

Research Article

Open Access

## 페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 인 흡착특성

박종환,<sup>1†</sup> 서동철,<sup>2†</sup> 김성현,<sup>1</sup> 박민규,<sup>1</sup> 강병화,<sup>3</sup> 이상원,<sup>4</sup> 이성태,<sup>5</sup> 최익원,<sup>6</sup> 조주식,<sup>2\*\*</sup> 허종수<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 응용생명과학부 (BK21 농생명산업 글로벌 인재 육성 사업단) & 농업생명과학원, <sup>2</sup>순천대학교 생물환경학과, <sup>3</sup>효석 연구개발실, <sup>4</sup>경남과학기술대학교 제약공학과, <sup>5</sup>경상남도농업기술원 작물연구과, <sup>6</sup>국립환경과학원 물환경연구부

### Phosphorus Adsorption Characteristic of Ferronickel and Rapid Cooling Slags

Jong-Hwan Park,<sup>1†</sup> Dong-Cheol Seo,<sup>2†</sup> Seong-Heon Kim,<sup>1</sup> Min-Gyu Park,<sup>1</sup> Byung-Hwa Kang,<sup>3</sup> Sang-Won Lee,<sup>4</sup> Seong-Tae Lee,<sup>5</sup> Ik-Won Choi,<sup>6</sup> Ju-Sik Cho<sup>2\*\*</sup> and Jong-Soo Heo<sup>1\*</sup> (Division of Applied Life Science (BK21 Program) & Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea, <sup>2</sup>Department of Bio-Environmental Sciences, Suncheon National University, Suncheon, 540-742, Korea, <sup>3</sup>Department of R&D, Hyoseok, co., LTD, 857 Kumho-dong, Gwangyang, Korea, <sup>4</sup>Department of Pharmaceutical Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, 660-758, Korea, <sup>5</sup>Division of Crop Science, Gyeongnam Agricultural Research and Extension Services, Jinju, 660-370, Korea, <sup>6</sup>Department of Water Environment Research, National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Korea)

Received: 22 July 2014 / Revised: 28 July 2014 / Accepted: 7 August 2014

Copyright © 2014 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### Abstract

**BACKGROUND:** The ferronickel and rapid cooling slags used in present study are industrial wastes derived from a steel factory in Korea. These slags are used as almost road construction materials after magnetic separation. However, the use of slag to remove phosphorus from wastewater is still a relatively less explored. The objective of this work was to evaluate the feasibility of ferronickel slag (FNS) and rapid cooling slag (RCS) as sorbents for phosphorus removal in wastewater.

**METHODS AND RESULTS:** Adsorption experiments were conducted to determine the adsorption characteristics

of the FNS and RCS for the phosphorus. Adsorption behaviour of the phosphorus by the FNS and RCS was evaluated using both the Freundlich and Langmuir adsorption isotherm equations. FNS and RCS were divided into two sizes as effective sizes. Effective sizes of FNS and RCS were 0.5 and 2.5 mm, respectively. The adsorption capacities (K) of the phosphorus by the FNS and RCS were in the order of RCS 0.5 (0.5105) > RCS 2.5 (0.3572) >> FNS 2.5 (0.0545) = FNS 0.5 (0.0400) based on Freundlich adsorption isotherm. The maximum adsorption capacities (a; mg/kg) of the phosphorus determined by the Langmuir isotherms were in the order of RCS 0.5 (3,582 mg/kg) > RCS 2.5 (2,983 mg/kg) > FNS 0.5 (320 mg/kg) = FNS 2.5 (187 mg/kg). RCS 0.5 represented the best sorbent for the adsorption of phosphorus. In the experiment, the Langmuir model showed better fit with our data than the Freundlich model.

**CONCLUSION:** This study indicate that the use of RCS in constructed wetlands or filter beds is a promising solution for phosphorus removal via adsorption and precipitation mechanisms.

<sup>†</sup> Equally contributed as first authors

\*교신저자(Corresponding author): Jong-Soo Heo  
Phone : +82-55-772-1963; Fax : +82-55-772-1969;  
E-mail : jsheo@gnu.ac.kr

\*\*공동교신저자(Corresponding author): Ju-Sik Cho  
Phone : +82-61-750-3297; Fax : +82-61-752-8011;  
E-mail : chojs@sunchon.ac.kr

**Key words:** Ferronickel slag, Freundlich isotherm, Langmuir isotherm, Rapid cooling slag

## 서론

우리나라 현재 철강 산업은 비약적 성장을 거듭하면서 국내 철강설비투자는 2000년 1조 7천억원에서 2011년 6조 5,460억원으로 확대되었으며, 철강 산업은 국가 핵심 기초산업으로서 전후방산업과의 연관효과가 매우 크며, 고품질의 철강소재를 자동차, 조선, 건설 등 주요산업에 안정적으로 공급함으로써 우리나라 경제성장의 견인차 역할을 해왔다(Kim *et al.*, 2013).

현재 세계 조강 생산량은 연간 약 10억 톤에 이르고 있으며, 조강 기술에 따라 나라별로 차이는 있으나, 고로슬래그는 1톤 조강 시 약 300 kg, 제강슬래그는 약 170 kg의 슬래그가 발생되고 있다. 따라서 철강 슬래그의 산출량은 적어도 5억 톤 이상으로 추산할 수 있다. 그러나 국내의 H사와 P사의 철강 슬래그 발생량은 철광석을 원료로 하는 일관 제철공정을 추진하여, 2010년에는 조강 생산 능력 2,250만 톤으로 대규모 확장을 서두르고 있으며, 중국을 필두로 한 다수의 국내, 외 제철 업체가 설비 투자확대를 추진하고 있는 추세이므로, 이에 따라 슬래그 발생량도 급격한 증가 양상을 나타내고 있다. 이러한 막대한 현재의 산출량과 향후의 발생량의 증가를 생각할 때, 이러한 철강 슬래그의 처리와 이용에 대한 친환경적인 연구와 투자는 앞으로의 해당 철강 산업의 안정적 발전을 위하여서는 시급하고도, 필수적인 부분이라고 할 수 있다(Park *et al.*, 2002; Kourounis *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2009).

그 중 페로니켈(ferronickel)은 철과 니켈의 혼합물 형태로서 순니켈을 약 20% 함유(Fe 80%)하고 있으며, 니켈은 철과 유사한 성질을 가지고 은백색의 광택을 지니는 금속으로 녹슬지 않고 가공성이 좋아 주로 스테인리스의 원료로 사용되고 있다. 페로니켈 설비는 2008년 하반기에 가동되어 페로니켈슬래그가 연간 80만톤 발생되고 있으며, 도로용 노반재, 아스콘용 골재, 콘크리트용 골재 등과 같은 건설 자재의 용도로만 일부 이용되고 있으나(Engelsen *et al.*, 2012), 발생하는 양에 비해서는 사용되는 슬래그의 사용량은 극히 제한적이다(Gautelier *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2009). 일부 연구자들에 의해 투수 세라믹 포장재, 규산질 비료 원료(NKK)등 친환경적인 사용에 대한 연구가 다방면으로 이루어지고 있으나, 그 결과는 미흡한 수준이다.

현재 중국 B사에서 개발한 BSSF(Baosteel Slag Short Flow) 설비는 기존의 전로 슬래그를 배재·냉각해 재처리하는 프로세스와는 달리 고온의 용융 슬래그를 기계적으로 냉각·분쇄·고형화 처리하고, 발생하는 철분은 별도로 회수해 재사용하며, 분리 처리된 슬래그는 별도로 재활용할 수 있도록 구성되어 있다. 하지만 현재까지 BSSF설비를 통해 발생하는 슬래그의 활용방안에 대한 연구는 전무한 실정으로 적극적인 처리방법과 다양한 용도 모색으로 이들 슬래그의 우수

한 고유 특성을 발견하고 이를 부가가치가 높은 물질로 전환시키는 새로운 기술 개발이 필요하다.

이에 본 연구는 페로니켈 설비와 BSSF 설비에서 배출되는 산업폐기물 일종인 페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 인공습지나 여과시스템 등에 인 흡착 여재로서 이용가능성을 평가하기 위한 기초연구로서 P사로부터 배출되는 페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그를 입경별로 구분하여 인에 대한 흡착 특성을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 공시재료

본 실험에 사용된 슬래그는 스테인레스 스틸의 주원료로 페로니켈제조설비에서 발생하는 페로니켈슬래그(Feasibility of ferronickel slag, FNS)와 BSSF(Baosteel Slag Short Flow) 설비에서 발생하는 제강급랭슬래그(Rapid cooling slag, RCS)를 국내 철강회사인 P사로부터 수거하였다. 수거한 페로니켈슬래그 및 제강급랭슬래그를 체거름하여 유효입경별로 구분하였으며, 입경분포도는 Fig. 1과 같다. 페로니켈슬래그는 유효입경(여재를 입경 순으로 나열하였을 때 작은 입경으로부터 중량 10%되는 부분의 여재의 입경; $d_{10}$ )이 0.5 mm를 FNS 0.5, 2.5 mm를 FNS 2.5로 명명하였고, 제강급랭슬래그는 유효입경이 0.5 mm를 RCS 0.5, 2.5 mm를 RCS 2.5로 명명하였다. 균등계수(여재를 입경 순으로 나열하였을 때 작은 입경으로부터 중량 60%되는 입경과 10%되는 입경과의 비; $d_{60}/d_{10}$ )는 모든 여재가 약 1.6-2.5범위였고, Seo 등(2006)의 연구결과에서 균등계수는 일반적으로 인공습지에서의 하수 투수에 적합한 균등계수가 5보다 작아야 된다고 보고하였으며, 모든 슬래그가 이를 만족하였다. 각 슬래그 종류별 및 입경별에 따른 화학적인 특성은 Table 1에서 보는 것과 같다. pH의 경우 RCS가 FNS에 비해 높은 경향이었고, Cd, As, Pb, Zn, K 및 Co의 함량은 극미량이거나 검출한계 이하였다.

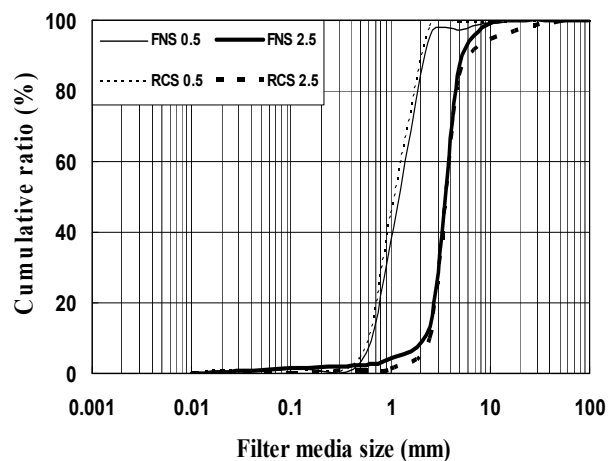


Fig. 1. Particle distributions of ferronickel and rapid cooling slags used in this experiment (FNS 0.5 and 2.5, Ferronickel slag effective size: 0.5 and 2.5 mm; RCS 0.5 and 2.5, Rapid cooling slag effective size: 0.5 and 2.5 mm).

**Table 1. Chemical characteristics of ferronickel and rapid cooling slags used**

Filter media		d <sub>10</sub>	d <sub>60</sub>	Uniformity coefficient	pH	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Cu	Cr
		(mm)	(mm)	(d <sub>60</sub> /d <sub>10</sub> )	(1:5)	----- (mg/kg) -----						
FNS	0.5	0.5	1.5	2.5	6.15	50	4,023	130	825	26	ND	94
	2.5	2.5	3.9	1.8	6.23	93	3,633	138	601	21	ND	71
RCS	0.5	0.5	1.3	2.2	9.61	8,208	25,816	2,847	73,445	155,975	16.5	311
	2.5	2.5	4.0	1.6	9.26	7,105	21,160	2,439	67,695	140,975	12.7	285

FNS 0.5 and 2.5: Ferronickel slag effective size: 0.5 and 2.5 mm,  
 RCS 0.5 and 2.5: Rapid cooling slag effective size: 0.5 and 2.5 mm.

페로니켈슬래그 및 제강급랭슬래그의 인 흡착특성 조사에 사용한 공시원수는 인 표준용액(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)을 각각 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 mg/PO<sub>4</sub>-P L 농도가 되게 제조하여 사용하였다.

**실험장치**

슬래그 종류별 및 입경별 오염물질 흡착특성 조사를 위한 batch 실험장치는 Low Temp. Shaking Incubator (KASI KSI-200L, Korea)를 사용하였다.

**실험방법**

페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 인 흡착특성 조사는 슬래그 종류별 및 입경별로 FNS 0.5, FNS 2.5, RCS 0.5 및 RCS 2.5로 총 4종류로 구분하고 각각 2.5 g씩 삼각플라스크에 주입하고 인 표준용액(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)을 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 mg/L되게 제조하여 각각 슬래그가 충전된 삼각플라스크에 각각 50 mL되게 주입하여 밀봉한 후 삼각플라스크를 shaking incubator에서 175 rpm으로 24시간 20°C 조건하에 항온시켜 침전시킨 후 Whatman GF/C filter로서 필터한 후 Standard Method의 ascorbic acid method에 의해 인 농도를 측정하여 각 슬래그(흡착제)의 단위 g당 흡착된 인의 양과 평형상태에서 용액 중 남아있는 인의 농도를 구하여 이를 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식에 적용하였다. Freundlich 등온흡착식의 일반식은 다음(1)과 같다 (Seo et al., 2008).

$$(1) \frac{X}{M} = KC^n$$

$\frac{X}{M}$  : 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 양(mg/g)

C : 평형상태에서 용액중 남아 있는 오염물질농도(mg/L)

K : 오염물질의 흡착능력

$\frac{1}{n}$  : 오염물질의 흡착강도

여기서 X/M은 흡착제 단위 g당 오염물질의 흡착량(mg)이고, C는 평형상태에서 용액중에 남아있는 오염물질의 농도

이며, 그리고 K와 1/n은 Freundlich 상수로서 K는 오염물질의 흡착능을 나타내고 1/n은 흡착강도를 나타낸다. (1)식의 양변에 log를 취하면 아래 (2)식과 같이 되고, 이것을 Y=AX±B의 1차방정식으로 나타내면 (3)식과 같이 된다.

$$(2) \log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \left( \frac{X}{M} = q \right)$$

$$(3) Y = AX \pm B$$

여제 종류별 오염물질의 흡착특성 조사를 위한 Langmuir 등온흡착식의 일반식은 다음 (4)식과 같다(Seo et al., 2008).

$$(4) \frac{X}{M} = \frac{abC}{1 + bC}$$

$\frac{X}{M}$  : 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 양(mg/g)

C : 평형상태에서 용액중 남아 있는 오염물질농도(mg/L)

a : 최대흡착량에 관한 상수 혹은 최대흡착능력(mg/g)

b : 흡착에너지에 관한 상수

여기서 X/M은 단위 g당 인 흡착량(mg)을 나타내며, C는 평형상태에서 용액중에 남아있는 인의 농도, 그리고 a와 b는 경험적인 상수로서 a는 최대 흡착능을 나타내고 b는 흡착 결합력을 나타낸다. (4)식을 다시 정리하면 다음(5)식과 같이 되고 이것을 Y=AX±B의 1차 방정식으로 나타내면 (6)식과 같이 된다.

$$(5) \frac{C}{q} = \frac{1}{a} \cdot C + \frac{1}{ab} \left( \frac{X}{M} = q \right)$$

$$(6) Y = AX \pm B$$

인 흡착능에 따른 최적 등온 흡착식 선정은 실제 수처리제로 이용시 정확한 인의 흡착량을 예측하기 위하여 여제종류별 실제 흡착실험에서 각 슬래그의 인 평형농도에 따른 인의 흡착량에 상기 식(1)-(6)의 슬래그의 인 흡착능에서 구한 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식의 각 상수를 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착 일반식을 대입하여 나온 각 등온흡

착식을 동시에 적용하여 인의 흡착량과 가장 일치되는 등온 흡착식을 선정하였다.

**분석방법**

시험재료인 페로니켈슬래그 및 제강급랭슬래그의 화학적 특성은 환경부폐기물공정시험법(Ministry of Environment, 2011)에 준하여 다음과 같이 하였다. pH는 초자전극법으로 분석하였으며, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Cd, As, Pb, Zn, K 및 Co의 분석은 습식분해액으로 분해시킨 여액을 적당히 희석하여 ICP로 각각 분석하였다.

흡착실험 후 여액 중의 인의 함량은 APHA(2005)의 standard method에 준하여 ascorbic acid method로 분석하였다.

**결과 및 고찰**

**페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 입경별 인 흡착특성**

페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 입경별 인 흡착특성을 조사하기 위해 인 표준용액을 농도별로 주입하여 흡착실험을 한 후 용액 중 남아있는 인 농도를 측정하여 각 슬래그(흡착제)의 단위 g당 흡착된 인의 양과 평형상태에서 용액 중

남아있는 인의 농도는 Fig. 2에서 보는 것과 같다. 이를 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 Freundlich 등온흡착식에서는 흡착능(K) 및 흡착강도(1/n)를 구하였고, Langmuir 등온흡착식에서는 최대흡착능(a) 및 결합세기(b)를 구하였다.

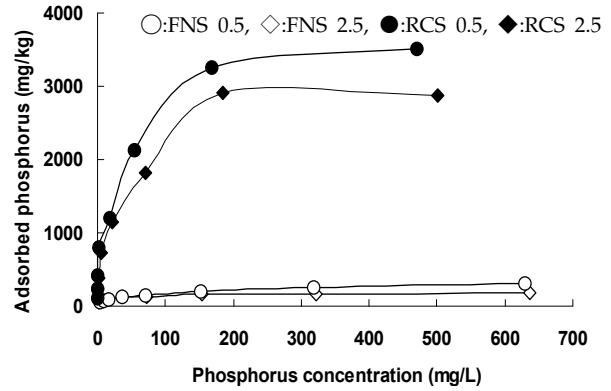


Fig. 2. Adsorbed PO<sub>4</sub>-P at ferronickel and rapid cooling slags (FNS 0.5 and 2.5, Ferronickel slag effective size: 0.5 and 2.5 mm; RCS 0.5 and 2.5, Rapid cooling slag effective size: 0.5 and 2.5 mm).

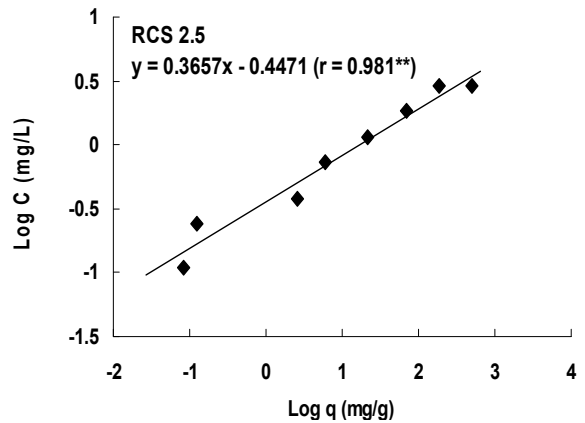
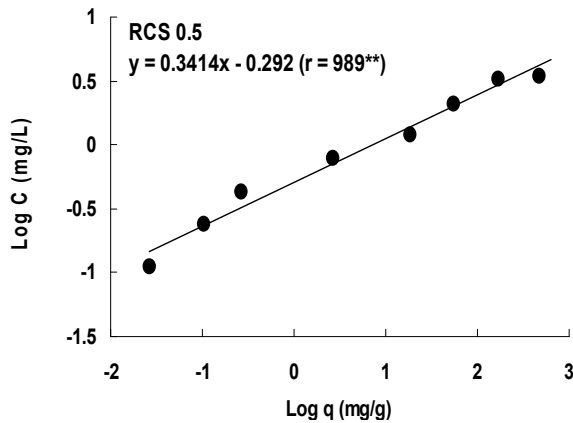
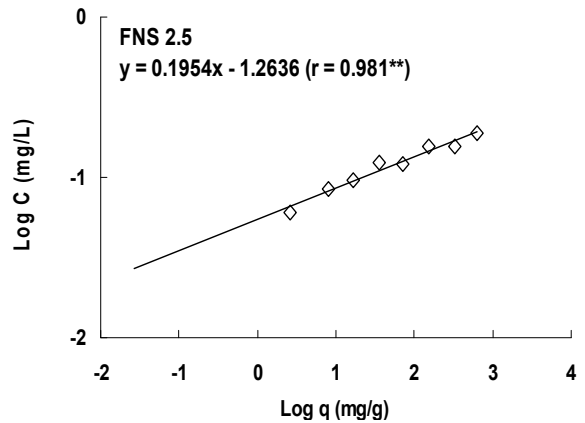
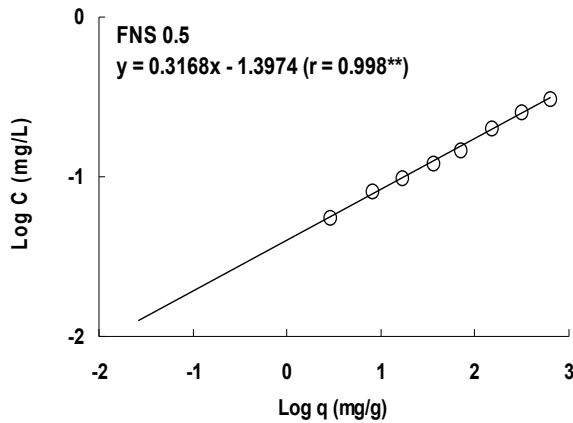


Fig. 3. Freundlich adsorption isotherm for PO<sub>4</sub>-P adsorption at ferronickel and rapid cooling slags (FNS 0.5 and 2.5, Ferronickel slag effective size: 0.5 and 2.5 mm; RCS 0.5 and 2.5, Rapid cooling slag effective size: 0.5 and 2.5 mm; \*\*: Denote significance at 1.0% level).

Freundlich 등온흡착식에 적용하여 흡착능(K) 및 흡착강도(1/n)를 조사한 결과는 Fig. 3 및 Table 2에서 보는 바와 같다. 흡착제 단위 g당 오염물질 흡착량(log q)과 평형상태에서 용액 중에 남아있는 오염물질의 평형농도(log C)와의 상관관계를 검토한 결과 페로니켈슬래그 및 제강급랭슬래그 모두 서로 고도의 유의성 있는 정(+)의 상관을 보였다.

페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 인 흡착능(K)은 RCS 0.5(0.5105) > RCS 2.5(0.3572) >> FNS 0.5(0.0545) ≈ FNS 2.5(0.0400) 순으로 제강급랭슬래그가 페로니켈슬래그보다 흡착능이 높았으며, 제강급랭슬래그의 유효입경( $d_{10}$ )이 0.5 mm가 가장 높은 흡착능을 보였다.

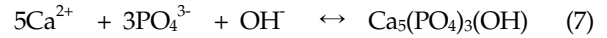
페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 인에 대한 흡착강도(1/n)는 0.1954-0.3657의 범위였다. Weber와 Miller(1989)의 연구결과에 따르면 Freundlich 흡착등온식에서 흡착강도를 나타내는 1/n값이 0.1-0.5 범위이면 흡착이 잘 일어나고 2 이상이면 흡착이 불량하다고 알려져 있다. 또한 흡착강도(1/n)값이 1 보다 클 경우에는 S형 등온흡착특성을 갖게 되며, 1보다 적을 경우 L형의 등온흡착특성을 갖게 되고 1 일 경우에는 C형의 등온흡착특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 본 실험에 사용된 모든 슬래그의 흡착강도(1/n)값이 1보다 작으므로 모두 L형의 등온흡착식으로 판단할 수 있었다.

L형 흡착등온선은 일반적으로 흡착제의 흡착사이트에 대해 용매와 흡착질간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제의 표면에 단층(monolayer)으로 흡착하는 경우에 나타나는 것으로 알려져 있다(Na *et al.*, 2011). 또한 Abe 등(2004)에 의하면 흡착등온선의 기울기를 나타내는 1/n값이 0.5이하일 때 흡착제에 의한 흡착이 효과적으로 이루어진다고 하는데 본 실험의 결과를 보면 전체적으로 1/n의 값은 0.1954-0.3657범위이므로 각 슬래그에 의한 인의 흡착제거가 효과적으로 이루어질 것임을 예측할 수 있다.

페로니켈슬래그 및 제강급랭슬래그의 인 흡착실험을 한 후 그 결과를 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 최대흡착능(a) 및 결합세기(b)를 조사한 결과는 Fig. 4 및 Table 2에서 보는 바와 같다. 평형농도(C)를 흡착제 단위 g당 오염물질 흡착량(q)으로 나눈 값(C/q)과 평형상태에서 용액 중에 남아있는 오염물질의 평형농도(C)와의 상관관계를 조사한 결과 모든 슬래그에서 서로 고도의 유의성 있는 정(+)의 상관을 보였다.

페로니켈슬래그 및 제강급랭슬래그의 인에 대한 최대흡착능(a)은 FNS 0.5, FNS 2.5, RCS 0.5, RCS 2.5는 각각 320, 187, 3,582 및 2,983 mg/kg로 제강급랭슬래그가 페로니켈슬래그에 비해 높은 최대흡착능을 보였고, 유효입경( $d_{10}$ )이 0.5 mm인 RCS 0.5가 가장 높은 최대 흡착능을 보였다. 일반적으로 슬래그는 내부에 다량의 칼슘을 포함하고 있어 용해해서 무기인산을 제거할 수 있으며, 슬래그 표면의 알루미늄, 마그네슘, 철 등도 인을 제거할 수 있다. Barca 등(2012)의 연구결과에 따르면 수산화칼슘이 가장 높은 탈인 능력을 보이며 다음으로 산화철, 수산화알루미늄 순으로 탈인능이 높다고

보고하였다. 이들의 탈인 반응은 식(7)-(9)와 같다.



이들 반응에서 생성된  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$  등의 용해도는 pH의 영향을 크게 받는데, 이들이 불용성 침전을 형성하여 용액 중의 인을 제거하기 위해서는 침전물이 낮은 용해도를 유지하기 위한 조건을 갖추어야 한다.  $\text{FePO}_4$  및  $\text{AlPO}_4$ 는 각각 pH 5.5 및 6.5 부근에서 최소의 용해도를 가지며,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 의 경우는 pH가 증가함에 따라 용해도가 감소하여 pH 9.5 이상에서 불용성 침전물을 형성한다(Kim and Park, 2000).

본 실험에 사용된 제강급랭슬래그가 페로니켈슬래그에 비해 높은 흡착능을 보인 것은 Table 1에서 보는 것과 같이 칼슘, 철, 알루미늄은 제강급랭슬래그에 많이 분포하고 있는 것을 알 수 있었으며, 특히 pH가 9 이상으로 식(8), (9)의 철과 알루미늄과의 반응은 기대할 수 없지만, 식(7)과 같은 칼슘과 반응을 통하여 높은 흡착능을 보인 것으로 사료된다. 또한 Lee와 Jang(2004)의 연구결과에서 고로슬래그 및 제강슬래그의 인 최대흡착능은 각각 1.0 mg/g 및 11.2 mg/g이라 보고하였는데, 본 실험에 사용된 제강급랭슬래그의 최대 흡착능에 비해 고로슬래그는 낮았고, 제강슬래그는 높은 경향이 있었다. 이와 같은 결과는 각 슬래그의 성상이 다르고, 냉각방식 등에 의한 무기성분 및 pH가 서로 다르기 때문으로 판단된다. Seo 등(2006)과 Oh 등(2013)의 연구결과에 따르면 제강슬래그의 인에 대한 흡착능은 매우 높다고 보고하였으나, 높은 pH로 인하여 인공습지 및 여과시스템의 여재로서 직접적인 이용은 불가능하다고 보고한 바 있다. 인공습지 및 여과시스템에서 pH의 증가는 미생물의 생육저해 및 활성을 감소시키는 원인이 되며(Vymazal, 2007), 그에 따라 인을 제외한 다른 오염물질의 처리효율을 감소시킬 수 있다. 하지만 제강급랭슬래그의 경우는 pH가 9.26-9.61의 범위로 제강슬래그에 비해 낮은 경향으로 pH를 완충할 수 있는 다른 여과재와 일정비율로 혼합하여 사용한다면 인 처리 효율 향상과 폐기물 자원재활용을 동시에 만족할 수 있을 것으로 판단된다.

페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 결합세기(b)는 FNS 0.5, FNS 2.5, RCS 0.5, RCS 2.5가 각각 0.0193, 0.0452, 0.0706, 0.0566로 제강급랭슬래그가 페로니켈슬래그 보다는 높은 경향이 있었다.

이상의 결과를 미루어볼 때, 페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 인 흡착능력은 제강급랭슬래그가 우수하며, 특히 유효입경이 0.5 mm가 가장 높은 흡착능을 보인 것으로 보아 입경이 작아짐에 따라 흡착능력은 증가하는 것으로 사료된다.

#### 페로니켈슬래그 및 제강급랭슬래그의 인에 대한 최적 등온 흡착식 선정

인에 대한 페로니켈슬래그 및 제강급랭슬래그의 흡착능력

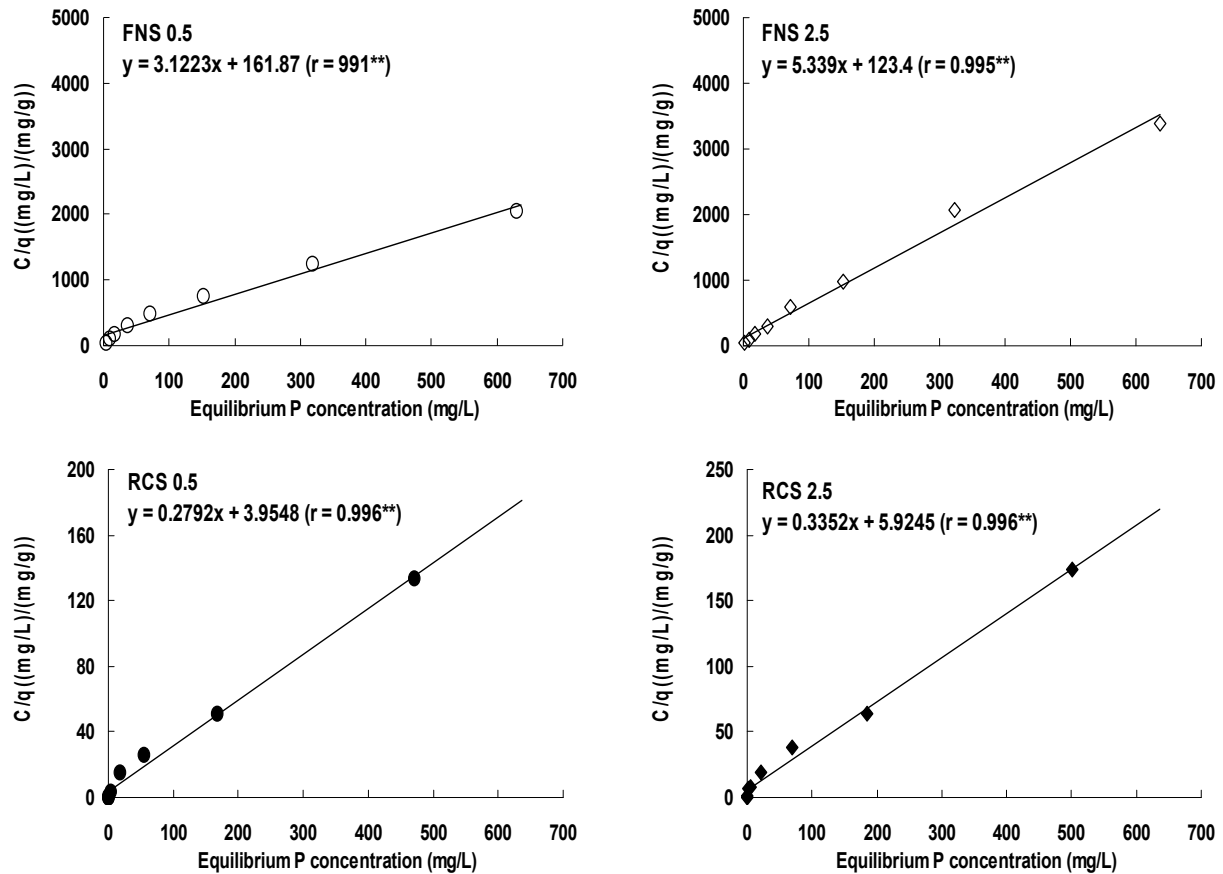


Fig. 4. Langmuir adsorption isotherm for  $PO_4$ -P adsorption at ferronickel and rapid cooling slags (FNS 0.5 and 2.5, Ferronickel slag effective size: 0.5 and 2.5 mm; RCS 0.5 and 2.5, Rapid cooling slag effective size: 0.5 and 2.5 mm; \*\*: Denote significance at 1.0% level).

Table 2. The parameter estimates and coefficients of determination( $r$ ) for fit of the kinetic equation to experimental data of phosphorus adsorption at ferronickel and rapid cooling slags

Filter media		Freundlich adsorption isotherm			Langmuir adsorption isotherm		
		K	1/n	r	a	b	r
FNS	0.5	0.0400	0.3168	0.998**	0.3203	0.0193	0.991**
	2.5	0.0545	0.1954	0.981**	0.1873	0.0452	0.995**
RCS	0.5	0.5105	0.3414	0.989**	3.5817	0.0706	0.996**
	2.5	0.3572	0.3657	0.981**	2.9833	0.0566	0.996**

FNS 0.5 and 2.5 : Ferronickel slag effective size: 0.5 and 2.5 mm,

RCS 0.5 and 2.5 : Rapid cooling slag effective size: 0.5 and 2.5 mm,

a : Amount of heavy metals adsorbed per unit weight of adsorbent, mg/g,

b : Constant related to the energy of net enthalpy of adsorption,

K: Indicator of sorption capacity,

1/n: Adsorption indensity,

\*\* : Denote significance at 1.0% level.

을 예측하기에 적합한 최적 등온흡착식을 선정하기 위해 Table 2로부터 도출한 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 일반식을 실제 흡착결과에 적용하였다. 슬래그의 실제 흡착량과 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 일반식을 Fig. 5에 나타내었다. 실제 인의 흡착량은 전반적으로 Langmuir 등온흡

착식이 Freundlich 등온흡착식에 비해서 잘 일치하였다. 일반적으로 Langmuir 등온흡착식은 균일한 흡착에너지를 갖는 흡착제와 비극성 흡착물질의 경우에 잘 적용되는 것으로 알려져 있으며(Ruthven, 1984; Choi *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2011; Choi *et al.*, 2013). 또한 Freundlich 등온흡착식의

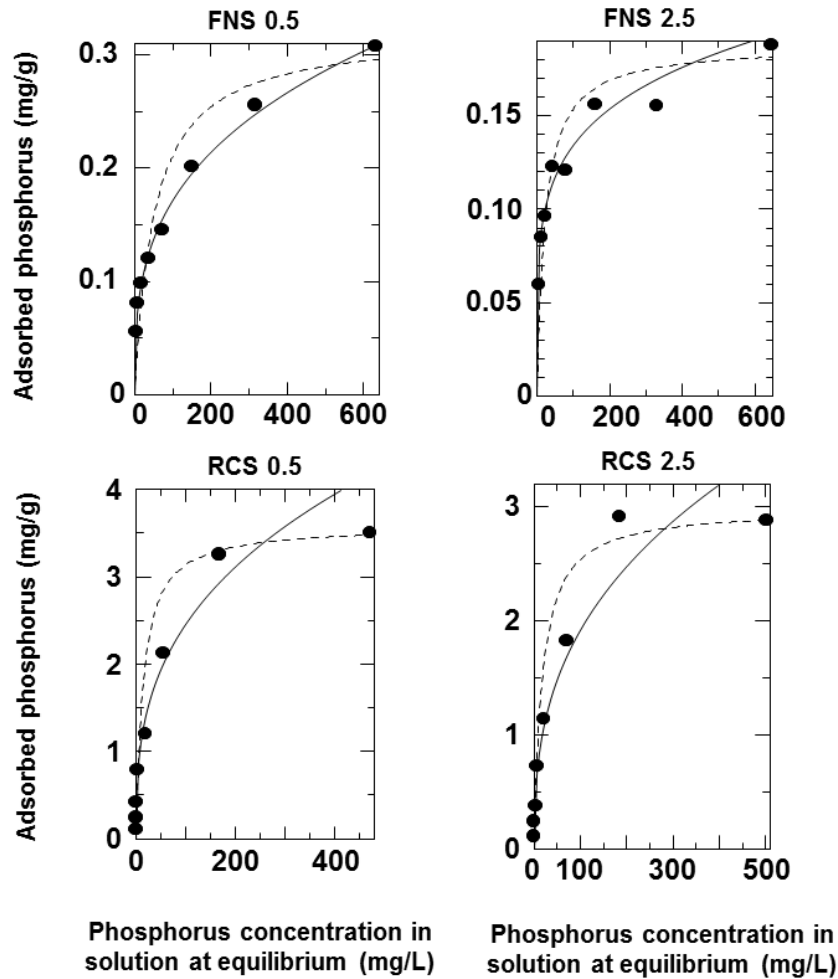


Fig. 5. Experimental and calculated values from the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms of ferronickel and rapid cooling slags (FNS 0.5 and 2.5, Ferronickel slag effective size: 0.5 and 2.5 mm; RCS 0.5 and 2.5, Rapid cooling slag effective size: 0.5 and 2.5 mm; ●, Experimental data; - - -, Langmuir equation; —, Freundlich equation).

경우 대부분 토양에서의 인 흡착을 설명함에 있어서는 Langmuir 등온흡착식보다 더 적합한 것으로 알려져 있다 (Holford, 1982; Ahmed *et al.*, 2014). 두 등온흡착식을 비교하면 Langmuir 등온흡착식의 경우는 표면전하의 영향을 고려하지 못할 뿐만 아니라 그 복잡성으로 인하여 Freundlich 등온흡착식에 비하여 선호성이 떨어진다. 하지만 Langmuir 등온식은 흡착제의 물리·화학적 특성, 흡착능 및 적용성 등의 인자 등을 포함하고 있다는 이론적인 면에서는 Freundlich 등온흡착식 보다 더 선호된다고 보고하였다(Lee and Jang, 2004; Seo *et al.*, 2005).

## 요 약

본 연구는 철강산업에서 배출되는 산업폐기물의 일종인 페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그의 인공습지나 여과시스템에서 인을 효과적으로 흡착 처리하기 위해 페로니켈슬래그와 제강급랭슬래그를 입경별(유효입경: 0.5 mm, 2.5 mm)로 구분하여 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착실험을 통해 인

에 대한 흡착특성을 조사하였다. Freundlich 등온흡착식에 의한 페로니켈슬래그(FNS)와 제강급랭슬래그(RCS)의 인 흡착능(K)은 RCS 0.5(0.5105) > RCS 2.5(0.3571) > FNS 2.5(0.0545) = FNS 0.5(0.0400) 순이었으며, 본 실험에 사용된 모든 슬래그의 흡착강도( $1/n$ ) 값이 0.19954-0.3657범위로 1보다 작으므로 모두 L형의 등온흡착식으로 판단 할 수 있었다. Langmuir 등온흡착식에 의한 인의 최대흡착능(a)은 FNS 0.5, FNS 2.5, RCS 0.5, RCS 2.5가 각각 320, 187, 3,582 및 2,983 mg/kg이었다. 슬래그의 실제 흡착량과 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 일반식을 적용한 결과 실제 인의 흡착량은 전반적으로 Langmuir 등온흡착식이 Freundlich 등온흡착식에 비해서 잘 일치하였다. 이상의 결과를 미루어 볼 때, Freundlich와 Langmuir 등온흡착식을 이용한 슬래그의 인 흡착능력은 제강급랭슬래그(RCS)가 페로니켈슬래그(FNS)보다 높았으며, 고로급랭슬래그는 인공습지나 여과시스템에서 인 흡착을 위한 여재로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

## Acknowledgement

This work was carried out with the support of "Cooperative Research Program for Agriculture Science & Technology Development (Project No. PJ007358)" Rural Development Administration, Republic of Korea. This work was supported by the National Research Foundation of Korea grant funded by the Korea Government (Ministry of Education, Science and Technology), [2012R1A2A2A01015706, NRF-2014R1A1A2007515].

## References

- Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Tanada, S., 2004. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J. Colloid Interf. Sci.* 275, 35-39.
- Ahmed, A.A., Kühn, O., Aziz, S.G., Hilal, R.H., Leinweber, P., 2014. How soil organic matter composition controls hexachlorobenzene-soil-interactions: Adsorption isotherms and quantum chemical modeling. *Sci. Total Environ.* 476-477, 98-106.
- Barca, C., Gérente, C., Meyer, D., Chazarenc, F., André, Y., 2012. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water Res.* 46, 2376-2384.
- Chen, C., Yu, J., Li, P., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2011. Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas by vacuum pressure swing adsorption using activated carbon beads. *Adsorption* 17, 19-188.
- Choi, I.W., Kim, S.U., Seo, D.C., Kang, B.H., Sohn, B.K., Rim, Y.S., Heo, J.S., Cho, J.S., 2005. Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria* species, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*. *Korean J. Environ. Agric.* 24, 370-378.
- Choi, I.W., Seo, D.C., Kang, S.W., Lee, S.G., Seo, Y.J., Lim, B.J., Heo, J.S., Cho, J.S., 2013. Adsorption characteristics of heavy metals using sesame waste biochar. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 46, 8-15.
- Engelsen, C.J., Wibetoe, G., van der Sloot, H.A., Lund, W., Petkovic, G., 2012. Field site leaching from recycled concrete aggregates applied as sub-base material in road construction. *Sci. Total Environ.* 427-428, 86-97.
- Gautelier, M., Schott, J., Oelkers, E.H., 2007. An Experimental study of dolomite dissolution rates at 8 0°C as a function of chemical affinity and solution composition. *Chem. Geology* 242, 509-517.
- Holford, I.C.R., 1982. The comparative significance and utility of the Freundlich and Langmuir parameters for characterizing sorption and plant availability of phosphate in soils. *J. Soil Res.* 20, 233-242.
- Kim, E.Y., Choi, S.W., Kim, V., Li, Y., Park, J.H., 2013. The dissolution of magnesium and iron from ferronickel slag depending on aging condition. *Appl. Chem. Eng.* 24, 350-356.
- Kim, T.H., Park, K.B., 2000. Swine wastewater treatment by using steel-making slag. *Clean Technology* 6, 85-92.
- Kourounis, S., Tsivilis, S., Tsakiridis, P.E., Papadimitriou, G.D., Tsibouki, Z., 2007. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. *Cement and Concrete Reseach* 37, 815-822.
- Lee, C.Y., Kim, J.H., Kim, Y.J., 2009. A study on resource recovery through neutralization of iron slag leachate. *Journal of Korean Society of Waste Management* 26, 736-740.
- Lee, S.H., Jang, J.H., 2004. Preliminary Study on the development of phosphorus removal process by converter and furnace slags. *Journal of the Korean Society of water and wastewater* 18, 137-144.
- Na, C.K., Han, M.Y., Park, H.J., 2011. Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents[I]. *Kor. Soc. Environ. Eng.* 33, 606-616.
- Oh, C.T., Park, J.B., Ji, S.W., Cheong, Y.W., Yim, G.J., 2013. Investigation of arsenic removal mechanisms using steel making slag by application of geochemical equilibrium model. *J. KSMER.* 50, 241-251.
- Park, J.H., Song, H.S., Min, D.J., 2002. A study on the viscosity of CaO-SiO<sub>2</sub>-(-MgO)-CaF<sub>2</sub> slag. *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* 40, 1111-1117.
- Park, Y.M., Jung, E.A., Escadeillas, G., 2009. Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders. *Construction and Building Materials* 23, 742-747.
- Seo, D.C., Cho, J.S., Lee, H.J., Heo, J.S., 2005. Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. *Water Res.* 39, 2445-2457.
- Seo, D.C., Park, M.R., Kwak, N.W., Hwang, H.N., Lee, H.J., Cho, J.S., Heo, J.S., 2006. Optimum depth and volume ratio of aerobic to ananerobic bed for development of small-scale sewage treatment apparatus by natural purification method. *Kor. J. Environ. Agric.* 25, 14-24.



- Seo, D.C., Yu, K., DeLaune, R.D., 2008. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. *Chemosphere* 73, 1757-1764.
- Vymazal, J., 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 1-3, 48-65.
- Weber, J., Miller, C.T., 1989. Organic chemical movement over and through soil, in: Sawhney, B. L., Brown, K.(Eds). *Reactions and movement of organic chemical*, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 305-334.