

# 표면 개질 활성탄에 의한 중금속( $As^{3+}$ , $Cr^{6+}$ ) 흡착 및 안정화 특성

신우석\* · 나규리\* · † 김영기

\*한경대학교 해양과학기술연구소

† 한경대학교 화학공학과

## Characteristics of Stabilization and Adsorption of Heavy Metal ( $As^{3+}$ , $Cr^{6+}$ ) by Modified Activated Carbon

Woo-Seok Shin\*·Kyu-Ri Na\*·† Young-Kee Kim

\*Institute of Marine Science and Technology Research, Hankyong National University, Anseong 456-749, Korea

† Department of Chemical Engineering, Hankyong Natinal University, Anseong 456-749, Korea

**요 약** : 본 연구에서는 표면개질 활성탄을 이용하여 수용액상에서 혼합 중금속( $Cr^{6+}$ ,  $As^{3+}$ )의 흡착능을 평가하였고 또한 표면개질 활성탄을 안정화제로 활용하여 해양오염퇴적물 내 As 및 Cr에 대하여 중금속 안정화 실험을 수행하였다. 실험결과, 흡착평형은 약 120분 후에 도달하였다. 또한, 중금속 등은 흡착 특성은 Freundlich 및 Langmuir 방정식을 이용하여 해석하였으며, 평형흡착 실험결과는 Langmuir 모델에 잘 부합되었고  $As^{3+}$  (28.47 mg/g)가  $Cr^{6+}$  (13.28 mg/g)보다 평형 흡착량이 많았다.  $Cr^{6+}$ 인 경우, 용액의 pH가 6에서 10으로 증가함에 따라서 흡착량은 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 pH 증가 변화에서  $As^{3+}$ 의 흡착량은 미미한 증가를 보였다. 안정화 방법은 오염퇴적물에 표면 개질한 활성탄 첨가 후 120일간 습윤 양생 하였다. 연속추출 실험결과로부터, 미처리 오염퇴적물과 비교해서 Cr 및 As의 이온교환, 탄산염, 산화물 및 유기물 존재 형태 합의 비는 각각 5.8% 및 7.6% 감소하였다.

**핵심용어** : 표면개질 활성탄, 중금속, 흡착, 안정화, 피복소재, 해양오염퇴적물

**Abstract** : In this study, the adsorption efficiency of mixed heavy metals in aqueous solution was investigated using modified activated carbon. Moreover, the heavy-metal stabilization treatment of contaminated marine sediment was achieved using modified activated carbon as stabilizing agents. From the experimental results, it was shown that the adsorption equilibrium was attained after 120 mins. Heavy metal adsorption was characterized using Freundlich and Langmuir equations. The equilibrium adsorption data were fitted well to the Langmuir model in modified activated carbon. The adsorption uptake of  $As^{3+}$  (28.47 mg/g) was higher than  $Cr^{6+}$  (13.28 mg/g). In case of the  $Cr^{6+}$ , the results showed that adsorption uptake decreased with increasing pH from 6 to 10. However, adsorption of  $As^{3+}$  slightly increased in the increasing change of pH. The modified activated carbon was applied for a wet-curing duration of 120 days. From the sequential extraction results, the exchangeable, carbonate, and oxides fractions of Cr and As in sediment decreased by 5.8% and 7.6%, respectively.

**Key words** : Modified activated carbon, Heavy metals, Adsorption, Stabilization, Marine contaminated sediment

### 1. 서론

급속한 산업발달과 인구 활동 증가에 의한 다양한 중금속이 수계에 배출되어 최종적으로 연안 수계 및 해저 퇴적물로 유입되어 양적·질적 오염을 가중시키고 있다. 우리나라인 경우, 2004년부터 2007년까지 연안퇴적물 오염현황 조사 결과를 보면 퇴적물의 오염이 확인되고 있으며, 시급히 정화복원이 필요한 해역은 부산, 진해, 여수 등 14개 해역에 해당되고 있다(MLTMA, 2010). 게다가 일부 조사 지역에서의 퇴적물 내

오염 특성 또한 다양한 중금속, 유기화합물 및 무기영양염류 등의 오염물질들을 포함하고 있는 것으로 나타났다(Hyun et al., 2007). 특히,  $Cr^{6+}$ 과  $As^{3+}$ 는 합금, 도금, 피혁공업, 부식 방지제, 폐 광산, 농약, 비료, 화학작용제 및 정유제품 등으로 산업 및 농업분야에서의 사용으로 인해 그 배출량이 계속 증가하고 있다(Tien et al., 2004; Jung et al., 1997). 이러한 중금속에 의한 오염현상은 연안지역에 있어서 내수면 양식 및 수산물 생산 등에 심각한 우려를 주고 있을뿐 아니라 생태계 및 인간에게도 잠재적 위험성이 부각되고 있다.

† Corresponding author : 연희원, kim@hknu.ac.kr 031)670-5206

\* 연희원, swooseok@hknu.ac.kr 031)670-5621

\* 연희원, kyuri@hknu.ac.kr 031)670-5622

Cr은 여러 가지 산화상태로 존재하지만 일반적으로 3가와 6가의 안정적인 산화상태로 존재한다. Cr<sup>3+</sup>은 상대적으로 불용성이고 미량 원소로 존재하지만, Cr<sup>6+</sup>은 높은 이동성을 가지고 있으며 대부분의 생물에게 독성을 나타낸다(Goyer and Mehlman, 1977). 일반적인 pH 영역에서 Cr<sup>6+</sup>은 chromate (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), dichromate (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), hydrogenchromate (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 형태의 음이온으로 존재하고, 매질(medium)의 농도와 pH에 의해 의존한다. 산화력이 강한 Cr<sup>6+</sup> 화합물(주로 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 토양에서 쉽게 용해되며 접촉하고 있는 토양수 및 공극수를 통하여 쉽게 이동하여 지하수 오염을 유발한다(Chon et al., 2007). 한편, 환경 특성에 따라 As는 다양한 산화 형태를 가지며 자연 환경상에서 무기비소는 대개 As<sup>3+</sup>와 As<sup>5+</sup>로 존재하며 용존 As<sup>3+</sup>와 As<sup>5+</sup>의 분포는 산화환원 포텐셜에 의존한다. As는 산화조건이 지배적인 환경하에서는 pH에 따라 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 및 AsO<sub>3</sub><sup>0</sup>등으로 존재하지만 약한 환원조건(> 산화환원전위 +100 mv)에서는 As<sup>5+</sup>보다 독성이 큰 As<sup>3+</sup>가 열역학적으로 안정하여 pH에 따라 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub><sup>0</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 및 HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 등으로 존재한다. 그렇지만 anaerobic 분위기의 지하수 및 생물학적 활동이 강한 토양 내부에서는 As<sup>3+</sup> 및 As<sup>5+</sup>가 동시에 존재할 수 있다.

현재 대부분의 선진국에서 행해지는 해양오염퇴적물의 정화·복원 방법은 크게 3가지인 자연정화 방법(Monitored Natural Recovery), 현장피복방법(In-Situ capping), 준설(Dredging)로 구분된다(MLTMA, 2010). 우리나라인 경우 지금까지 대부분의 해양 오염퇴적물은 준설에 의한 육상매립과 해양투기에 의해 처리되어 왔다. 그러나 육상 매립장의 과부하 영향과 2012년도부터 발효된 런던의정서에 의해 해양 투기의 어려움에 의해 점차 준설에 의한 해양오염퇴적물의 처리 방법은 매우 어려운 실정에 처해 있다. 일부 선진국에서는 준설의 대안으로 현장피복 공법을 병행하고 있다(MLTMA, 2010). 이들 방법 중 국내 환경 실정에 맞는 방법으로는 현장피복 공법을 들 수 있다. 현장피복 공법은 환경 친화적인 기술이며, 준설에 비해 상대적으로 저비용으로 효과적인 오염물질의 봉쇄가 가능하다. 또한 2차적인 오염 영향이 적은 장점을 갖고 있다(US EPA, 2005). 이러한 장점을 갖고 있어 최근 많은 연구자들이 현장피복공법에 사용할 다양한 피복소재들에 관해 연구하고 있다.

활성탄은 다른 흡착제에 비해 상대적으로 넓은 비표면적을 가지고 있어 여러 분야의 분리공정에 사용되고 있다. 하지만, 활성탄은 타 유기오염물질 보다 이온성인 중금속의 제거효율이 낮아 중금속 처리용 흡착제로서 광범위한 적용이 어려운 실정이다. 활성탄의 중금속이온 제거능 향상을 위해 화학적으로 변화시키는 연구가 활발히 진행중이며 기본적인 활성탄 개질 방법으로는 산처리법과 타관능기 도입을 위한 약품침지법 등의 연구가 주류를 이루고 있다(Babel and Jurevic, 2004; Jiménez et al., 2012; Huang et al., 2015). 음이온의 흡착제로서

사용되어지는 물질 중에 결정성이 낮고 비결정성(Fe, Al)인 산화물과 oxyhydroxide들이 존재한다(McBride, 1994). 이러한 가변적인 전하의 물질들은 리간드 교환이나 정전기적인 인력의 상호작용을 하는 원자가가 충분치 않은 표면 수산화기 이온을 가지고 있다. 이러한 물질들의 흡착 경향을 파악하기 위한 많은 연구들이 수행되었다. 비결정질 알루미늄 산화물, 철 산화물, 철수화물(ferrihydrate), 셀렌산염(selenite), 알루미늄 수산화물(aluminum hydroxide) 등이 음이온들의 흡착 경향을 파악하기 위해 연구 되었다. 최근 Al(OH)<sub>3</sub>를 소성하여 비표면적이 크고 반응성이 높은 산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 흡착제로 개발하려는 연구가 진행되고 있다(Mondal et al., 2006).

이에 본 연구에서는 현장피복소재로서 표면 개질한 활성탄에 의해 해양오염퇴적물 내 Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup>의 안정화 효율을 검토하였다. 이를 평가하기 위해 다음과 같이 2개의 실험을 고려하였다. 먼저, 혼합 중금속 수용액 상태(Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup>)에서 표면 개질 활성탄에 의한 중금속 흡착 특성을 평가하였고, 이러한 결과와 더불어 실제 오염퇴적물에 있어서 표면 개질한 활성탄 첨가에 따른 오염퇴적물 내 중금속들의 존재형태별 변화 및 안정화 효율을 평가하였다.

## 2. 실험재료 및 실험방법

### 2.1 활성탄 및 표면 개질 방법

활성탄(Activated Carbon; AC)은 가야 활성탄소(주) 통해 제공된 활성탄을 흡착제 및 안정화제로 사용하였다. 활성탄의 입경은 18번(1 mm)과 10번(2 mm) 체로 체질하여 입경분포가 약 1.0 ~ 2.0 mm 크기로 체가름 후 사용하였다. 활성탄 표면 개질은 먼저 활성탄을 산처리 하기 위해 활성탄 50g에 20% 아세트산(대정화금, Acetic acid) 1L를 넣고 60℃에서 6 h 동안 건조시킨 후 산도가 증가하고 탄소구조와 기공이 발달된 활성탄에 알루미늄 처리를 위해 0.003 mol AlCl<sub>3</sub> (알루미늄 덕산, Aluminium Chloride Anhydrous) 1L를 첨가 후 충분히 교반한 뒤 110℃에서 12 h 동안 표면개질 활성탄(AC-Al)을 건조시켰다. 건조된 표면 개질 활성탄을 증류수로 충분히 세척한 후 건조기에서 다시 110℃ 로 12 h 동안 건조하였다.

### 2.2 중금속 흡착 실험

표면개질 활성탄을 이용한 혼합 중금속의 흡착실험방법은

Shin and Kim (2013)이 이용한 방법을 사용하였다. 동력학적(Kinetic) 흡착 실험은 0.5 g의 흡착제와 50 mg/L의 혼합 중금속 용액(pH 4) 30 mL를 50 mL 튜브에 넣고 25℃, 100 rpm의 조건으로 10, 30, 60, 120, 360, 1440 min 교반 후, 시간에 맞게 채취해 잔류 농도를 분석하였다. 농도에 따른 흡착 등은 (Adsorption isotherms) 실험은 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200 mg/L

의 혼합 중금속 용액 농도에서 동역학적 흡착실험과 동일한 조건으로 24 h 교반 후 분석하였다. pH에 의한 중금속 흡착 특성을 검토하기 위해 50 mg/L의 혼합 중금속 수용액을 1 M HNO<sub>3</sub>와 1 M NaOH로 pH를 6, 8, 10로 조절하였다. 중금속 분석은 ICP-MS (Agilent 7500 Series, USA)로 수행하였다.

### 2.3 표면개질 활성탄(AC-AI)에 의한 오염퇴적물 내 중금속 안정화 실험

본 연구에 사용된 해양오염퇴적물 시료는 K항에서 표층 약 10 ~ 30 cm 깊이의 퇴적물을 채취하여 밀폐용기로 실험실로 운반하였다. 퇴적물은 상온에서 풍건 후 체 (< 1mm)를 사용하여 이물질을 제거한 퇴적물만을 실험에 사용하였다. 안정화 처리 실험을 위한 오염퇴적물과 안정화제의 혼합비는 오염퇴적물에 대하여 무게대비 5%인 표면개질 활성탄을 혼합 첨가하였으며, 첨가 후에는 충분한 교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 실험 조건은 실온에서 햇빛이 차단된 암실에서 120일 동안 반응시킨 후, 퇴적물을 분취·풍건하여 분석에 사용하였다. 오염퇴적물 내에 존재하는 중금속들의 존재형태 차이를 분석하기 위해 Tessier (1979)가 제안한 연속추출법을 적용하였다. 1단계는 이온교환 형태(Exchangeable fraction), 2단계는 탄산염 형태(Carbonate fraction), 3단계는 철·망간 (수)산화물 형태(Oxide fraction), 4단계는 유기물 결합 형태(Organic fraction), 5단계는 잔류물 형태(Residual fraction)로 구분하였으며, 중금속의 총량은 1단계부터 5단계까지의 합한 중금속 양을 이용하였다. 모든 중금속 분석은 0.45 μm 여과지(PTFE syringe filter, Whatman)로 거른 후 여과액을 ICP-MS (Agilent 7500 Series, USA)를 이용하여 분석하였다.

### 2.4 물리·화학적 특성 분석

안정화제로 이용된 표면개질 활성탄의 주요성분은 X-ray fluorescence spectrometry (XRF, XRF-1700, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)로 분석하였고, 표면미세 구조 및 관능기의 해석은 각각 Scanning electron microscopy (SEM, S-3500N, Hitachi Co., Tokyo, Japan) 및 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, VERTEX 70; Bruker, Germany)를 이용하였다. 또한, AUTOSORB iQ-Kr/MP surface area analyzer (Quantachrome, USA)을 이용하여 비표면적 분석을 실시하였다.

### 2.5 결과 데이터 분석

표면 개질 활성탄의 중금속 제거 성능은 제거율(Removal ratio)로 나타내었다.

$$Removal\ ratio\ (\%) = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

C<sub>o</sub>는 실험 전의 농도(mg/L), C는 실험 후의 농도(mg/L)를

나타내고 있다.

표면개질 활성탄의 동역학적 흡착실험결과는 유사 1차 모델(Pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(Pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다(Ho and Mckay, 1999a,b).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)] \quad (2)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (3)$$

여기서 q<sub>t</sub>는 시간 t일 때 여재 단위질량당 흡착된 중금속의 양(mg/g), q<sub>e</sub>는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 중금속의 양(mg/g), K<sub>1</sub>은 유사 1차 반응 상수(1/min), K<sub>2</sub>는 유사 2차 반응 속도 상수(g/mg/min)이다.

각각의 중금속 흡착량을 이용하여 Freundlich model과 Langmuir model 등은 흡착식에 적용하여 각각의 인자를 계산하였다.

$$S = K_F C^{1/n} \quad (4)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (5)$$

S는 흡착제 무게당 흡착된 중금속 이온의 질량(mg/g), C는 잔류중금속 이온의 평형농도(mg/L), K<sub>F</sub>는 분배계수(L/g), n은 Freundlich 상수, K<sub>L</sub>은 결합 에너지와 관련된 Langmuir 흡착 상수(L/mg), Q<sub>m</sub>은 단위 질량의 흡착제 당 중금속의 최대 흡착량(mg/g)이다. 결과로부터 얻은 K<sub>F</sub> 값은 흡착능력과 관련한 함수로서 값이 클수록 흡착제의 흡착능력이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 1/n 값은 입자와 오염물질간의 흡착강도를 나타내면 일반적으로 그 값이 0.1~0.5의 범위에 존재할 때 피흡착제는 흡착이 용이하고, 2이상이면 난흡착성 이라고 알려져 있다. 또한 흡착강도 (1/n)값이 1보다 적을 경우 일반적으로 Langmuir형의 흡착등온특성을 갖는 것으로 알려져 있다 (Weber and Miller, 1989; Na et al., 2011). 또한 K<sub>L</sub>은 결합세기를 나타내는데 K<sub>L</sub>이 클수록 흡착친화도가 크다는 것을 의미한다(Choi et al., 2005).

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 표면 개질 활성탄의 물리·화학적 특성

Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup> 혼합 중금속 에 있어서 활성탄과 표면개질 활성탄에 의한 중금속 제거율을 보면, 활성탄은 Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup>에서 각각 28.5%와 12.1%의 제거율을 나타낸 반면, 표면개질 활성탄은 74.1%와 53.2%의 제거율을 나타내어, 표면 개질 활성탄에서 비교적 높은 흡착 효율을 나타냈다 (Fig.1). 한편, 활성

Table 1 Major chemical contents of AC and AC-Al

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Surface areas (m <sup>2</sup> /g)
AC	0.18	0.06	0.34	-	0.01	0.15	0.13	-	0.01	1113.64
AC-Al	0.30	0.06	0.47	-	0.01	0.01	0.15	-	0.01	971.53

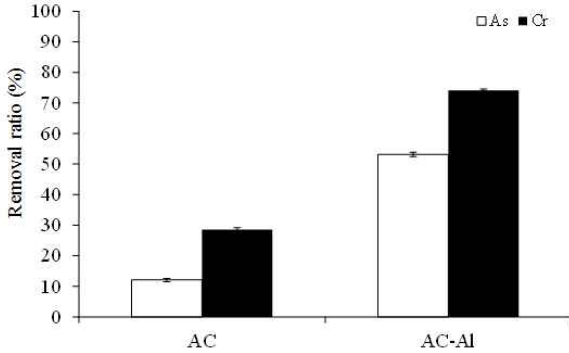


Fig. 1 As<sup>3+</sup> and Cr<sup>6+</sup> removal efficiencies by AC and AC-Al

탄과 표면개질 활성탄의 비표면적을 나타낸 Table 1를 보면 활성탄(1113.64 m<sup>2</sup>/g)이 표면개질 활성탄(971.53 m<sup>2</sup>/g)보다 비교적 넓은 비표면적 결과를 나타냈다. 즉, 활성탄 표면개질을 할 때 산처리와 양이온에 의해 일부 공극들의 막힘 현상이 나타나 비표면적이 감소한 것으로 사료되며(Liu et al., 2007), 표면 미세구조(SEM)의 결과에서도 표면 개질한 활성탄 표면의 공극이 활성탄 표면의 공극보다 좀 더 표면이 깨져 있는 것을

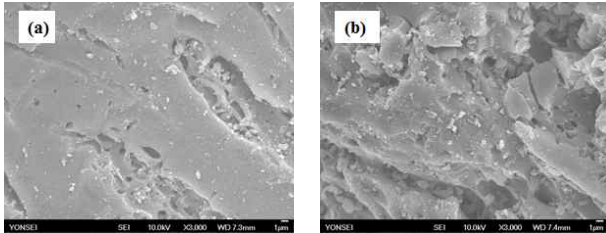


Fig. 2 SEM images of (a) AC and (b) AC-Al

알 수 있다(Fig. 2). 한편, 표면개질 활성탄의 주요구성성분 조성을 보면 Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup> 흡착에 도움을 줄 수 있는 양이온(예를 들어, Al과 Si) 등이 표면개질 과정에서 그 양이 증가한 것을 알 수 있다(Table 1). 활성탄에 있어서 표면 개질 전·후의 FT-IR 스펙트럼 변화 결과를 보면, 전체적인 밴드 범위는 500-4000cm<sup>-1</sup>에서 평가 되었다. 비교적 강한 밴드는 3450 cm<sup>-1</sup>, 2358 cm<sup>-1</sup>에서 나타났지만 표면개질 후 밴드의 양은 다소 감소하였다. 반면, 1633 cm<sup>-1</sup>, 1107 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 밴드는 표면개질전보다 다소 향상된 결과를 나타냈다(Fig. 3). 먼저, 3450 cm<sup>-1</sup>과 2358 cm<sup>-1</sup>은 각각-OH와 C-H 밴드를 나타낸다(Gupta et al., 2011). 또한, 1633 cm<sup>-1</sup>과 1107 cm<sup>-1</sup>은 각각 C=O와 C-O 밴드를 나타낸다(Moreno-Castilla et al., 2000; Salman et al., 2011). 이러한 결과로 보면 활성탄보다 표면개질 활성탄에서의 중금속(Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup>) 흡착이 향상된 것은 활성탄 흡착 특성 중 물리적인 특성보다 화학적인 흡착 특성에 크게 영향을 받고 있다고 판단된다.

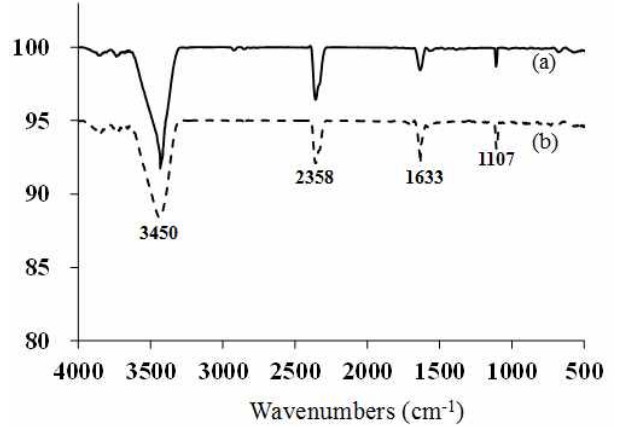


Fig. 3 FT-IR spectra of (a) AC and (b) AC-Al

### 3.2 표면 개질 활성탄(AC-Al)의 중금속 흡착

표면개질 활성탄의 시간에 따른 중금속 흡착을 나타낸 결과(Fig. 4), Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup>의 경우 120분 경과 후 평형에 도달하였다. 유사 1차 모델과 2차 모델을 이용한 분석 파라메타 결과를(Table 2)에 나타낸 결과를 보면, 유사 1차 모델과 2차모델의 경우 모두 Cr<sup>6+</sup>이 As<sup>3+</sup>보다 큰 흡착량을 나타냈고, 반응속도도 Cr<sup>6+</sup>가 As<sup>3+</sup>보다 빠르게 나타났다. 표면개질 활성탄의

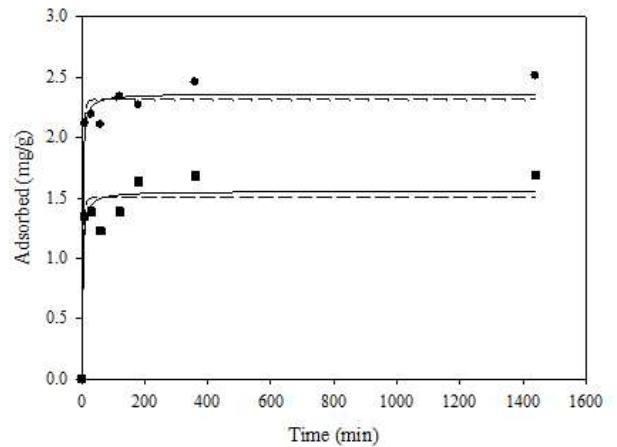


Fig. 4 Comparison of the measured and modeled adsorption time profiles for heavy metal ions. Symbols: (■) As<sup>3+</sup> and (●) Cr<sup>6+</sup>. Lines: pseudo-first-order model (dashed line) and pseudo-second-order model (solid line)

유사 1차모델과 유사 2차 모델의 상관계수(R<sup>2</sup>)는 혼합중금속

에서 0.91 이상을 나타내고 있어 비교적 잘 부합하고 있음을 알 수 있었다(Table 2).

Langmuir 모델이 더 잘 부합되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Demirbas (2008)가 발표한 연구결과와 유사한 경향을 나타내고 있다.

Table 2 Kinetic Model Parameters of Pseudo-First-Order and Pseudo-Second-Order equations in AC-Al

Metal ion	Pseudo-First-Order model			Pseudo-Second-Order model		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (1/min)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/mg/min)	R <sup>2</sup>
As <sup>3+</sup>	1.502	0.226	0.912	1.555	0.275	0.929
Cr <sup>6+</sup>	2.314	0.245	0.974	2.3626	0.281	0.982

Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup> 혼합 중금속의 등온흡착실험은 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용하였다. 그 값을 Fig. 5와 Table 3에 나타냈다. Freundlich 모델에서 표면개질 활성탄의 분배계

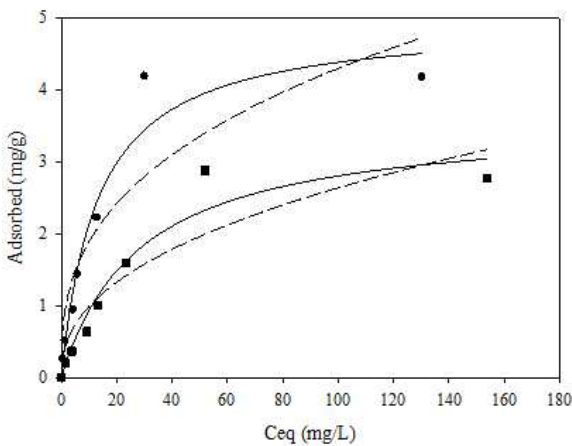


Fig. 5 Equilibrium adsorption and model for heavy metal ions. Symbols: (■) As<sup>3+</sup> and (●) Cr<sup>6+</sup>. Lines: Freundlich model (dashed line) and Langmuir model (solid line)

수(K<sub>F</sub>)는 각각 0.370 L/g 및 0.829 L/g 로 Cr<sup>6+</sup>이 As<sup>3+</sup> 보다 높았다 (Table 3). 본 연구에서 1/n 값은 Cr<sup>6+</sup> (0.358), As<sup>3+</sup> (0.427)로 1보다 작은 값을 형성하여 전체적으로 강한 흡착 경향을 나타내었고, Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup> 혼합 중금속의 흡착 강도 (1/n) 값이 1 이하로 Langmuir 형의 흡착등온 특성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다(Bnefield, 1982; Ju et al., 2000). Langmuir

pH 변화에 따른 Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup> 혼합 중금속 용액상에서의 중금속 흡착특성 실험 결과 pH 6에서 10으로 상승할수록 As<sup>3+</sup> 중금속 흡착 경향과 달리 Cr<sup>6+</sup> 중금속의 흡착량은 감소하였다 (Fig. 6). 일반적으로 비소(As)중 As<sup>5+</sup>는 pH가 상승할수록 흡착능이 떨어지는 반면 As<sup>3+</sup>는 약 pH 4에서 10까지는 흡착량이 증가하다가 약 pH 10 이상이 되면 다시 감소하는 경향을 보인다(Altundogan et al., 2000). 그 이유로는 약 pH 4.0 ~ 10.0 범위에서는 수용액상에서 비소는 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>으로 주로 존재하는데 pH가 증가함에 따라 음의 As 종류의 양이 증가하는 특성을 보인다. 예를들어, pH 7.5에서 우세한 As 종류는 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>로 총 양에서 약 98%를 차지한다. 그러나 약 pH 10 이상에서는 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>의 양은 30%까지 감소하고 다른 종류(H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>와 HAsO<sub>2</sub><sup>-3</sup>)의 양은 증가한다 (Gupta et al., 2011). 한편, Cr<sup>6+</sup>은 pH가 상승하면서 흡착량이 감소하는 경향을 나타낸 이유로는 pH가 증가할수록 OH<sup>-</sup>가 풍부해짐에 따라 흡착 방해가 일어난 결과라고 판단된다(Gupta et al., 2001).

3.3 표면 개질 활성탄(AC-Al)에 의한 중금속 안정화 특성

(1) 미처리 퇴적물에 함유된 중금속의 존재형태별 농도와 비율

오염퇴적물에서 Cr과 As의 양과 이온교환 형태부터 잔류물 형태까지의 중금속의 화학적 존재형태별 함량을 Table 4에 나타냈다. 먼저 중금속 오염기준과 오염퇴적물 내 중금속 총량을 비교해 보면, As (30.78 mg kg<sup>-1</sup>)는 NOAA (1999)의

Table 3 Parameters for Freundlich and Langmuir model obtained from Equilibrium sorption experiments

Metal ion	Freundlich model			Langmuir model		
	K <sub>F</sub> (L/g)	1/n	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>
As <sup>3+</sup>	0.370	0.427	0.862	28.471	3.607	0.948
Cr <sup>6+</sup>	0.829	0.358	0.853	13.279	4.972	0.959

모델의 적용한 결과 최대 흡착량(Q<sub>m</sub>)은 Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup> 혼합 중금속에서 각각 13.279 mg/g, 28.471 mg/g 으로 Cr<sup>6+</sup>이 As<sup>3+</sup>에 비해 낮은 흡착량을 나타냈다 (Table 3). 본 연구에서 표면개질 활성탄의 R<sup>2</sup>값은 Freundlich 모델 보다 Langmuir 모델에서 높게 나타났다(Table 3). 이러한 결과에 따라 표면개질 활성탄의 Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup> 혼합 중금속 흡착 능력을 예측하기에 다층흡착을 가정한 Freundlich 모델보다 단층흡착을 가정한

Effects Range-Low (ERL) 기준보다 높지만 Effects Range-Median (ERM) 기준보다 낮은 특성을 보이고 있다. 반면 Cr (65.69 mg kg<sup>-1</sup>)은 NOAA 기준에 미달하는 결과를 보였다 (Table 4). 일반적으로 이온교환 및 탄산염 형태는 외부 환경변화에 의해 쉽게 주변 수 환경으로 용출이 가능한 특성을 보일뿐만 아니라 생물에게도 쉽게 이용될 수 있는 중금속 형태이다 (Bacon and Davidson, 2008; Batjargal, 2010). 이

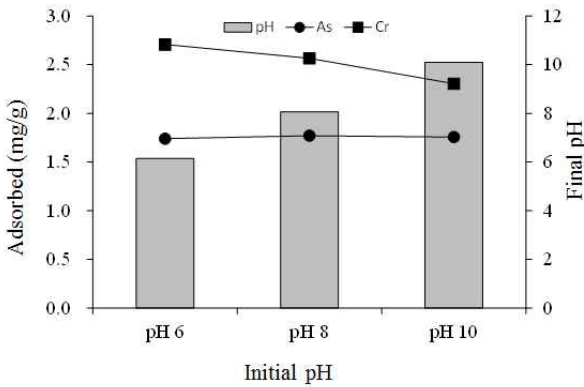


Fig. 6 Effect of solution pH on adsorption capacity for AC-AI

온교환과 탄산염 형태의 중금속 존재 합의 결과를 보면, ERL 기준을 초과한 As인 경우는 7.1%를 나타내고 있고 기준치를 초과하지는 않았지만 비교적 높은 수치를 보이고 있는 Cr인 경우는 3.3%를 차지하고 있다. 비록 As와 Cr에서 생물학적으로 쉽게 이용 가능한 형태인 이온교환과 탄산염 형태는 전체 중에 차지하는 비중이 매우 낮은 결과를 나타내고 있지만 잠재적으로 생물에게 이용 가능한 산화물형태와 유기물 형태까지 포함을 시키면 Cr과 As는 각각 21.8% (14.49 mg/kg)와 21.9% (6.76 mg/kg)를 나타내고 있다. 이런 결과를 보면 주변 생물에게 영향을 줄 수 있는 가능성이 크다고 판단된다.

Table 4 Fractional compositions of As and Cr of contaminated sediment (unit: mg/kg)

		Cr	As
Fraction	Exchangeable	1.49	1.39
	Carbonate	0.88	0.81
	Oxide	7.41	3.58
	Organic	4.71	0.98
	Residual	51.20	24.02
Total		65.69	30.78
N O A A standards	ERL	80	9
	ERM	370	41.6

(2) 표면 개질 활성탄(AC-AI)에 의한 오염퇴적물 내 중금속 존재형태 변화

미처리 오염퇴적물 내 중금속 형태별 존재비와 표면 개질 활성탄을 첨가 후 120일 동안 배양 관찰한 결과를 바탕으로 중금속 형태 존재 변화 비교를 통해 중금속 안정화에 대한 표면 개질 활성탄의 영향을 평가 하였다(Fig. 7). 미처리 오염퇴적물 내 중금속 Cr과 As인 경우 생물에게 쉽게 이용(이온교환 및 탄산염 형태) 및 잠재적 이용 가능한 형태(산화물 및 유기물 형태)인 존재비의 합은 각각 21.8%와 21.9%를 나타내고 있다(Table 4). 하지만 표면개질 활성탄을 첨가한 후 120일 동안 배양시킨 오염퇴적물 내 중금속 Cr과 As에서 생물이 쉽게 이용 가능하거나(이온교환 및 탄산염 형태) 잠재적으로 가능

한(산화물 및 유기물 형태) 중금속 형태는 각각 16.0%와 14.3%로 변해, Cr과 As에서 각각 5.8%와 7.6%의 안정화 효과를 나타내고 있다. 한편 중금속 종류별 비교 결과에서는 Cr보다 As에서 좀 더 높은 안정화 효과를 나타내고 있다(Fig. 7). 이러한 결과는 흡착 모델(Langmuir model)의 흡착량 특성 결과에서 보여준 Cr 보다 As 흡착량이 더 높게 나온 결과와 일치하고 있다. 또한, Cr과 As인 경우 산화물 존재형태가 다른 형태보다 많은 비율로 안정화가 진행되었던 것은 양이온을 이용한 표면개질에 따른 효과라고 사료된다. 이러한 결과로부터 표면 개질 활성탄에 의해 오염퇴적물 내 중금속(Cr, As)을 안정화 시키는 작용으로서는 기본적으로 활성탄이 갖고 있는 미세공극에 의한 흡착 및 표면 개질에 따른 표면 관능기 발달에 의한 흡착 향상과 같은 효과에 의한 것으로 판단된다.

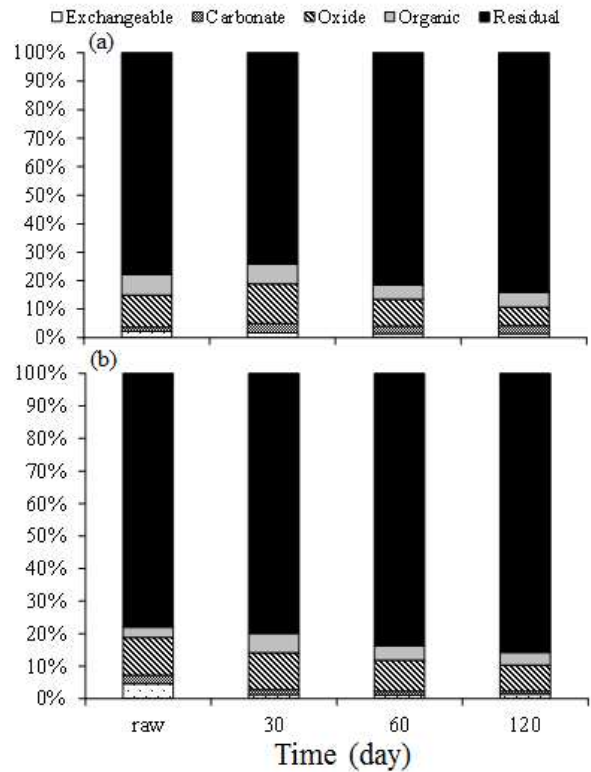


Fig. 7 Fractionation of heavy metals in the raw and treated sediment. (a) Cr; (b) As

#### 4. 결론

본 연구에서는 표면개질 활성탄을 이용하여 수용액상에서의 기본 흡착 특성과 해양퇴적물 내 혼합 중금속(Cr과 As)을 대상으로 중금속 안정화 효율을 평가하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 알루미늄(Al)으로 표면개질한 활성탄의 물리·화학적 특성을 보면, 표면 개질한 활성탄의 비표면적은 표면개질전보다

공극 막힘 현상으로 인한 비표면적의 감소를 나타낸 반면 표면구성 성분 중 음이온 흡착에 영향을 줄 수 있는 알루미늄 이온 양이온들의 성분은 증가하였다. 이러한 결과로 인해, Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup>의 흡착실험에서도 활성탄과 비교해서 45.6%, 41.1% 만큼 더 높은 제거효율을 나타냈다.

2. 혼합 중금속(Cr<sup>6+</sup>과 As<sup>3+</sup>) 용액에 대한 동적 흡착은 모두 120분 후 평형에 도달하였다. 또한, 표면개질 활성탄을 이용한 흡착 상관계수(R<sup>2</sup>)가 Freundlich 모델(0.853 ~ 0.862)보다 Langmuir 모델(0.948 ~ 0.959)이 높게 나타내고 있어 Langmuir 모델에 잘 부합하고 있음을 시사하고 있으며, 이때 As<sup>3+</sup>와 Cr<sup>6+</sup>에서 중금속 흡착량은 각각 28.471 mg/g, 13.279 mg/g으로 나타내어, As<sup>3+</sup>가 Cr<sup>6+</sup>에 비해 비교적 높은 흡착 특성을 나타냈다. 한편, pH 변화에 따른 실험결과 Cr<sup>6+</sup>인 경우는 pH가 증가할수록 흡착량은 감소하였지만 As<sup>3+</sup>의 경우에는 미미한 증가를 보였다.

3. 대조군인 미처리 오염퇴적물 내 As (30.78 mg kg<sup>-1</sup>)와 Cr (65.69 mg/kg)의 연속추출결과를 보면, As는 기준치(ERL)보다 높은 값을 나타냈다. 특히, As와 Cr은 주변 생물에게 쉽게 이용(이온교환 및 탄산염 형태) 및 잠재적으로 생물에게 이용(산화물 및 유기물 형태) 될 수 있는 존재 형태비는 각각 21.8% 및 21.9%의 특성을 보이고 있어 오염퇴적물 내 환경변화에 의해 중금속이 주변 수층으로 용출되어 주변 생물에게 영향을 줄 가능성이 있는 것으로 판단된다.

4. 표면개질 활성탄을 이용한 오염퇴적물 내 As와 Cr의 중금속 안정화는 미처리 오염퇴적물(As: 21.8%, Cr: 21.9%)과 비교해서 각각 5.8%, 7.6%의 안정화 효과를 나타냈다. As과 Cr에서 산화물 형태가 비교적 높은 안정화를 보이고 있는 것은 활성탄의 기본적인 흡착 특성과 Al 표면 개질에 따른 효과라고 판단된다.

## 후 기

이 논문은 2015년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발)

## References

- [1] Altundogan, H. S., Altundogan, S., Tumen F. and Bildik, M.(2000), "Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud", Waste Manage., Vol. 20, pp. 761-767.
- [2] Bacon, J. R. and Davidson, C. M.(2008), "Is there a future for sequential chemical extraction?", Analyst, Vol. 133, pp. 25-46.
- [3] Babel, K. and Jurewicz, K.(2004), "KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material", J. Phys. Chem. Solids Vol. 65, pp. 275-280.
- [4] Banerjee, A. D. K.(2003), "Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi", India. Environ. Pollut. Vol. 123, pp. 95-105.
- [5] Choi, I. W., Kim, S. U., Seo, D. C., Kang, B. H., Sohn, B. K., Rim, Y. S., Heo, J. S. and Cho, J. S.(2005), "Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, Lanminaria species, Ecklonia stolonifera, Gelidium amansii and Undaria pinnatifida", KJEA, Vol. 24, pp. 370-378.
- [6] 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", Econ. Environ. Geol., Vol. 40, pp. 403-418.
- [7] Demirbas, E., Kobya, M. and Konukman, A.E.S.(2008), "Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions", J. Hazard. Mater., Vol. 154, pp. 787-794.
- [8] Goyer, R. A. and Mehlman, M.A.(1977) Toxicology of trace Elements, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [9] Gupta, V. K. Agarwal S. and Saleh, T. A.(2011), "Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes", Water Res., Vol. 45, pp. 2207-2212.
- [10] 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 Res., Vol. 35, pp. 1125-1134.
- [11] Ho, Y. S. and McKay, G.(1999a), "Adsorption of lead(II) ions on peat", Water Res., Vol. 33, pp. 578-584.
- [12] Ho, Y. S. and McKay, G.(1999b), "Pseudo-second order model for sorption processes", Process Biochem., Vol. 34, pp. 451-465.
- [13] Huang, Y., Ma E. and Zhao, G.(2015), "Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers", Ind. Crop. Prod., Vol. 69, pp. 447-455.
- [14] 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", Mar. Pollut. Bull., Vol. 54, pp. 1031-1071.
- [15] Jiménez, V., Ramírez-Lucas, A., Sánchez, P., Valverde L. J. and Romero A.(2012), "Improving hydrogen storage in modified carbon materials", Int. J. Hydrogen

- Energy, Vol. 37, pp. 4144-4160.
- [16] Jung, C. H., Jung, H. H., Moon, J. K., Oh, W. Z. and Ryu, S. K.(1997), "The Adsorption of chromium (VI) from Liquid Waste onto Activated Carbon Fibers", JKICE, Vol. 35, pp. 538-544.
- [17] Liu, S. X., Chen, X., Chen, X. Y., Liu, Z. F. and Wang, H. L. (2007), "Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification", J. Hazard. Mater., Vol. 141, pp. 315-319.
- [18] McBride, M. B.(1994) Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press Inc., New York.
- [19] Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, MLTMA (2010), Guidance for Remediation·Restoration of marine contaminated sediment.
- [21] Mondal, P., Majumder, C. B. and Mohanty, B.(2006), "Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments", J. Hazard. Mater., Vol. B137, pp. 464-479.
- [22] Moreno-Castilla, C. Lopez-Ramon, M. V. and Carrasco-Marin, F.(2000), "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation", Carbon, Vol. 38, pp. 1995-2001.
- [23] Na, C. K., Han, M. Y. and Park, H. J.(2011), "Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(I)", JKSEE, Vol. 33, pp. 606-616.
- [24] National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA (1999), "Sediment quality guidelines developed for the national status and trends program", <http://cma.nos.noaa.gov/publications/sqg.pdf>.
- [25] Salman, J. M., Njoku, V. O. and Hameed, B. H.(2011), "Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon", Chem. Eng. J., Vol. 174, pp. 41-48.
- [26] Shin, W. S. and Kim, Y. K.(2013), "Removal characteristics of mixed heavy metals from aqueous solution by recycled aggregate as construction waste", JKSMEE, Vol. 16, pp. 115-120.
- [27] Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M.(1979), "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", Anal. Chem., Vol. 51, pp. 844-851.
- [28] Tien, V. N., Chaudhary, D. S., Ngo, H. H. and Vignes-waran, S.(2004), "Arsenic in Water: concerns and Treatment Technologies", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 10, pp. 337-348.
- [29] US EPA, Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites, 2005.
- [30] Weber, J. and Miller, C. T.(1989), "Organic chemical movement over and through soil", In: sawhney, B. L., Broen, K. (ed) Reactions and movement of organic chemical. Soil Sciences, American Madison, pp. 305-334.

Received 13 April 2015

Revised 26 May 2015

Accepted 28 May 2015