

모사해수 조건에서 회분식 실험을 이용한 제강슬래그의 카드뮴 흡착 특성 평가

Assessment of the Sorption Characteristics of Cadmium onto Steel-making Slag in Simulated Sea Water Using Batch Experiment

김 은 협 ¹	Kim, Eun-Hyup	이 성 수 ²	Rhee, Sung-Su
이 광 현 ³	Lee, Gwang-Hun	김 용 우 ¹	Kim, Yong-Woo
박 준 범 ⁴	Park, Jun-Boum	오 명 학 ⁵	Oh, Myoung-Hak

Abstract

Steel-making slag was investigated as reactive material for removal of cadmium in coastal area. Batch experiments of the sorption isotherm experiment and kinetic sorption experiment were performed. Result of sorption isotherm was more adequately described by Langmuir model than Freundlich model and theoretical maximum capacity (β) of cadmium onto steel-making slag was found. Results of kinetic sorption experiments were evaluated by pseudo second order model to investigate sorption characteristics of cadmium onto steel-making slag. Results showed that the equilibrium sorption amount of cadmium (q_e) increased and the rate constant (k_2) and initial sorption rate (h) decreased as the initial cadmium concentration increased. The q_e with simulated sea water was similar to that with deionized water and k_2 and h with simulated sea water was lower than those with deionized water. Results of kinetic experiments could be used to predict the result from sorption isotherm, since equilibrium sorption amounts calculated by pseudo second order model generally agreed with those measured from sorption isotherm. The reaction time for the target removal rate could be calculated by the pseudo second order model using kinetic sorption tests results.

요 지

본 연구에서는 국내 해안지역에 존재하는 카드뮴을 산업 폐기물인 제강슬래그를 이용하여 제거하고자, 제강슬래그의 카드뮴 제거 성능을 평가하였다. 이를 위해 회분식 실험으로 등온흡착 실험과 동적흡착 실험을 수행하였다. 등온흡착 실험을 통해 제강슬래그의 카드뮴 제거는 Langmuir 모델이 Freundlich에 비해 잘 맞음을 확인하였고 최대 흡착량(β)을 계산할 수 있었다. 동적흡착 실험결과에의 경우, 유사이차 모델을 이용해 해석하였고 카드뮴의 초기농도가 높을수록 평형 흡착량(q_e)은 증가하였고 반응상수(k_2)와 초기반응속도(h)는 줄어들었다. 모사해수 조건에서 q_e 는 증류수 조건과 큰 차이가 없었지만 k_2 와 h 는 증류수에 비해 줄어들었다. 또한, 유사이차 모델을 통해 예측된 q_e 이 등온흡착 실험에서 구한 평형 흡착량(C_s)과 유사해 동적흡착 실험결과로 등온흡착 실험결과를 예측하는 것이 가능함을 확인하였으며 유사이차 모델을 이용해 목표 제거율에 도달하는 반응시간을 계산할 수 있었다.

Keywords : Cadmium, Pseudo second order model, Simulated sea water, Sorption, Steel-making slag

1 정희원, 서울대학교 건설환경공학부 석사과정 (Member, Graduate Student, Dept. of Civil & Environ. Eng., Seoul National Univ.)

2 정희원, 국립환경과학원 환경자원연구부 폐자원에너지연구과 박사후연구원 (Member, Post-doctoral Researcher, Waste to Energy Research Division, Environmental Resources Research Department, National Institute of Environmental Research)

3 정희원, 서울대학교 공학연구소 박사후연구원 (Member, Post-doctoral Researcher, Seoul National Univ., Engrg. Research Institute)

4 정희원, 서울대학교 건설환경공학부 교수 (Member, Prof., Dept. of Civil & Environ. Eng., Seoul National Univ.)

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

* 본 논문에 대한 토의를 원하는 회원은 2011년 10월 31일까지 그 내용을 학회로 보내주시기 바랍니다. 저자의 검토 내용과 함께 논문집에 게재하여 드립니다.

1. 서론

공장폐수와 폐금속 광산의 유출수로 인한 인근 지하수 및 토양 오염은 지속적으로 증가하고 있는 상황이며 국내 연안 지역의 준설토 또한 중금속으로 오염되어 있는 사례가 많다. 송영채 등(2003)은 국내 연안 지역의 준설토가 중금속으로 오염되어 있으며 특히 카드뮴이 기준치를 초과하는 사례가 많다고 보고하였다. 카드뮴은 인체에 해로운 대표적인 유해 중금속 중 하나로 급성중독 시기도 및 폐를 손상시켜 인후부 통증, 기침, 두통, 어지러움, 구토 및 호흡곤란을 일으키고 만성중독 시에는 후각 이상, 식욕부진, 반복성 설사, 위장장애 및 체중감소 등의 증상을 유발하는 것으로 알려져 있다(Lewis et al., 1972).

미국에서는 오염된 지하수를 정화하기 위해 1980~1990년대에 양수처리 공법을 주로 사용하였지만 에너지 집약적이고 정화 시 많은 비용이 든다는 문제점이 있어 투수성 반응벽체 공법에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다(USEPA, 2002). 투수성 반응벽체 공법은 지중에 지하수 흐름에 수직으로 반응성 물질로 벽체를 형성하여 오염된 지하수가 벽체를 통과하는 과정에서 오염물질을 제거하는 수동적인 기술로(USEPA, 1998), 설치 후 에너지의 소비가 적고, 모니터링을 제외한 특별한 장비가 필요하지 않고 정화 과정에서 설치해야 하는 상부 구조물이 없어 지상을 이용할 수 있는 장점이 있다(Gavaskar et al., 1998).

투수성 반응벽체의 경제적인 설계를 위해서는 적절한 물질의 반응성 평가가 중요하다. 현재까지 카드뮴을 제거 하기 위한 반응물질로 제올라이트(Bujnoval et al., 2007), 플라이애시(Chaiyasith et al., 2006), 침철광(Johnson, 1990) 그리고 제강슬래그(Gupta et al., 1997; Xue et al., 2009) 등 여러 반응물질에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이 중에서 제강슬래그는 제철소에서 선철을 강철로 만드는 제강공정에서 발생하는 산업부산물로 중금속 제거에 효과적이라고 알려져 있다(Dimitrova et al., 2000; Park et al., 2008).

반응성을 평가하기 위한 방법 중 회분식 실험은 주상 실험에 비해 실험 방법이 간편하고 빠르며 여러 영향인자의 영향을 경제적으로 빠르게 파악할 수 있어 많이 이용되고 있다(Powell et al., 1995). 회분식 실험 방법에는 오염물질이 반응물질에 흡착되는 양과 용액에 남는 양의 분배 관계(distribution function)를 파악하기 위한 등온흡착 실험과 반응속도를 파악하기 위한 동적흡착 실험이 있

다. 일반적으로 등온흡착 실험은 선형, Langmuir 또는 Freundlich 모델식을 이용해서 결과를 분석한다. 반면 동적 흡착 실험의 결과는 최근 Ho와 McKay(1999)가 제안한 유사이차반응식을 이용해 해석이 활발히 진행되고 있는데(Ho et al., 2000; Özacar et al., 2004), 이는 유사이차반응식이 실험 결과를 잘 모사하고, 평형 흡착량, 반응 상수 및 초기 흡착 속도를 구할 수 있다는 장점이 있기 때문이다.

본 연구에서는 중금속 흡착에 효과적이라고 알려졌고 재료 확보가 용이한 제강슬래그를 카드뮴으로 오염된 해안지역 지하수 정화를 위한 반응물질로 활용하고자 제강슬래그의 카드뮴 흡착 특성을 평가하고자 하였다. 이를 위해 등온흡착 실험을 통해 평형 상태에서 수용액과 슬래그에 대한 카드뮴의 분배특성을 알아보았고, 모사 해수 조건에서 초기 카드뮴 농도의 변화에 따른 흡착속도를 평가하기 위해 동적흡착 실험을 수행하였고 그 결과를 증류수 조건과 비교하였다. 동적흡착 실험의 결과는 유사이차 모델을 이용해서 분석하고 등온흡착 실험 결과와 비교하였으며, 유사이차 모델을 이용해 목표 제거율에 도달하기 위해 필요한 반응 시간을 예측하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에서는 광양 제철소에서 생산된 제강슬래그를 반응 물질로 선정하였고, 투수성 반응벽체의 충전재로 활용 시 필요한 투수성을 확보하기 위해 제강슬래그를 모래 크기의 입도로 20번 체(0.85mm)를 통과하고 40번 체(0.425mm)에 남는 부분을 사용하였다. 사용된 제강슬래그의 물리·화학적 특성을 Table 1에, X선 형광분석기(XRF-1700, Shimadzu)를 이용한 성분 분석 결과를 Table 2에 정리하였다. Weng과 Huang(1994)은 CaO, MgO, K₂O의 함량이 높을수록 pH가 높아진다고 보고하였다. 따라서 제강슬래그의 pH가 높은 이유는 제강슬래그의 구성 성분 중 CaO, MgO, K₂O의 함유량이 38%로 높기 때문으로 판단된다. Balkaya와 Cesur(2008)은 pH가 증가하면 수소이온과의 경쟁 효과가 줄어들고 반응물질

Table 1. Basic properties of steel-making slag

pH	Specific surface area (m ² /g)	CEC (cmol/100g)	Hydraulic conductivity (x10 ⁻³ cm/sec)
12.6	5.74	1.33	1.01

Table 2. Chemical compositions of steel-making slag

Element	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI	Total
Wt. (%)	14.23	5.23	0.62	35.67	2.95	35.01	0.31	0.15	3.6	1.34	0.88	100

LOI: Loss on ignition

Table 3. Leaching results of steel-making slag

Component	Pb	Cu	As	Hg	Cd	Cr ⁶⁺	CN	P	TCE	PCE	Petroleum
Regulation level (mg/L)	3	3	1.5	0.005	0.3	1.5	1	1	0.1	0.3	5%
Amount (mg/L)	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Detection limit (mg/L)	0.04	0.006	0.05	0.001	0.002	0.007	0.01	0.0005	0.008	0.002	5 mg

ND: Not detected

의 표면에 음전하를 띠는 공간이 증가하며 침전의 효과로 카드뮴의 제거량이 증가한다고 보고하였다. 또한 Weng과 Huang(1994)은 SiO₂, Al₂O₃, FeO₃ 들은 중금속과 친화도가 높다고 보고하였다. 따라서 본 연구에 사용한 제강슬래그의 높은 pH와 SiO₂, Al₂O₃, FeO₃의 함량(54%)이 많은 것을 고려할 때 제강슬래그의 카드뮴에 대한 흡착능력이 클 것으로 예상된다.

제강슬래그의 2차 오염 여부를 판단하기 위해 폐기물 용출 시험법에 따라 수행하였고 중금속 분석은 유도결합 플라즈마 발광광도기(ICP-730 ES, Varian)를 사용하였고 유기물의 분석은 가스크로마토 그래프(GC-6890, Hewlett Packard)를 사용하였으며 시안의 측정은 분광광도계(Cary 50 UV-vis, Varian)를 통해 분석하였다. 제강슬래그를 용출 실험한 결과 Table 3처럼 법적 기준치를 초과하는 오염물질이 없었고 이를 통해 제강슬래그의 2차 오염의 가능성은 거의 없는 것으로 판단되었다.

실험에 사용한 카드뮴 용액은 cadmium chloride(CdCl₂·2.5H₂O)를 증류수로 용해시켜 목표농도로 제작하였고 pH 조절을 위해 염산(HCl)을 사용하였다. 해수를 모사하는 경우를 제외한 모든 경우는 증류수를 사용하여 실험하였고, 염화마그네슘(MgCl₂·6H₂O)과 염화나트륨(NaCl)을 일정 농도로 섞어 해수를 모사하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 제강슬래그의 카드뮴 제거에 미치는 초기 pH의 영향

카드뮴 용액의 pH변화가 제강슬래그의 흡착 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 초기 pH를 변화시켜가며 제강슬래그의 카드뮴 제거량을 분석하였다. 카드뮴의 농도를 255mg/L로 제작한 후, 염산을 이용해 용액의 pH를

1.1, 1.9, 3.1, 3.9, 4.9로 조절하였다. pH가 조절된 카드뮴 용액 45mL에 제강슬래그 1g을 넣고 회전식 교반기를 사용해 72시간 교반 후 상등액을 추출하여 최종 pH와 카드뮴의 농도를 측정하였다.

2.2.2 등온흡착 실험

제강슬래그에 대한 카드뮴의 흡착특성을 파악하기 위해 등온흡착 실험을 수행하였다. 카드뮴의 초기농도가 80, 240, 500, 640, 780, 850mg/L인 용액을 각각 제조하고 초기 농도에 따른 pH의 차를 없애기 위해 모든 카드뮴 용액의 pH를 4로 조절하였다. 카드뮴 용액 45mL에 제강슬래그 1 g 를 넣고 회전식 교반기를 사용해 72시간 반응 시킨 후 상등액을 추출하여 최종 pH와 카드뮴의 농도를 측정하였다. 실험 결과는 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착 모델을 이용해 분석하였다.

2.2.3 동적흡착 실험

카드뮴에 대한 제강슬래그의 흡착 속도를 평가하기 위해 동적흡착 실험을 수행하였다. 100, 290, 570, 950mg/L의 카드뮴 용액 12 L를 대형 반응조(20L)에 넣고 오염 용액의 pH를 4로 조절한 후 제강슬래그 267g을 넣고 교반시켰다. 10, 30, 60, 120, 240, 480, 720 분 반응 후 상등액 5mL를 추출하고 최종 pH와 카드뮴의 농도를 측정하였고 유사이차 모델을 이용해 실험 결과를 분석하였다.

해수의 염분이 제강슬래그의 카드뮴 제거에 미치는 영향을 평가하기 위해 염화마그네슘(20%)과 염화나트륨(80%)을 증류수에 섞어 35%의 농도로 모사해수를 제조하였다. 모사해수 조건에서 110, 305, 590, 990mg/L의 카드뮴 용액을 증류수와 동일한 방법으로 실험을 수행하였다.

2.3 분석 방법

반응이 끝난 카드뮴 오염 용액에서 추출한 모든 상등액을 0.45µm Millipore sterile filters로 여과 후, 즉시 최종 pH를 측정하였고 침전을 방지하기 위해 염산 용액 0.005mL을 넣어 산성 조건을 유지한 후 카드뮴의 농도를 원자흡광분석기(AAS novAA 300, Analytik Jena AG)로 분석하였다.

3. 이론적 배경

등온흡착 실험 결과는 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착 모델로 분석되었고 본 연구에 사용된 각 모델들을 Table 4에 설명하였다. Freundlich 등온흡착 모델은 황화물, Cu, Zn, 유기인계 농약, 탄화수소계열 물질 등 유기화합물질이나 각종 중금속의 흡착 분석에 적합하다고 알려져 있고 Langmuir 모델은 영양염류나 중금속류와 같은 전해질이 대수층 내에서 거동할 때나 넓은 범위의 농도를 가진 중성의 유기화합물질의 흡착 분석에 적합하다고 알려져있다(한정상, 1998).

동적흡착 실험결과를 해석하기 위해 식 (1)과 같은 유사이차 모델을 사용하였다(Ho et al., 2000).

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

$q_t(\text{mg/g})$ 는 평형 상태에서 단위 반응물질이 흡착한 오염물질의 양이고 $q_e(\text{mg/g})$ 는 시간 t 에서 단위 반응 물질이 흡착한 오염물질의 양을 나타내며 $k_2(\text{g/mg/min})$ 는 반응상수이다.

제강슬래그의 카드뮴 제거 속도를 분석하기 위해 식 (2)를 이용해 초기 반응속도 $h(\text{mg/g/min})$ 를 계산하였고, 목표 제거율에 도달하기 위해 필요한 반응시간 t 를 계산하기 위해 식 (3)을 사용하였다.

$$h = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dq_t}{dt} = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

여기서 $C_0(\text{mg/g})$ 는 카드뮴의 초기 농도, $R(\%)$ 은 제거율, $V(\text{mL})$ 는 오염용액의 부피, $M(\text{g})$ 은 제강슬래그의 질량을 나타낸다.

4. 결과 및 고찰

4.1 제강슬래그의 카드뮴 제거에 미치는 초기 pH의 영향

초기 pH의 변화에 따른 카드뮴 제거율 및 최종 pH를

Table 4. Freundlich and Langmuir sorption isotherm models used in this study

Sorption isotherm	Equation	Constants
Freundlich	$C_s = K_f \times C_e^n$	K_f : Freundlich constants related to adsorption capacity n : Freundlich constants related to adsorption intensity C_e (mg/L): Residual metal concentration in solution at equilibrium C_s (mg/g): The amount of metal sorbed at equilibrium
Langmuir	$C_s = \frac{\alpha \beta C_e}{1 + \alpha C_e}$	α (L/mg): The constant related to the affinity of the binding sites β (mg/g): Theoretical maximum capacity

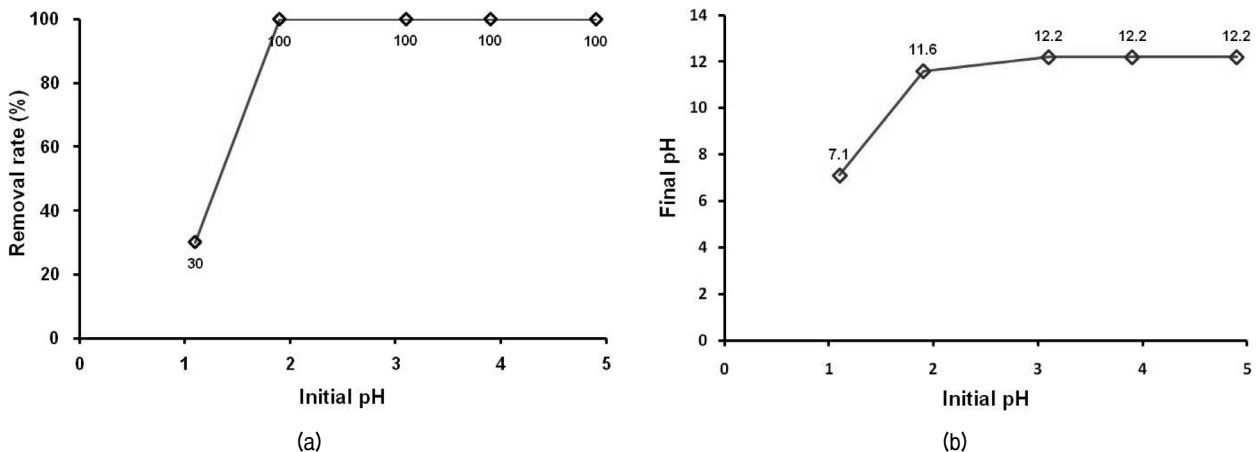


Fig. 1. Effect of initial pH on the sorption of cadmium on steal-making slag: (a) removal rate (b) final pH

Fig. 1에 나타내었다. 초기 pH가 1.1인 경우, 카드뮴의 제거율은 30%이며 최종 pH는 7.1로 나타났다. 그러나 초기 pH가 1.9이상인 경우(초기 pH 1.9 - 4.9)에는 제거율이 100%이고 최종 pH는 12로 일정했다. 따라서 본 연구에 사용된 제강슬래그는 수용액의 최종 pH를 12 정도로 높이는 염기성 물질임이 확인되었고, 카드뮴 제거에 있어 반응 용액의 초기 pH보다 최종 pH의 영향이 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 초기 pH가 2와 5사이에서는 초기 pH가 카드뮴 제거 및 최종 pH에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 판단되므로 등온흡착 실험과 동적흡착 실험에서는 pH를 4로 고정하여 실험을 수행하였다.

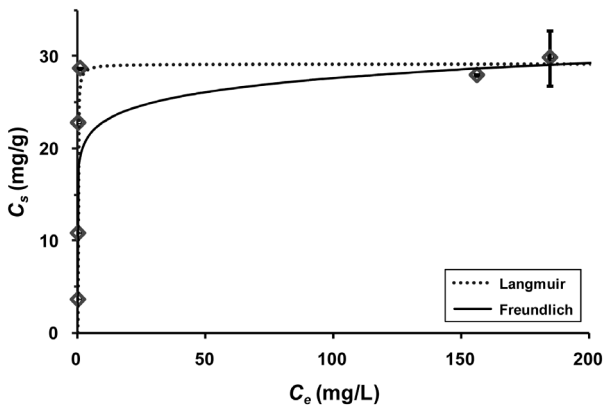


Fig. 2. Sorption isotherm for cadmium on steel-making slag

Table 5. Constants of Freundlich and Langmuir sorption isotherm

Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
n	K_f	R^2	β	α	R^2
0.0825	18.9	0.685	29.2	12.1	0.913

4.2 등온흡착 실험

카드뮴의 초기 농도 변화에 따른 등온흡착 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 평형 흡착량(C_s)과 용액 내 평형 농도(C_e)의 관계가 비선형적임을 고려해 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착 모델식을 적용하였다. Langmuir 모델의 상관계수(R^2)가 Freundlich의 상관계수 보다 크므로 제강슬래그의 카드뮴 등온흡착은 Freundlich 모델보다 Langmuir 모델에 더 잘 맞았고, Langmuir 등온흡착 모델로 계산된 제강슬래그의 카드뮴 최대 흡착량(β)은 29.2mg/g이었다(Table 5).

4.3 동적흡착 실험

Ho와 McKay(2000)는 초기 오염물질의 농도에 따라 흡착제의 반응성이 변할 수 있다고 하였다. 따라서 초기 카드뮴의 농도 변화에 따른 제강슬래그의 동적흡착 실험을 수행하였다. 반응 시간에 따른 흡착량의 변화와 pH 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, 유사이차 모델을 이용해 구한 상수를 Table 6에 정리하였다. 초기 카드뮴 농도가 높을수록 평형 상태에 느리게 도달하였고, 평형 흡착량(q_e)은 증가하였으며 반응상수(k_2) 및 초기 반응속도(h)는 줄어드는 경향이 나타났다. 이는 초기 농도가 높은 카드뮴 용액은 낮은 농도에 비해 반응 중 용액의 pH가 낮으므로 카드뮴 제거 속도가 느린 것으로 판단된다.

동적흡착 실험에서 유사이차 모델을 이용해 계산된 q_e 의 신뢰성을 판단하기 위해 Fig. 4와 같이 초기 농도에 따라 등온흡착 실험의 평형 흡착량(C_s)과 비교하였다. 초기 카드뮴의 농도 증가에 따른 C_s 의 증가 양상이 q_e 의

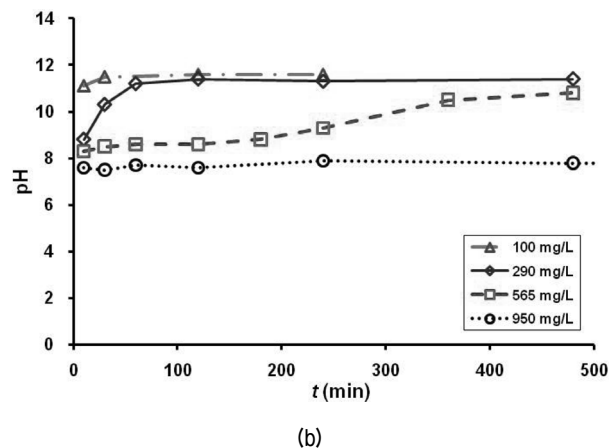
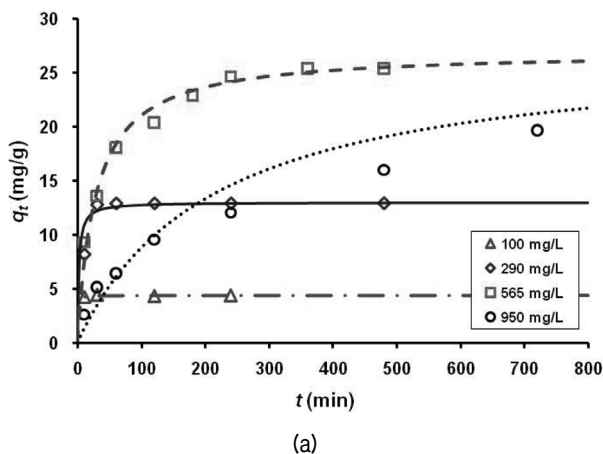


Fig. 3. Results of kinetic sorption experiments at different initial cadmium concentrations in deionized water: (a) sorption amount (b) pH

Table 6. Constants of pseudo second order model at different initial concentration in deionized water and in simulated sea water

C_o (mg/L)	Deionized water				C_o (mg/L)	Simulated sea water			
	q_e	k_2	h	R^2		q_e	k_2	h	R^2
100	4.4	0.7101	13.93	0.99	110	4.8	0.1259	2.887	0.99
290	13.0	0.0389	6.589	0.99	305	13.8	0.0046	0.866	0.99
565	27.0	0.0013	0.954	0.99	590	22.3	0.0006	0.300	0.98
950	27.5	0.0002	0.129	0.96	985	30.7	0.0001	0.094	0.94

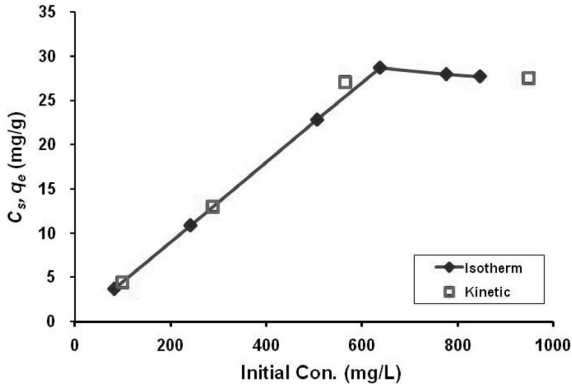
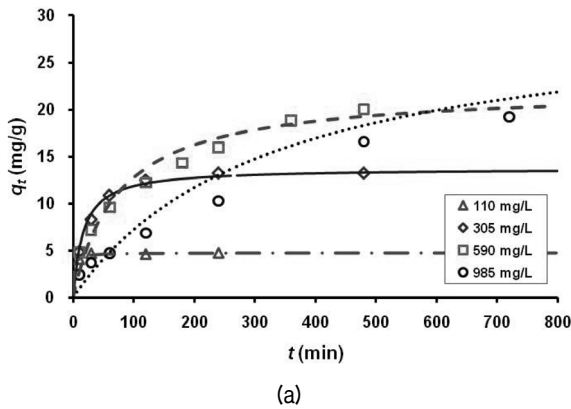


Fig. 4. Comparison between q_e from kinetic sorption experiment and C_s from sorption isotherm experiment in deionized water



증가 양상과 일치하므로 동적흡착 실험결과로 등온흡착 실험 결과를 예측할 수 있음이 확인되었다.

모사해수 조건에서 카드뮴에 대한 제강슬래그의 동적흡착 특성 및 pH 변화를 Fig. 5에 나타내었으며 유사 이차 모델을 이용해 구한 상수를 Table 6에 정리하였다. 카드뮴의 초기농도가 증가함에 따라 q_e 은 증가하였고 k_2 와 h 는 줄어들었으며 이는 증류수와 동일한 경향임이 확인되었다.

모사 해수 조건과 증류수 조건에서의 제강슬래그의 카드뮴 흡착 특성을 비교하기 위해 Fig. 6에 초기 농도의 변화에 따른 q_e 와 h 의 변화를 나타내었다. 모사해수

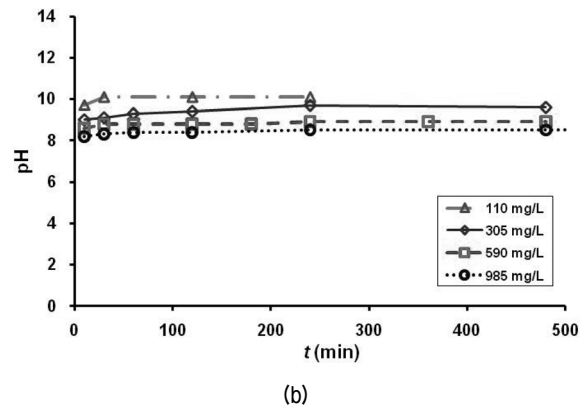


Fig. 5. Results of kinetic sorption experiments at different various initial cadmium concentrations in simulated sea water: (a) sorption amount (b) pH

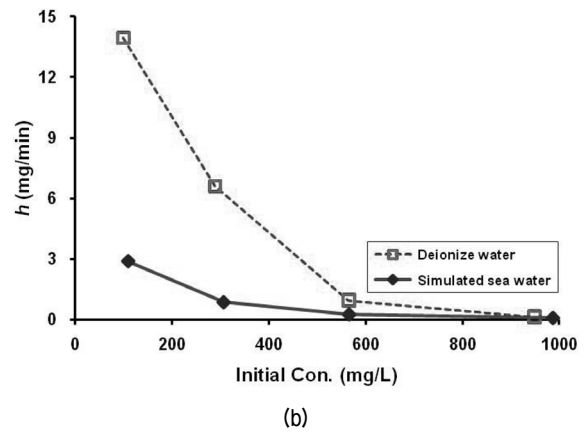
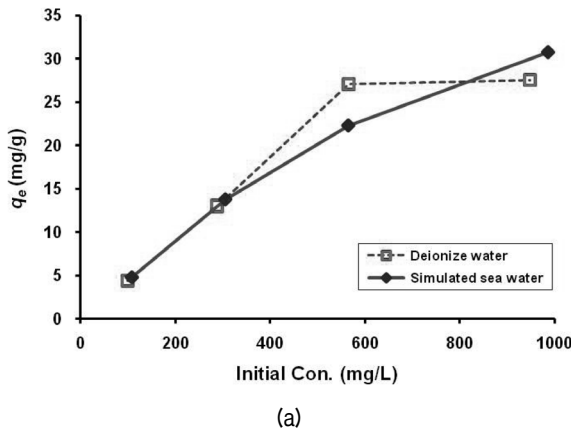


Fig. 6. Comparisons of pseudo second order model's constants at different initial cadmium concentration between in deionized water and in simulated sea water: (a) equilibrium sorption amount, q_e (b) initial sorption rate, h

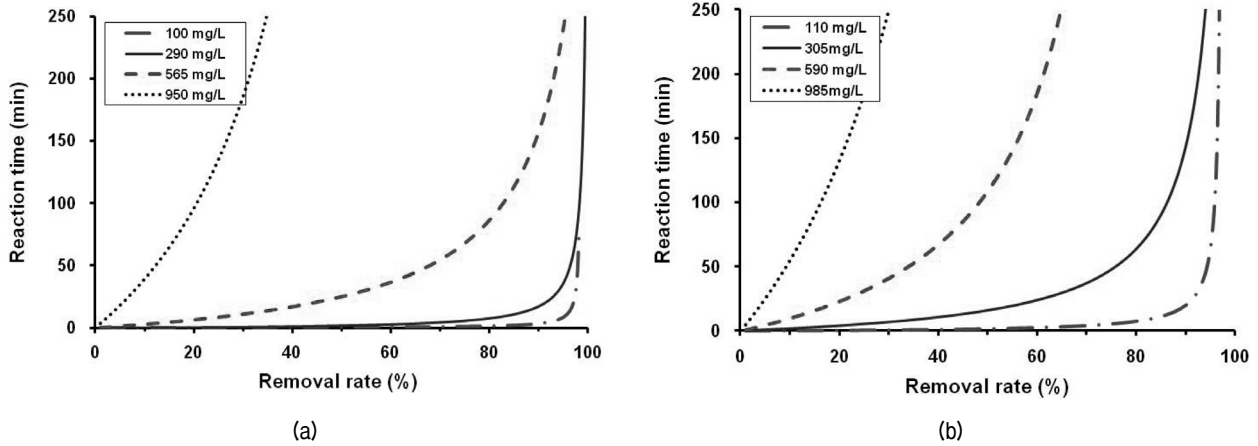


Fig. 7. Relationship between reaction time and target removal rate at different initial cadmium concentration: (a) deionized water, (b) simulated sea water

조건의 q_e 는 증류수와 큰 차이가 없었지만 h 는 증류수에 비해 느린 것으로 나타났다. 이는 Balistreri 등(1982)의 연구처럼 모사 해수에 포함된 Na^+ , Mg^{2+} 들의 경쟁이온 효과와 증류수에 비해 모사해수 조건에서 낮은 pH에 의해 반응 속도가 느려진 것으로 판단된다. 따라서 해안 지역에 제강슬래그를 반응물질로 채우는 투수성 반응벽체를 설치할 경우, 담수에 비해서 낮은 카드뮴 제거 속도를 고려하여 투수성 반응벽체를 설계할 필요성이 있는 것으로 판단된다.

목표 제거율에 도달하기 위해 필요한 반응시간을 카드뮴의 초기농도 변화에 따른 증류수 및 모사해수 조건에서 식 (3)을 이용해서 각각 계산하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 따라서 투수성 반응벽체의 설계 시 목표 제거율에 도달하기 위한 반응 시간을 Fig. 7을 통해 결정할 수 있고, 목표 제거율에 도달하기 위한 반응시간과 현장의 지하수 유속을 곱하면 투수성 반응벽체의 예상 두께 및 제강슬래그의 필요량을 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 산업 부산물 중 제강슬래그를 카드뮴으로 오염된 해안지역 지하수 정화를 위한 반응물질로 활용하고자 등온흡착 실험과 동적흡착 실험을 통해 제강슬래그의 카드뮴 흡착 특성을 평가하였다. 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 제강슬래그는 낮은 pH 조건(pH 1.9이상)에서도 용액의 pH를 12까지 증가시켰으며, 제강슬래그에 의

한 카드뮴 제거율은 100%로 나타났다. pH가 증가한 것은 제강슬래그에 포함되어 있는 Ca, Mg, K 성분 기인한 영향으로 판단되며, pH의 증가로 인하여 카드뮴의 제거율이 100%가 된 것으로 판단된다.

(2) 등온흡착 실험 결과, 제강슬래그의 카드뮴 제거는 Freundlich 모델보다 Langmuir 모델에 더 잘 맞았고 최대 흡착량(β)은 29.2(mg/L)였다. 이를 통해 카드뮴 오염물질은 제강슬래그 표면에 단일층으로 흡착되고 있음을 알 수 있다. 또한 제강슬래그가 존재하는 조건은 pH가 높기 때문에 침전된 형태의 카드뮴이 제강슬래그 표면에 흡착될 것이나 그 부분이 또 다른 흡착공간으로 작용하지 않는다는 것을 예상할 수 있다.

(3) 동적흡착 실험 결과, 초기농도가 증가함에 따라 평형 흡착량(q_e)는 증가하였지만, 반응상수(k_2) 및 초기 반응 속도(h)는 감소하였다. 이는 초기 농도가 높은 카드뮴 용액은 낮은 농도에 비해 반응 중 용액의 pH가 낮으므로 카드뮴 제거 속도가 느려진 것으로 판단된다.

(4) 또한 모사해수 조건에서는 증류수 조건과 비교하였을 때 평형 흡착량은 큰 차이가 없었지만 초기 반응 속도는 감소하였다. 이는 모사 해수에 포함된 Na^+ , Mg^{2+} 들에 의한 경쟁이온 효과와 증류수에 비해 모사해수 조건에서 낮은 pH에 의해 반응 속도가 느려진 것으로 판단된다. 그러므로 현장에 적용할 경우에는 담수에 비해서 낮은 카드뮴 제거 속도를 고려할 필요가 있다.

(5) 실험으로 구한 유사이차 모델의 인자들(평형흡착량(q_e)과 반응상수(k_2))을 이용하여 목표 제거율에 도

달하기 위한 필요한 반응시간을 계산할 수 있었다. 본 연구에서 구한 필요반응시간은 향후 주상실험 결과와 연계하여 투수성 반응벽체의 두께를 결정하는 데 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원의 기본연구사업인 “친환경 인공섬 조성 핵심기술 개발”과 서울대학교 SIR BK21 (안전하고 지속가능한 사회기반건설)사업단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

참 고 문 헌

1. 송영채, 이재원, 엄혜경, 윤길림 (2003), “항만 준설토의 오염도 및 재활용 가능성 평가”, *대한국토기물학회 추계학술연구발표회 논문집*, pp.675-678.
2. 한정상 (1998), “지하수환경과 오염”, 박영사.
3. Balistrieri, L. S. and Murray, J. W. (1982), “The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater”, *Geochimica et cosmochimica acta*, Vol.46, pp.1253-1265.
4. Balkaya, N. and Cesur, H. (2008), “Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum”, *Chemical engineering journal*, Vol.140, pp.247-254.
5. Bujnoval, A. and Lesny, J. (2007), Sorption characteristic of zinc and cadmium by some natural, modified, and synthetic zeolites, *Hungarian Electronic Journal of Sciences*, HU ISSN 1418-7108, ENV-061123-A.
6. Chaiyasith, S., Chaiyasith, P. and Septhum, C. (2006), “Removal of cadmium and nickel from aqueous solution by adsorption onto treated fly ash from Thailand”, *J. Sc. Tech.*, Vol.11, No.2, pp.13-20.
7. Dimitrova, S. V. and Mehanjiev, D. R. (2000), “Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions”, *Wat. Res.*, Vol.34, No.6, pp.1957-1961.
8. Gavaskar, A. R., Gupta, N., Sass, B. and Janosy, R. (1998), “Permeable barrier for groundwater remediation”, Battle Press, Columbus, OH.
9. Gupta, V. K., Rastogi, A., Dwivedi, M. K. and Mohan, D. (1997), “Process-Development for the Removal of Zinc and Cadmium from Waste-Water Using Slag - A Blast-Furnace Waste Material”, *Separation Science and Technology*, Vol.32, No.17, pp.2883-2912.
10. Ho, Y. S. and McKay, G. (1999), “Pseudo-second order model for sorption process”, *Process biochemistry*, Vol.34, pp.451-465.
11. Ho, Y. S. and McKay, G. (2000), “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat”, *Wat. Res.*, Vol.34, No.3, pp.735-742.
12. Johnson, B. B. (1990), “Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.24, pp.112-118.
13. Lewis, G. P., Jusko, W. J. and Coughlin, L. L. (1972), “Cadmium accumulation in man: influence of smoking occupation alcoholic habit and disease”, *J Chron dis*, Vol.25, pp.717-726.
14. Özacar, M. and Sengil, I. A. (2005) “A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust”, *Process Biochemistry*, Vol.40, pp.565-572
15. Park, D., Lim, S. R., Lee, H. W. and Park, J. M. (2008), “Mechanism and kinetics of Cr (VI) reduction by waste slag generated from iron making industry”, *Hydrometallurgy*, Vol.93, pp.72-75.
16. Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K. and Sabatini, D. A. (1995), “Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation”, *Environ. Sci. Technol*, Vol.29, No.8, pp.1913-1922.
17. USEPA (1998), Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation, EPA 600-R-98-125, Washington, DC, US Environmental Protection Agency.
18. USEPA (2002), Field Application of in situ remediation technologies: Permeable reactive barrier, EPA-542-R-99-002, Washington, DC, US Environmental Protection Agency.
19. Weng, C. H. and Huang, C. P. (1994), “Treatment of metal industrial waste water by fly ash and cement fixation”, *J. Environ. Eng.*, Vol.120, No.6, pp.1470-1487.
20. Xue, Y., Hou, H. and Zhu, S. (2009), “Competitive adsorption of copper(II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.162, pp.391-401.

(접수일자 2010. 11. 8, 심사완료일 2011. 3. 9)