

제강슬래그로 충전된 컬럼에서의 카드뮴, 구리, 납의 이동성 평가

이광헌 · 정재식 · 남경필* · 박준범

서울대학교 건설환경공학부

Estimation of Cadmium, Copper, Lead Mobility in Column Packed with Furnace Slag

Gwanghun Lee · Jaeshik Chung · Kyoungphile Nam* · Junbom Park

Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

Permeable reactive barriers (PRBs) technology has been focused in contaminated groundwater remediation. It is necessary to select adequate reactive material according to characteristics of contaminant in groundwater. In this research, the reaction between reactive material and heavy metal contaminants was estimated through column test. Reactive material was slag, which has been produced in Gwangyang power plant, and heavy metal contaminants were cadmium, lead and copper. Column test was performed in the condition of 1) single and multi contaminated solution and 2) different initial concentration of cadmium. Retardation factor of cadmium is 3.94 in multi contamination. But that of copper is 40.3 in single and 25 in multi. The difference of retardation between cadmium and copper is due to affinity, resulted from the difference of electronegativity. In multi-contamination, copper effluent concentration was above initial copper concentration and at the same time lead effluent concentration was decreased. This phenomenon was considered that lead extract copper sorbed in slag and then lead was sorbed to the vacant sorption site instead. And as the initial concentration was increased, the retardation factor of cadmium became decreased.

Key word : Slag, Heavy metal, Column test, Advection-dispersion equation

요 약 문

폐금속 광산 지역 등지에서 중금속으로 오염된 지하수의 정화 및 오염 확산 방지를 위하여 투수성 반응벽체를 사용할 수 있다. 본 연구에서는 제강슬래그가 중금속 오염지하수의 이동, 확산 방지를 위한 투수성 반응벽체 충전물질로서 사용가능성을 평가하기 위하여 카드뮴, 구리, 납에 대한 이동성을 평가하였다. 중금속으로 오염된 현장의 조건을 고려하여, 1) 단일 및 혼합상태에 따른, 2) 카드뮴의 경우 초기 농도에 따른 영향을 주상실험을 이용하여 평가하였다. 또한 평형흡착을 가정한 이류-확산 방정식의 해석해를 이용하여 정량적인 평가도 수행하였다. 중금속 종류별로는 단일오염과 복합오염에 상관없이 카드뮴이 구리보다 지연정도가 적게 나타났다. 카드뮴의 지연계수는 혼합인 경우 3.94였고, 구리의 경우 단일에서는 40.3, 혼합에서는 25였다. 카드뮴과 구리의 지연정도의 차이는 전기음성도에 의한 친화력이 다르기 때문으로 판단된다. 전기음성도가 비슷한 구리와 납의 경우 비슷하게 파과가 진행되었지만, 납의 경우 파과가 진행되다가 유출수에서의 농도가 현저하게 줄어 나타났는데 반해 구리는 파과진행 후 유출수에서 초기 농도보다 높은 농도가 나타났다. 이는 납이 흡착되어 있던 구리를 탈착시키고 그 공간에 흡착되었기 때문이라고 사료된다. 결국 흡착되어 있던 중금속이 다른 중금속에 의하여 탈착되는 현상이 나타났다. 제강슬래그에서는 중금속이 반응하면서 흐름특성이 변화하는 것으로 나타났다. 카드뮴의 초기농도가 증가함에 따라 지연정도는 감소하여 나타났다.

주제어 : 제강슬래그, 중금속, 주상실험, 이류-확산방정식

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

원고접수일 : 2008. 5. 9 심사일 : 2008. 5. 9 게재승인일 : 2008. 6. 12
질의 및 토의 : 2008. 10. 31 까지

1. 서 론

국내에서 중금속 오염으로 인한 토양오염은 폐금속 광산지역(이평구 등, 2003; 정명채 등, 2004)을 비롯하여 국가 산업 및 공업단지(정진기 등, 2007) 외에도 주거지역 내 놀이터에서도 일부 조사되었다(구진회 등, 2007). 중금속으로 오염된 지역 중에서 폐금속 광산지역은 대부분 1920~30년대에 개발되어 현재 대부분 폐광상태로 방치되어 있으며, 주요 오염 요인은 제련과정에서 사용된 시안 등 화학약품과 중금속 성분을 포함하고 있는 광미의 유실, 갭내수 유출 등으로 주변 토양 및 하천수, 지하수 등이 중금속에 오염됨으로써 생태계의 파괴는 물론 우리 인체에 피해를 끼칠 우려가 크다(국회환경포럼, 1999). 또한 2007년 환경부에서 수행된 100개의 폐금속 광산지역 조사 결과에서 92곳이 토양 및 지하수가 오염되었고, 오염된 92개 지역 중 29개 지역은 토양과 지하수가 모두 오염된 것으로 보고되었다. 현재 전국적으로 1,000여 곳의 폐금속 광산이 방치되어 있으며, 이 중 다수는 폐쇄한 후 완전 복구되지 않은 상태로 방치되고 있는 것으로 알려져 있다(박용하·서경원, 2005). 복원이 필요한 폐금속 광산지역의 수는 상당히 많기 때문에 모든 지역을 일시에 정화할 수 없다. 그러므로 환경부에서는 폐금속 광산지역에 대하여 오염정도 및 위해성을 평가하여 정화우선순위를 결정하였다. 정화우선순위에 따라 폐금속 광산지역은 정화사업이 진행되고 있다. 그러나 정화우선순위가 낮은 폐금속 광산지역에서도 지속적으로 중금속 오염물질의 이동, 확산이 진행될 가능성이 있다. 이에 중금속 오염물질의 이동, 확산을 방지할 수 있는 기술이 적용될 필요가 있다.

투수성 반응벽체(PRBs, permeable reactive barriers)는 오염 지하수를 처리하는 공법으로 오염된 토양을 처리하지 못한다는 단점을 가지고 있지만, 폐금속 광산 지역과 같이 지속적인 오염이 우려되는 지역에서 오염물질의 이동, 확산을 방지하는 가장 경제적인 공법으로 알려져 있다. 그러므로 투수성 반응벽체 기술을 이용하여 현재 정화가 요구되지만 즉각적으로 정화사업을 진행할 수 없는 폐금속 광산지역에 설치하여 중금속 오염물질의 이동, 확산을 방지할 수 있다. 투수성 반응벽체 공법은 1990년대부터 오염된 지하수를 처리하기 위한 기술로 양수처리(pump and treat) 공법을 대체할 수 있는 기술로 각광받고 있다(USEPA, 1999). 투수성 반응벽체는 오염된 지하수를 처리하기 위하여 지하수 흐름에 수직으로 투수성의 벽체를 설치하고, 투수성의 벽체는 반응매질(reactive material)로 충전하여 대상 오염물질에 물리적, 화학적 반

응성을 통하여 처리하는 기술이다. 투수성 반응벽체에 사용하는 반응물질로 영가철(zero-valent iron)이 많이 사용되고 있다. 영가철은 염화유기화합물이나 질산성 질소에 반응성을 가지고 있으며(Westerhoff, 2003, Kielemoes et al., 2000; Huang et al., 1998), 중금속 오염물질의 제거에도 효과가 있다(Melitas et al., 2001; Lackovic et al., 2000). 투수성 반응벽체에 사용할 수 있는 반응물질로 영가철 이외에도 질산성 질소의 제거가 가능한 Surfactant Modified Zeolite(이동호 등, 2002)와 중금속 및 암모늄의 제거가 가능한 제올라이트(Park et al., 2002; Mier et al., 2001)도 사용가능하다.

제강슬래그는 제철산업에서 전로에서 선철을 강으로 제조하는 제강과정에서 부산물로 발생한다. 현재 부산물로 발생하는 제강슬래그는 다양한 분야에서 재활용되고 있다. 입도가 작은 제강슬래그는 시멘트 원료 등으로 활용되고, 입도가 큰 경우 아스콘 골재, 노반재 등으로 도로공사나 샌드 컴팩션 파일(sand compaction pile) 등의 재료로 항만 및 토목공사에 사용되고 있다(김태희, 2002). 또한 제강슬래그가 중금속 오염물질에 높은 흡착능을 가지고 있다는 연구를 통해서 수처리 공정 등에서 제강슬래그를 흡착재로 재활용하려는 움직임이 있다. 제강슬래그가 가지는 물리적 특성에 기인한 흡착기작을 통해 폐수처리에 사용할 수 있으며(Kim-Park, 2000), 알칼리성의 화학적 특성을 가지고 있으므로 산성의 공업 폐수를 중화시킬 수 있고 중금속 제거 기능도 가지고 있다(Choi et al., 1995). 활성 처리한 슬래그(activated slag)에 대한 중금속 흡착능을 유사 2차 반응식으로 평가하였다(Gupta et al., 1997). 최근에는 전처리를 통하여 슬래그를 입자화시킨 atomizing slag에 대한 납, 구리, 카드뮴, 육가크롬에 대한 반응성이 연구되었다(김상근 등, 2005). 제강슬래그는 중금속 흡착체로서 재활용될 수 있고, 다른 오염물질에 대한 반응성 연구도 진행되고 있다. 제강슬래그는 제철소에서 발생하는 부산물로서 다량의 철 성분을 함유하기 때문에 염화유기화합물에 대한 반응성도 가지고 있다(배범한 등, 2002). 또한 제강슬래그를 이용하여 영양염류의 제거 및 적조원인생물 억제, 저질 해양퇴적토의 개량 효과 등을 기대할 수 있기 때문에 수저 퇴적물의 오염 개선을 위한 소재로 사용할 수 있는 연구가 진행되고 있다(박광석 등, 2006). 최근에는 폐수처리 부분에서는 제강슬래그가 중금속 흡착체로서 충분한 반응성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다. 그러므로 슬래그가 중금속 오염물질에 충분한 반응성을 가질 경우, 상당히 저렴한 비용으로 투수성 반응벽체에 반응매질로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 주상실험을 통하여 중금속 오염물질에 대한 제강슬래그의 제거성능을 평가하고자 한다. 다양한 주상실험 조건에서 카드뮴, 구리, 납의 이동성을 평가함으로써 흐름조건에서 제강슬래그의 중금속 제거성능을 비교, 평가하고자 한다. 우선 실험에 사용한 제강슬래그의 특성 및 용출정도에 대한 고찰을 통하여 투수성 반응벽체의 충전물질로 사용할 수 있는지를 평가한다. 중금속 종류 즉, 카드뮴, 납, 구리에 대한 제강슬래그의 제거성능을 비교하고, 세 가지 중금속이 혼합되어 있는 경우에 제거성능의 변화를 평가하고자 한다. 또한 카드뮴에 대하여 초기농도에 따른 제강슬래그의 제거성능의 변화도 파악하고자 한다.

2. 이론적 배경

흡착반응이 포함된 일차원적 오염물질 이동에 대한 이류-분산 방정식(advection- dispersion Equation)은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c + \rho_b s) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial x} - J_w c \right) \tag{1}$$

여기서, c 는 용액상에 존재하고 있는 오염물질의 농도 (ML^{-3}), s 는 토양 또는 고체에 흡착되어 있는 오염물질의 농도(MM^{-1}), D 는 분산계수(dispersion coefficient; L^2T^{-1}), θ 는 부피함수비(LL^{-1}), J_w 는 단위시간당 물의 흐름길이 (LT^{-1}), ρ_b 는 토양 또는 흡착체의 겉보기 밀도(bulk density; ML^{-3})를 의미한다.

위의 식에서 균질한 토양에서 발생하는 유체의 흐름이 정류상태(steady-state)라고 가정하면 식 (1)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \tag{2}$$

식 (2)에서 v 는 공극을 통과하는 유체의 평균 유속(LT^{-1}), R 은 지연계수(retardation factor)를 의미한다. 식 (2)에서는 특정한 시간(t)에 특정위치(x)에서의 농도 변화값을 보여주고 있다. 이를 정규화된 농도(C/C_0)와 시간(T)으로 표시할 수 있다. 식 (3)은 무차원인자로 표현된 이류-분산 방정식을 보여주고 있다.

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \tag{3}$$

여기서, C 는 T, Z, P, C 는 무차원 항으로 Table 1에서와 같이 표현된다.

주상실험에서 획득된 결과를 해석하기 위하여 식 (3)을 이용하여 구한 해석해로 분석을 수행한다. 분석을 수행하는 경우에 지연계수 R 은 일반적으로 흐름조건에서 오염물질이 반응물질과 평형흡착반응이 발생한다고 가정하고 결정하게 된다. 그러므로 지연계수 R 은 평형흡착반응을 통해 구한 반응상수값(K_d)을 이용하여 계산하게 된다. 식 (4)와 (5)에는 Freundlich sorption isotherm과 Langmuir sorption isotherm을 통해 구한 지연계수 r_{ff} 와 r_{fl} 을 제시하고 있다(Fetter, 1999).

$$r_{ff} = 1 + \frac{B_d K N C^{N-1}}{\theta} \tag{4}$$

$$r_{fl} = 1 + \frac{B_d}{\theta} \left(\frac{\alpha \beta}{(1 + \alpha C)^2} \right) \tag{5}$$

본 연구에서는 위의 식 (3)을 기초로하여 해석해를 구성하고, 주상실험 결과에 맞추어 지연계수 R 값을 제안하고 있다. 이는 식 (4)와 (5)에 제시한 것과 같이 흡착계수와 유사하게 해석할 수 있으며, 제강슬래그가 가지는 중금속 제거성능을 표현하는 값이 된다.

3. 실험방법

3.1. 실험재료

본 연구에서는 중금속으로 오염된 지하수를 정화하기 위한 흡착제로 광양제철소에서 부산물로 발생한 제강슬래그를 사용하였다. Table 2에는 실험에 사용한 제강슬래그의 기본적인 특성을 보여주고 있다. 실험에 사용한 제강슬래그의 pH는 12 정도로 상당히 높은 값을 보여주었다. 제강슬래그가 높은 pH를 가지는 이유는 제강슬래그의 구

Table 1. 이류 - 분산 방정식에서 무차원항에 대한 표현

Parameter	T	Z	P	R	C
Expression	$\frac{vt}{L}$	$\frac{x}{L}$	$\frac{vL}{D}$	$1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta}$	$\frac{c}{c_0}$

Table 2. 연구에 사용한 제강슬래그의 특성

pH ¹⁾	surface area ²⁾ [m^2/g]	CEC ³⁾ [$cmol/100 g$]	Hydraulic Conductivity ⁴⁾ [$\times 10^{-3} cm/sec$]
12.6	5.74	1.33	1.01

1) 토양오염공정시험법, 2) BET법(ASAP 2010 기기 사용), 3) 토양화학분석법, 4) 강성벽체투수시험법

Table 3. 폐기물 공정시험법에 따른 연구에 사용한 제강슬래그의 용출정도

물 질 명	Cd [mg/L]	Cu [mg/L]	Pb [mg/L]	As [mg/L]	Hg [mg/L]	Cr [mg/L]	Cr ⁶⁺ [mg/L]
지정폐기물 유해물질 기준	0.3	3.0	3.0	1.5	0.005	-	1.5
제강슬래그	ND						

* ND: 불검출
* 분석방법: 폐기물 용출법

성분 중에 Ca, Mg, K의 함유율이 높기 때문이다. 흡착제로 사용되는 제강슬래그가 알칼리성의 성질을 가지고 있기 때문에 중금속의 제거는 흡착기작과 침전기작을 통해서 발생하고, 중금속을 제거능이 증가될 수 있다. 또한 제강슬래그의 비표면적(specific surface area)은 5.74 m²/g로 일반토양(5.01 m²/g)과 크게 차이를 보이지 않았다. 양이온 교환능(CEC, cation exchange capacity)은 1.33 cmol/100 g으로 제올라이트(100 cmol/100 g 이상)와 비교하였을 때 상당히 작은 값을 보여주고 있다. 이는 중금속의 제거기작은 양이온 교환을 통해서 거의 발생하지 않고 대부분이 흡착 및 침전을 통해 발생한다는 것을 알 수 있었다. 마지막으로 투수계수는 1.01 × 10⁻³ cm/sec로서 투수성 반응벽체에 충분히 사용할 수 있을 정도로 큰 투수계수를 가지고 있음을 알 수 있었다(USEPA, 1999).

또한 실험에 사용한 제강슬래그에 대한 폐기물 공정시험법에 따른 용출시험 결과를 Table 3에서 보여주고 있다. 용출시험 결과에서는 중금속 오염물질인 카드뮴, 구리, 납, 비소, 수은, 육가크롬의 용출은 검출되지 않았다. 이를 통해 제강슬래그를 투수성 반응벽체에 충전물질로 사용할 경우 오염원으로 작용하지 않을 것으로 판단된다.

3.2. 실험 방법

본 연구에서 오염물질로 사용되는 중금속은 납, 구리, 카드뮴이다. 세 가지 중금속은 일반적으로 폐금속 광산 지역의 오염 지하수에 존재하고 있다고 보고되고 있다(이진수·전효택, 2004). 실험에서는 오염지하수를 모사하여 주상에 주입하였다. 모사 오염지하수에 사용한 시약은 중금속 염화물(PbCl₂, CuCl₂, CdCl₂)계열을 사용하였다. 모사 오염용액을 제작하는데 염화물을 사용한 이유는 용액에 존재하는 음이온에 의한 영향을 최소화하기 위함이다. 염소(Cl⁻)는 추적자 실험에서도 추적자 물질로 사용하기 때문에 본 실험에서 사용하는 제강슬래그와 같이 다른 물질과의 반응성이 거의 없는 것으로 알려져 있다.

주상실험에 사용한 주상(column)의 규격은 지름 11 mm, 길이 110 mm이며, 유리로 제작하여 주상으로 중금속이 흡착되는 것을 최소화하였다. 마개부분에는 투수성돌

Table 4. 수행한 주상실험 조건

용액종류	구성물질 및 농도	유량
단일오염	CdCl ₂ 1 mM CuCl ₂ 1 mM	1 mL/min
혼합오염	CdCl ₂ , CuCl ₂ , PbCl ₂ 각 1 mM	1 mL/min
초기농도	CdCl ₂ 0.5, 1, 2 mM	2 mL/min

(porous stone)을 두어 주상내부에서 모사오염지하수가 균질하게 흐를 수 있도록 하였다. 주상실험에서 충분한 투수성을 확보하기 위하여 제강슬래그와 주문진 표준사를 무게비로 1 : 3의 비율로 혼합하여 충전하였다. 균질한 충전을 위하여 모래로 혼합된 제강슬래그를 3단으로 나누어 등다짐하였다. 충전된 주상을 포화시키기 위하여 이산화탄소 가스를 약 5분정도 주상으로 흘려주었다. 이후 증류수를 주입하여 주상을 포화상태로 만든 후 분산계수를 구하기 위하여 50 ppm 염소용액으로 추적자 실험(tracer test)을 수행하였다. 추적자 실험이 끝난 후 모사오염용액을 주입하였다. 주입하는 모사오염용액은 이산화탄소로 포화시켜 산소가 거의 없는 지하수 상태를 모사하였다. 정류상태를 확보하기 위하여 연동펌프(peristaltic pump)를 이용하여 일정유량으로 주입하였다. 유출액(effluent solution)은 분액 수집기(fraction collector)를 이용하여 일정한 시간 간격으로 수집하였으며, 수집된 시료는 원자 흡광 광도계(AAS, atomic adsorption spectrometer)를 이용하여 농도분석을 수행하였다.

본 연구에서는 중금속이 혼합된 상태에서 중금속의 이동성을 평가하기 위하여 단일 중금속 용액과 혼합 중금속 용액, 두 가지 실험을 수행하였다. 이 때 각 중금속의 농도는 1 mM로 일정하게 유지시켰다. 또한 초기농도가 중금속 이동에 주는 영향을 파악하기 위하여 초기농도에 따라 카드뮴의 농도를 0.5, 1, 2 mM로 하여 주상실험을 수행하였다. Table 4에서는 본 연구에서 수행한 주상실험 내용을 보여주고 있다.

4. 결과 및 고찰

폐광산 지역에서 중금속 오염은 오염도의 차이는 있겠

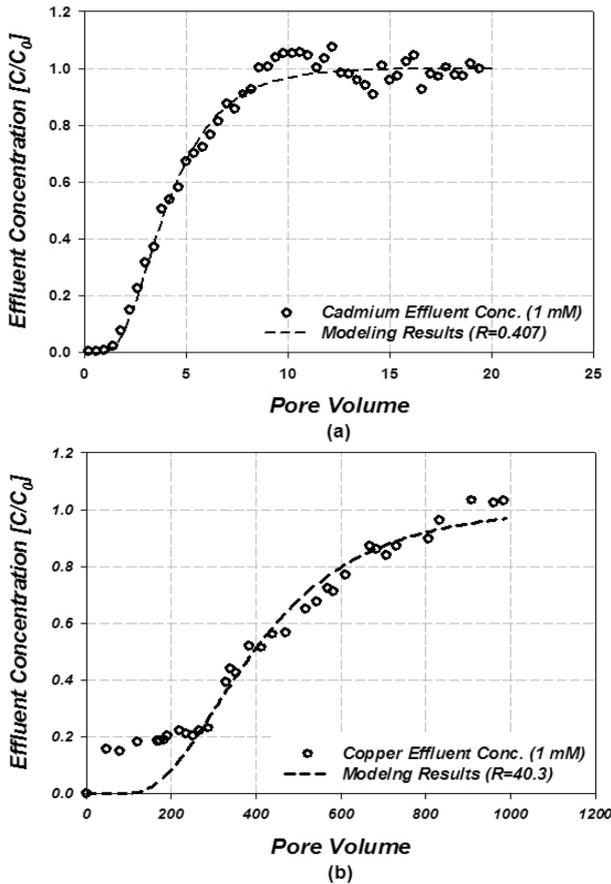


Fig. 1. 단일 중금속 오염물질의 파과곡선; (a) 카드뮴 1 mM, (b) 구리 1 mM.

지만 여러 중금속들이 혼합된 상태로 나타나고 있다. 그러므로 중금속의 이동을 평가하기 위해서는 대상 중금속 뿐만 아니라 다른 중금속의 영향이 있는지를 판단해야 된다. 일반적으로 중금속은 원자가, 이온 반지름, 이온화에너지, 전자친화도 등 고유한 물성에 따라 흡착 특성 또한 다양한 양상을 보여준다.

우선 카드뮴과 구리가 단독으로 존재하는 경우 제강슬래그에서의 파과양상은 Fig. 1에서 보여주고 있다.

동일한 조건에서 수행한 주상실험이지만 오염물질인 카드뮴과 구리에 따라 파과시점이 다르게 나타나고 있다. 카드뮴의 경우 2-3 포어볼륨 후에 파과가 시작되지만, 구리의 경우 150 포어볼륨 후에 파과가 발생하는 것으로 나타났다. 이는 Table 5에서 지연계수(R) 값을 비교하면 뚜렷하게 차이를 알 수 있다. 카드뮴의 경우 지연계수가 0.407이지만, 구리의 경우 40.3으로 상당한 차이를 보여주고 있다.

카드뮴과 구리의 흡착정도 차이는 이전에 수행한 흡착 평형실험 및 동적흡착실험 결과에서도 알 수 있다(이광현 등, 2007). 금속의 종류에 따라 지연계수가 다르게 나타나

Table 5. 주상실험에서 얻은 지연계수값

	v [cm/min]	R	R ²
카드뮴(단일)	1.02	0.407	0.98
구리(단일)	1.02	40.3	0.93
카드뮴(혼합)	1.02	3.36	0.93
구리(혼합)	1.02	25	0.99
납(혼합)	1.02	18.3	0.99

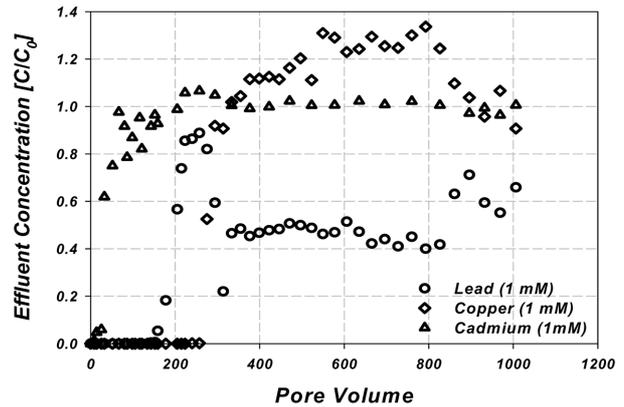


Fig. 2. 중금속 혼합용액에서 주상실험 결과.

는 이유는 카드뮴과 구리의 원자가는 같기 때문에 전기음성도(electronegativity)가 지연계수의 차이를 보여주는 중요한 인자라고 판단된다. 전기음성도는 원자나 분자가 화학 결합을 할 때 다른 전자를 끌어들이는 능력을 수치적으로 나타내는 값으로 금속과 흡착체의 화학 결합이 이온 결합인지 공유 결합인지를 구별할 수 있는 인자이다. 금속이 고형흡착체에 흡착되는 경우 금속의 종류에 따라 선호도(preference)가 다르게 나타난다. 전기음성도는 금속종류에 따라 흡착체에 대한 선호도를 결정하는 중요한 인자이다(McBride, 1994). 그러므로 전기음성도 값이 큰 금속은 흡착체에 더 강한 공유결합을 하게 되고, 전기음성도가 작은 금속보다 흡착에 선호도를 가지게 된다. 카드뮴의 경우 전기음성도가 1.69이고 구리의 경우 1.90으로 카드뮴의 전기음성도가 작기 때문에 제강슬래그에 대한 흡착 선호도가 다르게 나타난다. 카드뮴과 구리의 전기음성도의 차이 때문에 카드뮴과 구리가 제강슬래그에 흡착되고, 이동이 지연되어 나타나는 정도의 차이가 발생한다고 판단된다.

카드뮴, 구리, 납의 세 가지 중금속을 혼합한 오염용액에 대한 주상실험 결과는 Fig. 2에서 보여주고 있다. 혼합 중금속 오염용액의 경우 제강슬래그에 대한 흡착 선호도의 차이로 인하여 카드뮴은 제강슬래그에 거의 흡착되지 못하고 유입 초기에 파과되었다. 그리고 납과 구리는

지연이 발생하다가 납, 구리의 순서로 파괴되었다. 구리의 전기음성도는 1.90이고 납의 전기음성도는 1.87로 비슷하기 때문에 제강슬래그에 흡착 선호도가 비슷하기 때문에 지연정도가 비슷하게 나타났다고 판단된다. 그러나 납과 비교하여 구리의 지연정도가 더 크게 나타나는 이유는 금속의 크기가 다르기 때문으로 판단된다. 정전기적인 관점에서 금속 반지름에 대한 전하 비율(charge-to-radius ratio)이 큰 금속이 더 강한 결합을 만들게 된다(McBride, 1994). 그러므로 구리와 납에서는 구리의 흡착 선호도가 크게 나타난다.

혼합중금속 오염용액의 파괴곡선을 평가하기 위하여 이류-분산 방정식을 이용한 해석해(analytical solution)를 이용하였다. Fig. 3은 카드뮴, 구리, 납에 대한 실험결과와 해석해를 이용한 모델링 결과를 보여주고 있다.

구리의 경우 단일로 존재할 때 보다 지연정도가 떨어져 나타났다. 구리가 단일로 존재할 경우 지연계수는 40.3이 있었지만, 혼합되어 있는 경우 구리의 지연계수는 25로 줄어들어 나타났다. 이는 구리와 납이 흡착공간에 대해서 경쟁하였기 때문이라고 판단된다. 그러나 구리의 파괴곡선에서 구리의 파괴 후 유출수의 농도가 초기주입농도보다 크게 나타났다. 또한 납의 파괴곡선에서 납의 파괴가 진행되다가 다시 줄어드는 현상이 나타났다. 또한 1000 포어 정도에서는 유출수에서 납의 농도는 증가하는 양상이 진행되었고, 구리의 농도는 줄어들고 있다. 이 두 가지 현상을 통해 주입용액에 있는 납이 제강슬래그에 흡착되어 있던 구리를 탈착시키고, 그 공간에 납이 흡착되는 “탈착-재흡착” 과정이 진행되고 있다고 판단된다. 구리의 파괴가 완료되는 시점에서는 구리의 탈착과 납의 재흡착이 진행되고, 이후 납의 탈착과 구리의 재흡착 과정이 진행되는 것으로 예상된다. 이런 결과는 구리와 납의 흡착은 유체인 물과 고체인 제강슬래그 사이의 농도 차에 의하여 영향을 받을 수 있다는 것을 보여준다. 제강슬래그에 흡착되어 있던 중금속이 물에 존재하는 다른 중금속에 의하여 탈착이 발생할 수 있고, 탈착되어 비어있는 흡착공간에 다른 중금속이 흡착하게 되는 것이다.

본 연구에서 유량을 연동펌프로 일정한 유량으로 주상에 주입하였다. 그러나 실험기간이 진행되면서 유량은 감소하는 경향을 보였다. 이는 이류-분산 방정식을 사용하는 오염물질 이동해석의 유속(v) 항을 상수가 아니라 변수로 놓아야 하기 때문에 해석이 복잡해진다.

Fig. 4를 보면 대체적으로 슬래그보다 영가철에서의 유량감소가 뚜렷이 나타나고, 구리보다 납에서의 유량 감소가 확연히 드러났다. 이는 용액 내 포함된 금속 이온이

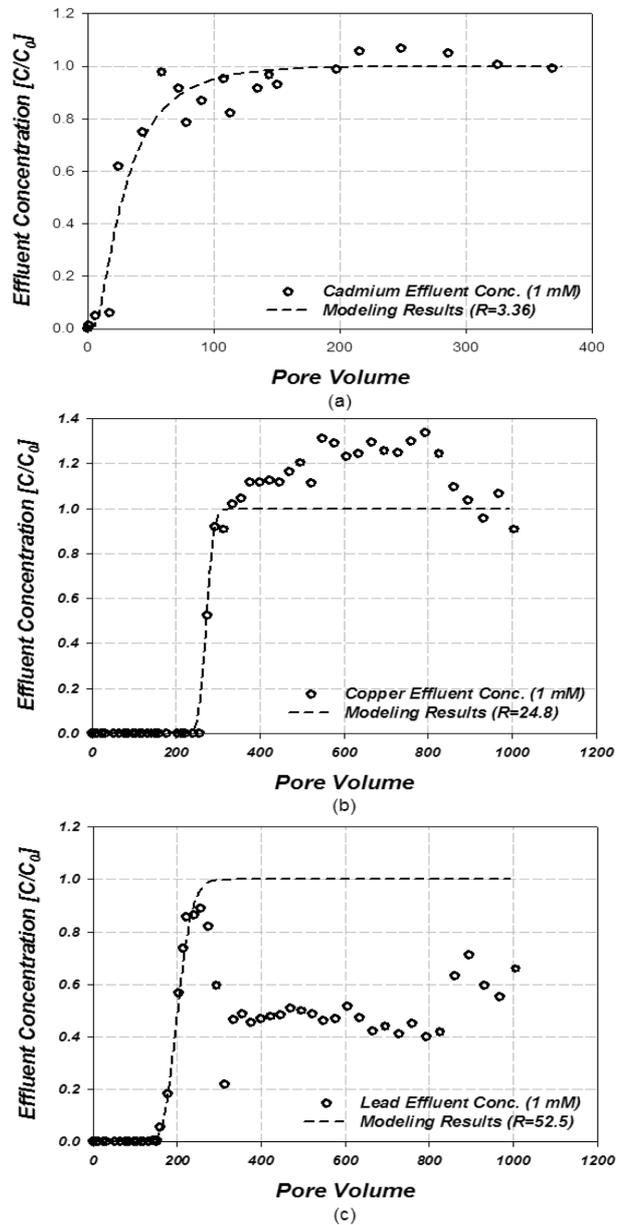


Fig. 3. 혼합중금속 용액에서 파괴곡선: (a) 카드뮴 1 mM, (b) 구리 1 mM, (c) 납 1 mM.

슬래그 및 영가철과 같은 반응물질의 표면의 광물들과 화학반응을 일으켜 침전 등을 형성한 것으로 생각된다.

중금속 오염현장의 경우 토양의 오염 농도는 수 ppm에서 많게는 수백 ppm까지 다양하게 존재하며, 중금속으로 오염된 지하수의 경우에도 농도는 현장에 따라 다양하게 분포한다. 동적흡착실험의 결과에서도 반응성을 나타내는 반응상수(k_2) 값이 초기농도에 반비례함을 보였다. 이에 주입농도를 3가지 경우로 다르게 하여 주상실험을 수행하였다(Fig. 5).

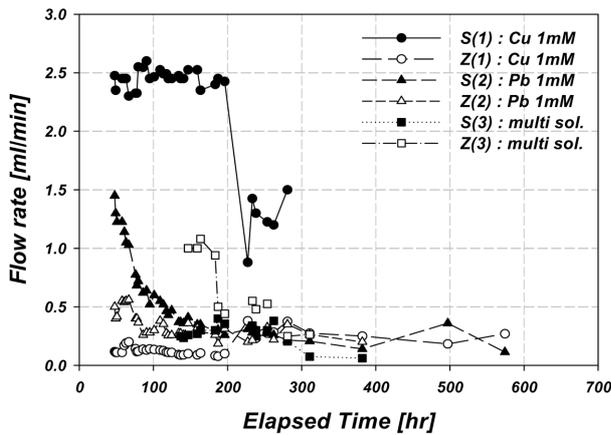


Fig. 4. 주상실험 중 유량의 감소.

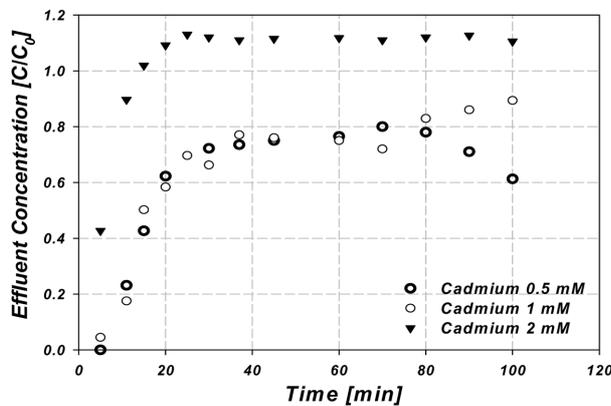


Fig. 5. 초기농도에 따른 카드뮴의 파과곡선.

그 결과 큰 차이가 나지는 않지만 초기농도가 높을수록 파과 곡선이 시작되는 시점이 빨라지고 그 기울기 또한 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과는 동적흡착 실험에서 초기농도가 증가함에 따라 반응상수(k_2)가 감소하는 결과와 유사하다. 카드뮴의 초기농도가 증가할수록 제강슬래그와의 반응성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

카드뮴, 구리, 납이 혼합되어 오염용액이 구성될 경우 카드뮴은 구리와 납에 비하여 전기음성도가 작기 때문에 제강슬래그에 대한 친화력이 작아서 제강슬래그에 흡착되지 못하였다. 이는 투수성 반응벽체에 제강슬래그를 사용할 경우 중금속 종류에 따른 친화력에 의한 영향을 고려해야 함을 의미한다. 또한 구리와 납의 경우 전기음성도는 비슷하지만, 구리가 제강슬래그에 흡착된 이후 납에 의하여 탈착되어 이후에 유출수의 농도가 초기 주입 농도를

초과하여 나타냈다. 또한 납의 경우 파과가 진행되다가 다시 상당량이 흡착되는 현상을 보였다. 이는 투수성 반응벽체에서 중금속이 혼재되어 있는 경우 흡착과 탈착, 탈착된 공간에 재흡착의 과정이 계속적으로 나타나는 것을 보여준다고 판단된다. 그러므로 제강슬래그에 대한 중금속 이동을 평가하기 위해서는 다른 중금속에 의한 탈착 및 재흡착 과정에 대한 영향이 고려되어야 할 것으로 사료된다. 향후 중금속이 혼합되어 오염되어 있는 경우에 탈착-재흡착 과정을 고려한 오염물질 이동해석이 수행되어야 할 것이다.

사 사

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업(043-061-031)”과 한국과학재단 지정 포항공과대학교 차세대바이오환경기술연구센터(AEBRC)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

구진희, 송병열, 김희갑, 2007, 어린이 놀이터의 중금속 오염, 2007년 환경공동학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 부산 BEXCO, p. 203.

김상근, 정하익, 송봉준, 장원석, 2005, Atomizing slag를 반응벽체의 매질로 이용하기 위한 중금속제거 기초연구, 2005년 춘계 학술연구회발표논문집, 한국폐기물학회, 안동대학교, p. 331-334.

김태희, 2002, 제강슬래그의 재활용, 세라미스트, 5(5), 14-18.

국회환경포럼, 한국토양환경학회, 1999, 토양환경문제 워크샵: 토양오염 무엇이 문제인가?, 한국토양환경학회, 국회의원회관.

박광석, 김형석, 전희동, 2006, 수저 퇴적물 오염 개선을 위한 제강슬래그 복토정화법의 활용, 한국관개매수, 13(2), 310-322

박용하, 서경원, 2005, 휴폐금속광산지역의 토양오염관리방안, 한국환경정책·평가연구원, p. 4-5.

배범한, 정재훈, 이성재, 2002, 제철부산물로 충전된 반응벽체에 의한 지하수내의 염소계 유기용매의 분해, 대한환경공학회지, 24(10), 1761-1774.

이광현, 최성대, 정재식, 박준범, 남경필, 2007, 중금속 오염물질에 대한 슬래그의 흡착특성평가, 2007년 춘계학술발표회, 한국지반공학회, 고려대학교, p. 175-184.

이진수, 전효택, 2004, 금속광산지역 독성 중금속원소들의 인체위해성 평가, 자원환경지질, 37(1), 73-86.

이평구, 강민주, 박성원, 염승준, 2003, 광미와 오염토양 내 중금속 용출특성에 미치는 pH 영향: 청양과 서보중석광산, 자원환경지질, 36(6), 469-480.

- 정명채, 정문영, 최연왕, 2004, 국내 휴/폐광 금속광산 주변의 중금속 환경오염 평가, *자원환경지질*, **37**(1), 21-33.
- 정진기, 유경근, 이재천, 2007, 오염 토양 처리 기술의 국내현황, 2007 추계 학술발표회 논문집, 한국공업화학회, 한국대학교, p. 582-585.
- Choi, D.H., Maeng, S.J., Seo, D.C., and Lee, D.H., 1995, The effect of alkali leaching from steelmaking slag on heavy metal retainment, *J. of Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **12**(4), 429-436.
- Fetter, C.W., 1999, Contaminant Hydrology, 2nd Ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, p. 122-129.
- Gupta, V.K., Srivastava, S.K., and Mohan D., 1997, Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization and column operations for the removal and recovery of malachite greenform waste water using activated carbon and activated Slag, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2207-2218.
- Huang, C.P., Wang, H.W., and Chiu, P.C., 1998, Nitrate reduction by metallic iron, *Wat. Res.*, **32**(8), 2257-2264.
- Kim, T.H. and Park, K.B., 2000, Swine waterwater treatnebt ori-oertues if steel-making slag, *Clean Technology*, **6**(2), 85-92.
- Kielemoes, J., Boever, P.D., and Verstraete, W., 2000, Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(4), 663-671.
- Lackovic, J.A., Nikolaidis, N.P., and Dobbs, G.M., 2000, Inorganic arsenic removal by zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 29-39.
- Melitas, N., Chuffe-Moscoso, O., and Farrell, J., 2001, Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects, *Environ. Sci. and Technol.*, **35**, 3948-3953.
- Mier, M.V., Callejas, R.L., Gehr, R., Cisneros, B.E.J., and Alvarez, P.J.J., 2001, Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite multi-component ionic exchange, *Wat. Res.*, **35**(2), 373-378.
- Murray B. McBride, 1994, Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York, p. 122-127.
- Park, J.B., Lee, S.H., Lee, J.W., and Lee, C.Y., 2002, Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B), *J. of Haz. Mat.*, **B95**, 65-79.
- Roberts, A.L., Totten, L.A., Burris, A.W., and Campbell, T.J., 1996, Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent iron metals, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2654-2659.
- Lee, S.H., Lee, K.H., and Park, J.B., 2006, Simultaneous removal of Cd and Cr(VI) using Fe-Loaded Zeolite, *J of Environ. Eng.*, **132**(4), 445-450.
- USEPA, 1999, Field Application of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers, Report # EPA 542-R-99-002.
- Westerhoff, P., 2003, Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron (Fe0), *J. of Environ. Eng.*, **129**(1), 10-16.