

카드뮴, 납, 구리에 대한 슬래그의 흡착특성평가

Assessment of Sorption Behavior on Slag Against Heavy Metals

이 광 현¹ Lee, Gwang-Hun 최 성 대² Choi, Sung-Dae
정 재 식³ Chung, Jae-Shik 박 준 범⁴ Park, Jun-Boum
남 경 필⁵ Nam, Kyoung-Phile

Abstract

Permeable reactive barriers (PRBs) technology can be applied to contaminated groundwater remediation. It is necessary to select adequate reactive material according to contaminant characterization in groundwater. In this research, the reaction between reactive material and heavy metal contaminants was estimated through batch test. Reactive material was slag, which has been produced in Gwangyang power plant, and heavy metal contaminants were cadmium, lead and copper. Batch test consisted of two testes: 1) sorption equilibrium test and 2) sorption kinetic test. Sorption equilibrium test was performed for estimating slag sorption capacity against contaminants. And sorption kinetic test was performed for slag sorption rate with contaminants species, contaminants initial concentration and sulfate. Sorption capacity and sorption rate were affected by contaminant species. Sorption rate increased with increasing initial concentration in lead and copper but decreased with increasing initial concentration in cadmium. Sorption rate increased in existing sulfate. In low concentration, film diffusion was domain mechanism, and in high concentration, particle diffusion was domain mechanism.

요 지

폐금속 광산 지역 등지에서 중금속으로 오염된 지하수의 정화 및 오염확산 방지를 위하여 투수성 반응벽체를 사용할 수 있다. 본 연구에서는 슬래그가 투수성 반응벽체 충전물질로서 적당한지 평가하기 위하여 폐광산 지역에서 문제가 되고 있는 몇 가지 중금속(i.e., Pb, Cu, Cd)에 대한 슬래그의 반응성을 평가하였다. 폐광산 지역 지하수에는 중금속류들이 복합오염의 형태로 존재하며, 음이온 물질인 황산염, 탄산염 등도 공존한다. 중금속으로 오염된 현장의 조건을 고려하여, 1) 중금속 종류에 따른, 2) 초기 농도에 따른, 3) 음이온(황산염)의 존재에 따른 영향을 회분식 실험을 통하여 슬래그의 흡착능을 평가하였다. 슬래그의 흡착특성은 등온흡착평형(equilibrium sorption)과 동적인 흡착(kinetic sorption)인 경우 각 조건에 따른 영향을 확인하였다.

Keywords : Heavy metals, Permeable reactive barriers, Slag, Sorption test

1 정회원, 서울대학교 건설환경공학부 박사과정 (Member, Graduate Student, Dept. of Civil and Urban Eng., Seoul National Univ.)

2 정회원, 포스코건설 토목사업본부 토목환경지원그룹 기사 (Member, Engineer, Civil Management Group, Civil & Environment Division, Posco E&C)

3 서울대학교 건설환경공학부 석사과정 (Graduate Student, Dept. of Civil and Urban Eng., Seoul National Univ.)

4 정회원, 서울대학교 건설환경공학부 교수 (Member, Prof., Dept. of Civil and Urban Eng., Seoul National Univ., junbpark@snu.ac.kr; 교신저자)

5 서울대학교 건설환경공학부 부교수(Associate Prof., Dept. of Civil and Urban Eng., Seoul National Univ.)

* 본 논문에 대한 토의를 원하는 회원은 2008년 12월 31일까지 그 내용을 확회로 보내주시기 바랍니다. 저자의 검토 내용과 함께 논문집에 게재하여 드립니다.

1. 서론

국내에서 중금속 오염으로 인한 피해는 폐금속 광산 지역에서 발생하고 있다(이평구 등, 2003; 정명채 등, 2004). 폐금속 광산에서 채굴하던 갱구와 광물의 선광 과정에서 발생한 광미나 광폐석에 여러 종류의 중금속이 포함되어 있기 때문이다. 갱구나 광미, 광폐석 등에 존재하는 중금속은 용존산소와 미생물의 작용에 의하여 용출된다. 용출된 중금속은 지하수, 갯나수 및 하천수를 통해 오염이 이동, 확산된다(국회환경포럼, 1999). 현재 전국적으로 1,000여 곳의 폐금속 광산이 방치되어 있으며, 이 중 다수는 폐쇄한 후 완전 복구되지 않은 상태로 방치되고 있는 것으로 알려져 있다(박용하·서경원, 2005). 2007년 환경부에서 발표한 100군데 폐광산 지역에 대한 조사결과를 보면 92개 폐금속 광산지역이 토양 또는 지하수가 오염되어 있었다. 지역적으로 오염도에 차이는 있겠지만 오염되었다고 조사된 폐금속 광산 지역에서는 지속적으로 중금속 오염물질의 이동, 확산이 진행될 가능성이 있다. 그러므로 중금속 오염물질의 이동, 확산을 방지할 수 있는 기술이 필요할 것으로 판단된다.

투수성 반응벽체(PRB; permeable reactive barrier) 공법은 1990년대부터 오염된 지하수를 처리하기 위해 개발된 기술로 양수처리(pump and treat)공법을 대체할 수 있는 기술로 각광 받고 있다(USEPA, 1999). 투수성 반응벽체 공법은 지하수를 처리하는 공법으로 오염된 토양을 처리하지 않는다는 단점을 가지고 있지만, 폐금속 광산 지역과 같이 지속적인 오염이 우려되는 지역에서 오염물질의 이동, 확산을 방지하는 가장 경제적인 공법으로 알려져 있다. 오염된 지하수를 처리하기 위하여 지하수 흐름에 수직으로 투수성의 벽체를 설치하고, 투수성의 벽체에는 대상 오염물질에 물리적, 화학적 반응성을 가지는 반응물질(reactive material)을 충전한다. 현재 반응벽체에 충전하는 물질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 여러 반응물질 중 영가철(zero-valent iron)이 현장에서 많이 사용되고 있다. 영가철은 염화유기화합물이나 질산성 질소에 반응성을 가지고 있으며(Roberts et al., 1996, Lee et al., 2006), 중금속 오염물질의 제거에도 적용가능성이 있다(Lackovic et al., 2000). 영가철을 충전물질로 사용한 반응벽체의 단점은 초기설치비용이 높다는 것이다(이태운 등, 2002). 초기설치비용이 높은 이유는 오염물질과 반응하는 충전물질의 비용이 설치

비용에서 큰 부분을 차지하기 때문이다. 그러므로 초기 설치비용을 줄이기 위하여 저렴한 충전물질을 찾아낼 필요가 있다. 본 연구에서 사용하는 제강슬래그를 반응벽체의 충전물질로 사용할 수 있다면, 벽체설치 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 제강슬래그의 재활용률도 증가할 수 있을 것이다.

철강슬래그는 철광석, 코크스, 석회석 등을 원료로 하여 고로에서 선철을 만들어 내는 제선공정에서 발생하는 고로슬래그, 전로에서 선철을 강으로 제조하는 제강 공정 중에 발생하는 전로슬래그, 고철을 주원료로 사용하여 강을 제조하는 전기로에서 발생하는 전기로슬래그로 크게 나눌 수 있다. 그 중 전로슬래그는 제강용 용선의 예비처리 후 배출하거나 용선의 취련 후 배출한다. 이 때 배출되는 전로슬래그는 제강슬래그라고 지칭되며, 이 제강슬래그는 고로 괴재슬래그와 유사하게 냉각장에서 수냉 또는 공냉 처리하여 괴상의 슬래그를 만든다. 제강슬래그는 시멘트 원료, 아스콘 골재, 노반재, 건설재료 등으로 사용되고 있으며, 최근에는 폐수처리에 흡착제로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다(김태희, 2002). 제강슬래그의 물리적 및 화학적 특성에 의하여 흡착 또는 중화기작을 통해 중금속을 제거할 수 있다(Kim et al., 1995; Choi et al., 1995). Gupta 등(1997)은 활성 처리한 슬래그(activated slag)가 구리와 니켈을 흡착하는 동적흡착특성에 대한 연구를 수행하였으며, 김상근 등(2005)은 슬래그를 전처리하여 입자화시킨 atomizing slag에 대한 납, 구리, 카드뮴, 육가크롬에 대한 반응성을 연구하였다. 중금속에 대한 반응성 이외에도 박광석 등(2006)은 수저 퇴적물의 오염 개선을 위한 소재로 제강슬래그를 이용하여 영양염류의 제거 및 적조원인생물 억제, 저질 해양퇴적토의 개량 효과에 대한 연구가 진행되었다. 그러므로 슬래그가 중금속 오염물질에 충분한 반응성을 가질 경우, 상당히 저렴한 비용으로 투수성 반응벽체에 반응매질로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 기존에 사용하던 영가철 이외의 반응물질에 대한 사용가능성을 평가하고자 한다. 슬래그는 상당 부분이 매립되고 있는 물질로 재활용이 필요한 물질이다. 그러므로 투수성 반응벽체에 반응물질로 사용할 경우 상당히 저렴한 비용으로 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 슬래그의 투수성 반응벽체 충전물질로서 타당성을 평가하기 위하여 폐광산 지역에서 문제가 되고 있는 중금속(카드뮴, 납, 구리)에 대한 슬래그의 반응성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

본 연구에서는 중금속 흡착제로 광양제철소에서 발생하는 제강슬래그를 사용하였다. 철에서 강을 만들기 위해 쇠물에 녹아있는 탄소, 규소성분 등을 제거하는 공정에서 발생하는 제강슬래그는 일반적으로 용융상태에서 공냉과 살수를 병행하면서 냉각, 고화되고 고화된 슬래그는 파쇄, 체거름 공정을 거쳐 소정의 입도로 조정되어 사용된다. 본 연구에서는 중금속과의 반응에 있어서 입도에 따른 제강슬래그의 균질성을 확보하기 위하여 10번 체(2mm이하)를 통과한 제강슬래그를 회분식 실험에 사용하였다. 연구에 사용한 제강슬래그의 기본적인 특성은 표 1에 정리하였다.

제강슬래그의 pH는 상당히 높은 값을 보여주었다. 높은 pH를 나타내는 것은 중금속이 수산화기(-OH) 등과 결합하여 수산화물로 침전될 가능성이 높다. 또한 비표면적은 현장토와 비슷한 값을 보여주었다.

연구에 사용한 제강슬래그를 구성하는 물질을 파악하기 위하여 XRD(X-ray Differential) 분석을 수행하였다. 분석결과는 표 2에서 제시하고 있다. 연구에 사용한 제강슬래그에는 Srebrodolskite($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; Sre), Greigite (Fe_3S_4 ; Gre), Portlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$; Por), Wherryite($\text{Pb}_4\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{Cl}, \text{OH})_2\text{O}$; Whe), Baddeleyite(ZrO_2 ; Bad), WPlustite(FeO ; WP), Trikalsilite($(\text{K}, \text{Na})\text{AlSiO}_4$; Tri),

Periclase(MgO ; Per), Kamacite(Fe, Ni ; kam)의 물질이 포함되어 있었다. 연구에 사용한 제강슬래그의 오염도를 평가하기 위하여 폐기물공정시험법에 따라 용출시험법을 수행하였으며, 토양오염공정시험법에 따라 오염도를 측정하였다. 그 결과는 표 3과 표 4에 제시하고 있다. 제강슬래그의 오염도는 아연을 제외하고는 기준치를 만족하고 있다. 특히 카드뮴, 구리, 납의 경우 제강슬래그에서 측정되지 않았다.

2.2 실험방법

회분식 실험에는 중금속 오염물질로써 카드뮴, 납, 구리를 사용하였고, 반응물질로 슬래그를 사용하였다. 슬래그는 광양 제철소에서 부산물로 발생하는 것으로 아무런 처리도 하지 않은 상태이다. 우선 최대흡착량을 알아보기 위하여 등온흡착평형 실험을 수행하였다. 0.5g의 슬래그를 45ml의 유리병에 담고, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30mM의 중금속 오염용액을 질소 가스로 폭기시킨 후 공기가 없도록 채웠다. 48시간동안 교반시킨 후 0.24 μm 사이즈의 멤브레인 필터를 이용하여 필터링을 하고 필터링 후 3시간 이내에 원자흡광광도계(AAS, atomic adsorption spectrometer, novAA300, analytic jena AG, germany)로 농도를 측정하였다.

또한 동적흡착특성을 평가하기 위하여 시간에 따른 영향도 평가하였다. 중금속 오염물질의 초기농도는 5, 10, 20mM로 달리 조건을 주었다. 각 농도마다 10, 20,

표 1. 연구에 사용한 제강슬래그의 특성

pH ¹⁾	surface area ²⁾ [m ² /g]	CEC ³⁾ [cmol/100g]	Hydraulic Conductivity ⁴⁾ [$\times 10^{-3}$ cm/sec]
12.6	5.74	1.33	1.01

1) 토양오염공정시험법, 2) BET법(ASAP 2010 기기 사용), 3) 토양화학분석법, 4) 강성벽체투수시험법

표 2. 연구에 사용한 제강슬래그의 XRD 분석 결과

Sample	Qtz	K-f	Pl	Rds	lr	Moi	Sre	Gre	Por	Whe	Bad	WP	Tri	Per	kam	Cer	비고
slag	○	○	○	○	○	○	○	○	○	.	.

* 분석조건: X-ray회절분석은 CuK α 를 사용하여 30kV, 20mA의 가속전압과 전류조건에서 continuous-scan 방식으로 회절값을 기록하였습니다. 주사간격은 0.04° (2 θ)이고, 주사각의 시간은 1분, 3-60° (2 θ)구간에서 회절자료를 구하였습니다.

표 3. 토양오염공정시험법에 따른 연구에 사용한 제강슬래그의 오염도

	Cd [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	As [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cr ⁶⁺ [mg/kg]
토양오염우려기준 가지역	1.5	50	100	6	4	300	40	4
토양오염우려기준 나지역	12	200	400	20	16	800	160	12
Slag	ND	ND	ND	1.75	0.01	1151.11	14.60	0.02

* ND: 불검출

** 분석방법: 토양오염공정시험법

30, 60, 120, 240 분의 시간 간격을 두고 흡착실험을 수행하였다. 실험방법은 흡착평형실험 방법과 동일하게 진행하였다.

마지막으로 지하수에 포함되어 있는 염이 슬래그의 중금속에 대한 반응성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 황산염을 포함시켜 실험을 수행하였다. 1) 납 20mM 에 황산염 10mM, 2) 구리 10mM에 황산염 1mM을 첨가한 두 가지 중금속 오염용액에 대한 슬래그의 반응성을 비교하였다.

3. 실험결과

3.1 흡착평형

슬래그가 카드뮴, 납, 구리와 같은 중금속을 제거하는 기작은 크게 두 가지로 구성된다. 우선 흡착에 의한 중금속의 제거가 있다. 슬래그를 구성하는 성분 중에 철 및 실리카 성분이 흡착공간으로 제공되어 중금속과 결합한다(McBride, 1994). 슬래그의 철 및 실리카 등의 흡착공간을 제공하는 물질은 슬래그를 구성하는 성분의 30%를 차지한다. 그러므로 슬래그는 중금속을 흡착 제거할 수 있게 된다. 또한 슬래그는 높은 pH를 가진다. 이는 재료의 특성에서 보여주었듯이 Na, Ca, K 등이 물에 용출되기 때문에 판단된다(유정근 등, 1997). 슬래그에 의해 pH가 상승함에 따라 수용액 중에 수산화(OH) 이온 농도가 올라가고 수용액 중의 중금속 이온 등은 수산화물로 침전되게 된다. 금속수산화물의 형성

과 흡착은 다른 기작이지만, 실제적으로 금속수산화물의 형성과 흡착은 밀접한 영향이 있다(Stumm, 1992).

카드뮴, 납, 구리에 대한 슬래그의 흡착평형특성을 평가하기 위하여 Langmuir 모델식을 적용하였다. Langmuir 모델식은 다음 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0} \frac{1}{C_e} \quad (1)$$

여기서 C_e 는 평형 용액 농도(mg/L)를 의미하고, q_e 는 평형조건에서 흡착량(mg/g)을 의미한다. 그리고 Q_0 는 흡착 용량을 나타내는 Langmuir 상수이고, b 는 흡착 에너지와 관계된 상수를 의미한다. 실험을 통해 얻어진 자료를 처리하여 $1/q_e$ 와 $1/C_e$ 의 관계를 그림 1에 표현하였다. 그림 1(a)에서 카드뮴, 납과 구리에서 약간의 차이는 있지만 선형관계를 보여주고 있다. 그러므로 Langmuir 등온흡착모델을 따른다는 것을 보여준다. 이를 통하여 슬래그가 가지는 카드뮴, 납, 구리에 대한 흡착용량(Q_0)에 대한 값을 얻을 수 있었다.

또 다른 등온흡착평형을 나타내는 Freundlich 등온흡착식은 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$\log x = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (2)$$

여기서 C_e 는 평형상태에서 용액의 농도(mg/L), x 는 흡착량(mg/g)을 의미한다. 상수 K_f 는 흡착량(adsorption capacity), n 은 흡착 정도(adsorption intensity)를 의미한다. 카드뮴, 납, 구리의 $\log x$ 와 $\log C_e$ 에 대한 선형관계는 그림 1(b)에서 보여주고 있다. Freundlich 등온흡착평형

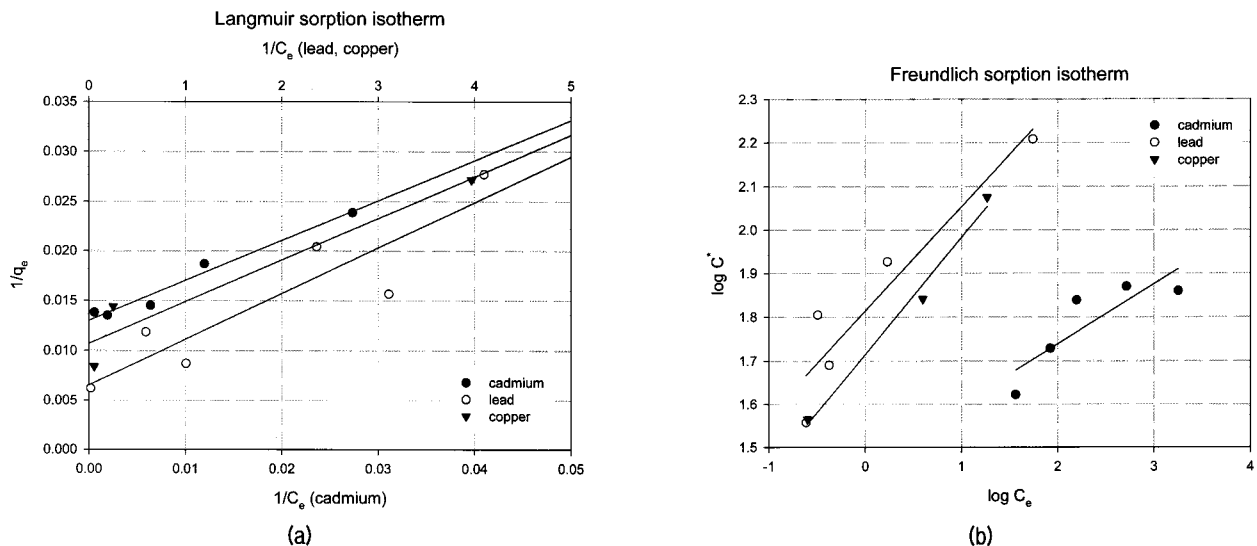


그림 1. 제강슬래그의 카드뮴, 납, 구리에 대한 (a) Langmuir sorption isotherm과 (b) Freundlich sorption isotherm

모델도 Langmuir 모델에서와 비슷하게 선형의 관계를 나타내고 있다. 그러나 카드뮴의 경우 상당한 차이를 보여주고 있다.

표 5에서는 위에서 구한 Langmuir와 Freundlich 등은 흡착평형 특성값, Q_0 , b , K_f 와 n 값을 정리하였다. 각 등온흡착평형 모델에서 구한 슬래그의 흡착용량은 중금속 오염물질에 따라 다르게 나타났다. 또한 두 모델에서 구한 양적인 값은 차이가 나지만, 납이 가장 크고, 카드뮴이 가장 작게 나타났다. 이는 중금속의 종류에 따라 평형 흡착량이 다르게 나타난다는 것을 보여준다. 즉, 중금속의 종류에 따라 흡착특성이 다르게 나타난다는 것을 알 수 있었다.

중금속은 원자가, 이온 반지름, 이온화에너지, 전자친화도 등 고유한 물성에 따라 흡착 특성 또한 다양한 양상을 보여준다. 평형흡착실험에서 중금속 오염물질은 카드뮴, 납, 구리로서 전자가는 동일하다. 그러므로 중금속 종류에 따라 평형흡착량이 다른 이유는 전기음성도(electronegativity)가 다르기 때문으로 판단된다. 전기음성도는 원자나 분자가 화학 결합을 할 때 다른 전자를 끌어들이는 능력을 수치적으로 나타내는 값으로 금속과 흡착제의 화학 결합이 이온 결합인지 공유 결합인지를 구별할 수 있게 해주는 인자이다. 금속이 고형흡착제에 흡착되는 경우 금속의 종류에 따라 선호도(preference)가 다르게 나타난다. 전기음성도는 금속종류에 따라 흡착제에 대한 선호도를 결정하는 중요한 인자이다(McBride, 1994). 그러므로 전기음성도 값이 큰 금속은 흡착제와 더 강한 공유결합을 하게 되고, 전기음성도가 작은 금속보다 흡착에 선호도를 가지게 된다. 카드뮴의 경우 전기음성도가 1.69이고 구리와 납은 1.90과 1.87이다. 카드뮴의 전기음성도가 작기 때문에 제강슬래그에 적게 흡착된다고 판단된다.

3.2 중금속 종류에 따른 동적흡착특성

실제 반응벽체 내에서 반응은 시간에 따른 동적흡착 반응이기 때문에 흡착반응에 대한 특성을 평가하기 위

하여 Lagergren 1차 흡착반응식(식 (3))으로 평가하였다. Lagergren에 의해 제안된 일차 반응식은 $\log(q_e - q)$ 와 t 는 선형관계를 가진다.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ad}}{2.303} t \quad (3)$$

여기서 q 는 시간 t (min)에서의 흡착량(mg/g)을 q_e 는 평형시간에서 흡착량(mg/g)을 의미한다. 그리고 K_{ad} 는 흡착반응상수이다. 카드뮴의 경우 초기농도가 5mM, 10mM인 경우에는 반응 초기에 선형을 만족하지 않았지만, 시간이 지날수록 선형관계를 보여주고 있다. 반면에 초기농도가 20mM인 경우는 선형을 만족하였다(그림 2(a)). 납의 경우 초기농도에 상관없이 모두 선형을 만족하고 있다(그림 2(b)). 구리의 경우 초기농도가 10mM인 경우 반응 후반에 선형을 만족하지 않았으나, 초기농도가 20mM인 경우 선형을 만족하였다(그림 2(c)).

표 5에는 Lagergren 일차 반응 모델을 통해 구한 흡착계수와 평형흡착량(mg/g)을 보여주고 있다. 중금속 오염물질에 따라 반응계수가 다른 것을 알 수 있었다. 카드뮴과 구리의 경우 평형흡착량은 초기농도에 관계없이 유사하게 나타났다. 또한 Langmuir 등온흡착평형 모델에서 구한 평형흡착량(카드뮴: 63.29mg/g, 구리: 93.46 mg/g)과 비슷하였다. 그러나 납의 경우 평형흡착량은 초기농도에 따라 크게 차이가 났다.

3.3 초기 농도에 따른 흡착특성

카드뮴, 납, 구리의 초기농도에 따른 흡착특성을 평가하기 위하여 흡착계수값을 비교하였다. 그림 3에서는 초기농도에 따른 카드뮴, 납, 구리의 흡착계수를 표현하였다. 카드뮴과 구리의 경우 선형을 만족하였으며, 카드뮴은 초기농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 구리의 경우 초기농도가 증가함에 따라 증가하였다. 반면에 납의 경우 선형을 잘 만족하지 않았지만, 초기농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다.

위의 그래프에 표현된 카드뮴, 납, 구리의 초기 농도

표 4. 폐기물 공정시험법에 따른 연구에 사용한 제강슬래그의 용출정도

물 질 명	Cd [mg/L]	Cu [mg/L]	Pb [mg/L]	As [mg/L]	Hg [mg/L]	Cr [mg/L]	Cr ⁶⁺ [mg/L]
지정폐기물 유해물질 기준	0.3	3.0	3.0	1.5	0.005	-	1.5
슬 래 그	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* ND: 불검출

* 분석방법: 폐기물 용출법

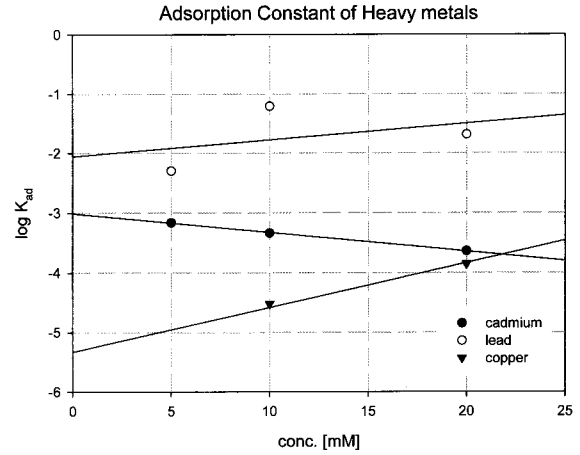
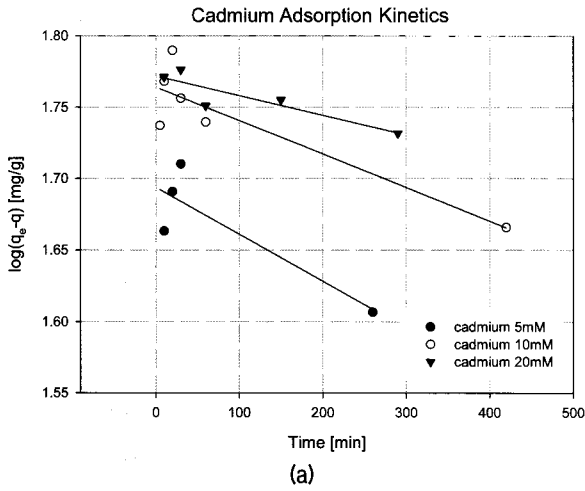


그림 3. 초기농도에 따른 카드뮴, 납, 구리의 흡착계수

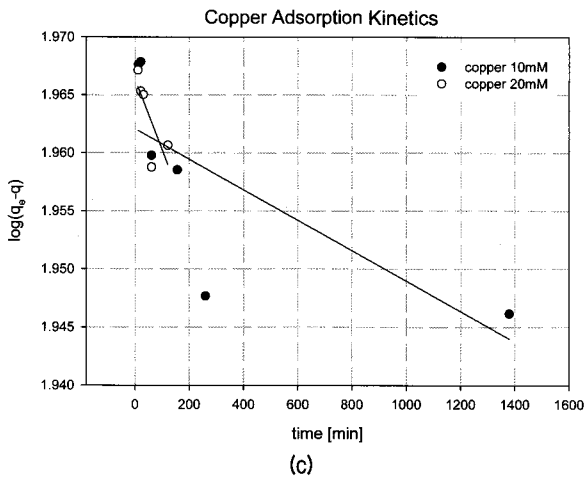
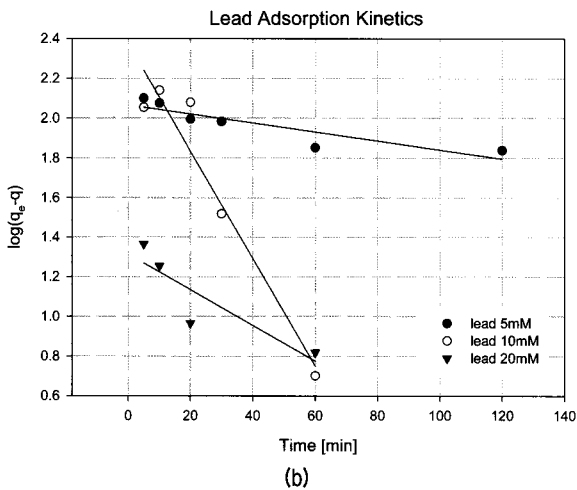


그림 2. Lagergren의 일차반응식에 따른 $\log(q_e - q)$ 와 t 의 관계 : (a) 카드뮴, (b) 납, (c) 구리

와 흡착계수와와의 선형 관계를 식 4-6에서 표현하고 있다. 흡착계수의 선형관계를 통해서 구리, 카드뮴, 납의 순서로 초기농도에 따라 흡착계수의 변화 정도가 크게 나타났다. 즉, 구리의 경우 카드뮴과 납에 비해 초기농도에 따라 흡착계수가 영향을 많이 받는 것을 알 수 있었다.

$$\log K_{ad,cadmium} = -0.032 C_{cadmium} - 3.01 \quad (4)$$

$$\log K_{ad,lead} = 0.028 C_{lead} - 2.06 \quad (5)$$

$$\log K_{ad,copper} = 0.067 C_{copper} - 5.19 \quad (6)$$

3.4 황산염에 의한 영향

중금속으로 오염된 폐금속 광산 현장의 지하수는 황산염(sulfate, SO_4^{2-})이 많이 포함되어 있기 때문에 황산염에 의한 흡착영향을 평가할 필요가 있다. 그러므로 황산염이 포함되어 있는 경우 반응성이 어떻게 변화하는지 평가하였다. 그림 4는 황산염에 의한 납과 구리의 흡착영향 결과를 보여주고 있다. 흡착계수는 Lagergren의 일차흡착 모델을 이용하여 구하였다.

표 6에 납과 구리의 흡착에서 황산염에 의한 영향을 평가하기 위한 Lagergren 1차 흡착식의 흡착계수와 흡착평형량을 보여주고 있다. 납과 구리에서 모두 황산염

표 5. 카드뮴, 납, 구리에 대한 제강슬래그의 Langmuir와 Freundlich 등온흡착평형값

	Langmuir sorption isotherm		Freundlich sorption isotherm	
	Q_0 [mg/g]	b [L/mg]	K_f	n
cadmium	63.29	0.0590	29.2	7.30
lead	153.8	1.41	65.1	4.17
copper	93.46	2.55	51.78	3.73

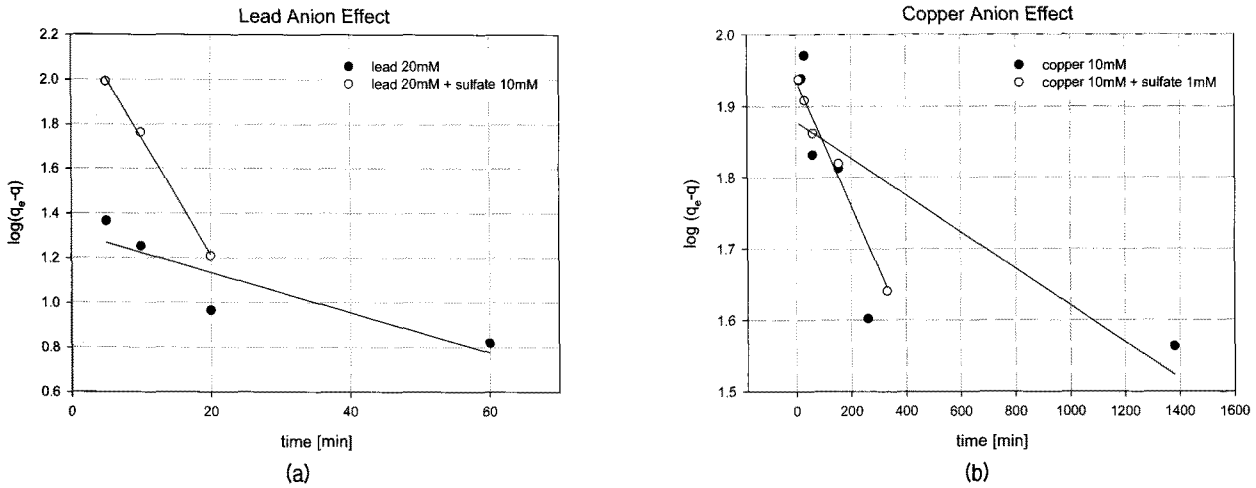


그림 4. 황산염에 의한 슬래그의 흡착영향: (a) 납, (b) 구리

표 6. Lagergren 일차 반응 모델 특성값

	Cadmium		Lead		Copper	
	K _{ad} (×10 ⁻⁴)	q _e	K _{ad} (×10 ⁻²)	q _e	K _{ad} (×10 ⁻⁴)	q _e
5mM	6.91	49.41	0.507	116.4	-	-
10mM	4.61	58.09	6.24	237.5	0.301	91.64
20mM	2.30	59.16	2.07	20.63	1.40	92.53

이 포함되어 있는 경우 흡착계수와 흡착평형량은 모두 증가하였다. 일반적으로 중금속 오염물질인 납과 구리가 황산염과 반응하면 PbSO₄와 CuSO₄ 형태의 침전물을 생성하게 된다. 이온형태의 납과 구리는 전하를 띠고 있기 때문에 슬래그 표면에 흡착하게 된다. 그러나 황화물 형태의 납과 구리는 pH가 높은 상태에 침전되게 된다. 이 때 슬래그의 표면과 흡착되기도 하지만 서로 엉겨붙어서 덩어리지게 된다. 이런 기작에 의하여 용해된 형태의 납과 구리가 황산염이 없는 상태보다 더 많이 제거된다. 즉, 슬래그 표면에 흡착되어 제거되기도 하지만, 침전되어 용해되지 않는 형태로 납과 구리가 바뀌게 되는 것이다. 그러므로 황산염이 존재하는 현장에서는 슬래그의 제거능이 더 크게 나타날 것으로 사료된다. 그러나 투수성 반응벽체에서 침전물이 발생하게 되면 반응물질 사이의 간극을 막게 되는 현상이 발생할 수 있다. 막힘현상(clogging)이 발생하게 되면 투수성이 떨어지기 때문에 투수성 반응벽체의 사용연한(longevity)은 줄어들게 되므로 막힘현상에 의한 투수성 저감효과를 평가할 필요가 있다.

3.5 확산특성평가

실험 데이터를 해석하기 위해서 Helfferich(1962)가 제

안한 모델에 기초하여 데이터를 처리하였다. Helfferich 모델은 흡착반응에서 반응속도에 영향을 주는 확산기작에 대한 평가에 사용된다. 흡착반응이 진행될 때 확산기작은 film diffusion과 particle diffusion으로 구분된다. 흡착반응이 발생할 때 particle diffusion을 표현하는 모델로 식 6과 7(Boyd et al., 1947)와 같이 시간에 따른 흡착비율(Q/Q₀)의 관계를 보여준다.

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 Bt] \quad (6)$$

$$B = \pi^2 D_i / r_0^2 \quad (7)$$

Reichenberg's Table(1953)은 식 6의 F와 Bt를 정리해 놓은 표이다. 본 연구에서는 Reichenberg's table을 이용하여 측정된 F에 대한 Bt를 찾고, 그 관계를 그래프로 도시하였다. Bt와 t의 선형성은 흡착반응이 발생할 때 반응속도에 영향을 주는 주요 확산 기작이 film diffusion 또는 particle diffusion인지 구분하는데 사용된다. 그림 5(a)는 여러 초기 농도의 카드뮴에 대한 Bt와 시간에 대한 그래프이다. 카드뮴은 저농도(5mM)에서는 모델에 선형성을 보여주지 않지만, 고농도(20mM)로 갈수록 모델에 선형성을 보여주고 있다. 이 결과를 통해서 저농도에서는 film diffusion이 흡착반응속도에 영향을 주는 주요 확산기작이지만 농도가 높아질수록 particle diffusion

표 7. 황산염에 의한 흡착영향에 대한 흡착계수와 흡착평형량

	lead 20mM		copper 10mM	
	sulfate 0mM	sulfate 10mM	sulfate 0mM	sulfate 1mM
k_{ad}	2.07×10^{-2}	0.121	6.91×10^{-4}	2.07×10^{-3}
q_e	20.63	185.7	75.58	86.46

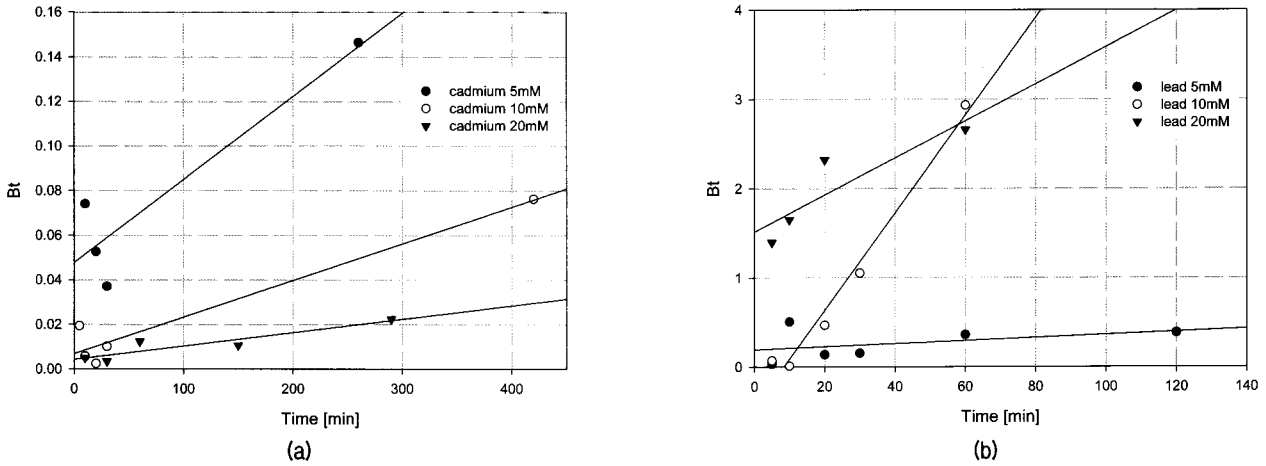


그림 5. 초기농도에 따른 (a) 카드뮴과 (b) 납의 Bt와 시간에 대한 관계

이 흡착반응속도에 영향을 주는 주요 확산기작임을 알 수 있다. 그림 5(b)는 여러 초기 농도의 납에 대한 Bt와 시간에 대한 그래프이다. 농도에 관계없이 반응초기에는 모델에 선형을 이루지 못하다가 반응시간이 진행될수록 모델에 선형을 보여준다. 이 결과를 통해서 납의 경우에는 초기농도에 관계없이 반응 초기에는 이는 film diffusion이 흡착반응속도에 영향을 주는 주요 확산기작이지만, 반응이 진행되면서 흡착반응속도에 영향을 주는 주요 확산기작이 particle diffusion으로 변하고 있음을 알 수 있다. 즉, 반응초기에는 슬래그의 표면에 물 층을 통과하는 속도가 흡착반응속도에 영향을 주는 주요 확산기작이고, 반응이 진행되면서 슬래그 간극내에서 흡착이 일어날 수 있는 흡착 사이트까지 중금속 오염 물질이 이동하는 속도가 흡착반응속도에 영향을 주는 주요 확산기작이라는 것을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 슬래그를 중금속 오염물질로 오염된 지역에 투수성 반응벽체의 반응물질로 사용하기 위한 기본적인 흡착반응특성을 평가하였다. 우선 흡착평형실험을 통해서 카드뮴, 납, 구리의 오염물질에 대한 슬래그의 흡착용량이 다르다는 것을 알 수 있었다. 납에 대한 슬래그의 흡착용량이 가장 크게 나타났고, 구리, 카

드뮴의 순서로 슬래그에 대한 흡착용량이 줄어들게 나타났다. 또한 동적흡착실험을 통해서도 중금속 종류에 따라 슬래그의 흡착계수가 달라진다는 것을 알 수 있었다. Lagergren의 일차반응모델을 통해 슬래그의 흡착계수를 구한 결과 슬래그의 흡착계수는 납의 경우 가장 크게 나타났고, 카드뮴과 구리의 순서로 흡착계수의 크기가 줄어들었다. 흡착평형실험에서는 흡착용량은 납>구리>카드뮴의 순서로 나타났지만, 동적흡착실험에서 구한 흡착계수는 납>카드뮴>구리의 순서로 나타났다. 이는 현장의 오염된 중금속의 종류에 따라 투수성 반응벽체의 설계를 다르게 해야 할 필요가 있다는 것을 시사한다.

초기농도에 따른 흡착계수를 비교한 결과 납과 구리에 대한 슬래그의 흡착계수는 초기농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주었고, 카드뮴에 대한 슬래그의 흡착계수는 초기농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 즉, 초기 농도에 따라 흡착반응성이 다르게 나타남을 알 수 있었다. 투수성 반응벽체를 설계할 때 중금속의 종류뿐만 아니라 현장의 초기 농도도 주요한 설계인자로 사용되어야 한다. 초기농도에 따라 흡착계수가 달라지는 이유는 반응속도를 결정하는 확산기작이 농도에 따라 달라지기 때문이다. 카드뮴의 경우 슬래그 흡착반응에서 낮은 농도에서는 film diffusion이 반응속도를 결정하는 주요 확산기작이고, 높은 농도

에서는 particle diffusion이 반응속도를 결정하는 주요 확산기작이다. 그러나 납에서는 반응시간에 따라 확산 기작이 변화하고 있음을 알 수 있었다.

마지막으로 현장 지하수에 존재하는 황산염의 영향을 평가하기 위하여 황산염이 포함되어 있는 경우 슬래그의 흡착 반응성을 실험으로 비교하였다. 황산염이 포함되어 있는 경우 납과 구리 중금속 오염물질의 슬래그의 흡착계수와 흡착평형량은 없을 경우보다 크게 나타났다. 이는 황산염이 중금속 오염물질과 반응하여 침전물을 형성하여 겔보기 흡착정도가 증가한 것으로 판단된다. 그러나 투수성 반응벽체에서 침전물이 발생하게 되면 반응물질 사이의 간극을 막게되는 현상이 발생할 수 있다. 막힘현상(clogging)이 발생하게 되면 투수성이 떨어지기 때문에 투수성 반응벽체의 사용연한(longevity)은 줄어들게 되므로 막힘현상에 의한 투수성 저감효과를 평가할 필요가 있다.

본 연구를 통해 중금속 오염물질로 오염되어 있는 지역에 슬래그를 반응물질로 한 투수성 반응벽체를 설치할 경우 오염되어 있는 중금속의 종류, 초기농도와 황산염의 영향을 고려하여 설계를 할 필요가 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업(043-061-031)”의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 슬래그를 지원해주신 (주) 효석의 신명식 팀장님께도 감사드립니다.

참고 문헌

1. 국회환경포럼, 한국토양환경학회 (1999), *토양환경문제 워크샵: 토양오염 무엇이 문제인가?*, 한국토양환경학회, 국회의원회관.
2. 김상근, 정하이, 송봉준, 장원석 (2005), “Atomizing slag를 반응벽체의 매질로 이용하기 위한 중금속제거 기초연구”, 2005년 춘계학술연구발표논문집, 한국폐기물학회, 안동대학교, pp.331-334.
3. 김태희 (2002), “제강슬래그의 재활용”, *새라미스트*, 제5권, 제5

- 호, pp.14-18.
4. 박광석, 김형석, 전희동 (2006), “수저 퇴적물 오염 개선을 위한 제강슬래그 복토정화법의 활용”, *한국환경개배수*, 제13권, 제2호, pp.310-322.
5. 박용하, 서경원 (2005), *휴폐금속광산지역의 토양오염관리방안*, 한국환경정책·평가연구원, p.4-5.
6. 유정근, 홍성창, 김인기, 고경민, 이시진 (1997), “석탄회의 중금속 흡착제어특성에 관한 연구”, *대한환경공학회논문*, 제19권, 제5호, pp. 651-660.
7. 이태운, 박재우 (2002), “주물사의 TCE 제거 메커니즘과 반응벽체에의 적용가능성”, *한국지반공학회논문집*, 제18권, 제5호, pp. 143-157.
8. 이평구, 강민주, 박성원, 염승준 (2003), “광미와 오염토양 내 중금속 용출특성에 미치는 pH 영향: 청양과 서보중석광산”, *자원환경지질*, 제36권, 제6호, pp.469-480.
9. 정명채, 정문영, 최연왕 (2004), “국내 휴/폐광 금속광산 주변의 중금속 환경오염 평가”, *자원환경지질*, 제37권, 제1호, pp.21-33.
10. Boyd, G. E., Adamson, A. W., and Myers L. S.(1947), “The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites: II. Kinetics.”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 69, pp.2836-2848.
11. Choi, D. H., Maeng, S. H., Seo, D. C., and Lee, D. H. (1995), “The effect of alkali leaching from steelmaking slag on heavy metal retainment”, *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, Vol. 12, No. 4, pp. 429-436.
12. 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. Engg. Chem. Res.*, pp.2207-2218.
13. Kim, T. K. and Park, K. B. (2000), “Swine wastewater treatment properties of steel-making slag”, *Clean Technol.*, Vol. 6, No. 2, pp.85-92.
14. Lackovic, J. A., Nikolaidis, N. P., and Dobbs, G. M.(2000), “Inorganic Arsenic Removal by Zero-valent Iron”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 17, pp.29-39.
15. Reichenberg, D. (1953). “Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 75, pp.589-597.
16. Roberts, A. L., Totten, L. A., Burris, A. W., and Campbell, T. J. (1996), “Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent iron metals”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp.2654-2659.
17. Seunghak Lee, Kwanghun Lee and Junbom Park (2006), “Simultaneous Removal of Cd and Cr (VI) Using Fe-Loaded Zeolite”, *J of Environ. Eng.*, Vol. 132, No. 4, pp.445-450.
18. Stumm, Werner (1992), *Chemistry of Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp.87-106.
19. U. S. EPA (1998), *Permeable Reactive Barrier Technologies for contaminant Remediation*, EPA/600/R-98/125, USEPA, pp.2-10.

(접수일자 2007. 4. 25, 심사완료일 2008. 6. 27)