

반응표면분석법을 이용한 석탄회에서의 Cd 흡착특성에 관한 연구

Adsorption Characterization of Cd by Coal Fly Ash
Using Response Surface Methodology (RSM)안 상 우¹⁾ · 최 재 영²⁾ · 차 민 환³⁾ · 박 재 우[†]

An, Sangwoo · Choi, Jaeyoung · Cha, Minwhan · Park, Jaewoo

ABSTRACT : The batch experiments and response surface methodology (RSM) have been applied to the investigation of the cadmium (Cd) adsorption by coal fly ash (CFA). CFA having maximum Cd removal mass of 8.51 mg/g were calculated from Langmuir model. Cd removal reaction with different initial pH ranged from 4 to 9. When the initial pH was higher, Cd was removed more by adsorption and precipitation. These results suggest that the lower pH cause an increase of H^+ ion concentration which competed with Cd ions for exchange sites in CFA. Also, The Cd adsorption was mathematically described as a function of parameters initial Cd concentration (X_1), initial pH (X_2), and initial CFA mass (X_3) being modeled by use of the Box-Behnken methods. Empirical models were developed to describe relationship between the experimental variables and response. Statistical analysis indicates that three factors (X_1 , X_2 , and X_3) on the linear term (main effects), and three factors (X_1X_2 , X_1X_3 , and X_2X_3) on the non-linear term (Interaction effect; cross-product) had significant effects, respectively. In this case, the value of the adjusted determination coefficient (adjusted $R^2=0.9280$) was closed to 1, showing a high significance of the model. Statistical results showed the order of Cd removal at experimental factors to be initial initial pH > initial Cd concentration > initial CFA mass.

Keywords : Adsorption, Cadmium, Coal fly ash, Heavy metal, Response surface methodology

요 지 : 본 연구는 석탄회의 카드뮴에 대한 흡착특성을 조사하기 위하여 회분식 실험과 반응표면분석을 실시하였다. Langmuir model과 Chapman-Richards model로 산정된 석탄회의 카드뮴의 최대 제거량은 12.95mg/g와 12.99mg/g로 조사되었다. 또한 초기 pH 4에서 9까지의 카드뮴의 제거특성은 초기 pH에 따라 서로 다른 양상을 나타내었으며, pH가 증가 할수록 카드뮴의 제거량은 흡착과 침전에 의한 영향으로 증가하는 것으로 나타났다. 또한, pH에서 카드뮴의 제거량의 감소에 대한 결과는 H^+ 이온의 증가에 따른 카드뮴이온과의 경쟁적 반응에 의한 것으로 사료된다. 반응표면분석법 중 Box-Behnken법을 이용하여 초기 카드뮴 농도(X_1), 초기 pH(X_2), 그리고 초기 석탄회의 주입량(X_3)을 독립변수로 선정하였으며, 종속변수인 석탄회의 카드뮴의 흡착특성을 수학적 모델로 도출하였다. 경험적 모델인 반응표면분석법을 이용하여 실험적 요인과 반응변수에 대한 관계를 도출하도록 반응모델식을 개발하였다. 통계학적 분석결과, 1차 선형효과(주효과)에서 초기 카드뮴 농도, 초기 pH, 초기 석탄회의 주입량과, 2차 비선형 효과(교호작용, 상호효과)에 대하여 유의한 것으로 조사되었다. 도출된 반응모델은 수정 결정계수가 0.928으로 1에 근사한 값을 갖는 것으로 나타났으며, 도출된 반응모델은 카드뮴 제거율에 매우 근접하게 결과를 도출할 수 있었다. 또한, 통계학적 분석결과 카드뮴 제거에 미치는 영향은 초기 pH > 초기 카드뮴 농도 > 초기 석탄회의 주입량 순으로 나타났다.

주요어 : 흡착, 카드뮴, 반응표면분석법, 석탄회, 중금속

1. 서 론

산업의 발달로 인한 유해폐기물의 증가로 인해 환경오염에 대한 심각성이 제기되고 있으며, 주변 환경의 오염이 가속화 되고 있다. 이러한 폐기물은 독성이나 기타 유해물질로 인하여 처리 또는 매립 시에 많은 어려움이 따른다(권용삼 등, 2003). 특히, 토양이나 공업용 폐수 내에 존재하는 중금속은 토양에 유입되면 토양 내에 지속적으로 잔존하며 생물체내에 축적되어 궁극적으로 생물체의 성장을 저해하는

경향이 있다. 또한, 중금속은 미량이라도 체내에 축적이 되면 잘 배출되지 않고 장기간에 걸쳐 부작용을 나타내며 다양한 독성을 나타낸다(백미화와 김동수, 2006). 특히 카드뮴의 경우 아연이나 구리처럼 필수 중금속이 아니고 고등식물을 포함하여 모든 생물체에 독성을 일으키는 물질로 알려져 있다. 카드뮴은 알칼리 건전지, 구리 합금, 도금, 페인트, 플라스틱, 그리고 세라믹 제조 등 산업에서 널리 사용되는 금속으로(Loderio et al., 2005; Li et al., 2003) 소화기나 호흡기, 피부 등을 통해서 몸 안에 흡수될 수 있으며, 체내에 들

1) 정회원, 한양대학교 건설환경공학과 대학원 박사과정

2) 정회원, 한국과학기술연구원 강릉분원 선임연구원

3) 비회원, 한양대학교 건설환경공학과 대학원 박사과정

† 정회원, 한양대학교 건설환경공학과 교수(E-mail : jaewoopark@hanyang.ac.kr)

어은 카드뮴은 간으로 이동되어 저분자 단백질과 결합되고 주로 간과 신장에 저장된다. 또한 카드뮴은 신장을 통해 몸 밖으로 배출된다고는 하지만 대부분의 양은 배출되지 않고 신장의 피질이나 간에 축적되어 중독을 일으키게 된다(박중범, 2008).

카드뮴의 제거는 대부분 토양세척법, 이온교환법, 고형화 및 안정화 공법, 활성탄을 이용한 흡착, 식물체 정화 등을 통한 제거가 많이 연구되어 왔으며, 이 중 흡착매질을 이용한 흡착법은 비교적 간단한 조작에 의해 효과적으로 중금속을 제거할 수 있다(구소연과 조경숙, 2006; 윤성욱 등, 2007; 양재규 등, 2008). 활성탄을 이용하여 카드뮴 등의 중금속을 흡착하여 처리할 경우, 흡착효율은 좋으나 재생과정에서 소요되는 비용이 크다는 단점이 있어 경제적인 면에서 적합하지 못한 단점이 있다(백미화와 김동수, 2006). 최근에는 산업 활동을 통해 필연적으로 발생하는 폐기물을 이용하여 저렴하면서도 효율이 좋은 흡착제를 적용하고자 하는 연구들이 수행되고 있다(심영숙과 이우근, 2002; Soco와 Kalemkiewicz, 2007; Natale et al., 2008; Xuea et al., 2009).

화력발전소에서 석탄연소 시에 발생하는 황 산화물, 질소 산화물, 분진 등과 같은 대기 오염물질은 여러 처리기술의 발달로 공해문제의 발생을 혁신적으로 줄여왔으나, 석탄연소 후 발생하는 최종 폐기물인 석탄회(Coal Fly Ash)는 일부가 시멘트의 크링커 제조원료와 콘크리트 혼화제로서 사용되고 대부분을 매립하고 있는 실정이다(류환호 등, 2003). 국내 화력발전소에서 발생하는 석탄회의 발생량은 443만 톤/년에 달하고 있다. 석탄회를 포함한 국내 지정폐기물의 발생량은 1995년 1,620천톤에서 2004년 2,932천톤으로 매년 달하는 추세이고 재활용은 50%~60%로 달하였다(주소영 등, 2007). 석탄회의 주성분은 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등이 함유되어 있는 포졸란(pozzolan)물질로써, 다공성 구형입자, 표면이 매끈한 구형입자, 표면이 작은 분체가 흡착된 구형입자의 혼합물로써 석탄회를 이용하여 중금속의 흡착제, 고형화 재료, 그리고 다공성 매질의 특성을 고려하여 미생물의 담체 등으로 활용하고 있다(류재춘 등, 2005; 윤성욱 등, 2007; Hong et al., 2009).

흡착제로써 석탄회를 이용한 카드뮴의 제거를 위해서는 다양한 환경인자의 영향을 정량적으로 규명할 수 있는 방법이 필요하며, 환경인자 중 불합리한 요소들을 제거하고 석탄회를 이용한 카드뮴의 흡착반응에 따른 제거율을 예측하기 위해서는 실험 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화하거나, 이론적인 흡착 반응 모형연구에 많은 노력이 필요하다(조일형 등, 2006). 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 model의 최적조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 사용되는 반응표면분석(Response Surface Methodology;

RSM)은 제조업체의 품질관리 및 제조공정의 최적화뿐만 아니라 생물공정, 그리고 화학공정 등의 예측 및 최적화를 위한 연구가 이루어지고 있으나(조일형 등, 2006; Jo et al., 2008; Annadurai et al., 2008; Kumar et al., 2009), 석탄회를 이용한 중금속제거 공정에서의 연구는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구는 중금속 중 카드뮴을 석탄회를 이용하여 제거하는 실험을 회분식 실험과 더불어 카드뮴 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 유의인자선정 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는 것을 목적으로 실험을 수행하였다. 이를 위해서 실험계획법 중 Box-Behnken법을 적용하여 3요인 3수준 인자분석을 통하여 실험 인자간 카드뮴 제거에 미치는 효과를 분석하였다.

2. 연구방법

2.1 석탄회의 화학적 특징

2009년 2월 9일 D화력발전소의 전기집진기로 집진한 석탄회 중, 미연소 탄소분을 분리 제거한 석탄회를 사용하였다. 석탄회의 전함량은 서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM)에서 왕수처리 후 분석하였다. 석탄회의 SiO₂와 Al₂O₃ 함량은 원탄보다 1.6~2.6배 정도 농집되는 것으로 알려져 있으며(이규호 등, 1997), 본 연구에서 조사한 석탄회의 SiO₂와 Al₂O₃의 함량은 86.4%로 조규성 등(2007)이 조사한 SiO₂와 Al₂O₃의 평균함량인 91.6%와 92.7%에 비하여 낮은 것으로 조사되었으나, 영월발전소 석탄회의 SiO₂와 Al₂O₃의 함량인 69.7%보다 많은 양을 차지하고 있는 것으로 조사되었다(Table 1).

2.2 실험재료 및 카드뮴 분석방법

석탄회의 입경을 조절하기 위하여 12~40 mesh로 체거름을 하였다.

그 중 14~16 mesh의 석탄회를 증류수로 세공 내의 미분을 제거하였으며, dry oven(120±5°C)에서 24시간 건조하여 카드뮴 흡착 실험에 사용하였다. 카드뮴은 Cadmium Chloride (CdCl₂; Sigma-Aldrich, U.S.A.)를 사용하였으며 초순수(Milli-Q

Table 1. Major elements of coal fly ash in this study

CFA	Major elements (wt. %)				
Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
	68.7	17.7	2.7	0.4	1.6
	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	etc.	Total
	0.6	0.4	0.7	7.2	100

water)로 1,000mg/L의 stock solution을 제조한 후, 각 흡착 실험 시 농도에 맞게 희석하여 사용하였다.

석탄회의 카드뮴 흡착효율을 조사하기 위하여 50mL vial에 pH를 4~10으로 조정한 용액 30mL과 0.1g의 석탄회를 첨가하였다. 반응시간 12시간 동안 150rpm으로 교반한 후, 시료를 채취하였으며 Toyo roshi kaisha사의 0.2 μ m syringe filter(ADVANTEC, Japan)를 사용하여 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 Analytikjena사의 atomic absorption spectrometer (AAS vario 6, Germerny)로 분석하였다.

2.3 반응표면 분석방법

회분식 실험 결과를 기초로 반응표면분석법을 이용하여 석탄회의 카드뮴 흡착 및 제거 특성분석을 실시하였으며, 실험계획은 중심합성계획(Central Composite Design) 중 Box-Behnken 실험설계법을 적용하였다. Box-Behnken법은 균형 불완비 블록 계획법(Balanced Incomplete Block Design; BIBD)에 2^k 요인 배치계획을 결합하여 기본계획을 수립하고 중심점에서 실험수 n_c를 추가시켜서 2차 반응표면식을 추정할 수 있는 새로운 실험계획법으로써(송원용과 장순용, 2009) 실험계획 시 설계하는 육면체의 모서리들의 중심과 전체 실험 영역의 중심에서 실험을 하는 계획이다(Fig. 1).

Box-Behnken법은 반응표면의 1차 항, 2차 항을 효율적으로 추정하고 요인수가 같을 경우 중심합성설계보다 실험횟수가 적어 실험비가 너무 많이 들거나 현실적으로 실험이 불가능할 경우 유리하게 사용될 수 있다(조일형 등, 2007). 본 연구에서 사용한 흡착과정의 독립변수로는 카드뮴의 농도(X₁), pH(X₂), 석탄회의 양(X₃)과 종속변수로는 흡착효율(Y)을 각각 설정하였다. 카드뮴의 최적 흡착조건의 결정은 표면도(Surface plot) 혹은 등고선도(Contour plot)를 작성하여 판단하였으며 각 변수의 설정범위는 기초실험을 통하여 큰 영향을 미치는 변수와 그 범위를 선정하였다(Table 2). Box-Behnken법에 의한 실험 결과는 Mintab(version 14, Minitab Inc., U.S.A)를 사용하여 통계처리를 하였으며, 모든 실험은 3회 반복 측정하여 그 평균값을 회귀분석에 사용하였다.

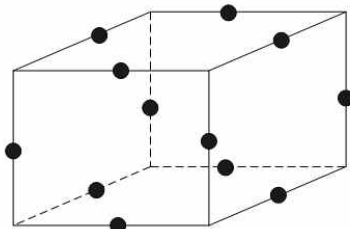


Fig. 1. Box-Behnken method concept

3. 실험결과 및 고찰

3.1 흡착제의 양 및 pH의 카드뮴 흡착 영향

카드뮴의 흡착제로써 석탄회의 초기 주입량에 따른 카드뮴의 제거특성을 살펴보기 위하여 0.1g, 0.2g과 0.3g의 석탄회를 카드뮴 stock solution을 이용하여 pH 7로 조절한 카드뮴 50mg/L용액 30mL를 50mL vial에 주입하였다.

석탄회의 초기 주입량이 증가하였을 때, 카드뮴의 제거는 초기 주입량 2g까지는 카드뮴의 제거가 급격하게 일어났으나 0.2g 이상일 경우에는 카드뮴의 제거가 평형에 도달하게 되어 카드뮴의 제거량에는 큰 변화가 없는 것으로 조사되었다. 이렇게 석탄회의 주입량이 증가함에 따라서 카드뮴의 제거량이 증가하는 자연수의 pH 범위(pH 7)에서는 박준규 등(2005)등의 연구결과에서 언급된 바와 같이 석탄회의 silica의 표면이 금속이온에 대해 상당히 큰 친화력을 가지고 있다. 석탄회의 주입량이 증감함에 따라서 수용액 중에서 silica는 표면의 산소원자가 물과 자유롭게 반응하며, silica

Table 2. Box-Behnken design for experiment

Code		Explanatory variables		
		Cd (mg/L)	pH	Coal Ash (mg)
Max. level	+1	45	10	0.3
Central level	0	25	7	0.2
Min. level	-1	5	4	0.1

Run order	Coded factor			Uncoded factor		
	Cd	pH	Coal Ash	Cd	pH	Coal Ash
1	+1	+1	+1	45	10	0.3
2	+1	+1	-1	45	10	0.1
3	+1	+1	0	45	10	0.2
4	+1	0	+1	45	7	0.3
5	+1	-1	-1	45	4	0.1
6	+1	-1	0	45	4	0.2
7	+1	0	-1	45	7	0.1
8	+1	-1	-1	45	4	0.1
9	0	0	0	25	7	0.2
10	0	+1	+1	25	10	0.3
11	0	+1	-1	25	10	0.1
12	0	-1	-1	25	4	0.1
13	0	-1	+1	25	4	0.3
14	-1	-1	+1	5	4	0.3
15	-1	-1	-1	5	4	0.1
16	-1	-1	0	5	4	0.2
17	-1	0	-1	5	7	0.1
18	-1	0	+1	5	7	0.3
19	-1	+1	0	5	10	0.2
20	0	0	0	25	7	0.2

표면에 -OH, -OH₂(silanol group)을 형성이 증대되어 이러한 그룹 중에 양성자의 일부가 중금속의 양이온과 치환능력을 증가시키는 것으로 사료된다.

수용액 조건에서 일어나는 중금속의 흡착반응에 있어 pH는 흡착제의 표면상태와 흡착질의 이온화 정도 등에 영향을 주어 흡착 특성을 결정하는 중요한 요인이 될 수 있다. pH 변화에 따른 카드뮴 제거특성을 살펴보기 위하여 석탄회 0.1g에 카드뮴 50mg/L(0.15mg/g) 용액 30mL를 50mL vial에 주입하였다. pH는 1N NaOH와 1N HCl 용액을 사용하여 pH 4~9까지 조절하였다. pH의 변화에 따른 석탄회의 실제 카드뮴 흡착량을 구하기 위하여 pH 변화에 따른 카드뮴의 침전량의 변화를 관찰하였다. 카드뮴의 침전량은 석탄회를 주입하지 않은 vial에 카드뮴 50mg/L용액을 pH 4~9까지 조절 한 후에 상등액에 존재하는 카드뮴의 농도를 측정하여 초기 카드뮴 주입량에서 상등액에 존재하는 카드뮴의 농도를 제한 값으로 침전량을 계산하였다. 또한, 카드뮴의 총 제거량에서 침전량을 제한 값을 실제 카드뮴 흡착량으로 산정하여 pH 변화에 따라 카드뮴의 제거특성을 규명하였다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 pH가 7까지 변화함에 따라서 카드뮴 이온과 H⁺이온간의 경쟁 감소로 인하여 카드뮴이 석

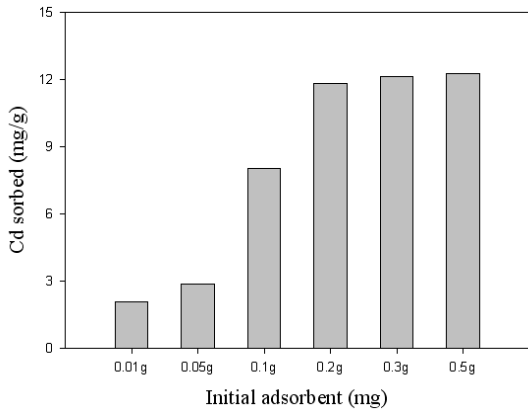


Fig. 2. Effect of adsorbents dosage on removal

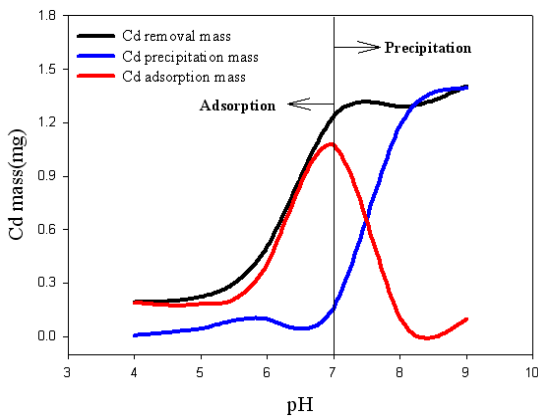


Fig. 3. Effect of initial pH on the Cd removal

탄회 표면에 직접 흡착되는 경향이 강한 것으로 나타났으며, pH 7 이상의 조건에서는 OH⁻이온에 의하여 카드뮴의 수산화물로의 전환에 따른 자체 침전물 생성으로 인한 침전의 영향이 증가하는 것으로 관찰되었다. 따라서 석탄회를 이용한 카드뮴의 제거에 있어서 pH 변화에 따른 제거특성은 pH 7 이하의 조건에서는 흡착에 의한 카드뮴의 제거가 주기작으로 판단되며, pH 7 이상의 조건에서는 침전에 의하여 카드뮴은 제거되는 것으로 나타났다.

3.2 카드뮴의 흡착평형 특성

카드뮴 초기 농도에 따른 석탄회에서의 제거특성과 더불어 흡착평형을 살펴보기 위하여 석탄회 0.1g에 카드뮴 stock solution을 이용하여 pH 7로 조절한 카드뮴 10mg/L, 50mg/L, 100mg/L, 250mg/L, 500mg/L용액 30mL를 50mL vial에 주입하였다.

수용액상 흡착매질에 따른 카드뮴의 등온흡착 특성은 Langmuir isotherm을 사용하였다. Langmuir isotherm은 식 (1)으로 표현할 수 있다. 여기서, q는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mg/g), C_e는 흡착 평형 후의 농도(mg/L), b는 흡착 강도와 관련된 상수이며, Q_{Max}는 최대 흡착량(mg/g)을 나타낸다. 이 식으로 C_e/q와 C_e에 대한 직선식으로 표현하면 식 (2)와 같다.

$$q = \frac{Q_{Max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_{Max} b} + \frac{C_e}{Q_{Max}} \quad (2)$$

Langmuir 모델을 통하여 도출된 반응시간 12시간 후, 석탄회의 최대 카드뮴 제거량(Q_{Max})은 8.51mg/g 분석되었다. Langmuir 모델의 결정계수(R²)는 94.5%였으며, 수정 결정계수(Adj. R²)는 92.7%로 조사되었다. 본 실험에서 조사된 최대 카드뮴의 제거량은 기존 연구문헌에서 보고된 석탄회를 합성하여 pellet화하여 카드뮴을 제거한 논문과 비교하였을 때에 약 10mg/g이 적은 것으로 확인되었다(Papandreou et al., 2007). 석탄회를 pellet화하여 흡착제를 제조한 경우, 석탄회의 CaO성분(12.87%)이 본 연구에서 사용한 석탄회의 CaO성분(1.6%) 보다 높은 특성 때문에 중금속이 CaO와 이온교환에 의한 카드뮴의 제거능이 높아졌기 때문이다. 따라서 본 실험에서 사용된 D화력발전소의 석탄회를 알칼리 수용액과 수열합성하여 제올라이트화 구조를 갖는 합성 석탄회를 제조(Wang et al., 2009)하거나 혹은 1~2족 계열(Li, K, Ca, Mg)의 알칼리 양이온을 함침시켜(이경미와 조영민, 2008) 제조하면 보다 높은 카드뮴의 제거효율을 나타낼 것

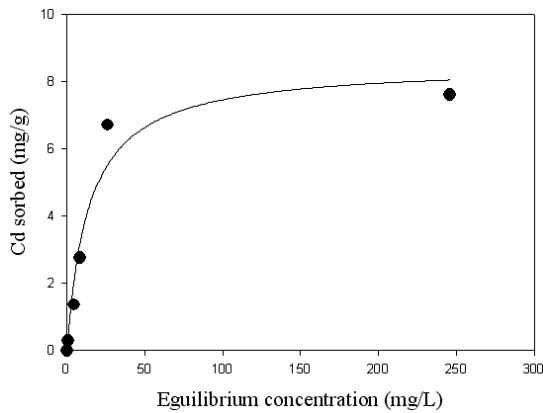


Fig. 4. Langmuir isotherm for Cadmium sorption by CFA

으로 사료된다.

3.3 반응표면분석에 의한 반응모델 추정

실험설계법에 의해 설정된 조합(Table 1)에 따라 카드뮴을 흡착하고 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 자료를 이용하여 완전 2차식으로 분석한 분산분석 결과 결정계수는 96.2%였으며, 수정 결정계수는 92.8%로 분석되었다. 수정결정계수는 종속변수 변이의 92.8%를 설명이 가능한 매우 높은 기여율을 보여주고 있으며, 이는 관측점들이 변동을 표본회귀선에서 매우 높게 설명해 주고 있는 것으로 나타났다. 또한 Table 3에서 제시한 변수들의 기본 단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 코드화시켜 통일된 변수로 적용하여 산출하였으며 반응 model은 식 (3)과 같다. 여기서 X_1 , X_2 , X_3 는 카드뮴의 농도(mg/L), pH, 그리고 석탄회 주입량(mg)이다.

$$y = 95.03 - 2.74X_1 + 5.33X_2 - 248.67X_3 + 0.17X_1X_2 + 1.01X_1X_3 - 12.01X_2X_3 + 0.01X_1^2 - 0.06X_2^2 + 827.73X_3^2 \quad (3)$$

또한 전체 모델의 적합성 외에 Table 4의 회귀분석 및 분산분석을 통해 전체 모델에 어떻게 영향을 주는지를 파악하기 위하여 분산분석을 수행하였다. 분석결과 선형항은 p값이 0.001로 조사되어 매우 높은 유의성을 나타내었고 상호작용항의 p값은 0.001로 역시 높은 유의성을 나타내었다. F-검정 결과 주효과를 나타내는 선형항의 F-값이 교호항과 순수 2차항의 F-값에 비하여 월등히 높은 값을 나타내어 실험의 측정값에 대한 대부분의 변동은 주효과로부터 기인한다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 적합성결여검정에 대한 p값이 0.065(>0.05)이고, 순수 2차항의 p값이 0.001이므로 도출된 반응표면 모델의 2차 모형은 적절하다는 것을 확인할 수 있어서 상호작용항 중 교호작용항에 대한 p값이

Table 3. The Box-Behnken design results

Run order	Coded factor			Cd Removal (%)
	Cd	pH	Coal Ash	
1	45	10	0.3	100
2	45	10	0.1	99.3
3	45	10	0.2	100
4	45	7	0.3	82.4
5	45	4	0.1	26.4
6	45	4	0.2	32.8
7	45	7	0.1	76.2
8	45	4	0.1	29.6
9	25	7	0.2	64.2
10	25	10	0.3	100
11	25	10	0.1	100
12	25	4	0.1	62.8
13	25	4	0.3	66.3
14	5	4	0.3	89.2
15	5	4	0.1	80.5
16	5	4	0.2	86.3
17	5	7	0.1	96.2
18	5	7	0.3	99.4
19	5	10	0.2	100
20	25	7	0.2	66.3

Table 4. Regression analysis and response surface model fitting

Source	DF ^{a)}	Seq. SS ^{b)}	F ^{c)}	P ^{d)}
Model	9	1187.0	28.10	0.000
Linear	3	9086.4	11.93	0.001
Square	3	673.3	2.95	0.085
Interaction	3	1427.4	10.76	0.002
Residual error	10	442.3		
Lack of fitness	8	435.0	14.84	0.065
Pure error	2	7.3		
Total	19	11629.3		

^{a)} DF : Degree of freedom, ^{b)} Seq. SS : Sum of squares,

^{c)} F : F value, and ^{d)} P : P value

0.085(<0.05)은 유의하지는 않지만 반응 모델식에서 제외하지 않고 포함하였다.

Fig. 5는 각 독립변수의 주효과도를 나타내었다. 주효과는 기울기가 클수록 주효과가 큰 것을 나타낸다. 따라서 석탄회가 카드뮴을 제거하는 효과는 pH가 가장 큰 변수로 작용하며 카드뮴의 농도, 석탄회의 주입량의 순서로 효과가 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2와 3에서 알 수 있듯이 초기 pH가 증가됨으로써 중금속의 흡착능이 증가되는 것과 같은 결과를 나타내었다. pH를 4에서 8로 증가할 경우, HAP 첨가 활성탄은 산성 영역에서보다 염기성 영역에서 보다 높은 효율을 나타내었으

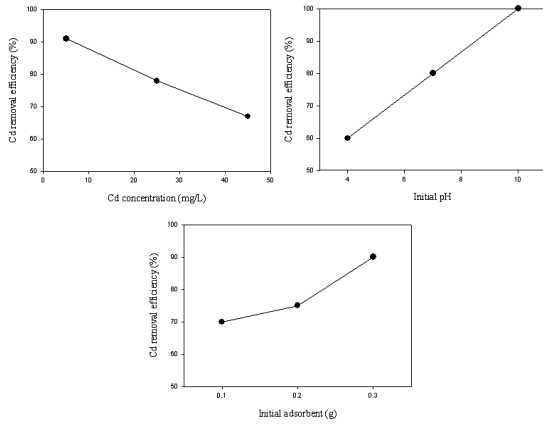


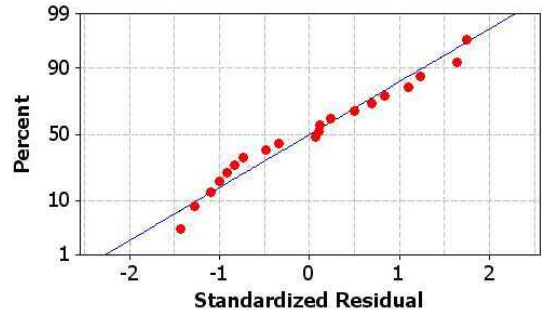
Fig. 5. ANOVA test from Cd removal efficiency at main effect

며, 초기 카드뮴의 농도의 경우 초기 카드뮴의 농도가 낮으면 보다 높은 제거효율을 나타내는 것으로 회분식 실험결과와 동일한 결과가 확인되었다. 또한, 석탄회의 주입량의 경우 0.1g에서 0.3g으로 증가하였을 때의 중금속 제거량에 비하여 0.2g에서 0.3g으로 증가하였을 때는 중금속의 제거효율은 크게 증가하지 않은 결과와 동일한 결과를 나타내었다. 따라서 주효과도를 통하여 살펴본 석탄회의 중금속 흡착모델식의 주효과 인자는 pH, 카드뮴의 농도, 그리고 초기 석탄회의 주입량 순으로 효과가 작아지는 것으로 조사되었다.

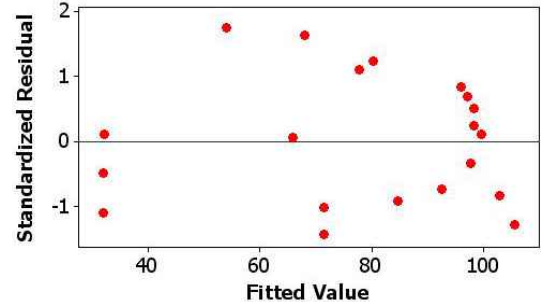
3.4 잔차분석

반응표면분석을 통해 얻어진 모형의 오차항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모형의 적합정도를 판단하였다. 회귀분석에서 잔차분석은 모형의 적합성을 도출하는데 중요한 역할을 하게 되면, 적절한 회귀모형이 가져야 할 잔차에 대한 기본 가정으로 잔차는 평균이 0이고, 분석은 일정해야 하며, 정규분포와 서로 독립적인 것으로 선정하였다. 잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과 분산, 상호독립성 그리고 독립변수와 종속변수사이의 관계가 선형관계 조건을 만족한다는 가정 하에 판단하였다.

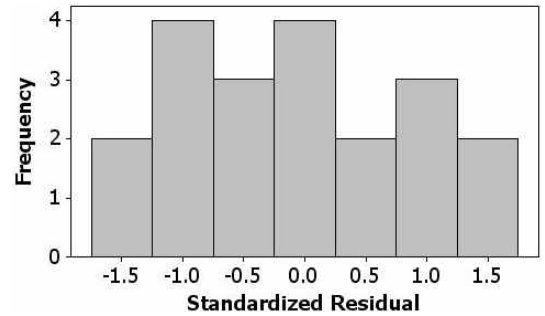
Fig. 6의 결과 정규확률도에서 모든 데이터들이 잔차 -2에서 2사이에서 직선적으로 분포됨에 따라 정규분포를 나타내었고, 잔차-적합치의 경우 잔차분포가 0을 중심으로 분포되어 있다. 또한, 히스토그램을 통해 정규분포를 보여주고 있으며, 잔차-데이터 순서의 경우 모든 관측치에서 -2에서 2사이에서 모든 데이터들이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 오차항에 대한 4가지 가정인 정규성(normality), 등분산성(equal variation), 독립성(independence), 그리고 선형성(linearity)을 모두 만족하여 모델에 문제가 없는 것으로 나타났다.



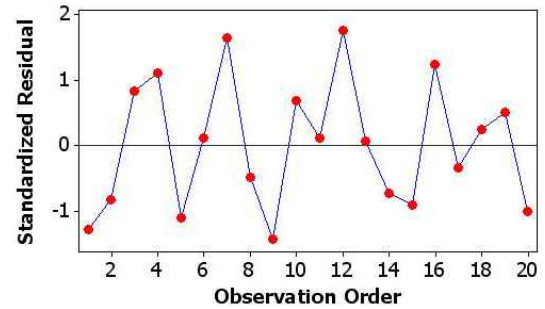
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. Residual plot of model for error values; (a) Normal probability plot of the residuals, (b) Residuals versus the fitted values, (c) Histogram of the residuals, and (d) Residuals versus the order of the data

3.5 최적반응조건 결정

Fig. 7은 최적반응조건을 결정하기 위해 추정된 반응표면 모델식을 이용하여 카드뮴의 제거율에 관한 반응표면도(3D)를 작성하였다. 추정된 반응표면 모델식과 반응표면도를 이용

하여 반응변수를 최적화하는 최적공정조건(optimal response condition)을 구할 수 있다. 이를 보다 정량화하기 위하여 만족도 함수(desirability)를 이용하여 최적반응조건을 도출하였다. 만족도 함수는 반응변수의 형태에 따라 망소특성, 망대특성, 그리고 망목특성의 만족도 함수로 구분되며, Minitab에서는 3가지 형태의 만족도 함수를 이용한 다중 반응 최적화 모듈이 삽입되어 있다. 본 연구에서는 반응변수들은 크면 클수록 좋은 경우라 가정하여 Minitab의 다중 반응 최적화 모듈의 망대특성의 만족도 함수를 사용하여 최적화 범위를 도출하였다.

Fig. 7의 반응변수별 반응표면도를 보면 실험범위 내에서 카드뮴의 초기 주입농도가 적고 pH와 CFA의 첨가량이 높

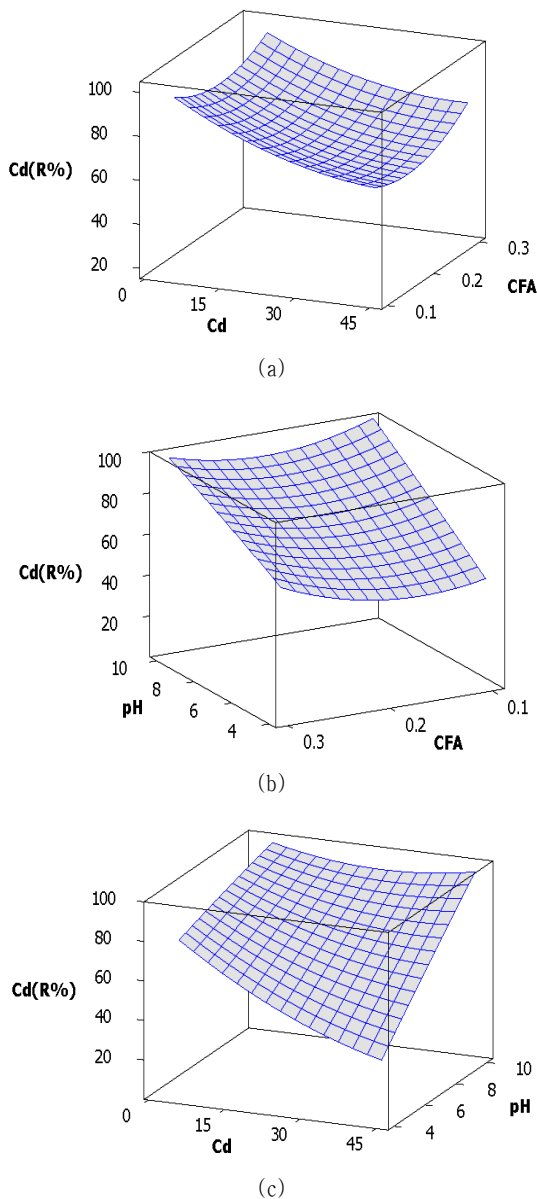


Fig. 7. Response surface plot (3D) for Cd removal efficiency; (a) Coal ash and Cd, (b) Coal ash and pH, and (c) pH and Cd

을수록 제거율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 최적반응조건을 결정하기 위해 카드뮴의 제거율에 관한 반응 표면도(3D)를 작성하였다. 반응표면도를 보면 실험범위 내에서 카드뮴의 초기 농도가 적고 pH와 석탄회의 초기 주입량은 높을수록 제거율이 높아지는 것을 나타내었다. 또한, 만족도 함수를 이용하여 반응변수에 대한 개별 만족도를 산출한 후, 목표치에 대한 최적 반응변수를 구하였다. 목표치로 카드뮴 25mg/L을 90%이상 제거하기 위한 최적조건으로는 pH 8.56과 석탄회의 주입량은 0.3g으로 분석되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 석탄회에서 카드뮴의 제거특성을 파악하기 위하여 회분식 실험을 실시하였다. 더불어 반응표면분석법을 이용한 카드뮴 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 유의인자선정 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는 것을 목적으로 실험을 수행하였다. 회분식 실험 결과, 등온 흡착모델인 Langmuir 모델을 이용하여 석탄회의 최대 제거량은 8.51mg/g 분석되었으며, 석탄회 주입량은 0.2g 이상 증가하여도 카드뮴의 제거량은 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 또한, pH 변화에 따른 제거특성은 pH 7 이하의 조건에서는 흡착에 의한 카드뮴의 제거가 주기적으로 판단되며, pH 8 이상의 조건에서는 침전에 의한 제거가 주기적으로 작용하는 것으로 분석되었다.

석탄회를 이용한 카드뮴의 제거특성을 살펴보기 위하여 통계학적 분석에 의해 도출된 모델식은 완전 2차항 보다는 선형+상호작용모델식이 더 유의한 것으로 나타났고 결정계수도 96.4%와 수정 결정계수는 93.1%로 분석되었다. 또한 반응모델의 잔차분석 결과 정규성, 등분산성, 독립성 그리고 선형성을 모두 만족하여 모델이 적합한 것으로 나타났다. 모델식의 주효과 인자는 pH, 카드뮴의 농도, 그리고 석탄회의 주입량의 순으로 효과가 작아지는 것으로 조사되었다.

참 고 문 헌

1. 구소연, 조경숙 (2006), 중금속 오염 토양의 식물상 복원에 있어 식물과 근권세균의 상호작용, *한국미생물생명공학회*, Vol. 34, No. 2, pp. 83~93.
2. 권용삼, 이기호, 박준범 (2003), 골폐각과 플라이애쉬에 대한 중금속의 흡착특성, *한국폐기물학회*, Vol. 20, No. 4, pp. 337~345.
3. 류완호, 이원목, 홍필선, 양천희, 안재영, 백일현, 이병노(2003), 석탄회를 이용한 제올라이트의 합성과 중금속 흡착 특성, *한국화학공학회*, Vol. 41, No. 5, pp. 655~660.

4. 류재춘, 김영호, 양현수, 광두원, 유성준 (2005), 다공성 석탄회 담체를 이용한 연속류식 고정 생물막 공정의 폐수 처리 특성, *한국공업화학회*, Vol. 16, No. 2, pp. 200~205.
5. 박준규, 주소영, 김광렬 (2005), 화학활성법에 의해 제조한 비산회 흡착제의 흡착특성, *한국폐기물학회*, Vol. 22, No. 2, pp. 130~137.
6. 박중범 (2008), 카드뮴에 오염된 토양에서 성장한 애기장대의 식물기관에 축적된 카드뮴 농도, *한국환경과학회지*, Vol. 17, No. 9, pp. 1015~1021.
7. 백미화, 김동수 (2006), 페타이어를 흡착제로 한 카드뮴 함유 폐수 처리 특성, *한국물환경학회*, Vol. 22, No. 3, pp. 498~503.
8. 송원용과 장순웅 (2009), UV공정을 이용한 NDMA처리 통계적 최적화 연구, *한국물환경학회*, Vol. 25, No. 1, pp. 96~101.
9. 심영숙, 이우근 (2002), 소각비산재를 이용한 흡착제 제조 및 중금속 흡착 특성, *한국폐기물학회*, Vol. 19, No. 1, pp. 115~121.
10. 양재규, 이남희, 이승목 (2008), pH를 달리하여 제조한 3가철 침착 활성탄에 의한 구리 제거특성평가, *대한환경공학회*, Vol. 30, No. 3, pp. 345~351.
11. 윤성욱, 백승환, 박진철, 이정훈, 유찬 (2007), 시멘트와 산업 부산물을 이용한 아연과 카드뮴으로 오염된 토양의 고형화 공법 적용성 검토, *농업생명과학연구*, Vol. 41, No. 3, pp. 69~78.
12. 이경미, 조영민 (2008), 화학처리된 흡착제의 이산화탄소 흡착 특성에 관한 연구, *한국공업화학회*, Vol. 19, No. 5, pp. 533~538.
13. 이규호, 최선경, 문희수, 이상훈 (1997), 영월 화력발전소에서 배출된 석탄회의 광물학적, 지화학적 특성, *자원환경지질*, Vol. 30, No. 5, pp. 443~450.
14. 주소영, 연익준, 박상찬, 조병렬, 황동진, 김광렬 (2007), 비산회를 이용한 피혁슬러지의 고형화시 무기첨가제의 영향, *한국폐기물학회*, Vol. 24, No. 3, pp. 203~210.
15. 조규성, 노열, 정덕호 (2007), 당진화력발전소의 석탄회 연안 매립과 중금속 원소의 용출에 대한 생지화학적 연구, *한국지구과학회*, Vol. 28, No. 1, pp. 112~122.
16. 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕 (2006), 실험 계획법 중 Box-Behnken(박스-벤켄)법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화, *대한환경공학회*, Vol. 28, No. 9, pp. 917~925.
17. 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕 (2007), 화학적 응집공정에서 요인배치 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구, *한국물환경학회*, Vol. 23, No. 1, pp. 111~121.
18. Annadurai, G., Ling, L.Y. and Lee, J.F. (2008), Statistical Optimization of Medium Components and Growth Conditions by Response Surface Methodology to Enhance Phenol Degradation by *Pseudomonas Putida*, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 151, pp. 171~178.
19. Hong, J.K., Jo, H.Y. and Yun, S.T. (2009), Coal Fly Ash and Synthetic Coal Fly Ash Aggregates as Reactive Media to Remove Zinc from Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, pp. 235~246.
20. Jo, M.S., Rene, E.R., Kim, S.H. and Park, H.S. (2008), An Analysis of Synergistic and Antagonistic Behavior during BTEX Removal in Batch System using Response Surface Methodology, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, pp. 1276~1284.
21. Kumar, R., Singh, R., Kumar, N., Bishnoi, K. and Bishnoi, N.R. (2009), Response Surface Methodology Approach for Optimization of Biosorption Process for Removal of Cr(VI) Ni(II) and Zn(II) Ions by Immobilized Bacterial Biomass sp. *Bacillus Brevis*, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, pp. 401~407.
22. Lodeiro, P., Cordero, B., Bariada, J.L., Herreo, R. and Sastrede Vicente, M.E. (2005), Biosorption of Cadmium by Biomass of Brown Marine Macroalgae, *Bioresource Technology*, Vol. 96, pp. 1796~1803.
23. Li, Y.H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C. and Wu, D. (2003), Adsorption of Cadmium(II) from Aqueous Solution by Surface Oxidized Carbon Nanotube, *Carbon*, Vol. 41, pp. 1057~1062.
24. Natale, F.D., Natale, M.D., Greco, R., Lancia, A., Laudante C. and Musmarra, D. (2008), Groundwater Protection from Cadmium Contamination by Permeable Reactive Barriers, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 160, pp. 428~434.
25. Papandreou, A., Stournaras, C.J. and Parias, D. (2007), Copper and Cadmium Adsorption on Pellets Made from Fired Coal Fly Ash, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, pp. 538~547.
26. Richard, F.J. (1959), A Flexible Growth Function for Empirical Use, *Journal of Experimental Botany*, Vol. 10, pp. 290~300.
27. Soco, E. and Kalemkiewicz, J. (2007), Investigations of Sequential Leaching Behaviour of Cu and Zn from Coal Fly Ash and Their Mobility in Environmental Conditions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 145, pp. 482~487.
28. Wang, C., Li, J., Sun, X., Wang, L. and Sun, X. (2009), Evaluation of Zeolites Synthesized from Fly Ash as Potential Adsorbents for Wastewater Containing Heavy Metals, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 21, pp. 127~136.
29. Xuea, Y.J., Houa, H.B. and Zhua, S.J. (2009), Competitive Adsorption of Copper(II), Cadmium(II), Lead(II) and Zinc(II) onto Basic Oxygen Furnace Slag, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, pp. 391~401.

(접수일: 2009. 6. 30 심사일: 2009. 8. 4 심사완료일: 2009. 11. 16)