

초기농도와 pH 조건의 변화에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거능 평가

Estimation of Cadmium Removal Capacity on Furnace Slag in the Change of Initial Concentration and pH

이광현¹⁾, Gwanhun Lee, 김은협²⁾, Eunhyup Kim, 박준범³⁾, Junboun Park, 오명학⁴⁾, Myounghak Oh

¹⁾ 서울대학교 공과대학 건설환경공학부 박사과정, Graduated Student, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

²⁾ 서울대학교 공과대학 건설환경공학부 석사과정, Graduated Student, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

³⁾ 서울대학교 공과대학 건설환경공학부 교수, Professor, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

⁴⁾ 한국해양연구원 선임연구원, Researcher, Korea Ocean Research and Development Institute

SYNOPSIS : This study was focused on the reactivity of furnace slag against cadmium to design the vertical drain method with reactive column for improving contaminated sea shore sediment. The removal capacity of furnace slag was analyzed using pseudo-second-order model. And the effective parameters of removal test were initial concentration and initial pH. According to equilibrium removal amount and reactive constant calculated by pseudo-second-order model, the removal capacity was analyzed. Equilibrium removal amount of furnace slag was linearly increased as increasing initial cadmium concentration. Because the pH was around 11, the removal mechanism of furnace slag could be both sorption and precipitation. Therefore the removal amount was increased due to initial concentration. pH was increased to around 11 in the case of "No treat", but the pH were 3.8 in the case of "HAc added" and 0.7 in the case of "HCl added". The removal amount was different 4.8, 1.19 and 0.27 mg/g. This results show the pH was major factor to remove cadmium using furnace slag.

Keywords : 제강슬래그, 카드뮴, 유사이차반응식, 초기농도, 초기 pH

1. 서 론

제강슬래그는 제철산업에서 선철을 강으로 제조하는 제강공정에서 발생하는 부산물이다. 최근에 제강슬래그는 다양하게 재활용되고 있다. 입도가 작은 제강슬래그는 시멘트 원료 등으로 활용되고, 입도가 큰 경우 아스콘 골재, 노반재 등으로 도로공사나 샌드 컴팩션 파일(sand compaction pile) 등의 재료로 항만 및 토목공사에 사용되고 있다. 또한 제강슬래그가 중금속 오염물질에 높은 흡착능을 가지고 있다는 연구를 통해서 수처리 공정 등에서 흡착재료로 재활용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 제강슬래그가 가지는 물리적 특성에 기인한 흡착기작을 통해 폐수처리에 사용할 수 있으며, 알칼리성의 화학적 특성을 가지고 있으므로 산성의 공업 폐수를 중화시킬 수 있고, 중금속 제거도 가능하다. 활성 처리한 슬래그(activated slag)에 대한 중금속 흡착성능을 유사이차반응식으로 평가한 연구도 있다(Gupta et al., 1997). 최근에는 전처리를 통하여 슬래그를 입자화시킨 atomizing slag에 대한 납, 구리, 카드뮴, 육가크롬에 대한 반응성이 연구되었다(김상근 외, 2005). 제강슬래그는 중금속 이외에도 다른 오염물질에 대한 반응성을 가지는 것으로 보고되고 있다. 제강슬래그를 이용하여 영양염류의 제거 및 적조원인생물 억제,

저질 해양퇴적토의 개량 효과 등을 기대할 수 있기 때문에 수저 퇴적물의 오염 개선을 위한 소재로 사용할 수 있는 연구가 진행되고 있다(박광석 등, 2006). 본 연구에서는 제강슬래그를 이용하여 중금속을 제거하기 위하여 제강슬래그의 특성과 중금속, 납과 카드뮴에 대한 반응성을 평가하였다.

2. 이론적 배경

제강슬래그와 같은 산업부산물의 오염물질을 제거하는 양적인 평가를 위하여 다양한 이론식이 사용되고 있지만, 최근에는 Mckay 등(1999)이 제안한 유사이차반응모델식(pseudo-second-order reaction model)이 많이 사용되고 있다. 유사이차반응식은 시간에 따라 제거되는 오염물질의 양이 오염물질의 농도에 제곱에 비례한다는 식에서부터 유도되어 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{식 (1)}$$

식 (1)에서 q_e 는 반응이 진행되어 평형상태에 도달할 경우에 오염물질의 제거량을 의미하고, q 는 시간 t 에서의 카드뮴의 제거량이고, k_2 는 유사이차반응속도 상수이다. 이를 선형으로 정리하면 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{식 (2)}$$

식 (2)를 이용하여 시간에 따른 제강슬래그의 오염물질 제거결과를 분석하면, 평형상태에 도달할 경우 제강슬래그를 이용한 카드뮴의 제거량(q_e)과 그 때의 유사 이차 반응속도상수(k_2)를 구할 수 있다.

3. 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

중금속을 제거하기 위한 재료로 사용한 제강슬래그는 국내 제철소에서 부산물로 발생한 것으로 화학적 특성은 표 1에 정리하였다. 실험에 사용한 제강슬래그의 pH는 약 12 정도로 높은 알칼리성을 보여주었다. 제강슬래그가 높은 pH를 갖는 이유는 제강슬래그의 구성성분 중에 Ca, Mg, K과 같은 알칼리 물질의 함량이 높기 때문으로 판단된다. 제강슬래그가 높은 알칼리성을 가지고 있기 때문에 중금속의 제거는 흡착과 침전에 의해 동시에 이루어질 것이며, 오염물질의 제거능 또한 높을 것으로 예상된다. 그러나 비표면적(surface area)과 양이온 교환능(CEC, cation exchange capacity)는 일반토양과 비교하면 크게 차이를 보여주지 않았다.

표 1. 제강슬래그의 특성

pH*	Surface area** [m ² /g]	CEC*** [cmol/100g]
12.6	5.74	1.33

* 토양오염공정시험법

** BET법(ASAP 2010 기기 사용)

*** 토양화학분석법(Ammonium Acetate Method)

또한 산업부산물의 사용으로 인한 이차 오염을 평가하기 위하여 용출시험을 수행하였다. 용출시험 결과에서는 중금속 오염물질인 카드뮴, 구리, 납, 비소, 수은, 육가크롬은 검출되지 않았다. 이 결과를 통해 제강슬래그를 현장에 사용할 경우 이차 오염이 발생하지 않을 것으로 판단된다.

3.2 실험방법

제강슬래그 1 g을 50 ml의 원심분리병(Centrifuge tube)에 담고, 카드뮴 오염용액을 45 ml를 주입하였다. 카드뮴의 초기농도를 106.5, 246.3, 462.3, 808, 1628.4 mg/L로 다르게 하여 동적흡착실험을 수행하였다. 각 농도마다 10, 20, 30, 60, 120, 240 분의 반응시간으로 교반시킨 후, 0.24 μm 의 멤브레인 필터를 이용하여 제강슬래그가 제거된 상등액을 수집하였다. 중금속 농도는 원자흡광광도계(Atomic adsorption spectrometer, novaAA300, Analytic jena AG, germany)를 이용하여 측정하였다. 또한 초기 pH를 다르게 하여 pH의 변화에 의하여 제강슬래그의 카드뮴 제거능의 변화를 보고자 하였다. 카드뮴 오염용액의 pH를 변화시키기 위하여 염산(HCl)과 아세트산(CH_3COOH)을 이용하였으며, 계산을 통하여 시약의 주입량을 결정한 후, 카드뮴 오염용액의 pH를 0.5와 2.35로 조정하였다. pH가 조정된 카드뮴 오염용액을 1 g의 제강슬래그가 담겨 있는 원심분리병에 담고, 25시간 동안 교반하여 반응시켰다. 앞의 실험과 마찬가지로 상등액을 분리하기 위하여 멤브레인 필터를 이용하여 불순물을 제거한 후 농도를 측정하였다.

4. 실험결과 및 토의

4.1 초기농도에 따른 제거율의 영향

카드뮴의 초기농도에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거량을 시간에 대하여 확인한 결과는 다음과 같다 (그림 1). 초기농도에 관계없이 시간이 경과함에 따라 카드뮴의 제거량은 증가하였다. 그러나 카드뮴의 초기농도에 따라 그 제거량은 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. 카드뮴의 초기농도가 증가함에 따라 제강슬래그가 제거하는 카드뮴의 양은 증가하는 것을 보여주었다. 이는 제거량이 초기농도에 영향을 받는다는 것을 보여주는 것이라 할 수 있을 것이다. 또한 초기농도에 따라 평형점에 도달하는 속도가 다를 수 있다. 초기농도가 증가함에 따라 빠르게 카드뮴의 제거량이 평형점에 도달하는 것을 알 수 있었다.

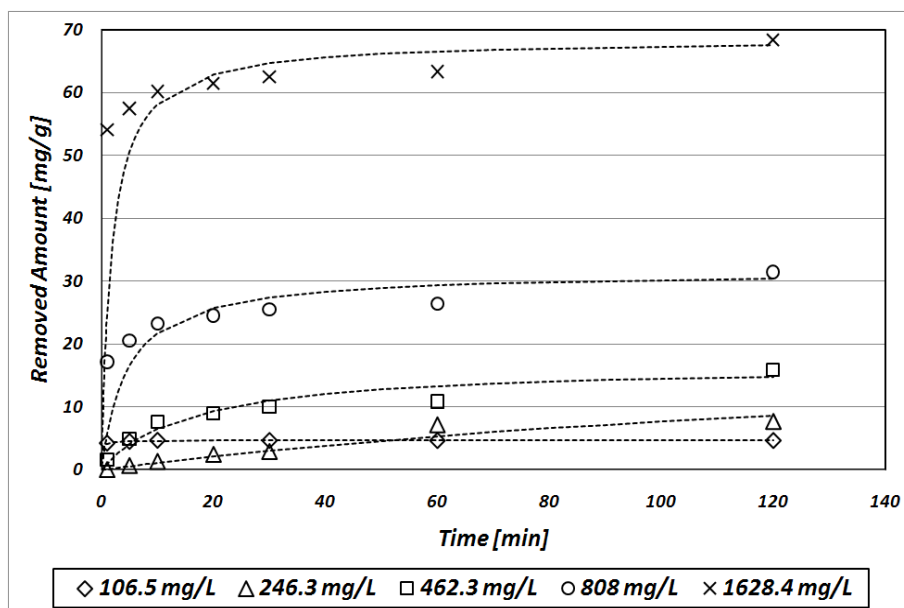


그림 1. 초기농도에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거양상

실험결과에 유사이차반응모델식을 적용하면 평형제거량과 2차 반응상수는 표 2와 같이 계산된다. 평형제거량의 경우 초기농도가 증가함에 따라 점차 증가하는 양상을 보여주고 있다. 카드뮴의 초기농도가 106.5 mg/L에서는 카드뮴의 평형제거량이 4.7 mg/g이었지만, 초기농도가 1628.4 mg/L로 증가하자 평형제거량은 68.5 mg/g으로 선형적으로 증가하였다. 초기농도와 평형제거량의 관계를 선형으로 나타내면 상관계수가 0.99로 높은 선형성을 보임을 알 수 있었다. 그러나 2차 반응상수의 경우 초기농도가 246.3 mg/L에서 1628.4 mg/L까지는 점차 증가하는 경향을 보였으나, 초기농도가 106.5 mg/L에서는 1.52로 다른 2차 반응상수와 비교할 경우 매우 큰 값을 나타내었다. 초기농도에 따라 반응속도가 다르게 나타나고 있는 것은 초기농도가 106.5 mg/L와 246.3 mg/L 사이에서 제거기작의 변화가 발생했기 때문이라고 판단된다. 그러나 정확한 분석을 위하여 추가 실험이 수행될 필요가 있다고 판단된다.

표 2. 초기농도에 따른 제강슬래그의 카드뮴에 대한 평형제거량과 반응상수

Initial Conc. [mg/L]	106.5	246.3	462.3	808	1628.4
q_e [mg/g]	4.8	13.8	16.7	31.6	68.5
k_2	0.82	0.0008	0.0039	0.007	0.0082
R^2	0.99	0.97	0.96	0.99	0.99

4.2 pH에 따른 영향

pH에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거량을 비교하기 위하여 초기 pH를 0.5(염산 처리), 2.35(아세트산 처리), 5.3(처리하지 않음)로 카드뮴 오염용액을 제조하였다. pH가 다른 카드뮴 오염용액에 제강슬래그를 넣고 반응이 진행되자마자 10분 내에 제강슬래그에 의하여 pH는 상승하였다. 초기에 pH 조정을 하지 않은 경우에는 pH가 약 11.5로 높은 알칼리 조건이 되었다. 반면에 염산과 아세트산을 이용하여 pH를 조정할 경우 pH가 약 0.7, 3.8로 산성 조건을 유지하고 있었다(그림 3).

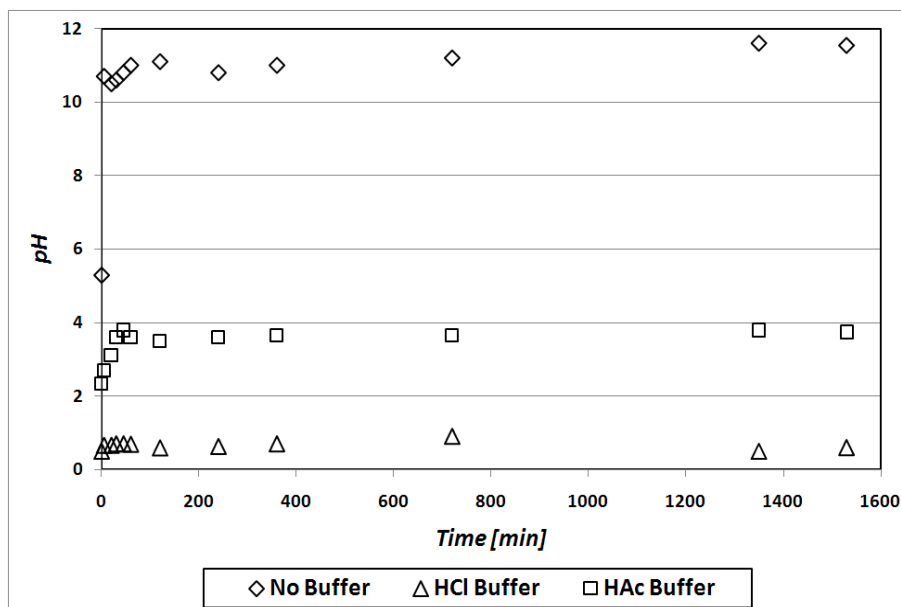


그림 3. 초기 pH의 조정에 따른 반응중 pH 변화 양상

염산으로 카드뮴 오염용액의 pH를 0.7로 맞춘 경우는 반응중의 pH가 약 1정도로 유지되기 때문에 오

염용액의 pH는 제강슬래그가 가지는 PZC 이하의 pH 값이라고 판단되며, 제강슬래그 표면의 전하가 양 전하를 띠게 되기 때문에 카드뮴의 제거가 거의 이루어지지 않음을 알 수 있었다. 아세트산을 이용하여 카드뮴 오염용액의 pH를 2.4로 조정된 경우에는 반응중의 pH가 4 이하의 값을 보였으며, 카드뮴의 용액 상에서의 상태를 고려하면 카드뮴은 대부분 흡착에 의하여 제거된 것으로 사료된다. 그러나 아무런 처리를 하지 않은 카드뮴 오염용액의 실험에서는 반응중의 pH가 약 11까지 상승하였기 때문에 카드뮴의 제거에 흡착과 침전 모두가 관여하지만, 주로 카드뮴의 침전에 의하여 제거된 것이라고 파악할 수 있다. 물론 흡착 기작 역시 pH에 비례하는 함수이기 때문에 표면 분석 등을 통한 분석이 추가적으로 수행될 필요가 있다.

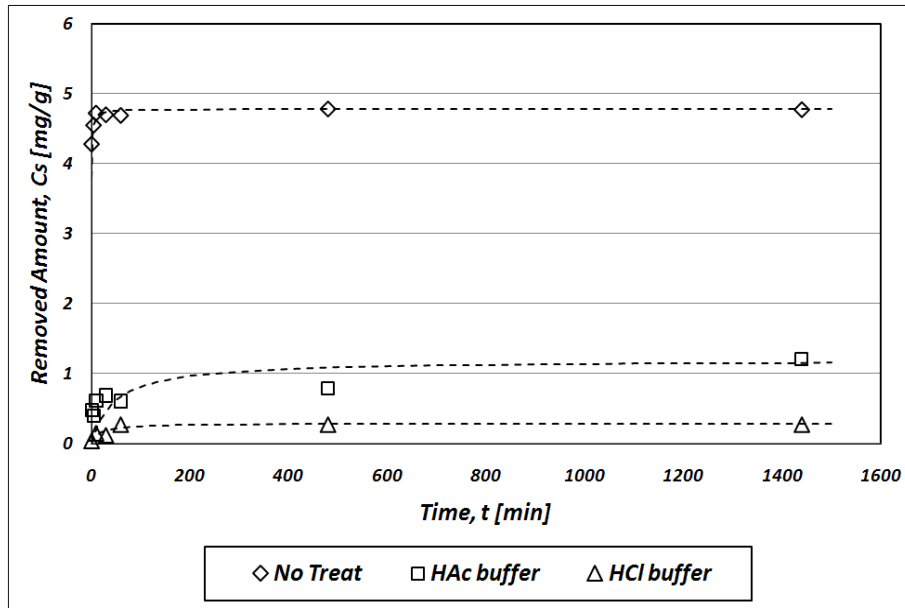


그림 4. 초기 pH에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거양상

유사이차반응모델식을 이용하여 평형제거량과 2차 반응상수는 표 3과 같다. 카드뮴 오염용액의 초기 pH에 따라 제강슬래그에 의하여 카드뮴이 제거중의 pH가 변하게 되면서 카드뮴 제거량이 변하는 것을 알 수 있었다. 이는 중금속을 제거하는 일반적인 흡착제에서도 발생하는 현상이지만, 제강슬래그의 경우 반응중의 pH에 많은 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 향후 현장에서 제강슬래그를 중금속 오염물질을 제거하기 위한 반응물질로 사용할 경우 pH에 대한 고려가 중요할 것으로 판단된다.

표 3. 초기 pH에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거량 비교

Condition	No TREAT (초기 pH=5.3)	HAc Added (초기 pH=3.8)	HCl Added (초기 pH=0.7)
q_e [mg/g]	4.8	1.19	0.27
k_2	0.82	0.018	0.28
R2	0.99	0.97	0.99

5. 결론

본 연구에서는 카드뮴을 제거하기 위하여 제강슬래그의 반응성을 평가하였다. 평가를 위하여 카드뮴의 초기농도와 초기 pH에 따른 제거량을 실험적으로 확인하였으며, 결과에 대한 분석을 위하여 유사이차반응모델을 이용하여 양적인 평가를 하였다. 제강슬래그의 카드뮴에 대한 제거량은 카드뮴의 초기농도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 제강슬래그가 pH를 높이기 때문에 카드뮴이 침전에 의한 제거가 발생했기 때문으로 판단된다. 그러나 반응상수의 경우 카드뮴의 초기농도가 높아짐에 따라 작은 값을 보였다. 제강슬래그의 카드뮴 제거는 낮은 농도에서는 빠르게 발생하지만, 농도가 높아짐에 따라 흡착 또는 침전에 의한 제거의 시간이 길어지는 것을 의미한다. 또한 제강슬래그의 초기 pH에 대한 카드뮴 제거량은 반응중의 pH가 낮아짐에 따라 제거량이 적게 나타났으며, 제거가 거의 되지 않았다. 이는 제강슬래그가 카드뮴을 제거하는 반응에서 pH가 매우 주요한 영향인자라는 것을 알 수 있다. 그러므로 현장에서 제강슬래그를 중금속 물질의 제거를 위한 반응물질로 사용할 경우 pH와 초기농도는 중금속의 제거에 영향을 주는 주요한 인자라고 판단된다.

사사의 글

본 연구는 한국해양연구원의 기본연구사업인 "친환경 인공섬 조성 핵심기술 개발(PE98361)"과 서울대학교 SIR BK21 (안전하고 지속가능한 사회기반건설)사업단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. 김상근, 정하익, 송봉준, 장원석 (2005) "Atomizing slag를 반응벽체의 매질로 이용하기 위한 중금속 제거 기초연구", 2005년 춘계학술연구회발표논문집, **한국폐기물학회**, 안동대학교, pp. 331-334
2. 박광석, 김형석, 전희동 (2006) "수저 퇴적물 오염개선을 위한 제강슬래그 복토정화법의 활용", **한국관개배수**, 13(2), 310-322
3. Gupta, V. K., Srivastava, S. K., and Mohan D. (1997) "Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization and column operations for the removal and recovery of malachite green from waste water using activated carbon and activated slag", *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 2207-2218
4. Ho, Y. S. and McKay, G. (1999) "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", *Wat. Res.*, Vol 34, No 3, pp 735-742