

등온 및 동적 흡착 실험을 통한 제강 슬래그의 비소 흡착 특성

Sorption Characteristics of Arsenic on Furnace Slag by Adsorption Isotherm and Kinetic Sorption Experiments

오 참 뜻¹ Oh, Cham-Teut

이 성 수² Rhee, Sung-Su

Toshifumi, Igarashi³

권 호 진⁴ Kon, Ho-Jin

이 원 택⁵ Lee, Won-Taek

박 준 범⁶ Park, Jun-Boum

Abstract

Sorption characteristics of arsenic on furnace slag were investigated to remove arsenic from groundwater using furnace slag, which is industrial waste generated from steel company. Adsorption isotherm experiments and kinetic sorption experiments were performed and the chemical characteristics of supernatants from these experiments were analyzed. Results showed that all supernatants were alkaline (above pH 9) and the highest ion concentration in the solution was found with calcium (30~50 mg/L). Results of adsorption isotherms were more adequately described by the Freundlich model than Langmuir model. From adsorption isotherms experiments, it was noted that the adsorption amount of As(V) was 87% higher than that of As(III). Results of kinetic sorption experiments were more properly fitted by pseudo second order (PSO) model than pseudo first order model. Equilibrium adsorption amount (q_e) and relaxation time (t_r) calculated from PSO model increased with initial concentration of arsenic. Equilibrium adsorption amount of As(V) was higher than that of As(III) and relaxation time of As(V) was shorter than that of As(III). Adsorption isotherm results could be predicted by kinetic adsorption results, since equilibrium adsorption amount calculated through PSO model generally agreed with equilibrium adsorption amount measured from adsorption isotherm.

요 지

본 연구에서는 지하수에 존재하는 비소를 산업 폐기물인 제강 슬래그를 이용하여 제거하고자, 제강 슬래그에 대한 비소의 흡착특성을 규명하였다. 이를 위해 등온흡착 실험과 동적흡착 실험을 수행하였고, 흡착반응 후 용액의 화학적 특성을 분석하였다. 실험 결과, 흡착 실험을 수행한 모든 용액은 염기 상태로 존재하였으며(pH 9이상), 칼슘의 농도가 가장 높았다(30~50mg/L). 등온흡착 실험결과는 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델에 적용하는 것이 더 합리적이었으며, 제강 슬래그에 As(V)가 As(III)보다 약 87% 더 많이 흡착되는 것으로 확인됐다. 동적흡착 실험결과의 경우, 유사일차모델보다 유사이차모델을 통해 해석하는 것이 더 적합하였다. 비소의 초기농도가 높을수록 평형 흡착량(q_e)과 완화시간(t_r)이 모두 증가하였으며, As(V)는 As(III)보다 평형 흡착량이 많고 완화시간은 짧은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 유사이차모델을 통해 예측된 평형 흡착량이 등온흡착 실험에서 구한 평형 흡착량과 유사해 동적흡착 실험결과로 등온흡착 실험결과를 예측하는 것이 가능함을 확인하였다.

Keywords : Adsorption isotherm, Arsenic, Furnace slag, Kinetic sorption, Pseudo second order model

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

2 정회원, 서울대학교 공학연구소 선임연구원 (Senior Researcher(Ph.D), Seoul National University Engineering Research Institute, Seoul National University)

3 Prof., Division of Sustainable Resources Engineering Faculty of Engineering, Hokkaido University

4 정회원, 광주대학교 토목공학과 교수 (Member, Prof., Dept. of Civil Engineering, Gwangju Univ.)

5 정회원, 호남대학교 토목환경공학과 교수 (Member, Prof., Dept. of Civil and Environ. Eng., Honam Univ.)

6 정회원, 서울대학교 건설환경공학부 교수 (Member, Prof., Dept. of Civil & Environ. Eng., Seoul National Univ., Junbpark@snu.ac.kr, 교신저자)

* 본 논문에 대한 토의를 원하는 회원은 2011년 3월 31일까지 그 내용을 학회로 보내주시기 바랍니다. 저자의 검토 내용과 함께 논문집에 게재하여 드립니다.

1. 서론

최근 국내에서는 지하수 및 지반오염에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데 광산 등의 지역에서 비소를 포함한 중금속 농도가 오염 기준치를 초과하는 사례들이 보고되고 있다(이진수와 전효택, 2004; 이민희 등, 2003; 환경관리공단, 2005). 비소는 일반적으로 지하수에서 As(III)와 As(V)의 형태로 존재하며, 비소가 함유된 지하수를 장기적으로 음용할 경우 인체에 치명적이고(Yoshida 등, 2004), 비소가 As(III)의 형태로 존재할 경우 지하수를 통한 이동성 또한 높아진다(Dutr e와 Vandecasteele, 1995). 미국 환경청(USEPA)에서는 비소의 환경 유해성으로 인해 음용수 법적 기준을 50 ppb에서 10ppb로 낮춘 반면(USEPA, 2001), 국내에서는 아직 법적 기준이 50ppb로 유지되고 있다(환경부, 2009).

비소는 주로 금속광산의 침출수를 통해 확산되는데, 국내에 관리가 소홀한 금속 폐광산은 총 1,000여개 이상으로 보고되며 이중 303개소는 광산인근 하부 수계 및 지반에 환경오염을 일으킬 가능성이 있는 것으로 보고되었다(정명채 등, 2004). 광산지역의 오염된 지하수를 처리하기 위한 정화방법으로 반응벽체가 주로 활용되고 있는데, 반응벽체는 설치 및 유지비용이 저렴하고 충전되는 반응물질에 따라 다양한 오염물질에 효과적으로 적용이 가능한 장점이 있다(최성대 등, 2007). 일반적으로 비소와 같은 중금속 오염물질의 경우, 반응벽체에 충전된 물질과의 흡착반응을 통해 제거되므로 반응벽체를 설계하기 전에 충전 물질과 대상 오염물질과의 흡착특성을 파악하는 것이 필수적이다.

한편, 세계적으로 녹색성장에 대한 사회적 관심이 고조되면서 최근 USEPA는 오염지역을 정화할 때 녹색정화기법을 제안하고 있다. 녹색정화란 정화시 모든 환경적 영향을 고려하여 환경적 이익을 최대화하는 방향으로 정화시스템을 설계하는 것을 말하며, 폐기물의 재활용과 친환경에너지 사용 및 효율적인 시스템 설계 등의 방법을 권하고 있다(USEPA, 2008). 이러한 녹색정화기법의 일환으로 톱밥이나 폐 타이어, 제강 슬래그(furnace slag) 등과 같은 재활용 물질이나 산업 폐기물을 흡착제로 활용하는 연구가 진행되고 있으며(Lee 등, 2008; 송형명 등, 2010; Zhang과 Itoh, 2005), 특히 제강 슬래그는 재료 확보가 용이하고, 현장에의 높은 적용성으로 활발히 연구되고 있는 산업 폐기물 중 하나이다. 제강 슬래그란 선철을 강철로 만들 때 발생하는 부산물로 니켈, 인산염, 납, 구리, 카드뮴, 아연, 비소 등의 오염물질을 효과적

으로 제거할 수 있는 흡착제로 보고되고 있다(Dimitrova, 1999; Lan 등, 2006; Dimitrova, 2002; Gupta 등, 2001; Zhang과 Itoh, 2005). 국내의 경우 작년 한해 783만 톤의 제강 슬래그가 발생하였으며 이중 대부분은 성토용 골재(43.2%), 도로용 골재(27.2%), 공정재 사용(21.7%)으로 재활용 되었지만(한국철강협회, 2010), 오염물질 제거를 위한 흡착제로는 아직 활용되고 있지 않다.

이에 본 연구에서는 국내 발생량이 많고 중금속 오염물질에 대한 흡착능력이 높아 재활용 흡착물질로의 활용이 용이한 제강 슬래그를 비소 제거를 위한 흡착제로 활용하고자 비소의 대표적인 산화 형태인 As(III)와 As(V)를 대상으로 흡착특성을 평가하였다. 이를 위해 제강 슬래그의 2차 오염 발생 여부를 살펴보았으며, 제강 슬래그의 기본적인 물리화학적 특성을 파악하였다. 또한, 비소와 제강 슬래그의 흡착반응 실험결과를 등온흡착 모델(adsorption isotherm model)과 동적흡착 모델(kinetic sorption model)에 적용시켜 흡착특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에서는 As(III)와 As(V)를 오염물질로 선정하고 이를 흡착할 흡착제로 제강 슬래그를 선정하여 흡착특성을 평가하였다. 제강 슬래그는 한국의 G제철소에서 발생한 부산물로 반응벽체의 충전재로 활용할 때 충분한 투수성을 확보할 수 있도록 모래크기의 입도(sieve #20~#40)로 체 분리하여 사용하였다. 체 분리된 슬래그는 충분한 시간 동안 자연 건조 상태로 보관 후 사용하였고, 기본적인 물리화학적 성질은 Table 1에 나타내었다.

제강 슬래그는 높은 pH값을 갖는 알칼리성 물질인 것으로 확인되었고, 주어진 입도에서 제강 슬래그는 일반 모래와 같이 충분한 투수성을 보이며 반응벽체에 사용 가능할 것으로 판단되었다. 제강 슬래그의 화학적 구성물질을 파악하기 위해 XRF(X-ray Fluorescence Spectrometry, Shimadzu model XRF-1700)분석을 수행하였으며 실험결과를 Table 2에 나타내었다. Weng과 Huang(1994)는

Table 1. Characteristics of furnace slag

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

Table 2. Chemical constituents of furnace slag

Element	Wt. (%)
SiO ₂	14.23
Al ₂ O ₃	5.23
TiO ₂	0.62
FeO ₃	35.67
MgO	2.95
CaO	35.01
Na ₂ O	0.31
K ₂ O	0.15
MnO	3.60
P ₂ O ₅	1.34
LOI ^{a)}	0.88
Total	100

^{a)} LOI : Loss on ignition

물질 구성 성분에 SiO₂, Al₂O₃, FeO₃가 많을 경우 중금속 흡착제로 사용이 가능하며, SiO₂, Al₂O₃, FeO₃ 성분들이 pH를 증가시킨다고 보고하였다. 따라서 제강 슬래그는 SiO₂, Al₂O₃, FeO₃를 약 54% 포함하고 있어 중금속 흡착 가능성이 높은 것으로 판단되며, 제강 슬래그의 pH가 높은 이유는 약 38% 함유된 CaO, K₂O, MgO의 영향인 것으로 분석되었다.

실험에 사용된 As(III)는 1,000mg/L 농도의 표준액(As₂O₃, Kanto chemical Co., Inc., Japan)을 3차 증류수로 희석하였고, As(V)는 Sodium Arsenate(Na₂HAsO₄·7H₂O)을 일정량을 취하여 3차 증류수로 용해시켜 목표 농도로 각각 제작하였다.

2.2 실험 방법

As(III)와 As(V)에 대한 제강 슬래그의 흡착특성을 평가하기 위해 등온흡착 실험과 동적흡착 실험을 수행하였다. 모든 실험은 데이터의 신뢰성을 확보하기 위해 최소 2회 이상 반복해 평균값을 사용하였다. 수행된 모든 실험들은 제강 슬래그 1.00g과 100mL의 비소용액을 250mL의 플라스틱 삼각플라스크에 담아 반응시켰으며, 등온흡착 실험의 경우 비소의 초기농도를 0~10mg/L 범위에서 5개 농도를 정하여 제조하였고, 흡착 평형에 도달시키기 위해 170rpm의 회전속도의 수평 교반기로 24시간 동안 교반하였다. 동적흡착 실험의 경우 비소의 초기 농도를 0~8mg/L 범위에서 4개 농도를 정하여 제조하였고, 반응 시간에 따른 흡착량의 변화를 알아보기 위해 각각 10, 30, 60, 120, 180, 360, 1440분 동안 반응시켰다.

반응 후의 상등액은 0.45µm Millipore sterile filters로 여과 후, 즉시 pH를 측정하였으며, 흡착반응을 마친 반응 용액에 존재하는 이온들의 농도를 분석하였다. 양이온 크로마토그래피(cation chromatography, Dionex, ICS-90 Ion Chromatography System)로 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘의 농도를 측정하였고, 음이온 크로마토그래피(anion chromatography, Dionex, ICS-1000 Ion Chromatography System)로 염소, 황산염의 농도를 측정하였으며, 비소를 포함한 알루미늄, 붕소, 카드뮴, 크롬, 구리, 망간, 납, 셀레늄, 아연, 철의 농도는 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-AES, Shimadzu corporation, Japan)로 측정하였다. 유도 결합 플라즈마 분광분석기로 분석할 샘플들은 금속의 침전을 방지하기 위해 11 M 농도의 염산 용액 한 방울(약 0.005ml)을 추가하여 산성 조건을 유지하였고 분석 전까지 6°C에서 보관하였다.

2.3 흡착 모델

제강 슬래그에 대한 비소의 등온흡착 실험 결과는 Freundlich 모델과 Langmuir 모델에 적용되었다. 흡착제와 흡착물질의 다층 흡착을 가정한 Freundlich 모델은 화학적 흡착과 표면 침전 반응을 설명하는데 유용하고 식 (1)로 표현되며,

$$S = K_f C^N \quad (1)$$

C(mg/L)는 평형상태일 때의 용액 내 오염물질의 농도이고, S(mg/g)는 흡착제에 흡착된 용질의 질량이며, K_f와 N은 Freundlich 모델의 무차원 상수들이다. Freundlich 모델과 함께 널리 사용되는 Langmuir 모델은 흡착물질이 흡착제의 표면에 단층으로 흡착된다고 가정하고 아래의 식 (2)로 표현되며,

$$S = \frac{q_{\max} k C}{1 + k C} \quad (2)$$

q_{max}(mg/g)는 최대 흡착량, k는 결합에너지와 관련된 무차원 흡착계수이다.

시간에 따른 제강 슬래그의 비소 흡착특성을 동적흡착 모델을 통해 평가하였는데, 동적흡착 모델 중 중금속 흡착을 모사하는데 일반적으로 사용되는 유사일차모델과 유사이차모델에 적용하였다. 유사일차모델은 식 (3)과 같이 표현되고(Lagergren, 1898),

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

이를 적분하면 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad (4)$$

여기서, $k_1(1/\text{min})$ 는 유사일차모델의 속도상수, $q_e(\text{mg/g})$ 는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 용질의 양, $q_t(\text{mg/g})$ 는 임의시간 $t(1/\text{min})$ 에서 흡착제에 흡착된 용질의 양이다. 유사일차모델과 달리 유사이차모델은 식 (5)와 같이 표현되며(Ho와 McKay, 1999),

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

이를 적분하여, 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k'_2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (6)$$

여기서 $k'_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ 는 유사이차모델의 속도상수이다. Yu(2008)는 식 (6)에서 q_t 값에 $0.5q_e$ 를 대입하여 구한 t_r 를 완화시간(relaxation time)으로 정의하였다(식 (7)). 완화시간은 흡착제가 평형 상태의 50%에 해당하는 흡착율을 보이기까지 필요한 반응시간을 의미하므로 흡착제와 오염물질과의 반응속도를 평가할 수 있는 인자이다.

$$t_r = \frac{1}{k'_2 q_e} \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 제강 슬래그의 용출 실험

제강 슬래그의 2차 오염가능 여부를 확인하기 위하여

폐기물 용출시험법(환경부, 2007)에 따른 용출시험을 수행하였고, 이를 Table 3에 나타내었다. 용출시험결과 모든 분석 항목이 기기검출 기준 아래의 농도로 존재하며 대부분의 항목에서 지정폐기물 처리 기준치(환경부, 2010)보다 낮은 농도를 보였다. 또한 붕소, 망간, 셀레늄, 아연, 철에 대한 분석결과 0.1mg/L 보다 낮은 농도를 보여 제강 슬래그에 의한 2차 오염 가능성은 낮은 것으로 판단된다.

3.2 흡착 반응용액의 화학성분 분석

흡착실험을 수행한 반응용액의 시간에 따른 pH 변화를 Table 4에 나타내었다. 초기농도가 10mg/L인 As(III)의 경우 초기 pH는 5.0이지만 제강 슬래그와 반응 후 10분 이내에 pH가 10.7로 상승하였다. 반응용액의 pH는 제강 슬래그의 영향으로 증가하다가 반응이 진행되면서 다소 감소하는 경향을 보였지만 항상 9이상의 염기상태로 존재하였고, 다른 초기농도에서도 동일한 경향을 보였다. 또한 As(V)도 As(III)와 유사한 경향을 보이며 모두 염기상태로 존재하였다.

흡착실험으로부터 구해진 모든 반응용액들에 비소와 공존하는 이온들의 농도를 분석한 결과 카드뮴, 크롬, 구리, 망간, 납, 셀레늄, 아연, 철의 농도는 0.01mg/L 이하로 존재하였고, 붕소, 알루미늄, 마그네슘, 황산염은 5mg/L 이하로 존재하였으며, 나트륨, 칼륨, 염소의 경우 약 10mg/L 값으로 존재하였다. 하지만 칼슘의 경우 30~50mg/L 사이의 값을 갖는 것으로 확인돼 용액 속에 존재하는 대부분의 이온은 칼슘인 것으로 확인되었다. 이를 통해 제강 슬래그의 35%를 구성하는 CaO에서 칼슘이 용액 속으로 용출되어 pH를 높인 것으로 판단된다.

Fig. 1은 제강 슬래그와 비소의 시간에 따른 흡착반응에서 칼슘의 농도와 비소 흡착량의 관계를 나타낸 그래

Table 3. Leaching results of furnace slag

	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	As (mg/L)	Hg (mg/L)	Cr (mg/L)	Cr ⁶⁺ (mg/L)
Legal standard	0.3	3.0	3.0	1.5	0.005	-	1.5
Furnace slag	ND ^{a)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND

^{a)} ND : Not detected (< 0.01 mg/L)

Table 4. pH variation in kinetic sorption experiment

Time (min)	0	10	40	60	120	180	360	1440
pH	5.0	10.7	11.1	11.1	11.3	11.3	10.3	9.1

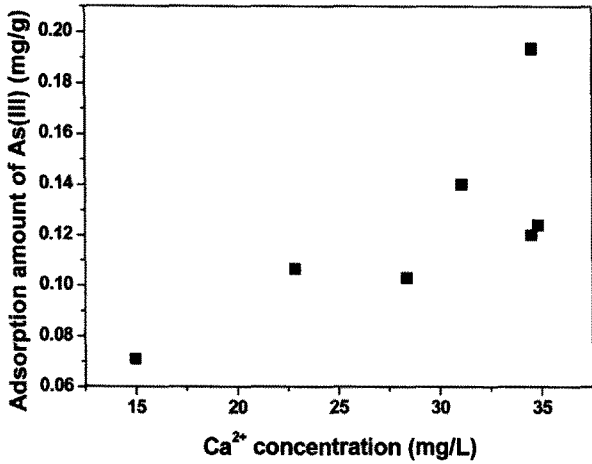


Fig. 1. Relationship between calcium concentration and adsorption amount of As(III) from kinetic sorption experiment

프로, 제강 슬래그에서 칼슘이 용출될수록 비소흡착이 증가하는 경향이 확인되었다. 염기 상태의 pH조건에서는 As(III)가 H_2AsO_3 (pH 9~12)로, As(V)는 $HAsO_4^{2-}$ (pH 7~12)로 대부분 음이온 형태로 존재하고(Bard 등, 1985), 이는 칼슘과 결합하여 불용성물질로 침전될 수 있다는 선행 연구들(Bothe와 Brown, 1999; Zhang과 Itoh, 2005)을 통해 제강 슬래그에서 용출된 칼슘이 비소와 결합하여 불용성 화합물을 형성하는 것으로 판단된다. 또한 제강 슬래그는 35%에 해당하는 FeO_3 을 포함하고 있는데 이는 음이온 형태로 존재하는 비소에 흡착 공간을 주로 제공한다(Ferguson과 Gavis, 1972; Altundogan 등, 2000; Roberts 등, 2004). 따라서 비소용액은 제강 슬래그에 의해 용출된 칼슘이온의 영향으로 Ca-As 형태의 불용성 화합물을 형성하거나, 슬래그 표면의 철 산화물에 흡착되면서 제거될 것으로 판단된다(MacRae 등, 1999; Ahn 등, 2003).

3.3 등온흡착 실험

As(III)와 As(V)의 초기농도를 달리한 등온흡착 실험 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 1, 2.5, 5, 7.5, 10mg/L의 비소농도에서 제강 슬래그에 의해 흡착된 비소의 양은 As(V)가 As(III)보다 평균 87% 더 많은 것으로 확인됐

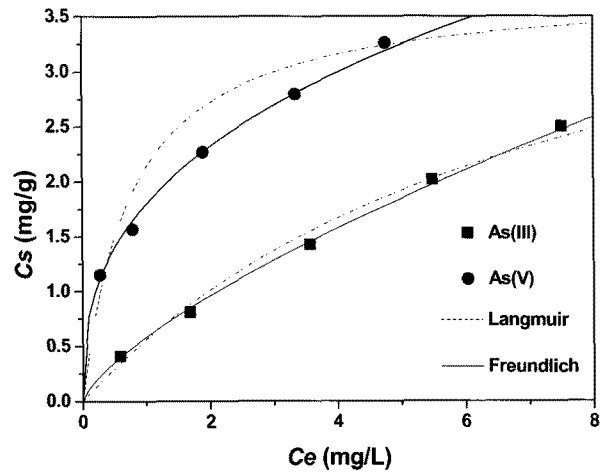


Fig. 2. Adsorption isotherms for As(III) and As(V) on furnace slag

다. 일반적인 흡착제에 As(V)는 As(III)보다 흡착이 더 잘되는 것으로 알려져 있는데(이희용 등, 2009), 제강 슬래그에 의한 비소 흡착량도 이와 동일한 경향을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 흡착을 통한 비소 제거시 대부분의 흡착물질은 As(III)보다 As(V)에 대한 흡착능이 더 좋은 것으로 알려져 As(III)를 As(V)로 산화시키는 방법에 대한 연구가 진행되고 있는데(정재현 등, 2006; 장윤영 등, 2006), 제강 슬래그를 흡착제로 활용해 비소를 제거할 때에도 As(III)를 As(V)로 산화시킨다면 좀 더 효율적인 흡착반응을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 5에서 Freundlich 모델의 상관계수(R^2)값이 Langmuir 모델의 상관계수 값보다 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 3.2에서 비소는 제강 슬래그의 철 성분에 직접 흡착될 뿐만 아니라 제강 슬래그에서 용출되어 나온 칼슘과 불용성 화합물을 형성하여 제강 슬래그에 침전된다는 것을 확인하였는데, 이는 표면 단층 흡착을 가정한 Langmuir 모델보다 화학적 흡착과 함께 표면침전을 설명하는데 유용한 Freundlich 모델의 기본 가정에 더 잘 부합된다. 따라서, 제강 슬래그와 비소의 등온흡착 반응결과는 Freundlich 모델에 적용하는 것이 더 합리적인 것으로 판단된다. 일반적으로 N 값이 0.1~0.5 사이일 때 오염물질은 흡착제에 용이하게 흡착된다고 알려져 있고, K_f 의 값이 클수록 흡착제의 흡착능이 증가하는 것으로 알려져 있다(Jeon 등, 2006; 이현용 등, 2009). 따라서 본 실험에서 As(V)는

Table 5. Parameters of Freundlich and Langmuir adsorption isotherms

	Freundlich adsorption isotherm			Langmuir adsorption isotherm		
	N	K_f	R^2	q_{max}	a	R^2
As(III)	0.7154	0.0584	0.9979	0.4820	0.1325	0.8985
As(V)	0.3675	0.1797	0.9940	0.3760	1.0306	0.9775

Table 6. Kinetic parameters for pseudo first order model and pseudo second order model

	C_0 (mg/L)	Pseudo first order model		Pseudo second order model	
		q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg · min)
As(III)	0.86	0.027	0.0071	0.028	0.4876
	2.09	0.040	0.0069	0.041	0.3291
	4.28	0.070	0.0043	0.076	0.0738
	6.53	0.107	0.0027	0.125	0.0247
As(V)	1.42	0.115	0.0115	0.117	0.2717
	2.36	0.157	0.0056	0.165	0.0590
	4.17	0.227	0.0055	0.241	0.0377
	6.14	0.280	0.0052	0.296	0.0288

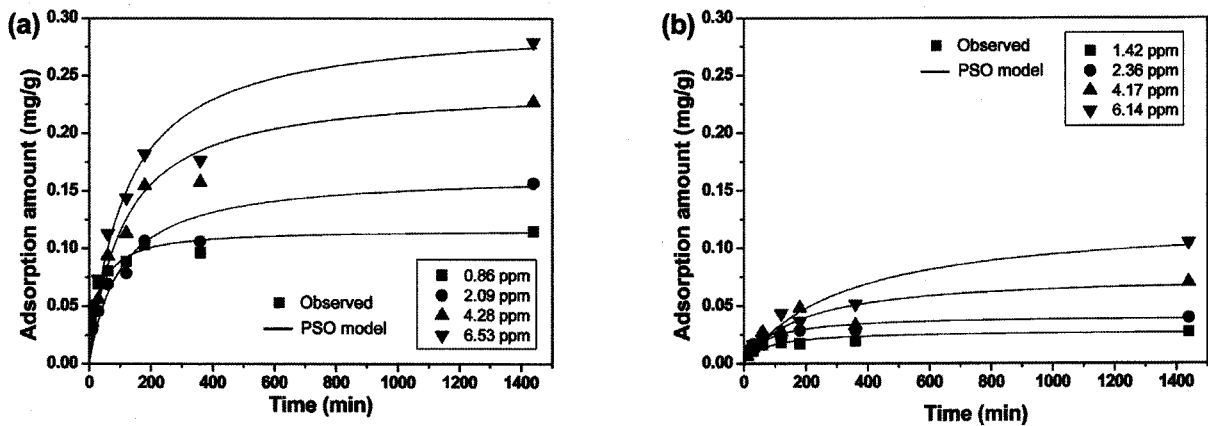


Fig. 3. Adsorption amount of (a) As(III) and (b) As(V) on furnace slag with time

As(III)보다 K_f 값이 크고 As(V)의 N 값이 0.1~0.5인 것을 통해 As(V)가 As(III)보다 제강 슬래그에 용이하게 흡착된다는 것을 확인할 수 있었다.

3.4 동적흡착 실험

제강 슬래그에 대한 비소의 시간에 따른 동적흡착 실험결과를 유사일차모델과 유사이차모델에 적용시켰고, 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

각 모델을 통해 예측한 평형 흡착량(q_e)은 비소의 초기농도가 증가함에 따라 증가하였고, 각각의 속도상수 (k_1, k_2)는 초기농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 동적흡착 실험결과를 두 모델에 적용한 결과, 상관계수의 평균값은 유사일차모델이 0.9765, 유사이차 모델이 0.9814로, 제강 슬래그와 비소의 동적흡착 실험 결과는 유사이차모델에 적용시키는 것이 더 합리적이라는 것을 확인할 수 있었다.

제강 슬래그에 대한 시간에 따른 비소 흡착량을 Fig. 3에 나타내었고 유사이차모델을 통해 비선형 추세선을

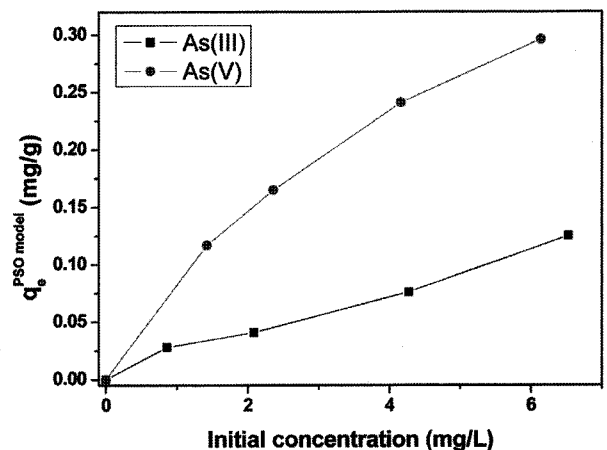


Fig. 4. Adsorption amount of arsenic on furnace slag calculated from PSO model at various initial concentrations

도시한 결과, As(III)와 As(V) 모두 일정 시간이 지나면서 평형 흡착량 값으로 수렴하는 경향을 보였다.

Fig. 4는 유사이차모델로 평형 흡착량을 예측한 것으로 비소의 초기 농도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보였으며, 같은 초기 농도에서 As(V)의 흡착량이 As(III)보다 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 주어진 초기농도 범

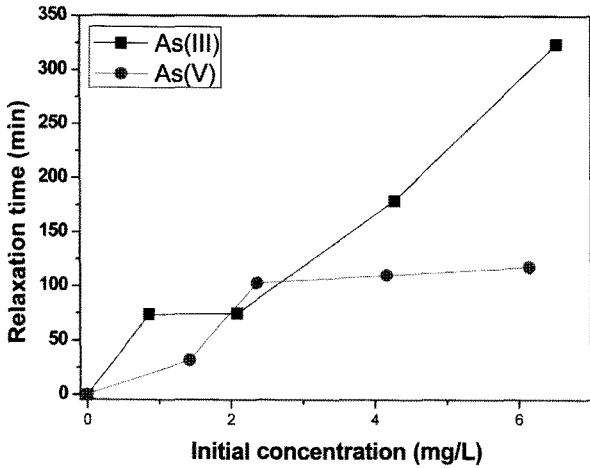


Fig. 5. Relaxation time of arsenic on furnace slag calculated from PSO model at various initial concentrations

위에서 흡착량이 수렴하는 경향을 보이지 않는 것으로 보아 이보다 더 높은 농도의 비소로 실험을 할 경우 더 높은 흡착량을 보일 것으로 판단된다. Fig. 5는 유사이차모델을 통해 구한 완화시간(t_r)을 비소의 초기 농도에 따라 나타낸 것으로 비소 농도가 증가함에 따라 완화시간이 길어지는 경향을 보이며, 같은 농도에서는 As(III)가 As(V)보다 더 많은 반응시간이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

유사이차모델을 통해 예측한 평형 흡착량($q_e^{PSO\ model}$)과 등온흡착 실험에서 구한 평형 흡착량($q_e^{measured}$)을 비교한 결과를 Fig. 6에 도시하였다. $q_e^{PSO\ model}$ 와 $q_e^{measured}$ 는 높은 상관계수($R^2 = 0.9963, 0.9464$)를 가지며 선형관계를 보였으며, 직선의 기울기는 1에 가까웠다. 이는 유사이차모델을 통해 예측한 평형 흡착량이 등온흡착 실험에서 구한 평형 흡착량을 잘 모사한다는 것을 의미한

다. 따라서 제강 슬래그와 비소의 흡착반응을 유사이차 모델에 적용하여 평가할 경우 흡착 특성을 분석하기가 용이함을 확인할 수 있었다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 산업 부산물인 제강 슬래그를 비소 제거를 위한 흡착제로 활용하기 위해 기본적인 물리화학적 특성과 2차 오염 가능 여부를 살펴보았으며, 제강 슬래그에 대한 As(III)와 As(V)의 흡착특성을 등온흡착 실험과 동적흡착 실험을 통해 평가하였다. 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 폐기물 시험법에 따른 제강 슬래그의 용출시험결과, 모든 분석 항목이 기기검출 기준 아래의 농도로 존재하며 대부분의 항목에서 지정폐기물 처리 기준치보다 낮은 농도를 보였다. 또한 붕소, 망간, 셀레늄, 아연, 철에 대한 분석결과 0.1mg/L 보다 낮은 농도를 보여 제강 슬래그에 의한 2차 오염 가능성은 낮은 것으로 판단된다.
- (2) 제강 슬래그는 반응 초기부터 비소 용액의 pH를 염기 상태로 만드는데(pH 9이상), 이는 용액의 이온 중 대부분을 차지하고 있는 칼슘에 의한 것으로 판단된다. 또한 염기 상태에서 비소는 제강 슬래그의 표면에 존재하는 철 산화물에 흡착됨과 동시에 칼슘이온과 불용성 화합물을 형성하며 제거될 것으로 판단된다.
- (3) 등온흡착 실험결과 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델에 적용하는 것이 더 합리적이었다. Freundlich 모델

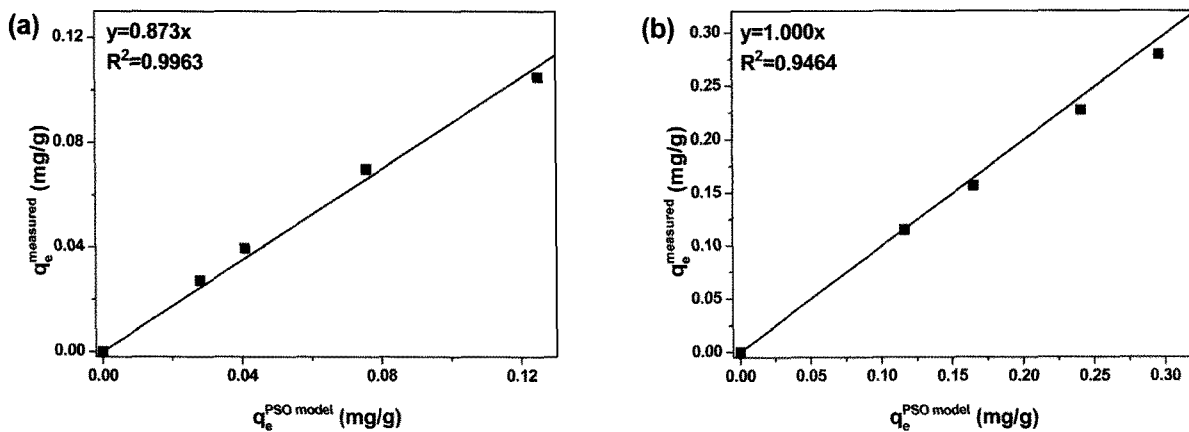


Fig. 6. Comparison of equilibrium adsorption amounts between calculated values by PSO model and measured values from adsorption isotherms: (a) As(III) (b) As(V)

을 통해 등온흡착 실험을 해석한 결과, As(V)가 As(III)보다 약 87% 더 높은 흡착량을 보였고, Freundlich 등온흡착식에서 얻은 N 값과 K_f 값을 통해 As(V)가 As(III)보다 제강 슬래그에의 흡착이 용이하고 많은 양이 흡착되는 것을 확인할 수 있다.

- (4) 동적흡착 실험결과는 유사일차모델보다 유사이차 모델을 통해 해석하는 것이 더 적합했다. 유사이차 모델을 통해 동적흡착 실험을 해석한 결과, 등온흡착 실험결과와 유사하게 초기농도가 증가함에 흡착량이 증가하였고, As(V)의 흡착량이 As(III)보다 더 높았다. 반응시간을 의미하는 완화 시간 또한 초기 농도가 증가함에 따라 증가하였고 As(III)의 완화 시간이 As(V)보다 더 높아 제강 슬래그를 통한 비소의 제거 시 As(III)가 As(V)보다 더 어려운 것으로 확인되었다.
- (5) 유사이차모델을 통해 얻은 평형 흡착량($q_e^{PSO\ model}$) 값은 등온흡착실험을 통해 얻은 흡착량($q_e^{measured}$)과 유사한 값을 보이며 동적흡착 실험을 통해 얻은 평형 흡착량으로 등온흡착실험결과를 예측하는 것이 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원의 기본연구사업인 “친환경 인공섬 조성 핵심기술 개발(PE98482)”과 서울대학교 SIR BK21(안전하고 지속가능한 사회기반건설)사업단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

1. 구성은, 황경진, 김동수 (2000), “제강슬래그 처리 및 재활용의 최적화를 위한 분쇄 특성에 관한 연구”, *대한환경공학회지*, 제22권, 제6호, pp.1139-1149.
2. 김병권, 민상윤, 장운영, 양재규 (2009), “산화철 및 산화망간이 동시에 코팅된 모래 매질을 이용한 비소오염 제거특성 연구”, *대한환경공학회지*, 제31권, 제7호, pp.473-482.
3. 송형명, 정숙경, 윤상훈, 이재철, 김연희, 김동수, 백계진, 문용운, 김태영, 조성용 (2010), “페타이어 활성탄을 이용한 중금속의 흡착특성”, *한국폐기물자원순환학회지*, 제27권, 제2호, pp.111-121.
4. 안주성, 전효택, 김경웅 (2001), “광산 폐기물에 의한 비소 및 중금속의 지표하부 유출과 격리저장 처리기법”, *한국자원공학회지*, 제38권, 제4호, pp.246-256.
5. 이민희, 최정찬, 김진원 (2003), “고로폐광산 주변 농경지 토양 및 하천 퇴적토의 중금속 오염 분포 및 복원 대책 설계”, *대한자*

- 원환경지질학회, 제36권, 제2호, pp.89-101.
6. 이진수, 전효택 (2004), “금속광산지역 독성 중금속원소들의 인체 위해성 평가”, *대한자원환경지질학회지*, 제37권, 제1호, pp.73-86.
7. 이현용, 홍기찬, 임정은, 주진호, 양재의, 옥용식 (2009), “밤 부산물의 수용액 중 중금속 흡착 특성”, *한국환경농학회지*, 제28권, 제1호, pp.69-74.
8. 이희용, 양중석, 최재영, 이승목 (2009), “철 및 망간 산화물로 코팅된 입자활성탄을 이용한 수용액 중 As(III) 및 As(V)의 제거”, *대한환경공학회지*, 제31권, 제8호, pp.619-626.
9. 장운영, 김광섭, 송기훈, 양재규 (2006), “철 및 망간코팅사 충전 비를 달리한 여과시스템에서 3가 비소 제거의 최적 조건”, *대한환경공학회지*, 제28권, 제11호, pp.1186-1191.
10. 정명채, 장문영, 최연왕 (2004), “국내 휴/폐광 금속광산 주변의 중금속 환경오염 평가”, *자원환경지질*, 제37권, 제1호, pp.21-33.
11. 정재현, 양재규, 송기훈, 장운영 (2006), “MnO₂-코팅 모래흡착제 제조 및 As(3) 산화처리 적용”, *대한환경공학회지*, 제28권, 제1호, pp.54-60.
12. 최성대, 이광현, 박준범 (2007), “기술기사: 반응벽체의 수리지질학적 거동에 대한 수치해석 사례”, *한국지반공학회지*, 제23권, 제6호, pp.23-31.
13. 한국철강협회 (2010), *철강슬래그 2009년 재활용실적 및 2010년 계획*, 한국철강협회.
14. 환경관리공단 (2005), *폐금속광산 토양오염실태 종합보고서 (158개 광산 중첩)*, 환경부, 과천, 29 p.
15. 환경부 (2007), *폐기물관리법 시행규칙*, 환경부, pp.29-30.
16. 환경부 (2009), *환경백서*, 환경부, 과천, 465 p.
17. 환경부 (2010), *폐기물관리법 시행규칙*, 환경부령, 제359호.
18. Ahn, J., Chon, C., Moon, H., and Kim, K. (2003), “Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems”, *Water Research*, Vol.37, No.10, pp.2478-2488.
19. Altundogan, H. S., Altundogan, S., Tumen, F., and Bildik, M. (2000), “Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud”, *Waste Manage.*, Vol.20, No.8, pp.761-767.
20. Azizian, S. (2004), “Kinetic models of sorption: a theoretical analysis”, *Journal of colloid and interface science*, Vol.276, No.1, pp.47-52.
21. Bard, A. J., Parsons, R., and Jordan, J. (1985), *Standard potentials in aqueous solutions*, Marcel Dekker, New York, 162 p.
22. Bothe, J. V., and Brown P. W. (1999), “Arsenic immobilization by calcium arsenate formation”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.33, No.21, pp.3806-3811.
23. Dimitrova, S. V. (1999), “Metal sorption on blast-furnace slag”, *Water research*, Vol.30, No.1, pp.228-232.
24. Dimitrova, S. V. (2002), “Use of granular slag columns for lead removal”, *Water research*, Vol.36, No.16, pp.4001-4008.
25. Dutré, V., and Vandecasteele, C. (1995), “Solidification/stabilization of arsenic-containing waste: leach tests and behavior of arsenic in the leachate”, *Waste Manage.*, Vol.15, No.1, pp.55-62.
26. Ferguson, J. F., and Gavis, J. (1972), “A review of the arsenic cycle in natural waters”, *Water Res.*, Vol.6, No.11, pp.1259-1274.
27. Gavaskar, A. R. (1999), “Design and construction techniques for permeable reactive barriers”, *Journal of hazardous materials*, Vol.68, No.1-2, pp.41-71.
28. Gupta, V. K., Gupta, M., and Sharma, S. (2001), “Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste”, *Water research*, Vol.35, No.5, pp.1125-1134.

29. Ho, Y. S., and McKay, G. (1999), "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, Vol.34, No.5, pp.451-465.
30. Jeon, D. Y., Lee, K. S., Shin, H. M., and Oh, K. J. (2006), "Adsorption characteristics of heavy metals for waste sludge and oyster shell", *Journal of the environmental sciences*, Vol.15, No.11, pp.1053-1059.
31. Jung, M. C., Jung, M. Y., and Choi, Y. W. (2004), "Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea", *Econ. Environ. Geol.*, Vol.37, No.1, pp.21-33.
32. Lagergren, S. (1898), "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Vol.24, No.4, pp.1-39.
33. Lan, Y. Z., Zhang, S., Wang, J. K., and Smith, R. W. (2006), "Phosphorus removal using steel slag", *Water research*, Vol.34, No.1, pp.259-265.
34. Lee, H. Y., Lim, J. E., Hong, K. C., Yang, J. E., and Ok, Y. S. (2008), "Biosorption technology for removal of heavy metals from wastewater : a literature review", *TALS*, Vol.6, No.1, pp.15-24.
35. MacRae, C. W. T., Blowes, D. W., and Ptacek, C. J. (1999), "In situ removal of arsenic from groundwater using permeable reactive barriers: a laboratory study", *Proceedings of the Sudbury '99, Mining and the Environment II conference*, Sudbury, Ontario, pp. 601-609.
36. Oh, J. K. (1997), "Evaluation of contamination at closed mine and application methods of tailing wastes", Symposium on the remediation and application methods of environmental pollution around abandoned mine, *ILE Forum of Environmental Policy*, Vol.97, No.1, pp.15-51.
37. Roberts, L. C., Hug, S. J., Ruettimann, T., Khan, A. W., and Rahman, M. T. (2004), "Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.38, No.1, pp.307-315.
38. Thiruvenkatacharia, R., Vigneswarana, S., and Naidub, R. (2008), "Permeable reactive barrier for groundwater remediation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.14, No.2, pp.145-156.
39. Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., and Manceau, A. (2002), "Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese (II) arsenate", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.36, No.3, pp.493-500.
40. USEPA (2001), *Arsenic and Clarifications to compliance and New Source Monitoring Rule: A Quick Reference Guide*, In: <http://www.epa.gov/safewater/arsenic/regulations.html>, May 24, 2010 check.
41. USEPA (2008), *Green remediation: Incorporating sustainable environmental practices into remediation of contaminated site*, U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-R-08-002.
42. Weng, C. H., and Huang, C. P. (1994), "Treatment of metal industrial waste water by fly ash and cement fixation", *J. Environ. Eng.*, Vol.120, No.6, pp.1470-1487.
43. Yu, L. (2008), "New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, Vol.320, No.1-3, pp.275-278.
44. Yoshida, T., Yamauchi, H., and Fan, S. G. (2004), "Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review", *Toxicology and applied pharmacology*, Vol.198, No.3, pp.243-252.
45. Zhang, F., and Itoh, H. (2005), "Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system", *Chemosphere*, Vol.60, No.3, pp. 319-325.

(접수일자 2010. 6. 18, 심사완료일 2010. 9. 1)