

## Sequential Extraction을 이용한 Fly ash의 Cd 흡착 양성 평가

이광현, 이승학, 이아라, 명동일, 박준범, 김형석\*

서울대학교 지구환경시스템공학부, \*중앙대학교 전기전자공학부 (e-mail : dmitri633@hotmail.com)

### <요약문>

pH has been regarded as a master variable governing the heavy metal sorption on fly ash. However, the chemical constituents in the fly ash could also suggest a potential sorption site for heavy metals. So, in this study sequential extraction method is employed to evaluate the sorption behavior of fly ash for cadmium. Two different fly ashes (S-fly ash, T-fly ash) were obtained from different power plants in Korea. First, cadmium is adsorbed under four different initial pHs. And, Cd sorbed in fly ash was sequentially desorbed following the sequential extraction method suggested by Tessier. In test results, the effect of pH increase was differently exerted in two fly ash. In S-fly ash, exchangeable fraction was dominated in low initial pH, however, as increasing initial pH, the fraction bound to carbonate increased. In the T-fly ash, regardless of initial pH the fraction bound to carbonate was major part of sorption estimated. The fraction bound to Fe/Mn oxide was about 10% in T-fly ash, and 5% in S-fly ash at high pH.

**key word :** Fly ash, Cadmium, pH, Sequential Extraction

### 1. 서 론

석탄 연소물인 fly ash는 폐수처리분야에서 중금속을 제거하는데 경제적인 흡착제로 널리 인정되어 왔다[1-3]. Fly ash의 중금속 흡착에 대한 기존 연구는 fly ash의 중금속 흡착기작을 단순히 fly ash에 의한 주변 pH 상승과 이로 인한 침전이라고 보고하고 있다. 하지만, fly ash를 구성하고 있는 다양한 성분 역시 중금속에 대한 잠재적인 흡착사이트로 작용할 수 있고, 서로 다른 흡착기작의 경우 그 탈착 가능성으로 달라지기 때문에 이에 대한 검토가 필요하다고 할 수 있다. Sequential extraction은 1979년 Tessier[4]에 의해 제시된 기법으로, 토양이나 퇴적물(sediment)에 흡착되어 있는 고형물을 분류하는데 사용하는 탈착법이다. 이 방법은 서로 다른 추출액을 이용해, 서로 다른 결합력으로 각각의 흡착 사이트(sorption site)에 흡착된 물질을 탈착시킴으로써, 흡착양상을 평가하는데 간접적으로 이용될 수 있다[5].

이에 본 연구에서는 sequential extraction method를 이용하여 fly ash의 중금속 흡착 양상을 규명하고, 이를 통해 기존에 제시된 fly ash의 중금속 제거기작을 검토하고자 한다. 또한 이를 통해, fly ash에 흡착된 중금속에 대해, 주변인자의 변화에 따른 탈착가능성을 예측하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 시험방법

국내 두 화력 발전소에서 얻어진, 서로 다른 성분비를 가지는 fly ash(S-fly ash, T-fly ash)를 이용하여 Cd 흡착실험을 실시하고, 카드뮴이 흡착된 샘플을 이용하여 sequential extraction test를 수행하였다. 흡착실험에서는 각 S-fly ash와 T-fly ash를 3 g 씩 37 ml setum bottle에 넣고, 초기 농도 100 ppm과 550 ppm을 가지는 Cd 용액 30 ml을 넣어 24시간동안 실내 온도 조건에서 흡착시켰다. 이 때 초기 오염액의 pH는 2, 3, 6, 8로 변화시켰다. 흡착이 완료된 각 fly ash에 대해 다섯 단계의 sequential extraction method에 따라, 서로 다른 추출액을 사용하여 흡착제의 각 요소에 흡착된 카드뮴을 추출하고 그 양을 비교하였다.

### 2.2 S-fly ash와 T-fly ash의 성분 분석

XRF 분석을 통해서 S-fly ash와 T-fly ash의 성분분석을 실시하였다.

표 1. 플라이 애쉬에 대한 XRF 분석결과 [%]

sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	total
화강풍화토	67.65	18.27	0.1	1.44	0.26	0.27	4.26	4.85	0.1	0.02	2.29	99.5
S-fly ash	42.18	28.47	1.49	3.99	0.83	0.89	0.29	3.61	0.03	0.25	18.36	100.38
T-fly ash	51.88	23.37	0.89	8.68	1.55	4.46	0.59	1.13	0.06	0.8	5.74	99.15

표 1에서 알 수 있듯이, T-fly ash에는 pH에 영향을 주는 Mg, Ca 성분이 S-fly ash에 비해 각각 2배, 5.5배 많이 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 잠재적인 중금속 흡착사이트로 작용할 수 있는 Fe, Mn도 T-fly ash에 S-fly ash보다 각각 2배씩 많이 포함되어 있다. BET 실험으로 S-fly ash와 T-fly ash의 비표면적을 분석해본 결과, S-fly ash의 경우  $0.1526 \text{ } m^2/g$ 이고, T-fly ash의 경우 이 보다 약 25배 큰  $3.7958 \text{ } m^2/g$ 의 비표면적을 가짐을 알 수 있었다. 다음 표2는 Cd 흡착시험을 수행하지 않은 S-fly ash와 T-fly ash로 sequential extraction test를 이용하여 Cd 용출 양상을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

표 2. S-fly ash와 T-fly ash의 Cd 투착 양상 [mg/kg]

	S-fly ash	T-fly ash
exchangeable	3.57	640.27
bound to carbonate	4.62	6.20
bound to Fe/Mn oxide	3.83	2.79
bound to OM	1.31	1.56
residual fraction	0.59	0.21
total amount	13.92	651.03

본 실험결과는(표 2) 이후 흡착양상 해석에 보정치로 사용되었다.

### 2.3 pH에 따른 Cd 흡착양상

초기 pH 2, 3, 6, 8에서 각 fly ash를 이용해 Cd에 대한 흡착실험을 수행하였다. 이 때 실험 전과 후의 pH 변화를 그림 1에 도시하였다.

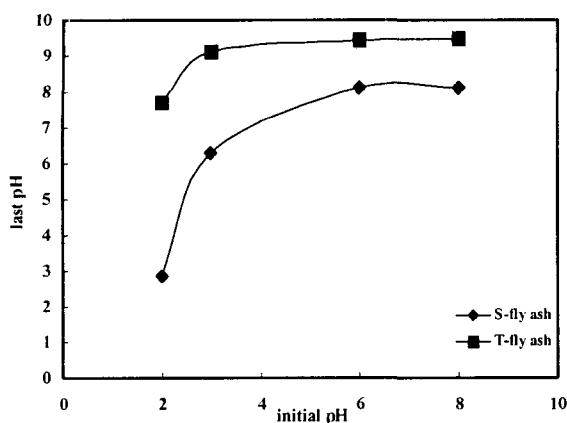


그림 1. 초기 pH의 변화 양상

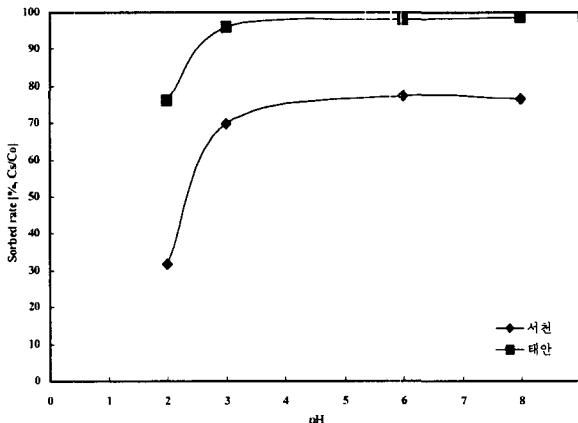


그림 3. 초기 pH에 따른 Cd 흡착율 [%], Cs/C0]

T-fly ash의 경우 초기 pH에 영향을 거의 받지 않고 대부분의 pH에서 10 가까이 상승하는 반면, S-fly ash의 경우는 각 pH에 따라 pH 상승폭이 다른 것을 확인할 수 있었다. 이는 두 fly ash의 Mg, Ca 성분 차이에 기인한 것으로 판단된다. 중금속의 흡착은 그림 2에서와 같이 pH가 증가함에 따라 그 정도가 증가함을 알 수 있다. 또한 S-fly ash에 비해 T-fly ash의 흡착량이 약 8배 크게 나타났다.

### 2.4 sequential extraction test 결과

Cd 흡착실험을 한 S-fly ash와 T-fly ash를 이용해 sequential extraction test를 수행한 결과는 그림 3에 도시하였다.

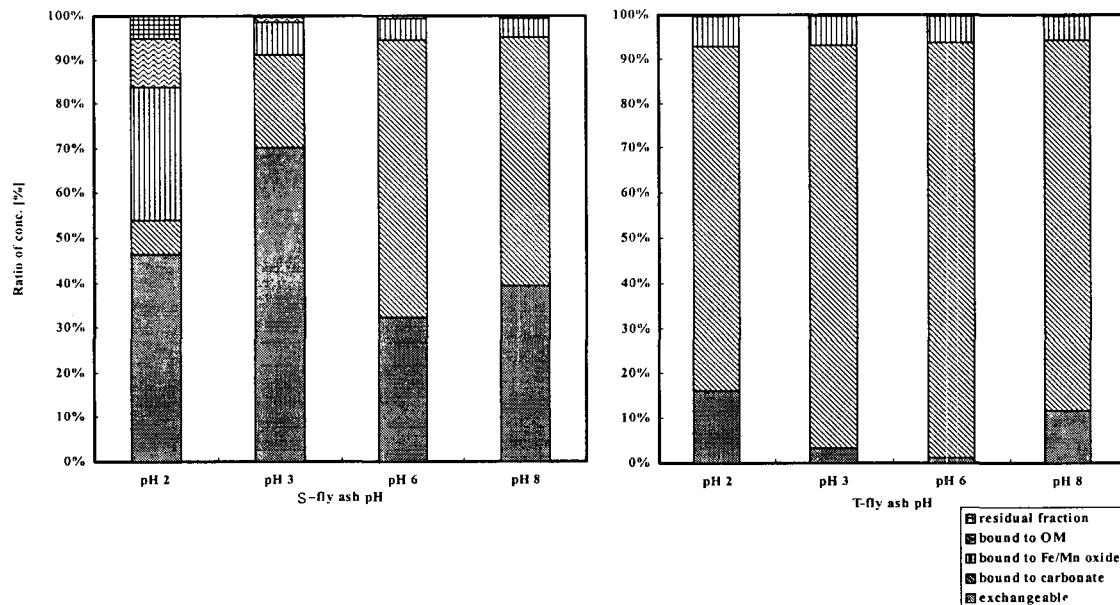


그림 3. S-fly ash와 T-fly ash의 sequential extraction test 비율 [%]

S-fly ash의 경우 pH가 증가함에 따라 exchangeable에 흡착되는 형태에서 carbonate에 흡착되는 형태로 흡착 비율이 증가하는 반면, T-fly ash의 경우에는 초기 pH의 증가에 관계없이 carbonate에 대부분의 Cd이 흡착된 것으로 나타났다. 또한 S-fly ash의 경우에는 Fe/Mn oxide에 흡착된 형태가 높은 pH 조건에서 5% 정도로 나타나는데 반해, T-fly ash에서는 거의 모든 pH 조건에서 10% 정도 존재한다고 나타났다.

### 3. 결 과

본 연구에서는 서로 다른 성분비를 가지는 fly ash를 이용하여 Cd를 흡착시키고, sequential extraction method를 이용해 탈착시킴으로서, Cd의 흡착 양상을 파악하였다. 일반적으로 pH가 높아지면, 중금속은 대부분 침전되어 제거될 것이라고 보고되었지만, sequential extraction test 결과에서 T-fly ash인 경우 Fe/Mn oxide에 붙어있는 Cd의 형태는 10% 정도로 나타났고, 흡착된 형태의 대부분이 carbonate에 붙어있는 형태로 나타났다. 또한 S-fly ash의 경우에는 낮은 pH에서는 많은 부분이 exchangeable 형태이고, pH가 상승함에 따라 carbonate에 붙어 있는 형태가 점점 많아지는 것으로 나타났다. S-fly ash의 경우는 낮은 pH 조건에서 exchangeable 형태로 존재하는 Cd양이 크기 때문에 주변에 다른 이온들에 의한 탈착 가능성이 높을 것으로 판단된다. 즉, 지하수내 전해질에 의한 Cd의 탈착 가능성이 높은 것으로 예측된다. 높은 pH의 S-fly ash와 T-fly ash의 경우에는 pH의 변화에 영향을 받기 쉬우므로 주변의 pH가 낮아지면 fly ash에 흡착되었던 Cd가 탈착될 가능성이 높을 것으로 예측된다. 그 외의 형태는 S-fly ash가 대략 5%, T-fly ash가 대략 10% 정도로 나타났고, 이는 환경변화에 크게 영향을 받지 않는 흡착 부분으로 사료된다.

### 참고문헌

1. Ricou P, Kecuyer I, Le Cloirec P. Removal of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by adsorption onto fly ash and fly ash/lime mixing. Water Sci. Technol., 39, 10-11, 1999
2. Panday KK, Gur Prasad Singh VN. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. Water Res, 19, 869-73, 1985
3. Ricou P, Lecuyer I, Le Cloirec P. Reinfluence of pH on removal of heavy metallic cations by fly ash in aqueous solution. Environ Technol, 19, 1005-16, 1998
4. A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals., Analy. Chem., 51, 844-851, 1979
5. N. D. Kim and J. E. Fergusson, Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils., Sci. Total Envion. 105, 191-209, 1991