

## 맥반석의 용출시험 및 중금속 흡착특성

# Leaching Test and Adsorption Characteristics of Porphyry for Removal of Heavy Metals

김종부\* 신명국\* 성낙환\*\* 최문정\*\* 김경주\*\* 이동석\*\*\*  
Kim, Jong-Boo Shen, Ming-Guo Sung, Nak-Whan Choi, Moon-Jeong  
Kim, Kyung-Joo Rhee, Dong Seok

### Abstract

This experiment was done to investigate the leaching and adsorption properties of heavy metals on porphyry. The comparison with respect to the leachability of heavy metals from porphyry between the Korea Standard Leaching Test (KSLT) and the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) was carried out. The fractional composition of leachate and the total concentration of heavy metal of porphyry were studied through Sequential Extraction Procedure (SEP) and EPA Method 3050. Adsorption experiment of porphyry has pointed out that the optimum dosage of porphyry for 50ppm Pb was over 10g/L, the effective particle size for adsorption was below 200 mesh and the optimum pH was about 7. From the Freundlich' adsorption equation,  $1/n$  was 1.0722, and  $k$  was 0.0041. After adsorption, the fractional composition of Pb was changed. The exchangeable, carbonate, reducible fractions were increased, and the organic fraction was not changed, and the residual fraction was decreased.

키워드 : 맥반석, 한국용출시험, 미국용출시험, 총량시험, 연속추출, Freundlich 흡착등온식  
Keywords : Porphyry, KSLT, TCLP, EPA 3050B, SEP, Freundlich Isotherm

### 1. 서론

최근 공업의 발달로 인하여 공장 폐수 및 도시 하수에 의한 수질오염 문제가 심각해지고 있어 이에 대한 시급한 대책이 요구되어 지고 있다. 우리나라에서는 1960년대 초부터 수질오염 방지에 필요성이 제기되었으며, 최근에는 많은 연구자들에 의해 날로 심각해져 가는 환경오염에 대한 효율적이고 경제적인 환경 보전과 오염 방지 대책을 강구함과 동시에 처리 방법의 개선 및 개발을 위한 노력이 이루어지고 있다.[1]

수질오염은 유기물에 의한 오염과 납, 카드뮴 등

과 같은 유독성 무기질에 의한 오염이 일반적이다. 이와 같은 중금속이 함유된 오염된 폐수를 처리하는 방법에는 미생물을 이용하는 생물학적 처리 방법과 산 알칼리를 이용한 화학적 방법, 중화 침전법, 응결 침전법, 흡착법 그리고 이온교환수지법 등이 있으며 모두가 실용 가능한 방법들이나 처리 시간이 길고 슬러지 양이 많은 것이 단점으로 지적되고 있다.[2,3] 특히 흡착법의 경우에는 흡착제로서 활성탄, 실리카겔 활성알루미나 및 이온교환 수지 등이 널리 사용되고 있는데 이들은 물리화학적인 폐수 처리에 많이 사용되고 있으나 가격이 고가이기 때문에 흡착 처리 능력이 우수함에도 불구하고, 일반적으로 대량 소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되어 있어 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

일반적으로 흡착제의 구비 조건은 무게가 가볍고

\* 강원대학교 환경공학과 석사과정  
\*\* 강원대학교 환경·생물공학부 학사과정  
\*\*\* 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

쉽게 파괴되지 않을 정도의 강도를 가져야 할 뿐 아니라, 미생물 및 다른 물질이 부착될 수 있는 충분한 표면적이 있어야 하고, 가격이 저렴해야 한다.[4,5]

맥반석은 석영반암, 장석반암류에 속하는 반심성암으로서 백색을 띠고 있다. 이 맥반석은 900년전 중국 송나라때 본초도경에 수록된 바에 의하면 한방약과 함께 약석으로 사용된 기록이 있다. 광물적으로 볼 때 맥반석의 특징은 다공성의 성질을 갖고 있으며 둘째로 분말 X선 회절법에 의한 맥반석의 성분 분석 결과 여러 물질로 구성된 돌로 판명되었다.[6]

우리나라의 맥반석 분포는 해안지역을 중심으로 전역에 매장되어 있는 것으로 알려져 있으며, 맥반석의 구성 성분은 산지에 따라 다른 성분을 나타내고 있다. 맥반석은 현재 정수제, 미용제, 식품보존제 등으로 이용되고 있으며 이는 대부분 맥반석을 이루고 있는 성분중 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 다공성에 의한 흡착작용에 의한 것이다.[6]

따라서 본 연구는 국내에 다량으로 매장되어 있는 광물중 하나인 맥반석을 이용하여 용출실험을 통한 유해성 평가를 하고, 중금속의 흡착을 통하여 흡착제로서의 이용가능성을 평가해 보았다.

**2. 실험장치 및 방법**

**2.1 실험재료 및 중금속 용액의 제조**

본 실험에 사용된 맥반석은 경북 A광산에서 채굴하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다. 성분은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 주류를 이루고 있으며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 FeO등도 존재한다.

실험에 사용한 맥반석은 원석을 분말상태로 파쇄(Jaw Crusher)하여 4~10, 10~60, 60~200, 200 Mesh(Chung Gye Sang Gong Sa)이하로 분리한 다음 건조기에서 60℃로 3시간 건조한 후 용출실험과 흡착실험을 하였다.

**Table 1. Chemical Compositions of Porphyry[6]**

SiO <sub>2</sub>	61.08%	MgO	1.62%
TiO <sub>2</sub>	0.58%	CaO	4.85%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.98%	Na <sub>2</sub> O	3.80%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.75%	K <sub>2</sub> O	2.40%
FeO	3.97%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12%
MnO	0.12%	H <sub>2</sub> O	0.45%
Total 99.72%			

본 실험에 사용된 중금속 용액은 Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>(Junsei Chemical Co.)을 50ppm으로 제조한 후 이들을 화학분석 및 기기분석에 의해 정확한 농도

를 측정하여 이후 실험에 사용하였다.

**3.2 용출실험 및 총량실험**

본 실험에 사용된 용출실험은 국내 폐기물 공정 시험법(KSLT : Korea Standard Leaching Test)과 미국 EPA(Environment protection Agency) Method 1311법(TCLP : Toxicity Characteristic Leaching Procedure)을 이용하여 평가하였고, 총 중금속의 양은 EPA Method 3050B를 이용하였다.[7,8] 중금속의 존재형태는 Tessier 등의 SEP(Sequential Extraction Procedure)법을 이용하였다.[9] SEP법은 중금속의 존재형태를 분류하는 일종의 방법으로, 대체로 Exchangeable, Carbonate, Reducible, Organic, Residual 등 다섯 개 Fraction으로 나누어 각 Fraction별 중금속 함량을 측정하는 방법이다. 각 Fraction을 살펴보면, 1)Exchangeable Fraction은 입자표면에 흡착된 형태로 존재하는 것으로 pH, 양이온농도 등 초기 환경변화에 의한 이동 가능성이 매우 큰 부분이고, 2)Carbonate Fraction은 탄산염의 형태로 존재하는 것으로 약 산성 환경에서 용출 가능성이 있는 부분이며, 3)Reducible Fraction은 철이나 망간산화물과 공침된 형태로 존재하는 것으로 환원환경에서 쉽게 이동 가능한 부분이다. 4)Organic Fraction은 유기물이나 유화물의 형태로 존재하는 것으로 산화환경에서 이동 가능성이 있는 부분이며, 5)Residual Fraction은 광물질의 형태로 존재하는 것으로 자연계 환경에서 이동 가능성이 있는 부분이다.[9]

**2.3 흡착실험**

50ppm의 중금속용액(Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)을 250ml 플라스크에 정확히 100ml를 취한 다음 맥반석을 넣고 100rpm(좌우 10cm)으로 15℃를 유지하며 반응시켜 주었다.

입경은 4~10, 10~60, 60~200, 200mesh이하로 구분하여 흡착하였고, 최적입경을 결정후에 맥반석을 50mg, 100mg, 200mg, 500mg, 1000mg씩 첨가하여 가장 좋은 흡착율을 갖는 양으로 결정한다. pH는 2, 5, 7, 9, 12로 변화하였으며, 이에 따라 평형에 도달하는 시간을 결정하고 흡착등온식에 적용시켜 결정 인자를 조사하였다.

**2.4 측정기구**

용출실험과 총량실험 및 연속추출법은 Atomic Absorption Furnace(AAF : Varian GTA-97)로 측정하였으며, 흡착실험 후 농도는 Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS : Varian SpectrAA-10/20) 으로 측정하였다. pH Meter (Orion 250)를 사용하여 용액의 초기 pH를 조절하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 용출실험

##### 3.1.1 KSLT와 TCLP법에 의한 용출실험

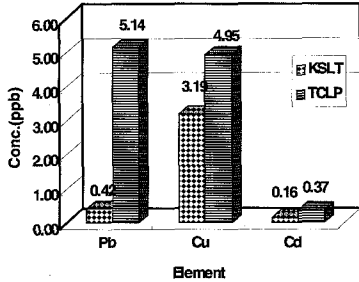


Fig.1 Concentration in Leachates from KSLT and TCLP

Fig. 1는 한국 용출실험법(KSLT)과 미국 용출실험법(TCLP)에 따라 맥반석에 대한 Pb, Cu, 그리고 Cd의 용출농도를 나타낸 것이다(이후 표기되는  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ 는 산화수 및 화학종을 구별하지 않고 원소기호 Pb, Cu, Cd로 표시하였음). Pb는 KSLT에서 0.42ppb이고 TCLP에서는 5.14ppb로 높게 나타났다. Cu는 KSLT에서 3.19ppb이고 TCLP에서는 4.59ppb의 높은 농도를 나타냈다. Cd는 KSLT와 TCLP에서 매우 낮은 농도로 용출되었다. Pb와 Cu는 TCLP에서 높은 용출능을 보인 것으로 나타났다. 이는 각각에 용출실험에서의 pH, 용출시간, 교반방법 등에 의한 차이로 생각된다.[10] KSLT와 TCLP 모두 10ppb이하의 용출특성을 보이고 있다.

##### 3.1.2 총량실험(EPA Method 3050B)

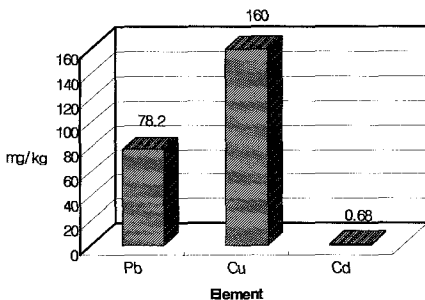


Fig. 2 Total Concentration of Heavy Metal in Porphyry

맥반석의 총량실험에 따른 Pb, Cu, Cd의 농도를 나타내었다. Fig.2의 결과에서 Pb는 78.2 mg/kg을

나타내고, Cu의 경우에는 가장 높은 160 mg/kg을 나타내었으며, Cd의 경우에는 가장 낮은 농도인 0.68 mg/kg을 나타내었다.

총량실험의 결과를 통해 용출능을 평가해 보면 Pb의 경우 KSLT는 0.54%가 용출이 되었으며, TCLP는 6.57%의 용출이 되었다. Cu의 경우에는 KSLT가 1.99%이고 TCLP는 3.09%로 나타났으며, Cd의 경우에는 KSLT가 23.53%로 높은 용출능을 보이며, TCLP는 54.41%로 높은 용출능을 보인다. Cd의 경우에는 가장 적은 용출농도를 보이지만 상대적으로 맥반석에 존재하는 총량에 비해 높은 용출능을 나타냈었다.

##### 3.1.3 연속추출 실험(SEP)

Fig.3는 맥반석의 연속추출 실험에 따른 존재 형태별 분포를 나타낸 것이다. Cd의 경우 Organic Fraction이 가장 낮은 분포를 보이고 나머지의 경우에는 20% 내외의 분포를 보이고 있다. Pb의 경우에는 Exchangeable Fraction와 Residual Fraction에서 각각 30.7%와 48.29%로 가장 높은 중금속의 존재 분포를 나타내고 있다. 이는 맥반석 입자표면에 흡착된 형태로 존재하거나 광물결의 형태로 존재하는 것으로 생각된다.

Cu는 Reducible Fraction와 Organic Fraction에서 각각 46.58%와 30.94%로 가장 많은 존재 분포를 나타내었다. 이는 철이나 망간산화물과 공침된 형태로 존재하거나 유기물의 형태로 존재하는 것으로 산화환경에서 이동 가능성이 있는 부분이라 생각되어 진다.

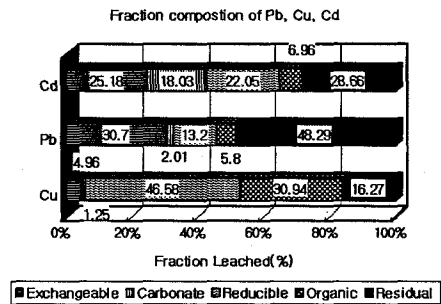


Fig. 3 Fraction Composition of Cd, Pb and Cu in Porphyry

용출실험과 총량실험을 통해 연속추출법에 의한 중금속의 존재형태를 관찰해 볼 때 Pb와 Cd가 Cu에 비해 낮은 농도를 나타낸 것은 맥반석에 존재하는 중금속의 존재형태가 Residual Fraction이 상대적으로 많아 자연환경에서의 이동가능성이 상대적으로 적은 것으로 생각된다.

3.2 맥반석의 흡착실험

미분쇄된 분말 시료인 맥반석을 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2g을 각각 150ml 비이커에 취한 후 Cd, Cu, Pb 세 가지 중금속 원소들 50ppm로 100ml를 각각 넣어 100rpm의 속도로 1시간 교반시킨 다음 액상을 분리하여 액상에 남아있는 이들 세 가지 중금속 원소들을 측정하였다. 측정결과 Fig. 4와 같이 Cu, Cd 원소들에 대해서 사용된 맥반석량이 증가함에 따라 흡착제거량이 약간 감소하는 경향이 있다.

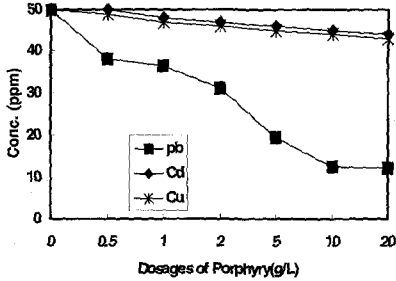


Fig. 4 Residual Concentration of Cd, Cu, Pb by various Dosages of Porphyry

Pb의 경우는 10g/L 주입시 12ppm까지 감소하는 경향을 보이고 있었다. 10g/L 이상 첨가시 흡착되는 농도의 변화가 일어나지 않았다.

위의 실험 결과를 통하여 Cu, Cd는 맥반석에서 흡착이 효과적으로 이루어지지 않고 있다. 따라서 이하 실험은 맥반석 그 입경과 흡착시간, pH, 맥반석 투입량에 따른 흡착 특성을 Pb단일 원소로 하여 실험하였다.

3.2.1 맥반석의 입경에 변화에 대한 Pb의 흡착농도 변화

Fig. 5는 맥반석 입경에 따른 흡착실험 후 Pb의 잔류 농도를 측정된 것이다.

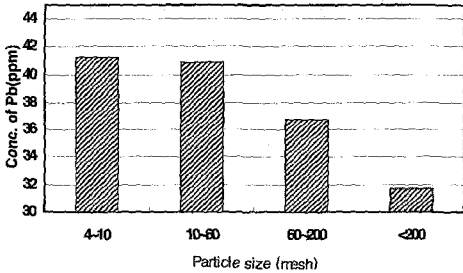


Fig. 5. Residual Concentration of Pb by various Particle Size of Porphyry

초기 Pb의 농도를 50ppm으로 하여 흡착실험한

결과 4~10, 10~60mesh를 가진 맥반석은 41.2, 40.8ppm으로 낮은 흡착특성을 보이고 있다. 60~200, 200mesh이하에서는 흡착능이 증가하는 추세를 관찰할 수 있었다. 특히 200mesh이하에서는 32ppm까지 감소하는 것을 확인 할 수 있었다.

이상의 결과를 통해 볼 때 맥반석의 입경이 작고 비표면적이 큰 200mesh 이하에서 흡착능이 우월함을 알 수 있었다. 따라서 맥반석의 평균입경을 200mesh 이하로 하여 실험하였다.

3.2.2 pH 변화에 대한 Pb 흡착변화

초기 pH 2, 5, 7, 9, 12로 조정하여 흡착 실험한 실험결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 초기 pH가 2에서는 초기농도 50ppm에서 흡착후의 농도가 48.5ppm으로 거의 흡착이 되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 초기 pH 5인 경우 23.3ppm 이고 중성조건인 pH 7인 경우에는 4.95ppm으로 가장 좋은 흡착 특성을 나타내었다. 약 알칼리성 조건인 pH 9와 강알칼리성 조건인 pH 12에서는 중성 조건인 pH 7보다 흡착능이 떨어지지만 산성조건에 비해서는 높은 흡착능을 관찰할 수 있었다. 따라서 초기 pH 조건은 중성인 7로 결정하였다.

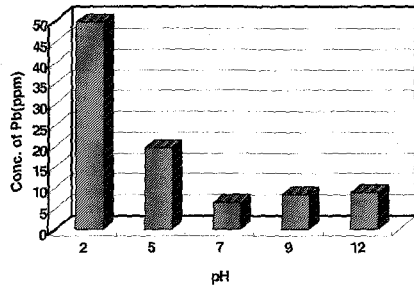


Fig. 6. Residual Concentration of Pb by various pH of Porphyry

3.2.3 시간의 변화에 따른 Pb의 흡착농도 변화

Fig. 7은 시간의 변화에 따른 Pb의 흡착농도 변화를 나타낸 것이다. 흡착시간에 따른 결과는 초기 2분부터 30분까지 급격한 농도변화를 관찰하였다.

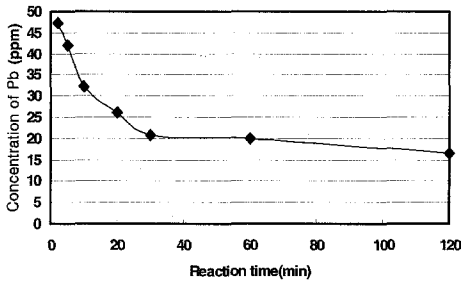


Fig. 7 Residual Concentration of Pb by various Reaction Time of Porphyry

30분 이후 120분까지는 완만한 흡착능을 보여 주었다. 따라서 Pb의 흡착은 초기 30분안에 대부분 이루어지며 30분 이후에는 일정한 평형농도에 도달함을 관찰하였다.

3.2.4 흡착등온식

본 연구에서 Pb에 대한 맥반석 흡착능과 Freundlich 흡착 등온식의 적용 가능성을 평가하였다. Fig. 8은 Pb에 대한 Freundlich 흡착등온식을 나타내고 있다.[11,12]

김 등(1997)에 의하면 상관관계 R이  $-0.1 \leq R \leq 1.0$ 의 사이에서 변하게 되며  $R=1.0$  또는  $-1.0$ 인 경우에 완전한 상관,  $R=0$ 인 경우 y와 x는 서로 상관이 없다고 한다. 일반적으로 높은 R 값을 보면 맥반석에 의하여 중금속 제거가 Freundlich 흡착등온식으로 흡착현상을 해석할 수 있음을 알 수 있다.[13] Freundlich 흡착등온식으로 해석해 보면  $1/n$  값은  $0.1 \sim 0.5$ 이고 k 값이 클수록 흡착효율이 양호한 반면에  $1/n$ 이 2이상이면 난흡착성 물질이라고 하고 있다.[13]

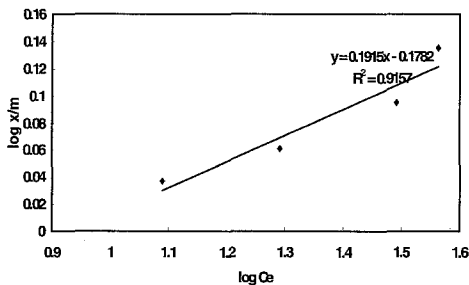


Fig. 8 Freundlich Isotherm for Pb Removal of Porphyry

위의 결과를 보면 기울기  $1/n$ 은 1.0722로 반응성이 양호하다고 할 수 있다. 반응상수 K값은 0.0041로 나타난 것은 초기반응효율이 다소 낮은 것으로

생각된다. 이런 점을 고려한다면 맥반석에 의한 중금속 제거에는 그다지 양호한 흡착제로 평가될 수는 없지만 폐수내 함유되어 있는 일부 중금속을 제거하는데 적용할 수 있을 것으로 여겨진다.

3.2.5 흡착된 맥반석의 연속추출실험

Fig. 9는 Pb의 흡착전과 흡착후의 존재형태의 분포를 나타낸 것이다. 흡착전에 Exchangeable Fraction은 30.7%에서 35.6%로 증가하였다. 이는 맥반석의 입자표면에 흡착된 형태로 존재하는 것으로 pH와 같은 초기 환경변화에 의한 이동 가능성이 매우 큰 부분의 증가를 예측할 수 있었다. Carbonate Fraction은 2.01%에서 10.1%로 중금속의 존재형태가 변화였다. 이 Fraction의 경우는 Pb가 탄산염의 형태로 존재하는 비율이 증가한 것이다. Reducible Fraction은 13.2%에서 25.4%로 가장 많은 존재형태의 변화를 보인 부분이다. 이 Fraction의 경우는 철이나 망간산화물과 공침된 형태로 존재하는 것으로 환원환경에서 쉽게 이동 가능할 것으로 예측된다. 또한 Organic Fraction은 흡착전과 후의 존재분포에 큰 차이가 없었으며, Residual Fraction은 48.2%에서 22.5%로 감소한 것을 관찰하였다. 광물질의 형태는 흡착후 상대적으로 적은 비율로 분포되는 것임을 알 수 있었다.

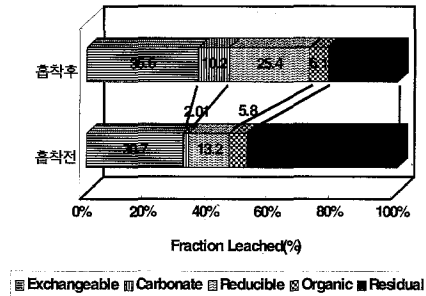


Fig. 9 Fraction Composition of Pb in Porphyry

따라서 Pb의 흡착후의 존재형태의 변화를 보면 Exchangeable, Carbonate, Reducible Fraction은 증가하고, Organic Fraction은 큰 차이가 없고, Residual Fraction은 감소하였다.

4. 결론

이상의 실험을 통한 맥반석의 용출특성 및 흡착에 관한 결과는 다음과 같다.

4.1 용출실험 평가

- ① 한국 용출실험방법(KSLT)과 미국 용출실험방법(TCLP)에서 Cu, Cd, Pb의 경우 모두 10ppb이하의 낮은 용출농도를 보였다.
- ② 미국 용출실험방법(TCLP)이 한국용출실험방법(KSLT) 보다 높은 용출농도를 보였다.
- ③ Cd의 경우 한국용출실험방법(KSLT), 미국용출

실험방법(TCLP)에서 모두 낮은 용출농도를 보였다.

④ 총량실험은 Pb, Cu, Cd가 각각 78.2, 160.0, 0.68 mg/kg으로 검출되었다.

⑤ 연속추출법(SEP)에 Pb는 주로 Residual Fraction과 Exchangeable Fraction이 가장 많은 존재 형태를 보이고, Cu는 Reducible Fraction과 Organic Fraction에서 많은 존재 형태를 보이고, Cd은 Residual Fraction에서 가장 많은 존재 형태를 보였다.

#### 4.2 흡착실험

① 맥반석의 양에 따른 흡착은 Cu, Cd는 5%미만에서 흡착이 이루어졌고, Pb의경우에는 10g/L 이상에서 좋은 흡착능을 보였다.

② Pb의 맥반석의 입경에 따른 흡착은 200mesh이하에서 가장 높은 흡착능을 보였다.

③ pH의 변화에 따른 Pb의 흡착능은 중성인 pH 7에서 좋은 것으로 나타났다.

④ 시간에 따른 흡착능은 30분 이후에서 평형농도에 도달하였다.

⑤ Freundlich 흡착등온식에서 1/n은 1.0722으로 나타났고 반응상수 K값은 0.0041로 나타났다.

⑥ 흡착 전후의 Pb의 존재형태의 변화를 보면 Exchangeable, Carbonate, Reducible Fraction은 증가하고, Organic Fraction은 큰 차이가 없고, Residual Fraction은 감소하였다.

Public Health Association",1992

- [9] Tessler, A. and Bisson, M., "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals" Analytical Chemistry, Vol.51, No.7, pp.844-850, 1979
- [10] 이시진, 홍성찬, "비산 석탄회의 재활용을 위한 분석 및 용출 특성", 대한환경공학회지, Vol. 17, No.10, pp. 1017~1029, 1995
- [11] 유경근, 홍성창, 김인기, 고정민, 이시진, "석탄회의 중금속 흡착제어특성에 관한 연구", 대한환경공학회지, Vol.19, No.5, pp.651~660, 1997
- [12] 임평, "제올라이트를 이용한 폐수중의 중금속의 흡착" 대한물환경학회지, Vol.15, No.3, pp. 437-448. 1999.
- [13] 김은호, 김정권, 성낙창, "폐콘크리트의 중화 및 중금속 제거를 위한 재활용에 관한 연구(I)", 한국환경과학회지, Vol.6, No.5, pp. 497-503, 1997

#### 참고문헌

- [1] 감상규 · 김덕수 · 이민규, "천연 및 전처리제을 이트에 의한 2가 중금속 이온제거능의 비교 · 검토", 한국환경과학회지, Vol.8, No.3, pp.399-409, 1999
- [2] Schreeder, E.d., Water and Wastewater Treatment, McGraw-Hill, New York, 1977
- [3] John, R. S. and Rhomas, M. K., "Powder activated Carbon Treatment Process Mechanisms", JWPCF. Vol.56, pp.144-150, 1984
- [4] Schneiter, R. W., Dragun, J., and Kalinowski, T. W., "A Carbon Adsorption Isotherm Test for Volatile Organic Chemicals in Water", JWPCF, Vol.57, pp.403-405, 1985
- [5] 심상권, 박진태, 김태삼, "제올라이트를 이용한 중금속 원소들의 흡착특성", 대한환경공학회지, Vol. 13, No.1, pp.96-99 2000.
- [6] 한국환경과학 연구협의회, "맥반석을 이용한 폐수처리에 관한 연구", 성균관대학교, pp. 1-6, 1998
- [7] 환경부, "폐기물공정시험법", 동화기술, pp. 5-15, 1993
- [8] Standard Method 18th Edition, "American