기술들이 많이 주목받아 오고 있다(Bothe and Brown 1999; Palfy *et al.,* 1999; Roman-Ross *et al.,* 2006; Singh and Pant 2006; Aquino *et al.*, 2008; Son *et al.,* 2009; Lee and Jeon, 2010).

철강슬래그에는 선철제조공정에서 생성되는 고로슬래그와 제강공정에서 생성되는 제강슬래그가 있으며, 제강슬래그 중 특정성분의 함량에 따라 망간슬래그, 규소슬래그 등으로 나뉘게 된다(Choi *et al*., 2007; Lee and Jeon, 2010). 고로슬래그의 경우 도로 기층재, 보조기층골재, 콘크리트용 골재, 포틀랜트 시멘트의 원료, 규산질 비료원료 등 다양한 분야에 거의 100% 재활용되고 있다. 하지만 제강슬래그는 선철을 강으로 제련하는 공정에서 생성되며 제조된 선철 중 불순물을 제거하기 위해 첨가되는 생석회가 충분히 반응하지 않고 남아있는 경우가 많다. 이렇게 남아있는 Ca 성분으로 인한 수화, 팽창 및 pH 상승문제로 인해 숙성(aging) 과정을 거친 뒤 재활용할 수 있으나, 숙성 이후에도 pH 상승이나 백탁수 및 침전이 발생하는 경우가 있어 재활용에 있어 어려움을 겪고 있다(Park *et al*., 2006; Choi *et al*., 2007; Lee and Jeon, 2010). 그중 망간슬래그, 규소슬래그와 티타늄슬래그는 슬래그 내 Fe 성분이 많지 않아 재활용되지 못하고 폐기되는 경우가 대부분이다.

본 연구에서는 상술한 바와 같이 버려지는 폐기물들 중 일종으로 중금속 및 비소를 고정시키는 능력이 탁월한 Al, Fe, Mg, Mn 성분들을 함유한 망간슬래그가 비소의 거동에 미치는 영향을 파악하고, 비소에 대한 망간슬래그의 수착특성을 조사하여 망간슬래그의 비소 수착제로서의 활용가능성을 평가하고자 이루어졌다. 이를 위해 망간슬래그의 수착제로서의 주요한 특성들을 측정하였으며, 수착반응에 대한 평형론과 반응속도론 관점에서 비소 화학종별 수착양상을 고찰하였다.

실험재료 및 방법

망간슬래그의 전처리 및 특성분석

본 연구에 사용된 망간슬래그 시료는 전라남도 광양시에 위치한 포스코 광양 제철소에서 채취하였으며 50℃로 건조 후 200 mesh로 체걸음 한 뒤 사용되었다.

이렇게 준비된 시료를 이용하여 수착제로서의 망간슬래그의 주요한 특성들을 조사하였다. X선 회절기를 이용하여 광물조성을 분석하였으며, 화학조성과 형태상의 특성을 조사하기 위해 X선 형광분광기, 주사전자현미경과 에너지 분산 분광기를 이용하여 분석하였다. 또한 비표면적과 영전하점(point of zero salt effect, PZSE)을 측정하였다. 그 외 망간슬래그의 수착제로서의 안정성을 검토하기 위해 pH 변화에 따른 망간슬래그의 용해도 실험을 실시하였다.

X선 회절분석은 Siemens D5005 X-ray Diffractometer (40 kV, 35 mA, step size: 0.02 Deg, Time/step: 5 sec, Scan time: 6 h 50 min)를 사용하였으며, 철에 강하게 흡수되는 Cu-Kα 주사선을 대신하여 Co-Kα 주사선을 이용하였다. X선 형광분광분석은 Shimadzu XRF-1700 X-ray Fluorescence spectrometer를 사용하였다. 그리고 비표면적 분석은 미세 기공 물리흡착분석기(Micro pore physisorption analyzer)를 이용하여 분석하였다.

망간슬래그의 영전하점 측정

본 연구와 같이 수착제(sorbent)인 고형물과 수착질(sorbate)인 비소를 함유한 수용액과 같은 이성분계 내에서 일어나는 수착반응과 같은 지구화학적인 반응을 이해하기 위해서는 고형물의 표면전하 특성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 이때, 표면전하 성분은 전하 균형의 개념을 근거로 하여 결정되며, 전위차 적정법(potentiometric titration)을 이용하여 측정하게 된다. 서로 다른 이온강도 내에서 pH의 변화에 따른 수소이온과 수산화이온의 흡착량을 측정함으로써 수착제의 표면전하를 측정하는 방법이다(Stumm, 1992; Kraepiel *et al.,* 1998; Singh and Uehara, 1998; Jain *et al.,* 1999).

본 연구에서도 전위차 적정법을 이용하였으며, 200 mesh로 체걸음된 망간슬래그 1 g을 0.001, 0.01, 0.1 M NaCl 수용액 100 mL 각각에 넣어 30분 동안 교반시킨 후, 0.5 M와 0.05 M의 농도를 갖는 NaOH와 HCl용액을 이용하여 pH를 조절하였다. 각각 다른 이온강도 하에 일정한 시간간격으로 측정된 표면전하량 곡선들은 상이한 그래프로 나타나게 되지만 각 곡선들은 한 점으로 교차하게 된다. 한 점으로 교차된 이 점에서는 H^+와 OH^- 이온의 흡착이 이온강도의 영향을 받지 않게 되는데 이때의 pH를 PZSE(point of zero slat effect)라고 한다(Stumm, 1992; Lee *et al*., 1993; Kraepiel *et al*., 1998; Singh and Uehara, 1998; Jain *et al*., 1999).

$$\sigma_0 = (C_A - C_B) - (H^+ - OH^-)$$

여기서 σ0 = 표면전하(mmol/g adsorbent)

A = 적정에 이용된 산(HCl)

B = 적정에 이용된 염기(NaOH)

CA - CB = 전위차 분석에서 투여된 산과 염기의 농도(M)

= (HCl)투여량 - (NaOH)투여량

(H+) = 10-pH, (OH-) = 10-(pKw - pH)

망간 슬래그의 pH 변화에 따른 용해도 실험

본 연구에서 사용된 비소의 수착제인 망간슬래그가 넓은 pH 범위에서 수착제로서 안정한지를 평가하기 위해 용해도 실험을 실시하였다. 0.01 M NaCl 전해질 용액 20 mL에 0.1 M NaOH와 HCl을 이용하여 pH를 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13, 14로 조절하여 배경용액을 만들고 이 배경용액 20 mL와 망간슬래그 0.5 g을 혼합한 후 24시간 동안 140 rpm으로 교반하였다. 교반과정 동안의 pH 변화를 고려해 각 12시간 후에 총 2회에 걸쳐 pH를 조절하였다. 24시간 동안 교반을 마친 뒤 7000 rpm으로 5분간 원심분리하여 상등액을 분리하였다. 분리된 상등액은 0.45 μm 실린지 필터로 여과한 후 유도결합플라즈마 분광기(ICP-OES, OPTIMA 5300DV 모델, Perkin Elmer, 미국)를 이용하여 용액 내 Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si 등의 농도를 분석하였다.

비소 수착실험

본 연구에서 수착실험은 크게 평형론적 수착특성과 반응속도론 수착특성 및 비소 화학종 별 수착특성을 비교하기 위해 세 종류의 실험을 수행하였다. 수용액 내 비소의 평형농도에 따른 수착량을 나타내는 수착등온식을 얻기 위한 평형수착실험, pH 변화에 따른 비소의 수착량을 결정하기 위한 pH-edge 실험, 그리고 이러한 두 실험결과를 바탕으로 하여 시간에 따른 수착을 알아보기 위한 수착반응속도실험 등을 수행하였다.

각각 다른 목적을 가진 세 종류의 수착실험을 수행하는데 있어 수착제와 배경용액의 조제, 분석 등의 공통적인 실험조건들은 다음과 같다. 본 연구에 사용된 수착제인 망간슬래그는 200 mesh로 체걸음하여 0.1 g씩 사용하였으며, 전해질(배경) 용액은 0.01 M의 NaCl 용액을 사용하였고, 3가와 5가 비소 배경용액은 $NaAsO_2$와 $Na_2HAsO_4 \cdot H_2O$를 이용하여 각각 제조하였다. pH 조절을 위하여 0.01, 0.1, 1 M의 NaOH용액과 HCl용액을 사용하였다. 실험에 이용된 모든 시약은 분석용 등급의 시약을 사용하였으며, 3차 초순수(18 ㏁)를 이용하여 모든 용액을 제조하였다. 수착실험이 끝난 뒤 용액시료는 7,000 rpm으로 5분간 원심분리를 하였으며, 0.45 μm 실린지 필터를 이용하여 여과하였다. 모든 실험에서 용액 내 비소 등의 용존 농도는 유도결합플라즈마 분광기(ICP-OES, OPTIMA 5300 DV 모델, Perkin Elmer, 미국)로 분석하였다.

비소와 망간슬래그의 수착특성을 알아보기 위해 실시된 평형실험에서 3가 비소와 5가 비소의 배경용액 농도는 0.0007, 0.0013, 0.0067, 0.0133, 0.0667, 0.1335, 0.4004, 0.6674 mM이며, pH 조건은 4, 7, 10으로 조절하여 수행하였다. 50 mL의 튜브에 망간슬래그 0.1 g과 비소 배경용액 40 mL을 고액비 1:400으로 혼합하여 24시간 동안 140 rpm으로 교반하여 수착반응 실험을 수행했다. 반응이 완료된 후는 7,000 rpm으로 원심분리하고, 분리된 상등액을 0.45 μm 필터로 여과하여 용액 내 비소의 농도를 분석하였다.

pH의 변화에 따른 비소 화학종별 수착특성을 파악하기 위하여 실시한 pH-edge 실험에서는 저농도(0.0133 mM)와 고농도(0.4004 mM)의 두 비소 농도를 선택하여 4.0~12.0 범위에서 총 9개 pH 지점에서 실험을 실시하였다. 그 외 다른 실험방법은 상술한 평형실험의 실험방법과 동일하다.

비소와 망간슬래그의 표면 수착반응의 속도를 관찰하기 위해 실시한 반응속도 실험은 평형실험과 pH-edge 실험 결과를 바탕으로 비소의 농도와 pH 조건을 선정하였다. 3가 비소의 경우에는 pH 7, 5가 비소의 경우 pH 4에서 수행하였으며 이때 비소 배경용액의 농도는 0.4004 mM로 수행하였다. 반응속도 실험동안 5, 10, 20, 30 min, 1, 2, 4, 8, 12, 24 hr 등의 총 10개 시점을 선택하여 상등액 시료를 채취한 후 비소농도를 분석하였으며 평형실험 및 pH-edge 실험과 동일하게 12시간 기준으로 pH를 조절하여 주었으며, 12시간 이전의 흡착 시료에 대해서는 pH 조정에 소요되는 시간을 고려하여 미리 pH를 적정한 후 정해진 시간에 시료를 채취하였다. 그 외 다른 실험방법은 앞에서 제시한 평형실험 및 pH-edge 실험들과 동일하다.

실험 결과 및 토의

망간슬래그의 특성 분석 결과

본 연구에서 비소의 수착제로 사용된 망간슬래그의 광물학적 특성을 파악하기 위해 X선 회절분석을 실시하였으며 해당 분석의 결과를 그림 1에 나타내었다. X선 회절분석 결과 아데나이트{ardennite, $Mn_4(Al, Mg)_6(SiO_4)_2(Si_3O_{10})[(As,V)O_4](OH)_6$)}, 에틀라이트(eitelite, $Na_2Mg(CO_3)_2$), 침철석(goethite, FeOOH), 헤르시나이트(hercynite, $FeAl_2O_4$), 자철석(magnetite, Fe_3O_4), 석영(quartz, SiO_2), 연망간석(pyrolusite, MnO_2) 등 비소 및 중금속을 고정하는데 주요한 영향을 미치는 Al, Fe, Mn 및 Si을 포함하는 광물들이 있는 것으로 조사되었다. 망간슬래그의 화학적 조성을 알아보기 위해 실시한 X선 형광분광 분석결과를 표 1에 제시하였다. MnO (30.42%), SiO_2(26.89%), CaO(17.37%), Al_2O_3 (10.59%), Fe_2O_3(2.10%) 등 다양한 산화물들이 포함되어 있으며 망간슬래그라고 부르는 바와 같이 MnO가 가장 많이 함유되어 있다. 본 연구에서 사용된 망간슬래그의 화학적 조성과 비교하기 위해 본 연구에 사용된 망간슬래그를 채취한 동일한 장소에서 획득한 규소슬래그와 제강슬래그의 조성을 함께 분석하여 표 1에 제시하였다. 세 종류의 슬래그는 전체적으로 유사한 화학적 조성을 보여주고 있으나 규소슬래그는 SiO_2의 함량이 높고 제강슬래그는 상대적으로 CaO와 Fe_2O_3(2.10%)의 함량이 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 주사전자현미경과

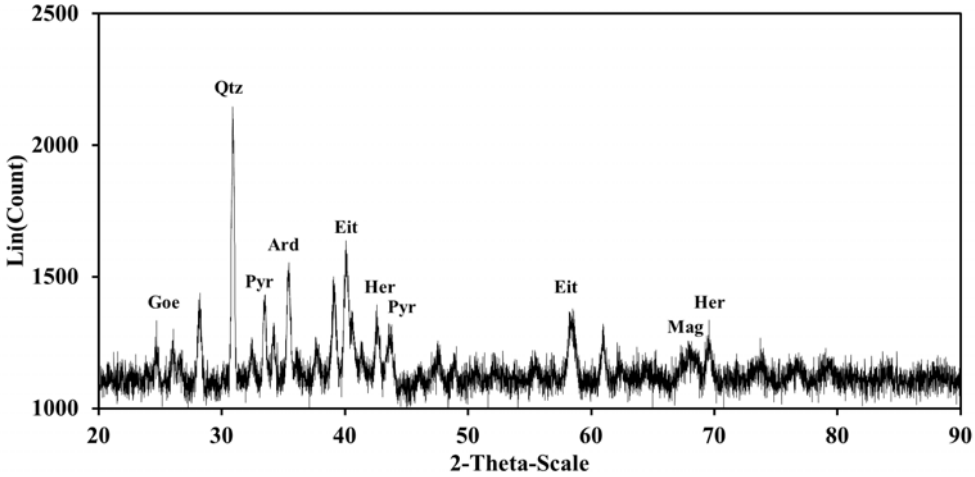

Fig. 1. X-ray diffractogram of manganese slag. Ard: ardennite {$Mn_4(Al, Mg)_6(SiO_4)_2(Si_3O_{10})[(As,V)O_4](OH)_6$}, Eit: eitelite ($Na_2Mg(CO_3)_2$), Goe: goethite (FeOOH), Her: hercynite ($FeAl_2O_4$), Mag: magnetite (Fe_3O_4), Qtz: quartz (SiO_2), Pyr: pyrolusite (MnO_2).

Table 1. Composition of Manganese Slag and Other Slags Analyzed by XRF

Components	Composition, wt.%		
	Manganese slag	Silica slag	Steel refining slag
MnO	30.42	16.35	2.92
SiO_2	26.89	38.59	19.30
CaO	17.37	17.79	36.41
Al_2O_3	10.59	12.39	6.03
MgO	5.03	4.07	5.00
Fe_2O_3	2.10	3.71	24.35
K_2O	3.18	2.96	0.23
SO_3	1.30	1.43	1.36
BaO	1.39	0.93	-
Na_2O	0.78	0.80	1.23
TiO_2	0.59	0.53	0.65
P_2O_5	0.15	0.30	1.81
SrO	0.22	0.15	-

에너지 분산분광기를 이용해 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. 분석 전후 동일하게 Ca, Mn, Si 등이 나타나고 수착 후 비소의 피크가 관찰되는 것을 알 수 있다. 그리고 망간슬래그의 지구화학적 특성 분석을 위해 폐기물공정시험법에 따라 측정한 결과 pH는 9.34, 전기전도도는(EC)는 311 μS/cm, 양이온교환량(CEC)는 8.64 meq/100 g으로 측정되었다.

본 연구에서 사용된 망간슬래그의 비표면적을 규소슬래그와 제강슬래그, 그리고 다른 철(산수)산화물의 비표면적과 비교하기 위해 표 2에 정리하였다. 망간슬래그의 비표면적은 4.04 m^2/g, 규소슬래그는 6.71 m^2/g, 그리고 제강슬래그는 5.74 m^2/g로 유사한 값으로 측정되었으며 다른 철(산수)산화물들의 비표면적들과 비교하면 망간슬래그는 상대적으로 작은 비표면적을 갖는 것으로 측정되었다.

망간슬래그의 영전하점 측정결과

본 연구의 수착제로서 활용된 망간슬래그의 영전하점(point of zero salt effect, PZSE) 측정결과를 그림 3에 도시하였으며, 규소슬래그, 제강슬래그의 영전하점들과 비교하여 표 3에 정리하였다.

본 연구의 수착제로 사용된 망간슬래그의 표면전하 측정은 표면과 수용액 사이의 지구화학적인 반응을 이해하기에 매우 중요하다. pH가 영전하점보다 높으면 표면에 흡착되어 있는 수소이온의 해리반응이 우세하여 망간슬래그의 표면은 음전하를 띠게 되고 pH가 영전하점보다 낮으면 망간슬래그의 표면은 수소이온 첨가반응이 우세하여 양전하

Table 2. Specific Surface Area of the Manganese Slag used in this Study and Silica Slag, Steel Refining Slag, and Typical Iron (oxyhyd)oxides

	Specific surface area (m^2/g)	Reference
Manganese slag	4.04	This work
Silica slag	6.71	This work
Steel refining slag	5.74	Kim *et al.*(2011)
Hematite (Fe_2O_3)	31.8 30	Kim *et al.*(2012); Schwertmann and Cornell(2000)
Goethite (α-FeOOH)	20 29.2	Schwertmann and Cornell(2000); Kim *et al.*(2009)
Akaganeite (β-FeOOH)	30	Schwertmann and Cornell(2000)
Lepidocrocite (γ-FeOOH)	70～80 94.8	Schwertmann and Cornell(2000); Lee *et al.*(2009)
2-line ferrihydrite ($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$)	200～300 247.4	Schwertmann and Cornell(2000); Jung *et al.*(2008)
Magnetite ($FeO \cdot Fe_2O_3$)	16.6 4～20	Jeong *et al.*(2008); Schwertmann and Cornell(2000)
Zerovalent iron (Fe^O)	24.4 36.5	Ponder *et al.*(2000); Lowry and Johnson(2004)

를 띠게 된다. 본 실험에서 측정된 망간슬래그의 영전하점은 7.7로 대표적인 점토광물, 망간산화물, 규소산화물 등의 값들보다 비교적 높은 값을 나타냈다(표 3). 상대적으로 높은 영전하점은 비소와 같이 음이온으로 존재하는 수착질을 제거하는데 있어 효과적이라 할 수 있다.

망간슬래그의 용해도 실험 결과

본 연구에 사용된 망간슬래그의 pH 조건에 따른 안정성에 대한 지표로서의 용해도를 알아보기 위한 용해도 실험결과를 표 4에 정리하였다. 이러한 실험결과를 바탕으로 pH에 따른 용출특성을 크게 두 그룹으로 분류할 수 있다. 첫 번째 그룹은 극히 낮거나 높은 pH 조건에서 용출이 잘 일어나는 원소들로 Al, As 및 Si가 이에 해당된다. 하지만 이 그룹에서도 전반적으로 용해도가 높은 Al과 Si, 용해도가 비교적 낮은 As로 세분할 수 있다. 작은 양으로 용출된 As는 철광석 내 소량 함유된 함 비소 광물의 영향인 것으로 판단된다. 다른 한 그룹에서는 pH가 증가함에 따라 용출정도는 감소하는 원소들로 Ca, Fe, Mn 등이 여기에 속한다. 특히 Mn의 경우 극히 낮은 pH 1에서 상당한 양이 용출되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 용해도 실험결과는 고액비가 40일 때의 용출정도를 나타낸 것이므로 본 연구의 수착실험에 사용된 고액비가 400임을 고려하면 용액 내 농도는 10배 감소할 것으로 예상된다. 뿐만 아니라 수착실험이 pH 4～12 범위에서 수행되었기 때문에 구성 원소들의 용출에 의한 안정성 저하는 우려될만한 수준은 아닌 것으로 판단된다. 게다가 표 4에 제시된 극히 낮거나 높은 pH 조건은 매우 예외적인 경우임을 감안할 때 보통의 pH 조건에서는 망간슬래그의 수착제로서의 안정성은 큰 문제가 없는 것으로 생각된다.

평형수착 실험 결과

망간슬래그 표면의 비소 수착 특성을 평형론적 관점에서 관찰하기 위해 수행된 평형실험 결과를 그림 4에 도시하였다. 두 비소종의 수착 경향을 비교해 보면 3가 비소의 경우에는 pH 7에서 9.32 μmol/g으로 가장 높은 수착량을 보였으며, pH 10에서 5.06 μmol/g으로 가장 낮은 수착량을 보였다. 5가 비소는 pH 4에서 52.69 μmol/g으로 가장 높

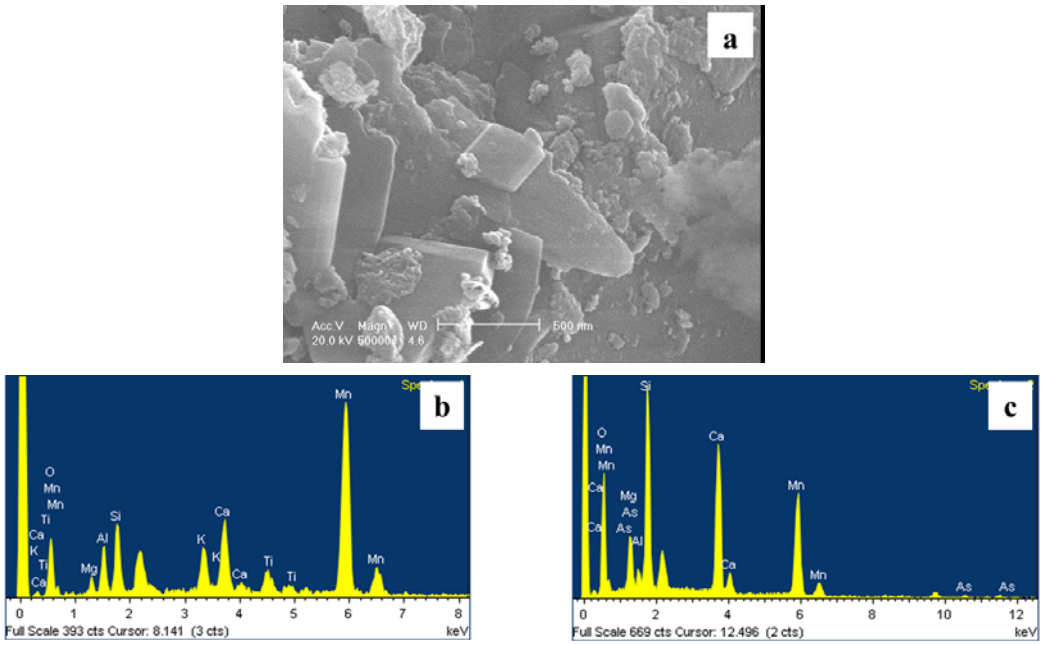

Fig. 2. (a) SEM image of manganese slag surface and its EDS results, (b) before sorption, (c) after sorption of arsenic using 0.05 g manganese slag and 20 mL of 0.4004 mM As(Ⅴ) solution at pH 4.0.

Table 3. Point of Zero Salt Effect (PZSE) of Manganese Slag, Other Slags, Typical Iron (oxyhyd)oxides, and Silicate Minerals in Nature

Mineral	PZSE	Reference
Manganese slag	7.7	This work
Silica slag	7.3	This work
Steel refining slag	10.9	This work
Hematite (Fe_2O_3)	8.5 6.4～7.2 8.1	Kim *et al.*(2012); Bai *et al.*(2004); Mamindy-Pajany *et al.*(2009)
Goethite (α-FeOOH)	7.6	Lee *et al.* (2009)
	7.2～9.3	Rietra *et al.*(2001); Nielsen *et al.*(2005); Carrasco *et al.*(2007); Jonsson *et al.*(2008)
Lepidocrocite (γ-FeOOH)	6.6 6.5～7.1	Lee *et al.*(2009); Nowack *et al.*(1996)
Magnetite ($FeO \cdot Fe_2O_3$)	6.6 6.5	Jung *et al.*(2008); He and Traina(2005)
2-line ferrihydrite ($Fe_5HO_8 \cdot {}_4H_2O$)	8.2 8.5	Jung *et al.*(2008); Jain *et al.*(1999)
Illite	3.2	Du *et al.*(1997)
Kaolinite	4.5～6.0	Du *et al.*(1997)
SiO_2	2.9～3.0	Du *et al.*(1997)
	1.8~4.0	Marek(2009)

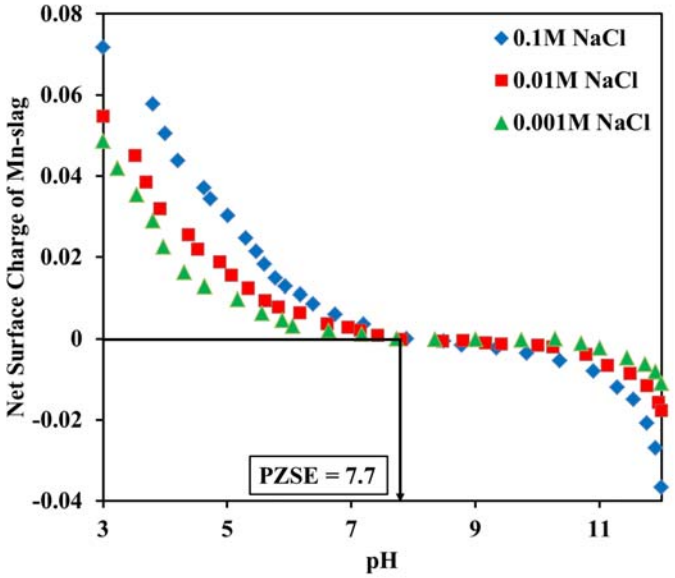

Fig. 3. Result of potentiometric titration of manganese slag at three ionic strengths.

Table 4. Result of Solubility Experiment of Manganese Slag at Each pH Condition

Element	pH									
	1	2	3	4	5	10	11	12	13	14
	Concentration (mg/l)									
Al	113.4	0.03	0.08	0.35	0.54	0.59	0.82	5.53	26.45	110.8
As	1.14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.02	0.12
Ca	248.9	94.66	32.96	16.49	10.28	11.19	6.79	4.59	2.93	2.78
Fe	2.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mn	6378.6	2.07	0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Si	4620.6	77.14	35.74	19.76	14.85	15.77	12.32	64.54	545.8	1291.1

N.D. : not detected

은 수착량을 보였으며, pH 10에서 3.55 μmol/g으로 가장 낮은 수착량을 보였고 pH가 증가할수록 수착량은 점점 감소하는 것으로 나타났다. 두 비소종의 최대 수착량을 비교해 보면 3가 비소보다 5가 비소가 약 5.6배 가량 높은 것을 알 수 있다. 이러한 망간슬래그의 비소에 대한 최대 수착량과 기존 문헌들에서 비소의 수착제로 가장 많이 연구된 철(산수)산화물들의 비소 최대 수착량을 비교해 보면, 레피도크로사이트(lepidocrocite)의 경우 저농도(0.4004 mM)와 고농도(6.674 mM)에서 3가 비소의 최대 수착량은 각각 0.149와 0.866 mmol/g으로 나타났으며, 5가 비소의 최대 수착량은 저농도에서 0.159 mmol/g, 고농도에서는 0.255 mmol/g으로 보고되었다(Lee *et al*., 2009). 침철석의 3가 비소 최대 수착량은 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에서 각각 0.121, 0.333 mmol/g으로 나타났고, 5가 비소는 저농도에서 0.097 mmol/g, 고농도에서 0.132 mmol/g으로 조사되었다(Kim *et al*., 2009). 자철석(magnetite)의 경우에는 3가 비소에 대한 최대 수착량이 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에서 각각 0.046 mmol/g와 0.098 mmol/g으로 보고되었으며, 5가 비소의 최대 수착량은 저농도에서 0.046 mmol/g, 고농도에서 0.062 mmol/g으로 제시되었다(Jeong *et al*., 2008). 2-line ferrihydrite의 경우 3가 비소의 최대 수착량은 저농도(13.35 mM)와 고농도(133.5 mM)에서 각각 0.052

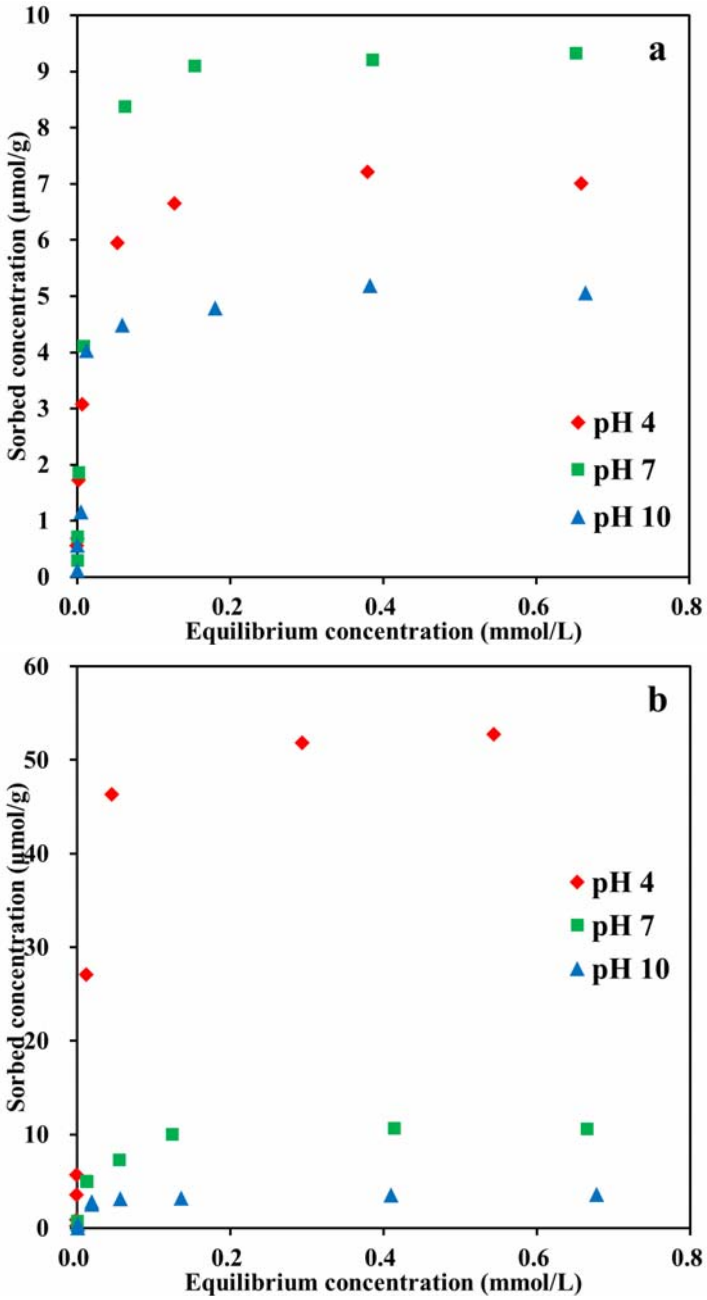

Fig. 4. Sorption isotherms for (a) As(Ⅲ)(arsenite) and (b) As(Ⅴ)(arsenate) at pH 4, 7 and 10.

mmol/g, 0.187 mmol/g으로 나타났고, 5가 비소의 최대 수착량은 저농도에서 0.051 mmol/g와 고농도에서 0.167 mmol/g으로 조사되었다(Jung *et al*., 2008). 그리고 적철석의 경우 저농도(0.133 mM)와 고농도(13.347 mM)에서 3가 비소의 최대 수착량이 각각 0.053와 0.345 mmol/g으로 나타났으며, 5가 비소의 최대 수착량은 저농도에서 0.059 mmol/g, 고농도에서 0.296 mmol/g으로 나타났다(Kim *et al*., 2012). 본 연구의 액상 평형농도와 상술한 기존 문헌들에서의 농도들이 다소 상이하여 직접적인 비

Table 5. Correlation Coefficients (R^2) Between Empirical Data and Langmuir, Freundlich, BET and Temkin Isotherms and Their Specific Parameters

Parameter			pH		
			4.0	7.0	10.0
Langmuir[a]	As(Ⅲ)	R^2	0.9994	0.9999	0.9994
		K_L	200.86	105.80	113.88
		Q_0	7.1124	9.4518	5.1653
	As(Ⅴ)	R^2	0.9995	0.9990	0.9998
		K_L	315.00	84.273	102.81
		Q_0	52.910	10.788	3.6023
Freundlich[b]	As(Ⅲ)	R^2	0.9608	0.8867	0.8417
		K_F	10.534	17.989	10.383
		n	3.4412	2.3223	2.3079
	As(Ⅴ)	R^2	0.3517	0.9247	0.5545
		K_F	3.3877	19.774	11.290
		n	-1.3883	2.4540	1.4824
BET[c]	As(Ⅲ)	R^2	0.9821	0.1555	0.2822
		K_b	135.90	12.649	14.359
		q_m	7.3584	21.368	10.881
	As(Ⅴ)	R^2	0.9787	0.7246	0.1598
		K_b	661.00	30.044	-17.422
		q_m	50.429	14.472	-0.0967
Temkin[d]	As(Ⅲ)	R^2	0.9371	0.9642	0.9007
		A	17609.2	2891.1	4550.2
		B	0.7832	1.3597	0.7020
	As(Ⅴ)	R^2	0.2415	0.9716	0.8719
		A	0.1068	6739.3	2120.9
		B	-6.9104	1.2936	0.5611

[a] $1/q_e = [1/(K_LQ_0)](1/C)+1/Q_0$, q_e is the equilibrium adsorbed concentration, C is the equilibrium solution concentration, K_L is the equilibrium constant, Q_0 is the maximum adsorption capacity

[b] $q_e = K_FC^{1/n}$, q_e is the equilibrium adsorbed concentration, C is the equilibrium solution concentration, K_F is the adsorption capacity at unit concentration, n is the adsorption intensity

[c] $q_e = (q_mK_bC)/[(C_s-C)(1+(K_b-1)(C/C_s))]$, q_e is the equilibrium adsorbed concentration, q_m is the amount of solute adsorbed in forming a complete monolayer, C is the equilibrium solution concentration, C_s is the saturation concentration of solute, K_b is the constant expressive of interaction with the surface

[d] $q_e = BlnA + BlnC$, q_e is the equilibrium adsorbed concentration, C is the equilibrium solution concentration, A is the Temkin isotherm constant, B is related to the heat of adsorption

교는 어렵지만 전체적으로 봤을 때 본 연구에 사용된 망간슬래그의 비소에 대한 최대 수착량은 다양한 철(산수)산화물들에 비해 현저하게 낮은 것으로 판단된다. 다만 본 연구의 망간슬래그의 5가 비소에 대한 최대 수착량은 앞에서 언급한 기존 연구의 자철석과 유사한 수준인 것으로 나타났다. 이렇게 철(산수)산화물들과 망간슬래그의 비소에 대한 수착량의 차이는 영전하점, 비표면적, 화학적 조성 등의 복합적인 원인으로부터 기인하는 것으로 판단된다. 또한 본 연구의 수착제인 망간슬래그에서

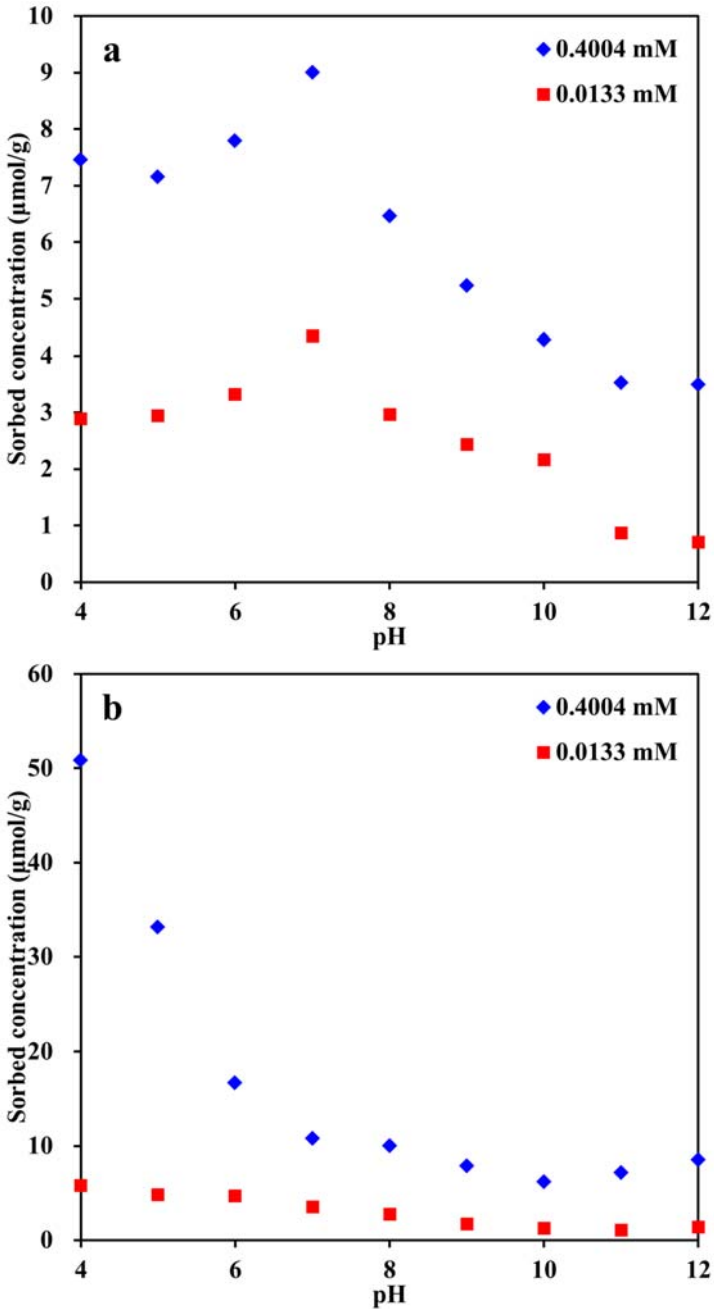

Fig. 5. Sorption envelopes for (a) As(Ⅲ)(arsenite) and (b) As(Ⅴ)(arsenate).

는 5가 비소가 더 큰 수착량을 보였지만 상술한 철(산수)산화물들에서는 전체적으로 3가 비소가 5가 비소보다 더 큰 수착량을 보였다. 이는 비소 화학종별 수착제와의 표면배위결합(surface cmplexation) 특성이 다르기 때문인 것으로 판단되며 이러한 표면배위결합 특성을 파악하기 위해서는 XAFS (x-ray absorption fine structure)와 같은 미시적인(microscopic)한 분석들이 필요하다. 비록 본 연구

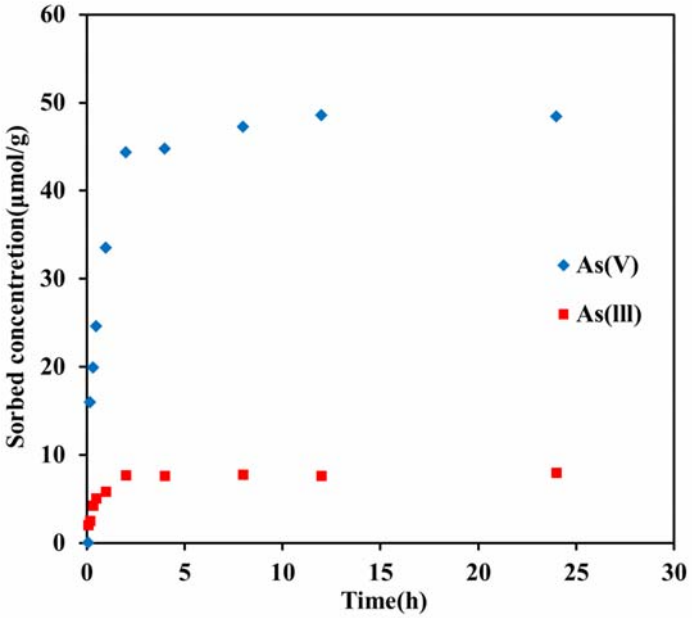

Fig. 6. Sorption kinetics of As(Ⅲ)(arsenite) at pH 7.0 and As(Ⅴ)(arsenate) at pH 4.0 onto manganese slag at their concentration of 0.4004 mM.

Table 6. Coefficients of Determination (R^2) of Kinetic Models Proposed for Sorption of Arsenite at pH 7.0 and Arsenate at pH 4.0 onto Manganese Slag (Yang *et al.,* 1995; Sparks, 1999; 2003; Jung *et al.,* 2008)

Kinetic Model	As(Ⅲ) at pH 7.0		As(Ⅴ) at pH 4.0	
	R^2	k	R^2	k
Pseudo zero order	0.6823	-0.0013	0.6591	-0.0092
Pseudo first order	0.8025	-0.7861	0.8363	-0.6520
Pseudo second order	0.9996	124.74	0.9995	20.334
Power function	0.7600	0.1983	0.8605	0.2313
Parabolic diffusion	0.9592	0.8890	0.9964	0.8514
Elovich	0.9648	0.0016	0.9002	0.0073

의 망간슬래그는 철(산수)산화물들에 비해 비소에 대한 수착력이 떨어지지만 가격이 매우 저렴하고 폐기물을 재활용한다는 측면에서 비소 제거를 위한 수착제로서의 활용성이 있다고 생각된다.

평형실험결과를 바탕으로 망간슬래그와 각 비소 화학종들의 Langmuir, Freundlich, BET, Temkin 수착 등온식들에 대한 회귀분석을 수행하였다. 이러한 회귀분석으로부터 획득된 각 등온식과의 상관계수(R^2) 값들과 더불어 각 수착 등온식들의 상수값들을 표 5에 정리하였다. 각 등온식의 상관계수(R^2) 값들을 비교해 보면 두 비소 화학종 모두 각 pH 조건에서 Langmuir 수착등온식이 가장 높은 상관계수를 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 비소의 화학종에 관계없이 망간슬래그 표면에 단일층으로 균질하게 수착이 이루어진다는 것을 지시한다. 또한 Langmuir 수착 등온식을 이용하여 회귀 분석하여 획득된 이론적인 최대 수착량(Q_0)은 3가 비소의 경우 pH 7.0에서 9.45 μmol/g으로 평형실험의 결과인 9.32 μmol/g와 매우 유사하다. 또한 5가 비소는 pH 4.0에서 최대 수착량을 보였는데 수착 등온식의 값과 실험에서 얻어진 값이 각각 52.91과 52.69 μmol/g으로 거의 일치함을 알 수 있다. 이렇게 수착 등온식을 이용하여 최대 수착량을 예상할 수 있을 뿐만 아니라 실험에서 결측된

임의의 액상 농도에 대한 수착량을 예측할 수 있다.

pH에 따른 비소 화학종별 수착 특성

pH에 따른 망간슬래그에 대한 비소 화학종별 수착특성을 파악하기 위해 수행된 pH-edge 실험은 앞서 설명한 평형실험 결과를 토대로 평형농도에 도달한 고농도(0.4004 mM)와 저농도(0.0133 mM)를 이용하여 9개 pH 조건에서 실시하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 3가 비소의 경우 고농도와 저농도에서 유사한 경향을 나타냈고 두 농도 모두에서 pH 7에서의 수착량이 월등히 높았다. 5가 비소는 pH 4일 때 가장 높은 수착량을 보였으며 pH가 증가함에 따라 수착량은 점점 감소하는 것으로 경향을 나타냈다. 특히 pH 4~8까지 pH가 증가함에 따라 수착량은 점점 감소하였지만 pH 9~12의 범위에서는 유사한 수착량을 나타냈다. 3가 비소의 최대 수착량은 pH 7과 고농도(0.4004 mM) 조건에서 9.00 μmol/g이었고, 5가 비소의 경우에는 역시 고농도 조건에서 최대 수착량은 pH 4에서 50.83 μmol/g으로 조사되었다. 이러한 최대 수착량은 앞서 제시한 동일한 조건에서의 수착 등온 실험의 결과인 9.32 μmol/g(3가 비소), 52.69 μmol/g(5가 비소)과 약간의 차이를 보이는데 이는 두 실험 간의 오차에서 기인한 것으로 생각되지만 오차가 3.5% 정도 내외로 매우 미미한 것으로 판단된다.

이러한 pH 조건별 비소의 수착 특성은 pH에 따른 비소의 화학적 존재형태와 망간슬래그의 표면전하의 변화에 기인한다. 3가 비소의 경우 pH 9 이하의 조건에서는 중성의 형태인 $H_3AsO_3^0$으로 존재하고 pH 9 이상의 조건에서는 $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ 등의 음이온 형태로 존재한다. 또한 망간슬래그의 표면전하는 PZSE인 pH 7.7 이하에서는 양전하를 띠고 그 이상의 pH에서는 음전하를 띤다. 따라서 PZSE와 가까운 pH조건에서는 수착질인 3가 비소의 형태와 수착제인 망간슬래그의 표면전하 특성이 상이하여 둘 간의 전기적 인력이 최대가 되며 이 때 최대 수착량을 나타낸다. 그리고 그 외 pH 조건에서는 3가 비소와 망간슬래그 간의 전기적 반발력에 의해 수착량이 감소하게 된다. 5가 비소의 경우에는 pH 2~7에서 $H_2AsO_4^-$, pH 7~11에서 $HAsO_4^{2-}$, 그리고 pH 11 이상에서 AsO_4^{3-}로 존재한다. 그리고 앞서 상술했듯이 수착제인 망간슬래그의 표면전하는 PZSE를 기준으로 PZSE 이하의 pH 조건에서는 양전하, 그 이상의 pH 조건에서는 음전하를 띤다. 따라서 5가 비소는 본 실험에서 가장 낮은 pH 조건인 pH 4에서 수착질과 수착제의 전기적 인력이 가장 강하게 되며, 이때 수착량이 최대가 된다. 그리고 pH가 증가함에 따라서 5가 비소는 음이온 형태로 존재하는 비율이 증가하는 동시에 망간슬래그 표면도 역시 음전하의 양이 증가하기 때문에 전기적 반발력에 의해 pH에 증가함에 따라서 수착량은 점차적 감소하는 경향을 보인다. 그러므로 pH 변화에 따른 수착제인 망간슬래그의 표면전하의 특성과 수착질인 비소의 존재형태에 따라 두 비소 화학종 간 수착특성이 상이하게 나타난다.

수착 반응속도 실험결과

수착 반응속도 실험에 대한 결과를 그림 6에 도시하였다. 본 실험은 앞서 실시한 평형수착 실험 및 pH-edge 실험 결과들을 바탕으로 3가 비소의 경우에는 pH 7.0, 5가 비소의 경우에는 pH 4.0에서 수행되었으며, 각 비소종의 액상 초기농도는 0.4004 mM이었다. 수착 반응속도 실험 결과 두 비소종 모두 2시간 이내에 수착 반응이 평형에 도달한 것을 알 수 있었다.

시간에 따른 비소의 수착 특성을 평가하기 위해 6가지 반응속도 모델을 이용하여 회귀 분석하였으며 그로부터 얻어진 상관계수(R^2) 값과 반응속도 상수값(k)을 표 6에 정리하였다. 각 모델들의 상관계수들을 비교하였을 때 본 연구의 수착반응을 가장 잘 모사하는 반응속도 모델은 비소 화학종에 관계없이 Pseudo second order 모델이었고, 그 외 Parabolic diffusion모델과 Elovich 모델도 또한 본 수착 반응에 적합한 것으로 조사되었다.

결 론

본 연구는 제철산업에서 발생하고 Fe성분이 많지 않아 재활용되지 못하고 폐기되는 폐자원인 망간슬래그를 활용하여 비소를 제거하기 위하여 비소와의 수착특성을 고찰하였다. 망간슬래그는 석영, 아데나이트, 방해석, 자철석, 침철석 등과 같은 광물조성으로 이루어져 있고, 이러한 광물조성에서 비소제어에 효과가 있는 철, 망간, 규소, 알루미늄 등의 원소들이 함유된 것으로 파악되었으며 이는 X선 형광분광분석결과 Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, MnO,

SiO_2 등의 산화물들의 함량이 우세하게 나타난 것과 일치한다. 망간슬래그의 비표면적 측정결과 4.04 m^2/g으로 비소제거에 효과적이라고 알려진 철(산수)산화물과 점토광물보다 비교적 작은 값으로 나타났다. 그리고 망간슬래그의 PZSE 측정결과 7.7로 철(산수)산화물들이 나타내는 값들과 유사하였다. 평형 수착실험으로부터 망간슬래그의 비소에 대한 수착력은 자철석과 유사하게 나타났지만 그 외 다른 철(산수)산화물들의 수착력에 비해서는 매우 낮게 조사되었다. 그리고 동일한 조건에서 5가 비소는 3가 비소에 비해 약 5배 이상 수착이 잘 되었다. pH에 따른 수착특성은 3가 비소의 경우 pH 7.0에서, 그리고 5가 비소는 pH 4.0에서 최대 수착량을 보였으며, 그 외 pH 조건들에서는 수착량이 감소하는 경향으로 나타났다. 이는 pH 조건에 따른 비소의 존재형태와 망간슬래그의 표면전하가 변화하면서 둘 간의 전기적인 반발력과 인력에 따른 결과로 해석된다. 반응 속도론적 관점에서 보면 본 수착반응은 2시간 이내에 매우 빠르게 평형에 도달하였는데 이는 흡착이 주요한 기작인 것을 지시한다. 비소 화학종에 관계없이 본 수착반응을 가장 잘 모사하는 반응속도모델은 Pseudo second order 모델인 것으로 조사되었다. 본 연구결과로부터 폐기물로 버려지는 망간슬래그를 이용하여 수용상 비소를 제거할 수 있는 가능성 및 활용성을 평가할 수 있었으며, 이에 대한 실제적인 적용을 위해서는 보다 더 세부적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

사 사

이 논문은 2012년 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원(과제번호: 2012R1A1A4A01001692)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드린다.

REFERENCES

Ahn, J.S., Kim, J.-Y., Chon, C.-M., and Moon, H.-S. (2003) Mineralogical and chemical characterization of arsenic solid phases in weathered mine tailings and their leaching potential. Economic and Environmental Geology, 36, 27-38 (in Korean with English abstract).

Aquino, A.J.A., Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H., and Lischka, H. (2008) Acid-base properties of a goethite surface model: A theoretical view. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 3587-3602.

Bai, B., Hankins, N.P., Hey, M.J., and Kingman, S.W. (2004) In situ mechanistic study of SDS adsorption on hematite for optimized froth flotation. Industrial Engineering and Chemistry Research, 43, 5326-5338.

Bothe, J.V. and Brown, P.W. (1999) Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. Environmental Science & Technology, 33, 3806-3811.

Carrasco, N., Kretzchmar, R., Pesch, M.-L., and Kraemer, S.M. (2007) Low concentration of surfactants enhance siderophore-promoted dissolution of goethite. Environmental Science & Technology, 37, 3633-3638.

Choi, S.-W., Kim V., Chang W.-S., and Kim, E.-Y. (2007) The present situation of production and utilization of steel slag in korea and other countries. Journal of the Korea Concrete Institute, 19, 28-33(in Korean with English abstract).

Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H. (1997) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 187, 221-231.

He, Y.T. and Traina, S.J. (2005) Cr(Ⅵ) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. Environmental Science & Technology, 39, 4499-4504.

Inskeep, W.P., McDermott, T.R., and Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) cycling in soil and natural waters: chemical and microbiological processes. In: Franken- berger, W. T., Jr. (ed.), Environmental Chemistry of Arsenic, Marcel Dekker, New York, 183-215.

Jain, A., Raven, K.P., and Loeppert, R.H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : Surface charge reduction and net OH^- release stoichiometry. Environmental Science & Technology, 33, 1179-1184.

Jeong, H.S., Lee, W.C., Cho, H.G., and Kim, S.-O. (2008) Study on adsorption characteristics of arsenic on magnetite. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 21, 227-237 (in Korean with English abstract).

Jonsson, C.M., Persson, P., Sjoberg, S., and Loring, J.S. (2008) Adsorption of glyphosphate on goethite(α-FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data. Environmental Science & Technology, 42, 2464-2469.

Jung, M.C. (2005) Remediation of acid mine drainage from an abandoned coal mine using steel mill

slag, cow manure and limestone. Journal of Korean Society of Soil and Ground Water Environmental, 10, 16-23 (in Korean with English abstract).

Jung, Y.I., Lee, W.C., Cho, H.G., Yun, S.T., and Kim, S.-O. (2008) Adsorption of arsenic onto two-line ferrihydrite. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 21, 227-237 (in Korean with English abstract).

Kim, E.-H., Rhee, S.-S., Lee, G.-H., Kim, Y.-W., Park, H.-B. and Oh, M.-H. (2011) Assessment of the sorption characteristics of cadmium onto steel-making slag in simulated sea water using batch experiment. Journal of the Korean Geotechnical Society, 27, 43-50 (in Korean with English abstract).

Kim, S.H., Lee, W.C., Cho, H.G., and Kim, S.-O. (2012) Characterization of arsenic adsorption onto hematite. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 25, 197-210 (in Korean with English abstract).

Kim, S.-O., Lee, W.C., Jeong, H.S., and Cho, H.G. (2009) Adsorption of arsenic on goethite. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 22, 177-189 (in Korean with English abstract).

Kong, M.H., Kim, Y., and Roh, Y. (2011) Geochemical and mineralogical characterization of arsenic-contaminated soil at Chonam gold mine, Gwangyang. Econ. Economic and Environmental Geology, 44, 203-215 (in Korean with English abstract).

Kraepiel, A.M.L., Keller, K., and Morel, F.M.M. (1998) On the acid-base chemistry of permanently charged minerals. Environmental Science & Technology, 32, 2829-2838.

Lee, G.-H., Kim, E.-H., Park, J.-B., and Oh, M.-H. (2008) Estimation of the removal capacity for cadmium and calculation of minimum reaction time of BOF slag. Journal of the Korean Geotechnical Society, 27, 5-12 (in Korean with English abstract).

Lee, M.H. and Jeon, J.H. (2010) Study for the stabilization of arsenic in the farmland soil by using steel making slag and limestone. Journal of the Korean Economic and Environmental Geology, 43, 305-314 (in Korean with English abstract).

Lee, S.E., Neue, H.U., Park, J.K., and Lim, S.H. (1993) Comparison of the ion adsorption method, potentiometric titration, and backtitration technique for surface charge measurement in Ultisol, Alfisol, and Inceptisol, Korea Journal of Soil Science & Fertilizer, 26, 160-171 (in Korean with English abstract).

Lee, W.C., Kim, Y.-H., Cho H.G., and Kim, S.-O. (2010) Characterization on the behavior of heavy metals and arsenic in the weathered tailings of Songcheon mine. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 23, 125-139 (in Korean with English abstract).

Lee, W.C., Choi, S.H., Cho H.G., and Kim, S.-O. (2011) X-ray absorption spectroscopy study on surface interaction of arsenite onto two-line ferrihydrite at pHs 4 and 10. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 24, 73-82 (in Korean with English abstract).

Lee, W.C., Jeong H.S., Kim, J.Y., and Kim, S.-O. (2009) Study on adsorption features of arsenic onto lepidocrocite. Korea Society of Economic and Environmental Geology, 42, 95-105 (in Korean with English abstract).

Lowry, G.V. and Johnson, K.M. (2004) Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution, Environmental Science & Technology, 38, 5208-5216.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., and Romeo, M. (2009) Arsenic adsorption onto hematite and goethite. Comptes Rendus Chimie, 12, 876-881.

Marek, K. (2009) pH-dependent surface charging and points of zero charge. Ⅳ. Update and new approach. Journal of Colloid and Interface Science, 337, 439-448.

Morin, G. and Calas, G. (2006) Arsenic in soil, mine tailings, and former industrial site. Elements, 2, 97-101.

Nielsen, U.G., Paik, Y., Julmis, K., Schoonen, M.A.A., Reeder, R.J., and Grey, C.P. (2005) Investigating sorption on iron-oxyhydroxide soil minerals by solid-state NMR spectroscopy: A 6Li MAS NMR study of adsorption and adsorption on goethite. Journal of Physical Chemistry B., 109, 18310-18315.

Nowack, B., Lutzenkirchen, J., Behra, P., and Sigg, L. (1996) Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onto oxides. Environmental Science & Technology, 30, 2397-2405.

Nriagu, J. (2002) Arsenic poisoning through the ages. In: Frankenberger, W.T., Jr. (ed.), Environmental chemistry of arsenic, Marcel Dekker, New York, 211-222.

Palfy, P., Vircikova, E., and Molnar, L. (1999) Processing of arsenic waste by precipitation and solidification. Waste Management, 19, 55-59.

Park, K.-S., Kim. H.-S., and Chun, H.D. (2006) Appli-

cation of steel-making (BOF) slag for in-situ remediation of subaqueous contaminated sediments. Korean National Commission on Irrigation and Drainage, 13, 310-322 (in Korean with English abstract).

Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E. (2000) Remediation of Cr(Ⅵ) and Pb(Ⅱ) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, Environmental Science & Technology, 34, 2564-2569.

Raven, K.P., Jain, A., and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrigydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. Environmental Science & Technology, 32, 344-349.

Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T., and van Riemsdijk, W.H. (2001) Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. Environmental Science & Technology, 35, 3369-3374.

Roman-Ross, G., Cuello, G.J., Turrilas, X., Fernandez-Martinez, A., and Charlet, L. (2006) Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. Chemical geology, 233, 328-336.

Schwertmann U. and Cornell R.M. (2000) Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization. Wiley-VCH Publishers, New York, U.S.A. 188p.

Singh, T.S. and Pant, K.K. (2006) Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. Journal of Hazardous Materials, 131, 29-36.

Singh, U. and Uehara, G. (1998) Electrochemistry of the double layer: Principles and applications to soils. In: Sparks, D.L. (ed.), Soil physical chemistry, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1-56.

Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic on natural water. Applied Geochemistry, 17, 517-568.

Son, J.H., Roh, H., Lee, S.Y., Kim, G.H., Park, J.K., Yang, J.K., and Chang, Y.Y. (2009) Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils near abandoned mine with steel slag and CaO. Journal of Korean Soil and Groundwater Environmental, 14, 78-86 (in Korean with English abstract).

Sparks, D.L. (1999) Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil/mineral water interface. In: Sparks, D.L. (ed.), Soil physical chemistry, CRC press, Boca Raton, Florida, 135-191.

Sparks, D.L. (2003) Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, California, 207-244.

Stumm, W. (1992) Chemistry of the solid-water interface. John Wiley & Sons, New York, 428p.

Vaughan, D.J. (2006) Arsenic. Elements, 2, 71-75.

Williams, J.W. and Silver, S. (1984) Bacterial resistance and detoxification of heavy metals. Enzyme and Microbial Technology, 6, 530-537.

Yang, J.E., Park, D.S., and Han, D.S. (1995) Comparative assessment of the half-lives of benfuresate and oxolinic acid estimated from kinetic models under field soil condition. Korea Journal of Environmental Agriculture, 14, 302-311, (in Korean with English abstract).

접수일(2013년 10월 29일), 수정일(1차 : 2013년 11월 28일), 게재확정일(2013년 12월 3일), 책임편집위원 : 전철민