

## 석탄폐석의 흡착능 및 흡착제로의 활용방안에 관한 기초 연구

한동준, 임재명\*, 이찬기\*, 이해승\*\*

국립환경연구원 수질 연구부, Post-Doc

\*강원대학교 공과대학 환경·생물공학부

\*\*강원대학교 환경연구소

## Fundamental Study on Adsorption Capacity and Utilization of Coal Waste as Adsorbents

Dong-Joon Han, Jay-Myoung Rim\*, Chan-Ki Lee\*, Hae-Seung Lee\*\*

*Dept. of Water Quality Research, National Institute of*

*Environmental Research Post-Doc.*

*\*Division of Environ. and Bio. Eng., College of Eng. Kangwon National Univ.*

*\*\* Environ. Research Institute Kangwon National Univ.*

### ABSTRACT

This research aims to remove the heavy metals, nonbiodegradable COD(NBDCOD), and color using the coal waste. The experimental by heat treatment was performed to advance the adsorption capacity. The results are as follows ; i) The coal waste had the adsorption capacity of heavy metals and the rates were in the range of 20 to 30 percents. ii) The heat treatment was the optimum condition that the reaction time was 6 hours at 500 °C. iii) In the column experimen, non-treated coal waste removed the COD and color in the range of 20 to 60 percents. iv) Heat-treated coal waste showed higher removal rate of the color in biological effluent, and heavy metal and COD removal rates were changed by the filtration rates.

Key word : coal waste, adsorption capacity, heavy metal, NBDCOD, color

## 요 약 문

본 연구에서는 산과 계곡에 폐기물로 방치되어 있는 석탄폐석의 재활용 및 자원화의 측면에서 수처리에 이용될 수 있는 흡착제의 개발을 위한 기초실험이 수행되었다. 석탄폐석으로는 굴진폐석과 선탄폐석이 이용되었으며, 석탄폐석 자체가 지니고 있는 흡착능 실험과 열처리로 인한 흡착능 개선 여부를 검토하였다. 처리 대상물질은 중금속, 색도, 그리고 COD등을 선정하였다. 실험조건은 회분식과 킬림식으로 구분하여 각각 이루어졌으며, 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 1) 천연상태의 석탄폐석은 약 20~30%의 중금속 흡착능을 지니고 있는 것으로 나타났으며, 탄화 공정인 간단한 열처리만으로도 약 2~5배의 흡착능 향상이 이루어졌다. 2) 석탄폐석의 열처리 조건 변화에 따른 중금속 흡착능을 비교한 결과, 500℃에서 6시간 반응시킨 것이 가장 우수하였다. 3) 칼럼실험에 있어 기존의 입상활성탄 보다 처리효율이 저조하나 석탄폐석은 무가공 상태로 도 약 20~60%의 COD 및 색도를 제거할 수 있었다. 4) 500℃에서 6시간 열처리된 폐석의 킬림실험에서 생물학적 유출수의 색도 제거에 우수함을 알 수 있었으며, 중금속 및 COD제거에 있어서는 여과 속도에 따라 많은 차이를 보였다. 따라서 석탄폐석을 흡착제로의 활용이 가능할 것으로 판단되며, 본 연구 이외에 활성화 공정을 적용할 경우 흡착도는 더 향상 될 것으로 판단된다.

**주제어** : 석탄폐석, 흡착능, 중금속, 생물학적 분해 불가능한 COD, 색도

### 1. 서론

최근 다양한 폐수처리에 있어 물리, 화학적 고도처리가 적용되고 있으며, 이들 공정 중 여과 및 흡착공정은 처리도 면에서 우수함을 지니고 있어 많이 선호하는 공정중의 하나 이다. 특히 활성탄에 의한 흡착법은 1930년대 부터 상수처리에 사용되면서 현재에도 가장 널리 쓰이는 방법으로 알려져 있다.

이러한 활성탄의 원료로는 아자수껍질, 호도껍질, PVC, 석탄 등이 이용되는데 이들 대부분은 수입에 의존하고 있는 실정이다. 이에 따라 가격이 비싸고, 유지관리와 재생에 비용이 많이 드는 문제점을 지니고 있다. 따라서 좀 더 경제적이고 다양한 폐수에 적용 가능한 대체 흡착제의 연구 및 개발이 필요하게 되었다. 국·내외적으로 대체 흡착제의 연구 사례를 살펴보면, Chaney와

Hundemann<sup>1)</sup>의 peat 를 이용한 폐수 내의 Cd 제거, Asit와 Amab<sup>2)</sup>의 coal fly ash에 의한 Hg흡착, McKay등<sup>3)</sup>의 경제적인 흡착제 개발 등이 연구된 바 있으며, 국내에는 왕겨, 석탄, 톱밥, 연탄재, 폐타이어 등을 이용한 흡착 연구가 수행된 바 있다<sup>4, 5, 6)</sup>. 본 연구에서는 현재 가동중에 있는 석탄광산과 석탄 합리화사업 이후 중단된 광산의 주변에 산재되어 있는 폐석의 재활용 및 자원화 측면에서 대체 흡착제로의 가능성을 고찰하기 위하여 수행되었다. 현재 국내의 대표적 석탄광산인 DW와 SC광산에는 폐석이 약 1,560만 m<sup>3</sup> 이상이 적치되어 있는 것으로 추정되고 있으며, 지금도 계속 발생되어 산과 계곡에 방치되어 있어 환경오염을 일으키고 있는 실정이다<sup>7)</sup>. 석탄폐석은 채광중에 발생하는 굴진폐석과 선광작업 중에 배출되는 선탄폐석으로 구분되는데, 본 연구에서는 이들 두 폐석을 모두 적용하여 색도, COD 그리고

중금속 제거정도를 서로 비교하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

본 실험은 현재 가행 중에 있는 석탄광산(DW)의 폐석장에 적치되어 있는 폐석의 흡착 보유능 파악 및 가능성을 검토하였고, 흡착능을 향상시키기 위한 열처리 공정을 수행 하여 난분해성 COD(NBDCOD), 중금속, 색도등의 흡착정도를 비교하였다. 실험은 batch 와 column 반응조를 이용하여 수행되었으며, 실험실 규모의 반응조에서 이루어졌다.

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1 회분식 실험

회분식 실험에 이용된 석탄폐석은 선탄폐석과 굴진폐석으로 발열량이 1,000 ~ 1,500 kcal/kg이며, 석탄으로의 이용 가치가 적은 폐기물을 이용하였다. 흡착제로 이용하기 위하여 각 폐석은 분쇄되었고, 표준체에 의한 체가름을 수행하여 No. 60체를 통과하고 No. 100체에 남은 폐석(0.149 ~ 0.250 mm)이 이용되었다. 실험에 앞서 폐석 내에 함유된 중금속을 제거하기 위하여 먼저 HNO<sub>3</sub>(0.5N)으로 세척하고, 증류수로 수 차례 세척한 이후 NaOH(0.5N)와 증류수로 수차례 세척하였다. 그리고 105℃에서 건조한 다음 밀폐 용기에 보관하였다. 또한 흡착능 향상을 위하여 500℃에서 약 2시간, 6시간, 12시간 그리고 600℃에서 약 6시간 동안 열처리된 각 폐석이 이용되었다. 흡착물질로는 Cu, Cd, Pb 등의 중금속이 이용되었고 초기 농도는 모두 약 20 mg/L을 원칙으로 하였다. 중금속 인공폐수의 제조는 각 항목별 1,000 mg/L로 제조된 시제품(Cica-MERCK)을 2차

증류수로 50 배 희석하여 이용하였다. 반응 실험은 250ml 플라스크를 이용하여 실험조건에 따라 일정량의 폐석과 100 ml의 인공폐수를 주입하여 혼합을 위한 shaker에서 200 rpm의 속도 조절 하에서 이루어졌다.

#### 2.2.1 칼럼 실험

칼럼실험은 생물학적 처리 유출수와 매립장 침출수의 난분해성 COD와 색도의 흡착 정도를 파악하기 위하여 수행되었으며, 흡착제로는 선탄폐석과 입상활성탄(YD사의 시제품)이 이용되었다. 생물학적 처리 유출수는 HRT 5일로 운전되고 있는 호기성 생물막 반응조의 돈사폐수 최종 처리수를 이용하였는데, 돈사폐수의 경우는 폐수의 특성상 생물학적으로 분해 불가능한 COD(non-biodegradable COD)를 약 10 ~ 12 %정도 함유하고 있는 것으로 알려진 바 있고, 또한 처리수에는 적갈색의 색도를 지니게 된다<sup>8)</sup>. 매립장 침출수는 매립이 완료된지 5년이 경과된 춘천시 SD 매립지의 침출수를 이용하였다. 흡착제로 이용된 선탄폐석은 No. 40체를 통과하고 NO. 60 체에 남은 것을 이용하였으며, 칼럼 충전시에는 하부에는 입자가 비교적 큰 폐석을 충전한 후에 체가름한 폐석을 충전하였다. 실험에 이용된 column은 직경 8.5 cm, 높이 100 cm, 두께 5 mm의 투명한 아크릴로 제작되었으며, 충전량은 무게로 선탄폐석이 6 kg, 활성탄은 5.7 kg이고 충전 후 column의 투수계수는 선탄폐석과 활성탄에서 각각  $1.033 \times 10^{-3}$ ,  $5.67 \times 10^{-1}$  cm/sec로 산정 되었다.

다음 <Figure 1>은 실험에 이용된 선탄폐석 column의 모식도를 나타낸 것이다.

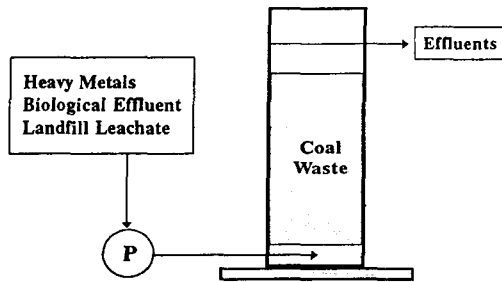


Fig.1. Schematic diagram for column experiment.

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 회분식 실험

회분식 실험은 석탄폐석의 중금속 흡착정도를 파악하기 위하여 흡착 반응시간에 따른 중금속의 농도변화, 흡착제 투여량에 따른 변화, 초기 pH에 따른 변화등을 고찰하기 위하여 이루어졌다. 반응시간에 따른 중금속 흡착실험은 흡착제와 용액과의 비가 1 : 10 인 조건에서 24시간 반응하여 각 열처리 조건에 따른 결과에 따라 최적 조건을 도출하였고, 최적 열처리 조건으로 처리된 석탄 및 굴진폐석을 이용하여 다음 단계의 실험을 수행하였다. 다음 Table 1 에는 회분식 실험을 위한 실험 조건 및 방법을 제시하였다.

Table 1. Operational conditions of batch reactors for adsorption capacity experiment.

Item	Heavy Metals(mg/l)			Dosage (mg/l)	Reaction Time(hr)	Initial pH	Temp. (°C)
	Pb(II)	Cu(II)	Cd(II)				
Coal Waste	17.930	15.953	19.237	0.1	24	3-4	21
	-	18.573	21.633	0.03,0.05, 0.1,0.2,0.3	12		
Waste treated heat	-	17.730	18.710	0.1	24	3-4	22
	-	17.690	19.420	0.03,0.05, 0.1,0.2	12		
	-	19.050	19.750	0.1	12		

### 2.2.2 칼럼 실험

칼럼실험은 난분해성 COD와 색도를 제거하기 위하여 가공 처리되지 않은 석탄폐석과 활성탄 칼럼이 이용되었고 폐수의 주입은 미량펌프 (Masterflux)에 의하여 연속적으로 칼럼의 하부에서 상향류(upflow)로 이루어졌다. 주입 유량의 변화로 여과속도를 0.3 ~ 3.1 m/d의 범위에서 이루어졌고 신선한 유입수를 위하여 생물학적처리 시스템과 연결하여 처리수가 즉시 주입될 수 있도록 하였다. 다음 Table 2 는 칼럼 실험의 운전조건을 요약, 제시한 것이다.

Table 2. Operational conditions of column reactors for COD and color removal.

Item	Filtration Velocity (m/d)	Permeability Coefficient (cm/sec)	Influent COD (mg/L)	Influent Color (@380nm)	Influent pH	Temp. (°C)
Coal Waste	0.8, 2.6, 3.1	1.033 × 10 <sup>-3</sup>	250-420	0.6-1.25	6.3-8.3	20.4-28.2
Active Carbon	0.8, 2.0, 3.1	5.670 × 10 <sup>-1</sup>				

## 2.3 분석 방법

본 실험에서의 이화학적 분석항목으로는 COD, 중금속 그리고 색도 항목이며, COD는 Standard Methods<sup>9)</sup>의 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 의한 Closed Reflux 방법으로 분석하였고, 중금속은 AA(automatic Adsorption ; Model Varian Spectra AA-10/20)을 이용하였으며, 색도는 원수를 UV로 scanning한 결과 가시광선부에서 특별한 고유 peak를 지니고 있지 않아 가시 광선부에서 가장 민감도가 좋은 380 nm에서 수행되었다. 분석에 앞서 모든 시료는 0.45 μm GF/C(Wattman)여과지로 여과하였고, 실험 후 즉시 분석에 임하였다. Column의 투수계수는 토질시험법<sup>10)</sup>에 의한 정수투 투수계수시험

법으로 이루어졌고, 폐석의 표면과 열처리된 폐석의 표면관찰은 SEM(scanning electron microscope ; Model HITACHI S-2500)을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 폐석의 흡착능 검토

현재 가동중에 있는 DW 광업소에서 발생되어 주변 야적장에 방치되고 있는 석탄폐석을 이용하여 기초적인 중금속 흡착실험을 수행하였다. 석탄폐석은 채광작업에서 발생하는 굴진폐석과 칼로리별 선별작업에서 발생하는 선탄폐석으로 구분되었고, 파쇄 및 체가름만의 전처리를 한 후 실험에 임하였다. 따라서 본 실험에서는 현재 방치되어 있는 폐석의 흡착능과 가능성을 파악하기 위하여 흡착시간과 흡착제 투입량 변화에 따른 흡착경향을 고찰하였다.

##### 3.1.1 흡착시간에 따른 경향

일반적으로 흡착제의 흡착능 변화는 흡착제와 피흡착제 사이의 반응시간에 크게 의존 하게 된다. 석탄폐석의 흡착 평형농도 도달시간을 알아보기 위해 Pb(II), Cu(II), Cd(II)의 농도를 각각 약 20 mg/L로 하고 흡착제와 용액과의 비(waste/liquid)를 1 : 10으로 맞추어 석탄 폐석의 흡착 시간과 중금속 이온의 흡착능 사이의 관계를 검토 하였다.

<Figure 2>와 <Figure 3>은 굴진폐석과 선탄 폐석의 흡착시간에 따른 중금속 농도 변화를 나타낸 것으로, 반응 시간이 길어짐에 따라 굴진 및 선탄폐석 모두에서 중금속 농도는 감소하나 중금속의 종류에 따라 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. 반응시간 초기 2 시간 정도에서 급격한 흡착반응이 나타났으며, 굴진폐석은 대부분

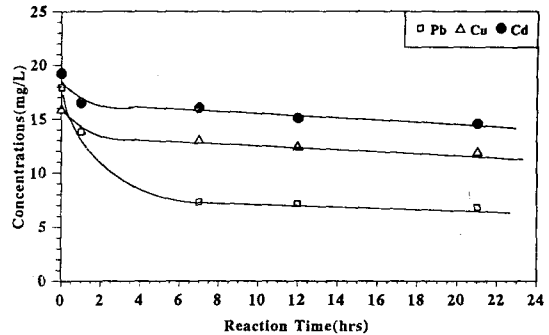


Fig 2. Variations of heavy metal concentrations with reaction time (Dub Waste)

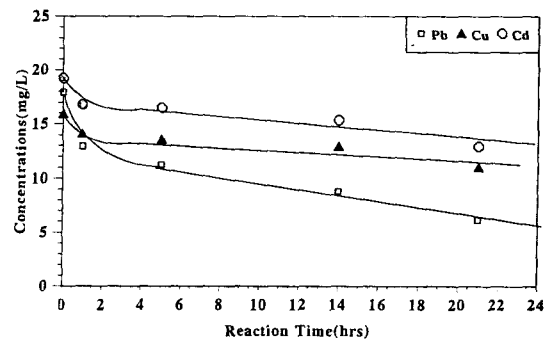


Fig 3. Variations of heavy metal concentrations with reaction time (Selected Waste)

12시간 이후 부터는 커 다란 차이를 보이지 않는 것으로 보아 12시간 내에 흡착 평형에 도달된 것으로 판단된다. 그러나 선탄폐석은 12시간 이후에도 감소 폭은 적지만 지속적인 흡착반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 반응시간 12시간을 기준으로 굴진폐석의 흡착율은 Pb(II)이 61.9%, Cu(II)가 24.5%, 그리고 Cd(II)이 24.1%로 각각 나타났으며, 선탄폐석은 Pb(II)이 50.9%, Cu(II)가 17.2%, 그리고 Cd(II)이 3.9%로 굴진폐석 보다 다소 낮게 나타났다. 그러나 선탄폐석의 경우는 12시간 이후 지속적인 흡착반응이 일어나고 있어 약 20 시간 이후에서는 흡착율이 더 높게 나타나게 된다.

따라서 흡착의 가능성은 선탄폐석이 더 높을

것으로 판단된다. 그리고 중금속별 흡착 경향은 굴진 및 선탄폐석 모두에서  $Pb(II) > Cu(II) > Cd(II)$ 의 순으로 나타났다.

### 3.1.2 흡착제량에 따른 경향

흡착반응에 있어 흡착제량의 결정은 경제적이고 효율적인 면에서 가장 중요한 인자라고 판단된다. 따라서 본 흡착제량의 변화는 반응시간에 따른 흡착경향에서 도출된 반응 시간인 12시간을 기준하여 용액 부피에 대한 폐석 투여량의 비(waste/liquid)를 각각 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 그리고 0.3으로 변화시켜 실험을 수행하였다. 흡착 중금속은  $Cu(II)$ 와  $Cd(II)$ 을 이용하였고 초기농도는 약 20 mg/L로 하였다.

<Figure 4>와 <Figure 5>는 흡착제 투여량에 따른 초기농도에 대한 유출수 농도 비를 나타낸 것으로, 흡착제량이 증가함에 따라 흡착 정도는 증가하였다. 그러나 굴진폐석의 경우는 투여량비가 약 0.1 부근에서 변곡점이 나타났으며, 그 이후 부터는 흡착율이 감소하였다. 또한 선탄폐석에서는 투여량비가 약 0.2 까지는 급격한 흡착율을 보였으나, 0.3에서는 다소 감소하는 것으로 나타났다. 석탄폐석의 투여량비 0.3을 기준으로 굴진폐석은  $Cu(II)$ 가 36%,  $Cd(II)$ 이 26%로 최고의 흡착율을 보였고, 선탄폐석은 투여량비 0.3에서  $Cu(II)$ 가 46%,  $Cd(II)$ 이 38%로 최고의 흡착율을 보였다. 투여량비에 따른 흡착경향에서도 반응시간에 따른 흡착경향에서와 마찬가지로 굴진폐석에 비해 선탄폐석의 중금속 흡착능이 더 우수한 것으로 나타났으며,  $Cu(II)$ 가  $Cd(II)$ 보다 흡착반응이 잘 일어남을 알 수 있다.

### 3.1.3 칼럼 실험

칼럼 실험은 석탄폐석중 선탄폐석을 이용하여

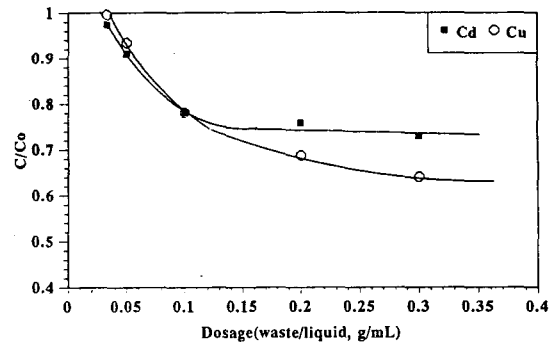


Fig 4. Variations of adsorption capacity with dosage (Dug Waste)

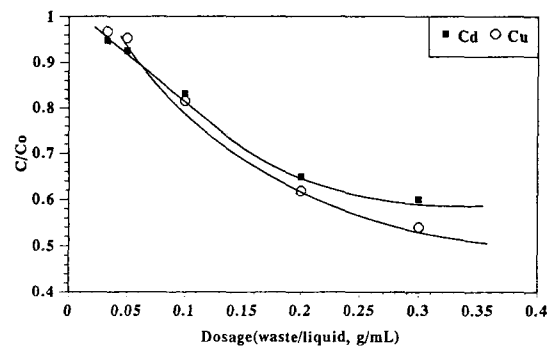


Fig 5. Variations of adsorption capacity with dosage (Selected Waste)

생물학적 유출수의 미처리 COD와 색도 제거에 대한 가능성을 파악하기 위하여 수행되었고, 또한 일반적으로 생물학적 유출수의 고도처리에 많이 이용되는 입상 활성탄과 병행하여 비교하였다. 생물학적 유출수는 돈사폐수의 처리수로서 충분한 체류시간을 가지는 호기성 생물막 공정의 유출수이다. 돈사폐수는 특성상 유입 COD의 약 10%정도가 생물학적 분해가 불가능한 NBDCOD(non-biodegradable COD)를 함유하고 있는 것으로 알려져 있고 최종적으로 humic acid 또는 헤모글로빈의 산화물로 추측되는 적갈색의 색도물질을 함유하게 된다<sup>9)</sup>. 따라서 본 실험에서는 이를 처리하기 위하여 column의 여과

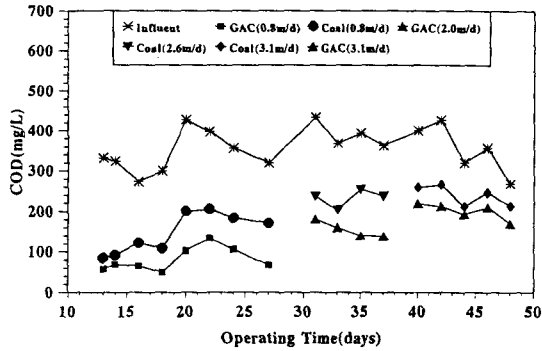


Fig 6. Variations of COD concentration with operating time(Bio - Eff)

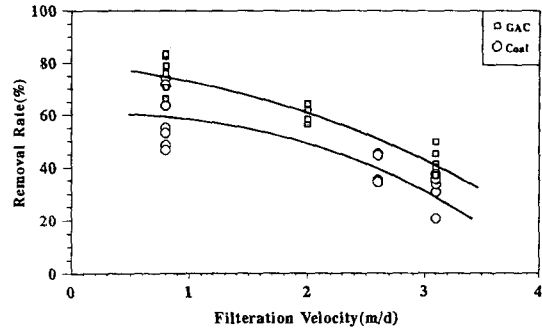


Fig 8. Variations of COD removal rate with filtration velocity(Bio - Eff)

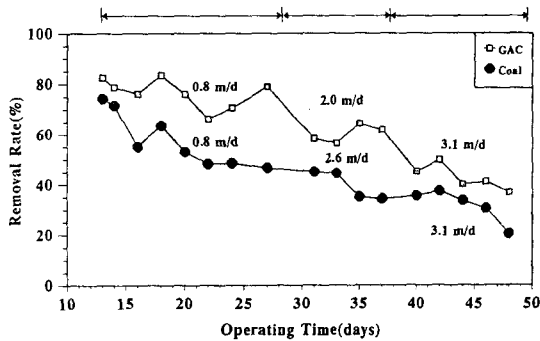


Fig 7. Variations of COD removal rate with operating time(Bio - Eff)

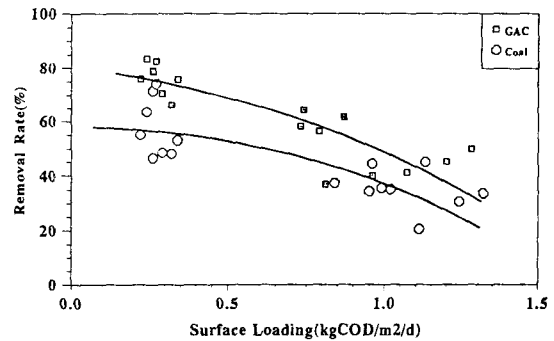


Fig 9. Variations of COD removal rate with surface loading(Bio - Eff)

속도를 0.8, 2.0, 2.6, 그리고 3.1 m/d로 변화시켜 실험을 수행하였다.

<Figure 6>과 <Figure 7>은 운전시간에 따른 COD의 농도 및 제거율 변화로서 제거 경향은 입상활성탄과 비슷하게 나타났으나, 제거율에 있어서는 입상활성탄이 더 우수한 것으로 나타났다. 약 50일의 운전기간 동안 column의 막힘현상은 일어나지 않았으며, 유입수의 농도가 불규칙함에도 불구하고 유출수는 비교적 안정한 경향을 보여 주고 있다.

<Figure 8>과 <Figure 9>는 여과속도 및 유입 COD의 표면적 부하에 따른 제거율을 나타낸 것

으로, 여과속도 0.8 m/d에서 COD 제거율은 활성탄이 65 ~ 85%, 선탄폐석은 45 ~ 75%의 범위를 나타내었고, 여과속도 2.0 m/d 이상에서는 활성탄과 선탄폐석 모두 에서 낮은 COD 제거율을 보였다. 유입 COD의 표면적 부하에 따른 COD 제거에 있어서도 여과속도와 유사한 경향을 보였고, 표면적 부하 0.5 kgCOD/m<sup>2</sup>/d 이하에서는 약 50% 이상의 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 연속 흡착반응을 위한 반응조 설계에 있어 여과속도 및 표면적 부하에 따라 많은 차이가 있음을 알 수 있다. Column 실험을 통한 석탄폐석의 COD제거 가능성은 비록 활성탄 보

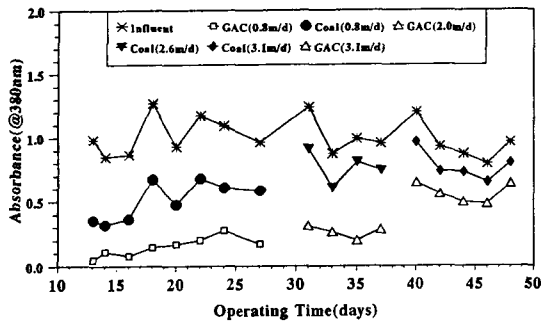


Fig 10. Variations of absorbance with operating time(Bio - Eff.)

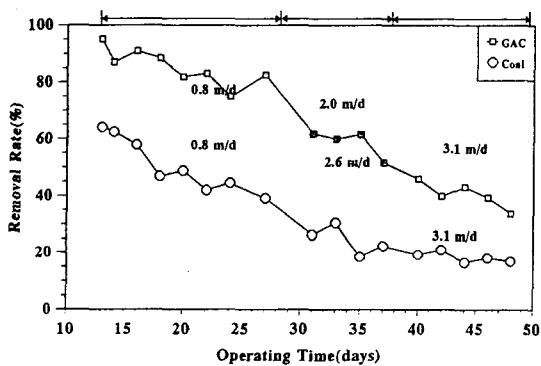


Fig 11. Variations of color removal rate with operating time(Bio - Eff.)

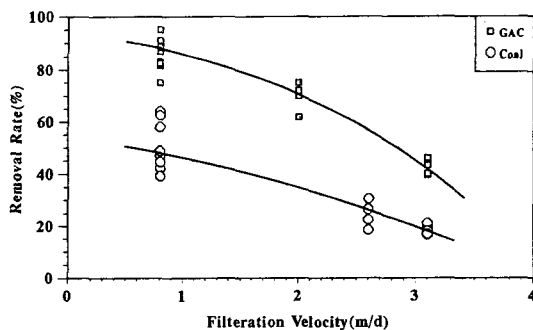


Fig 12. Variations of color removal rate with filtration velocity(Bio - Eff.)

다는 효율면에 있어 약간의 차이는 있으나, 가능성면에서는 매우 우수함을 입증할 수 있었다.

<Figure 10>과 <Figure 11>은 운전시간에 따른 선탄폐석과 입상활성탄 column에서의 색도 제거 실험 결과로서, COD실험에서와 같은 경향을 나타내었다. 그러나, <Figure 12>의 여과속도에 따른 제거율에서는 입상활성탄에 비해 선탄폐석의 제거율이 매우 낮음을 알 수 있고 여과속도에 따라 많은 차이를 보여 주고 있다. 그러나 여과속도 0.8 m/d 이하 에서 선탄폐석은 약 40%이상의 색도 제거율을 보여주었다. 최근 국내에는 난분해성 COD(NBDCOD) 및 색도등을 제거하기 위하여 Fenton산화, O<sub>3</sub> 산화, 그리고 UV등의 고도처리 공정들이 많이 연구되고 있으며, 실용화를 위한 계획도 많이 이루어지고 있다. 그러나 이들 공정들은 경제적 부담과 고도의 처리기술을 필요하는 단점을 지니고 있다. 이러한 현실을 감안하여 볼때, 석탄폐석의 흡착능의 이용 가능성은 폐기물의 자원화와 기술적인 면에 있어 중요한 의미를 지니고 있다고 판단된다.

## 3.2 탄화에 의한 흡착능 개선

### 3.2.1 흡착 시간에 따른 경향

석탄 흡착제의 열처리 온도와 시간 및 반응시간이 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Cu(II) 농도 20 mg/L을 500℃에서 2시간, 6시간, 12시간, 600℃에서 6시간으로 열처리 한 각각의 석탄 흡착제와의 반응실험을 수행하였다.

<Figure 13>은 굴진 폐석에서의 열처리 온도 및 반응시간에 따른 Cu의 농도 변화를 나타낸 것으로 500℃에서 6시간 열처리한 경우 가장 좋은 흡착율을 보여 주었다. 또, 반응 초기 1시간 동안 급격한 흡착율의 증가를 보이고, 이후에는 거의 흡착능의 변화가 없는 것으로 보아 반응



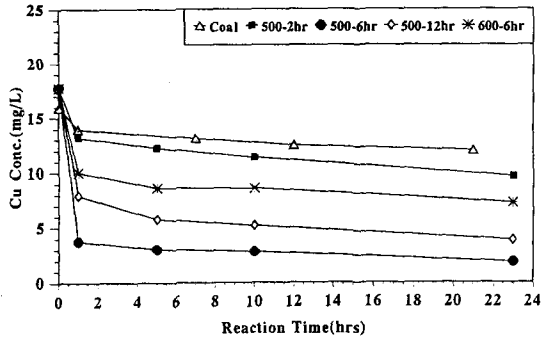


Fig 13. Variations of Cu(II) concentrations with reaction time(Dug waste treated with heat)

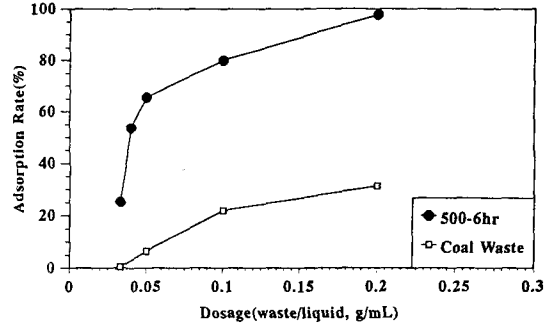


Fig 15. Variations of Cu(II) adsorption rate with dosage (500°C - 6hr, Dug waste)

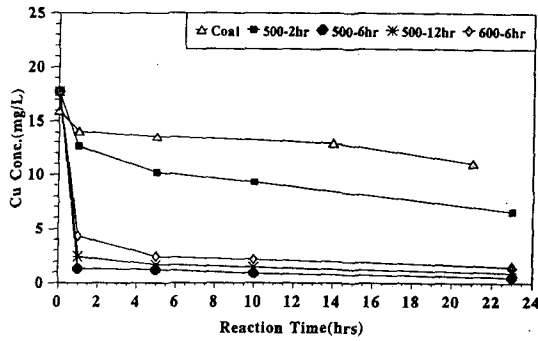


Fig 14. Variations of Cu(II) concentrations with reaction time(Selected waste treated with heat)

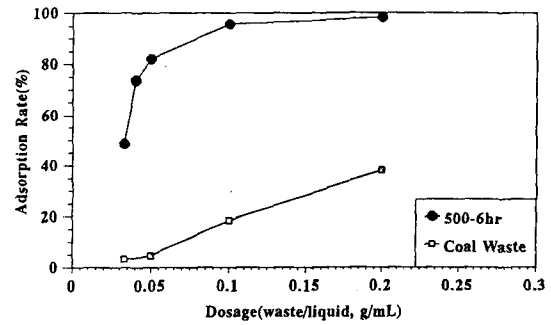


Fig 16. Variations of Cu(II) adsorption rate with dosage (500°C - 6hr, Selected waste)

1시간 이내에 흡착평형에 도달한 것으로 보인다.

<Figure 14>에서 보는 바와 같이 선탄폐석의 경우도 500°C에서 6시간 열처리한 것이 가장 좋은 흡착율을 나타내었으며, 반응 1시간 이내에 흡착평형에 도달하였다.

### 3.2.2 흡착제량에 따른 경향

흡착제량에 따른 흡착 경향을 알아 보기 위해 열처리 최적 조건인 500°C에서 6시간 열처리 한 석탄 흡착제를 Cu(II)와 Cd(II)이 각각 20 mg/L의 농도가 함유된 혼합 용액과 Dsage(waste/

liquid, g/ml)를 0.03, 0.05, 0.1, 0.2로 변화하여 반응실험을 수행하였다.

<Figure 15>는 열처리(500°C - 6hr) 굴진 폐석과 처리하지 않은 굴진 폐석의 주입량에 따른 Cu(II)의 흡착률 변화를 비교한 것으로, 열처리 굴진 폐석의 경우 최고 70%까지의 흡착률 증가를 보여 높은 처리 효율을 보여 주고 있으며, Dosage 0.2 에서 가장 좋은 흡착율을 나타내 흡착제 주입량이 증가함에 따라 흡착율이 증가함을 알 수 있다. 선탄 폐석의 경우는 <Figure 16>에 나타난 바와 같이 굴진폐석과 유사한 경향을 보여 주고 있다.

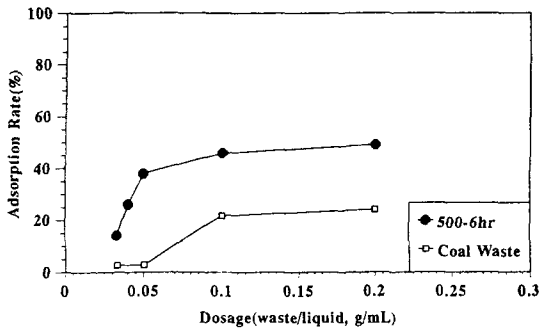


Fig 17. Variations of Cd(II) adsorption rate with dosage (500°C - 6hr, Dug waste)

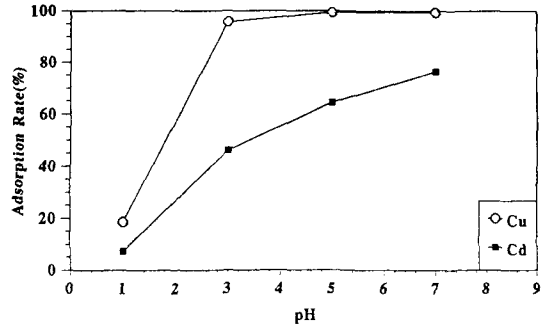


Fig 19. Variations of heavy metal adsorption rate with initial pH(500°C - 6hr, Dug waste)

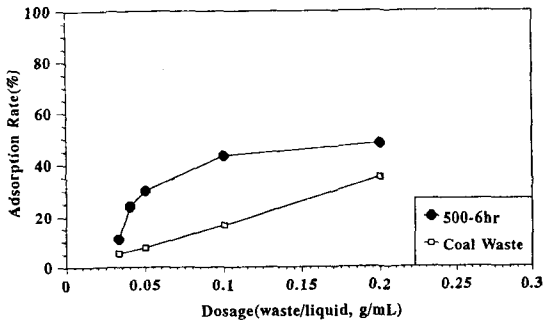


Fig 18. Variations of Cd(II) adsorption rate with dosage (500°C - 6hr, Selected waste)

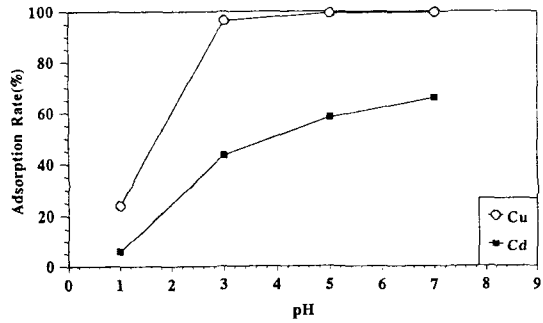


Fig 20. Variations of heavy metal adsorption rate with initial pH(500°C - 6hr, Selected waste)

<Figure 17>과 <Figure 18>은 열처리(500°C-6hr)폐석과 처리하지 않은 폐석의 주입량에 따른 Cd(II)의 흡착율 변화를 비교한 것으로, 역시 Dosage가 클 수록 좋은 흡착율을 보여 주었다. 그러나 Cd(II)의 경우 열처리한 것이 처리하지 않은 것 보다 흡착율의 증가는 있으나 Cu(II)의 경우와 같이 높은 흡착능 향상을 나타내지는 않는다. 선탄 폐석에서도 역시 Cu(II)에 비해 Cd(II)의 흡착율이 작게 나타났다. 이는 혼합 이온의 경우 이온간의 상호 작용이 이루어지는데, 이 상호 작용에 의한 경쟁적 흡착으로 Cu(II)에 비해 Cd(II)의 흡착율이 상대적으로 작아진 것이

거나 흡착제 구성 물질에 의한 이온의 선택성 결과로 해석 될 수 있다.

### 3.2.3 반응 pH에 따른 경향

흡착 반응에 있어 pH의 변화에 따라 표면 관능기의 흡착 관여도가 변화하여 흡착능이 변화하므로 pH는 매우 중요한 영향 인자이다. Cu(II)와 Cd(II) 등의 중금속 이온은 알칼리성 영역에서는 수산화물을 형성하기 때문에 중금속 이온 용액 pH 변화에 따른 흡착 능 변화는 pH 1, 3, 5, 7 범위에서 관찰하였다.

<Figure 19>와 <Figure 20>에 나타난 바와 같이 굴진 폐석의 경우 Cu(II)는 pH 1의 강산성 영역에서는 20% 이하의 낮은 흡착율을 보이고, pH 3 이상의 약산성 영역에서는 95% 이상의 높은 흡착율을 보이고 있다. Cd(II)의 경우도 pH 1에서는 5%이하로 낮은 흡착율을 보이지만 pH 3 이상에서는 최고 75%까지 흡착능이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향

은 선탄폐석의 경우도 동일하며, 일반 흡착제와 마찬가지로 석탄 흡착제의 경우에도 약산성과 중성 범위에서는 중금속 흡착량이 많고 강산성 범위에서는 흡착량이 낮은 경향을 따르는 것이다. 이는 낮은 pH에서는 중금속 용액 중에 H<sup>+</sup>의 농도가 높기 때문에 중금속 이온 흡착반응이 경쟁적으로 일어나기 어렵고 높은 pH 상태에서는 H<sup>+</sup>의 농도가 감소하여 중금속 이온 흡착이 증가되어지는 것으로 생각된다. 이상의 열처리 폐석을 이용한 회분식 실험 결과, 열처리 전의 흡착 정도 보다 열처리 후 흡착능이 크게 향상된 것으로 나타났으며, 본 실험 조건에서 최적 열처리 조건은 500℃에서 6시간 처리한 것이 중금속 흡착에 있어 가장 우수한 것으로 나타났다.

또한 전자현미경으로 열처리 전과 열처리 후의 폐석의 표면을 관찰한 결과 <Figure 21>에 제시된 바와 같다. 열처리 전인 <A-1>의 표면은 거의 공극이 존재하지 않는 매끈한 표면으로 나타



Fig 21. Photographs of coal waste using SEM

난 반면, 열처리 후인 <A-2>에서 <A-4>에서는 매우 거칠고 다공성임을 알 수 있다. 그리고 600℃에서 6시간 열처리된 폐석은 1,500배로 촬영한 것으로 500℃에서 6시간 열처리한 5,000배의 폐석보다 공극이 크게 나타나, 상대적으로 흡착이 가능한 표면적이 적어 흡착능에 있어 500℃에서

6시간 열처리 한 것이 더 우수하게 나타난 것으로 판단된다. 이러한 결과를 종합하여 500℃에서 6시간 열처리 한 폐석을 이용하여 컬럼실험에 임하였으며, 대상 폐수는 Cd(II)이 포함된 중금속폐수, 생물학적 처리 유출수 그리고 매립장 침출수를 적용하였다. 다음 Table 3에는 열처리한

Table 3. Operational conditions and results of column experiment with coal waste treated heat.

Filtration Velocity (m/d)	Conc. and Removal Rate	Heavy Metal Solution	Biological Effluent		Landfill Leachate	
		Cd(II)	COD	Color (@380nm)	COD	Color (@380nm)
Influent(mg/L)		20.0	128	0.705	691	1.580
1.0	Effluent (mg/L)	1.8	25	0.019	28	0.102
	Removal Rate(%)	91.0	80.5	97.3	95.9	93.5
2.0	Effluent (mg/L)	4.8	50.3	0.025	203.2	0.838
	Removal Rate(%)	76.0	60.7	96.5	70.6	47.0
3.0	Effluent (mg/L)	10.5	94.4	0.240	412.5	1.370
	Removal Rate(%)	47.5	26.3	66.0	40.3	13.3

폐석의 컬럼실험 운전 조건 및 결과를 요약하였다. 여과속도 및 항목에 따라 흡착정도가 차이를 보여주고 있으나, 열처리 전 보다 많은 향상을 보이고 있다. 특히 생물학적 처리 유출수에 함유된 색도는 여과속도 2 m/d 이상에서도 90% 이상의 높은 제거율을 보이고 있어 흡착제 개발의 가능성을 보여주고 있다. 또한 중금속 및 난분해성 COD 등의 제거도 낮은 여과 속도에서는 잘 이루어지고 있으나 여과속도에 따라 급격히 악화되는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 수행된 열처리와 더불어 활성화공정을 적용할 경우 활성탄의 대체 흡착제로서의 기능을 할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

폐기물의 형태로 현재 산과 계곡에 투기되어 있는 석탄폐석을 이용하여 중금속 흡착과 난분해성 COD 및 색도제거 가능성을 검토하고, 간단한 열처리를 통한 흡착능 개발 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 천연상태의 석탄폐석은 약 20~30%의 중금속 흡착능을 지니고 있는 것으로 나타났으며, 탄화 공정인 간단한 열처리만으로도 약 2 ~ 5배의 흡착능 향상이 이루어졌다.
- 2) 석탄폐석의 열처리 조건 변화에 따른 중금속 흡착능을 비교한 결과, 500℃ 에서 6시간 반응시킨 것이 가장 우수하였다.
- 3) 컬럼실험에 있어 기존의 입상활성탄 보다 처리효율이 저조하나 석탄폐석은 무가공 상태로도 약 20 ~ 60%의 COD 및 색도를 제거할 수 있었다.
- 4) 500℃에서 6시간 열처리된 폐석의 컬럼실험에서 생물학적 유출수의 색도 제거에 우수함을 알 수 있었으며, 중금속 및 COD제거에 있어서는 여과 속도에 따라 많은 차이를 보였다.

#### 감사의 글

“본 연구는 강원대학교 석재복합신소재 연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었음에 감사드립니다.”

#### 참 고 문 헌

1. Chaney R. L. and Hundemann P. T., Use of Peat Moss Columns to remove Cadmium from Wastewaters. *W.P.C.F.*, Vol. 51, pp. 17~21, (1979).
2. Asit K. Sen and Arnab K. De, Adsorption of Mercury(II) by Coal Fly Ash, *Wat. Res.*, Vol. 21, No. 8, pp. 885~888, (1987).
3. McKay G., et al., Desorption and Regeneration of Dye Colours from Low Cost Materials, *Wat. Res.(G.B.)*, Vol. 21, pp. 375, (1987).
4. 김창완, 왕겨를 이용한 중금속 흡착, *한양대학교, 석사논문*, (1986).
5. 김광수, 왕겨활성탄 제조에 관한 실험적 연구, *대한환경공학회지*, 제 18 권, 제 11 호, pp. 1313~1320, (1996).
6. 김미경, 석탄흡착제에 의한 중금속 이온의 흡착특성, *관동대학교, 석사논문*, (1995).
7. 임재명, 조용진, 한동준, 금속광산 광재의 물성 및 침출특성, *한국폐기물학회지*, 제 12 권, 제 5 호, pp. 534~543, (1995).
8. 한동준, 영양염류제거를 위한 반응특성 및 UBF와 Anoxic-Oxic공정이 연계된 생물막 공정 개발, *강원대학교, 박사학위논문*, (1996).
9. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th. Ed., American Public Health Asso., (1995).
10. 임병호, 김영수, 토질시험법, *형설출판사*, (1989).