

《原著》

## 회분식 실험을 통한 제지슬러지의 카드뮴 및 비소 흡착능 평가

백종찬<sup>1</sup> · 여슬기<sup>1</sup> · 박준범<sup>1\*</sup> · 백종환<sup>2</sup> · 송영우<sup>2</sup> · Igarashi, T.<sup>3</sup> · Tabelin, C.B.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 건설환경공학부

<sup>2</sup>한남대학교 건설환경공학부

<sup>3</sup>일본 홋카이도대학교 공과대학

### Assessment of the Adsorption Capacity of Cadmium and Arsenic onto Paper Mill Sludge Using Batch Experiment

Jongchan Baek<sup>1</sup> · Seulki Yeo<sup>1</sup> · Junbom Park<sup>1\*</sup> · Jonghwan Back<sup>2</sup> · Youngwoo Song<sup>2</sup>  
Igarashi, T.<sup>3</sup> · Tabelin, C.B.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Korea

<sup>2</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Hannam University, Korea

<sup>3</sup>Department of Sustainable Resources Engineering Faculty of Engineering, Hokkaido University, Japan

#### ABSTRACT

The purpose of this study is to promote utilization of paper mill sludge as an adsorbent for stabilizing heavy metals in contaminated water by measuring the adsorption capacity of paper mill sludge for cadmium and arsenic. To measure adsorption capacity of paper mill sludge, sorption isotherm experiments were analyzed by Langmuir and Freundlich isotherm models. Also, two methods of chemical modifications were applied to improve the adsorption capacities of paper-mill-sludge: the first method used sodium hydroxide (NaOH), called PMS-1, and the second method used the NaOH and tartaric acid (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) together, called PMS-2. For Cd adsorption, PMS-1 presented the increase of reactivity while PMS-2 presented the decline of reactivity compared to that of untreated paper-mill-sludge. In case of As adsorption, both PMS-1 and PMS-2 showed the decrease of adsorption capacities. This is because zeta-potential of paper mill sludge was changed to more negative values during chemical modification process due to the hydroxyl group in NaOH and the carboxyl group in C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, respectively. Therefore, we may conclude that the chemical treatment process increases adsorption capacity of paper mill sludge for cation heavy metals such as Cd but not for As.

**Key words :** Paper mill sludge, Heavy metal adsorption, Zeta-potential variation, Chemical modification

#### 1. 서 론

국내 종이류 생산량은 약 1055만톤을 기록하며 세계 8위의 생산국으로서 그 입지를 다지는 반면 이 과정에서 매년 30만톤 가량의 산업폐기물인 제지슬러지가 발생한다 (Lim et al., 2011). 산업폐기물인 제지슬러지는 주로 매립에 의해 처리되고 있으며, 현재 이러한 제지슬러지의 처리비용 절감과 처리공정 개선을 위한 많은 연구가 진행 중이다. 국내의 제지슬러지 재활용에 관한 연구에는 대표적으로 퇴비로서의 이용(Song et al., 2010), 시멘트의 강

도 개선을 위한 혼화재로서의 사용(Ju et al., 2003) 등이 있다.

이외에, 국외의 연구사례로 제지슬러지와 중금속의 반응성을 연구한 Calace et al.(2002)은 제지슬러지가 지하수 내의 중금속 흡착에 효과가 있으며, 이는 pH와 고액비에 영향을 받는다고 보고하였다. Battaglia et al.(2003)은 토양에 제지슬러지를 혼합한 경우, 보통 토양보다 Cd과 Pb 등의 중금속 흡착능이 증가한다고 보고하였다.

이러한 국외의 연구사례에 기초하여, 본 연구에서는 산업폐기물인 제지슬러지를 재활용하는 방안 중의 하나로, 중

\*Corresponding author : junbark@snu.ac.kr

Received : 2013. 12. 16 Reviewed : 2014. 2. 7 Accepted : 2014. 2. 7

Discussion until : 2014. 4. 30 까지

**Table 1.** Chemical composition of paper mill sludge

Element	O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SrO	ZrO <sub>2</sub>	MnO	CuO
Concentration (%)	82.6	9.73	3.36	2.17	0.85	0.75	0.32	0.11	0.05	0.02	0.01	0.01	0.004	0.003

금속 등으로 오염된 지하수를 정화시키는 PRB(Permeable Reactive Barriers) 공법의 흡착제로서의 사용 가능성을 평가한다. 우선, 국내에서 생산되는 제지슬러지가 토양오염을 유발하는 폐기물인지 여부를 판단하기 위해 전함량분석을 수행하였으며, 중금속으로 오염된 지하수 정화를 위한 흡착제로 사용 시, 지하수내의 이차오염 발생 여부를 파악하기 위해 용출실험을 추가로 진행하였다. 제지슬러지와 중금속의 반응성을 평가하기 위하여 회분식 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Langmuir 또는 Freundlich 모델식을 이용하여 분석하였다. 제지슬러지의 흡착 특성을 파악하기 위해, 양이온 및 음이온 중금속으로 각각 Cd와 As(V)를 선정하였다.

또한 이와 더불어, 제지슬러지를 화학적으로 개질하여 개질된 제지슬러지의 Cd와 As(V)의 흡착능 증감을 평가하고자 하였다. 흡착제를 화학적으로 개질하여 흡착능 증감을 연구한 사례로, Lee et al.(2009), Memona et al.(2007), Sciban et al.(2006), Wong et al.(2003) 등은 톱밥이나 왕겨 등의 흡착제에 NaOH(수산화나트륨)이나, 또는 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(타르타르산)를 가하여 개질하면, 흡착제 표면의 불순물이 제거되고 새로운 반응기가 생성되어 중금속 흡착능력이 향상 된다고 보고하였다. 제지슬러지 또한 나무를 이용한 제지공정에서 나오는 부산물인 만큼, 톱밥 등에 적용하여 효과가 입증된 화학적 개질을 이용하여 그 결과를 살펴보았다.

제지슬러지 개질 전·후의 Cd 및 As(V)의 흡착 메커니즘의 변화는 흡착제의 Zeta-potential 변위를 측정하여 설명하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 연구에서는 Cd와 As(V)를 오염물질로 선정하고 제지슬러지를 흡착제로 선정하여 흡착 특성을 평가하였다. 제지슬러지는 충북 청원군에 위치한 S제지공장에서부터 수집하였다. 그리고 투수성 반응벽체의 충전제로 활용 시 필요한 투수성을 확보하기 위해 제지슬러지를 건조시킨 후 파쇄하여, 굵은 모래크기의 입도(Sieve #8 ~ #20)로 체분리하여 사용하였다. X선 형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer, XRF-1700, Shimadzu)를 이용한 성분 분석

**Table 2.** Basic properties of paper mill sludge

Contents	Value	Unit
pH	8.01	-
CEC (Cation exchange capacity)	17.86	cmol/kg
Salinity	0.29	%
Organic content	9.07	%
Total Nitroten (T-N)	0.747	%

결과를 Table 1에, 사용된 제지슬러지의 물리·화학적 특성을 Table 2에 나타내었다.

화학적 성분 중 CaO, MgO, K<sub>2</sub>O의 함량이 높을수록 pH가 높아진다고 보고되어 있다(Weng and Huang., 1994). 제지슬러지가 pH 8의 약 알칼리성을 띠는 이유는 제지슬러지의 구성 성분 중 CaO, MgO, K<sub>2</sub>O의 함유량이 11% 가량 차지하고 있기 때문으로 판단된다. 일반적으로 pH가 증가하면 수소이온과의 경쟁 효과가 줄어들고 반응물질의 표면에 음전하를 띠는 공간이 증가하게 되는데, 이로 인해 침전의 효과로 카드뮴의 제거효율이 증가한다고 보고되어 있다(Kim et al., 2011). 제지슬러지의 Cation exchange capacity(CEC)은 17.86 cmol/kg으로, 이는 Kim et al.(2011)에 의해 보고된, 중금속과의 반응성이 우수한 흡착제로 여겨지는 제강슬래그의 CEC값(13.3 cmol/kg)보다 더 커, 중금속 흡착 가능성이 높을 것으로 판단된다.

#### 2.1.1. 전함량분석

실험에서 사용된 제지슬러지가 토양오염을 유발하는 폐기물인지 여부를 판단하기 위해 토양오염공정시험법(환경부고시 제 2012-119호)에 따라 전함량 분석을 수행하였고 중금속 분석은 유도결합 플라즈마 발광광도기(ICP-730 ES, Varian)를 사용하였다.

Table 3의 전함량 분석 결과, 제지슬러지 내의 총 중금속함량이 토양오염 우려 기준치(토양환경보존법 시행규칙, 2011)를 초과하는 오염물질이 없었고, 이를 통해 실험에서 사용된 제지슬러지는 토양오염을 유발하는 폐기물이 아닌 것으로 판단되었다.

### 2.2. 실험 방법

#### 2.2.1. 제지슬러지의 화학적 개질

제지슬러지의 중금속 흡착능력을 더 향상시키기 위해

**Table 3.** Total concentration of heavy metals extracted from paper mill sludge

Compound	Concentration (mg/kg)	Worrisome level of soil contamination (mg/kg)
Cd	0.46	4
Cu	31.66	150
Pb	14.34	200
As	7.08	25
Zn	41.76	300
Ni	5.86	100
Hg	ND	4
Cr <sup>6+</sup>	ND	5

\*ND: Not Detect

화학적 개질 과정을 거쳤다. 본 연구에서는 다음 두 가지 방법으로 제지슬러지를 개질 하였다.

첫 번째 방법은 NaOH를 이용한 화학적 개질 방법이다. 1 M NaOH 용액을 이용하여 고액 비율을 1 : 10으로 조절하고 상온에서 2시간 동안 반응시킨 후 중화될 때까지 DI water(Deionize water)를 이용하여 반복 세척하였다. 개질한 시료는 건조기에서 60°C로 24시간 건조시켰다.

두 번째 방법은 NaOH와 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>을 이용한 방법이다. 0.1 M NaOH 용액을 이용하여 고액 비율을 1 : 20으로 조절하고 2시간 동안 반응시킨 후 DI water로 반복 세척하였다. 이 후 건조시킨 시료를 1.2 M C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> 용액으로 고액 비율 1 : 7로 2시간 동안 추가적으로 반응시킨 후 세척과 건조과정을 거쳤다.

본 연구에서는, NaOH를 이용하여 개질 한 제지슬러지 시료를 PMS-1, NaOH와 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>를 이용하여 개질 한 제지슬러지 시료를 PMS-2라 칭한다.

### 2.2.2. 제지슬러지의 용출실험

Table 3의 전함량 분석결과, 제지슬러지 내에 존재하는 총 중금속 함량은 기준치에 미달하지만, 그 중 몇몇 중금속(Cd, Cu, Pb, As, Zn)이 적게는 0.46 mg/L에서 많게는 40 mg/L 이상 검출되었다. 제지슬러지를 중금속으로 오염된 지하수 정화를 위한 흡착제로 사용 시, 전함량 분석에서 검출되었던 Cd, Cu, Pb, As, Zn 등의 유해 중금속들이 용출되어, 지하수내의 이차오염을 발생시킬지 여부를 확인하기 위해 용출 실험을 진행하였다. pH가 조절된 DI water 90 mL에 제지슬러지 2g을 넣고 수평 교반기로 120 rpm의 속도로 24시간 동안 반응 시켰다. 반응이 끝난 후, 상등액을 추출하여 pH를 측정 하였다. 반응 후의 pH가 2-11 사이인 상등액을 취하여 여과지(45 µm

Millipore sterile filters)를 통과시킨 후 Cd, Cu, Pb, As, Zn의 농도를 분석 하였다. 각 중금속 농도는 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-AES, Shimadzu, Japan)를 이용해 측정 하였다.

### 2.2.3. 제지슬러지의 Zeta-potential 측정 실험

제지슬러지 개질 전-후의 중금속 흡착 메커니즘의 변화를 규명하기 위해 흡착제의 zeta-potential 변위를 측정 하였다. Zeta-potential은 입자간의 정전기적 인력 및 반발력을 유발할 수 있는 입자의 표면에너지를 일컫는다. 입자의 표면에너지에 따라 양이온 중금속인 Cd과 음이온 중금속인 As의 흡착 메커니즘이 변화하게 된다(Tabelin et al., 2013). Zeta-potential 변위 측정 실험은 50 µm 이하의 크기로 파쇄한 제지슬러지 0.01 g과 DI water 10 mL를 지정된 용기에 넣고, 0.1 M HCl 또는 NaOH 용액으로 용기 내 pH를 조절하였다. Zeta-potential 변위는 Nano-ZS60(Malvern Instruments, UK)를 이용해 측정 하였다.

### 2.2.4. 등온흡착 실험

개질 전-후의 제지슬러지에 대한 Cd과 As(V)의 흡착 특성을 파악하기 위해 등온흡착 실험을 수행하였다. 수행된 모든 등온흡착 실험들은 제지슬러지 1 g과 100 mL의 Cd 또는 As(V) 용액을 플라스틱 플라스크에 담아 반응 시켰다.

Cd 흡착 실험의 경우, Cd의 초기농도를 60~1800 mg/L 범위에서 6개 이상의 농도를 정하여 제조하였고, 수평 교반기로 120 rpm의 속도로 24시간 동안 반응 시켰다. 반응이 끝난 후, 상등액을 추출하여 반응 후의 pH를 측정 하였으며, 여과지(45 µm Millipore sterile filters)를 통과시킨 후 Cd의 농도를 분석 하였다. 실험 결과는 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착 모델을 이용해 분석하였다.

As(V) 흡착 실험의 경우, 초기농도가 10, 20, 40, 80, 160 mg/L인 용액을 제조하여 Cd 흡착 실험과 동일한 실험 과정을 거쳤다.

실험에서 사용한Cd 용액과 As(V) 용액은 각각 Cadmium chloride(CdCl<sub>2</sub> · 2.5H<sub>2</sub>O)와 Sodium Arsenate(Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O)를 일정량 취하여 DI water에 용해시켜 목표 농도로 제작하였다. 그리고 산성의 오염 지하수를 모사하기 위해 0.1 M 농도의 HCl(염산)을 이용하여 모든 Cd과 As(V) 용액의 pH를 4로 조절하였다. 각 중금속 농도는 ICP-AES를 이용해 측정 하였다.

2.3. 흡착 모델

제지슬러지에 대한 Cd와 As(V)의 등온흡착 실험결과는 Langmuir 및 Freundlich 모델로 분석하였다. 흡착물질과 흡착제 표면의 단층 흡착을 가정한 Langmuir 모델은 영양염류나 중금속류와 같은 전해질이 대수층 내에서 거동할 때나 넓은 범위의 농도를 가진 중성의 유기화합물질의 흡착 분석에 적합하다고 알려져 있으며, 식 (1)과 같이 표현된다.

$$C_s = \frac{\alpha\beta C_e}{1 + \alpha C_e} \tag{1}$$

여기서  $\alpha$ (L/mg)는 결합에너지와 관련된 흡착계수이고,  $\beta$ (mg/g)는 최대 흡착량을 의미한다. Langmuir 모델과는 반대로 표면 다층 흡착을 가정한 Freundlich 모델은 황화합물, Cu, Zn, 유기인계 화합물질 등의 흡착 분석에 적합하다고 알려져 있으며, 식 (2)와 같이 표현된다.

$$C_s = K_f C_e^N \tag{2}$$

$C_e$ (mg/L)는 평형상태일 때의 용액 내 오염물질의 농도이고,  $C_s$ (mg/g)은 흡착제에 흡착된 용질의 질량이며  $K_f$ 와  $N$ 은 Freundlich 모델의 무차원 상수들이다(Han, 1998).

3. 결과 및 고찰

3.1. 제지슬러지의 용출실험

등온흡착 실험 중에 제지슬러지 내의 유해 중금속이 용

출되는지 여부를 확인하기 위해 용출 실험을 진행하였다. 반응 후의 최종 pH가 2-11 사이인 상등액을 취하여 농도 분석을 하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

용출실험 결과, 각각 반응 후 용액의 알칼리 조건과 산성 조건에서 Cu와 Zn이 소량 검출 되었으나 지하수 수질환경기준치(환경정책기본법, 2009)보다 낮은 농도를 보였다(Cu < 1 mg/L, Zn < 3 mg/L). As 역시 기준치 보다 낮은(< 50 µg/L) 농도를 보였고, Cd와 Pb의 경우 검출되지 않았다(< 0.01 mg/L). 즉, 제지슬러지를 중금속으로 오염된 지하수를 정화시키는 흡착제로 사용 시, 지하수내의 이차 오염 발생 가능성은 낮은 것으로 판단 된다.

3.2. 제지슬러지의 Zeta-potential 측정 실험

제지슬러지 개질 전-후의 중금속 흡착 메커니즘의 변화를 규명하기 위해 측정한 zeta-potential 변위를 Fig. 2에 나타내었다.

제지슬러지는 산성조건(pH < 5.4)에서 양(+)의 zeta-potential 변위를 띠며, 그 범위는 0에서 +13 mV이다. 이처럼 흡착제가 양(+)의 zeta-potential 변위를 갖는 경우, 입자의 표면이 양(+) 전하를 띠는 것을 뜻하며 이 경우, 음이온 중금속인 As의 흡착이 유리하다. pH가 점점 증가할수록, 제지슬러지의 zeta-potential 변위는 점차 감소하며, pH 5.4 이상에서는 음(-)의 변위를 띤다. 개질 전 제지슬러지의 최소 zeta-potential 변위는 -18 mV이다. 흡착제가 음(-)의 Zeta-potential 변위를 갖는 경우, 입자의 표면이 음(-) 전하를 띠는 것을 뜻하며, 양이온 중금속(Cd,

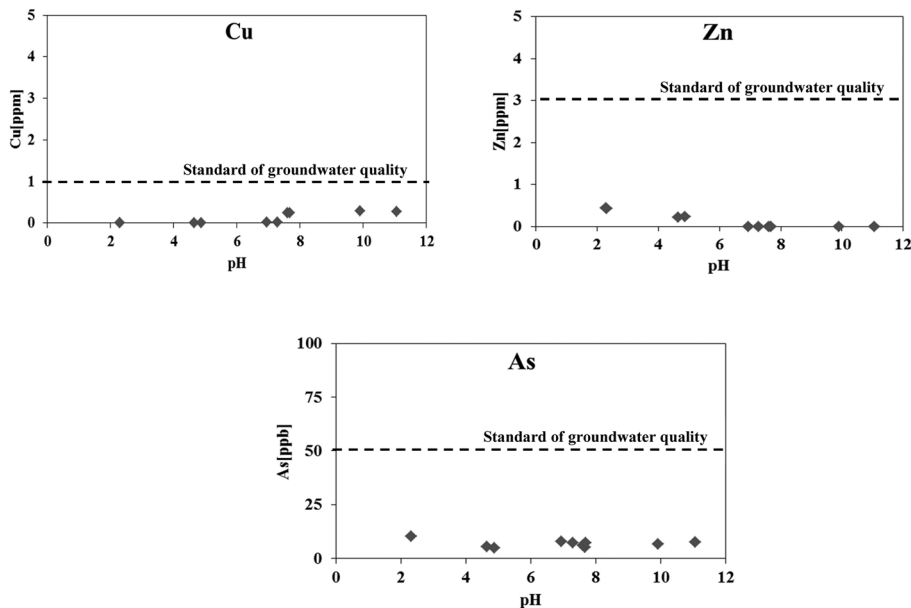


Fig. 1. Leaching result of paper mill sludge from solutions with final pH 2 to 11.

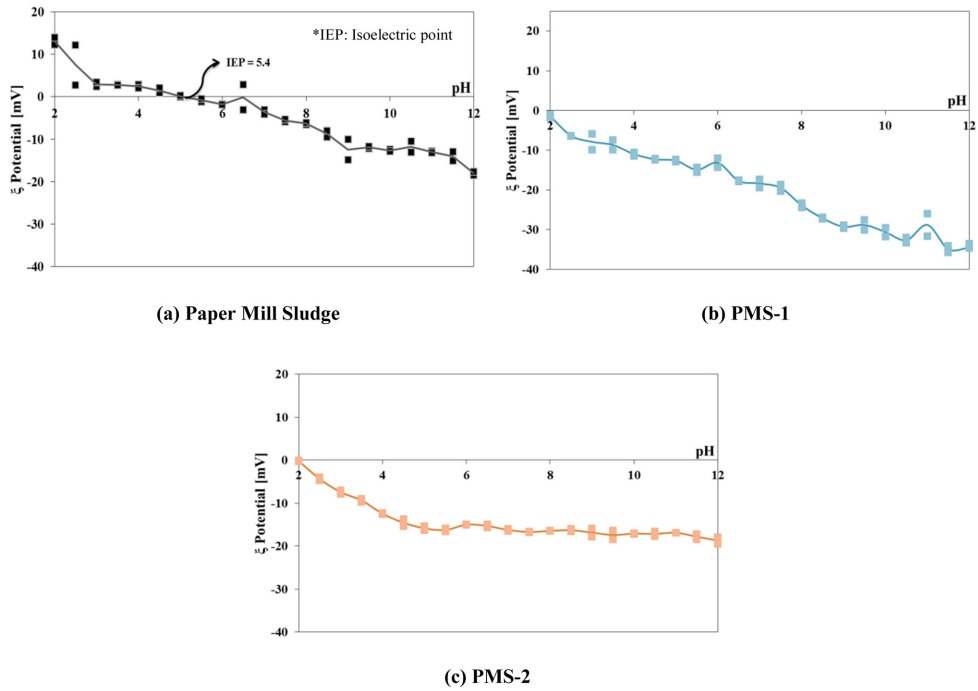


Fig. 2. Zeta-Potential variations of the paper mill sludge from pH 2 to 12; (a) Paper mill sludge, (b) PMS-1, (c) PMS-2.

Cu, Pb, Zn.. etc)의 흡착에 유리하다(Bismarck et al., 2000).

NaOH를 이용하여 개질 한 제지슬러지(PMS-1)의 경우, pH 전 범위(pH 2-12)에서 음(-)의 zeta-potential값을 가지며, 최소 zeta-potential 변위는 -35 mV로, 개질 전보다 약 2배 가량 감소 하였다. 이는 개질 시, NaOH내의 하이드록시기(OH<sup>-</sup>)에 의해 zeta-potential이 개질 전보다 더 음전하를 띠게 되기 때문으로 보인다(Park et al., 2007). 이러한 표면전하의 변화로 인해, NaOH를 이용하여 제지슬러지를 개질 한 경우(PMS-1), 전 범위의 pH에서 양이온 중금속의 흡착에 유리한 결과를 얻을 수 있다. 반대로 이러한 표면에너지 변화가 음이온 중금속인 비소의 흡착에는 불리한 영향을 끼칠 것으로 예상 된다.

NaOH와 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>를 이용하여 개질 한 제지슬러지(PMS-2)의 경우 역시 PMS-1과 마찬가지로 pH 전 범위에서 음(-)의 zeta-potential 변위를 가지며, 최소 zeta-potential 변위는 -18 mV이다. 이는, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>의 카르복시기(COOH<sup>-</sup>)에 의한 영향으로, 카르복시기는 주로 pH 2에서 6 사이에서 탈 양자화를 일으켜, zeta-potential 변위를 감소시킨다고 보고되어 있다(Harry et al., 2006). 단, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>의 경우 약산이기 때문에 카르복시기에 의한 영향이 적어 알칼리상태(pH 7-12)에서의 zeta-potential 변위의 변화는 크지 않아 최소 zeta-potential 변위는 개질 전과 유사한 값

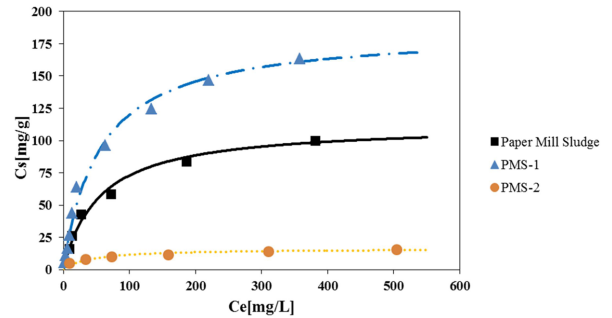


Fig. 3. Sorption isotherm for Cd on untreated & treated paper mill sludge.

을 갖는다. 이렇듯 PMS-2의 경우, zeta-potential 변화량이 크지 않아 표면전하 변화로 인한 중금속 흡착능 증대를 기대하기 어려우며, 오히려 PMS-1과 마찬가지로 비소의 흡착에 불리한 영향을 끼칠 것으로 예상 된다.

### 3.3. 등온흡착 실험

#### 3.3.1. Cd의 초기 농도 변화에 따른 등온흡착 실험

Cd의 초기농도를 달리한 등온흡착 실험 결과를 Fig. 3와 Table 4에 나타내었다. 등온흡착 실험은 Cd 오염수의 초기 pH를 매립지 유출수 등 산성의 오염 지하수를 모사하기 위해 pH 4 조건으로 조절하여 수행하였다.

용액의 평형 농도(C<sub>e</sub>)와 평형 흡착량(C<sub>s</sub>)의 관계가 비선형적임을 고려하여 Langmuir과 Freundlich 등온흡착 모델

**Table 4.** Constants of langmuir and freundlich sorption isotherm for Cd

	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$\beta$	$\alpha$	$R^2$	n	Kf	$R^2$
Paper mill sludge	112.52	0.018	0.996	0.516	6.262	0.939
PMS-1 (NaOH)	185.52	0.018	0.995	1.044	2.786	0.93
PMS-2 (NaOH&C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	16.29	0.024	0.994	0.303	2.551	0.99

식을 적용하고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서, Langmuir 등온흡착 모델의 상관계수( $R^2$ ) 값이 Freundlich 등온흡착 모델의 상관계수 값보다 더 크므로 제지슬러지의 Cd 등온흡착은 표면단층흡착을 가정한 Langmuir 모델에 더 잘 맞았고, Langmuir 등온흡착 모델로 계산된 개질 전 제지슬러지의 Cd 최대 흡착량( $\beta$ )은 112.523 mg/g이다. 이는 Kim et al.(2011)에 의해 보고된, Cd 흡착에 효과적으로 알려져 있는 흡착제 중 하나인 제강슬래그( $\beta$ : 29.2 mg/g) 보다 더 우수한 흡착능을 보인다는 것을 알 수 있다.

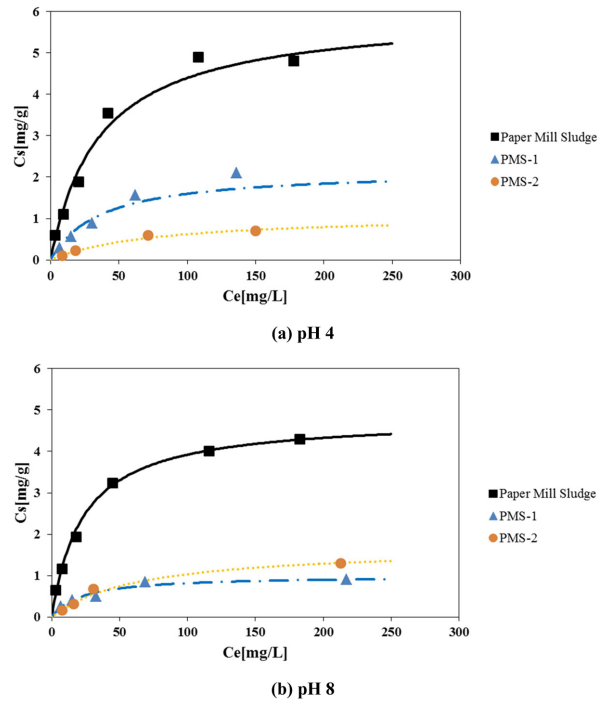
NaOH를 이용하여 제지슬러지를 개질 한 경우(PMS-1), Langmuir 등온흡착 모델로 계산된 Cd 최대 흡착량( $\beta$ )은 185.52 mg/g으로, 최대흡착량이 개질 전 보다 약 65% 증가하였다. 이는, NaOH 개질 시, 제지슬러지의 zeta-potential 전하를 음(-) 전하로 대전시켜, 양이온 중금속인 Cd의 흡착에 유리한 조건을 만들어 주었기 때문인 것으로 판단 된다. 이와는 반대로 NaOH와 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>를 이용하여 개질 한 경우(PMS-2), Cd 최대 흡착량( $\beta$ )은 16.293 mg/g으로, 개질 전 보다 현저히 감소 되었다. 이는, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>의 산성성분이 Cd 흡착에 불리한 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

제지슬러지와 Cd용액의 반응 후 pH는 개질 전 제지슬러지의 경우 pH 7.5-7.9, PMS-1의 경우 pH 7.6-8, PMS-2의 경우 pH 6.9-7.2로, pH 4의 산성상태의 Cd 용액이 제지슬러지로 인해 중화 되었음을 알 수 있다.

3.3.2. As(V)의 초기 농도 변화에 따른 등온흡착 실험

As(V)의 초기농도를 달리한 등온흡착 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 등온흡착 실험은 As(V) 오염수의 초기 pH를 각각 pH 4 조건과 pH 8 조건으로 조절하여 수행하였다.

Table 5에서 보듯이, As(V) 흡착 또한 Freundlich 등온흡착 모델보다 Langmuir 등온흡착 모델에 더 잘 맞았고, Langmuir 등온흡착 모델로 계산된 개질 전 제지슬러지의 As(V) 최대 흡착량( $\beta$ )은 pH 4 조건에서 5.98 mg/g, pH 8 조건에서 4.82 mg/g으로, 중성이나 염기성 상태보다는



**Fig. 4.** Sorption isotherm for As[V] on untreated & treated paper mill sludge; (a) pH = 4, (b) pH = 8.

산성상태에서 As(V)의 흡착이 더 유리함을 알 수 있다. 이는 Fig. 2의 zeta-potential 결과와 부합 한다.

NaOH를 이용하여 제지슬러지를 개질 한 경우(PMS-1), As(V)의 최대 흡착량( $\beta$ )은 pH 4 조건에서 2.18 mg/g, pH 8 조건에서 1 mg/g으로, 개질 전 보다 감소 하였다. 이는, NaOH를 이용한 개질 과정에서 제지슬러지의 zeta-potential 전하가 음(-) 전하로 대전되어, 음이온 중금속인 As(V)의 흡착에 불리한 영향을 끼친 것으로 판단 된다.

NaOH와 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>를 이용하여 개질 한 경우(PMS-2)의 As(V) 최대 흡착량( $\beta$ ) 또한, pH 4, pH 8 조건에서 각각 1.1 mg/g, 1.71 mg/g으로, 개질 전 보다 감소 하였다.

제지슬러지와 As(V) 용액(pH=4)의 반응 후 pH는 개질 전 제지슬러지의 경우 pH 7.6-7.8, PMS-1의 경우 pH 8.1-8.4, PMS-2의 경우 pH 6.7-7.2로, pH 4의 산성상태의 As(V) 용액이 제지슬러지로 인해 중화 되었다. pH 8 조건의 As(V) 용액의 경우 반응 후 pH는 개질 전

**Table 5.** Constants of Langmuir and Freundlich Sorption Isotherm for As[V]; (a) pH = 4, (b) pH = 8

(a) pH 4						
	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$\beta$	$\alpha$	$R^2$	n	Kf	$R^2$
Paper mill sludge	5.98	0.028	0.983	0.644	0.268	0.958
PMS-1 (NaOH)	2.18	0.027	0.989	0.669	0.088	0.919
PMS-2 (NaOH&C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	1.10	0.013	0.955	0.709	0.024	0.956

(b) pH 8						
	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$\beta$	$\alpha$	$R^2$	n	Kf	$R^2$
Paper mill sludge	4.82	0.043	0.999	0.51	0.408	0.965
PMS-1 (NaOH)	1.00	0.044	0.994	0.42	0.122	0.926
PMS-2 (NaOH&C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	1.71	0.015	0.985	0.608	0.058	0.919

제지슬러지의 경우 pH 7.6-7.8, PMS-1의 경우 pH 8.5-8.7, PMS-2의 경우 pH 7.4-7.6이었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 산업폐기물인 제지슬러지를 이용하여 지하수내에 존재하는 Cd와 As(V)를 제거하고자, 제지슬러지에 대한 카드뮴과 비소의 흡착특성을 평가하였다. 기본적인 물리화학적 특성과 이차오염 가능 여부를 살펴보았으며, 제지슬러지에 대한 Cd와 As(V)의 흡착특성을 등온 흡착 실험을 통해 평가하였다. 또한, 제지슬러지의 중금속 흡착능을 더 향상시키기 위한 방법으로, NaOH 및 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>을 이용하여 제지슬러지를 개질 하였고, 중금속 흡착 결과를 개질 전과 비교하였다. 개질 전-후의 흡착 메커니즘의 변화는 Zeta-potential 변위를 측정하여 설명하였다. 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 토양오염공정시험법에 따른 제지슬러지의 전함량분석 결과, 제지슬러지내의 중금속 농도가 토양오염우려 기준치 보다 낮은 농도를 보였다. 추가로, 전함량 분석에서 검출되었던 Cd, Cu, Pb, As, Zn 등의 중금속들이 회분식 실험 도중에 용출되는지 여부를 확인하기 위해 용출실험을 수행한 결과, 모두 지하수 수질기준치 미만으로 검출되었다. 즉, 제지슬러지를 지하수내의 중금속 정화를 위한 PRB의 흡착제로 사용 시, 지하수의 이차 오염 가능성은 낮은 것으로 판단 된다.

(2) Cd의 등온흡착 실험 결과, Langmuir 모델이 Freundlich 모델보다 더 잘 맞아, 제지슬러지 표면에 Cd가 단일층으로 흡착됨을 알 수 있으며, 개질 전 제지슬러지의 최대 흡착량은 112.52 mg/g이다. 이는, Kim et al.

(2011)에 의해 보고된 Cd 흡착에 효과적인 제강슬래그의 최대 흡착량(29.2 mg/g)보다 높아, 제지슬러지는 중금속 흡착제로서의 재활용 가능성이 높은 것으로 판단된다. 또한, PMS-1의 최대 흡착량은 185.52 mg/g으로, 개질 전 보다 약 65% 증가하였다. 이는, NaOH를 이용한 개질 시, 제지슬러지의 zeta-potential을 음(-) 전하로 대전시켜, 정전기적인 영향으로 양이온 중금속인 Cd의 흡착에 유리한 조건을 만들어 주었기 때문이다. 반대로 PMS-2의 Cd 최대 흡착량( $\beta$ )은 16.29 mg/g으로, 개질 전 보다 감소되었다. 이는, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>의 산성성분이 Cd의 흡착에 불리한 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

(3) As(V)의 등온흡착 실험 결과 또한, Langmuir 모델을 적용하는 것이 Freundlich 모델보다 더 합리적이었으며, 개질 전 제지슬러지의 As(V) 최대 흡착량( $\beta$ )은 pH 4 조건에서 5.98 mg/g, pH 8 조건에서 4.82 mg/g으로, 중성이나 염기성 상태보다는 산성상태에서 As(V)의 흡착이 더 유리함을 알 수 있다. 이는 제지슬러지의 zeta-potential 측정 결과와 부합하며, 2가지 제지슬러지를 개질 방법 모두(PMS-1, PMS-2) 최대 흡착량( $\beta$ )이 감소하였다. 이는, NaOH 및 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>을 이용한 개질 과정에서 제지슬러지의 zeta-potential 전하가 음(-) 전하로 대전되어, 정전기적인 영향으로 음이온 중금속인 As(V)의 흡착에 불리한 영향을 끼쳤기 때문이다.

(4) Cd 및 As(V)의 등온흡착 실험 결과, Cd 등과 같은 양이온 중금속으로 오염된 지하수가 흐르는 지역의 경우, 제지슬러지를 NaOH로 개질하여 사용하는 것(PMS-1)이 효과적이며, 반대로 As로 오염된 지역의 경우 개질하지 않는 것이 오히려 효과적이다. 이처럼, NaOH를 이용한 화학적개질을 제지슬러지에 적용 할 경우, 대상지역의

오염물질 종류에 따라서 효과가 다소 제한적임을 알 수 있다.

(5) 등온흡착 실험 시, PMS-2를 제외한 나머지 제지슬러지와 PMS-1은 산성(pH 4) 조건의 중금속 용액을 pH 7-8 상태로 중화 시켰으며, 이는 제지슬러지에 포함되어 있는 CaO, MgO, K<sub>2</sub>O 성분에 의한 것으로 판단 된다. 즉, 산성광산배수(AMD) 등 중금속으로 오염된 산성의 오염지하수가 흐르는 지역에 제지슬러지나 PMS-1을 흡착제로 한 PRB를 설치할 경우, 중금속 제거 효과뿐만 아니라, 산성배수의 중화 효과 또한 기대할 수 있다.

## 사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업(The GAIA Project, (2012000550002)) 복합오염녹색연구단 과제”로 지원받았습니다.

## 참 고 문 헌

- Battaglia, A., Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M., and Pietrolletti, M., 2003, Paper mill sludge-Soil mixture: Kinetic and thermodynamic tests of cadmium and lead sorption capability, *Microchem. J.*, **75**, 97-102.
- Bismarck, A., Springer, J., Mohanty, A.K., Hinrichsen, G., and Khan, M.A., 2000, Characterization of several modified jute fibers using zeta-potential measurements, *Colloid Polym. Sci.*, **278**(3), 229-235.
- Calace, N., Di Muro, A., Nardi, E., Petronio, B.M., and Pietrolletti, M., 2002, Adsorption isotherms for describing heavy-metal retention in paper mill sludges, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(22), 5491-5497.
- Framework Act on Environmental Policy, 2009, Standard of groundwater quality, No. 10.
- Han, J.S., 1998, groundwater environment and contamination, *pakyoungsa*, 609-612.
- Harry, I.D., Saha, B., and Cumming, I.W., 2006, Effect of electrochemical oxidation of activated carbon fiber on competitive and noncompetitive sorption of trace toxic metal ions from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, **304**(1), 9-20.
- Ju, S.Y., Yeon, I.J., Lee, M.H., Park, J.K., and Kim, K.Y., 2003, A study on the reusability of incinerated paper mill sludge ash as cement additive, *Korean J. Sanitation*, **18**(2), 34-41.
- Kim, E.H., Lee, 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, *J. of Korean Geotech. Soc.*, **27**(4), 43-50.
- Lee, H.Y., Jeon, C., Lim, K.J., Hong, K.C., Lim, J.E., Choi, B.S., Kim, N.W., Yang, J.E., and Ok, Y.S., 2009, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto chemically modified rice husk and sawdust from aqueous solutions, *Korean J. Environ. Agric.*, **28**(2), 158-164.
- Song, D.B., Bae, E.J., Kim, C.H., and Huh, M.R., 2010, Analysis of Plant Growth Effects Using Seedling Pots Made from Paper Mill Sludges, *Korean J. Environ. Agric.*, **42**(2), 12-19.
- Lim, M.H., Lee, J.K., Nam, S.Y., and Ahn, J.H., 2011, Sustainable treatment process of paper making industry for paper sludge recycling technology, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **14**(2), 7-14.
- Memona, S.Q., Memon, N., Shah, S.W., Khuhawar, M.Y., and Bhangar, M.I., 2007, Sawdust - A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions, *J. Hazard. Mater.*, **139**, 116-121.
- Ministry of environment, 2011, Worrysome level of soil contamination, Soil environment conservation act enforcement rule, Notification no. 509 of the Ministry of environment.
- Ministry of environment, 2012, Standard analytical methods for contamination in soils, Notification no. 2012-119 of the Ministry of environment
- Park, K.H., Lee, C.H., Ryu, S.K., and Yang, X., 2007, Zeta-potentials of oxygen and nitrogen enriched activated carbons for removal of copper ion, *Carbon Letters*, **8**(4), 321-325.
- Sciban, M., Klasnja, M., and Skrbi, B., 2006, Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, *J. Hazard. Mater.*, **136**, 266-271.
- Tabelin, C.B., Igarashi, T., Yoneda, T., and Tamamura, S., 2013, Utilization of natural and artificial adsorbents in the mitigation of arsenic leached from hydrothermally altered rock, *Eng. Geol.*, **156**, 58-67.
- Weng, C.H. and Huang, C.P., 1994, Treatment of metal industrial waste water by fly ash and cement fixation, *J. Environ. Eng.*, **120**(6), 1470-1487.
- Wong, K.K., Lee, K.K., Low, K.S., and Haron, M.J., 2003, Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*, **50**, 23-28.