

## 산업부산물( 제강 Sludge, 제강 Slag )을 이용한 시안 흡착 제거

이정원\* · 현재혁\*\* · 조재범\*\*

\* 한국 원자력 연구소 \*\* 충남대학교 환경공학과

### Removal of Aqueous Cyanide through the Utilization of Industrial By-products

Jung-Won Lee\* · Jae-Hyuk Hyun\*\* · Jae-Bum Cho\*\*

\* *Korea Atomic Energy Research Institute*

\*\* *Department of Environ. Eng., Chungnam National University*

## ABSTRACT

Sorption of the aqueous cyanide onto steel mill sludge and steel mill slag, both of which are the by-products from the converter furnace, was studied.

In the study, the influence of temperature, activation energy, concentration and pH on sorption of cyanide was investigated. Three different temperature( 25 °C, 37 °C, 50 °C ) was chosen to represent that of landfill leachate. Initial concentration was 1 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l, and 20 mg/l. In addition, pH was set to three different level, that is, 3, 7, and 11 respectively.

As the result of batch mode experiment for cyanide adsorption, the removal rate was found to be proportional to the initial concentration of cyanide. The order of removal rate was 20 mg/l > 10 mg/l > 5 mg/l > 1 mg/l. Similarly the influence of pH was proportional because of the change in solubility of cyanide. The order of removal rate was pH 11 > pH 7 > pH 3.

As the temperature increased, so did the removal rate. The reaction was endothermic and the value of activation energy(  $E_a$  ) was 127.93 J/mole and 59.44 J/mole respectively at

1 mg/l and 20 mg/l of initial concentration. From the experiment, it can be postulated that the capability of steel mill by-products to attenuate aqueous cyanide is enough to be used as substitute for clay liner of landfill site in the aspect of pollutant removal.

**Key words** : Cyanide, Steel Mill Sludge and Slag, Activation energy(  $E_a$  )

## 요 약 문

수질 오염중 많은 비중을 차지하는 시안은 독성을 띠는 특정 수질 유해 화합물이다. 이를 함유한 산업폐수가 지표수 및 지하수에 유입되면 동식물 및 수생태계에 커다란 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 제강 공정에서 다량 배출되는 산업 부산물인 제강슬러지와 제강슬래그를 이용하여 수중의 시안에 대한 흡착 제거 실험을 행하였으며 농도, pH, 온도 등의 영향 변수에 대하여 처리 효율과의 상관관계 및 흡착 평형, 가수분해식 등을 통하여 활성화 에너지(  $E_a$  )를 산출하였다.

결과를 살펴 보면, 초기 농도가 1 mg/l 에서 5 mg/l , 10 mg/l , 20 mg/l 로 증가함에 따라, 흡착제거율이 증가함을 알 수 있고, 또한 pH가 높아짐에 따라, 온도가 증가함에 따라 흡착제거율이 증가함을 알 수 있다. 농도 변화시 흡착제거율 순서는 20 mg/l > 10 mg/l > 5 mg/l > 1 mg/l 이고, pH 변화시 흡착제거율 순서는 pH 11 > pH 7 > pH 3, 온도 변화시 흡착 제거는 흡열반응을 나타내므로 흡착제거율 순서는 50 °C > 37 °C > 25 °C로 나타났다. 활성화 에너지(  $E_a$  )는 1 mg/l 와 20 mg/l 에서 각각 127.93 J/mol, 59.44 J/mol로 나타나 저농도에서 온도의 변화가 흡착에 매우 민감하게 작용함을 알 수 있다. 위의 실험 결과를 바탕으로 산업 부산물을 이용한 오염물 제거 관점에서 제강슬래그와 제강슬러지는 차수 및 복토재로서의 적용 가능성이 높음을 알 수 있다.

**주제어** : 시안, 제강슬래그, 제강슬러지, 활성화 에너지(  $E_a$  )

## I. 서 론

시안 화합물은 맹독성 물질의 하나로 특정 수질 유해 물질로서 화학공업 시설, 금속공업 시설, 사진제판 시설, 피혁공업, 필름현상 시설, 제약 회사, 합섬회사, 플라스틱 공장에서 다량 배출되고 있으며<sup>1)</sup>, 이를 함유한 산업 폐수가 지하수원이나 수계에 유입되면 강한 독성에 의해 수생태계 및 동식물에게 치명적인 해가 되므로 이를 제거하는 것은 필수적이라 할 수 있다. 음용수 수질 기준에 대한 규제치가 불검출로 엄격하게 설정된 것을

보더라도 이러한 시안 화합물의 제거야말로 환경 오염 방지의 주요 과제라 할 수 있다. 시안 화합물의 처리 방법은 일반적으로 알칼리성 상태에서 염소차아염소산 나트륨 등의 산화제로 산화시켜서 분해하는 방법이 주로 사용되고 있다<sup>2)</sup>.

한편, 시안 농도 50 mg/l 이상의 폐수일 경우, 회색하여 농도를 낮추는 방법은 경제적으로 비효율적 이므로 오존 산화법, 전해 산화법 등을 이용하여 전처리한 다음 염소 산화시켜 분해 처리한다. 그 외의 방법으로는 과산화수소를 이용한 산화법, 습식가열 분해법, 증발고온 연소법, 난용성 착화물

침전법, 흡착법, 폭기법 등이 있다. 시안 화합물 처리시 문제점은 철, 니켈 금속과 착이온을 형성하는 것과 분해 시간이 길고 반응시 염소, 염화 수소, 염소산 시안 등의 유독성 가스가 발생하는 것이다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 Chin 등은 시안화 나트륨용액을 농축한 다음 전해 산화법을 이용하여 5분 정도의 반응 시간으로 처리하였다<sup>3)</sup>.

본 연구에서는 제강 공정에서 다량 배출되는 산업 부산물 제강슬러지와 제강슬래그를 이용하여 침출수내의 시안을 포함한 오염물질을 흡착 제거하는데 초점을 맞추어 시안 용액의 농도, pH, 온도 변화에 따른 처리 효율과의 상관성을 밝히고, 또한, 흡착 평형과 가수분해식 등을 통하여 활성화 에너지(  $E_a$  )를 밝혀 산업 부산물의 재활용률을 높이고자 한다.

## II. 실험

### II-1. 실험 재료

본 실험에 사용한 흡착제는 ( 주 )포항제철에서 산업 부산물로 발생하는 제강슬래그와 제강슬러지로 # 200 번 체( 직경 74 $\mu$ m )보다 작은 분말시료를 사용하였다. 제강슬러지와 제강슬래그의 물리적 특성은 Table 1 과 같다. 체로 친 제강슬래그와 제강슬러지는 밀폐된 테시케이터에 보관하여 사용하였다.

Table 1 에 나타난 바와 같이 Laser Size Analyzer로 제강슬러지와 제강슬래그의 입자 크기를 조사한 결과, 제강슬래그의 # 200 번 체 통과

시료에 대한 입도 분포는 입경 22.18  $\mu$ m, 중앙값 17.68  $\mu$ m 로 나타났고, 제강슬러지의 # 200 번 체 통과 시료에 대한 입도 분포는 입경 17.53  $\mu$ m, 중앙값 13.02  $\mu$ m 로 나타나 제강슬러지가 제강슬래그보다 입경이 큼을 알 수 있다. 또한 체분석 결과 나타난 균등 계수 및 곡률 계수 그리고 # 200 번 체 통과율은 Table 2 에 요약하였다. 균등계수는

$$C_u = D_{60}/D_{10}$$

여기서,  $D_{10}$  : 시료 10 % ( 중량비 )를 통과시킨 체 크기

$D_{60}$  : 시료 60 % ( 중량비 )를 통과시킨 체 크기

로 표현할 수 있으며 균등계수와 곡률계수가 클 수록 시료가 입자별로 고르게 분포하며 시료의 공극률이 작아지고 여과저항이 증대된다. 곡률계수  $C_c$  는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_c = D_{30}^2 / ( D_{60} \times D_{10} )$$

여기서,  $D_{30}$  : 시료 30 % ( 중량비 )를 통과시킨 체 크기

제강슬래그의 산화철 함유량은 25~40 % 정도이고, 제강슬러지의 경우 최고 75 % 까지 철산화물로 구성되며 제강슬래그의 화학적 특성은 Table 3 과 같다. Table 3 및 Fig. 1 그리고 Fig. 2 에 나타난 바와 같이 제강슬러지와 제강슬래그의 형태를 XRD( X-ray Diffraction ) 분석을 통해 살펴본 결과, 제강슬래그의 경우 26.6°의 회절각에서

Table 1. Physical Characteristics of Steel Mill By-products

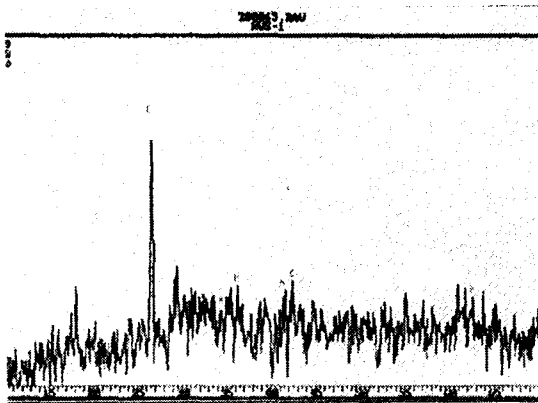
흡착제	직경( $\mu$ m )	중앙값( $\mu$ m )	비중	구성 광물
제강슬러지	17.53	13.02	3.66	—
제강슬래그	22.18	17.68	4.45	SiO <sub>2</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Table 2. Particle Size Distribution of Steel Mill Slag and Sludge**

특성 시료	# 200 체 통과량 (%)	D <sub>10</sub> (mm)	D <sub>60</sub> (mm)	C <sub>u</sub> (균등계수)	C <sub>c</sub> (곡률계수)
제강슬래그	3.93	0.13	0.62	4.77	0.97
제강슬러지	4.10	0.16	0.55	3.44	0.96

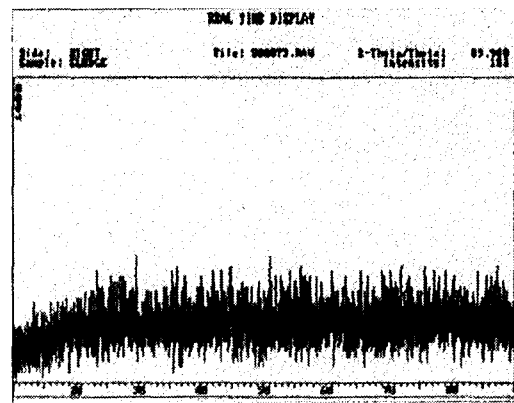
**Table 3. Chemical Constituents of Steel Mill Slag**

Constit.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	S
Content (%)	38.8	36.4	14.8	0.67	6.23	0.25	0.48	0.62	0.62	0.18

**Fig. 1. XRD Analysis of Steel Slag ( × 1500 )**

SiO<sub>2</sub> 의 높은 피크가 형성되고 36.10°, 40.8°, 52.6°, 62.5°에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 34.3°, 42.5°, 56.9°, 62.5°에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 피크를 이루어 이 세 가지 광물이 주요 성분임을 알 수 있다. 제강슬러지의 경우, 배경 물질의 함유도가 높고 해당 회절각에서 피크가 높게 나타나지 않으므로 앞서 세 가지 광물이 비정질( Amorphous )형태로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 SEM 분석 ( Scanning Electron Microscopy )을 통하여 제강슬러지와 제강슬래그의 미시적 공극구조를 본 결과 입자의 조밀도와 입자의 크기는 제강슬래그가

**Fig. 2. XRD Analysis of Steel Sludge ( × 1500 )**

크고 또한 입자 사이의 공극도 제강슬래그가 비교적 큰 것으로 나타났다.

## II-2. 실험 장치 및 기기

실험 장치는 300 ml 의 erlenmeyer flask 를 사용하여 200 ml 의 용액에 흡착제 2 g 의 비율로 항온진탕조에서 120 rpm 으로 교반 · 반응토록 하였다. 그리고 흡착 평형 도달 후 용액중의 시안 농도를 측정하기 위해 Simadzu 2100 U.V를 사용하였으며, 각 용액의 pH 는 DMP 400 Digital pH/ion Control Meter를 사용하여 조정하였다.

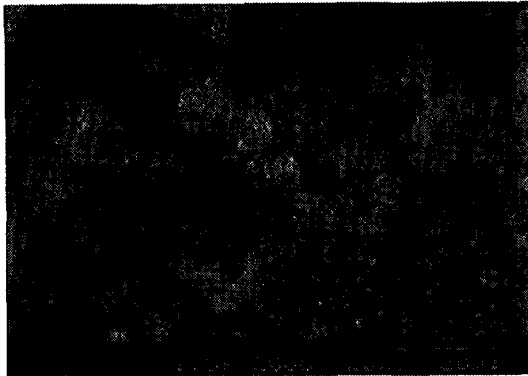


Fig. 3. SEM Analysis of Steel Mill Slag

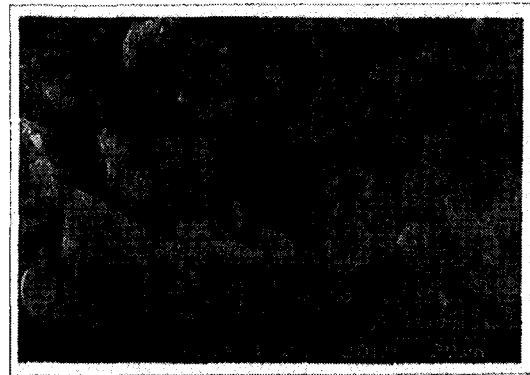


Fig. 4. SEM Analysis of Steel Mill Sludge

II-3. 실험 방법

시판 중인 시안 stock solution( Junsei Chemical Co., Ltd. ) 1000 mg/l 를 제조 후 1 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l 의 standard solution 을 각각 희석·제조하여 실험 하였으며 모든 희석수는 증류수를 탈이온화 시킨

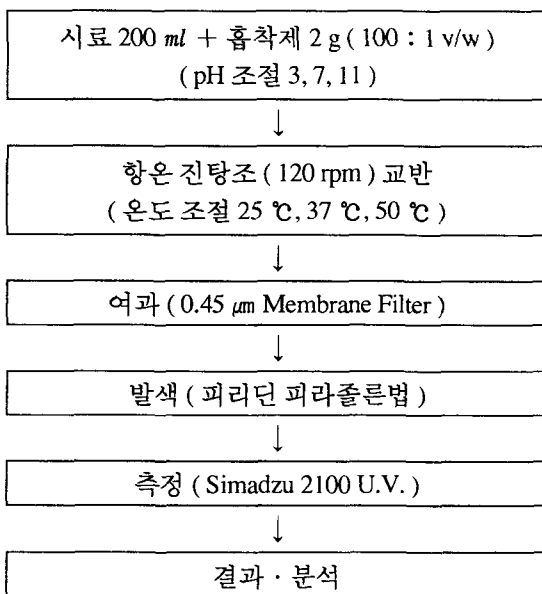


Fig. 5. Experimental Procedure for Cyanide Removal

초순수를 사용하였다. 시안 분석은 평형 도달 시간 후 용액 중에 남아있는 시안 농도를 Standard Methods<sup>4)</sup> 의 피리딘 피라졸론법으로 측정하였다.

Fig. 5 에 나타난 바와 같이 흡착 실험은 먼저 평형 도달 시간을 알기 위해 300 ml erlenmeyer flask 에 용액 200 ml [ 시안 10mg/l ], 흡착제 2 g ( 100 : 1 v/w ) 의 비율로 넣고 항온진탕조에서 120 rpm 으로 교반한 후 시료를 채취, 멤브린 필터( 0.45 μm )를 이용, 진공 여과시켜 고액 분리 후 시안 농도를 측정하였다. 그리고 항온 진탕기 온도는 25 °C, 37 °C, 50 °C, pH 는 3, 7, 11 로 조건을 달리하여 회분식 실험을 행하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

흡착능 평가를 위한 예비 실험으로 평형 도달 시간의 결정은 시안 10 mg/l, pH 11 에서 행하였고 Fig. 6 에 나타난 바와 같이 제강슬러지와 제강 슬래그 모두 초기 36 시간 동안 약 50 % 의 제거율을 보이며 40 시간 이후에는 시간에 따른 농도 변화가 거의 없어 비교적 짧은 시간에 평형에 도달함을 알 수 있다.

일반적으로 반응물의 농도는 반응 속도에 영향을 미치므로 반응물의 농도가 분해 속도에 미치는

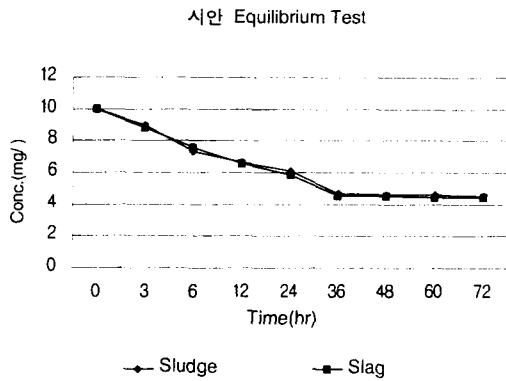


Fig. 6. Time to Reach an Adsorption Equilibrium

영향을 조사하기 위해 시안의 농도를 1 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l 로 변화시키면서 흡착제거율을 조사하였다. Table 4 에 나타난 바와 같이 흡착제로 제강 슬러지를 사용한 경우, 50 ℃, pH 3 에서의 흡착제거율은 초기농도가 1 mg/l 에서 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l 로 증가함에 따라 각각 31.0 %, 33.8 %, 48.4 %, 49.4 % 로 증가경향을 나타내었고, 제강슬래그의 경우도 각각 36.0 %, 38.4 %, 51.0 %, 50.1 % 로 증가경향을 나타내었다. 또한, pH 7 에서 제강슬러지의 경우, pH 3 에서와 마찬가지로 초기 농도가 증가함에 따라 흡착제거율이 증가경향을 나타내었다. 제강슬러지의 경우 초기농도가 1 mg/l 에서 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l 로 증가함에 따라 흡착제거율은 각각 49.0 %, 52.8 %, 46.7 %, 50.8 %로 비슷한 경향을 나타내었고 제강슬래그의 경우, 52.0 %, 55.2 %, 48.6 %, 55.9 % 로 비슷하거나 다소 증가경향을 나타내었다. pH 11 에서도 pH 3, pH 7 과 마찬가지로 제강슬러지의 경우, 흡착제거율이 51.0 %, 56.0 %, 53.9 %, 52.9 % 로 나타나 비슷하거나 다소 증가경향을 나타냈으며 제강슬래그의 경우는 55.0 %, 59.0 %, 55.0 %, 53.7 %로 비슷한 경향을 나타내었다.

이것은 Giles의 등온흡착식 4 가지 type S, L,

H, C 중 C-type 형태의 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

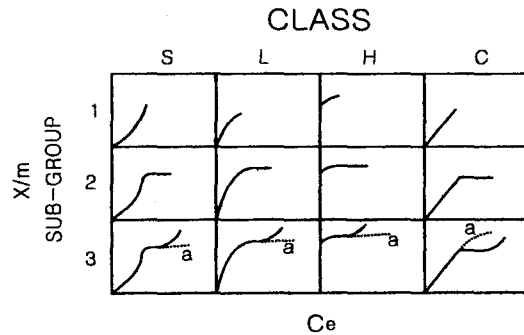


Fig. 7. Giles 4 type Adsorption Pattern.

C-type 등온선은 용매속보다 쉽게 고체속으로 침투되는 용질의 경우에 나타난다. 가능한 흡착 위치는 두 개의 섞이지 않는 용매사이에서 포화될 때까지 용질의 농도에 관계없이 일정하다. C-type 의 등온선을 만족하는 조건은 ( 1 ) 흡착제에 기공이 발달되어 있어야 하고 ( 2 ) 상대적으로 순수해야하며 ( 3 ) 용질이 용매 보다 흡착제에 대해 더 큰 친화력이 있는 소수성이어야 한다. 이런 등온흡착선은 흡착이 일어나는 농도 범위가 아주 작을 때 일어난다<sup>5)</sup>.

온도가 37 ℃ 로 감소된 경우, pH 3 에서 제강 슬러지의 흡착제거율은 초기농도가 증가함에 따라 29.0 %, 32.8 %, 43.0 %, 44.1 %로 증가경향을 나타내었고 제강슬래그도 29.0 %, 33.6 %, 45.1 %, 46.4 % 로 증가경향을 나타내었다. pH 7 과 pH 11 에서도 pH 3 에서의 경우와 비슷한 경향을 나타내었다. pH 7 인 경우, 제강슬러지는 50.0 %, 33.8 %, 45.5 %, 47.1 %, 제강슬래그는 46.0 %, 37.6 %, 46.5 %, 48.9 % 로 제강 슬러지의 흡착제거율이 제강슬래그 보다 다소 높거나 비슷한 경향을 나타내었다. pH 11 인 경우, 제강 슬러지의 흡착제거율은 초기농도가 증가함에 따라 각각 35.0 %, 44.4 %, 57.4 %, 53.9 %, 제강

**Table 4. Adsorption Removal Rate for Cyanide**

	흡착제	제강슬러지									제강슬래그								
	온도	25 ℃			37 ℃			50 ℃			25 ℃			37 ℃			50 ℃		
	pH	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11
농도 (mg/l)	1	28.0	30.0	34.0	29.0	50.0	35.0	31.0	49.0	51.0	28.0	31.0	36.0	29.0	46.0	48.9	36.0	52.0	55.0
	5	28.4	30.6	34.8	32.8	33.8	44.4	33.8	52.8	56.0	30.6	32.0	36.8	33.6	37.6	35.0	38.4	55.2	59.0
	10	34.5	42.8	44.1	43.0	45.5	57.4	48.4	46.7	53.9	40.2	44.8	46.7	45.1	46.5	44.8	51.0	48.6	55.0
	20	38.1	40.2	43.2	44.1	47.1	53.9	49.4	50.8	52.9	39.7	41.6	45.2	46.4	48.9	59.3	50.1	55.9	53.7

슬래그는 48.9 %, 35.0 %, 44.8 %, 59.3 % 로 제강슬러지의 흡착제거율이 제강슬래그의 흡착 제거율 보다 다소 높거나 비슷한 경향을 나타내었다.

한편, 25 ℃인 경우, pH 3 에서 제강슬러지는 초기농도가 증가함에 따라 낮게는 28.0 % 에서 38.1 %로 증가경향을 나타내었고 제강슬래그도 낮게는 28.0 % 에서 40.2 % 로 증가경향을 나타내었다. pH 7에서도 초기 농도가 증가함에 따라 제강슬러지의 경우, 낮게는 30.0 %에서 42.8 %로 증가경향을 나타내었고 제강슬래그의 경우도 31.0 % 에서 44.8 % 로 증가 경향을 나타내었다. 25 ℃ 에서의 pH 변화 시에도 37 ℃ 와 50 ℃ 에서와 마찬가지로 등은 흡착 경향은 C-type 형태를 나타내었다. 위의 결과로 보아 농도 변화시 흡착량의 변화는 흡착 물질과 흡착제의 표면에 존재하는 기능기 (Functional Group)의 상호작용 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 즉, 제철 폐기물의 표면에 존재하는 철이나 알루미늄, 칼슘 등에 의해 흡착 물질이 선택적으로 흡착되는 것으로 풀이할 수 있다<sup>6)</sup>.

pH 는 많은 가수분해 반응에서 중요한 인자이다. 특히 산, 염기가 촉매작용을 하는 반응에서 pH의 변화는 반응 속도에 절대적인 영향을 미치는 인자이다. 시안의 경우 높은 pH 에서 용해도가 감소, 즉 수소이온 H<sup>+</sup> 에 의해 Protonation 되어

흡착질의 가수분해 반응이 빨리 진행되어지므로 흡착이 잘 일어나는 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 또한 시안의 가수분해 반응에서는 시안 이온이 음이온으로서 Nucleophile 상태이기 때문에 OH<sup>-</sup> 이온에 의한 Nucleophilic Attack 은 중요한 반응 경로가 되기 어려울 것으로 예측된다. 한편, 낮은 pH 에서 시안 이온이 HCN( g ) 으로 전환되기 때문에 흡착율이 감소하게 된다.

흡착제 종류의 영향으로는 제강슬러지의 흡착 제거율이 제강슬래그보다 최소 4~5 % 높은 경향을 나타내었다. 이것은 제강슬러지에 함유되어 있는 철산화물 함유량이 최고 75 % 인데 반해 제강슬래그는 25~40 % 의 철산화물을 함유하고 있기 때문이다. 즉 철산화물에 의한 시안의 친화도 결과라 할 수 있다.

일반적으로 화학반응 속도에 가장 민감한 영향을 주는 변수는 반응 온도이다. 이에 따라 본 연구에서는 반응 온도를 25 ℃( 298°K ), 37 ℃( 310°K ), 50 ℃( 323°K )로 변화시키면서 흡착제거율이 가장 좋은 pH 11, 초기농도 1 mg/l 와 20 mg/l 에서 시안의 활성화 에너지를 구함으로써 저농도와 고농도에서의 가수분해를 비교하였다. Fig.s 8, 9 에서 보는 바와 같이 반응 온도가 높아짐에 따라 전환율( 1 - Co/Ci )이 증가함을 알 수 있다.

반응 온도의 영향을 반응 속도 상수에 정량적으로 반영시키는 방법은 여러 가지가 있으나 가장

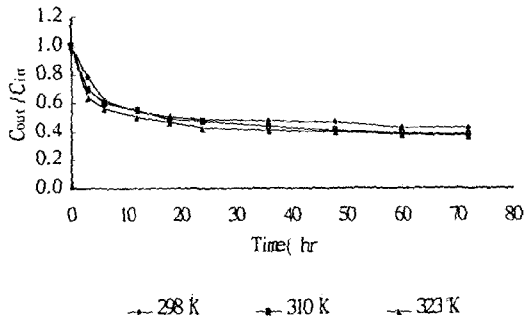


Fig. 8. Cyanide Conversion and Retention at Different Temperature( Initial conc. 1 mg/ l )

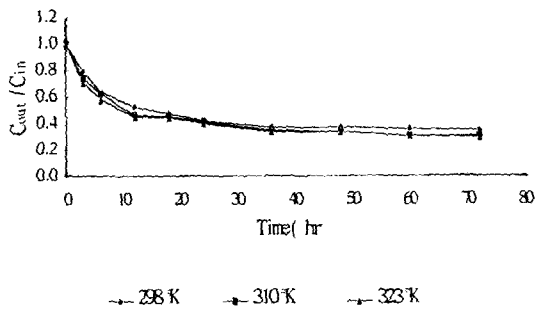


Fig. 9. Cyanide Conversion and Retention at Different Temperature( Initial conc. 20 mg/ l )

보편적으로 사용되는 아레니우스 반응속도 상수식<sup>8)</sup>을 사용하여 Fig. 10 에 나타난 바와 같이 활성화 에너지를 구하였다. 아레니우스식은 다음과 같다.

$$k = A \times \text{Exp}(-E_a/RT)$$

where,

k : 반응속도 상수

A : 빈도 인자 ( Frequency factor )

E<sub>a</sub> : 활성화 에너지 ( J / mol )

R : 이상 기체 상수 ( 8.314 J / K.mol )

T : 절대온도 ( °K )

활성화 에너지( E<sub>a</sub> )값을 보면 초기농도 1 mg/ l 에서는 127.93 J/mol, 20 mg/ l 에서는 59.44 J/mol로 나타났다. 실험 결과, 시안 흡착 반응은 흡열반응으로 나타났으며 초기농도 1 mg/ l 일 때가 20 mg/ l 일 때 보다 온도변화에 매우 민감함을 알 수 있다.

본 연구에서 온도의 범위를 50 ℃ 까지 설정한 이유는 매립지 현장 조건에 맞는 온도에 바탕을 두었다. 온도가 증가함에 따라 흡착제거율은 pH 3 인 경우, 28.0 % 에서 49.4 % 까지의 흡착제거율을 나타내었고 pH 7인 경우, 30.0 % 에서 52.8 % 까지의 흡착제거율을 나타내었다. 또한, pH 11 인 경우, 34.0 % 에서 56.0 % 까지의 흡착 제거율을

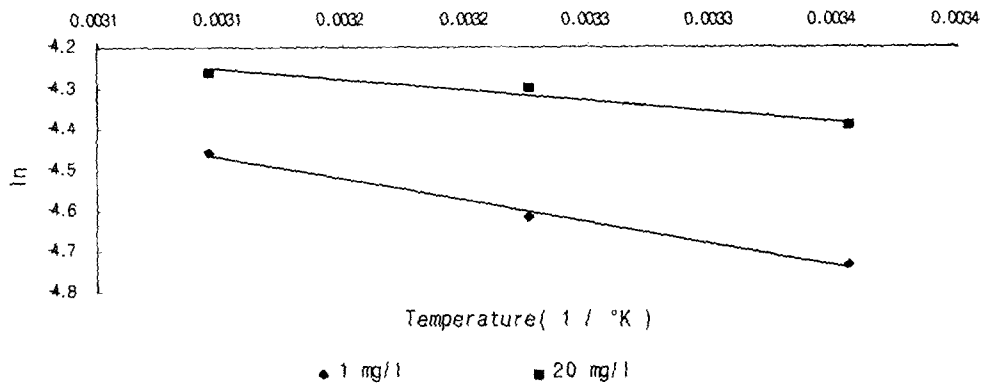


Fig. 10. Arrhenius Plot of the Cyanide Hydrolysis



나타내었다. 즉, 온도가 25 ℃, 37 ℃, 50 ℃ 로 증가함에 따라 흡착제거율은 최소 28.0 % 에서 최대 56.0 % 까지 증가 경향을 나타내었다. 이를 근거로 시안 흡착은 흡열반응으로 고온에서 흡착이 잘 일어나며 이를 매립장의 경우에 확대 해석한다면, 침출수의 온도가 높을수록 흡착 제거가 잘 될 것으로 사료된다.

평형 조건하에서 제강슬러지, 제강슬래그에 의한 흡착능 평가는 Freundlich 등은 흡착식을 따랐으며<sup>9)</sup> Freundlich Isotherm 식은

$$X/M = KC^{1/n}$$

where, X : 흡착된 용질량 ( mg/l )

M : 흡착제 중량 ( g )

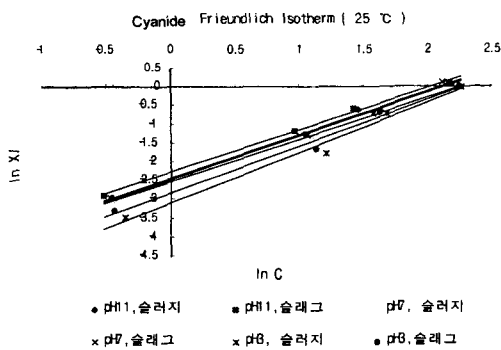


Fig. 11. Freundlich Isotherm of Cyanide( 25 ℃

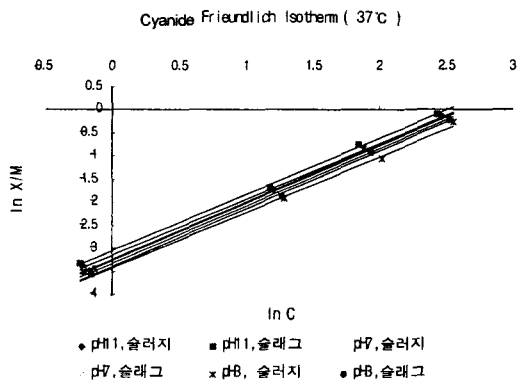


Fig. 12. Freundlich Isotherm of Cyanide( 37 ℃

C : 평형 농도 ( mg/l )

n : 경험적 상수

로 표현할 수 있으며 Freundlich Isotherm 에 대한 결과는 Table 5 와 Fig.s 11, 12, 13 에 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 50 ℃, pH 3 인 경우, 제강슬러지와 제강슬래그의 기울기( 1/n )는 1.34, 1.25 로 나타나 흡착 세기면에서 제강슬러지가 제강슬래그보다 높음을 알 수 있다. pH 7, pH 11 의 경우도 제강슬러지와 제강슬래그의 기울기가 각각 1.16, 1.13, 1.16, 1.12 로 나타나 제강슬러지의 흡착세기가 제강슬래그의 흡착세기 보다 높음을 알 수 있다. 한편, 제강슬러지와 제강슬래그의 K 값은 50 ℃, pH 11 에서 각각  $8.8 \times 10^{-2}$ ,  $1.0 \times 10^{-1}$  으로 나타나 흡착능면에서 제강슬래그가 제강슬러지 보다 뛰어난 것을 알 수 있다. 25 ℃ 와 37 ℃ 에서도 기울기를 비교함으로써 제강슬러지와 제강슬래그의 흡착능을 비교할 수 있다. r<sup>2</sup> 값은 최소 0.96, 최대 0.99 로 나타나 Freundlich 식의 신뢰도가 높음을 알 수 있다.

이상의 실험결과를 토대로 산업 부산물인 제강 슬러지, 제강슬래그에 의한 수중의 시안 제거가 효과적으로 이루어진 것을 알 수 있으며 실제 침출 수상에 존재하는 다른 오염 물질과의 경쟁 흡착이 규명된다면 활용의 폭도 더욱 넓어질 것으로 기대 된다.

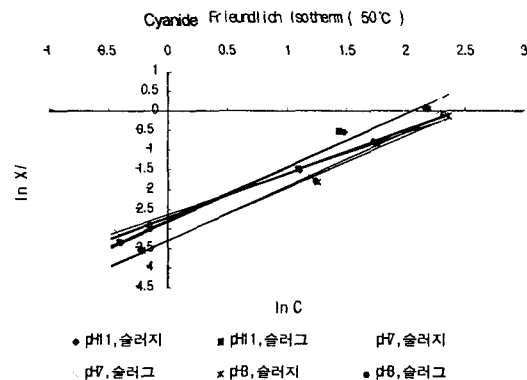


Fig. 13. Freundlich Isotherm of Cyanide( 50 ℃

Table 5. Freundlich Isotherm for Cyanide Adsorption

항목		1차 선형식		1/n	ln K	K	r <sup>2</sup>	
시 안	50 °C	pH 3	Sludge	$y=1.34x-3.10$	1.34	-3.10	0.045	0.98
			Slag	$y=1.25x-2.84$	1.25	-2.84	0.059	0.98
		pH 7	Sludge	$y=1.16x-2.54$	1.16	-2.54	0.079	0.99
			Slag	$y=1.13x-2.46$	1.13	-2.46	0.085	0.99
		pH 11	Sludge	$y=1.16x-2.43$	1.16	-2.43	0.088	0.99
			Slag	$y=1.12x-2.29$	1.12	-2.29	0.102	0.99
	37 °C	pH 3	Sludge	$y=1.37x-3.29$	1.37	-3.29	0.037	0.99
			Slag	$y=1.33x-3.31$	1.33	-3.31	0.037	0.99
		pH 7	Sludge	$y=1.03x-2.63$	1.03	-2.63	0.072	0.96
			Slag	$y=1.11x-2.72$	1.11	-2.72	0.066	0.97
		pH 11	Sludge	$y=1.37x-2.84$	1.37	-2.84	0.059	0.98
			Slag	$y=1.35x-2.79$	1.35	-2.79	0.061	0.97
	25 °C	pH 3	Sludge	$y=1.20x-3.42$	1.20	-3.42	0.033	0.99
			Slag	$y=1.25x-3.39$	1.25	-3.39	0.034	0.99
		pH 7	Sludge	$y=1.24x-3.32$	1.24	-3.31	0.036	0.99
			Slag	$y=1.24x-3.26$	1.24	-3.26	0.038	0.99
		pH 11	Sludge	$y=1.21x-3.14$	1.21	-3.14	0.043	0.99
			Slag	$y=1.22x-3.06$	1.25	-3.06	0.047	0.99

#### IV. 결 론

시안을 제거하기 위한 제강 슬러지와 슬래그의 역할 규명에 대한 실험 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다

- 1) 초기농도가 1 mg/l에서 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l로 증가시 흡착제거율이 각각 28.0%에서 31.0%, 28.4%에서 56.0%, 34.5%에서 57.4%, 38.1%에서 53.9%로 증가경향을 나타내었다.
- 2) 시안 등은 흡착식은 Giles의 4 Type 형태 중 C-type의 형태를 따랐으며 기울기(1/n)의 값이 최소 1.03에서 최대 1.37로 나타났다.
- 3) 시안 이온의 pH 별 흡착제거율은 높은 pH에서 가장 높게 나타났다. 이것은 제강슬러지와

제강슬래그에 의한 시안 흡착이 Permanent charge 보다는 pH dependent charge에 의존함을 나타낸다.

- 4) 흡착제 영향으로는 철산화물의 함량이 많은 제강슬러지가 제강슬래그 보다 최소 4%~5% 정도 높은 흡착제거율을 나타내었다.
- 5) 시안의 흡착은 흡열반응으로 활성화 에너지( $E_a$ )가 1 mg/l에서 127.93 J/mol, 20 mg/l에서 59.44 J/mol로 나타나 초기농도가 낮을수록 온도변화에 매우 민감하게 작용함을 알 수 있다.

#### References

1. James W. Patterson, " Wastewater Treatment

- Technology " pp. 87 (1977)
2. 통상산업성입지공해국, "수질관계유해물질 처리기술", 공해방지기술법규편찬위원회, pp. 258 - 267 (1991)
  3. Chen. D. T. and Eckert, B., " Destruction of Cyanide Wastes with a Packed Bed Electrode ". Planting and Surface Finishing 63(10), pp. 38 (1976)
  4. Standard Methods, " 비색분리법 ", pp. 4-24 (1997)
  - 5 B.L. Sawhney and K. Brown, " Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soil ", SSSA Special Publication Number22, pp. 307~329 (1989)
  6. Takao HAMADA, 주철광업(주) 기술연구소 (1997)
  7. Eckert, C.A. and Ann. Rev. " Phys. chem. ", 23, pp. 239 (1972)
  8. Arrhenius, S., " Uber die Reaktions Geschwindigkeitbei der inversion von Rohrzucker durch Sauren ", Z.physik, chem. (1889)
  9. 김학성, 환경화학 동화기술, pp. 66 (1986)