

중금속 흡착제로서 석분슬러지의 활용 가능성

진호일* · 민경원**

The Possibility of Utilizing Stone Powder Sludges as Adsorbents for Heavy Metals

Ho-Il Chin* and Kyoung-Won Min**

ABSTRACT: This study has been performed to evaluate the possibility of utilizing stone powder sludges from stone quarry and manufacturing plant as adsorbents for heavy metals in industrial wastewater. The stone powder sludges from stone quarry (IS-01) have the most effective adsorption capacity (above 95% of initial concentrations) under the given experimental conditions of reaction times (Pb : 15 min, Cu : 2 hr, Zn : 48 hr), initial acidity of solution (pH>3) and dosage (sludge/liquid ratio : 0.02). The stone powder sludges from manufacturing plant (CW-01) show relatively high adsorption capacity (about 95% of initial concentrations) only for Pb with a reaction times of 12 hours, initial acidity of solution (pH>3) and dosage (sludge/liquid ratio : 0.02). The stone powder sludges (IS-01) from stone quarry having relatively excellent adsorption capacity under the given experimental conditions show their potential utilization as heavy metal adsorbents.

Key words: adsorbents, stone powder sludges, adsorption capacity, heavy metal, industrial wastewater

주요어: 흡착제, 석분슬러지, 흡착능력, 중금속, 산업폐수

서론

각종 산업분야의 발달로 최근 산업폐수에 의한 중금속 오염은 인류의 생존권뿐만 아니라 자연 생태계를 파괴하고 교란시키는 많은 악영향을 미치고 있다. 따라서 각종 산업폐수중의 중금속을 제거하려는 노력과 연구가 그 동안 꾸준히 진행되어 왔다 (강화영, 이영동, 1996; 김형석 등, 1998; 김동수 등, 1999; 현재혁 등, 1999; 김정식 등, 2000; Elliott, 1983; Hisashi *et al.*, 1986; Msaky and Calvet, 1990). 일반적인 산업 폐수중의 중금속 처리 방법으로는 석회를 이용한 화학적 응집, 화학적 산화·환원, 이온교환, 활성탄 흡착, 전기화학적 처리 등 여러 가지가 알려져 있는데 (강화영,

이영동, 1996), 우리나라에서는 지금까지 각종 중금속 원소 및 유기 물질들을 제거하기 위한 방법으로 활성탄을 이용한 흡착방법을 주로 많이 사용해 왔다. 그러나 활성탄에 의한 흡착법은 가격이 비싸고 유지 관리와 재생에 비용이 많이 드는 문제점이 있으므로 좀 더 경제적이고 다양한 폐수에 적용 가능한 대체 흡착제의 연구 및 개발이 필요한 실정이다.

최근 석·골재 자원의 수요가 눈에 띄게 증가함에 따라 석제품의 개발과 가공시 발생하는 분진과 폐수, 석분 및 슬러지 등이 각종 환경오염 문제를 야기해, 이와 관련된 업체의 존폐에 적지 않은 영향을 미치고 있다. 특히 석산 및 석가공업체에서 원석을 채굴하거나 가공하는 과정에서 석·골재의 약 30~60% 정도가 폐석이나 석분 및 슬러지로 손실되고 있는데, 이러한 석폐기물중 폐석과 석분의 일부만이 인조대리석 제조나 경량기포 콘크리트 제조용 및 도로 포장용, 객토용으로 재활용 (손정수 등, 1995; 이성오 등, 1995; 김치권 등, 1997)되고 있을 뿐, 대부분은 적치되거나 무계획적으로 매립되어 주변 환경의 오염에 따른 민원

* 강원대학교 석재복합신소재제품연구센터 (Research Center for Advanced Mineral Aggregate Composite Products, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea), E-mail: hichin@hanmail.net

** 강원대학교 지구시스템공학과 (Department of Geosystem Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

이 발생되고 있는 실정이다 (진호일 등, 1999). 따라서 각 사업장에서는 이들을 자체적으로 처리하기 위한 매립용 부지의 확보 및 처리시설의 설치에 막대한 비용이 소요되어 업체에 큰 부담이 되고 있다.

이 연구는 석산 및 석가공업체 주변에 적치되어 있는 석분슬러지가 각종 산업 폐수중에 함유되어 있는 중금속을 제거하기 위한 흡착제로서의 활용 가능성을 알아보고자 하였다.

시료 및 실험방법

시 료

이 연구를 위하여 화강암을 대상으로 골재를 생산하는 I 업체의 석산과 화강암 및 소량의 대리석으로 주로 판재를 가공·생산하는 C 업체의 석가공장에서 석분슬러지 시료 (각각 IS-01, CW-01)를 채취하였다. 채취한 시료들은 실내에서 자연건조 시킨 후, 몽쳐져 있는 시료들은 잘 흐트러지게 분리한 다음, 슬러지 시료의 일부는 입도분석을 위해 사용하였으며, 나머지 시료들은 -10 mesh 입도로 체질하여 pH 및 작열감량 (loss on ignition; L.O.I.)을 측정 (Rump and Krist, 1988; Ball, 1964)하는데 이용하였다. 또한 제조한 -50

mesh의 분말시료로 양이온 교환용량 (cation exchange capacity; CEC)을 측정 (Brown, 1943)하였고, 일부 미량원소 (Pb, Cu, Zn)의 화학분석을 위해서는 시료의 대표성을 유지하도록 잘 혼합한 후 사분법에 의해 약 300 g을 선택하여 전량 -200 mesh로 미분쇄한 후, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)로 분석하였다.

연구대상 석분슬러지에 대한 일부 물리적 특성과 pH, 작열감량 (L.O.I.) 및 양이온 교환용량은 Table 1과 같다 (진호일 등, 1999). 석분슬러지의 물리적 특성중 입도 분포에서 보면, I 업체의 석산에서 발생하는 석분슬러지 (IS-01)가 C 업체의 석가공장에서 발생하는 석분슬러지 (CW-01)보다 점토나 미사질의 입자 함량이 더 적고 모래질의 입자가 더 많이 함유되어 있다 (Table 1). 그러나 좀 더 미립으로 이루어져 있는 C 업체의 석가공장에서 발생하는 석분슬러지는 I 업체의 석산에서 발생하는 석분슬러지보다 훨씬 더 작은 비표면적 값을 보이는데 (Table 1), 이는 석산에서 발생하는 석분슬러지는 석가공장에서와는 달리 풍화된 암석으로부터 유래된 점토광물 등과 같은 것으로 입자의 모양과 형태가 불규칙적인 것이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 판단된다 (Fig. 1).

백색도의 경우에는 C 업체의 석가공장에서 발생하

Table 1. Physical characteristics, pH, loss on ignition (L.O.I.) and cation exchange capacity (CEC; unit in meq/100 g) of some stone powder sludges (Chin *et al.*, 1999).

Sample No.	Specific gravity	Grain size distribution (vol.%)			Whiteness	Specific surface area (m ² /g)	pH	L.O.I. (wt.%)	CEC
		Clay (<2 μm)	Silt (2~50 μm)	Sand (>50 μm)					
IS-01	2.67	13.3	59.3	27.4	48.3	6.1344	8.45	0.30	6.97
CW-01	2.60	14.8	74.5	10.7	57.3	1.9515	9.61	0.09	2.91

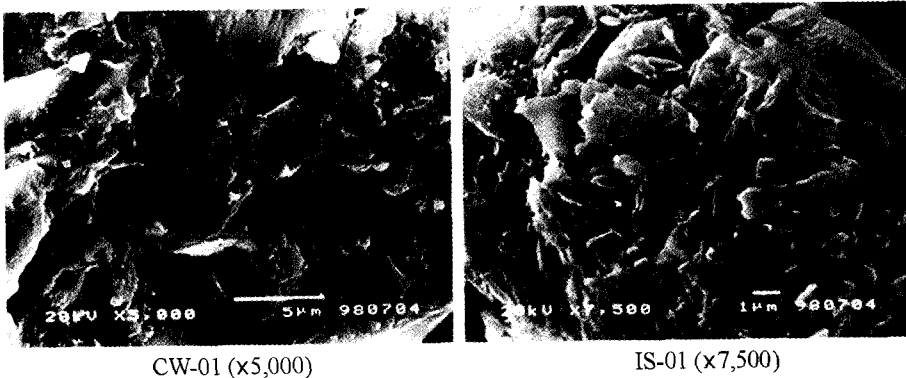


Fig. 1. SEM images for the stone wastes.

는 석분슬러지가 I 업체의 석산에서 발생하는 석분슬러지보다 약간 더 높은 값을 보이는데, 이는 석가공장에서 화강암뿐만 아니라 소량의 대리석도 함께 가공하기 때문으로 생각된다. 또한 신선한 암석만을 대상으로 하는 석가공장의 석분슬러지가 풍화된 암석을 대상으로 하는 석산에서의 석분슬러지보다 약간 더 높은 작열감량 (L.O.I) 값을 나타내었다 (Table 1). pH는 석산과 석가공장에서 발생하는 석분슬러지에서 모두 약알카리성 (각각 8.45와 9.61)을 보이는데 (Table 1), 이는 석산 및 석가공장의 폐수로부터 미분말의 석분슬러지를 회수할 당시 첨가하는 응결제와 침전제에 의한 영향으로 판단된다. 이 연구에서의 석분슬러지중 석산에서 발생하는 석분슬러지의 양이온 교환용량 (CEC)은 6.97 meq/100 g으로 석가공장에서 발생하는 석분슬러지 (2.91 meq/100 g)보다 약 2배 이상 더 높은 값을 보이는데, 이는 풍화된 암석중에는 양이온 교환용량이 높은 점토 광물의 함량이 보다 많기 때문이며, 따라서 석산에서의 석분슬러지 (IS-01)가 석가공장의 석분슬러지 (CW-01)보다 중금속 양이온을 제거하기 위한 흡착제로서 좀 더 높은 활용 가능성을 암시해 주고 있다.

석분슬러지에 대한 미량원소의 함량에서 보면 (Table 2), Pb와 Zn은 석산에서 발생하는 석분슬러지가 석가공장에서 발생하는 석분슬러지보다 더 높은 89.8 ppm과 137 ppm의 값을 보였으며, Cu는 석가공장에서 석분슬러지가 62.2 ppm으로 석산에서의 석분슬러지보다 약간 더 높은 함량을 나타내었는데, 이는 I업체와 C업체에서 취급하는 암중에 차이가 있고, 또한 같은 화강암이라도 산출지와 성인이 서로 다를 뿐만 아니라, 암석의 가공시 이용되는 파쇄기와 암석절단기 및 연마기와 같은 장비의 종류, 석폐수로부터 슬러지를 회수하기 위해 사용되는 응결제와 결합제와 같은 화학약품 등의 차이에 의한 결과로 판단된다.

실험방법

이 연구에서는 석산과 석가공장에서 채취한 석분슬러지를 이용하여, 각종 환경문제를 야기하는 대표적 중금속 원소라고 할 수 있는 Pb, Cu, Zn 등 3가지 원

소만을 대상으로 회분식 흡착실험을 수행하였다. 실험에 이용한 Pb, Cu, Zn의 중금속 용액 (인공폐수)은 1,000 ppm으로 제조된 표준 시제품 용액 (Junsei Chemical Co., Ltd.)과 탈이온수를 혼합하여 20 ppm으로 만들었으며, 반응실험은 100 ml 삼각플라스크를 이용하여, 각각의 실험조건에 따라 일정량의 석분슬러지에 인공폐수를 첨가한 후, 상온에서 흡착 반응시간 (0.25, 0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 48시간)과 초기 pH (1, 3, 6, 9, 12) 및 흡착제의 투여량 (흡착제와 인공폐수의 비; 500:1, 100:1, 50:1, 10:1, 5:1)에 따른 중금속의 농도 변화를 각각의 경우에 매 3회 반복 측정하여 조사하였다. 이때 흡착제와 인공폐수의 원활한 반응을 위해서는 교반기 (제일과학, Model J-SLF)로 분당 150회의 속도로 교반하였으며, 반응후의 중금속 흡착용액은 원심분리기 (한일산업, Model HA-12)로 3,000 rpm의 속도로 15분 동안 원심분리하여 회수하였다. 또한 인공폐수의 초기 pH 조절을 위해서는 HCl과 NaOH를 이용하였으며, pH 미터기 (Orion Co., Model 720A)로 pH를 측정하였다.

결과 및 고찰

흡착 반응시간에 따른 경향

Pb와 Cu 및 Zn의 초기 농도를 각각 약 20 ppm으로 고정하고 석분슬러지와 용액의 비를 1:10으로 조절한 다음, 흡착 반응시간에 따른 중금속의 흡착능력을 검토하였다 (Table 3; Fig. 2).

석산에서 채취한 석분슬러지 (IS-01)의 경우, 반응시간이 경과되어감에 따라 점차 중금속 함량의 감소를 보여, Pb는 반응시간 초기 15분 경과 후 초기농도 (19.9 ppm)의 약 97.0%가 제거되었으며, Cu는 2시간 경과 후 초기농도 (20.1 ppm)의 약 97.0%, Zn는 48시간 경과 후 초기농도 (19.7 ppm)의 약 58.9%가 감소되었다 (Table 3; Fig. 2). 또한 석가공장에서 발생하는 석분슬러지 (CW-01)는 Pb만이 반응시간 초기 12시간 경과 후 초기농도 (20.0 ppm)의 약 24.7%가 감소되는 경향을 보였으며, Cu와 Zn는 반응시간이 경과됨에 따라 석분슬러지로부터 이들 원소들이 탈착되어 오히려 그 함량이 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 2).

초기 pH에 따른 경향

흡착 반응시간에 따른 중금속의 흡착시험 결과를 근

Table 2. Trace element abundances (ppm) of some stone powder sludges (Chin *et al.*, 1999).

Sample No.	Cu	Pb	Zn
IS-01	41.1	89.8	137
CW-01	62.2	30.0	38.3

Table 3. Residual concentrations (ppm) of heavy metals in solutions stirred with stone powder sludges for various durations (h). Numbers in the brackets represent amounts adsorbed by stone powder sludges in %.

Time (h)	Pb		Cu		Zn	
	IS-01	CW-01	IS-01	CW-01	IS-01	CW-01
0	19.9	20.0	20.1	20.1	19.7	19.3
0.25	0.6 [97.0]	17.5 [12.1]	2.1 [89.4]	22.0 [-9.60]	14.2 [28.2]	19.5 [-0.72]
0.5	0.5 [97.5]	17.3 [13.1]	1.3 [93.5]	22.3 [-10.8]	13.4 [31.8]	19.6 [-1.55]
1	0.5 [97.6]	17.0 [14.8]	1.0 [95.3]	22.7 [-12.9]	12.2 [38.3]	19.5 [-0.72]
2	0.3 [98.6]	16.7 [16.5]	0.6 [97.0]	23.1 [-15.0]	11.9 [39.5]	19.6 [-1.55]
3	0.4 [97.9]	16.4 [17.9]	0.6 [97.0]	23.7 [-17.7]	11.3 [42.6]	19.5 [-0.93]
6	0.5 [97.7]	15.9 [20.4]	0.6 [97.3]	23.9 [-19.0]	11.1 [43.9]	19.7 [-1.76]
12	0.4 [98.2]	15.0 [24.7]	0.3 [98.4]	24.1 [-19.8]	9.92 [49.6]	19.9 [-3.05]
24	0.4 [98.1]	14.8 [25.8]	0.3 [98.5]	24.4 [-21.4]	9.22 [53.2]	20.0 [-3.36]
48	0.3 [98.6]	14.5 [27.2]	0.2 [98.9]	24.3 [-20.8]	8.09 [58.9]	19.9 [-3.21]

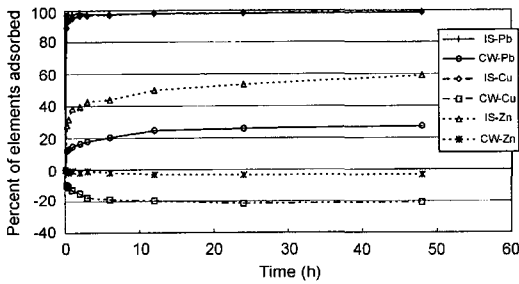


Fig. 2. Variation diagram for the adsorbed heavy metal elemental amounts (%) with reaction times (initial concentrations for each element : 20 ppm).

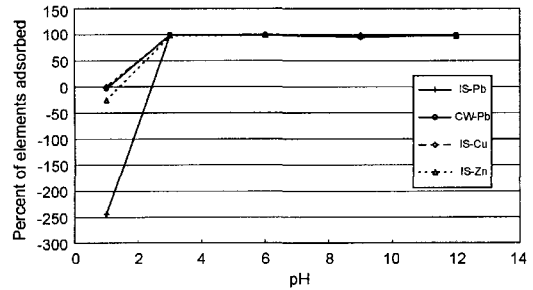


Fig. 3. Variation of the adsorbed heavy metal concentrations (%) with initial pH's of solutions (initial concentrations for each element : 20 ppm).

거로 하여, Pb의 경우 석산에서 채취한 석분슬러지 (IS-01)는 15분, 석가공장에서 석분슬러지 (CW-01) 12시간, Cu와 Zn의 경우에는 탈착현상을 보인 석분슬러지 (CW-01)를 제외하고 석산에서 채취한 석분슬러지 (IS-01)만을 대상으로 각각 2시간과 48시간을 적정 반응시간으로 선정 후 인공폐수의 초기 pH를 1, 3,

6, 9, 12로 조절하여 각각의 초기 pH에 따른 중금속의 흡착능력을 조사하였다 (Table 4; Fig. 3).

인공폐수의 초기 pH가 3이상으로 증가함에 따라 석산에서 채취한 석분슬러지 (IS-01)의 경우 Pb, Cu, Zn가 모두 초기농도의 약 97% 이상이 제거되었으며, 석가공장에서 발생하는 석분슬러지 (CW-01)도 Pb가 약

Table 4. Amounts of heavy metals adsorbed by stone powder sludges (%) after stirring stone powder sludges and solutions of various pH's. Negative numbers indicate increased residual elemental concentrations in solution by partial extraction of elements from stone powder sludges.

pH	Pb		Cu		Zn	
	IS-01	CW-01	IS-01	CW-01	IS-01	CW-01
1	-244.8	-3.28	-0.03	-	-25.4	-
3	99.5	99.7	99.6	-	98.2	-
6	99.2	99.9	100	-	99.3	-
9	97.8	95.2	99.9	-	99.2	-
12	97.1	99.3	100	-	97.4	-

- not determined.

Table 5. Amounts of heavy metals adsorbed by stone powder sludges (%) after stirring stone powder sludges and solutions with various dosages of sludge and liquid (initial concentrations for each element : 30 ppm, initial pH of liquid : 4).

dosage	Elements & Sample No.	Pb		Cu		Zn	
		IS-01	CW-01	IS-01	CW-01	IS-01	CW-01
0.002		39.8	15.2	17.6	-	19.3	-
0.01		89.9	85.9	86.7	-	83.3	-
0.02		96.4	94.8	99.1	-	95.2	-
0.1		97.0	96.2	100	-	99.4	-
0.2		95.4	96.5	99.9	-	99.5	-

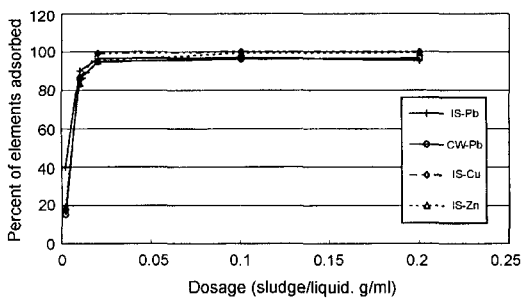


Fig. 4. Variation of the adsorbed heavy metal concentrations (%) with dosages of sludge and liquid (initial concentrations for each element : 30 ppm, initial pH of liquid : 4).

95% 이상이 감소되는 경향을 잘 나타내었다 (Table 4; Fig. 3).

흡착제의 투여량에 따른 변화

흡착 반응시간과 인공폐수의 초기 pH에 따른 중금속 흡착시험 결과를 근거로 이 실험의 모든 경우에 초기 pH를 4로 조절한 후, 흡착제의 투여량에 따른 중금속의 흡착능력을 검토하였다 (Table 5; Fig. 4).

흡착제와 인공폐수의 비가 0.002에서 0.02로 증가함에 따라 Pb, Cu, Zn의 제거율이 급격하게 증가하였으며, 그 이상의 비율에서는 증가폭이 작거나 거의 없었다 (Table 5; Fig. 4). 따라서 석분슬러지를 폐수중의 중금속을 제거하기 위한 흡착제로 사용할 경우 흡착제와 폐수의 비를 0.02로 하는 것이 가장 효과적인 것으로 나타났다.

결 론

이 연구는 석산 및 석가공업체의 석폐기물로 발생되

는 석분슬러지를 각종 산업 폐수중에 함유되어 있는 Pb, Cu, Zn 등 중금속 원소를 제거하기 위한 흡착제로서의 활용 가능성을 모색하고자 하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. I 업체의 석산에서 발생하는 석분슬러지 (IS-01)는 Pb의 경우 15분, Cu는 2시간, Zn은 48시간의 흡착 반응시간과 폐수의 초기 pH 3이상, 흡착제와 폐수의 비 0.02인 조건에서 각각의 초기 농도중 약 95% 이상이 제거되는 가장 효과적인 흡착능력을 나타내었다.

2. C 업체의 석가공장에서 발생하는 석분슬러지 (CW-01)는 Pb만이 12시간의 흡착 반응시간과 폐수의 초기 pH 3이상, 흡착제와 폐수의 비 0.02인 조건에서 초기 농도의 약 95%가 제거되는 흡착능력을 보여 주었다.

3. I 업체의 석산에서 발생하는 석분슬러지 (IS-01)는 C 업체의 석가공장에서 발생하는 석분슬러지 (CW-01) 보다 전반적으로 Pb, Cu, Zn에 대한 우수한 흡착능력을 보여 주었으며, 흡착 반응시간과 초기 pH 및 흡착제의 투여량과 같은 적절한 반응조건을 부여할 경우 이러한 중금속 흡착제로서의 활용 가능성이 충분히 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 한국과학기술재단 지정 강원대학교 부설 석재 복합 신소재제품 연구센터의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

강화영, 이영동 (1996) 도시하수처리장 폐슬러지의 중금속 흡착 및 탈착특성. 한국폐기물학회지, 13권, p. 428-437.
 김동수, 표나영, 김경하 (1999) Cd 폐수 흡착처리제로서의 Garnet 용도 개발. 한국자원공학회지, 36권, p. 1-9.

- 김정식, 한상원, 황인국, 배재흡, 최우진 (2000) 중금속이온 제거를 위한 입자형 적니흡착제의 제조. *자원리사이클링*, 9권, p. 44-51.
- 김치권, 손정수, 김병규, 손용운 (1997) 석분슬러지 재활용 방안연구. *한국자원연구소 연구보고서 KR-97 (C)-34*, 114p.
- 김형석, 안동근, 성낙창 (1998) 폐굴껍질에 의한 산성도금 폐수의 연속 중화시 중금속제거 특성. *자원리사이클링*, 7권, p. 36-41.
- 손정수, 김병규, 김치권 (1995) 폐석 및 석분슬러지를 활용한 인조석판재의 제조. *자원리사이클링*, 4권, p. 4-11.
- 이성오, 국남표, 임영빈, 신방섭 (1995) 화강암 석재 가공 슬러지의 재활용. *자원리사이클링*, 4권, p. 12-19.
- 진호일, 민경원, 한상목, 신대용 (1999) 석산 및 석가공업 체로부터 발생하는 석폐기물의 물리적·화학적 특성. *한국자원공학회지*, 36권, p. 290-298.
- 현재혁, 김민길, 남인영, 백정선 (1999) 제강 슬래그 및 분진에 의한 폐수중 중금속 제거. *자원리사이클링*, 8권, p. 11-17.
- Ball, D. F. (1964) Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soil. *J. Soil Sci.*, v. 15, p. 84-92.
- Brown I. C. (1943) A rapid method of determining exchangeable hydrogen and total exchangeable bases in soil. *Soil Sci.*, v. 56, p. 353-357.
- Elliott, H. A. (1983) Adsorption behavior of cadmium in response to soil surface charge. *J. Soil Sci.*, v. 136, p. 317-321.
- Hisashi, Y., Mitsu, K., Kazuo, S. and Masakazu H. (1986) A fundamental research on phosphate removal by using slag. *Wat. Res.*, v. 20, p. 547-557.
- Msaky, J. J. and Calvet, R. (1990) Adsorption behavior of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics. *J. Soil Sci.*, v. 150, p. 513-521.
- Rump, H. H. and Krist, H. (1988) Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil. VCH Verlagsgesellschaft, 190p.

2000년 8월 24일 원고접수, 2000년 12월 1일 게재승인.