

## 제올라이트와 제강슬래그에 의한 중금속과 영양염류 복합오염물질의 제거 효과

### Removal Efficiency of Heavy Metals and Nutrients by Zeolite and Basic Oxygen Furnace Slag

김 용 우<sup>1)</sup> · 오 명 학<sup>†</sup> · 박 준 범<sup>2)</sup> · 권 오 순<sup>3)</sup>

Yongwoo Kim · Myounghak Oh · Junbom Park · Osoon Kwon

Received: July 8<sup>th</sup>, 2014; Revised: July 16<sup>th</sup>, 2014; Accepted: August 19<sup>th</sup>, 2014

**ABSTRACT** : Permeable reactive barrier has been recognized as the one of representative methods for remediation of contaminated groundwater. Reactive barrier system containing two and more reactive materials can remove multiple contaminants such as nutritive salts and heavy metals. In this study, removal efficiency of multiple contaminants was evaluated when both zeolite and basic oxygen furnace slag were used as reactive materials. Sequential batch test which consists of two materials was performed to evaluate removal efficiency comparing the reaction order of them against nutritive slats including ammonium and phosphate and heavy metal including cadmium. As a result, zeolite-basic oxygen furnace slag sequence batch test showed the best efficiency for removal of multiple contaminants including nutritive salts and heavy metal.

**Keywords** : Zeolite, Basic oxygen furnace slag, Sequential reaction batch test, Nutritive salt, Heavy metal

**요 지** : 투수성 반응벽체 공법은 지하수 오염을 정화하는 대표적인 방법 중의 하나이다. 영양염류와 중금속 등 여러 가지 오염물질이 동시에 존재하는 경우 두 가지 이상의 반응성 매질을 적용한 반응벽체공법으로 복합오염물질의 제거가 가능하다. 본 연구에서는 반응성 매질로 제올라이트와 제강슬래그를 함께 사용하는 경우 복합오염물질의 제거능을 평가하였다. 영양염류인 암모늄과 인산염, 중금속인 카드뮴이 혼합된 복합오염물질에 대하여 연속회분식실험을 통하여 제올라이트 및 제강슬래그와의 반응순서에 따른 오염물질 제거능을 분석하였다. 연속회분식실험 결과에 의하면 제올라이트-제강슬래그 순서로 반응하는 경우 영양염류와 중금속의 복합오염물질에 대한 제거능이 더 좋은 것으로 나타났다.

**주요어** : 제올라이트, 제강슬래그, 연속회분식실험, 영양염류, 중금속

## 1. 서 론

지반 및 지하수 오염을 정화하는 방법의 하나로 투수성 반응벽체 공법에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. 이는 지하수 흐름에 수직으로 반응성 물질을 이용한 벽체를 형성하여 오염된 지하수가 벽체를 통과하는 과정에서 반응성을 가지는 매질과 오염물질을 접촉시켜 분해, 흡착 및 침전 등의 기작을 이용하여 오염물질이 제거되거나 농도가 저감되는 기술로 지중 내 반응벽체 설치 후 운영관리를 위한 에너지 소비가 적고, 모니터링 작업 이외에 특별한 설비가 지상에 설치될 필요가 없기 때문에 지상을 계속 이용할 수 있다는 장점이 있다.

지반오염사례를 살펴보면 대부분의 경우 한 종류의 오염

물질만 존재하기보다는 여러 가지 오염물질이 동시에 존재하는 경우가 많다. 예를 들면, 폐기물 매립지에서 발생하는 침출수의 경우에는 카드뮴과 같은 고농도의 중금속과 암모늄이나 인산염과 같은 영양염류가 존재한다. 또한 국내 항구 지역의 준설토사에 대한 오염도 조사한 결과에 의하면, 개발준설토는 총질소(T-N), 총인(T-P) 등 영양염류에 의한 오염도가 상대적으로 높게 나타났으며, 오염우심지역 준설토에서는 유기물과 영양염류 및 카드뮴에 의한 오염도가 비교적 높게 나타났다(윤길림과 김한선, 2011).

카드뮴의 경우 사람과 접촉하여 급성중독 시 기도 및 폐를 손상시키고, 인후부 통증, 기침, 두통, 어지러움, 구토 및 호흡곤란을 일으키며 만성중독 시에는 후각 이상, 식용부진, 반복성 설사, 위장장애 및 체중감소 등의 증상을 유발하

1) Environmental Standard Management Office, Korea Environmental Industry & Technology Institute

† Coastal Development & Ocean Energy Research Division, Korea Institute of Ocean Science & Technology (Corresponding Author : omyhak@kiost.ac)

2) Department of Construction & Environmental Engineering, Seoul National University

3) Coastal Development & Ocean Energy Research Division, Korea Institute of Ocean Science & Technology

는 것으로 알려져 있다(Lewis et al., 1972). 암모늄이나 인산염은 하천이나 호소의 부영양화를 초래할 수 있고 아질산성 질소와 질산성 질소로 산화되어 청색 유아 증후군과 같은 질병을 유발할 수 있으므로 오염발생 시 이에 대한 적절한 처리가 필요하다(Westerhoff, 2003).

투수성 반응벽체 공법에는 오염물질의 종류에 따라 다양한 재료가 적용될 수 있다. 그러나 영양염류와 중금속 등 여러 가지 오염물질이 동시에 존재할 경우 각 오염물질들의 제거 메커니즘이 각기 다르기 때문에 반응벽체에 한 종류의 반응성 매질만을 이용하여 모든 오염물질을 제거하는 데에는 한계가 있다. 이런 경우 반응벽체의 반응성 매질을 두 가지 이상 사용하게 된다면 복합오염물질의 제거가 가능할 수 있다.

제올라이트는 알칼리 및 알칼리토금속의 규산알루미늄 수화물인 광물이며, 반응성 매질로의 적용성에 대해 많은 연구가 수행되고 있다. 기존 연구에 의하면 제올라이트는 중금속과 암모늄 등 양이온성 오염물질의 제거에 효과적이라고 보고된 바 있다(Park et al., 2002). 또한 제올라이트의 반응성을 향상시키기 위한 방법으로 Fe-loaded zeolite(Lee et al., 2006)와 Iron oxide-coated zeolite(Han et al., 2009) 등에 대한 연구도 수행되고 있다.

제강슬래그는 제강작업에서 나오는 부산물로서 재료의 확보가 용이하여 대체골재로서 토목공사에 많이 활용되고 있다. 최근에는 제강슬래그의 흡착특성이 중금속 제거에 효과적으로 적용될 수 있는 것으로 보고되어 반응성 매질로의 활용을 위한 연구가 많이 수행되고 있다(Dimitrova & Mehanjiev, 2000; Kim et al., 2005; Park et al., 2008; Kim et al., 2011, Lee et al., 2011). 뿐만 아니라 제강슬래그를 이용하여 영양염류의 제거 및 적조원인생물 억제, 저질해양퇴적토의 개량 효과 등을 기대할 수 있기 때문에 수저퇴적물의 오염 개선을 위한 재료로 사용할 수 있다고 제안되기도 하였다(Park et al., 2006). 또한 Yongjie et al.(2009)은 제강슬래그에서 나오는  $Ca^{2+}$ 에 의하여 인산염이 침전되거나 표면의  $Fe^{2+}$ 에 생성된 수산화기와 리간드 교환에 의하여 반응된다고 제시한 바 있다.

본 연구에서는 영양염류인 암모늄과 인산염, 그리고 중금속인 카드뮴이 동시에 존재할 때 이를 제거하기 위한 반응벽체공법의 반응성 매질로 제올라이트와 제강슬래그를 함께 사용하는 경우 복합오염물질 제거 효과를 분석하였다. 회분식실험(batch test)을 수행하여 영양염류와 중금속의 제거능을 비교하였다. 또한 두 가지 매질을 연속반응시키는 경우 반응순서에 따른 복합오염물질의 제거 효과를 연속 회분식실험을 통해 분석하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 제올라이트는 국내 경상북도 포항 구룡포에서 생산되는 제올라이트(왕표화학)를 사용하였다. 제올라이트는 입경에 대한 균질성을 확보하고 반응벽체공법 적용 시의 투수성이 좋아야 하는 것을 고려하여 체가름을 통해 20번체(0.85 mm)를 통과하고 40번체(0.425~0.85 mm)에 남는 부분을 사용하였다. 제강슬래그는 광양제철소에서 발생한 슬래그를 이용하였고, 슬래그 또한 제올라이트와 같은 입도 범위의 슬래그를 사용하였다.

제올라이트와 제강슬래그의 성분은 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer, Shimadzu, XRF-1700)를 통해 분석하였고, 결과를 Table 1에 정리하였다. 또한 비표면적, 양이온교환능(CEC)과 pH를 각각 BET법(ASAP2010 기기이용), 토양화학분석법(Ammonium acetate method)과 토양오염공정시험법에 따라 분석하여 Table 2에 제시하였다.

제올라이트는 비표면적과 양이온교환능이 큰 것으로 확인되었으며, 이러한 특성은 양이온교환에 의한 중금속을 포함한 양이온성의 오염물질 제거에 효과적일 것임을 나타낸다. 제강슬래그의 경우 제올라이트에 비해 비표면적과 양이온교환능은 작게 나타났으나, pH가 12 이상으로 강한 알칼리성을 보였다. Weng & Huang(1994)은 CaO, MgO,  $K_2O$ 의 함량이 높을수록 pH가 높아진다고 보고한 바 있으므로 제강슬래그의 높은 pH는 CaO의 함량이 37 % 정도로 매우 많

Table 1. Constituent of zeolite and basic oxygen furnace slag

	Zeolite (Wt, %)	BOF slag (Wt, %)
SiO <sub>2</sub>	77.14	15.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.97	5.59
FeO <sub>3</sub>	2.31	38.13
MgO	0.89	3.15
CaO	1.72	37.32
Na <sub>2</sub> O	2.00	0.33
K <sub>2</sub> O	2.97	0.16
Total	100	100

Table 2. CEC and pH of zeolite and basic oxygen furnace slag

	Zeolite	BOF slag
Specific surface area <sup>1)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	27.0	5.74
CEC <sup>2)</sup> (cmol/100 g)	100	1.33
pH <sup>3)</sup>	6.6	12.6

1) BET method

2) Ammonium acetate method

3) Standard test method for soil contamination

기 때문인 것으로 판단된다.

제올라이트와 제강슬래그의 경우 현장적용 시 전처리 공정 없이 원재료를 그대로 활용하는 것이 경제적이므로 이를 고려하여 회분식실험 시 별도의 전처리를 수행하지 않고 사용하였다.

본 연구에서 대상오염물질로 사용된 영양염류인 암모늄( $\text{NH}_4^+$ ) 및 인산염( $\text{PO}_4^{3-}$ )과 중금속인 카드뮴( $\text{Cd}^{2+}$ )은 각각  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PO}_4$  표준용액, Cd 표준용액을 이용하여 조제하였다. 초기농도가 100 mg/L가 되도록 각각 용액을 준비하고, 세 가지 용액을 동일한 비율로 혼합한 복합오염물질을 조제하여 실험에 사용하였다.

## 2.2 회분식실험

제올라이트와 제강슬래그의 복합오염물질 제거능을 평가하기 위하여 회분식실험을 실시하였다.

회분식실험은 ASTM D4646-03(ASTM, 2008) 규정에 따라 수행하였다. 매질과 용액의 비율 1:20이 되도록 매질 3 g과 암모늄, 인산염, 카드뮴 혼합용액 60 mL를 혼합하여 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 후 상등액을 채취하여 pH를 측정하고, IC(Ion Chromatograph, Dionex, ICS-3000), ICP-AES(ICP-Atomic Emission Spectrometer, PerkinElmer, Optima-4300 DV)로 농도를 분석하였다.

매질의 반응순서에 따른 복합오염물질의 제거능을 평가하기 위하여 두 번의 회분식실험을 순차적으로 실시하는 연속회분식실험을 수행하였다.

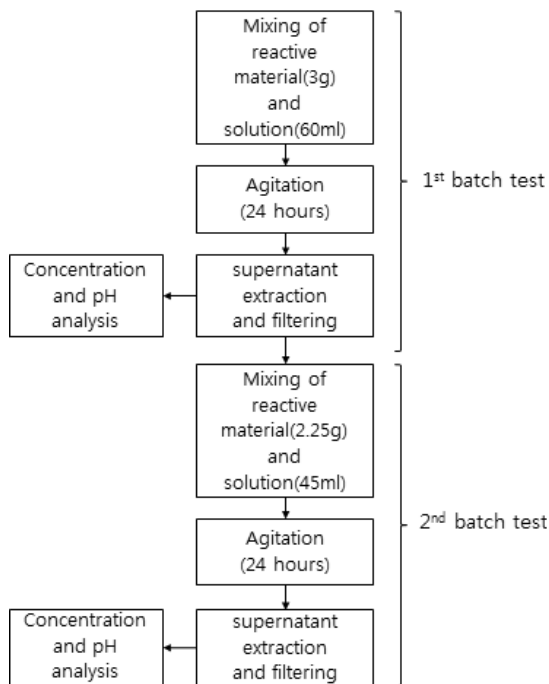


Fig. 1. Test procedure of sequential batch test

연속회분식실험은 제올라이트와 먼저 반응시킨 후 남은 상등액을 제강슬래그에 반응시키는 실험(Test Z-S)과 반대로 제강슬래그와 먼저 반응시키고 제올라이트를 반응시키는 실험(Test S-Z), 제올라이트와 제강슬래그를 혼합하여 반응시키는 실험(Test MIX)으로 구분하여 실시하였다.

연속회분식실험에서 1차 회분식실험은 매질 3 g과 암모늄, 인산염, 카드뮴 혼합용액 60 mL를 혼합하여 수행하였으며, 2차 회분식실험에서는 1차 회분식실험에서 추출된 상등액을 사용하기 때문에 양이 감소하여 45 mL를 사용하였다. 이때 매질과 용액의 비율 1:20으로 유지하기 위하여 매질 2.25 g과 혼합하여 2차 회분식실험을 수행하였다.

모든 회분식실험은 동일한 조건에 대해 2회 이상 반복수행하여 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 분석

### 3.1 반응매질별 복합오염물질 제거능

암모늄, 인산염, 카드뮴 복합오염물질을 제올라이트와 24시간 동안 반응시킨 회분식실험 종료 후 상등액에 잔존된 오염물질 농도를 분석한 결과는 Table 3과 같다. 암모늄은 초기 농도대비 94.5 %가 제거되었으나, 인산염과 카드뮴은 각각 48.9 %와 51.0 %가 제거된 것으로 나타났다. 반면 제강슬래그와 암모늄, 인산염, 카드뮴 복합오염물질을 혼합하여 24시간 반응시킨 이후의 농도를 분석한 결과 인산염과 카드뮴은 거의 100 % 제거 되었으나, 암모늄은 24.7 % 정도만 제거되었다.

암모늄이나 카드뮴과 같은 양이온성 오염물질은 제올라이트의 높은 양이온교환능에 의해 제거된다(Koon & Kaufman, 2010). 양이온성 오염물질인 암모늄과 카드뮴의 제거율에

Table 3. Batch test results

Reactive material	Contaminant solution	Concentration (mg/L)		Removal efficiency
		Initial	After reaction (24 hours)	
Zeolite (3 g)	Ammonium	100	5.3 ~ 5.8	94.5 % (±0.3 %)
	Phosphate	100	49.8 ~ 52.5	48.9 % (±1.3 %)
	Cadmium	100	47.9 ~ 50.2	51.0 % (±1.1 %)
BOF Slag (3 g)	Ammonium	100	75.0 ~ 75.7	24.7 % (±0.4 %)
	Phosphate	100	0.5 ~ 1.0	99.3 % (±0.1 %)
	Cadmium	100	0.0	100 %

차이가 나타나는 이유는 서로 다른 이온이 공존하는 계에서 양이온교환이 특정이온에 대한 교환 선호도의 차이로 인해 매질과 서로 다른 이온이 반응하는 양이 달라질 수 있기 때문이다(Blanchard et al., 1984). 암모늄과 카드뮴이 함께 존재하는 경우 제올라이트의 암모늄에 대한 이온교환 선호도가 더 크기 때문에 암모늄은 대부분 제거되었으나 카드뮴은 암모늄에 비해 상대적으로 선호도가 낮기 때문에 제거율이 낮은 것으로 판단된다.

제강슬래그에 의한 카드뮴의 높은 제거율은 Dimitrova & Mehanjiev(2000), Park et al.(2008)이 제강슬래그와 중금속과의 반응에 매우 효과적이라고 보고한 것과 상응하는 결과이다. 제강슬래그의 카드뮴 제거는 중금속에 대한 친화도와 높은 pH의 알칼리성에 기인한다. Weng & Huang(1994)은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO<sub>3</sub>들은 중금속과 친화도가 높다고 보고한 바 있는데, 제강슬래그의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO<sub>3</sub> 함량이 약 43 %이므로 제강슬래그의 카드뮴에 대한 흡착능력이 매우 클 것임을 알 수 있다. 또한 Balkaya & Cesur(2008)는 pH가 증가하면 수소이온과의 경쟁 효과가 줄어들고 반응물질의 표면에 음전하를 띠는 공간이 증가하여 침전의 효과로 중금속의 제거량이 증가한다고 보고한 바 있다. 따라서 제강슬래그의 높은 중금속 친화도와 높은 pH로 인하여 중금속의 흡착과 침전이 동시에 일어나기 때문에 카드뮴이 대부분 제거된 것으로 판단된다.

제강슬래그와 반응시킨 경우 대부분의 카드뮴과 인산염이 제거되었는데, 이는 제강슬래그에서 용해된 다량의 칼슘(Ca<sup>2+</sup>) 성분의 작용으로 인한 것으로 판단된다. 인산염의 경우 Yongjie et al.(2009)은 용액 중의 Ca<sup>2+</sup>에 의하여 인산염이 침전된다고 제시한 바 있다. 본 회분식실험에서 24시간 반응 후 용액상의 Ca<sup>2+</sup> 농도와 pH를 Table 4에 제시하였다. 제강슬래그와 반응한 경우 pH와 Ca<sup>2+</sup>의 농도가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 인산염의 제거는 제강슬래그에서 형성된 칼슘 성분의 작용으로 인한 것으로 판단할 수 있다.

제강슬래그와 반응시킨 경우 암모늄은 24.7 %가 제거되었다. 이는 제강슬래그가 가지는 높은 알칼리성으로 인한 것으로 설명될 수 있다. Koon & Kaufman(2010)은 이온상태로 존재하던 암모늄이 염기상태에서는 이온상태가 아닌 암모니아 가스형태로 상이 변하여 양이온교환에 의한 반응이 저하될 것이라고 보고한 바 있다. 제강슬래그는 pH가

12.6이며(Table 2), 복합오염물질과의 반응이 완료된 후 상등액의 pH는 Table 4에 제시된 바와 같이 10.7~10.8 정도로 강한 알칼리성을 나타낸다. 따라서 제강슬래그로 인한 높은 알칼리성에서는 소량의 암모늄 이온이 암모니아 가스형태로 변하여 공기 중으로 배출되는 탈기현상이 일어날 수 있으므로 암모늄 이온의 제거율이 낮은 것으로 판단된다.

영양염류와 중금속의 복합오염물질에 대한 제올라이트와 제강슬래그 각각의 제거능을 요약하면 다음과 같다. 제올라이트의 경우 복합오염물질에서 암모늄 제거능이 우수하지만, 인산염과 카드뮴의 제거 효과는 크지 않았다. 반면 제강슬래그의 경우에는 암모늄 제거능은 크지 않았지만, 인산염과 카드뮴의 제거에는 효과적인 것으로 나타났다.

### 3.2 연속회분식실험 결과

암모늄, 카드뮴, 인산염의 복합오염물질과 제올라이트 및 제강슬래그의 순서로 연속 반응시키는 연속회분식실험(Test Z-S)과 그 역순으로 반응시키는 실험(Test S-Z)을 각각 수행하였다. 또한 제올라이트와 제강슬래그를 혼합하여 반응시킨 실험(Test MIX)을 수행하여 복합오염물질의 제거능을 비교하였다. 첫 번째 매질과의 반응이 종료된 후 채취한 용액을 이용하여 두 번째 매질과의 반응성을 파악하기 위한 실험이 연속적으로 수행되었다.

연속회분식실험에 의한 암모늄, 인산염, 카드뮴의 제거율을 Fig. 2에 각각 제시하였다.

Test Z-S에서는 제올라이트와 반응하는 1차 반응 후에 95%의 암모늄이 제거되었고, 카드뮴과 인산염은 50 % 정도가 제거되었다. 암모늄과 카드뮴은 제올라이트의 양이온교환에 의하여 제거된 것으로 판단되며, 인산염은 제올라이트가 함유하고 있는 칼슘과 반응하여 제거된 것으로 판단된다. 1차 반응이 완료된 이후 연속적으로 이루어진 제강슬래그와의 2차 반응 후에는 인산염과 카드뮴이 추가적으로 제거되어 최종적으로 초기농도 대비 95 % 이상 제거되었는데 제강슬래그에서 용해된 칼슘이온이 인산염과 카드뮴의 오염물질 제거에 큰 영향을 미친 것으로 생각된다. 칼슘이온의 발생은 제강슬래그와 반응한 후에 측정된 칼슘이온 농도 결과에서 확인할 수 있었다. 제강슬래그와의 반응에서 암모늄은 초기농도의 2 %가 추가로 제거되었는데 이는 앞서 언급한 탈기공정에 의해 소량 제거된 것으로 볼 수 있다.

Test S-Z에 의하면, 제강슬래그와 반응한 1차 반응 후에는 대부분의 카드뮴과 인산염이 제거되었다. Fig. 3과 Fig. 4에 제시된 바와 같이 1차 반응 이후 제강슬래그가 다량 포함하고 있는 칼슘이온이 용해되어 수계의 pH를 상승시키게 된다. pH의 상승은 양이온성 중금속인 카드뮴의 침전을 일

Table 4. pH and Ca<sup>2+</sup> concentration after 24 hours reaction

Reactive material	pH	Ca <sup>2+</sup> Concentration
Zeolite	2.9~3.5	34.2~35.1
BOF Slag	10.7~10.8	309.7~318.8

으키므로 용액상의 카드뮴 농도가 낮아지게 된다. 인산염의 경우에는 칼슘이온과 결합하여 침전되기 때문에 용액상에서 제거되는 것으로 판단된다. 따라서 제강슬래그는 칼슘성분의 용해와 pH 상승으로 인하여 카드뮴과 인산염 이 두 가지 오염물질을 제거하는데 효과적인 매질임을 확인할 수 있었다. 그러나 암모늄의 경우 77.7 %의 제거율을 보였는데

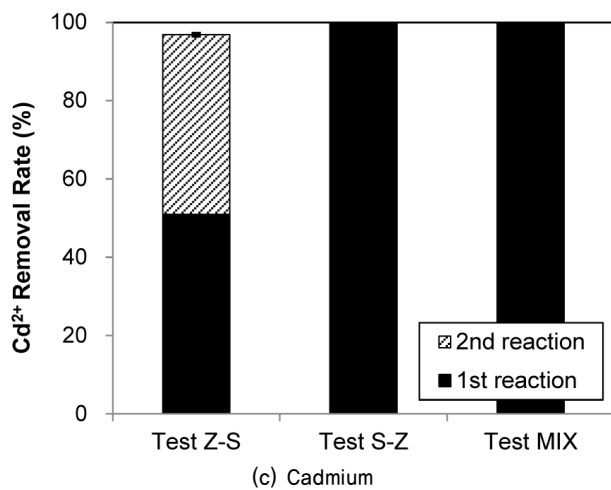
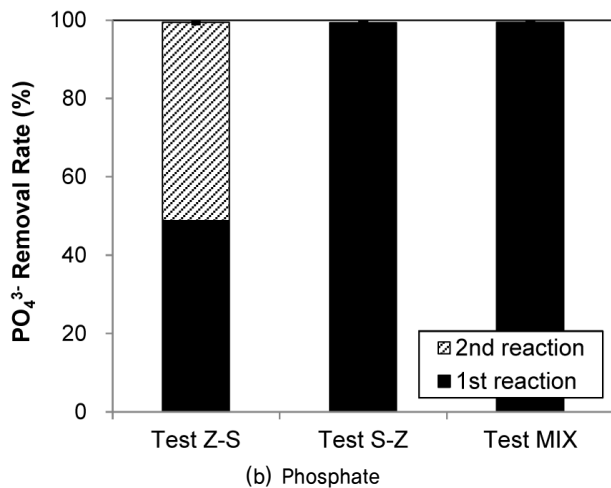
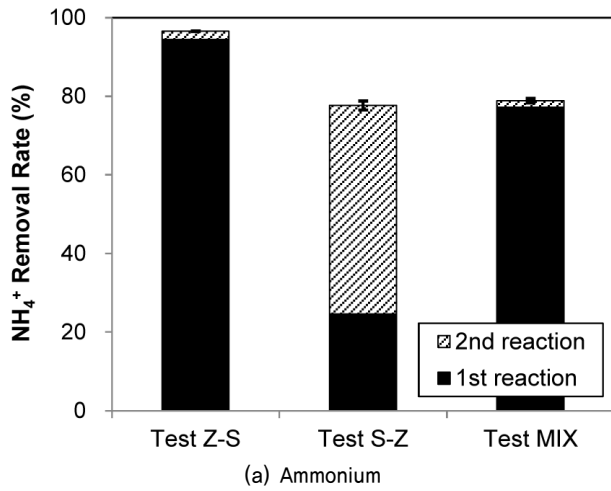


Fig. 2. Removal efficiency of heavy metal and nutrients by sequential batch tests

제강슬래그가 가지는 높은 알칼리성으로 인해 탈기공정의 발현에 한계가 있기 때문인 것으로 판단된다.

제올라이트와 제강슬래그를 혼합하여 반응시킨 경우(Text MIX)에는 카드뮴과 인산염의 경우 대부분 제거되었으나, 암모늄의 경우에는 78.9 %만 제거되었다. 이는 제올라이트와 제강슬래그가 혼합되더라도 제강슬래그에서의 칼슘성분의 용해와 pH의 상승이 나타나기 때문에 암모늄 제거에 제약이 되는 조건이 형성되기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

연속회분식실험을 수행한 결과를 종합적으로 비교하면 반응성 매질의 혼합 여부나 연속반응 시의 반응순서가 오염물질의 종류에 따라 제거능에 영향을 받는 것을 알 수 있다. 다만 카드뮴과 인산염의 경우에는 제강슬래그에 의한 칼슘이온과 높은 pH로 인한 제거가 지배적으로 나타나기 때문에 제올라이트와 제강슬래그의 혼합여부나 반응순서에 관계없이 오염물질이 대부분 제거되었다. 그러나 암모늄의 경우 제올라이트와 제강슬래그를 혼합하여 반응시킨 경우 (Test MIX) 최종반응완료 후 77.7 %까지 제거되었으나, 제올라이트와 먼저 반응시키고 제강슬래그와 반응시킬 경우 (Test Z-S)에는 96.6 %의 제거율을 나타내어 제거율이 크게

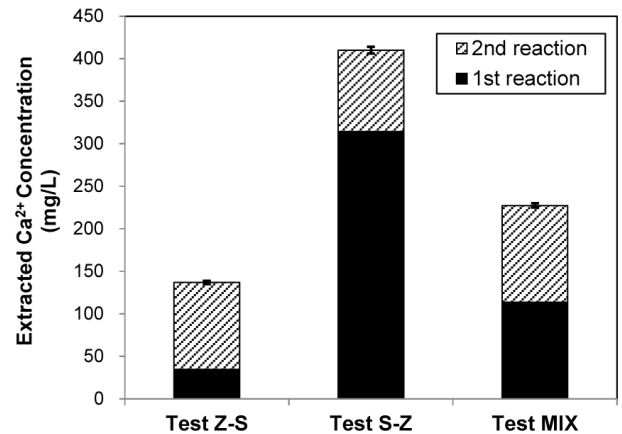


Fig. 3. Variation of calcium concentration in sequential batch test

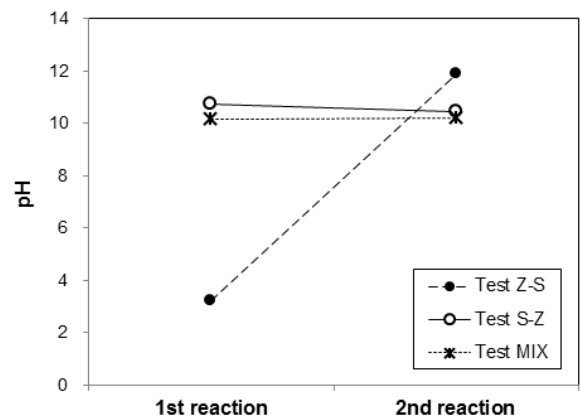


Fig. 4. pH variation in sequential batch test

향상되었다. 반면 제강슬래그를 먼저 반응시킨 경우(Test S-Z)에는 78.9 %가 제거되었다. 이는 혼합하여 반응시킨 경우(Test MIX)와 크게 차이가 나지 않는 결과이다. 따라서 암모늄, 인산염, 카드뮴의 복합오염물질의 제거를 위하여 제올라이트와 제강슬래그 혼합 반응벽체 설계 시 암모늄의 제거능을 향상시키기 위하여 제올라이트와 먼저 반응하도록 설계하는 것이 효과적이다. 또한 암모늄의 제거능이 반응순서에 따른 제거율 변화가 가장 크므로 반응벽체의 설계 시 가장 중요한 설계인자가 되어야 한다. 다만 본 연구는 회분식실험에 의한 결과이므로 향후 반응벽체의 흐름 상태를 모사한 주상실험 등의 후속 연구가 수행된다면 흐름조건을 반영하여 설계에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 중금속과 영양염류의 복합오염물질 제거를 위하여 제올라이트와 제강슬래그를 반응벽체공법의 반응성 매질로써 활용하는 경우 반응순서에 복합오염물질의 제거능 변화를 분석하기 위하여 카드뮴, 암모늄, 인산염의 복합오염물질에 대한 연속회분식실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- (1) 제올라이트의 경우 복합오염물질에서 암모늄 제거능이 우수하지만, 인산염과 카드뮴의 제거 효과는 크지 않았다. 반면 제강슬래그의 경우에는 암모늄 제거능은 크지 않았지만, 인산염과 카드뮴의 제거에는 효과적인 것으로 나타났다.
- (2) 카드뮴과 인산염의 경우에는 제강슬래그에 의한 칼슘이온과 높은 pH로 인한 제거가 지배적으로 나타나기 때문에 제올라이트와 제강슬래그의 혼합여부나 반응순서에 관계없이 오염물질이 대부분 제거되었다. 그러나 암모늄의 경우 제올라이트와 제강슬래그를 혼합하여 반응시킨 경우 78.9 %가 제거되었으나, 제올라이트와 먼저 반응시키고 제강슬래그와 반응시키는 경우에는 96.6 %의 제거율을 나타내어 제거율이 크게 향상되는 것으로 나타나 순차적으로 반응시킴으로써 암모늄의 제거율을 향상시킬 수 있었다.
- (3) 암모늄, 인산염, 카드뮴의 복합오염물질의 제거를 위한 제올라이트와 제강슬래그를 매질로 사용하는 반응벽체 적용 시 암모늄 제거능을 기준으로 설계가 이루어져야 하며, 암모늄의 제거능을 향상시키기 위해서 제올라이트와 먼저 반응하고 제강슬래그와 순차적으로 반응하는 연속식 반응벽체를 적용하는 것이 효과적이다.

## 감사의 글

본 연구는 한국해양과학기술원 주요사업(PE99221)의 지원으로 수행되었습니다.

## References

1. 윤길림, 김한선 (2011), 준설토 활용공학, 도서출판 씨아이알, pp. 20~27.
2. ASTM (2008), Standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments, ASTM D4646-03, Pennsylvania, USA.
3. Balkaya, N. and Cesur, H. (2008), Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum, Chemical Engineering Journal, Vol. 140, No. 1-3, pp. 247~254.
4. Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G. (1984), Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Research, Vol. 18, No. 18, pp. 1501~1507.
5. Dimitrova, S. and Mehanjiev, D. (2000), Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions, Water research, Vol. 34, No. 6, pp. 1957~1961.
6. 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, No. 1-3, pp. 123~131.
7. Kim, E. H., Rhee, S. S., Lee, G. H., Kim, Y. W., Park, J. B. and Oh, M. H. (2011), Assessment of the sorption characteristics of cadmium onto steel-making slag in simulated sea water using batch experiment, Journal of the Korean Geotechnical Society, Vol. 27, No. 4, pp. 43~50 (in Korean).
8. Kim, S. K., Chung, H. I., Yu, J. and Chang, W. S. (2005), Study on absorption of heavy-metals and organic-materials for utilizing atomizing-slag to media of reactive barrier, The Proceedings of Korean Society of Civil Engineers Conference 2005, pp. 2816~2819 (in Korean).
9. Koon, J. and Kaufman, W. (2010), Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange, Water Environmental Federation, Vol. 47, No. 3, Part 1, pp. 448~465.
10. Lee, G. H., Kim, E. H., Park, J. B. and Oh, M. H. (2011), Estimation of the removal capacity for cadmium and calculation of minimum reaction time of BOF slag, Journal of the Korean Geotechnical Society, Vol. 27, No. 10, pp. 5~12 (in Korean).
11. Lee, S. H., Lee, K. H. and Park, J. B. (2006), Simultaneous Removal of Cd and Cr(VI) Using Fe-Loaded Zeolite, Journal of Environmental Engineering, Vol. 132, No. 4, pp. 445~450.
12. Lewis, G. P., Jusko, W. J. and Coughlin, L. L. (1972), Cadmium accumulation in man: influence of smoking occupation alcoholic habit and disease, Journal of Chronic Diseases, Vol. 25, No. 12, pp. 717~726.
13. Park, D. H., 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, No. 1-2, pp. 72~75.
14. Park, J. B., Lee, S. H. and Lee, C. Y. (2002), Lab scale experiments

- for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 95, No. 1-2, pp. 65~9.
15. 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 Committee on Irrigation and Drainage Journal*, Vol. 13, No. 2, pp. 310~322 (in Korean).
  16. Weng, C. H. and Huang, C. P. (1994), Treatment of metal industrial waste water by fly ash and cement fixation, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 120, No. 6, pp. 1470~1487.
  17. Westerhoff, P. (2003), Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron (Fe<sup>0</sup>), *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, Vol. 29, No. 1, pp. 10~162.
  18. Yongjie, X., Haobo, H. and Shujing, Z. (2009), Characteristics and mechanism of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, No. 2-3, pp. 973~980.