

## 규소 슬래그를 이용한 수용상 비소 흡착 제거

김성희 · 설정우 · 이우춘 · 김순오\*

경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

### Removal of Aqueous Arsenic Via Adsorption onto Si Slag

Seong Hee Kim, Jeong Woo Seol, Woo Chun Lee and Soon-Oh Kim\*

Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science(RINS), Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Republic of Korea

This study was initiated to evaluate the applicability of Si slag as an adsorbent via investigation of the main properties of Si slag as an adsorbent as well as characterization of adsorption features between aqueous arsenic and Si slag. The specific surface area of Si slag was measured to be  $6.71 \text{ m}^2/\text{g}$  which seems to be slightly higher than those of other slags, but relatively lower than those of iron (oxyhydr)oxides extensively used for arsenic controlling processes. The point of zero salt effect (PZSE) of Si slag determined by potentiometric titration appeared to be comparatively high (7.3), indicating the Si slag may be favorably used for adsorption of arsenic which predominantly exists as oxy-anions. The results of adsorption isotherm indicate that regardless of arsenic species, Langmuir-type isotherm is the most suitable to simulate the adsorption of arsenic onto Si slag. With regard to pH-dependence of arsenic adsorption, the adsorption maxima of arsenite was centered at pH 7, and the adsorption was remarkably decreased in the other pH conditions. In the case of arsenate, on the other hand, the adsorption was highest at the lowest pH (4.0) and then gradually decreased with the increase of pH. Based on the results of kinetic experiments, it is likely that the adsorption of arsenite approached equilibrium within 2 hr, but it took about 8 hr for arsenate adsorption to be equilibrated. In addition, the Pseudo second order was evaluated to be most consistent with the empirical data of arsenic adsorption onto Si slag in this study. Under identical conditions, the affinity of arsenate onto Si slag was estimated to be nearly 6 times higher than that of arsenite.

**Key words** : steel making slag, Si slag, arsenite, arsenate, adsorption

본 연구는 규소슬래그의 흡착제로서의 주요한 특성을 분석하고 규소슬래그와 수용상 비소와의 흡착특성을 규명하여 규소슬래그의 비소 흡착제로서의 활용가능성을 평가하고자 수행되었다. 규소슬래그의 비표면적은  $6.71 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 다른 슬래그들에 비해 다소 높았으나, 비소 제어에 널리 이용되고 있는 철 (산수)산화물들에 비해서는 상대적으로 낮았다. 전위차 적정법(potentiometric titration)에 의해 측정된 영전하점(point of zero salt effect, PZSE)은 7.3으로 비교적 높아 주로 음이온으로 존재하는 비소의 흡착에 유리한 특성인 것으로 조사되었다. 흡착등온식을 알아보기 위한 실험결과, 두 비소 중 모두 Langmuir 등온식이 규소슬래그와의 흡착특성을 가장 잘 묘사한 것으로 평가되었다. pH에 따른 흡착특성은 3가 비소는 pH 7에서 최대 흡착량을 보였고, 그 외 pH 조건에서는 흡착량이 현저하게 감소하였다. 5가 비소의 최대 흡착량은 가장 낮은 pH 조건(pH 4)에서 나타났으며, pH가 증가함에 따라 흡착량이 지속적으로 감소하는 것으로 조사되었다. 흡착반응속도를 알아보기 위한 실험결과, 3가 비소의 흡착은 2시간 이내에 평형에 도달하였으며, 5가 비소의 경우에는 8시간 이내에 평형에 도달하였다. 그리고 비소의 화학종과 관계없이 규소슬래그와의 흡착반응속도는 유사이차 반응속도모델이 가장 적합한 것으로 나타났다. 동일한 실험 조건에서 5가 비소가 3가 비소 보다 약 6배가량 큰 규소슬래그와의 친화력을 나타냈다.

**주요어** : 제강 슬래그, 규소슬래그, 3가 비소, 5가 비소, 흡착

\*Corresponding author: sokim@gnu.ac.kr

## 1. 서 론

우리나라에 산재되어 있는 휴·폐 금은 광산에는 유비철석(FeAsS), 옹황( $As_2S_3$ ), 계관석(AsS) 및 비소 황화 철석과 같은 함비소 광물들이 지표에 노출되어 풍화됨으로써 비소가 용출되어 광산 주변지역에 비소 오염을 초래시키는 것으로 알려져 있다(Phillip *et al.*, 1998; Marshall, 1999; Harris and Ragusa, 2001; Jung, 2005). 비소는 준금속으로 독극물 중의 왕(King of poison)이라고 불리었으며, 고대에 사약으로 많이 사용되었을 정도로 독성이 강하고, 쉽게 구할 수 있는 독극물이었다. 이러한 비소는 토양 및 자연수 등의 환경에서 +3, +5, 0, -3 등 매우 다양한 산화가의 형태로 나타나는데, 0가 비소는 자연 상에 산출 빈도가 매우 낮고, -3가는 극도의 환원환경에서만 산출되기 때문에 일반적인 자연환경에서는 3가 비소(아비산염, arsenite)와 5가 비소(비산염, arsenate)가 주로 산출된다(Raven *et al.*, 1998). 3가 비소는 5가 비소에 비해 독성이 강하고, 용해도 및 이동도가 더 높은 것으로 알려져 있다(Williams and Silver, 1984; Inskoop *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2011). 비소는 자연환경 내에서 음이온 형태로 존재하여 일반적으로 양이온 형태로 존재하는 중금속들과는 상이한 거동 특성을 보이게 된다. 양이온 형태로 존재하는 중금속은 pH가 낮아짐에 따라 이동도가 증가하는 반면, 비소는 pH가 높아질수록 이동도가 증가되고, pH가 산성으로 낮아질수록 이동도가 감소하는 거동특성이 나타나게 된다(La Force *et al.*, 2000).

철강슬래그는 크게 고로슬래그(blast furnace slag)와 제강슬래그(steel making slag)로 분류되며, 고로 슬래그는 자연상에 산출되는 다양한 철광석을 선철로 정련하는 과정에서 발생된 슬래그를 말하며, 선철을 강으로 제련(smelting)하는 공정에서 생성된 슬래그를 제강슬래그라고 한다(Choi *et al.*, 2007; Lee and Jeon, 2010). 철광석 원석에는  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ 와 S 등의 불순물들을 함유하고 있는데, 이러한 불순물들을 분리시켜 순도 높은 철을 얻기 위하여, 철광석을 고온으로 용융시킨 고로 용광로에 코크스(C)와 석회석( $CaCO_3$ )을 첨가하여 철과 불순물들을 분리시킨다. 철에서 분리된 불순물들은 석회석과 반응하여 슬래그가 생성되는데, 이를 고로 슬래그라고 한다. 이렇게 생성된 고로슬래그의 구성 원소는 일반 암석과 같고, 성분은 포틀랜드 시멘트와 유사하여 슬래그 시멘트의 원료, 산업용 골재 및 규산질 비료, 지반계량제, 토목용재 등 많은 분

야에 재활용되고 있다(Choi *et al.*, 2007; Hwang and Kim, 2008; Lee *et al.*, 2008). 선철은 정련과정에서 미처 다 제거되지 못한 탄소 성분과 잔여 불순물들이 존재하는데 이러한 잔여 불순물들을 제거하기 위해 전로 또는 전기로로 옮겨진다. 선철 내 잔여 탄소 성분 및 잔여 불순물들은 강으로 제련하는 과정에서 첨가된 생석회( $CaO$ ), 소석회( $Ca(OH)_2$ ) 및 석회석 등과 반응하여 슬래그가 생성되는데 이를 제강슬래그라고 한다. 전로와 전기로에서 생성된 제강슬래그는 성분의 함량 차이에 따라 규소슬래그(Si slag), 망간슬래그(Mn slag), 티타늄 슬래그(Ti slag), 그리고 슬래그들 중 철 함량이 가장 높은 제강슬래그 등으로 분류하고 있지만, 대부분 혼용하여 사용되기 때문에 제강슬래그로 총칭하여 부르고 있다. 제강슬래그에는 미반응 생석회를 다량 함유하고 있기 때문에 수개월 야적하거나 뜨거운 증기를 이용한 숙성(aging) 과정이 요구되며 아스팔트용 콘크리트, 복토용, 석회질 비료 등의 극히 일부 분야에서만 재활용되고 있다. 하지만 생산되는 제강슬래그의 양에 비해 재활용되는 양이 작기 때문에 대부분 폐기되고 있는 실정이다(Park *et al.*, 2006; Choi *et al.*, 2007).

독성이 강한 비소를 제거 및 제어하기 위해 역삼투, 이온교환, 석회 연수화, 흡착 등의 다양한 방법들이 연구되고 개발되어져 왔다. 다양한 비소 제어 및 제거 기술 중에서도 흡착(adsorption)을 이용한 비소 제거 방법이 높은 제거효율, 작업의 간편성 등의 많은 장점이 있어 비소 처리방법 중 가장 주목 받고 있고, 활발하게 연구되어지고 있다. 흡착을 이용한 대표적인 비소 제어 기술로는 투수반응벽체(permeable reactive barriers, PRB)를 통한 비소오염 확산 방지기술이 있다(Waybrant *et al.*, 2002; David *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2008). 투수반응벽체는 비소를 제어하는데 있어서 매우 효과적이고, 장기간 운영이 가능해 휴·폐 광산과 같이 지속적인 관리가 힘든 지역에 많이 적용되어왔다. 하지만 광산 주변의 수계 및 지하수의 흐름 방향 등을 고려하여 넓은 지역에 걸쳐 투수반응벽체를 설치하여야하기 때문에 다량의 영가 철(zerovalent iron,  $Fe^0$ ) 및 철(산수)산화물이 사용되어 많은 비용이 소요된다는 단점이 있어, 최근 들어 영가 철 및 철(산수)산화물을 대체할 수 있는 제강슬래그, 슬러지, 석탄 폐석 및 폐각 등을 재활용하여 중금속 및 비소를 제어하는 연구가 많이 진행되고 있다(Kwon and Kim, 1999; Shin *et al.*, 2003; Jung, 2005; Keiko *et al.*, 2008; Oh *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2011). 그 중

제강슬래그는 Al, Fe, Mn, Si, Mg 산화물 및 Ca 성분 등이 다량 함유 되어 있어, 최근에 중금속 및 비소를 흡착 또는 공침을 통해 제거하는 연구들이 많이 진행되고 있다(Bothe and Brown 1999; Palfy *et al.*, 1999; Roman-Ross *et al.*, 2006; Singh and Pant, 2006; Son *et al.*, 2009; Lee and Jeon, 2010).

이에 본 연구를 통해 제강슬래그의 종류 중 철 함량이 다소 낮아 대부분 폐기 되고 있는 규소슬래그를 활용하여 수용상 비소를 제거할 수 있는지에 대한 적용 가능성을 파악하고자 하였다. 흡착등온 실험, pH edge 실험, 흡착 반응속도 실험 등을 통해 규소슬래그와 비소의 흡착 특성을 규명하였으며, 이를 통해 비소의 화학종 및 존재형태에 따른 흡착 평형과 반응 속도론적 관점에서 고찰하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 규소슬래그의 전처리 및 특성 분석

본 연구에서 사용된 규소슬래그는 전라남도 광양시에 위치한 포스코 광양 제철소에서 채취하였고, 습윤한 규소슬래그를 50°C의 오븐에서 완전 건조 후 200 mesh 체 거름하여 사용되었다.

흡착제로 사용된 규소슬래그의 기본적인 물리화학적 특성을 조사하기 위하여 다양한 분석을 실시하였다. 먼저 규소슬래그를 구성하는 광물의 조성을 알아보기 위하여 X선 회절분석을 수행하였으며, X선 형광분광기(XRF)를 통해 규소슬래그를 구성하는 원소의 함량을 알아보고, 형태상의 특성과 화학 조성을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산분광기(EDS)를 이용하여 분석하였다. 그리고 흡착제의 주요한 특성인 비표면적과 영전하점(point of zero salt effect, PZSE) 등을 측정하였다. 이와 더불어 규소슬래그가 비소의 흡착 실험에서 사용되는 pH 범위 내에서 안정한지를 검토하기 위하여 pH 변화에 따른 규소슬래그의 용해도 실험을 실시하였다.

X선 회절분석은 Siemens D5005 X-ray Diffractometer(40 kV, 35 mA, step size: 0.02 Deg, Time/step: 6 sec, Scan time: 6 h 50 min)를 사용하였으며, 철에 강하게 흡수되는 Cu-K $\alpha$  주사선을 대신하여 Co-K $\alpha$  주사선을 이용하였다. X선 형광분광 분석은 Shimadzu XRF-1700 X-ray Fluorescence spectrometer를 사용하였다. 그리고 비표면적 분석은 미세 기공 물리흡착 분석기(micropore physisorption analyzer, ASAP-2020M, Micromeritics)를 이용하여 분석하였다.

### 2.2. 영전하점(Point of Zero Salt Effect, PZSE) 측정

전위차 적정법(Potentiometric titration)을 이용하여 규소슬래그의 영전하점을 측정하였다. 전위차 적정법은 이온강도가 서로 다른 전해질용액의 pH를 변화시켜 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>의 흡착량을 측정함으로써 흡착제의 표면전하를 구할 수 있다.

전위차 적정법을 이용한 영전하점 측정 방법은 전처리 과정을 거친 규소슬래그 1 g을 각기 다른 이온강도(0.1, 0.01, 0.001 M NaCl)의 전해질용액 100 mL와 혼합하여 막대자석으로 30분 동안 충분히 교반시킨다. 교반이 완료된 후 0.5, 0.05 M HCl과 0.5, 0.05 M NaOH를 일정 시간 간격으로 일정량 주입하여 pH를 조정한다. 이러한 과정을 걸쳐서 측정된 pH와 일정 시간 간격으로 주입된 HCl과 NaOH의 주입량을 아래의 식에 대입하여 표면전하를 계산한다. 이러한 방법으로 계산된 표면전하의 값을 HCl과 NaOH의 주입으로 변화한 pH에 따라 그래프 곡선으로 나타낼 수 있다. 각기 다른 이온강도 하에 일정한 시간 간격으로 측정된 표면전하량 곡선들은 상이한 그래프가 나타나게 되지만, 각 곡선들이 한 점에서 교차하게 된다. 이 점에서는 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup> 이온의 흡착이 이온강도의 영향을 받지 않게 되는데 이때의 pH를 PZSE (point of zero salt effect)라 한다(Stumm, 1992; Lee *et al.*, 1993; Kraepiel *et al.*, 1998; Singh and Uehara, 1998; Jain *et al.*, 1999).

$$\sigma_0 = (C_A - C_B) - (H^+ - OH^-)$$

이때  $\sigma_0$ 는 표면전하(mmol/g adsorbent)를 나타내고, A와 B는 각각 pH 적정에 이용된 산(HCl)과 염기(NaOH)를 지시한다. 또한 (C<sub>A</sub>-C<sub>B</sub>)는 전위차 분석에서 투여된 산이나 염기의 농도(M), 즉 (HCl)투여량-(NaOH)투여량을 의미한다. 그리고 마지막으로 (H<sup>+</sup>)는 10<sup>-pH</sup>, (OH<sup>-</sup>)는 10<sup>-(pK<sub>w</sub>-pH)}</sup>을 나타내고, pK<sub>w</sub>는 -logK<sub>w</sub>, K<sub>w</sub>는 물의 해리상수를 의미한다.

### 2.3. 규소슬래그의 용해도 실험

규소슬래그가 본 연구에서 사용된 pH 범위 내에서 안정한지 평가하고, 슬래그에 함유된 다양한 이온들이 용출되는 정도를 파악하기 위해 용해도 실험을 실시하였다. 규소슬래그의 용해도를 평가하기 위하여 배경용액(stock solution)을 0.01 M NaCl로 제조한 후 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용해 pH 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13, 14로 극한의 pH 조건에서까지도 용해도 실험을 수행하였다. 제조된 전해질 용액 20 mL

에 200 mesh로 전처리한 규소슬래그를 0.5 g 혼합한 후 인큐베이터에서 140 rpm으로 24시간 동안 교반하였고, 슬래그에서 용출되는 다양한 이온들로 인해 pH가 변할 수 있기 때문에 12시간 간격으로 총 2회에 걸쳐 Mettler Toledo(USA)사의 G20 Compact Titrator를 이용해 pH를 재조정하였다. pH 재조정을 위해 사용된 전해질 용액은 용해도 실험을 위해 제조된 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 이용하였으며, pH 재조정에 사용된 전해질 용액의 총 투여량을 합산하여 희석 배율을 곱하여 좁으셔서 발생할 수 있는 농도 분석 오차를 최대한 줄였다. 24시간 동안 반응 후 나온 샘플을 7,000 rpm으로 원심분리하여 상등액은 0.45  $\mu\text{m}$  실린지 필터로 여과 후 유도결합플라즈마분광기(ICP-OES, 4300, 5300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용해 Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si 등의 농도를 분석하여 규소슬래그가 흡착제로 안정한지를 평가하였다.

#### 2.4. 비소 흡착실험

본 연구에서는 규소슬래그 표면의 비소 흡착특성을 규명하기 위하여 세 종류의 실험을 구성하였다. 먼저 규소슬래그와 비소의 화학종별 흡착 특성을 규명하고, 흡착 등온식(adsorption isotherms)을 얻기 위한 평형 실험(equilibrium)과 비소의 화학종별 존재형태 및 흡착제의 표면전하와 가장 밀접한 관계가 있는 pH가 흡착에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위한 pH edge 실험이 수행되었으며, 두 실험결과를 바탕으로 하여 규소슬래그와 비소의 흡착반응속도를 고찰하기 위하여 반응속도(kinetic) 실험을 실시하였다.

모든 실험에 공통적으로 비소 흡착제로 사용된 규소슬래그는 200 mesh로 전처리하여 0.1 g 씩 사용하였으며, 배경용액은 0.01 M NaCl가 사용되었다. 그리고 제조한 배경용액에 3가 비소( $\text{NaAsO}_2$ )와 5가 비소( $\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하여 배경용액을 제조하였으며, 원심분리용 50 mL 코니칼 튜브에 규소슬래그 0.1 g을 담고, 비소 배경용액 40 mL을 혼합하여 고액비 1:400의 조건으로 흡착 실험을 수행하였다. 제조된 비소 배경용액의 pH를 조절하기 위해 0.1, 0.01, 0.001 M HCl과 0.1, 0.01, 0.001 M NaOH 용액이 사용되었고, G20 Compact Titrator를 이용하여 pH를 조절하였다. 실험의 정확도와 신뢰성을 높이기 위하여 모든 실험은 이중시료를 이용하여 중복으로 수행되었으며, 시약은 분석용 등급을 사용하였고, 3차 초순수(18 M $\Omega$ )를 이용하여 모든 용액을 제조하였다. 흡착 반응이 완료된 시료는 7,000 rpm으로 5분간 원심분리하

고, 분리된 상등액은 0.45  $\mu\text{m}$  실린지 필터로 여과하였다. 모든 분석시료는 유도결합플라즈마 분광기(ICP-OES 4300, 5300DV)를 사용하여 비소와 규소슬래그로부터 용출될 수 있는 다양한 이온들을 분석하였다.

비소와 규소슬래그의 평형흡착 특성을 이해하고, 흡착 등온식을 얻기 위해 수행된 평형실험에서 사용된 흡착질의 농도는 3가 비소와 5가 비소 모두 0.0007, 0.0013, 0.0067, 0.0133, 0.0667, 0.1335, 0.4004, 0.6674 mM의 농도를 갖는 전해질 용액이 이용되었다. 이때 pH는 4, 7, 10으로 조절하여 흡착 실험을 수행하였다. 흡착 반응은 140 rpm의 인큐베이터에서 24시간 동안 교반하여 반응시켰으며, 규소슬래그와 비소가 흡착 반응을 하는 동안 다양한 요인에 의해 pH가 변할 수 있기 때문에 12시간 간격으로 총 2회에 걸쳐 pH를 재조정해주었고, pH 재조정에 투입된 HCl, NaOH 용액의 총 투여량을 희석배율 곱해주어 pH 재조정에 따른 농도 분석 오차를 줄였다.

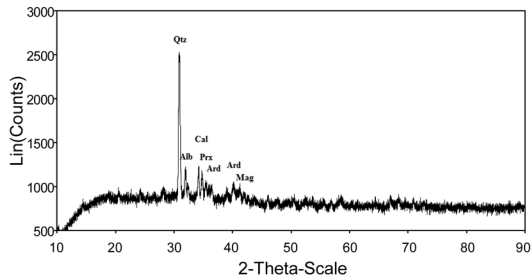
pH에 따른 평형흡착 특성을 파악하기 위하여 수행된 pH-edge 실험에서는 평형실험 결과를 통해 흡착질인 비소 농도를 선정하였다. 3가와 5가 비소 모두 저농도 0.0067 mM, 고농도 0.4004 mM에서 실험하였다. pH는 4~12 범위에서 총 9개 pH 조건에서 실험을 수행하였으며, 그 외 실험 방법은 위의 흡착등온식 실험과 동일하게 수행하였다.

마지막으로 비소와 규소슬래그의 표면 흡착 반응을 반응속도론적 관점에서 고찰하기 위해 반응속도 실험을 실시하였다. 반응속도 실험은 앞서 진행된 평형실험과 pH-edge 실험 결과를 바탕으로 비소의 농도와 pH 조건을 선정하였다. 평형실험의 결과 3가 비소는 pH 7, 5가 비소는 pH 4에서 수행하였으며 비소 전해질 용액 농도는 두 비소 중 모두 0.4004 mM이었다. 반응 속도 실험 동안 5, 10, 20, 30 min, 1, 2, 4, 8, 12, 24 hr로 총 10개 시점을 선정하여 상등액 시료를 채취하였다. pH 재조정은 평형 및 pH edge 실험과 동일한 12시간 기준으로 수행하였으며, 12시간 이전의 흡착 시료에 대해서는 pH 조정에 소요되는 시간을 고려하여 미리 pH를 1회 적정 후 정해진 시간에 시료를 채취하였다. 그 외 조건은 평형 및 pH edge 실험들과 동일하게 수행하였다.

### 3. 연구결과 및 토의

#### 3.1. 규소슬래그의 특성 분석 결과

본 연구에서 비소 흡착제로 사용된 규소슬래그를 구



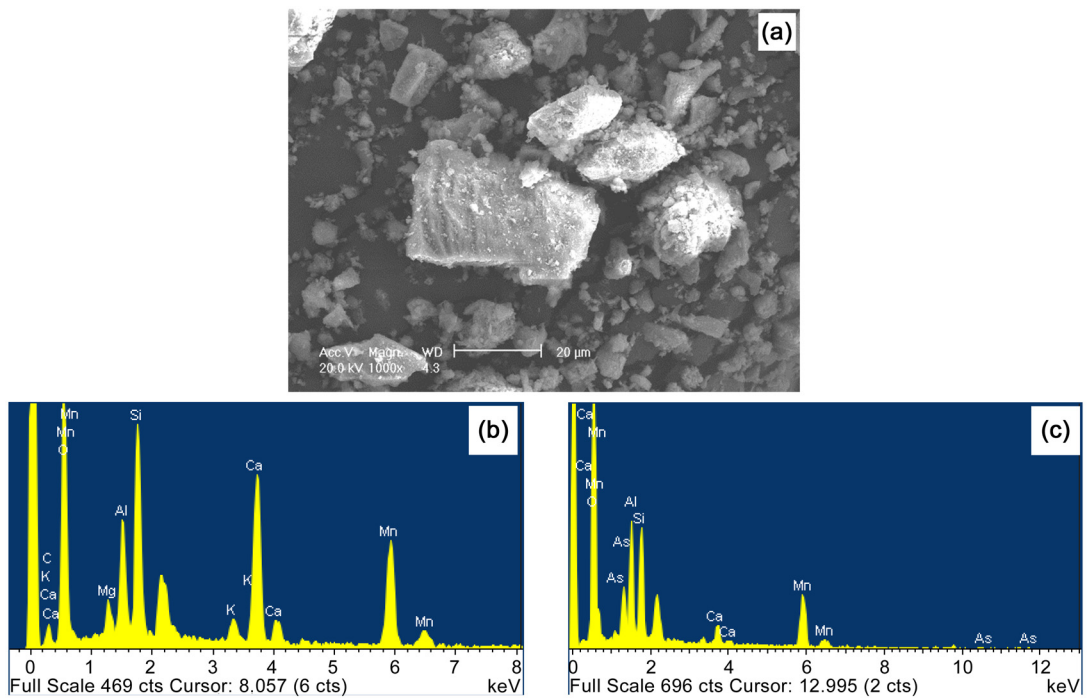
**Fig. 1.** X-ray diffractogram of Si slag. Qtz: Quartz, Alb: Albite, Cal: Calcite, Prx: Pyroxene, Ard: Ardenite, Mag: Magnetite.

성하는 광물들의 조성을 파악하기 위하여 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 도시하였다. X선 회절분석 결과 석영, 방해석, 휘석, 자철석, 아테나이트와 같은 규소, 망간, 철 및 알루미늄을 함유하고 있는 광물들로 조성된 것으로 나타났다. 슬래그의 화학적 조성을 알아보기 위해 수행한 X선 형광분석 결과를 Table 1에 정리하였다. 규소슬래그에는 SiO<sub>2</sub>가 38.59%로 가장 높은 함량을 보였으며, CaO(17.79%), MnO(16.35%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(12.39%), MgO(4.07%)와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.71%) 순으로

**Table 1.** Composition of Si slag analyzed by XRF

Components	Composition, wt.%		
	Si slag	Mn slag	Steel making slag
SiO <sub>2</sub>	38.59	26.89	19.30
CaO	17.79	17.37	36.41
MnO	16.35	30.42	2.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.39	10.59	6.03
MgO	4.07	5.03	5.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.71	2.10	24.35
K <sub>2</sub> O	2.96	3.18	0.23
SO <sub>3</sub>	1.43	1.30	1.36
BaO	0.93	1.39	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.80	0.78	1.23
TiO <sub>2</sub>	0.53	0.59	0.65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	0.15	1.81
SrO	0.15	0.22	0.00

다양한 산화물들이 규소슬래그를 구성하고 있는 것으로 나타났다. 연구에서 사용된 규소슬래그와 다른 종류의 슬래그들의 조성을 비교해본 결과, 규소슬래그와 망간슬래그를 구성하고 있는 산화물들의 함량이 매우 유사하게 나타났으나, 제강슬래그의 경우 두 슬래그에



**Fig. 2.** (a) SEM image of Si slag and its EDS results, (b) before adsorption, and (c) after adsorption of arsenic. 0.05 g of Si slag and 20 mL of 0.4004 mM As(V) solution at pH 4.0.

**Table 2.** Specific surface area of the Si slag used in this study, other slags and typical iron (oxyhyd)oxides

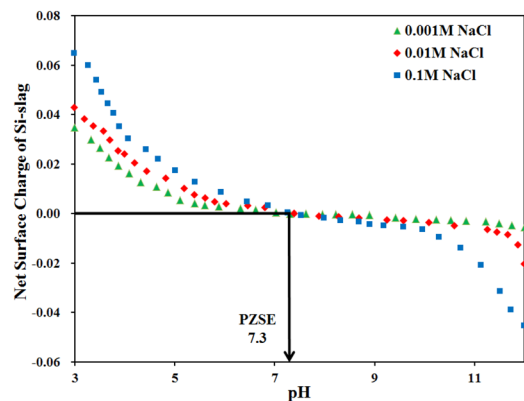
	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Reference
Si slag	6.71	This work
Mn slag	4.04	This work
Steel refining slag	0.65	This work
Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	31.8 30	Kim <i>et al.</i> (2012) Schwertmann and Cornell(2000)
Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)	20 29.2	Schwertmann and Cornell(2000) Kim <i>et al.</i> (2009)
Akaganeite ( $\beta$ -FeOOH)	30	Schwertmann and Cornell(2000)
Lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH)	70-80 94.8	Schwertmann and Cornell(2000) Lee <i>et al.</i> (2009)
2-line ferrihydrite (Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	200-300 247.4	Schwertmann and Cornell(2000) Jung <i>et al.</i> (2008)
Magnetite (FeO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	16.6 4-20	Jeong <i>et al.</i> (2008) Schwertmann and Cornell(2000)
Zerovalent iron (Fe <sup>0</sup> )	24.4 36.5	Ponder <i>et al.</i> (2000) Lowry and Johnson(2004)

비해 CaO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높은 것으로 분석되었다. SEM-EDS 분석 결과를 Fig. 2에 도시 하였다. SEM 분석결과, 규소슬래그는 반자형의 형태를 보이는 것을 관찰 할 수 있었으며(Fig. 2(a)), EDS 분석 결과, 흡착 후 공통적으로 규소슬래그에 산소, 알루미늄, 규소, 칼슘과 망간의 피크가 확연히 보이는 것을 확인할 수 있었고, 흡착반응 후 비소의 피크가 나타남으로써 규소슬래그 표면에 비소가 흡착되었음을 알 수 있다(Fig. 2(b)&(c)).

본 연구에서 사용된 규소슬래그의 비표면적과 망간슬래그, 제강슬래그 및 다른 대표적인 철(산수)산화물의 비표면적을 비교하여 Table 2에 정리하였다. 규소슬래그의 비표면적 분석 결과 6.71 m<sup>2</sup>/g로 망간슬래그는 4.04 m<sup>2</sup>/g로 둘 사이 큰 차이는 보이지 않았고, 제강슬래그는 본 실험을 위해 측정된 값이 0.65 m<sup>2</sup>/g로 매우 낮게 나타났다. 대표적인 철(산수)산화물들과 비교해 보았을 때, 규소슬래그는 다른 철(산수)산화물들에 비해 상대적으로 낮은 비표면적을 가지는 것으로 나타났다.

### 3.2. 규소슬래그의 영전하점 측정결과

전위차 적정법(potentionmetric titration)을 이용하여 규소슬래그의 영전하점(point of zero salt effect, PZSE)을 측정된 결과를 Fig. 3에 도시하였으며, 측정된 PZSE 값을 망간슬래그, 제강슬래그와 대표적인 철

**Fig. 3.** Result of potentiometric titration of Si slag at three ionic strengths.

(산수)산화물, 점토광물, 석영 등의 PZSE 값들과 비교하여 Table 3에 정리하였다. 규소슬래그의 PZSE 분석 결과, 7.3으로 측정되었는데, 침철석(goethite)(Rietra *et al.*, 2001; Nielsen *et al.*, 2005; Carrasco *et al.*, 2007; Jonsson *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2009), 적철석(hematite)(Bai *et al.*, 2004; Mamindy-Pajany *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2012), 2-line ferrihydrite(Jain *et al.*, 1999; Jung *et al.*, 2008), 망간슬래그와 제강슬래그를 제외한 모든 철(산수)산화물, 점토광물 그리고 망간, 규소 산화물들에 비해 비교적 높은 PZSE 값

**Table 3.** Point of zero salt effect(PZSE) of Si slag, other slags, typical iron (oxyhydr)oxides and silicate minerals

Mineral	PZC	Reference
Silicon slag	7.3	This work
Mn slag	7.7	This work
Steel making slag	10.9	This work
Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	8.5	Kim <i>et al.</i> (2012)
	6.4~7.2	Bai <i>et al.</i> (2004)
	8.1	Mamindy-Pajany <i>et al.</i> (2009)
Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)	7.6	Lee <i>et al.</i> (2009)
	7.2~9.3	Rietra <i>et al.</i> (2001); Nielsen <i>et al.</i> (2005); Carrasco <i>et al.</i> (2007); Jonsson <i>et al.</i> (2008)
Lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH)	6.6	Lee <i>et al.</i> (2009)
	6.5~7.1	Nowack <i>et al.</i> (1996)
Magnetite (FeO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.6	Jung <i>et al.</i> (2008)
	6.5	He and Traina(2005)
2-line ferrihydrite (Fe <sub>3</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	8.2	Jung <i>et al.</i> (2008)
	8.5	Jain <i>et al.</i> (1999)
MnO <sub>2</sub>	1.5~4.6	Michelle and Robert(2004)
Kaolinite	4.5~6.0	Du <i>et al.</i> (1997)
Illite	3.2	Du <i>et al.</i> (1997)
SiO <sub>2</sub>	2.9~3.0	Du <i>et al.</i> (1997)
	1.8~4.0	Marek(2009)

**Table 4.** Result of solubility experiment of Si slag at each pH condition

Element	pH									
	1	2	3	4	5	10	11	12	13	14
	Concentration(mg/L)									
Ca	2618.0	120.32	50.11	30.79	26.30	23.91	18.90	0.60	5.07	2.87
Si	17140	125.66	53.09	33.81	25.09	20.67	19.79	97.66	669.77	1038.5
Al	865.78	0.03	0.37	0.73	0.90	1.03	1.12	4.12	21.46	98.91
Mn	3780.1	0.81	0.13	0.08	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fe	249.45	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
As	0.61	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.04	0.15

N.D. : not detected

으로 나타났다. 자연 상에 존재하는 대부분의 고형물은 pH에 따라 표면전하 특성이 달라진다. pH가 PZSE보다 크면, 수소의 해리반응이 우세하여 고형물의 표면이 음전하를 띠게 되고, 반대로 pH가 PZSE보다 작으면 양전하를 띠게 된다. 산음이온(oxyanion)으로 존재하는 비소의 흡착은 pH가 PZSE보다 낮은 조건에서 잘 일어난다. 상대적으로 높은 PZSE를 가지는 규소슬래그는 비소와 같이 음이온 형태로 존재하는 흡착질(adsorbate)를 제거하는데 있어서 유리할 수 있을 것이라 판단된다.

### 3.3. 규소슬래그의 용해도 실험 결과

다양한 pH 조건에서 규소슬래그에 함유된 다양한 이온들의 용해 정도를 파악하고, 흡착제로서 안정한지를 평가하기 위해 용해도 실험을 수행한 결과를 Table 4에 나타내었다. 각 pH에서 용해된 이온의 농도를 분석한 결과, Ca, Mn, Fe와 Mg의 경우 높은 pH에서 거의 검출되지 않았으나, pH가 낮아질수록 많은 양이 용출되어 높은 농도가 검출되었다. 그리고 Si, Al, K는 pH 3~11 내에서는 비교적 적은 양이 용출되었으나, pH가 3~11 범위보다 높거나 낮을 때 용출되는 양이

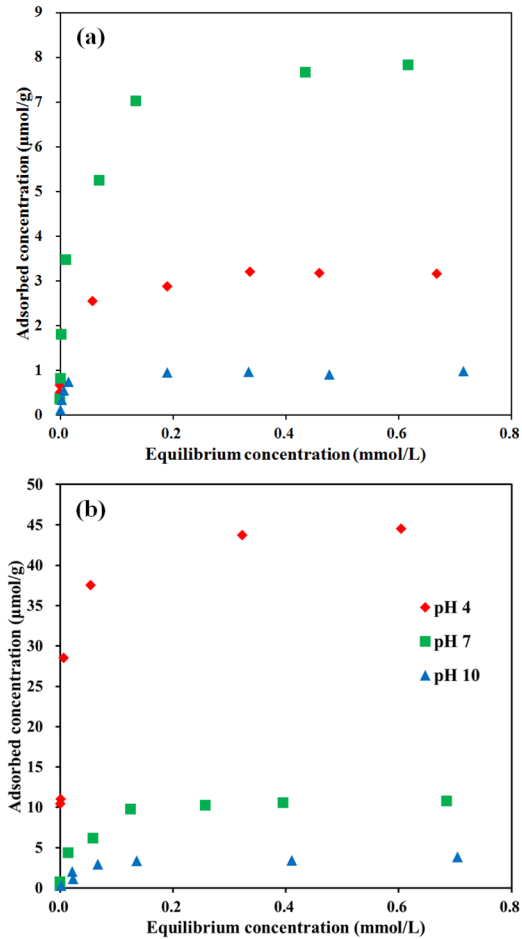


Fig. 4. Adsorption isotherms for (a) As(III)(arsenite) and (b) As(V)(arsenate) at pH 4, 7 and 10.

급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 또한 규소슬래그에는 제철과정에서 사용된 철광석 중 유비철석과 같은 함 비소광물이 사용됨에 따라 미량의 비소가 pH 1, 12, 13, 14와 같은 극 산성 또는 염기성 환경에서 미량 검출되는데, 본 연구에서는 pH 4, 7, 10의 조건으로 흡착 실험이 수행되어졌으며, 흡착실험에서 사용된 고액비보다 10배 높은 1:40으로 용해도 실험이 수행되었기 때문에 본 연구의 흡착제로서의 안정성은 문제가 없는 것으로 판단된다.

### 3.4. 평형흡착 실험 결과

규소슬래그 표면의 비소 흡착 특성을 평형론적 관점에서 관찰하기 위해 수행된 평형 실험 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 먼저 각 비소 종에 따라 흡착량을 비

Table 5. Correlation coefficients ( $R^2$ ) between empirical data and Langmuir, Freundlich, BET and Temkin isotherms and their specific parameters

Parameter	pH			
	4.0	7.0	10.0	
Langmuir <sup>a</sup>	$R^2$	0.9990	0.9981	0.9983
	As(III) $K_L$	164.63	74.118	171.90
	$Q_0$	3.1969	7.9365	0.9696
	As(V) $K_L$	320.0	47.474	57.286
Freundlich <sup>b</sup>	$R^2$	0.9997	0.9977	0.9896
	As(III) $K_F$	4.0244	12.325	1.3101
	$n$	4.8780	2.7824	4.1288
	As(V) $K_F$	4.9249	19.566	5.0816
BET <sup>c</sup>	$R^2$	0.8985	0.9233	0.8192
	As(III) $K_b$	-1923.5	50.478	123.78
	$q_m$	2.5994	8.6133	0.8878
	As(V) $K_b$	583.50	6.9833	25.225
Temkin <sup>d</sup>	$R^2$	0.9973	0.1316	0.2101
	As(III) $A$	48550	4644.3	11836
	$B$	0.3196	0.9858	0.1148
	As(V) $A$	4325611	3026.7	1055.4
	$B$	0.7935	1.444	0.5947

<sup>a</sup> $1/q_e = [1/(K_L Q_0)](1/C) + 1/Q_0$ ,  $q_e$  is the equilibrium adsorbed concentration,  $C$  is the equilibrium solution concentration,  $K_L$  is the equilibrium constant,  $Q_0$  is the maximum adsorption capacity

<sup>b</sup> $q_e = K_F C^{1/n}$ ,  $q_e$  is the equilibrium adsorbed concentration,  $C$  is the equilibrium solution concentration,  $K_F$  is the adsorption capacity at unit concentration,  $n$  is the adsorption intensity

<sup>c</sup> $q_e = (q_m K_b C) / [(C_s - C)(1 + (K_b - 1)(C/C_s))]$ ,  $q_e$  is the equilibrium adsorbed concentration,  $q_m$  is the amount of solute adsorbed in forming a complete monolayer,  $C$  is the equilibrium solution concentration,  $C_s$  is the saturation concentration of solute,  $K_b$  is the constant expressive of interaction with the surface

<sup>d</sup> $q_e = B \ln A + B \ln C$ ,  $q_e$  is the equilibrium adsorbed concentration,  $C$  is the equilibrium solution concentration,  $A$  is the Temkin isotherm constant,  $B$  is related to the heat of adsorption

교해보면, 3가 비소는 pH 7에서 7.8  $\mu\text{mol/g}$ 로 흡착량이 가장 높았으며, 5가 비소는 pH 4에서 44.5  $\mu\text{mol/g}$ 로 가장 높은 흡착량이 나타나, 5가 비소가 3가 비소



에 비해 6배 가장 흡착량이 높은 것을 알 수 있다. pH에 따른 두 비소종의 흡착 경향을 살펴보면, 3가 비소는 pH 7에서 가장 높은 흡착량을 보였다. 5가 비소는 낮은 pH에서 가장 높은 흡착량을 보이고, pH가 증가 할수록 감소하는 것으로 나타났으며, 두 비소 화학종 모두 pH 10에서 가장 낮은 흡착량을 보였다.

평형 실험 결과를 바탕으로 비소 종에 따른 Langmuir, Freundlich, BET, Temkin 흡착 등온식들을 구하여 각 등온식의 상관계수( $R^2$ ) 값들을 비교하고, 각 등온식들의 상수 값들을 회귀 분석하여 규소슬래그와 비소의 최적흡착조건을 도출하였으며, 그 결과를 Table 5에 정리하였다. 먼저 각 등온식의 상관계수 값들을 살펴보면, 두 비소 종의 모든 pH 조건에서 Langmuir 흡착 등온식이 가장 높은 상관계수를 나타내었다. 비소 종에 따라 가장 높은 흡착량을 보인 pH 조건의 상관계수 값들을 비교해 보면, Freundlich 흡착 등온식의 상관계수가 Langmuir 흡착 등온식의 상관계수 보다 낮게 나타나는데, 이는 두 비소 종과 흡착제인 규소슬래그가 주로 단분자층으로 균질하게 흡착이 이루어지는 것을 알 수 있다.

각 흡착등온식의 주요 상수 값들을 회귀 분석한 결과, Langmuir의 이론적 최대 흡착량의 상수 값( $Q_0$ )이 3가 비소는 pH 7에서  $7.9 \mu\text{mol/g}$ 로 실험 결과값 ( $7.8 \mu\text{mol/g}$ )과 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 5가 비소의 경우에는 pH 4에서 가장 높은 값 ( $44.6 \mu\text{mol/g}$ )을 보였고 이러한 결과는 평형 실험 결과값 ( $44.5 \mu\text{mol/g}$ )과 역시 일치한다. Freundlich의 흡착능 상수 값( $K_F$ ) 역시 두 비소 종의 최대 흡착량을 보인 pH에서 가장 높은 값을 보였다. BET의 흡착제 표면에 단층으로 흡착될 수 있는 용질의 양을 나타내는 상수 값( $q_m$ )이 두 비소 종 모두 위의 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식과 동일한 pH에서 가장 높은 값을 보였으며, pH 7에서 5가 비소의 값을 제외한 모든 pH에서 Langmuir의 이론상 최대 흡착량과 유사한 값을 나타내었다. 그리고 Temkin 흡착 등온식에서 흡착열에너지(B)가 3가 비소는  $0.9858 \text{ J/mol}$ , 5가 비소는  $0.7935 \text{ J/mol}$ 로 5가 비소가 3가 비소에 비해 높게 나타났다. 이러한 흡착등온식에 대한 회귀 분석 결과는 각 비소 종의 임의의 pH와 농도에서의 흡착량, 최대 흡착량을 예측할 수 있을 뿐만 아니라, 제거 대상인 흡착질의 액상 농도에 따라 필요한 흡착제 양을 미리 예측하고 결정하는데 사용될 수 있으며, 앞에서 언급한 단층 또는 다층, 균질 또는 불균질 등의 흡착 반응 특성을 이해하는데 도움을 줄 수 있다.

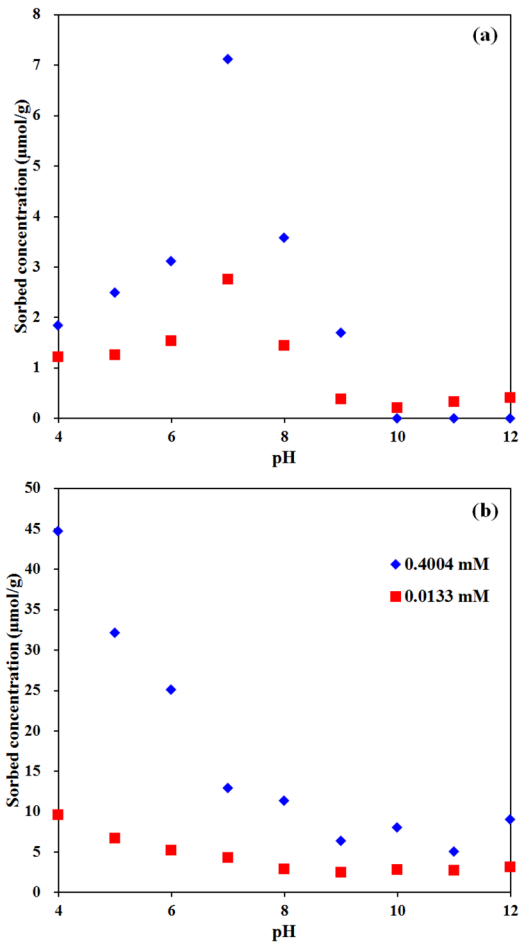


Fig. 5. Adsorption envelopes of arsenic onto Si slag for (a) As(III)(arsenite) and (b) As(V)(arsenate).

### 3.5. pH Edge 실험 결과

pH에 따른 규소슬래그에 대한 비소 흡착특성을 파악하기 위해서 수행된 pH-edge 실험 결과를 Fig. 5에 도시하였다. pH edge 실험은 평형실험에서 평형농도에 도달한 고농도(0.4004 mM)와 평형실험에서 사용된 저농도(0.0133 mM)로 나누어 실험을 수행하였다. 실험 결과, 저농도와 고농도 모두 유사한 경향성을 나타내었다. 3가 비소의 경우 pH 7에서 저농도는  $2.8 \mu\text{mol/g}$ , 고농도는  $7.1 \mu\text{mol/g}$ 으로 가장 높은 흡착량을 보였으며, 그 외 pH에서는 흡착량이 급격하게 감소하는 것으로 나타났고, pH 10 이후에는 흡착이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 5가 비소는 pH 4에서 저농도의 경우에는  $9.6 \mu\text{mol/g}$ , 고농도는  $44.8 \mu\text{mol/g}$ 으로 가장 높은 흡착량이 나타났으며, pH가 증가할수록 흡

착량이 점차적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 pH에 따른 흡착 경향성은 pH에 따라 규소슬래그의 표면 전하 특성과 비소종의 존재형태가 변화하기 때문이다. 규소슬래그의 영전하점이 pH 7.3에 존재하기 때문에 이 pH 이하의 낮은 pH 범위로 갈수록 규소슬래그의 표면은 양으로 하전되고, 영전하점 이상의 pH에서는 규소슬래그 표면의 음전하량이 증가하게 된다. 그리고 pH에 따른 3가 비소의 존재형태는 pH 9.22 이하에서는 중성이온 형태( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{pK}_{\text{A1}} = 9.22$ ), 9.22~12.13에서는  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ( $\text{pK}_{\text{A2}} = 12.13$ )의 1가 음이온 형태, pH 13.4 이상에서는  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_{\text{A3}} = 13.4$ )의 2가 음이온 형태 등이 우세하다(Davis and Kent, 1990; Inskoop *et al.*, 2002). 따라서 3가 비소의 존재형태와 규소슬래그 표면전하가 상반되게 나타나는 규소슬래그의 영전하점 근처인 pH 7에서 둘 간의 전기적 인력이 극대화되며 이 때 최대 흡착량이 나타나게 된다. 그리고 그 외의 pH 조건에서는 3가 비소의 존재형태와 규소슬래그 표면이 동일한 전하를 띠게 되며 따라서 전기적 반발력이 증가하면서 흡착량은 감소하게 된다. 5가 비소의 경우 pH 2.24 이하에서는 중성 형태인  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , pH 2.24~6.94에서는  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ( $\text{pK}_{\text{A1}} = 2.24$ )의 1가 음이온 형태, pH 6.94~12.19 범위에서는  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_{\text{A2}} = 6.94$ )의 2가 음이온, 그리고 pH 12.19 이상에서는  $\text{AsO}_4^{3-}$  ( $\text{pK}_{\text{A3}} = 12.19$ )의 3가 음이온 형태 등으로 pH에 따라서 우세한 존재형태가 상이하다. 따라서 규소슬래그의 표면의 양전하량이 가장 크고 5가 비소의 존재형태도 음이온 형태인 낮은 pH에서 둘 간의 전기적 인력이 가장 크게 나타나며 이때 흡착이 최대가 된다. 그리고 pH가 증가함에 따라 규소슬래그 표면의 양전하량이 감소하고, 5가 비소의 우세한 존재형태로 음이온이기 때문에 전기적 반발력이 증가하여 흡착은 점차적으로 감소하게 된다.

지금까지 보고된 철(산수)산화물들과 비소 흡착에 대한 기존 연구들에서 비소의 최대 흡착량을 살펴보면 레피도크로사이트(lepidochrocite)의 경우 저농도(0.4004 mM)와 고농도(6.6736 mM)에서 3가 비소의 최대 흡착량은 각각 0.149와 0.866 mmol/g으로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 0.159 mmol/g, 고농도에서는 0.255 mmol/g으로 보고되었다(Lee *et al.*, 2009). 침철석은 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에 따라 각각 0.121, 0.333 mmol/g으로 나타났고, 5가 비소는 저농도에서 0.097 mmol/g, 고농도에서 0.132 mmol/g으로 조사되

었다(Kim *et al.*, 2009). 자철석(magnetite)은 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에서 각각 0.046 mmol/g와 0.098 mmol/g으로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 0.046 mmol/g, 고농도에서 0.062 mmol/g으로 나타났다(Jeong *et al.*, 2008). 2-line ferrihydrite의 경우 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도(13.35 mM)와 고농도(133.5 mM)에서 각각 0.052 mmol/g, 0.187 mmol/g으로 나타났고, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 0.051 mmol/g와 고농도에서 0.167 mmol/g으로 조사되었다(Jung *et al.*, 2008). 그리고 적철석의 경우 저농도(0.133 mM)와 고농도(13.347 mM)에서 3가 비소의 최대 흡착량이 각각 0.053와 0.345 mmol/g으로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 0.059 mmol/g, 고농도에서 0.296 mmol/g으로 나타났다(Kim *et al.*, 2012). 이러한 철(산수)산화물들의 흡착력을 본 실험에 사용된 규소슬래그의 흡착력과 직접적으로 비교하기에는 적용된 액상의 농도, pH 등이 상이하기 때문에 어렵지만, 규소슬래그의 3가 비소에 대한 흡착력은 모든 종류의 철(산수)산화물에 비해 상대적으로 작다고 할 수 있다. 이에 비해 5가 비소에 대한 규소슬래그의 흡착력은 다른 철(산수)산화물의 흡착력과 어느 정도 견줄 수 있을 정도인 것으로 평가된다. 하지만 규소슬래그의 비소에 대한 흡착력이 지금까지 널리 이용되어진 철(산수)산화물의 흡착력보다 다소 떨어진다 하더라도 대부분 폐기되고 있는 규소슬래그의 재활용 측면에서 보면 경제성을 고려한 비소 흡착제로서의 활용가능성은 충분하다고 판단된다.

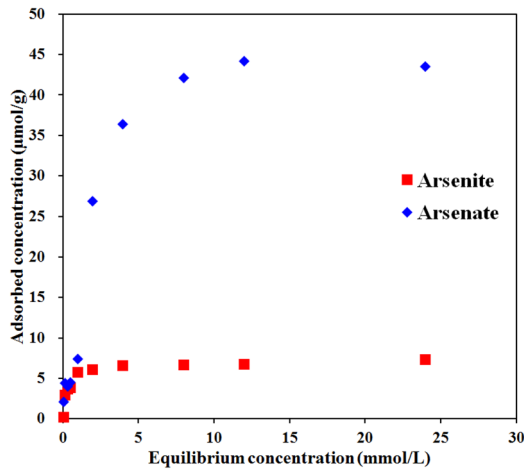
### 3.6. 흡착 반응속도 실험 결과

흡착 반응속도 실험에 대한 결과를 Fig. 6에 도시하였으며, 비소 화학종에 따른 규소슬래그 표면 흡착경향을 파악하기 위하여 3가 비소와 5가 비소의 흡착속도를 고찰하였다. pH edge 실험결과로부터 얻어진 최대 흡착량을 보인 액상 농도인 0.4004 mM을 이용하여 3가 비소는 pH 7에서, 5가 비소는 pH 4에서 실험하였다. 흡착 반응속도 실험을 통해 평형에 도달하는 시간을 관찰한 결과 3가 비소는 2시간 이내, 5가 비소는 8시간 이내에 평형에 도달하는 것으로 나타났다.

시간에 따른 비소의 흡착 양상을 평가하기 위해서 지금까지 널리 알려진 6가지 흡착반응속도 모델의 상관계수( $R^2$ )값을 Table 6에 정리하고 회귀 분석하였다. 각 모델들의 상관계수를 비교해 본 결과, 규소슬래그

**Table 6.** Coefficients of determination( $R^2$ ) of kinetic models proposed for adsorption of arsenite at pH 7.0 and arsenate at pH 4.0 onto Si slag(Yang *et al.*, 1995; Sparks, 1999; 2003; Jung *et al.*, 2008)

Kinetic Model	As(III) at pH 7.0		As(V) at pH 4.0	
	$R^2$	k	$R^2$	k
Pseudo zero order	0.5770	-0.0012	0.9385	-0.0093
Pseudo first order	0.8343	-0.5268	0.9720	-0.4468
Pseudo second order	0.9986	137.47	0.9553	19.600
Power function	0.9382	0.2757	0.8816	0.6039
Parabolic	0.9918	1.0851	0.8054	0.1595
Elovich	0.9204	0.0016	0.8968	0.0069



**Fig. 6.** Adsorption kinetics of As(III)(arsenite) at pH 7.0 and As(V)(arsenate) at pH 4.0 onto Si slag at their concentration of 0.4004 mM.

와 비소의 흡착반응속도를 가장 잘 묘사하는 모델로 비소의 화학종에 관계없이 유사이차(pseudo second order) 모델이 가장 적합하게 조사되었으며, 그 외 3가 비소는 Parabolic 모델, 5가 비소는 유사일차(pseudo first order) 모델이 비교적 적합한 반응속도 모델로 나타났다. 유사이차 모델에서 획득된 각 비소 화학종에 대한 흡착반응 속도상수(k)를 살펴보면 3가와 5가 비소 경우, 각각 137.47  $m^2/mol \cdot hr$ , 19.60  $m^2/mol \cdot hr$  이었다. 이러한 속도상수는 3가 비소가 5가 비소보다 훨씬 더 빨리 흡착평형에 도달하는 실험결과를 뒷받침한다. 회귀 분석 결과들로 흡착질인 비소가 흡착제인 규소슬래그에 평형을 이루는 농도까지 소요되는 반응 시간을 예측 할 수 있으며, 농도 또한 유추할 수 있다. 이러한 결과를 통해 흡착반응속도는 각 비소 종의 존재형태, 흡착제인 규소슬래그의 표면전하, 흡착질 수용액의 pH 등의 영향을 받는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 제철산업에서 발생된 폐·부산물인 제강슬래그의 종류 중 규소슬래그를 사용하여 비소와의 흡착특성을 고찰하였다. 규소슬래그의 광물학적, 물리화학적 특성 조사를 위해 XRD, XRF, SEM-EDS, 비표면적 분석과 전위차 측정법을 통한 영전하점을 측정을 수행하였다. 이러한 분석 및 측정을 통해 흡착제인 규소슬래그와 비소의 흡착특성을 규명하는데 사용하였다. 흡착실험에 흡착 평형 농도를 파악하고, 흡착 등온식을 얻기 위한 평형실험, pH에 따른 흡착 특성을 파악하기 위한 pH edge 실험, 흡착 반응 속도론적 관점에서 비소와의 흡착 반응 특성을 알아보기 위한 kinetic 실험을 수행하여 3가 비소와 5가 비소 두 화학종의 비소에 대한 흡착 특성을 고찰하였다.

X선 회절분석결과를 통해 석영, 방해석, 휘석, 자철석, 아테나이트와 같이 비소제어에 용이한 규소, 망간, 철, 알루미늄 원소들이 다량 함유된 광물들로 구성되어 있었으며, XRF 분석결과,  $SiO_2$ , CaO, MnO,  $Al_2O_3$  등의 산화물들이 다량 함유된 것으로 나타났다. 규소 슬래그의 비표면적 측정 결과 6.71  $m^2/g$ 으로 다른 슬래그들에 비해 근소한 값으로 높게 나타났으나, 다양한 종류의 철(산수)산화물들에 비해 낮은 값의 비표면적을 가지는 것으로 나타났다. 그리고 영전하점 측정 결과, pH 7.3으로 다른 슬래그들에 비해 다소 낮은 값으로 나타났고, 철(산수)산화물 중 침철석, 적철석과 2-line ferrihydrite을 제외한 모든 철 산화물들에 비해 높은 영전하점을 가지는 것으로 조사되었다. 평형실험 결과, 3가와 5가 비소의 최대 흡착량은 각각 7.8, 44.5  $\mu mol/g$ 로 나타나 동일한 조건에서 5가 비소가 3가 비소에 비해 규소슬래그와 친화도가 약 6배가량 큰 것으로 나타났다. 그리고 Langmuir 등온식이 비소 화학종 및 pH와 관계없이 규소슬래그에 대한 비소 흡착

을 가장 잘 모사하는 것으로 나타났다. pH edge 실험 결과 3가 비소는 pH 7에서 가장 높은 흡착량을 보였으며, 그 외 pH에서 흡착량이 급격하게 감소하는 것으로 조사되었다. 5가 비소는 pH 4에서 가장 높은 흡착량을 보였으며, pH가 증가할수록 흡착량이 현저하게 감소하는 것으로 나타났다. kinetic 실험 결과 3가 비소는 2시간 내에, 5가 비소는 8시간 내에 최대 흡착량에 도달하였으며, 구소슬래그와 두 비소 종과의 흡착 반응을 가장 잘 모사하는 반응속도모델로는 유사이차(pseudo second order) 모델로 나타났다. 본 연구에서 폐부산물인 구소슬래그를 재활용한 비소 흡착 원리를 이용해 비소를 포함한 후·폐광산과 같은 비소 오염수에 활용성을 입증하였을 뿐만 아니라, 다른 철(산수)산화물들과 달리 구소슬래그는 5가 비소와 친화력이 높아 3가 비소에 비해 자연 상에 산출빈도가 높은 5가 비소를 제거하는데 있어서, 재활용 흡착제로 적용가능성이 높을 것으로 평가된다.

## 사 사

이 논문은 2012년 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원(과제번호: 2012R1A1A4A01001692)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Bai, B., Hankins, N.P., Hey, M.J. and Kingman, S.W. (2004) In situ mechanistic study of SDS adsorption on hematite for optimized froth flotation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.43, p.5326-5338.
- Bothe, J.V. and Brown, P.W. (1999) Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, p.3806-3811.
- Carrasco, N., Kretzchmar, R., Pesch, M.-L. and Kraemer, S.M. (2007) Low concentration of surfactants enhance siderophore-promoted dissolution of goethite. *Environ. Sci. Technol.*, v.37, p.3633-3638.
- Choi, S.-W., Kim V., Chang W.-S. and Kim, E.-Y. (2007) The present situation of production and utilization of steel slag in Korea and other countries. *J. Korean Con. Ins.*, v.19, p.28-33.
- Davis, J.A. and Kent, D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In Schindler, P. W.(ed.) *Reviews in mineralogy and geochemistry*, v.23, p.170-260.
- David, S., David, B. Carol, P. and Jeff, B. (2004) Application of permeable reactive barriers for treating mine drainage and dissolved metals in groundwater. *Waste Geotechnical News*, p.39-44.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W. and Tang, H. (1997) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.187, p.221-231.
- Harris, M.A. and Ragusa, S. (2001) Bioremediation of acid mine drainage using decomposable plant material in a constant flow bioreactor. *J. Environ. Geol.*, v.40, p.1192-1204.
- He, Y.T. and Traina, S.J. (2005) Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environ. Sci. Technol.*, v.39, p.4499-4504.
- Hwang, E.-H. and Kim, J.-M. (2008) Characteristics of EVA-polymer modified mortars recycling rapid-chilled steel slag fine aggregate. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, v.19, p.652-660.
- Inskeep, W.P., McDermott, T.R. and Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural water: chemical and microbiological processes. In Frankenberg, W.T., Jr.(ed), *Environmental chemistry of arsenic*, Marcel Dekker, New York, p.183-215.
- Jain, A., Raven, K.P. and Loeppert, R.H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : Surface charge reduction and net OH release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, p.1179-1184.
- Jeong, H.S., Lee, W.C., Cho, H.G. and Kim S.-O. (2008) Study on adsorption characteristics of arsenic on magnetite. *J. Korean Miner. Soc.*, v.21, p.227-237.
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S. and Loring, J.S. (2008) Adsorption of glyphosate on goethite( $\alpha$ -FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data. *Environ. Sci. Technol.*, v.42, p.2464-2469.
- Jung, M.C. (2005) Remediation of acid mine drainage from an abandoned coal mine using steel mill slag, cow manure and limestone. *J. Korean Soc. Soil Groundwater Environ.*, v.10, p.16-23.
- Jung, Y.I., Lee, W.C., Cho, H.G., Yun, S.T. and Kim, S.-O. (2008) Adsorption of arsenic onto two-line ferrihydrite. *J. Korean Miner. Soc.*, v.21, p.227-237.
- Keiko, S., Shunsuke, N., Wahyu, W. and Tsuyoshi, H. (2008) Removal of arsenate in acid mine drainage by a permeable reactive barrier bearing Granulated Blast Furnace Slag: Column study. *Materials Trans.*, v.49, p.835-844.
- Kim, E.-H., Rhee, S.-S., Lee, G.-H., Kim, Y.-W., Park, H.-B. and Oh, M.-H. (2011) Assessment of the sorption characteristics of cadmium onto steel-making slag in simulated sea water using batch experiment. *Jour. Korean Geotec. Soc.*, v.27, p.43-50.
- Kim, S.H., Lee, W.C., Cho, H.G. and Kim, S.-O. (2012) Characterization of arsenic adsorption onto hematite. *J. Korean Miner. Soc.*, v.25, p.197-210.
- Kim, S.-O., Lee, W.C., Jeong, H.S. and Cho, H.G. (2009) Adsorption of arsenic on goethite. *J. Korean Miner. Soc.*, v.22, p.177-189.
- Kraepiel, A.M.L., Keller, K. and Morel, F.M.M. (1998) on the acid-base chemistry of permanently charged minerals. *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.2829-2838.
- Kwon, S.-D. and Kim, S.-J. (1999) A study on the treatment of the acid mine drainage using the steel mill slag. *J. Korean Soc. Groundwater Environ.*, v.6, p.206-212.
- La force, M.J., Hansel, C.M. and Fendorf, S. (2000) Arsenic speciation, seasonal transformations, and

- co-distribution with iron in a mine waste-influenced Palustrine Emergent Wetland. *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p.3937-3943.
- Lee, G.-H., Kim, E.-H., Park, J.-B. and Oh, M.-H. (2008) Estimation of the removal capacity for cadmium and calculation of minimum reaction time of BOF slag. *J. Korean Geotec. Soc.*, v.27, p.5-12.
- Lee, M.H. and Jeon, J.H. (2010) Study for the stabilization of arsenic in the farmland soil by using steel making slag and limestone. *J. Korean Econ. Environ. Geol.*, v.43, p305-314.
- Lee, S.E., Neue, H.U., Park, J.K. and Lim, S.H. (1993) Comparison of the ion adsorption method, potentiometric titration, and backtitration technique for surface charge measurement in Ultisol, Alfiso, and Inceptisol. *J. Korean Soil Sci. Fert.*, v.26, p.160-171.
- Lee, W.C., Choi, S.H., Cho H.G. and Kim, S.-O. (2011) X-ray absorption spectroscopy study on surface interaction of arsenite onto two-line ferrihydrite at pHs 4 and 10. *J. Korean Miner. Soc.*, v.24, p.73-82.
- Lee, W.C., Jeong H.S., Kim, J.Y. and Kim, S.-O. (2009) Study on adsorption features of arsenic onto lepidocrocite. *J. Korean Econ. Environ. Geol.*, v.42, p.95-105.
- Lowry, G.V. and Johnson, K.M. (2004) Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution, *Environ. Sci. Technol.*, v.38, p.5208-5216.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. and Romeo, M. (2009) Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Chimie*, v.12, p.876-881.
- Marek, K. (2009) pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Colloid Interf. Sci.*, v.337, p.439-448.
- Marshall, L. (1999) Management of Sulfidic Mine Wastes and Acid Drainage. Australian Centre for Mining Environmental Research, 18p.
- Michelle, L.C. and Robert, S. (2004) Association of cadmium with MnO<sub>2</sub> particles generated during permanganate oxidation. *Water Res.* v.38, p.887-894.
- Nielsen, U.G., Paik, Y., Julmis, K., Schoonen, M.A.A., Reeder, R.J. and Grey, C.P. (2005) Investigating sorption on iron-oxhydroxide soil minerals by solid-state NMR spectroscopy: A 6Li MAS NMR study of adsorption and adsorption on goethite. *J. Phy. Chem. B.*, v.109, p.18310-18315.
- Nowack, B., Lutzenkirchen, J., Behra, P. and Sigg, L. (1996) Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onto oxides. *Environ. Sci. Technol.*, v.30, p.2397-2405.
- Oh, C.-T., Rhee, S.-S., Toshifumi, I., Kon, H.-J., Lee, W.-T. and Park, J.-B. (2010) Sorption characteristics of arsenic on furnace slag by adsorption isotherm and kinetic sorption experiments. *J. Korean Geotec. Soc.*, v.26, p.37-45.
- Palfy, P., Vircikova, E. and Molnar, L. (1999) Processing of arsenic waste by precipitation and solidification. *Waste Management*, v.19, p.55-59.
- Park, K.-S., Kim, H.-S. and Chun, H.D. (2006) Application of steel-making(BOF) slag for in-situ remediation of subaqueous contaminated sediments. *Korean National Com. Irrig. Drain.*, v.13, p.310-322.
- Phillip, E., Santo, R. and David, C. (1998) Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *J. Wat. Res.*, v.32, p.3724-3730.
- Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E. (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p.2564-2569.
- Raven, K.P., Jain, A. and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.344-349.
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H. (2001) Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, v.35, p.3369-3374.
- Roman-Ross, G., Cuello, G.J., Turrilas, X., Fernandez-Martinez, A. and Charlet, L. (2006) Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chemical Geology*, v.233, p.328-336.
- Schwertmann U. and Cornell R.M. (2000) Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Wiley-VCH Publishers, New York, U.S.A. 188p.
- Shin, D.H., Lee, S.E., Cho, S.H., Kim, H.C. and Ha, D.Y. (2003) Treatment of acid mine drainage(AMD) by limestone marine shells, slag. *J. Environ. Eng.*, v.5.1-3 p.423-430.
- Singh, T.S. and Pant, K.K. (2006) Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *J. Hazard. Mater.*, v.131, p.29-36.
- Singh, U. and Uehara, G. (1998) Electrochemistry of the double layer: Principles and applications to soils. In Sparks, D.L. (ed.), *Soil physical chemistry*, CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A, 1-56p.
- Son, J.H., Roh, H., Lee, S.Y., Kim, G.H., Park, J.K., Yang, J.K. and Chang, Y.Y. (2009) Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils near abandoned mine with steel slag and CaO. *J. Korean Soil Groundwater Environ.*, v.14, p.78-86.
- Sparks, D.L. (1999) Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil/mineral water interface. In Sparks, D.L.(ed.) *Soil physical chemistry*. 2nd(ed.), CRC press, Boca Raton, Fl, p.135-191.
- Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*, p.207-244, Academic Press, San Diego, C.A.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the Solid-water interface*. John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- Waybrant, K.R., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W. (2002) Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: Column experiments. *Environ. Sci. Technol.*, v.36, p.1349-1356.
- Williams, J.W. and Silver, S. (1984) Bacterial resistance and detoxification of heavy metals. *Enzyme Micro. Tech.*, v.6, p.530-537.
- Yang, J.E., Park, D.S. and Han, D.S. (1995) Comparative assessment of the half-lives of benfuresate and oxolinic acid estimated from kinetic models under field soil condition. *J. Korean Environ. Agri.*, v.14, p.302-311.

2013년 10월 27일 원고접수, 2013년 11월 21일 1차수정, 2013년 12월 19일 게재승인