

제강슬래그의 카드뮴 제거능 평가 및 필요반응시간 결정

Estimation of the Removal Capacity for Cadmium and Calculation of Minimum Reaction Time of BOF Slag

이 광 현¹ Lee, Gwang-Hun

김 은 협² Kim, Eun-Hyup

박 준 범³ Park, Jun-Boum

오 명 학⁴ Oh, Myoung-Hak

Abstract

This study was focused on the reactivity of furnace slag against cadmium to design the vertical drain method with reactive column for improving contaminated sea shore sediment. The kinetic sorption test was performed by changing the initial concentration and pH. Using pseudo-second-order model, the reactivity of furnace slag was quantitatively analyzed. Equilibrium removal amount (q_e) of furnace slag increased and rate constant (k_2) decreased with the increase of initial cadmium concentration. With the increase of pH, the equilibrium removal amount (q_e) and rate constant (k_2) increased in the same initial concentration. Required retention time was related to the inverse of the product of the equilibrium removal amount (q_e) multiplied by rate constant (k_2). The required retention time could be used to design the length of reactive column.

요 지

본 연구에서는 해안지역의 지반개량과 동시에 오염된 간극수를 정화하기 위한 방법으로 반응컬럼을 이용한 연직배수 공법의 반응컬럼 길이의 결정을 위하여 제강슬래그의 반응성을 평가하였다. 제강슬래그의 카드뮴에 대한 반응성을 초기 농도와 pH의 변화에 따라 실험을 수행하였다. 반응시간에 따른 카드뮴의 제거량을 유사이차 반응식을 이용해서 평형흡착량(q_e)과 유사이차 반응상수(k_2)를 통해 정량적으로 평가하였다. 필요 반응시간은 유사이차 반응모델에서 계산된 평형흡착량(q_e)과 유사이차 반응상수(k_2)의 곱의 역수로 제안하였다. 필요 반응시간을 이용하여 반응컬럼의 길이를 결정할 수 있을 것으로 판단된다.

Keywords : Cadmium, Furnace slag, Initial concentration, pH, PSO model

1. 서 론

인천 송도 신도시 건설 사업이나 새만금 지역 개발 사례와 같은 연안지역을 개발하는 경우 연약지반의 개량은 필수적이다. 연약지반 개량공법은 연약지반의 압

밀을 촉진하는 목적으로 수행되는 공법으로 지반내의 간극수를 서서히 배출시켜 지반의 밀도를 증대시키는 것으로 이러한 압밀작용을 통해 지반지지력 상승에 따른 침하축진효과를 기대할 수 있다. 그러나 최근 문제가 되는 연안지역의 오염으로 인한 연약지반 내의 지

1 정회원, 서울대학교 화약류중금속 처리기술 및 위해성 연구센터, 선임연구원 (Member, Research Engineer, Seoul National University)

2 정회원, 서울대학교 건설환경공학부 연구원 (Member, Researcher, Dept. of Civil and Urban Eng., Seoul National University)

3 정회원, 서울대학교 건설환경공학부 교수 (Member, Professor, Dept. of Civil and Urban Eng., Seoul National University)

4 정회원, 한국해양연구원 연안개발에너지연구부 선임연구원 (Member, Senior Researcher, Korea Ocean Research & Development Institute, omyhak@kordi.re.kr; 교신저자)

* 본 논문에 대한 토의를 원하는 회원은 2012년 4월 30일까지 그 내용을 학회로 보내주시기 바랍니다. 저자의 검토 내용과 함께 논문집에 게재하여 드립니다.

하수나 간극수의 오염을 처리하는 데는 어려움이 있다. 연안지역에서의 오염은 인간생활과 생태계에 많은 영향을 주며, 오염정화를 위한 시간도 많이 걸리게 된다(정재성 등, 2009). 연안지역의 오염은 과거 허베이스피리트 호의 원유유출사고와 같은 사고에 의해서 발생할 수도 있으나, 대부분의 경우 상류에서 발생한 오염물질이 강이나 하천을 통하여 유입되거나, 항구지역 등에서의 인위적인 활동으로 오염물질이 생성되어 유발된다. 연안지역에 대한 오염조사를 수행한 송영채 등(2000)의 연구에 따르면 국내의 일부 항구지역에서 영양염류 등의 유기물질로 오염이 되어 있는 것으로 나타났으며, 카드뮴, 비소, 육가크롬의 중금속이 토양보전법의 기준치를 초과한 것으로 나타났다. 오염되거나 우려가 있는 연약지반지역을 개발할 경우 발생하는 유출수를 통해 오염물질이 이동, 확산될 수 있으며, 주변 생태계가 오염될 수 있는 가능성이 있다.

본 연구에서는 연약지반 개량과 오염물질 정화를 동시에 진행시킬 수 있는 반응성 연직배수공법을 고안하였다. 반응성 연직배수공법은 샌드드레인 파일과 같은 연직배수파일에 반응성 물질을 충전한 컬럼(반응컬럼)을 설치하여 배수되는 간극수에 존재하는 오염물질을 제거할 수 있도록 개량한 방법이다. 반응컬럼은 불투수관에 반응성 매질이 충전된 형태로 구성된다(그림 1). 즉, 반응성 연직배수공법은 기존의 연약지반개량에 활용되는 연직배수공법과 오염 지하수를 처리하는 데 적용되는 투수성 반응벽체 공법(PRB; permeable reactive barrier)을 결합한 개념이다.

반응성 연직배수공법에서 배수되는 간극수의 오염물질을 기준치 이하로 제거하기 위해서는 간극수가 반응

성 매질을 통과할 때 일정시간 이상의 체류시간이 확보되어야 한다. 이를 위해 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 반응컬럼의 불투수관에 의해 횡방향 배수를 연직방향으로 유도하여, 반응성 배수컬럼에서의 체류시간을 확보할 수 있어야 한다. 이때, 불투수관의 길이는 배출되는 간극수의 유속과 반응시간을 고려하여 산정되어야 한다. 현장의 여건에 따라 간극수의 배출 유속은 다르게 나타날 수 있으므로 현장조건을 기준으로 유속이 결정되어야 하지만, 반응시간의 경우에는 반응매질과 오염물질간의 상호작용으로 해석하여 산정될 수 있다. 즉, 반응매질의 오염물질에 대한 반응성 평가에 기초하여 산정된 반응시간은 현장의 지반조건에 관계없이 불투수관의 길이 산정에 활용될 수 있는 인자이다.

이에 본 연구에서는 오염물질에 대한 반응매질의 반응성을 평가하여, 오염농도가 법적기준치를 만족할 수 있는 필요반응시간을 산정하고자 하였다. 반응성 충전재로 제강슬래그를 사용하였고, 오염물질로는 중금속 중에서 카드뮴을 선정하였다. 카드뮴의 초기 농도와 용액의 pH에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거량을 평가하였고 이 결과를 유사이차반응모델로 해석하여 필요반응시간을 산정하였다.

2. 재료의 선정

반응성 배수공법에는 오염물질의 종류에 따라 다양한 재료가 적용될 수 있다. 반응성 매질의 반응성에 대한 연구는 많이 진행되고 있다. 우선 영가철(zero-valent ion)은 오염물질 이동, 확산을 방지하기 위한 투수성 반응벽체의 충전물질로 미국, 유럽 등의 현장에서 많이 사용되고 있으며, 염화유기화합물(Roberts 등, 1996), 질산성 질소(Huang 등, 1998), 중금속(Lackovic 등, 2000)의 반응성에 대한 연구가 진행되었다. 투수성 반응벽체에 사용할 수 있는 반응성 매질로 영가철 이외의 다른 반응물질로 주물사(이태윤 등, 2002), Fe-loaded zeolite(Lee 등, 2006)에 대한 연구가 진행되었으며, 그 외에 폐수처리를 위한 반응성 매질로 적철석 파복 모래(고일원 등, 2004), Natural iron oxide coated sand(Boujelben 등, 2009), 천연 제올라이트(Motsi 등, 2009), Iron oxide-coated zeolite(Han 등, 2009)에 대한 반응성 연구가 진행되었다.

또한 제철산업의 부산물로 발생하는 제강슬래그가 중금속에 높은 흡착능을 가지고 있다는 연구가 보고되었다(Kim 등, 2000). 제강슬래그가 가지는 물리적 특성

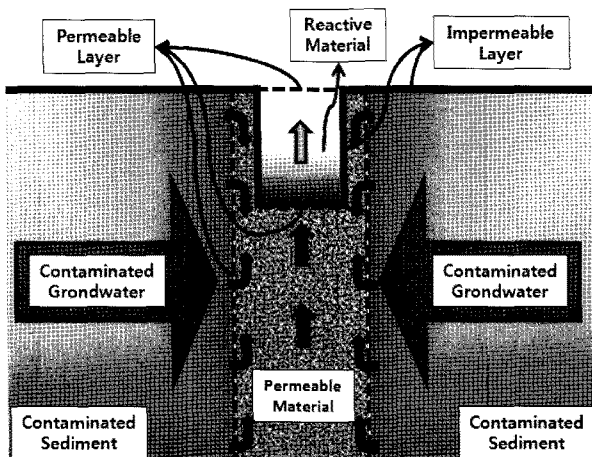


그림 1. 반응성 연직배수공법의 개념도(오명학 등, 2010)

에 기인한 흡착기작을 통해 폐수처리에 사용할 수 있으며, 알칼리성의 화학적 특성을 가지고 있으므로 산성의 공업 폐수를 중화시킬 수 있고, 중금속 제거도 가능하다. 활성 처리한 슬래그(activated slag)에 대한 중금속 흡착성능을 유사이차반응식으로 평가한 연구도 있다 (Gupta 등, 1997). 최근에는 전처리를 통하여 슬래그를 입자화시킨 atomizing slag에 대한 납, 구리, 카드뮴, 육가크롬에 대한 반응성이 연구되었다(김상근 등, 2005). 제강슬래그는 중금속 이외에도 다른 오염물질에 대한 반응성을 가지는 것으로 보고되고 있다. 제강슬래그를 이용하여 영양염류의 제거 및 적조원인생물 억제, 저질 해양퇴적토의 개량 효과 등을 기대할 수 있기 때문에 수저 퇴적물의 오염 개선을 위한 소재로 사용할 수 있는 연구가 보고되었다(박광석 등, 2006). 제강슬래그는 철에서 강을 만들기 위해 쇳물에 녹아있는 탄소, 규소성분 등을 제거하는 공정에서 발생하는 제강슬래그는 일반적으로 용융상태에서 공냉과 살수를 병행하면서 냉각, 고화되고 고화된 슬래그는 파쇄, 체거름 공정을 거쳐 필요한 입도로 조정되어 사용된다(김태희, 2002). 일반적으로 제강슬래그는 토목공사에서 천연골재의 대체물질로 재활용되고 있다. 입경이 작은 제강슬래그는 시멘트 원료 등으로 사용되고, 입경이 큰 경우 아스콘 골재, 노반재 등으로 도로공사나 샌드 컴팩션 파일(sand compaction pile) 등의 재료로 항만 및 토목공사에 사용되고 있다. 그러나 오염물질에 대한 반응성을 활용하는 용도로는 현장에서 고려하고 있지 않은 상황이다. 반응성 연직배수공법에 제철산업에서 부산물로 발생하는 제강슬래그를 활용하는 것은 자원의 재활용이라는 측면에서 환경적, 경제적으로 긍정적인 효과도 기대할 수 있다.

3. 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

본 연구에서는 반응컬럼의 충전물질로 광양제철소에 서 발생한 제강슬래그(Basic Oxygen Furnace slag; BOF slag)를 사용하였다. 중금속과의 반응에 있어서 입경에 따른 제강슬래그 반응성의 균질성을 확보하기 위하여 10번 체(2mm 이하)를 통과한 제강슬래그를 회분식 실험에 사용하였다. 연구에 사용한 제강슬래그의 투수계수, 비표면적, pH, 양이온 교환능은 표 1에 정리하였다. 투수계수를 측정한 이유는 제강슬래그를 반응성 연직

표 1. 제강슬래그의 특성

| Hydraulic Conductivity [cm/sec] | pH* | Surface area** [m ² /g] | CEC*** [cmol/100g] |
|---------------------------------|------|------------------------------------|--------------------|
| 1.39×10^{-2} | 12.6 | 5.74 | 1.33 |

* 토양오염공정시험법

** BET법(ASAP 2010 기기 사용)

*** 토양화학분석법(Ammonium Acetate Method)

표 2. XRF 분석을 이용한 제강슬래그의 구성물질

| Element | Wt. (%) |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 14.23 |
| Al ₂ O ₃ | 5.23 |
| TiO ₂ | 0.62 |
| FeO ₃ | 35.67 |
| MgO | 2.95 |
| CaO | 35.01 |
| Na ₂ O | 0.31 |
| K ₂ O | 0.15 |
| MnO | 3.60 |
| P ₂ O ₅ | 1.34 |
| LOI | 0.88 |
| Total | 100 |

배수공법에 반응컬럼에 사용할 수 있는지를 확인하기 위하여 본 연구에 사용된 입경(10 번째 통과크기)의 제강슬래그를 이용하여 정수두 투수시험을 수행하였다.

연구에 사용한 제강슬래그의 입경조건(10번째 통과 크기)에서 투수계수는 10^{-3} cm/sec 이상의 값을 나타냈기 때문에 반응성 연직배수공법의 반응컬럼에 사용하기에 적합할 것으로 판단되었다. 실험에 사용한 제강슬래그의 pH는 약 11.8 정도로 높은 알칼리성을 보여주었다. 제강슬래그가 높은 pH를 갖는 이유는 제강슬래그의 구성성분 중에 칼슘, 마그네슘, 칼륨과 같은 알칼리 물질의 함량이 높기 때문으로 판단된다(표 2).

제강슬래그가 높은 알칼리성을 가지고 있기 때문에 중금속의 제거는 흡착과 침전에 의해 동시에 이루어질 것이며, 중금속 오염물질의 제거능 또한 높을 것으로 예상된다. 그러나 비표면적(surface area)과 양이온 교환능(CEC, cation exchange capacity)은 일반토양과 비교하면 크게 차이를 보여주지 않았다. 또한 표 2에서 보여주는 제강슬래그의 구성성분을 보면, 규소, 알루미늄, 철성분이 50% 정도 포함되어 있다. 이 성분은 중금속 오염물질에 대한 흡착공간으로 사용될 수 있다.

또한 산업부산물의 사용으로 인한 이차 오염을 평가하기 위하여 폐기물 공정시험법에 따른 용출시험을 수

표 3. 폐기물 공정시험법에 따른 연구에 사용한 제강슬래그의 중금속 용출정도

| Contaminants | Cd [mg/L] | Cu [mg/L] | Pb [mg/L] | As [mg/L] | Hg [mg/L] | Cr [mg/L] | Cr ⁶⁺ [mg/L] |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|
| Regulation Level | 0.3 | 3.0 | 3.0 | 1.5 | 0.005 | - | 1.5 |
| BOF slag | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |

* ND: 불검출
* 분석방법: 폐기물 용출법

행하였다(표 3). 용출시험 결과에서는 중금속 오염물질인 카드뮴, 구리, 납, 비소, 수은, 육가크롬은 검출되지 않았다. 이 결과를 통해 제강슬래그를 현장에 사용할 경우 이차 오염이 발생하지 않을 것으로 판단된다.

3.2 실험방법

산업부산물로 발생한 제강슬래그를 10번 체 이하의 크기로 구분하여 준비하고, 10번 체 이하 크기의 제강슬래그 1g을 50ml의 원심분리병(centrifuge tube)에 담고, 카드뮴 오염용액을 45ml를 주입하였다. 카드뮴의 초기 농도를 1, 2.5, 5, 10, 15mM로 다르게 하여 시간에 따른 카드뮴 흡착량을 측정하기 위한 실험을 수행하였다. 개별 카드뮴 초기농도마다 10분에서 240분까지 다른 반응시간으로 교반시킨 후, 0.24µm의 멤브레인 필터를 이용하여 불순물이 제거된 상등액을 수집하였다. 중금속 농도는 원자흡광광도계(Atomic adsorption spectrometer, novaAA300, Analytic jena AG, germany)를 이용하여 측정하였다. 또한 초기 pH를 다르게 하여 제강슬래그를 이용한 카드뮴의 흡착실험을 수행하였다. 카드뮴 오염용액의 pH를 변화시키기 위하여 염산(HCl)과 아세트산(CH₃COOH)을 이용하였으며, 계산을 통하여 시약의 주입량을 결정한 후, 카드뮴 오염용액의 pH를 0.7과 2.35로 조정하였다. pH가 조정된 카드뮴 오염용액을 1g의 제강슬래그가 담겨 있는 원심분리병에 담고, 25시간 동안 교반하여 반응시켰다. 앞의 실험과 마찬가지로 상등액을 분리하기 위하여 멤브레인 필터를 이용하여 불순물을 제거한 후 농도를 측정하였다. 상등액의 pH는 pH 미터(Orion 650A, USA)를 사용하여 측정하였다.

4. 실험결과 및 토의

4.1 초기농도에 따른 제거율의 영향

카드뮴의 초기농도에 따라 반응시간에 대한 제강슬

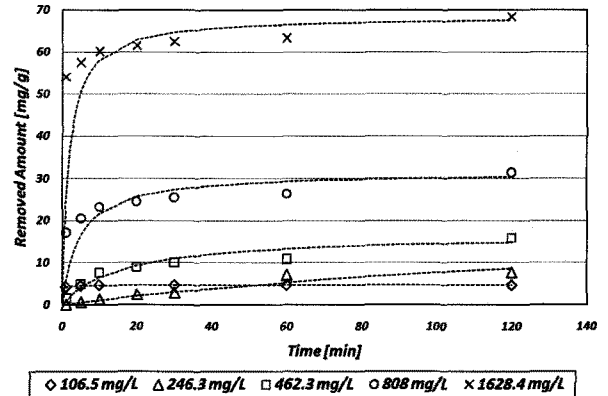


그림 2. 초기농도에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거양상

래그의 카드뮴 제거량의 관계는 다음과 같다(그림 2). 반응시간이 경과함에 따라 제거된 카드뮴의 양은 증가하였으며, 카드뮴의 초기농도가 증가함에 따라 제거되는 카드뮴의 양은 증가하였다. 이를 통하여 카드뮴 제거량이 초기농도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 또한 카드뮴의 초기농도가 증가함에 따라 카드뮴의 제거량이 평형에 도달하는 속도가 느려진다는 것을 알 수 있었다.

제강슬래그와 같은 산업부산물의 반응시간에 따른 오염물질의 제거량을 평가하기 위하여 기존에는 일차 반응모델이나 유사일차반응모델을 사용하였다. 2000년 이후로 Ho와 Mckay(1999)에 의해 제안된 유사이차반응 모델식(pseudo-second-order reaction model)이 많은 연구자들에 의하여 사용되고 있다. 유사이차반응식은 시간에 따라 제거되는 오염물질의 양이 오염물질의 농도에 제곱에 비례한다는 식에서부터 유도되어 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

식 (1)에서는 특정 시간 t에 흡착되는 오염물질의 양은 제강슬래그와 같은 반응물질의 남아 있는 흡착성능의 제곱에 비례한다는 관계를 보여주고 있다. 식 (1)을 적분하면 식 (2)와 같은 형태로 도출된다.

표 4. 초기농도에 따른 제강슬래그의 카드뮴에 대한 평형제거량(q_e)과 반응상수(k_2)

| Initial Conc. [mg/L] | 106.5 | 246.3 | 462.3 | 808 | 1628.4 |
|----------------------|-------|--------|--------|-------|--------|
| q_e [mg/g] | 4.8 | 13.8 | 16.7 | 31.6 | 68.5 |
| k_2 [g/mg min] | 0.82 | 0.0008 | 0.0039 | 0.007 | 0.0082 |
| R2 | 0.99 | 0.97 | 0.96 | 0.99 | 0.99 |

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2)$$

식 (2)에서 q_e 는 반응이 진행되어 평형상태에 도달할 경우에 오염물질의 흡착량을 의미하고, q_t 는 시간 t 에서의 카드뮴의 흡착량이고, k_2 는 유사이차 반응상수이다. 이를 선형으로 정리하면 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

식 (3)을 이용하여 반응시간에 따른 제강슬래그의 오염물질 제거량을 시간에 대한 그래프로 도시하면, 평형상태에 도달할 경우 제강슬래그를 이용한 카드뮴의 흡착량(q_e)과 그 때의 유사 이차 반응상수(k_2)를 구할 수 있다. 이 식을 이용하여 결정된 평형흡착량(q_e)과 유사 이차 반응상수(k_2)는 반응물질, 즉 제강슬래그가 오염물질인 카드뮴에 대한 제거능을 나타내는 특성값으로 사용할 수 있다.

실험결과에 유사이차반응모델식을 적용하면 평형흡착량(q_e)과 유사이차 반응상수(k_2)는 표 4와 같이 계산된다. 평형흡착량의 경우 초기농도가 증가함에 따라 점차 증가하는 양상을 보여주고 있다. 카드뮴의 초기농도가 106.5mg/L에서는 카드뮴의 평형흡착량이 4.7mg/g이었지만, 초기농도가 1628.4mg/L로 증가하자 평형흡착량은 68.5mg/g으로 선형적으로 증가하였다. 초기농도와 평형흡착량의 관계를 선형으로 나타내면 상관계수가 0.99로 높은 선형성을 보임을 알 수 있었다. 그러나 유사이차 반응상수의 경우 초기농도가 106.5mg/L에서 1628.4mg/L까지는 점차 감소하는 경향을 보였으며, 초기농도가 106.5mg/L에서는 1.52로 다른 2차 반응상수와 비교할 경우 매우 큰 값을 나타내었다. 초기농도에 따라 반응속도가 다르게 나타나고 있는 것은 초기농도가 106.5mg/L와 246.3mg/L 사이에서 제거기작의 변화가 발생했기 때문이라고 판단된다. 그러나 정확한 분석을 위하여 추가 실험이 수행될 필요가 있다고 판단된다. 반응상수(k_2)의 경우 초기농도 및 pH에 따라 경향성이 일정하지 않은 이유는 회분식 실험에서 1g의 제강슬래그를 사용하기 때문에 산

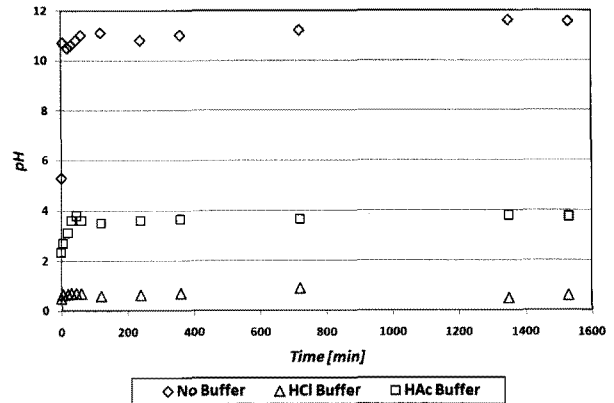


그림 3. 초기 pH의 조정에 따른 반응중 pH 변화 양상

염부산물로 발생되는 제강슬래그의 불균질성에 기인한 영향으로 판단된다.

4.2 pH에 따른 영향

pH에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거량을 비교하기 위하여 초기 pH를 0.5(염산 처리), 2.4(아세트산 처리), 5.3(처리하지 않음)로 카드뮴 오염용액을 제조하였다. 용액의 pH는 제강슬래그를 넣고 반응을 시작한 후 5분 내로 상승하였다. pH 조정을 하지 않은 경우에는 pH가 약 11.5로 높은 알칼리 조건이 되었으며, 염산과 아세트산을 이용하여 pH를 조정할 경우 pH가 약 0.8, 3.8로 산성 조건을 유지하고 있었다(그림 3). 초기 pH와 비교하여 반응 중의 pH가 상승하는 이유는 제강슬래그는 구성물질 중 칼슘과 마그네슘과 같은 알칼리 물질을 포함하고 있기 때문이다.

염산으로 카드뮴 오염용액의 pH를 조정할 경우에는 평형흡착량(q_e)이 0.27mg/g으로 카드뮴이 거의 제거되지 않았음을 알 수 있었다. 이는 카드뮴 흡착 반응중의 용액의 pH가 약 0.8정도로 제강슬래그가 가지는 PZC (Point of zero charge) 이하로 용액의 pH 조건이 유지되었기 때문으로 판단된다. 아세트산을 이용하여 pH를 조정할 경우에는 반응중의 pH가 약 4 정도의 값을 나타냈으며, 카드뮴은 용액에서 pH가 9이상인 조건에서 침전이 발생하기 때문에 pH가 4인 조건에서는 대부분 흡착

에 의하여 제거된 것으로 사료된다(Stumm, 1992). 그러나 아무런 처리를 하지 않은 카드뮴 오염용액의 실험에서 반응중의 pH가 약 11까지 상승하였기 때문에 카드뮴의 제거는 흡착과 침전 기작이 동시에 작용하였다고 할 수 있다.

동적흡착실험에서 초기 pH에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거 양상은 그림 4와 같이 나타났으며, 이 실험결과에 유사이차반응모델을 적용하여 평형흡착량(q_e)과 유사이차 반응상수(k_2)를 구하면 표 5와 같다. 카드뮴 오염용액의 pH가 증가할 경우 카드뮴의 평형흡착량(q_e)은 0.27mg/g에서 4.8mg/g으로 증가하였으며, 유사이차 반

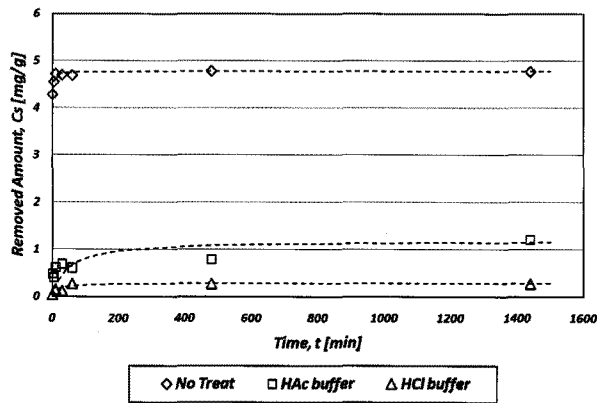


그림 4. 초기 pH에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거양상

표 5. 초기 pH에 따른 제강슬래그의 카드뮴 제거량 비교

| Condition | No TREAT (초기 pH=5.3) | HAc Added (초기 pH=3.8) | HCl Added (초기 pH=0.7) |
|------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| q_e [mg/g] | 4.8 | 1.19 | 0.27 |
| k_2 [g/mg min] | 0.82 | 0.018 | 0.28 |
| R^2 | 0.99 | 0.97 | 0.99 |

응상수(k_2)도 0.28에서 0.82로 증가하는 경향을 보여주었다. pH에 따라 평형흡착량과 유사이차 반응상수가 다르게 나타나는 이유는 카드뮴의 제거기작이 낮은 pH에서는 흡착기작만 작용하다가 pH가 증가함에 따라 침전기작도 동시에 작용하기 때문으로 판단된다. 유사이차 반응모델은 흡착기작 뿐만 아니라 침전기작에 대한 해석도 높은 상관도($R^2=0.99$)를 가지고 가능하였다.

4.3 필요 반응시간의 결정

유사이차반응식을 특정 시간 t에 흡착량으로 정리하면,

$$t = \frac{q_t / (q_e - q_t)}{k_2 q_e} \quad (4)$$

여기서, q_t/q_e 를 X로 치환하면, X는 특정시간 t에 흡착된 비율로 표현할 수 있다.

$$t = \frac{X / (1 - X)}{k_2 q_e} \quad (5)$$

이 식을 통해 유사이차반응식을 이용해 구한 평형흡착량(q_e)에 관한 제거율에 도달하기 위한 시간 t를 결정할 수 있을 것으로 판단된다. 이 식을 통해서 소요시간 t는 유사이차 반응모델식을 이용하여 구할 수 있는 평형흡착량(q_e)과 유사이차 반응상수(k_2)의 곱에 반비례하는 것을 알 수 있다.

본 연구의 실험결과를 식 (5)를 이용하여 분석하면, 제강슬래그가 가지고 있는 흡착성능의 60, 80, 90, 95, 99%를 발휘하는데 까지 필요한 시간은 그림 5와 같이 나타난다.

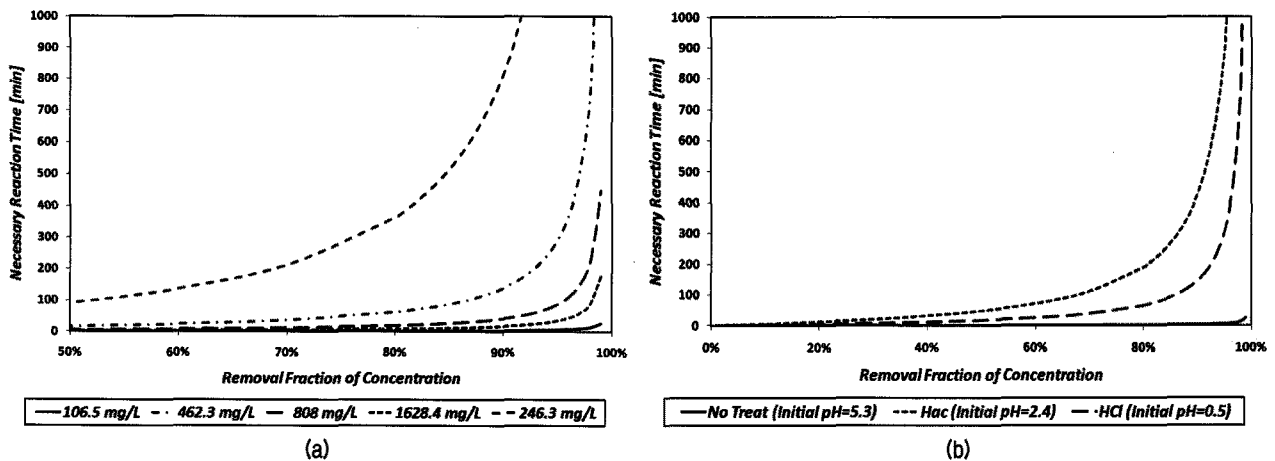


그림 5 카드뮴의 제거비율(%)에 따라 제강슬래그와 오염물질 반응에 필요한 시간(단위: 분); (a) 초기농도, (b) 초기 pH

표 6. 초기농도와 pH에 따른 법적 기준치(0.1mg/L)에 도달하기 위한 시간

| | | q_e | k_2 | time [hour] |
|-----------------------|----------|-------|--------|-------------|
| Initial Concentration | 106.5 | 4.8 | 0.82 | 4.5 |
| | 246.3 | 13.8 | 0.0008 | 3700 |
| | 462.3 | 16.7 | 0.0039 | 1200 |
| | 808 | 31.6 | 0.007 | 610 |
| | 1628.4 | 68.5 | 0.0082 | 480 |
| pH | No Treat | 4.8 | 0.82 | 4.5 |
| | Hac | 1.2 | 0.018 | 820 |
| | HCl | 0.27 | 0.28 | 230 |

또한 초기농도에 따라 지하수법의 카드뮴 기준치인 0.1mg/L를 만족하기 위해서 필요한 반응시간을 계산하면 표 6과 같다. 본 연구에서 구한 필요 반응시간에 현장의 유속, 연직배수시 발생하는 간극수 또는 지하수의 유속을 곱하게 되면 반응컬럼의 최소길이를 구할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 카드뮴의 초기농도와 pH에 따른 카드뮴의 제거량을 반응시간에 대하여 실험적으로 확인하였으며, 유사이차반응모델을 이용하여 평형흡착량(q_e)과 유사이차 반응상수(k_2)를 통한 양적인 평가를 하였다. 카드뮴 오염용액의 초기농도가 증가할수록 제강슬래그의 평형흡착량(q_e)은 증가하는 경향을 보였다. 그러나 유사이차 반응상수(k_2)의 경우 카드뮴의 초기농도가 높아짐에 따라 줄어드는 경향을 보였다. 제강슬래그의 카드뮴 제거는 초기농도가 높아짐에 따라 제거량은 증가하지만, 카드뮴을 용액에서 제거하기 위한 시간이 길어지고 있다는 것을 의미한다. 또한 용액의 초기 pH가 증가하면 평형흡착량(q_e)과 유사이차 반응상수(k_2)는 모두 증가하였다. 이는 pH에 따라 카드뮴을 제거하는 기작이 다르기 때문으로 판단된다. 유사이차반응모델은 제거기작의 차이를 양적으로 표현할 수 있다고 사료된다.

카드뮴의 법적기준치인 0.1mg/L 이하로 정화하기 위한 필요반응시간은 유사이차 반응모델식을 이용하여 결정하였다. 카드뮴 오염물질에 대한 제강슬래그의 성능을 표현하는 대표인자로 평형흡착량(q_e)과 유사이차 반응상수(k_2)이며, 이 두 인자의 곱을 이용하여 카드뮴의 농도를 0.1mg/L 이하로 만들기 위하여 필요한 최소 반응시간을 계산할 수 있다. 본 연구에서 제안한 필요

반응시간을 이용하면 반응성 연직배수공법에서 반응컬럼의 길이를 결정할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 향후 연구에서 주상실험을 통하여 유속변화에 따른 반응시간과 불투수관 길이의 정량적 평가가 수행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원의 기본연구사업인 “친환경 인공섬 조성 핵심기술 개발(PE98602)”의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

- 고일원, 이상우, 김주용, 김경웅, 이철효 (2004), 나노 크기 적철석 입자 피복 모래를 이용한 비소 3가와 비소 5가의 제거, *한국지하수토양환경학회지*, Vol.9(1), pp.63-69.
- 김상근, 정하익, 송봉준, 장원석 (2005), Atomizing slag를 반응벽체의 매질로 사용하기 위한 중금속제거 기초연구, *준계학술연구회발표논문집*, 한국폐기물학회, 인동대학교, pp.331-334.
- 김태희 (2002), 제강슬래그의 재활용, *세라미스트*, 제5권 제5호, pp.14-18.
- 박광석, 김형석, 전희동 (2006), 수거 퇴적물 오염 개선을 위한 제강슬래그 복토정화법의 활용, *한국관개배수*, 제13권 제2호, pp.310-322.
- 송영재, 이재원, 엄해경, 윤길림 (2003), 향만 준설토의 오염도 및 재활용 가능성 평가, *준계학술연구회발표논문집*, 한국폐기물학회, pp.675-678.
- 오명환, 윤찬영, 강형근, 강희웅, 권오정 (2010), 유한요소해석을 통한 반응성 연직배수공법이 적용된 지반의 배수특성 평가, *대한토목학회 정기학술대회*, 대한토목학회, pp.1636-1639
- 이태운, 박재우 (2002), 주물사의 TCE 제거 매커니즘과 반응벽체에의 적용가능성, *한국지반공학회 논문집*, 제18권 제5호, pp.143-157.
- 정재성, 정정조 (2009), 허베이스퍼리트호 원유유출사고로 오염된 태안연안의 경시변화 - 현장관측(육안 및 사진분석)을 중심으로, *한국해양환경공학회지*, 제12권 제3호, pp.111-123.
- Boujelben, N., Bouzida, J., and Eloueara, Z. (2009), Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.163(1), pp.376-382.
- 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. Eng. Chem. Res.*, pp.2207-2218.
- Han, R., Zoua, L., Zhaoc, X., Xua, Y., Xua, F., Lia, Y. and Wang, Y. (2009), Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column, *Chemical Engineering Journal*, Vol.149, pp.123-131
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999), The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Wat. Res.*, Vol.34(3),

- pp.735-742.
13. Huang, C. P., Wang, H. W. and Chiu, P. C. (1998), Nitrate reduction by metallic iron, *Wat. Res.*, Vol.32(8), pp.2257-2264.
 14. Kim, T. K. and Park, K. B. (2000), Swine wastewater treatment properties of steel-making slag, *Clean Technol.*, Vol.6(2), pp.85-92.
 15. Lackovic, J. A., Nikolaidis, N. P., and Dobbs, G. M. (2000), Inorganic Arsenic Removal by Zero-valent Iron, *Environmental Science and Technology*, Vol.17, pp.29-39.
 16. Lee, S., Lee, K. and Park, J. (2006), Simultaneous Removal of Cd and Cr(VI) Using Fe-Loaded Zeolite, *J of Environ. Eng.*, Vol.132(4), pp.445-450.
 17. Motsi, T., Rowsona, N. A. and Simmonsa, M. J. H. (2009), Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *International Journal of Mineral Processing*, Vol.92, pp.42-48.
 18. 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.
 19. Stumm, W. (1992), *Chemistry of Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp.87-106.

(접수일자 2010. 10. 27, 심사완료일 2011. 10. 13)