



해수에서 6가 크롬 제거를 위한 흡착제로서의 산처리 적니 적용성 검토

Applicability Assessment of Acid Treated Red Mud as Adsorbent Material for Removal of Six-valent Chromium from Seawater

강 구* · 엄병환** · 김영기** · 박성직*†

Kang, Ku · Um, Byung-Hwan · Kim, Young-Kee · Park, Seong-Jik

ABSTRACT

Six-valent chromium (Cr^{6+}) is a highly toxic pollutant, supplied in a variety of industrial activities such as leather tanning, cooling tower blowdown, and plating. Herein, we investigated the removal of Cr^{6+} from aqueous phase using low-cost adsorbents. Steel slag, montmorillonite, illite, kaolinite, red mud, and acid treated red mud with 0.5, 1.0, and 2.0 M HCl were used as adsorbent for the removal of Cr^{6+} and the results showed that acid treated red mud with 2.0 M HCl (ATRM-2.0 M) had higher adsorption capacity of Cr^{6+} than other adsorbents used. Accordingly, Cr^{6+} removal by ATRM-2.0 M were studied in a batch system with respect to changes in initial concentration of Cr^{6+} , initial solution pH, adsorbent dose, adsorbent mixture, and seawater. Equilibrium sorption data were described well by Freundlich isotherm model. The influence of initial solution pH on Cr^{6+} adsorption was insignificant. The use of the ATRM-2.0 M alone was more effective than mixing it with other adsorbents including red mud, zeolite, oyster shell, lime stone, and montmorillonite for the removal of Cr^{6+} . The Cr^{6+} removal of the ATRM-2.0 M was slightly less in seawater than deionized water, resulting from the presence of anions in seawater competing for the favorable adsorption site on the surface of ATRM-2.0 M. It was concluded that the ATRM-2.0 M can be used as a potential adsorbent for the removal of Cr^{6+} from the aqueous solutions.

Keywords: Six-valent Chromium; Acid Treatment Red Mud; Adsorption; Batch Test

1. 서 론

일류 산업의 급속한 발전에 따라 발생하는 산업폐수는 자연의 자정 작용을 넘어, 다량 방출되고 있으며, 이에 따른 수질오염은 심각한 실정이다. 특히 폐광산과 인접한 농경지 및 하천의 오염, 폐광산 등지에서 발생한 침출수 및 갭내수의 유출은 강우의 순환과정 등에 의해 주변 토양 및 수 환경에 지속적인 오염을 유발시키고 있다 (Jung et al., 2012; Lee and Cho, 2009). 수 환경 및 토양환경 오염에 의한 오염된 물은 최종적으로 해양으로 유입되어 연안 해역의 오염을 가중시키고 있다 (Bae et al., 1999; Kang and Cho, 1996). 또한 그동안 내륙에서 발생한 슬러지 등 산업부산물의 대부분이 해양 투기에 의해 처리되었는데, 이는 또 다른 주요 해양 오염 원인이다 (Kim et al., 2010). 이

러한 오염원에서 발생된 중금속은 쉽게 분해되지 않으며, 생물에 농축되기 때문에 해양 오염 퇴적물 정화에 많은 노력이 요구된다 (Kim et al., 2010).

중금속 중 크롬 (Cr)은 피혁, 냉각수, 도금과 같은 다양한 산업 공정과 생산 활동에 의해서 발생하여 자연계로 유입되며, 토양, 지하수 및 하천 오염의 원인이 되고 있다 (Mohan and Pittman, 2006; Lim et al., 2009). 크롬 (Cr)은 미국 EPA (Environmental Protection Agency)와 독극물 및 질환등록국 (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)에서 생태계에 영향을 미치는 중금속으로 분류되고 있으며, 비소, 카드뮴, 코발트, 구리, 수은, 망간 등과 함께 집중 관리되고 있는 중금속이다 (US EPA, 2009). 크롬 (Cr)은 여러 가지 산화상태로 존재하지만 일반적으로 pH와 산화환원 상태에 따라 3가 (Cr^{3+})와 6가 (Cr^{6+})의 두 가지 형태로 존재한다 (Saner, 1980; Anderson, 1989; Canali et al., 1997). 3가 크롬(Cr^{3+})은 상대적으로 불용성이며 미량 원소로 존재하지만, 6가 크롬 (Cr^{6+})은 높은 이동성과 생물독성을 나타내며 인간의 피부, 간, 신장과 호흡기관에 심각한 영향을 끼친다 (Goyer and Mehlman, 1977; Carson et al., 1986). 6가 크롬 (Cr^{6+})은 돌연변이와 암을 유발시킨다고

* 환경대학교 지역자원시스템공학과

** 환경대학교 화학공학과

† Corresponding author Tel.: +82-31-670-5131

Fax: +82-31-670-5139

E-mail: parkseongjik@hknu.ac.kr

2013년 6월 11일 투고

2013년 8월 8일 심사완료

2013년 8월 13일 게재확정

보고되고 있으며, 수계에서 이동이 용이해 그 처리가 어려운 물질 중의 하나이다 (Miretzky and Cirelli, 2010).

크롬 (Cr)은 수환경에서 일반적인 중금속 이온 제거 방법을 통해서 제거될 수 있으며, 중금속 제거 방법으로는 화학응집 침전법, 증발법, 역삼투막법, 액막법, 산화/환원법, 이온교환법, 전기분해법 등이 사용되고 있다 (Hashim et al., 2011). 이 방법들은 중금속의 회수가 가능한 장점을 가지고 있어 산업적으로도 사용되고 있으나 비용이 많이 발생하고 에너지 소비가 큰 단점을 가지고 있다. 반면 기능성이 부여된 천연광물 및 산업부산물을 이용한 중금속 흡착 제거는 경제적으로 저렴하며, 적은 에너지가 요구되고, 유지관리가 쉽다는 장점이 있다 (Chung, 2007). 따라서, 매우 넓은 범위의 해양오염퇴적물 정화 및 토양정화를 위해서 이러한 중금속 흡착능이 있는 흡착 소재가 피복 소재로 주로 사용된다 (US EPA, 1998; Um et al, 2013). 대표적인 중금속 흡착 소재로는 제올라이트, 벤토나이트, 인회석, 석회석 등의 천연광물과 플라이애쉬, 페슬러지, 굴폐각, 적니 (Kang et al., 2008; Noh, 2003; Kang et al., 2012; Jeon et al., 2006; Kuncoro and Fahmi, 2013) 등의 산업부산물이 주로 사용되었다.

기존의 중금속 흡착 제거에 관한 연구는 담수 환경에서 단일 흡착제를 이용하여 실험을 수행하였으며, 해수환경에서 다양한 환경 조건에서의 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 보크사이트로부터 수산화알루미늄/알루미나를 생산하는 과정에서 발생하는 산업부산물이 적니 (Red Mud)를 HCl로 처리한 산처리된 적니로 회분 실험을 수행하여 다양한 환경 조건에서 6가 크롬 (Cr^{6+})의 흡착에 미치는 영향인자에 대하여 살펴보았고, 해수에서의 흡착특성을 토대로 최종적으로 산처리된 적니 (Acid treated red mud, ATRM)가 6가 크롬(Cr^{6+}) 용출 차단을 위한 반응성 피복 소재로의 적용성에 대하여 살펴보았다.

II. 재료 및 방법

1. 흡착제

본 실험에 앞서 흡착제로 흔히 사용되는 제강슬래그 (Steel Slag), 몬모릴로나이트 (Montmorillonite), 일라이트 (Illite), 카올리나이트 (Kaolinite), 적니 (Red Mud)와 적니를 각각 0.5, 1, 2 M HCl로 산처리한 적니의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 흡착능을 비교하였다. 제강슬래그는 (주)에코마이스터에서 공급받은 제강슬래그를 사용하였고 별도의 세척 없이 육안으로 이물을 걸러서 사용하였다. 몬모릴로나이트는 미국 Sigma Aldrich사의 제품을, 일라이트와 카올리나이트는 Fluka사의 제품을 별도의 세척 및 입도 구분 없이 사용하였다. 적니는 전남 영암에 있는 KC corporation에서 발생한 적니 (Red Mud)를 0.5 M (ATRM-0.5

M), 1.0 M (ATRM-1.0 M), 2.0 M (ATRM-2.0M) 세 가지 물농도의 HCl로 산처리 하였다. 적니는 각 물 농도로 제조한 HCl 10 L에 적니 1 kg을 넣은 후 24시간동안 교반하였다. 이후 증류수로 3회 세척하고 105 °C에서 24시간동안 건조하였으며, 230번과 120번 체로 체질하여 입경분포 63-125 μ m 크기로 체가름 후 사용하였다. ATRM-2.0M의 화학적 구성 물질을 파악하기 위하여 XRF (S8 Tiger 4K, Bruker, Germany) 분석을 수행하였다.

2. 회분실험

흡착제의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 흡착능 비교를 위해 50 mg/L 농도의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 용액 (pH 3.4) 30 ml를 50 ml 튜브에 넣고, 각 흡착제 1 g을 주입하여 25 °C, 100 rpm의 조건으로 24시간 교반 후 잔류농도를 분석하였다. 6가 크롬 (Cr^{6+}) 용액은 CrO_3 (Junsei)를 3차 증류수에 이온강도를 조절하기 위해서 0.02 M KCl이 용해된 용액에 1000 mg/L로 표준용액을 제조한 후 각 실험 농도에 맞게 0.02 M KCl 용액으로 희석하여 사용하였다. 흡착제의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 흡착능 비교 실험 결과 높은 흡착효율을 나타낸 ATRM-2.0M에 대하여 평형흡착 및 용액의 pH 변화 특성에 따른 실험, 흡착제의 주입량 변화에 따른 실험을 수행하였다. 흡착제의 최대 흡착능 및 농도에 따른 흡착 특성을 살펴보기 위한 평형 흡착실험은 1 g의 ATRM-2.0 M이 주입된 50 ml 튜브에 25, 50, 100, 200, 400 mg/L의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 용액 (pH 7) 30 ml를 넣고 항온교반기 (SJ-808SF, Sejong scientific CO., Korea)를 이용하여 25 °C, 100 rpm의 조건으로 24시간 교반 후 잔류농도를 분석하였다. pH에 의한 흡착 특성을 살펴보기 위해서 100 mg/L의 6가 크롬 (Cr^{6+})용액을 0.1 M HCl과 0.1 M KOH로 pH (Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)를 3, 5, 7, 9, 11로 조절하였고, 교반 시간, 흡착제 주입량 및 용액의 부피는 평형 흡착과 동일한 조건으로 실험을 수행하였다. 흡착제 주입량에 의한 실험은 ATRM-2.0 M을 각각 1, 2, 3, 5, 7, 9 g 넣고 100 mg/L의 용액 30 mL를 주입하여 24시간 교반 후 분석하였다.

또한 ATRM-2.0 M이 다른 흡착제와의 혼합사용에 따른 흡착 경향을 알아보기 위하여 ATRM-2.0 M을 적니, 제올라이트, 굴폐각, 석회석, 또는 몬모릴로나이트를 각 0.5 g씩 혼합하여 100 mg/L의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 용액과 반응 실험하였다. 교반 시간 및 용액의 부피는 평형 흡착과 동일한 조건으로 수행하였다.

마지막으로 해수에서 ATRM-2.0 M의 Cr^{6+} 제거 특성을 살펴보기 위하여 경기도 화성시 전곡항에서 취수한 해수를 3 μ m 정량여과지 (Advantes, NO. 6, Japan)에 여과 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 해수의 전기 전도도는 21.3 ms/cm이고 pH는 7.4이다. 해수와 증류수에 각각 100 mg/L의 농도가 되도록

희석한 용액 (pH 7) 30 mL를 50 mL 튜브에 주입 후 ATRM-2.0 M을 1 g 넣고 다른 실험과 동일한 조건으로 24시간 교반 후 분석하였다.

교반 후 모든 시료는 1300 rpm으로 3분 동안 원심분리 (CF-10, Wisepin, Korea)하고, 0.45 μm 실린지필터 (Whatman 0.45 μm pp filter, USA)로 여과 후 희석하였다. 여과된 시료는 디페닐카르바지드 용액으로 발색하여 UV-vis Spectrophotometer (Shimadzu, UV-1201, Japan)로 잔류농도를 측정하였다.

3. 데이터 분석

제강슬래그, 몬모릴로나이트, 일라이트, 카올리나이트, 적니, ATRM-0.5 M, ATRM-1.0 M, 그리고 ATRM-2.0 M의 흡착능을 비교하는 실험은 제거율 (%)로 나타내었다.

$$Re(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

평형흡착 실험결과는 Freundlich model과 Langmuir model을 이용하여 분석하였다.

$$S = K_F C^{1/n} \quad (2)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (3)$$

S는 단위질량의 흡착제당 흡착된 Cr⁶⁺의 양 (mg/g), C는 평형 상태에서 액상의 6가 크롬 (Cr⁶⁺)의 농도 (mg/L), K_F는 분배계수 (L/g), n은 Freundlich 상수, K_L은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수 (L/mg), Q_m은 단위 질량의 흡착제 당 6가 크롬 (Cr⁶⁺)의 최대 흡착량 (mg/g)이다.

K_F, n, K_L, Q_m은 실험 결과에 Freundlich model과 Langmuir model을 적용하여 값을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 흡착제의 6가 크롬 (Cr⁶⁺) 흡착률 비교

제강슬래그, 몬모릴로나이트, 일라이트, 카올리나이트, 적니, ATRM-0.5 M, ATRM-1.0 M, 그리고 ATRM-2.0 M의 24시간 반응 후의 6가 크롬 (Cr⁶⁺) 제거율은 ATRM-2.0 M (67.5%) > 일라이트 (15.2%) > 몬모릴로나이트 (13.1%) > 제강슬래그 (10.5%) 순서로 높은 제거율을 나타내었다. 반면, 카올리나

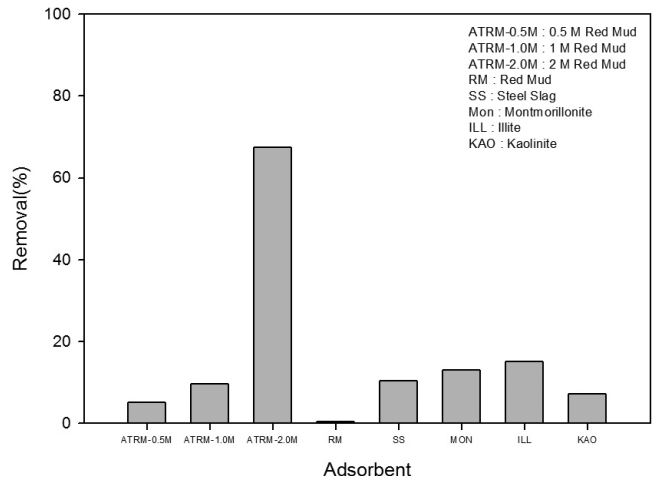


Fig. 1 Preliminary experimental results for Cr⁶⁺ removal capacity of various adsorbents

Table 1 Chemical constituents of ATRM-2.0 M

	Element Wt. (%)						Total
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Cl	LOI*	
ATRM-2.0 M	21.21	58.49	5.48	11.30	1.73	1.79	100

*: Loss on Ignition

이트, ATRM-0.5 M, 그리고 ATRM-1.0 M의 6가 크롬 (Cr⁶⁺) 제거율은 10% 이하로 미비한 것으로 나타났고, 적니의 경우 6가 크롬 (Cr⁶⁺) 흡착이 전혀 없는 것으로 나타났다.

후속 실험에서는 6가 크롬 (Cr⁶⁺)에 대한 흡착성능이 상대적으로 높은 ATRM-2.0 M을 사용하여 평형흡착, 용액의 pH 변화 및 흡착소재의 주입량 변화에 따른 실험, 다른 피복소재와 혼합 사용시 흡착 경향, 마지막으로 해수에서의 6가 크롬 (Cr⁶⁺) 흡착 경향을 파악하기 위한 실험을 진행하였다.

ATRM-2.0 M의 화학적 조성을 파악하기 위하여 XRF 분석을 수행하였고 Table 1에 결과를 나타내었다. ATRM-2.0 M은 Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂가 주요 물질 구성 성분으로 97% 이상을 차지하고 있으며 물질구성 성분 Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂가 많을 경우 중금속 흡착제로 사용이 가능하다는 문헌에 보고되어 있어 (Weng and Huang, 1994), 6가 크롬 (Cr⁶⁺) 제거에 적합한 흡착소재로 판단된다.

2. ATRM-2.0 M의 6가 크롬 (Cr⁶⁺) 흡착특성

실험결과를 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용하여 분석하였다 (Fig. 2). Table 2에서와 같이 Freundlich 모델에서는 분배계수 (K_F)는 0.620 L/g이고, 입자와 오염물질간의 흡착경향을 나타내는 1/n값은 0.202로 나타났다. 일반적으로 흡착경향을

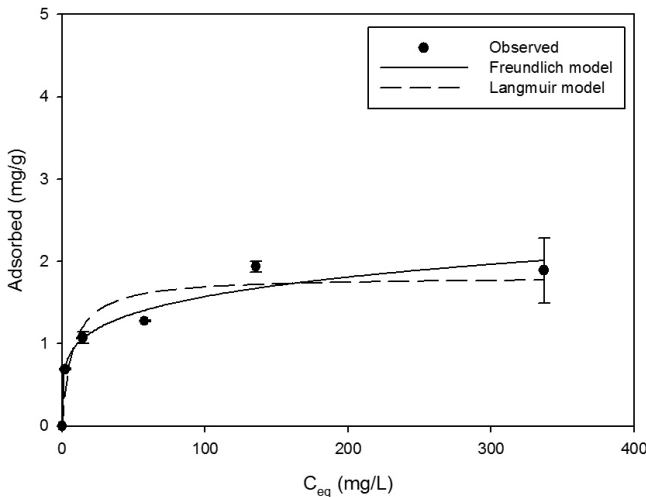


Fig. 2 Equilibrium adsorption data and models

Table 2 Model parameter for Freundlich and Langmuir model obtained from equilibrium sorption experiment

Adsorbent	Freundlich model			Langmuir model		
	K_F (L/g)	$1/n$	R^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
ATRM-2.0 M	0.620	0.202	0.962	1.810	7.244	0.898

나타내는 $1/n$ 이 0.5 이하로 나타나면 강한 흡착경향을 나타낸다 (Edzwald, 2011). 반면 Langmuir 모델에서는 최대흡착량 (Q_m) 이 1.810 mg/g으로 나타났고, 흡착 친화도를 의미하는 흡착상수 (K)는 7.244 L/mg으로 나타났다. Langmuir 모델의 R^2 는 0.898 이고 Freundlich 모델의 R^2 값은 0.962로 ATRM-2.0 M에 의한 6가 크롬 (Cr^{6+}) 흡착은 단층흡착을 가정한 Langmuir 모델보다는 다층흡착을 가정한 Freundlich 모델이 더 잘 부합하는 것으로 나타나 ATRM-2.0 M의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 흡착은 다층으로 이루어짐을 알 수 있다 (Edzwald, 2011).

용액의 pH에 따른 실험결과 pH 3 (1.334 mg/g), pH 5 (1.398 mg/g), pH 7 (1.274 mg/g), pH 9 (1.308 mg/g), 마지막으로 pH 11에서는 1.358 mg/g의 흡착량을 나타내었으며, 이를 통해 용액의 초기 pH가 단위질량당 흡착량에 미치는 영향이 미비한 것으로 나타났다 (Fig. 3). 일반적으로 6가 크롬 (Cr^{6+})는 수용액상에서는 CrO_4^{2-} 와 $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ 의 음이온으로 존재하고, Al^{3+} , Fe^{3+} 와 outer-sphere 화합물을 형성하여 흡착된다 (Wu et al, 2000). Al-Othman et al. (2012)과 Liu et al. (2010)은 pH가 높으면 OH^- 와 경쟁관계를 형성하여 제거율이 낮아진다는 본 연구 결과에 상충되는 결과를 발표하였다. 반면 Liu et al. (2012)와 Chand et al. (2009)의 연구 결과에서는 낮은 pH에서는 일부의 $HCrO_4^{2-}$ 가 다수의 H^+ 와 전자에 의하여 Cr^{3+} 로 안정화 되는 현상을 보고하였다.

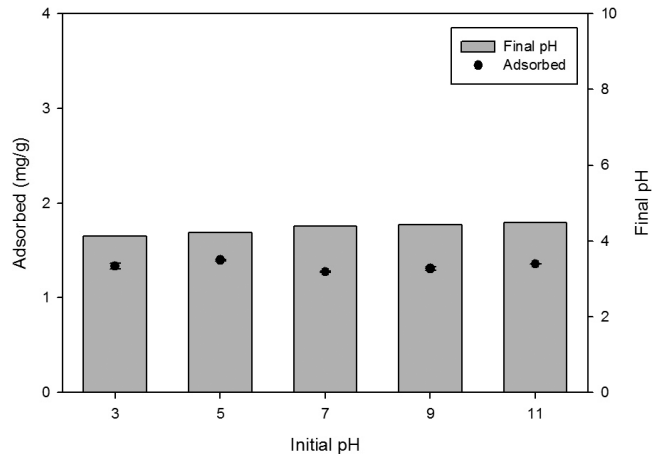


Fig. 3 Effect of solution pH on Cr^{6+} adsorption onto ATRM-2.0 M

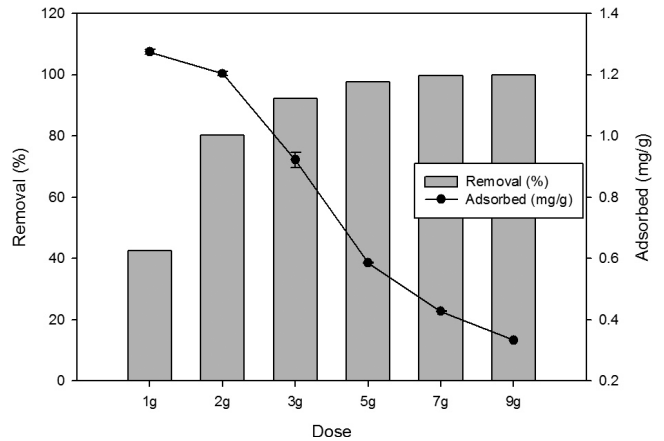
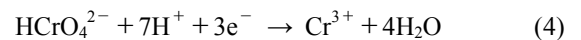


Fig. 4 Effect of adsorbent dose on adsorbed amount and removal percentage



본 연구의 실험 조건에서는 낮은 pH로 인하여 크롬 (Cr)은 3가 크롬 (Cr^{3+})로 존재하게 되며, pH에 따른 크롬 (Cr)의 존재 형태가 다르기 때문에 pH의 크롬 (Cr) 흡착에 미치는 영향이 기존 문헌과 다르게 나타났다. 또한, 실험 조건은 pH에 따른 크롬 (Cr)의 흡착량의 변화가 없는 것은 ATRM-2.0 M은 2 M HCl로 처리한 흡착제로 24시간 경과 후의 pH는 4.13~4.48 범위로 pH 변화가 크지 않기 때문에 흡착량의 변화가 없는 것으로 판단된다.

ATRM-2.0 M의 주입량 변화에 의한 6가 크롬 (Cr^{6+})의 흡착 특성 결과를 Fig. 4에 나타냈다. ATRM-2.0 M의 주입량이 1 g에서 9 g으로 증가함에 따라 6가 크롬 (Cr^{6+})의 총 제거율은 42.5%에서 100%로 증가하였고 흡착제의 단위 질량당 흡착량은 1.274 mg/g에서 0.333 mg/g으로 감소하였다. 흡착제의 주

입량이 증가함에 따라서 6가 크롬 (Cr^{6+})의 제거율은 증가하지 만, 단위 질량당 흡착량은 감소함을 알 수 있다.

3. 타 흡착제 혼합사용에 따른 흡착경향 및 해수에서의 흡착경향

ATRM-2.0 M과 타 흡착제를 혼합 사용하였을 경우의 흡착효 율을 Fig. 5에 나타내었다. 각각의 흡착제를 0.5 g씩 혼합하여 100 mg/L의 농도로 24시간 실험한 결과 ATRM-2.0 M과 Red Mud의 혼합사용은 1.066 mg/g, ATRM-2.0 M과 제올라이트 혼 합의 경우 0.834 mg/g, ATRM-2.0 M과 굴폐각의 혼합사용은 0.385 mg/g, ATRM-2.0 M과 석회석 혼합 사용은 0.328 mg/g, 마지막으로 ATRM-2.0 M과 몬모릴로나이트 혼합사용 시 0.824 mg/g의 흡착량을 나타내었다. 6가 크롬 (Cr^{6+})의 흡착 제거에 있어 ATRM-2.0 M의 단독 사용은 타 흡착소재와 혼합적인 사 용 보다 제거율이 높은 것으로 판단된다. 이는 타 흡착 소재와의 혼합사용은 ATRM-2.0 M의 단독 사용 보다 pH가 높아 OH^- 의 증가로 인한 수용액상에서 6가 크롬 (Cr^{6+})의 제거에 매우 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

증류수와 해수를 이용하여 ATRM-2.0 M의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 흡착량을 비교하였고, 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. ATRM-2.0 M의 증류수와 해수에서의 흡착량은 각 1.274 mg/g과 1.113 mg/g로 나타났다. Kim and You (2000)에 의하면 일반적으로 중금속 제거는 해수에서 높게 나타났지만, 6가 크롬 (Cr^{6+})은 Pb 과 Cu와 달리 수용액 상태에서 음이온 형태로 존재하기 때문에 해수에서의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 제거에 미치는 영향이 다르게 나타 났다고 판단된다. 하지만, 해수에서 6가 크롬 (Cr^{6+}) 흡착량의 감소가 크지 않아, 해수에서 6가 크롬 (Cr^{6+})에 충분히 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

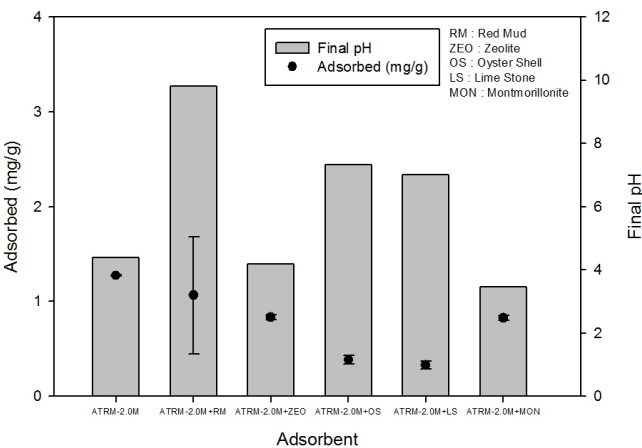


Fig. 5 Effect of the adsorbent mixtures on Cr^{6+} removal

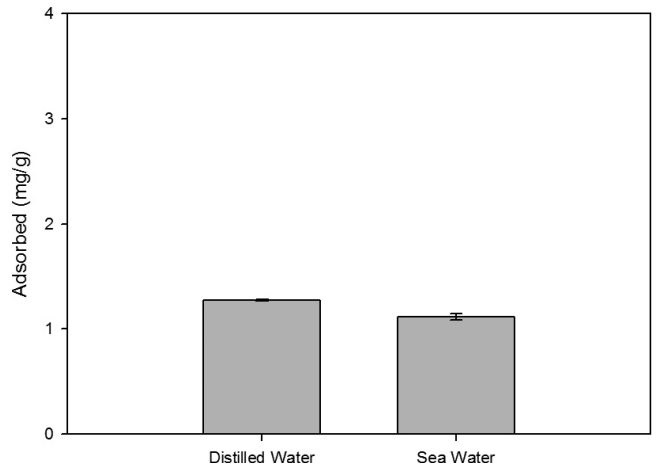


Fig. 6 Effect of seawater on Cr^{6+} adsorption onto ATRM-2.0 M

IV. 결 론

본 연구에서는 산업부산물인 적니를 2.0 M HCl로 산처리한 ATRM-2.0 M을 이용하여 6가 크롬 (Cr^{6+})의 흡착특성을 살펴 보았다. ATRM-2.0 M의 화학적 조성은 Fe_2O_3 와 Al_2O_3 등의 양 이온이 매우 높은 비율을 차지하는 소재로 나타났다. ATRM-2.0 M의 6가 크롬 (Cr^{6+}) 평형흡착 결과 다중 흡착을 가정한 모 델인 Freundlich model에 잘 부합하였고, 흡착경향도 높은 것 으로 나타났다. 6가 크롬 (Cr^{6+})의 흡착은 용액의 초기 pH가 낮 을수록 흡착량이 높아지지만, ATRM-2.0 M의 특성상 반응 후 pH는 약산성을 형성하여 초기 pH와 상관없는 일정한 흡착량을 나타냈다. 타 흡착제의 혼합사용에 따른 흡착경향을 살펴본 결과 ATRM-2.0 M의 단독적인 사용이 6가 크롬 (Cr^{6+}) 제거에 효 과적으로 나타났다. 해수에서 6가 크롬 (Cr^{6+})의 흡착성능을 살 펴본 결과 증류수와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이에 ATRM-2.0 M은 담수 환경 및 해수환경에서 6가 크롬 (Cr^{6+}) 제거에 효과적인 흡착소재로 판단된다. 하지만 산처리된 적니는 점토형 태의 미세한 입자성 물질로 피복공법 및 피복 후 유지 등의 기술 적인 부분에 있어 해양환경에 바로 적용하기에는 어려울 것으로 판단된다. 이에 현장적용성을 위해서는 적니의 성형 및 피복공법 등의 추가적인 후속연구가 필요할 것으로 판단된다.

이 논문은 2013년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발).

REFERENCES

1. AL-Othman, Z. A., R. Ali, and M. Naushad, 2012. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 184: 238-247.
2. Anderson, R. A., 1989. Essentiality of chromium in humans. *The Science of the Total Environment* 86(1/2): 75-81.
3. Bae, S. W., S. Y. Han, B. J. Lee, and Y. B. Kwon, 1999. Characteristics of Cement Based Solidification Process for Municipal Solid Wastes Incineration Plant Fly Ash. *Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society* 16(1): 67-72 (in Korean).
4. Canali, S., F. Tittarelli, and P. Sequi, 1997. Chromium environmental issues. *FrancoAngeli*, Milano.
5. Carson, B. L., H. V. Ellis, and J. L. McCann, 1986. Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans. *Lewis Publishers Inc., Chelsea*, MI (USA).
6. Chand, R., T. Watari, K. Inoue, T. Torikai, and M. Yada, 2009. Evaluation of wheat straw and barley straw carbon for Cr (VI) adsorption. *Separation and Purification Technology* 65: 331-336.
7. Chung, J. H., 2007. A Study on Removal of Tri and Hexavalent Chromium Ions Using Alginate Beads. *Graduate Chonnam National University*.
8. Edzwald, J., 2011. Adsorption of organic compounds by activated carbon. *In Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th Ed. American Water Works Association.
9. Goyer, R. A., and M. A. Mehlman, 1977. Toxicology of Trace Elements. *John Wiley & Sons Inc.*, New York.
10. Hashim, M. A., S. Mukhopadhyay, J. N. Sahu, B. Sengupta, 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of environmental Management* 92: 2355-2388.
11. Jeon, D. Y., K. S. Lee, H. M. Shin, and K. J. Oh, 2006. Adsorption Characteristics of Heavy Metals for Waste Sludge and Oyster Shell. *Journal of the Environmental Sciences* 15(11): 1053-1059 (in Korean).
12. Jung, G. B., S. I. Kwon, S. C. Hong, M. K. Kim, M. J. Chae, W. I. Kim, J. S. Lee, and K. K. Kang, 2012. Contamination Assessment of Water Quality and Stream Sediments Affected by Mine Drainage in the Sambo Mine Creek. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 31(2): 122-128 (in Korean).
13. Kang, H., S. M. Park, Y. D. Jang, and J. J. Kim, 2008. Studies on Adsorption of Heavy Metals with Zeolite and Bentonite. *Journal of the mineralogical society of Korea* 21(1): 45-56 (in Korean).
14. Kang, K., S. J. Park, W. S. Shin, B. H. Um, and Y. K. Kim, 2012. Removal of Synthetic Heavy Metal (Cr^{6+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+}) from Water Using Red Mud and Lime Stone. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 34(8): 566-573 (in Korean).
15. Kang, T. J., and K. O. Cho, 1996. A Study on the contents of Heavy Metal in the Imported Frozen Fish. *Bulletin of the Marine Sciences Institute Yosue National Fisheries University* 5: 101-108 (in Korean).
16. Kim, J. G., and S. J. You, 2000. Evaluation to purification capacity of pollutants by column test with the tidal flat sediment. *Journal of the Korean Environmental Sciences Society* 9(3): 223-228 (in Korean).
17. Kim, K. R., K. Y. Choi, S. H. Kim, and G. H. Hong, 2010. Feasibility of Present Soil Remediation Technologies in KOREA for the Control of Contaminated Marine Sediment: Heavy Metals. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 32(12): 1076-1086 (in Korean).
18. Kuncoro, E. P., and M. Z. Fahmi, 2013. Removal of Hg and Pb in Aqueous Solution using Coal Fly Ash Adsorbent. *Procedia Earth and Planetary Science* 6: 377-382.
19. Lee, S. H., and J. H. Cho, 2009. In-Situ Stabilization of Heavy Metal Contaminated Farmland Soils Near Abandoned Mine, using Various Stabilizing Agent: Column Test Study. *Korean Society of Soil and Groundwater Environment* 14(4): 45-53 (in Korean).
20. Lim, J. W., T. H. Kim, H. S. Kang, D. S. Kim, H. S. Kim, S. H. Cho, J. K. Yang, and Y. Y. Chang, 2009. Application of Reused Powdered Waste Containing Aluminum Oxide on the Treatment of Cr (VI). *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 31(3): 179-185 (in Korean).

21. Liu, W., J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang, and Y. Li, 2010. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk. *Chemical Engineering Journal* 162: 677-684.
22. Liu, W., J. Zhang, C. Zhang, and L. Ren, 2012. Preparation and evaluation of activated carbon-based iron-containing adsorbents for enhanced Cr (VI) removal: Mechanism study. *Chemical Engineering Journal* 189-190: 295-302.
23. Miretzky, P., and A. F. Cirelli, 2010. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review, *Journal of Hazardous Materials* 180: 1-19.
24. Mohan, D., and C. U. Pittman, 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* 137: 762-811.
25. Noh, J. H., 2003. Study of Utilization of Natural Zeolites as Functional Materials for Water Purification (II): Adsorption Properties of Heavy Metal Ions by Domestic Zeolites. *The Mineralogical Society of Korea* 16(3): 201-213 (in Korean).
26. Saner, G., 1980. Chromium in Nutrition and Disease. *Alan R Liss Inc.* New York.
27. U.S. EPA, 1998. Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program Guidance for In-Situ Subaqueous Capping of Contaminated Sediments.
28. U.S. EPA, 2009. CERCLA List of Priority Hazardous Substances. USA.
29. Um, B. H., S. W. Jo, K. Kang, and S. J. Park, 2013. Fluoride Removal from Aqueous Solutions using Industrial Waste Red Mud. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 55(3): 35-40 (in Korean).
30. Weng, C., and C. Huang, 1994. Treatment of Metal Industrial Wastewater by Fly Ash and Cement Fixation. *Journal of Environmental Engineering* 120(6): 1470-1487.
31. Wu, C. H., S. L. Lo, and C. F. Lin, 2000. Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate, and selenite on γ -Al₂O₃. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166: 251-259.