

제강 슬래그 및 분진에 의한 廢水 중 重金屬 除去

*玄宰嬭 · 金政信 · 南仁榮 · 白正善

忠南大學教 環境工學科

Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Steelmaking Slag and Sludge

Jae-Hyuk Hyun, Min-Gil Kim, In-Young Nam and Jung-Sun Baek

Department of Environ. Eng., Chung-Nam National University

요 약 : 본 연구는 폐기물로 발생하는 제강 슬래그와 제강 분진을 수처리제로 활용하기 위한 기초실험으로 중금속 제거능을 조사하였다. 실험은 초기농도(5, 25, 50 mg/L), pH(3, 7, 11), 온도(25, 37, 50°C)를 달리하여 회분식 실험을 시행 하였으며 또한 EDTA 착물형성의 유무에 따른 제거능의 차이를 비교 분석하였다. 실험결과 pH 7과 pH 11에서는 흡착 기작 뿐만 아니라 폐기물 성분중 CaO의 수화·분해작용으로 인한 수산화물 침전이 유도되어 90% 이상의 제거능을 보여 주었다. pH 3에서는 20~30%의 제거율을 보여주고 있다. 제철산업에서 부산물로 발생하는 제강 슬래그와 제강 분진을 대상으로 이들이 폐기물 매립장의 집토차수재의 보조 재료로 활용될 때 단순 침출수 이동 억제 기능 외에 침출수내 중금속의 제거효과도 기대될 뿐 아니라 경제적/기술적 문제점이 없어 활용가치가 향상될 것으로 기대된다.

주제어 . 제강 슬래그, 제강 분진, 중금속, EDTA, 수처리, 매립지 차수재.

ABSTRACT : This study was carried out to investigate the efficiency of steelmaking slag and sludge in removing metals existing in wastewater or leachate. Laboratory experiments were performed as a function of initial concentration of metals, pH and temperature of the background solution and the presence of chelating agent, EDTA. The test conditions were temperatures ranging from 25°C to 50°C; initial concentrations varying from 5 mg/L to 50 mg/L; pH between 3 and 11; and Cu, Cd, and Pb as adsorbates. The results of tests showed that overall rates of metals removal were 20~30% at pH 3 and greater than 90% at pH 7 and 11. Metals were removed from the solution predominantly via adsorption in acidic conditions, and the combined effects of adsorption and precipitation in neutral and alkaline conditions. In view of the test results and other engineering characteristics of steelmaking slag and sludge, these industrial by-products from steel industry have a high potential to be used in wastewater treatment and are particularly beneficial when used as landfill liner additives due to their ability to remove heavy metals from leachate.

Key words : Steelmaking slag & sludge, heavy metal, EDTA, water treatment, landfill liner.

1. 서 론

중금속에 의한 환경오염은 인간 산업활동에 의한 것뿐만 아니라 수역의 환경 조건 변화와 다른 외적 요인들에 의해서도 가속화 될 수 있다. 특히 오염된 수중의 중금속은 미량으로도 생물체에 생리작용을 일으키며, 체내에 유입되면

소멸 되지 않고 축적되어 부작용을 유발시킬 수 있다는 점에서 그 심각성이 있다.

이렇게 심각한 피해를 주는 중금속을 제거하기 위한 노력의 일환으로 최근에는 천연 점토 및 산화철, 알루미늄, 실리카 등과 같은 산화물들에 의한 중금속의 흡착 제거 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 전로를 이용 하여 강을 제조하는 과정에서 생성되는 제강 슬래그 및 제강 분진은 철을 상당량 함유 하고 있고, 흡착능이 뛰어난 철산화물(FeO, Fe₂O₃, FeOOH)을 각각 20~30%, 55~75%¹⁾ 함유하고 있어

* 1998년 8월 31일 접수, 1999년 3월 17일 수리

* E-mail: jayhh@hanbat.chungnam.ac.kr

흡착제로서 좋은 특성을 가지고 있다.

Misra와 Tiwari²⁾는 Na^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} 이온들이 산성토양에서 Cu 흡착을 방해하여 흡착능을 감소하지만 pH 7.4 근처에서는 무시된다고 보고하였다. Bittel과 Müller³⁾는 Pb^{2+} , Cd^{2+} 의 selectivity coefficient가 Ca^{2+} 와 경쟁하여 Cd^{2+} 흡착능을 감소시키는 반면 Pb^{2+} 의 흡착에는 상관없음을 발표하였다.

또한, Johnson⁴⁾은 goethite(FeOOH)의 Cd 흡착능은 주로 pH에 따라 변화하며 pH 6~8 사이에서의 제거율이 최고 80~90%를 나타냈다고 발표하였다.

금속의 수중 제거과정을 살펴보면, 흡착제에 흡착되는 메카니즘과 침전에 의한 메카니즘으로 구분할 수 있다. 흡착 메카니즘에 영향을 주는 인자로는 흡착제의 표면적, 피흡착 물질의 특성, pH, 온도, 착염형성의 영향 등이 있다. 용해도가 크면 클수록 흡착의 정도는 감소 하게 되며, 대표적인 유기오염물질들은 pH가 감소함에 따라 흡착이 증가하는 경향을 나타내는데 금속의 흡착에서는 pH가 증가함에 따라 흡착능이 증가한다고 Egozy,⁵⁾ Johnson⁴⁾ 등이 주장 하였다. 또한, 흡착반응은 통상 열역학적인 관점에서 발열반응이므로 온도가 낮아짐에 따라 증가하는 경향^{6,7)}을 나타낸다. 그러나 몇몇 문헌에서는 온도증가에 따라 흡착반응이 증가⁸⁾한다고 보고하고 있다. 이러한 경향은 온도자체가 흡착에 영향을 주는 요인과 더불어 온도에 의해 다른 요인들이, 즉 가수분해나 재용해 반응이 흡착에 영향을 주는 것으로 판단된다.⁹⁾

본 논문은 제철과정에서 많은 양이 얻어지는 반면 크게 활용되지 못하고 연간 발생량의 약 60%를 단순매립 처분하고 있는 제강 슬래그, 분진을 이용하여 중금속을 제거하는 실험연구의 결과를 밝히고 있다. pH, 온도, 중금속(Cu, Cd, Pb)의 초기 농도를 각각 달리하여 pH 상승물질, 침전유발물질이 존재하는 두 산업 폐기물의 재활용도를 높이고 동시에 폐수 중의 중금속 이온 제거를 목적으로 시행하였다.

2. 시 료

제강 슬래그와 분진은 흡착능이 뛰어난 광물로 hematite (Fe_2O_3), goethite(FeOOH)를 많이 함유한 물질로서 각각 25%, 65%(평균)의 산화철 성분으로 이루어져 있다. 본 실험에서는 200 mesh를 통과시킨 시료를 사용하였고, 이것을 입자분석기(particle size analyzer)로 분석한 결과 200 mesh 통과 제강 슬래그 분시료의 직경은 산술 평균치가 22.18 μm , 중앙값은 17.68 μm 이며, 제강 분진 분시료의 직경은 산술평균치가 17.53 μm , 중앙값은 13.02 μm 였다. 제강 슬

래그 및 제강 분진의 pH를 측정하기 위해 제강 슬래그, 분진과 증류수의 비율 1:10(W:V)으로하여 조사한 결과 제강 슬래그는 12.2, 제강 분진은 11.9로 모두 강염기성을 띠고 있다.

3. 실험방법

금속 표준용액은 각 금속의 질산염 형태인 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 시약을 사용하여 제조하였으며 각 용액의 농도는 1000 mg/L를 표준용액으로하여 실험 직전에 희석하여 사용하였다. pH는 HCl(0.1 N, 6 N), NaOH(0.1 N)를 이용하여 조정하였다. 중금속 이온 제거 회분식 실험은, 뚜껑이 있는 200 mL 메디아 병을 사용하였으며, 항은 진탕기내에서 120 rpm의 속도로 진탕하여 실험하였다.

3.1. 평형 실험(Equilibrium Test)

시간에 따른 중금속 초기농도 변화를 시험 하기 위해 제철폐기물과 용액을 1 g : 100 mL의 비율로 메디아 병에 넣고 중금속 농도 20 mg/L, 용액 pH 3.0 ± 0.5 , 온도 25°C로 맞춘 후 시간에 따른 흡착제거 추이를 조사하였다. 반응 시간은 3시간에서 60시간까지 7단계로 구분 하여 시료를 채취, 전처리하여 상등액의 중금속 농도를 측정하였다. 또, 동일한 온도와 농도에서 pH 7과 pH 11에서의 평형 실험은 수분내에 침전 형성이 이루어지므로 5분 간격으로 수회 시료를 채취하여 최적 시간을 결정하여 동일한 방법으로 중금속 농도를 측정하였다.

3.2. 회분식 실험(Batch Test)

일반적으로 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb) 등과 같은 중금속은 pH의 영향으로 산성 영역에서는 양이온으로 용해되어 있고 중성, 알칼리성 영역에서는 물에 난용성인 수산화염이나 탄산염 형태로 존재¹⁰⁾하고 있다.

한편, 본 실험에서는 착이온 형성에 따른 용해도 변화와 폐수중 제거율과의 관계를 알아보기 위해 금속이온과 강한 수용성 착이온을 형성하는 EDTA를 몰비 1:11¹¹⁾로 반응시킨 것과 반응시키지 않은 것으로 구분하였으며 중금속 농도를 5, 25, 50 mg/L의 세 종류로, 침전에 의한 제거를 알아보기 위해 pH를 산성, 중성, 알칼리성인 3, 7, 11로, 온도에 따른 제거능을 알아보기 위해 25, 37, 50°C로 변화시켰다. 메디아 병에 인공 시료 100 mL에 제철폐기물 1g을 넣어 항온조내에서 반응 시키고 전처리한 후 액상에 남아있는 중금속의 농도를 측정하였다.

제강 슬래그와 분진은 파괴하여 200 mesh(직경 74 μm)로 체가름한 후 110±5°C의 건조기에서 24 시간 정도 건조시킨 후 항량시켜 사용하였다.

3.3. 중금속의 분석

수중에 남아있는 중금속 이온의 정량은 Standard Methods¹²⁾와 공해공정시험법¹³⁾에 준하여 실시하였으며 정량조작은 Atomic Absorption Spectrophotometer(Shimadzu AA-680)를 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 평형실험

각 중금속에 대한 평형 실험 결과, 흡착제로 인해 pH가 상승하면서 수분(數分)내에 침전 현상을 확인할 수 있었다. 이는 중금속이 흡착제에 의한 흡착 작용으로 인해서 제거될 뿐 아니라 pH가 알칼리성으로 변해 중금속 자체의 침전에 의한 제거도 발생함을 보여 주고 있다. 이러한 점을 고려하여 침전에 의한 제거를 최대한 배제하고 순수흡착에 의한 제거율을 알아보기 위해 용액의 pH를 3으로 고정시켜 평형 실험을 한 결과 12시간을 전후로 하여 약 30% 정도의

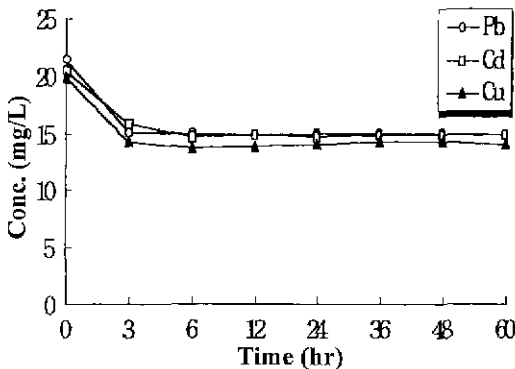


Fig. 1. Equilibrium test for steelmaking slag.

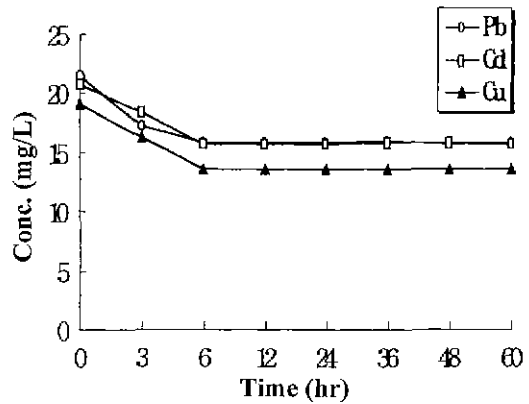


Fig. 2. Equilibrium test for steelmaking sludge.

흡착 제거율을 보이며 평형에 도달했다. 한편, pH 7과 pH 11에서는 각 중금속에 대해 수분내에 침전물 형성이 관찰되므로 이는 흡착조작이 무의미함을 시사한다. 따라서, 충분한 침전 제거가 되도록 2시간동안 반응시켰다

이러한 자료를 근거로하여 pH 7과 pH 11에서는 침전에 의한 제거, pH 3에서는 흡착에 의한 제거에 중점을 두고 회분식 실험을 진행하였다. pH 3에서의 흡착능 평가를 위한 예비단계로 평형도달시간을 결정하는 실험의 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다.

4.2. 회분식(Batch) 실험

4.2.1 EDTA 착이온 형성시

각 중금속의 용액내 초기농도를 5, 25, 50 mg/L로하여 온도는 25, 37, 50°C, pH는 3, 7, 11로 각각 달리하여 평형 실험을 기초로 하여 24시간 동안 반응시킨 후 각 농도에 따른 중금속 이온의 제거를 비교 분석하였다.

제강 슬래그와 분진에 의한 각 중금속 제거율을 반응온도에 따라 아래의 Table 1-3에 나타내었다.

Table 1에 의해 EDTA와 착이온을 형성한 각 중금속의 제거율을 살펴보면, 각 중금속 초기 농도 5 mg/L일 경우 pH 7,

Table 1. Heavy metal removal capacity of steelmaking slag and sludge in the presence of EDTA at 25°C.

(unit : %)

Initial Conc.	5 mg/L									25 mg/L									50 mg/L								
	Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb		
Section	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11
Steelmaking slag	41	78	95	44	84	93	49	87	94	27	54	77	31	72	79	32	73	89	19	43	62	24	55	60	26	62	76
Steelmaking sludge	37	66	77	38	80	89	40	81	89	22	51	67	31	69	73	29	70	76	17	42	50	23	48	51	22	56	60

Table 2. Heavy metal removal capacity of steelmaking slag and sludge in the presence of EDTA at 37°C (unit : %)

Initial Conc Section	5 mg/L									25 mg/L									50 mg/L											
	Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb					
pH	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11
Steelmaking slag	39	72	95	36	73	95	40	89	95	25	45	66	31	63	64	30	75	83	21	31	43	22	57	61	23	64	76			
Steelmaking sludge	36	61	67	21	75	76	38	85	89	23	40	50	36	62	63	30	70	74	16	28	40	12	52	53	20	54	62			

Table 3. Heavy metal removal capacity of steelmaking slag and sludge in the presence of EDTA at 50°C (unit : %)

Initial Conc. Section	5 mg/L									25 mg/L									50 mg/L											
	Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb					
pH	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11
Steelmaking slag	30	69	92	35	76	89	35	83	93	19	46	53	28	62	69	29	69	83	18	32	41	17	54	55	19	61	69			
Steelmaking sludge	23	59	69	13	74	72	32	79	85	20	45	50	28	61	61	27	61	70	19	27	33	13	49	52	19	50	63			

25°C에서 제강 슬래그의 제거율을 살펴보면 Cd 78%, Cu 84%, Pb 87%, 이에 반해 비표면적이 상대적으로 큰 제강 분진은 각각 66%, 80%, 81%로 약 5-9% 정도 낮은 제거효율을 나타내고 있다. pH 11인 경우 제강 슬래그는 각각 Cd 95%, Cu 93%, Pb 94% 제강 분진은 77%, 89%, 89%로 pH가 중성일때보다 약 10% 높은 제거율을 나타내었다. 이¹⁴⁾에 의하면 pH 7이상이 되면 EDTA에 의해 Cd 제거율이 급격히 감소 한다 하였는데 pH 상승에 따라 제거율이 증가하는 것은 제강 슬래그나 분진내 침전유발물질 (CaO)의 수산화작용으로 인해 착염의 stability constant가 낮아진 대신 수산화물 침전에 의해 높은 제거율을 나타내는 것으로 사료된다. 초기 농도를 25 mg/L로 할 경우, 제강 슬래그의 pH가 7일때 Cd 54%, Cu 72%, Pb 73%의 제거율을 보이고 pH 11에서는 제거율이 Cd 77%, Cu 79%, Pb 89%로, 50 mg/L일때는 pH 7에서 Cd 43%, Cu 55%, Pb 62%, pH 11에서 Cd 62%, Cu 60%, Pb 76%로 농도가 높아질수록 제거율은 감소하는 경향을 나타내었다. 제강 분진인 경우도 25 mg/L일 경우 pH 7에서는 Cd 51%, Cu 69%, Pb 70%, pH 11에서는 Cd 67%, Cu 73%, Pb 76%로 제강 슬래그보다 10% 정도 낮은 제거율을 보였다. 용액내의 초기 농도가 50 mg/L일 경우도 Cd, Cu, Pb의 제거율이 pH 7에서 각각 42%, 48%, 56%, pH 11에서 각각 50%, 51%, 60%의 제거능을 보였다.

이는 폐기물에 의한 흡착작용으로 인한 제거뿐 아니라 pH 7 이상에서의 침전에 의한 제거를 보여주고 있는 것이다. 또한 EDTA 같은 킬레이트제(chelating agent)는 양이온

흡착이 일어나는 동안 흡착에 상호 보완적인 역할을 하며 어떠한 경우는 흡착을 증진시키는 역할도 한다고 보고되고 있다.¹⁵⁾ 문헌에 의하면 용액내 EDTA의 존재는 흡착제 실리카(silica)에서 구리 흡착능을 감소시키는 반면,¹⁶⁾ 은의 흡착효율은 증진시키는 역할을 한다.¹⁵⁾ Fig. 3은 용액 속의 pH와 양이온 금속들의 용해도의 상관관계를 나타낸 도표¹⁷⁾로 구리, 납, 카드뮴이 pH 7 이상에서 대부분 침전하여 금속 수산화물의 용해도 곡선과도 일치하는 결과를 나타내었다. 따라서 pH 7 이상에서의 금속제거 메카니즘은 흡착에 의한 농도 제거보다 pH 변화에 따른 침전 제거임을 알 수 있다.

pH 3에서의 제거기작은 EDTA 착이온물들의 제거가 흡착제에 의한 흡착 현상임을 알 수 있는데 이것은 Fig. 4와 5에 나타낸 Freundlich 등은 흡착식에 의한 분석에서 상관계수 r 값이 0.99 이상으로 나타나 이를 뒷받침 해 주고 있다. pH 3, 온도 25°C에서 초기농도 5 mg/L인 경우 제강 슬래그의 흡착율을 살펴 보면 Pb, Cu, Cd이 각각 49%, 44%, 41%로 Pb > Cu > Cd 순으로 나타났다. 제강 분진인 경우도 각각 40%, 38%, 37%로 Pb > Cu > Cd 순으로 흡착 제거되었다. 이는 제강 슬래그 및 제강 분진에 일부 포함된 철 성분이 2가 중금속 이온과 금속전이(metal displacement)함으로서 흡착이 일어났음을 알 수 있다. 초기 농도 25 mg/L, 온도 25°C에 대해 제강 슬래그의 흡착 경향을 살펴보면 Pb, Cu, Cd이 각각 32%, 31%, 27%, 제강 분진은 29%, 31%, 22%의 흡착 제거능을 보였다.

또한, 온도 25°C, 용액내 금속 초기농도가 50 mg/L인 경

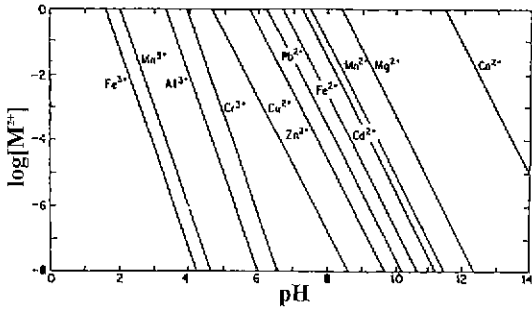


Fig. 3. Logarithmic concentration diagram showing the solubility of various metallic hydroxides.¹⁰⁾

우에 대해서는 제강 슬래그가 Pb 26%, Cu 24%, Cd 19%, 제강 분진이 Pb 22%, Cu 23%, Cd 17%의 흡착제거를 보였다. 중금속의 초기농도가 증가되면 흡착되는 양은 많아지나 제거율은 감소함을 알 수 있고 각 초기농도에 대해서 제강 슬래그가 비표면적이 큰 제강 분진보다 금속 제거율이 우수함을 나타내는데 이는 피흡착 물질, 즉(Metal-EDTA)²⁻의 흡착현상은 비표면적의 증가뿐만 아니라 흡착제와의 상호 정전기적 인력에 많은 영향을 받은 것으로 추정할 수 있다. 北川은 1/n값이 0.1~0.5이고 K값이 클수록 양호한 흡착제라고 주장하였는데 이러한 점을 감안하여 Table 4에 나타낸 상수들을 비교해 보면 제강 분진보다 제강 슬래그가 양호한 흡착제라 평가할 수 있을 것이다.

한편, 온도의 증가에 따른 흡착 효과를 Table 1, 2와 3에 기초하면 pH 3, 초기 농도 5 mg/L인 구리의 경우 제강 슬래그는 각각 44%(25°C), 36% (37°C), 35%(50°C)이며, 제강 분진은 38%(25°C), 21%(37°C), 13%(50°C)로 온도가 증가함에 따라 흡착 정도가 감소하였다. 이는 흡착 반응이 통상 열역학적 관점에서 발열 반응이므로 온도가 상승함에 따라 흡착율이 감소됨을 알 수 있다. 침전에 의해 제거를 보여주는 pH 7과 pH 11에서 온도변화에 따른 제거율을 살펴보면

Table 4. Adsorption capacity for heavy metals in the presence of EDTA, 25°C, pH 3.

Heavy Metal	Steel Wastes	Freundlich Isotherm		
		K	1/n	r
Cu	Steelmaking slag	0.1827	0.52	0.9912
	Steelmaking sludge	0.0797	0.75	0.9905
Cd	Steelmaking slag	0.1080	0.53	0.9928
	Steelmaking sludge	0.0940	0.59	0.9999
Pb	Steelmaking slag	0.1456	0.58	0.9962
	Steelmaking sludge	0.0981	0.67	0.9953

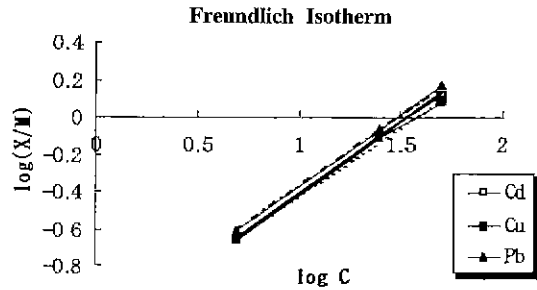


Fig. 4. Freundlich isotherm for steelmaking slag.

pH가 7인 경우 제강 슬래그에 의한 초기 농도 5 mg/L에서의 카드뮴 제거율은 78%(25°C), 72%(37°C), 69%(50°C), 같은 온도의 순서로 구리인 경우는 84%, 73%, 76%, 납인 경우는 87%, 89%, 83%로 온도에 의한 큰 차이는 없으므로 나타났다. 이는 제강 슬래그나 분진에 대해서 흡착제와 피흡착물질 사이의 정전기적 인력, Van Der Waals 힘, 그리고 화학적 결합력 등에 의한 흡착 현상이 아니고 수화물 형태의 침전 현상임을 뒷받침하고 있다. 같은 조건에서 제강 분진을 살펴보면, 25, 37, 50°C로 반응온도를 변화시키에 따라 카드뮴의 제거율은 66%, 61%, 59%, 구리는 80%, 75%, 74%, 납은 81%, 85%, 79%로 변화되어 이 역시 온도에 대한 영향은 적은 것으로 나타났다.

4.2.2. EDTA 착염 비형성시

EDTA를 이용한 착화합물 형성을 배제시켜 실험한 결과는 Table 5~7에 나타낸 바와 같다.

착이온을 형성시키지 않은 경우 농도, 온도, pH에 따른 제거율을 살펴보면 온도, 농도에 관계없이 pH 7과 pH 11에서 제강 슬래그, 분진 두 폐기물 모두 수중 중금속을 80~100% 정도 제거한다. 이는 실험과정에서 pH 7과 pH 11에서 침전 형성을 확인할 수 있었는데 제강 슬래그나 분진내의 pH 상승물질과 침전 유발물질로 인해 수중 중금속 이온

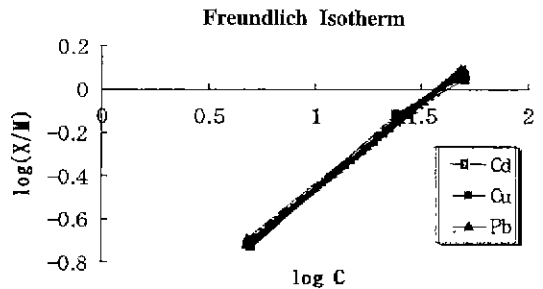


Fig. 5. Freundlich isotherm for steelmaking sludge.

이 침전 제거되었음을 시사한다. Kuo와 Baker¹⁷⁾도 산성토양에 의해 Cu, Cd, Pb의 흡착시 pH가 상승하면서 흡착이 증가한다고 보고하였다. 즉, 중금속 이온은 pH 6 이하에서는 이온 상태(Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺)로만 존재하지만 pH 6 이상에서는 Pb(OH)⁰, Pb(OH)⁺, Cd(OH)⁰, Cd(OH)⁺, Cu(OH)⁰, Cu(OH)⁺ 등 여러 형태의 화합물이 형성되어 결국 제강 슬래그나 분진에 의한 중금속 제거에 영향을 주게 되는 것이다. 금속 이온 초기 농도 5 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L에 대해서 중금속의 제거율을 살펴보면 제강 슬래그에 대해서 Pb ≥ Cu > Cd 순으로 침전 제거되며 각각 평균 99%, 98%, 90%의 제거율을 보였다. 이는 CaO의 수화·분해 작용으로 Ca(OH)₂ 생성되고 채용해 됨으로서 용액이 강한 염기성을 띠게 되어 금속 이온의 수산화물 형태 침전을 유도하게 된다. 제강 분진은 제강 슬래그에 비해 5% 이상 낮은 침전 제거율을 나타내었다. 한편, EDTA로 여러 종류의 착이온을 형성할 때와 비교해서 착이온을 형성치 않을 경우 5~10%

정도 높은 제거율을 나타내었는데 이는 pH가 증가하며 존재 종이 달라져 여러 가지의 착물이 생성되는 경우 금속의 용해도를 증가시켜 낮은 제거율을 보인 것으로 사료된다. 또한, 온도에 의한 제거율 변화를 살펴보면 pH가 증가하면서 침전 기작으로 인해 초기농도와 온도 변화에 상관없이 95%의 높은 제거율을 보였다.

한편, 일반적으로 착이온을 형성하지 않는 금속이온의 흡착에서는 이온반경이 큰 금속일수록 흡착되는 경향이 우세하다고 보고되고 있다. 본 실험 결과도 흡착이 주요 메커니즘이 되는 강 산성구역에서의 회분식 실험에서도 이온반경의 크기에 따라 Pb > Cu > Cd의 순으로 흡착 순위가 결정되었다. pH 3에서의 초기 농도 5 mg/L를 기준으로 흡착 경향을 살펴보면 25°C일 경우 Pb는 최고 43%, Cu 41%, Cd 39%의 제거율을 제강 슬래그가 보임으로써 각각 32%, 27%, 30%의 제거율을 보여주는 제강 분진보다 우수한 것으로 나타났다. 또한, 동일한 조건의 온도, pH에서 초기농

Table 5. Heavy metal removal capacity of steelmaking slag and sludge in the absence of EDTA at 25°C. (unit : %)

Initial Conc.	5 mg/L									25 mg/L									50 mg/L																	
	Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb											
pH	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11
Steelmaking slag	39	86	98	41	97	99	43	98	99	28	83	98	29	98	98	31	98	99	20	79	98	22	98	98	24	99	99	24	99	99	24	99	99	24	99	99
Steelmaking sludge	30	85	97	27	96	98	32	96	98	21	81	97	28	97	98	31	97	97	18	80	97	19	97	98	19	97	98	19	97	97	19	97	97	19	97	97

Table 6. Heavy metal removal capacity of steel slagmaking and sludge in the absence of EDTA at 37°C. (unit : %)

Initial Conc.	5 mg/L									25 mg/L									50 mg/L																	
	Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb											
pH	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11
Steelmaking slag	37	83	98	39	98	99	38	99	99	26	82	98	27	96	97	30	98	98	20	83	99	18	98	98	25	99	93	25	99	93	25	99	93	25	99	93
Steelmaking sludge	27	85	97	24	96	99	30	97	98	22	81	97	28	96	97	29	97	98	16	81	97	13	97	97	13	97	97	13	97	97	13	97	97	13	97	97

Table 7. Heavy metal removal capacity of steelmaking slag and sludge in the absence of EDTA at 50°C. (unit : %)

Initial Conc.	5 mg/L									25 mg/L									50 mg/L																	
	Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb			Cd			Cu			Pb											
pH	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11
Steelmaking slag	28	80	98	30	99	99	31	97	98	19	82	98	22	97	97	29	98	98	16	85	98	17	98	98	27	97	97	27	97	97	27	97	97	27	97	97
Steelmaking sludge	21	74	96	19	98	98	21	98	98	17	83	96	16	96	96	19	97	98	10	83	97	15	96	98	18	97	98	18	97	98	18	97	98	18	97	98

도를 25 mg/L로 시험한 경우 제강 슬래그에 의한 Pb, Cu, Cd 제거율이 31%, 29%, 28%, 제강 분진은 각각 31%, 28%, 21%로 농도가 증가함에 따라 흡착제거가 감소하는 경향을 나타내었다.

Harter(1992)는 Ca²⁺ 등 2가 양이온이 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺의 흡착을 방해하여 흡착능을 감소시킨다고 보고하였다. 따라서 제강 슬래그, 제강 분진의 주성분인 Fe²⁺의 비율이 제강 슬래그, 제강 분진이 각각 25%, 65%로 제강 분진에 더 많이 포함되어 2가 중금속의 흡착에 대한 양이온의 방해작용이 크므로 제강 슬래그 흡착능이 더 우수한 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구는 제철산업에서 부산물로 발생하는 제강 슬래그와 분진을 대상으로 이들이 폐기물 매립장의 점토차수재의 보조재로 활용될 때 단순 침출수 이동 억제기능 외에 기대되는 침출수내 중금속의 제거효과에 관한 것이다. 반응시의 온도, 농도, pH에 따른 중금속 제거율을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중금속 이온을 제거하는데 중요 인자인 pH가 7, 11 즉 중성이나 알칼리성의 경우 두 폐기물 모두 90~100% 정도의 높은 제거율을 보였다. 폐기물 자체의 pH 상승 물질과 침전 유발물질이 공존하고 있어 침전제거에 매우 효과적이다.
2. 온도에 따른 제거특성을 살펴보면 온도가 높아질수록 중금속 제거율이 다소 감소하였으나 큰 변화는 없었다.
3. 농도별로 제거율을 살펴보면 농도가 증가할수록 제거량은 증가하는 반면 제거율은 감소함을 알 수 있었다.
4. EDTA를 통한 착염형성의 경우 흡착보다는 침전 기작에 더욱 민감하게 작용하는 것으로 밝혀졌다.

본 실험을 통하여 대량의 폐기물로 발생 돼지만 재활용이 원활히 이루어지지 않고 있는 제강 슬래그와 분진이 폐수내의 중금속을 제거하는데 있어 흡착기작 뿐아니라 pH 상승물질과 침전 유발 물질로 인해 인위적인 응집제 투입 없이 침전기작으로 고농도의 중금속 제거에 상당히 좋은 효과를 기대할 수 있다는 결론을 얻었다.

이로서 폐기물 재활용 측면에서 뿐만 아니라 현장에서 pH가 낮은 중금속을 함유한 폐수를 처리하는데 경제적/기술적 문제점이 없어 활용가치가 향상될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 '97년도 G-7 과제 "인공복토재 및 차수재 계

발" 연구결과의 일부이며 연구비를 지원해 주신 환경부와 (주) 포항제철에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 한국건설기술연구원 : "재철폐기물 재활용 차수/복토재 및 집배수재 개발", (1996).
2. Misra. S.G, and R.C. Tiwari : "Studies on the adsorption and release of copper by soils". Soil Sci., v. 1, n 2 (1962).
3. Bittel, J.E., and R.J. Miller : "Lead, cadmium, and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite, and Kaolinite", J. Environ., v. 3, 250-253 (1974).
4. Bruce B. Johnson : "Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite", Environ. Sci Technol., v. 24, n. 1 (1990).
5. Yair. Egozy : "Adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition", Clays and Clay Minerals, v. 28. n. 4 (1980).
6. Kurbatov, M.H., G.B. Wood and J.D Kurbatov : "Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions", J. Phys. Chem., v. 55, 1170-1182 (1951).
7. Dyck W "Adsorption and coprecipitation of silver on hydrous ferric oxide", Can. J. Chem., v. 46, 1441-1444 (1969).
8. Pushkarev. V.V : "Adsorption of radioactive isotopes on ferric hydroxide". Russian J. Inorg. Chem., v. 1, 176-186 (1956).
9. Anderson Marc A., Alan. J Rubin : "Adsorption of inorganic at solid-liquid interfaces", Soil Sci., (1990).
10. Snoeyink. V.L, and D. Jenkins : "Water chemistry", 262-264, U.S.A (1980).
11. 교육출판공사 : "성문이화학대사전", 810-811, 한국 (1984).
12. APHA, AWWA, WEF. "Standard methods for the examination of water and wastewater", 18 th Ed., (1992).
13. 동화 기술 : "공해공정시험방법". 한국 (1994).
14. 李鍾集. "활성탄에 의한 카드뮴 킬레이트 화합물 제거에 관한 연구". 학위논문 13-14 (1983).
15. Davis, J.A., and J.O. Leckie. "Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxide". Environ. Sci. Technol., v. 12, 1309-1315 (1978).
16. Bourg, A.C.M., and P.W. Schindler : "Complex formation in the system silica-copper (II)-ethylenediamine", Chemia., v. 32, 166-168 (1978).
17. Kuo. S. and A.S. Baker : "Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils", Soil Sci. Soc Am. J., v. 44 (1980).