



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

博士學位論文

제주도 표층부 및 심부에 분포되어 있는
스코리아의 중금속 흡착 및 미네랄 용출 특성

濟州大學校 大學院

에너지化學工學 專攻

文 數 馨

2013年 2月

제주도 표층부 및 심부에 분포되어 있는 스코리아의 중금속 흡착 및 미네랄 용출 특성

指導教授 李 皓 遠

文 數 馨

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2012年 12月

文數馨의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長	현 영 진	(印)
委 員	윤 성 택	(印)
委 員	이 상 백	(印)
委 員	목 영 선	(印)
委 員	이 호 원	(印)

濟州大學校 大學院

2012 年 12 月

Characteristics of Heavy Metal Adsorption and Mineral Dissolution of Scoria Distributed in the Surface and Subsurface Layer in Jeju

Soo-Hyoung Moon
(Supervised by professor Ho-Won Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree
of Doctor of Engineering

2012. 12.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Young-Jin Hyun, Prof. of Chemical Engineering

Seong-Taek Yun

Sang-Baek Lee

Young-Sun Mok

Ho-Won Lee

.....2012. 12.

Major of Energy & Chemical Engineering
FACULTY OF APPLIED ENERGY SYSTEM
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Figures

List of Tables

List of Abbreviations

Abstract

I. 서론	1
II. 이론 고찰	5
2.1. 제주도 화산암의 특성	5
2.1.1. 현무암질 암맥의 종류	5
2.1.2. 화산암의 암석학적 특징	6
2.1.3. 화산쇄설암의 특징	7
2.2. 흡착	8
2.2.1. 흡착제 세공	8
2.2.2. 흡착평형 : 흡착등온선	14
2.2.3. 파과곡선	17
2.2.4. 흡착속도 모델	19
2.2.5. 확산이론	20
III. 재료 및 방법	24
3.1. 스키리아의 물리화학적 특성	24
3.1.1. 스키리아 시료 선정	24
3.1.2. 스키리아 성분 조성	29
3.1.3. 세공 구조 및 특성	31
3.1.4. 양이온교환 능력 및 표면 관능기 분석	31
3.2. 회분식 흡착	32
3.2.1. 조업 시간에 따른 흡착특성	32
3.2.2. 농도에 따른 흡착특성	31
3.2.3. 흡착제 첨가량에 따른 흡착특성	32

3.2.4. 흡착 등온식	33
3.2.5. 흡착 속도 및 확산모델	33
3.3. 연속식 흡착	33
3.3.1. 스코리아 시료의 선정	33
3.3.2. 연속식 흡착	34
3.4. 용출 특성	37
3.4.1. 회분식 용출	37
3.4.2. 연속식 용출	37
IV. 결과 및 고찰	40
4.1. 스코리아의 물리화학적 특성	40
4.1.1. 스코리아의 성분 조성	40
4.1.2. 세공구조 및 특성	56
4.1.3. 양이온 교환능력 및 표면 관능기 분석	66
4.2. 회분식 흡착	71
4.2.1. 조업 시간에 따른 흡착 특성	71
4.2.2. 농도에 따른 흡착 특성	79
4.2.3. 흡착제 첨가량에 따른 흡착 특성	84
4.2.4. 흡착 등온식	88
4.2.5. 상관분석을 이용한 흡착특성	98
4.2.6. 흡착 속도 모델	102
4.2.7. 내부 확산모델	111
4.3. 연속식 흡착	116
4.3.1. 중금속 이온 흡착	116
4.3.2. 중금속 혼합 이온 흡착	119
4.4. 용출 특성	122
4.4.1. 회분식 용출	122
4.4.2. 연속식 용출	129
V. 결론	138
VI. 참고문헌	144

List of Figures

Fig. 1. Distribution of scoria based on color in Jeju.	2
Fig. 2. The typical apparatus for nitrogen adsorption.	12
Fig. 3. Brunauer's five types of adsorption isotherms.	15
Fig. 4. Concentration profiles and breakthrough curve for adsorption in a fixed bed.	18
Fig. 5. Breakthrough curves for a narrow and a wide mass-transfer zone.	19
Fig. 6. The locations where the scoria samples were taken.	25
Fig. 7. Analysis protocol of open beaker method.	30
Fig. 8. Schematic diagram of continuous adsorption apparatus.	35
Fig. 9. Schematic diagram of continuous extraction apparatus.	38
Fig. 10. (Na ₂ O+K ₂ O) vs SiO ₂ plot of the scoria.	46
Fig. 11. Variation in major oxides vs. SiO ₂ (wt%) of scoria.	47
Fig. 12. Variations of dissolved vanadium concentration of each scoria.	54
Fig. 13. Correlation coefficient between MgO and vanadium(V).	55
Fig. 14. BET specific surface area(m ² /g) of the scoria(S-22 indicated the granite sample).	57
Fig. 15. Meso pore size distribution curves for each scoria. Meso pore volume and diameter are measured by BJH method.	60
Fig. 16. Meso pore size distribution curves for each Scoria. Micro pore volume and diameter are measured by HK method.	61
Fig. 17. The photograph of scoria by scanning electrons microscope.	64,65
Fig. 18. Comparison between BET specific surface area and cation exchange capacity of scoria.	67
Fig 19. FT-IR spectrum of scoria.	69,70

Fig. 20. Variations of heavy metal removal ratio during the operation time (Sampling area: South, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L). ·	73
Fig. 21. Variations of heavy metal removal ratio during the operation time(Sampling area: East, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L). ·········	76
Fig. 22. Variations of heavy metal removal ratio during the operation time (Sampling area: West and North, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L). ··········	78
Fig. 23. Effect of concentration on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: South). ·········	81
Fig. 24. Effect of concentration on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: East). ·········	82
Fig. 25. Effect of concentration on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: West and North area). ·········	83
Fig. 26. Effect of amount of scoria on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: South, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L). ·	85
Fig. 27. Effect of amount of scoria on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: East, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L). ···	86
Fig. 28. Effect of amount of scoria on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: West and North, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L). ·········	87
Fig. 29. Distribution of Cr^{3+} between the phases of the adsorbent and the aqueous solution. The dashed line represents the Freundlich isotherm. ·····	92,93,94
Fig. 30. Distribution of Cr^{3+} between the phases of the adsorbent and the aqueous solution. The dashed line represents the Langmuir isotherm. ·····	95,96,97
Fig. 31. Correlation between the removal ratio of heavy metal and BET specific surface area. ·········	100
Fig. 32. Plots of pseudo-first-order adsorption kinetics model. ·······	104,105,106
Fig. 33. Plots of pseudo-second-order adsorption kinetics model. ·······	107,108,109
Fig. 34. Intraparticle diffusion kinetics for adsorption of scoria. ·······	112,113,114

Fig. 35. Effect of the adsorption time on the removal of the heavy metal ions in fixed bed.	117,118
Fig. 36. Effect of the adsorption time on the removal of the heavy metal ions in fixed bed(mixing solution : Cr^{3+} 3 mg/L, Pb^{2+} 3 mg/L, Ni^{2+} 3 mg/L).	120,121
Fig. 37. Variations of mineral dissolution in major elements by batch mineral dissolution test during operation time.	123
Fig. 38. Variations of mineral dissolution in trace elements by batch mineral dissolution test during operation time.	124
Fig. 39. Box-Whisker plot for batch mineral dissolution test of major element and trace elements after 30 days.	127
Fig. 40. Variations of mineral dissolution in major elements by continuous mineral dissolution test during operation time.	130
Fig. 41. Variations of mineral dissolution in trace elements by continuous mineral dissolution test during operation time.	131
Fig. 42. Box-Whisker plot for continuous mineral dissolution test of major elements and trace elements after 30 days.	134
Fig. 43. Sampling sites for groundwater near the scoria sumping area in seogwipo watershed.	136
Fig. 44. Relationship between dissolution elements of scoria and groundwater quality(Box plot: groundwater quality, Solid line: dissolution elements from continuous mineral dissolution test onto).	137

List of Tables

Table 1. Classification of the scoria samples by sampling areas and depths	26,27,28
Table 2. Experimental conditions for continuous adsorption apparatus	36
Table 3. Experimental conditions for continuous extraction apparatus	39
Table 4. Classification of the scoria samples based on color.	42
Table 5. Bulk chemical composition of the scoria samples determined by XRF analysis	43
Table 6. Trace elements in the scoria samples	50,51
Table 7. Sampling locations for measuring porosity of the scoria	58
Table 8. Comparison between mean meso pore diameter and micro pore diameter	62
Table 9. The amount of heavy metal adsorbed onto scoria at equilibrium	89
Table 10. Evaluation of applicability of the adsorption isotherms	91
Table 11. The correlations matrix between removal ratio of heavy metal and physicochemical properties	101
Table 12. The rate constants and q_e calculated from the first-order and second-order rate equations for sorption of heavy metals on to scoria	110
Table 13. Parameter of intraparticle diffusion model	115
Table 14. The results of water-rock interaction in major elements	126
Table 15. The results of water-rock interaction in trace elements	126
Table 16. Comparison of mineral dissolution ratio between chemical compositions of scoria and dissolution elements after 30 days	128
Table 17. The results of water-rock interaction in major and trace elements at continuous mineral dissolution test after 30 days	133

List of Abbreviations

- AFB: Augite-feldspar basalt
A-pFB: Augite-bearing porphyritic feldspar basalt
Ap-B: Aphanitic basalt
BET: Brunaur-Emmett-Teller
BJH: Barrett-Joyner-Halenda
BT curve: Breakthrough curve
CEC: Cation exchange capacity
F-AB: Felder-bearing augite basalt
FAB: Feldspar-augite basalt
HK: Horvaath-Kawazoe
ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES: Inductively coupled plasma optical emission spectrometer
IDM: Intraparticle diffusion model
PFB: Porphyritic felder basalt
rac OB: Reactive feldspar-bearing olivine basalt
PDM: Pore diffusion model
SDM: Surface diffusion model
SEM: Scanning electron micro photograph
XRF: X-ray flourescence spectrometry

Abstract

This study conducted research on various adsorption factors that influence the adsorption of heavy metal ions based on the study of the composition and physicochemical properties of scoria dispersed throughout Jeju Island, and also carried out research on mineral dissolution properties by mineral dissolution experiments on scoria.

The analysis of distribution characteristics of scoria samples, collected from 21 areas on Jeju, showed that reddish-brown colored scoria is predominant, as it was found in 15 samples, followed by dark-grey and yellow-brown colored scoria found in 3 samples respectively. The analysis of the main components showed that most scoria samples contain components in order of $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$, MgO . The main component analysis of rock minerals showed that main element composition of scoria samples is highly similar to that of volcanic rocks. The study found that scoria mostly consists of basalt and trachyandesite in terms of petrography, and some scoria was classified into basaltic trachyandesite. All scoria samples were classified into alkali rock series by classification of rock series; however, they did not show marked differences in their colors, such as reddish-brown and dark-grey based on rock classification standards. The trace element analysis indicated that content level of elements such as Sb, Ge and Se was extremely low in scoria, measuring less than the detection limit ($<0.5 \text{ mg/L}$), while content level of elements such as Sr, Zr, Ba, Zn and V was relatively high. BET analysis of scoria showed that the BET value of scoria on the surface area generally ranges from 9.9 to 177.6 m^2/g , while the BET value of scoria collected from subsurface ranges from 3.1 to 27.4 m^2/g , recording relatively low BET values compared with scoria on the surface area. Micropore volume of scoria was also analyzed based on pore diameter. It was measured at below 20 Å and the result showed that micropores have been formed in all scoria samples. The cation exchange capacity (CEC) of scoria was measured from 5.53 to 50.43 $\text{meq}/100\text{g}$. In the FT-IR spectrum, the strong bands observed in the frequency range of 930~1,009 cm^{-1} is characteristic of silica. The bands belonging to other metal oxides could be

observed in the mentioned range as oxide or Si-O-M(M=metal ions) form.

During the operation time at batch adsorption test, the adsorption capacity by scoria of heavy metal solutions measured the highest on Pb^{2+} compared with Cr^{3+} and Ni^{2+} , and the same result was found in different adsorption experiments that were based on concentration of heavy metal and amount of scoria. Adsorption characteristics following the application of an adsorption isotherm indicated that the Freundlich adsorption isotherm is more applicable to scoria as it recorded a positive linear relationship compared to the Langmuir adsorption isotherm. The correlation analysis of physiochemical properties of scoria showed when the BET value is high, heavy metals (Cr^{3+} , Pb^{2+} and Ni^{2+}) increase proportionately. In addition, when the BET value is high, meso pore volume, micro pore volume, meso pore area, micro pore area and CEC also increase. When applying pseudo-first order adsorption kinetic based on the adsorption kinetic model, most scoria samples did not show a perfect linear relationship, while pseudo-second order adsorption kinetic showed a positive linear relationship in most scoria samples indicating that pseudo-second order adsorption kinetic is more applicable. The intra-particle diffusion model applied in the adsorption process of scoria showed three different straight lines. The first line is a step when rapid adsorption occurs as heavy metal solutions diffuse to boundary layers and then to the surface of particle, a process known as external diffusion. The second line is a step where the adsorption rate is controlled by intra-particle diffusion within pores. The third line is a step where the diffusion rate became very slow and stable, approaching an equilibrium stage and maximum adsorption. All these results showed that the adsorption process of scoria is the rate determining step whose intra-particle diffusion within pores controls adsorption rates.

The continuous adsorption experiments were conducted in fixed bed with 9 mg/L of Cr^{3+} , 9 mg/L of Pb^{2+} , and 9 mg/L of Ni^{2+} , showing that adsorption capacity on heavy metals was in the order of $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$, based on breakthrough curves which were obtained with application of each heavy metal solution. The continuous adsorption experiments in the mixed solutions which mixed 3 mg/L of Cr^{3+} , 3 mg/L of Pb^{2+} , and 3 mg/L of Ni^{2+} with mixed heavy metal ions indicated that adsorption capacity was in the order of

$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+}$.

The batch mineral dissolution experiments on major component elements of minerals showed that the SiO_2 component accounted for the most dissolution concentration, along with the Na component; however, the level of Mg, K, and Ca did not increase during the operation time. The average dissolution amount in 10 scoria samples was measured and the result showed that the level of SiO_2 was the highest in dissolution, measuring 55.5 ~ 327.7 mg/kg (average 199.8 mg/kg), followed by Na with a 17.6 ~ 182.2 mg/kg (average 134.9 mg/kg) measuring a relatively high level of dissolution compared with other components. The batch dissolution experiments on trace elements showed an order of $V > Sr > Ba > Ni > Cr > Rb$. The experiment result of the mineral dissolution ratio after 30 days indicated that among major elements Na accounted for the highest in dissolution in proportion to component content by measuring 0.93 ~ 2.2%, followed by K with 0.16 ~ 0.72%. In terms of trace elements, Vanadium measured the highest in dissolution with 0.10 ~ 0.48%, while Ni showed the lowest.

The continuous mineral dissolution experiment on major elements during the operation time showed that the SiO_2 component accounted for the most in dissolution, and the K component also measured a relatively high level compared with other major elements. In terms of Mg, K and Na, the level of dissolution in early stages of the experiment remained almost constant. Sr among trace elements measured the highest in dissolution, followed by V, Cr and Ba. The continuous dissolution experiments on 10 scoria samples after 30 days indicated that among major mineral components, the level of SiO_2 , which measured the highest in the batch dissolution experiments, increased four times, with 211.5 ~ 1,235.7 mg/kg (average 514.5 mg/kg) compared to the batch dissolution experiments, followed by Ca with 45.9 ~ 80.1 mg/kg (average 64.1 mg/kg). K, Na and Mg showed almost similar levels of dissolution. In order to identify the relationship between mineral dissolution characteristics of scoria and groundwater quality, four samples S-1 (107~111 m in depth), S-2 (136~139 m in depth), S-3 (142~145 m in depth) and S-4 (180~185 m in depth) were collected from the same site in deep subsurface areas of Seogwipo watershed. The analysis of mineral dissolution

experiment after 30 days and relation with groundwater quality near the sampling area showed that SiO_2 , which measures the highest in ground water, was also measured higher in scoria than other major components. In terms of trace elements, V, Sr, Ba and Rb, whose levels contained trace in groundwater, also contained trace in the scoria dissolution experiment. However, Ni, Co, Cu and As, which were not detected in the dissolution experiment, were either not detected or only detected in extremely low concentrations in groundwater. Based on these results, the study found that groundwater quality was influenced both directly and indirectly by the reaction between water and rock as scoria layers near groundwater are composed of porous materials and arranged in geologic layers with good permeability.

I. 서론

제주도는 신생대 제4기의 화산활동에 의해 생성된 우리나라의 대표적인 화산섬으로 한라산을 중심으로 북동동-남서서 방향의 장축이 75 km, 이에 수직한 방향의 단축이 32 km인 타원형의 섬이다. 제주도의 지질 구조는 크게 4개의 지층으로 이루어져 있으며 기반암은 화강암과 응결응회암으로 해수면 아래 400 ~ 500 m에 분포하고 있다. U층은 이 기반암 위에서 제주도 중앙부에서 해수면 하부 50 m 지점부터 산출되는 특성이 있으며, 제주도 외곽부에서는 해수면 하부 150 m 지점부터 산출되고 있다. 그 상부를 서귀포층이라 불리는 퇴적층이 덮고 있는 지질구조를 보이고 있다. 이러한 서귀포 층은 지하수 저장 역할을 하는 불투수층으로서 서귀포층 상부로부터 지표까지 분포되어 있는 다공질 화산암류는 서귀포층 상부에서 겹겹이 쌓인 누층 구조를 이루고 있다(한국지질자원연구원, 2006).

제주도의 지표에 형성된 지형은 전반적으로 순상화산의 지형을 띠며, 한라산을 중심으로 한 원추형 산사면은 단축인 남북 방향으로 급경사를 이루고, 장축인 동서 방향은 완만한 용암대지가 해안에 접해 있으며 그 위로는 300개 이상의 오름이라고 불리는 소형화산체(기생화산)가 분포하고 있다. 이 소형 화산체는 전형적인 단성화산(Monogenetic volcano)으로 분화활동에 관여하는 마그마의 성질에 의해 여러 유형으로 분류되는데, 현무암질 마그마로부터는 주로 화산쇄설구(Pyroclastic cone)가 형성된다. 화산쇄설구는 폭발식 분화에 의해 화구 위로 방출된 화산쇄설물이 화구 주변으로 떨어져 쌓임으로써 형성되는 원추형태의 화산체이다. 이러한 화산쇄설구의 가장 일반적인 유형이 스킨리아콘(Scoria cone)이며 제주도의 단성화산도 대부분 스킨리아 콘에 해당한다고 보고되었다.(박, 1985 ; 윤, 1995)

이러한 스킨리아 콘(Scoria cone)의 구성물질은 현무암질 마그마가 기원인 다공성 화산쇄설물인 스킨리아(Scoria)로 알려져 있다. 화산의 화구로부터 분출되는 암편과 화산회를 총칭하여 화산쇄설물(Pyroclastic material)이라고 부르며 화산암괴(Volcanic lock), 화산탄(Volcanic bomb), 화산회(Volcanic ash) 등이 낙하하여 퇴적되어 있는 지층을 스킨리아층이라고 한다. 이러한 스킨리아는 오름이라 불리는 소형

화산체를 중심으로 표층부에 분포할 뿐만 아니라 수십여 회의 화산활동에 의해 지하 지질층에 겹겹이 분포되어 있다.

제주 지역의 스코리아는 윤 등(1995) 및 남 등(2000)의 연구에서 스코리아의 색상에 있어서 적갈색(Reddish-Brown), 황갈색(Yellow-Brown), 검정색(Black) 및 암회색(Dark-Grey)으로 크게 구분할 수 있다고 하였다. 이러한 색상에 따른 스코리아의 분포가 Fig. 1과 같이 나타났으며, 북제주군 지역에서 적갈색(Reddish-Brown) 스코리아가 가장 많이 분포하고 있다고 하였다. 특히, 중산간 지역을 중심으로 적갈색 스코리아가 많이 분포되어 있는 것으로 보고되었다. 또한, 암회색(Dark-Grey) 스코리아 종류는 제주도의 해안가 지역을 중심으로 분포하는 것으로 보고하였다.

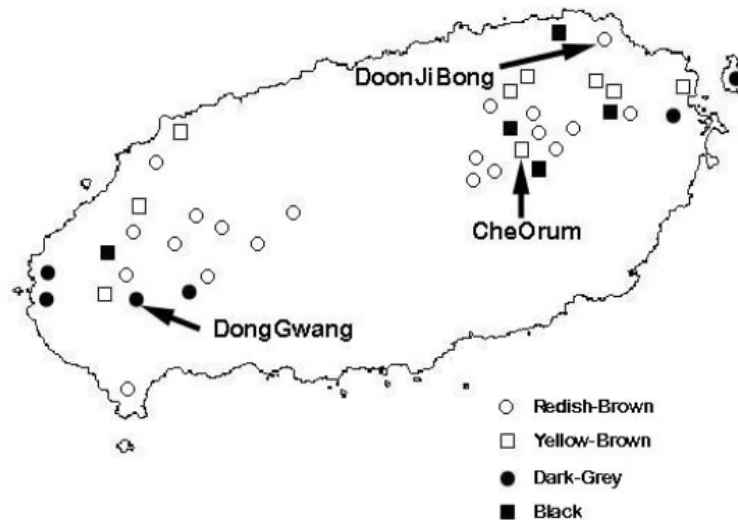


Fig 1. Distribution of scoria based on color in Jeju.

화산활동에 의해 형성된 다공질 스코리아는 화산폭발 시 휘발성 성분이 빠져나가면서 많은 기공발달로 인해 투수성이 높을 뿐만 아니라 제주지질층에 겹겹이 산재된 형태로 부존하기 때문에 강우가 지하수로 이동하는데 지구화학적인 물-암석반응에 의하여 제주 지하수의 미네랄 함량에 중요한 기여효과가 있으며 강우가 지하수로 이동 시 탁월한 오염물질의 흡착제거 능력을 지니고 있을 것으로 예측된다.

최근에 오염물질 제거를 위한 흡착제 연구는 수처리에 흡착제를 활용함에 있어 저비용(Inexpensive)과 비독성(Nontoxic)이 요구되고 있다. 이러한 요구로 인해 최근 천연 지질 소재 무기물질(Inorganic)과 유기물질(Organic)에 대한 흡착제로서의 가능성에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있다(Jeong et al., 2000 ; Wingenfelder et al., 2005 ; Fonseca et al., 2006 ; Potgieter et al., 2006). 이러한 최근 연구에 의하여 화산활동에 의해 생성된 화산암(Volcanic rock)을 대상으로 음용수와 폐수로부터 오염물질인 중금속 제거에 대한 흡착제로서의 가능성이 보고되었다.(Yavuz et al., 2007 ; Panuccio et al., 2008). 특히, 이러한 화산암 중에서도 스킨리아는 대표적인 다공질 특성을 보유한 화산쇄설암으로서 정수용 오염물질 흡착 연구, 건축재료 등의 공학적 특성 및 활용연구가 수행되었다(Moufti et al., 2000 ; Kwon et al., 2005 ; Morgan-Sagastume et al., 2008 ; Alemayehu et al., 2009 ; Moon et al., 2011).

Lee 등(1996)의 연구에서는 제주도 북제주군 한림읍 상명리 망오름 송이를 대상으로 중금속 흡착특성을 연구한 결과, 중금속 이온 제거 효율은 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ 순으로 흡착 제거율이 나타났으며 이는 수화이온의 반경이 작아지는 순서와 비교적 잘 일치한다고 보고된 바 있다.

Kwon 등(2005)의 연구에서는 제주 스킨리아를 대상으로 아연(Zn)이온 흡착연구결과, 스킨리아의 입자크기(Particle size)가 작을수록 아연이온의 제거효율이 높아지는 특징을 보였으며, 흡착등온식 적용에서도 Langmuir 흡착등온식 모델식 보다 Freundlich 흡착등온식 모델 적용이 더 적합한 것으로 보고되었다.

한편, Choi 등(2008)의 연구에서 제주 4개 오염지역에서 채취한 스킨리아의 철산화물의 XRF를 통한 물리화학적 특성 조사결과, 고알루미나질 화성암과 전형적인 현무암으로 분류되며 철(Fe)함량이 높은 고철질 광물로 보고되고 있다. 또한, X-선 회절분석을 통해 SiO_2 와 같은 규산염광물과 Olivine, Pyroxene, Ilmenite, Hermatite 및 Magnetic 등의 광물이 분포되어 있는 것으로 보고되고 있다.

제주지역에 분포되어 있는 스킨리아를 대상으로 한 기존의 연구는 제주도에 넓게 분포되어 있는 스킨리아 중 일부지역의 스킨리아를 대상으로 한 연구결과로써, 연구에 사용된 스킨리아의 종류에 따라 물리화학적 특성 및 흡착능력에서 많은 차이를 나타냄에도 불구하고 제주 전역에 걸쳐 지역별, 심도별로 다양하게 분포되어 있는 스킨리아에 대한 연구가 수행되지 않아 제주 전역의 스킨리아를 대상으로 한 연구

수행이 필요하다.

스코리아의 오염물질 흡착특성은 마그마의 휘발성 성분이 빠져 나가면서 기공이 생성되며, 이러한 기공을 보유하고 있는 스코리아의 다공성 특성을 고려한 흡착 특성 연구가 필요하지만, 아직까지 이에 대한 정확한 연구가 미진한 상황이다.

또한, 강우가 화산지질층을 통과하여 생성되는 제주지하수는 전형적인 화산암반수로써, 제주도에 부존하는 화산암 중 가장 높은 투수성을 지니고 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 스코리아는 표층부 및 심부에 겹겹이 분포되어 있어 강우가 지하로 침투시 물-암석 반응에 의해 지하수 수질 형성에 많은 영향을 미칠 것으로 예측되지만, 화산암 또는 스코리아를 대상으로 지하수 수질에 영향을 미치는 미네랄 용해 특성에 대한 연구는 많이 수행되지 않았으며, 특히, 심부에 분포되어 있는 스코리아를 대상으로 지하수와 지질층과의 물-암석 반응 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 제주전역에 분포되어 있는 스코리아를 연구대상으로 선정하였으며, 표층부 스코리아와 지하수 시추 시 회수된 시추코어에서 스코리아층 구간의 스코리아를 연구대상 시료로 선정하였다. 스코리아에 대한 면밀한 물리화학적 특성을 평가하기 위하여 비표면적(BET) 분석, 세공분포, 세공크기, 이온교환능력, 표면 관능기 분석 등을 중심으로 스코리아의 물리화학적 특성 연구를 수행하였다. 스코리아의 물리화학적 특성을 고려하여 회분식 및 연속식에서 오염물질(중금속) 흡착특성에 대한 연구를 수행하였다. 특히, 회분식 흡착특성 연구는 스코리아의 흡착메커니즘을 파악하기 위하여 흡착평형에서의 흡착량, 흡착속도모델 및 내부확산모델을 이용하여 물질전달 특성을 해석하고자 하였다. 또한, 표층부 및 심부 스코리아를 대상으로 미네랄 용출실험을 수행하여 스코리아의 미네랄성분 용출 특성을 연구하였으며, 특히, 심부층에 분포한 스코리아를 대상으로 한 미네랄 용출실험 결과와 주변지역 지하수 수질과 비교 분석을 통하여 스코리아가 지하수 수질에 미치는 영향을 연구하였다.

II. 이론고찰

2.1. 제주도 화산암의 특성

제주도는 한라산을 중심으로 동북동-서남서 방향의 장축(74 km)과 이에 수직인 방향의 단축(32 km)을 갖는 타원형의 전형적인 순상화산(Shield)으로 유라시아 대륙 연변부에서 제4기 동안 열점에 의한 판내부 화산활동에 의해 형성된 것으로 알려져 있다. 제주도의 지질은 백악기 화강암 및 응결응회암을 기반암으로 하여 제3기의 미고결 퇴적층(U층)과 서귀포층이 분포하고 있으며, 그 상부로부터 제4기 동안의 수회에 걸쳐 분출한 현무암질 화산암 및 조면암으로 구성되어 있다. 이러한 용암분출에 의해 구분된 현무암류는 광물조성과 조성성분으로 철강석, 감람석현무암, 반상휘석현무암, 반사장석 현무암, 비현정질 현무암 등으로 구분되며 95%이상 분포하고 있다.

2.1.1. 현무암질 암맥의 종류

제주도 화산암의 분류와 명칭은 제주도 화산암의 조직적 특징을 기초로 현무암질 암맥 복합체의 암맥을 구성하는 암석과 한라산 현무암군과 백록담 조면암군을 구성하는 암석에도 적용된다(정, 2002).

암맥의 종류로는 휘석장석 현무암(AFB), 함휘석 반상장석 현무암(A-pFB), 비현정질 현무암(Ap-B), 비현정질 장석현무암(Ap-FB), 장석휘석 현무암(FAB), 반상장석 현무암(PFB) 및 함용식 장석감람석 현무암(rac-OB)으로 구별할 수 있다(윤 등, 2005).

- 1) AFB(augite-feldspar basalt, 휘석장석 현무암): 반정광물로 휘석이 가장 우세하며 사장석은 사장석/휘석의 부피함량비가 0.2%이상, 5%미만인 경우와 사장석의 부피함량이 1%미만이라도 휘석과 감람석의 부피함량이 합이 1%이상인 경우를 포함.
- 2) A-pFB[augite-bearing porphyritic (5~10%) feldspar basalt, 함휘석 반상

(5-10%) 장석현무암]: 반정광물로 사장석이 가장 우세하고 휘석은 휘석/사장석의 부피함량비가 0.2%미만인 것으로 사장석과 휘석의 부피함량의 합이 5%이상, 10% 미만인 암석.

- 3) Ap-B(aphanitic basalt, 비현정질 현무암): 반정광물이 전혀 나타나지 않는 암석으로 대부분 암석들은 기공이 없고 치밀하며, 암회색 내지 암흑색의 색상을 가짐.
- 4) Ap-FB(aphanitic feldspar basalt, 비현정질장석현무암): 반정광물로 사장석의 부피함량이 1%미만인 것으로 휘석과 감람석의 부피함량이 1%미만인 암석.
- 5) F-AB(felder-bearing augite basalt, 함장석휘석현무암): 반정광물로 휘석이 가장 우세하며 사장석은 사장석/휘석의 부피함량비의 0.2%미만인 것으로 휘석과 사장석의 부피함량의 합이 1%이상, 5%미만인 암석.
- 6) FAB(feldspar-augite basalt, 장석휘석 현무암): 반정광물로 사장석이 가장 우세하며 휘석은 휘석/사장석의 부피함량비의 0.2% 이상인 것으로 사장석과 휘석의 부피함량의 합이 1%이상, 5% 미만인 암석.
- 7) PFB[porphyritic (10~20%) feldspar basalt, 반상(10~25%)장석현무암]: 반정광물로 휘석이 나타나지 않고 사장석의 부피함량이 10%이상, 25% 미만인 암석.
- 8) rac OB(reactive feldspar-bearing olivine basalt, 함유식장석감람석현무암): 반정광물로 휘석이 관찰되지 않고 사장석과 감람석만 포함된 암석.

2.1.2. 화산암의 암석학적 특징

제주도에 분포하는 화산암류는 화산암 분류 기준에 의하면 대부분 알칼리 계열의 현무암과 조면현무암으로 구성되어 있다고 할 수 있으며 현무암질 조면안산암, 조면안산암, 조면암으로 변화하는 일련의 알칼리 계열의 분화 특성을 보이는 일부 화산암류에 해당하는 것으로 알려져 있다(박 등, 1993 ; 원 등, 1993 ; 고 등, 2008).

제주도 화산암에 대한 암석학적 연구는 주로 주성분 조성과 미량원소 조성간의 암석화학적 변화 특성에 근거하여 연구되고 있다. 주성분의 경우 화산암 분류와 명명은 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})-\text{SiO}_2$ 의 IUGS분류도(Le bas et al., 1986)에 의해 암석화학적으로 화산암을 분류할 수 있으며 주성분의 화학성분 변화 경향은 SiO_2 분화지수를 이용한 주성분의 지화학적 특징과 MgO 분화지수 등을 이용하여 제주 화산암의 변화 경향을 예측할 수 있다(박 등, 1993 ; 원 등, 1993 ; 이 등, 1994).

암석별 미량원소의 변화경향은 암석 주성분의 해석과 더불어, 동일한 기원의 마그마의 분별 결정작용에 의한 것으로 해석할 수 있다(Lee, 1989).

페리도타이트 맨틀-현무암 용융체의 마그마 생성계에서 Rb, Ba, Th, Sr, Zr 등은 불호정성을 나타내는 대표적인 원소이다. Ni, Cr, Co, Sc, V 등은 염기성 광물에 호정성을 나타내는 원소이며, 페리도타이트 맨틀에서 부분 용융이 발생하여 현무암 용융체가 생성될 때, 이러한 성분들은 잔류 고상 맨틀 중에 부집된다.

MgO성분은 조암광물 중 감람석, 단사휘석과 같은 유색광물의 정출정도에 따라 민감하게 변화하므로 MgO의 변화도는 이들 광물들에 호정적인 미량원소의 변화를 잘 나타내어 주며, 두 암석 성분 변화에 따른 미량원소의 특징을 구분할 수 있다. 박 등(1993)과 정 (2002) 의 연구에서 제주화산암류는 MgO가 감소함에 따라 호정성 원소인 Ni 와 Cr 등이 감소하는 상관성을 보였는데 이는 감람석이나 단사휘석과 같은 광물이 초기단계에서 정출의 영향이 있는 것으로 연구되었다.

2.1.3. 화산쇄설암의 특성

스코리아는 마그마가 대기중에서 방출되어 내부의 휘발성 성분이 빠져나가 많은 기공이 생긴 것으로 염기성 또는 중성 마그마에서 유래된 것으로 알려져 있다.

화산의 화구로부터 분출되면 암편과 화산회를 총칭하여 화산쇄설암(Pyroclastic rock)이라고 하는 데, 그 중 직경이 32 mm 이상을 화산암괴(Volcanic block)라고 하며 화산암괴 중 둥글거나 방추형을 화산탄(Volcanic bomb)라고 한다. 모양이 불규칙하고 직경이 4~32 mm 사이에 있는 것을 화산력(Lapilli) 또는 화산재(Cinder)라고 하고 4mm 이하의 세편을 화산회(Volcanic ash)로 분류하고 있다. 또한, 0.25~4 mm 사이를 조립 화산회(Coarse ash)라 하고, 0.25 mm 이하를 화산진(Volcanic dust or Fine ash)이라고 분류한다. Lawrance (1999)에 의하면 스코리아는 직경 4~25 mm의 크기를 가진 화산쇄설암으로 정의하고 있으며, 이러한 스코리아가 낙하하면서 퇴적되어 있는 층을 Scoria cone 또는 Cinder cone 이라 한다.

2.2. 흡착(Adsorption)

흡착(Adsorption)이란 유체상(Fluid phase)의 어떤 성분들이 고체 흡착제(Solid adsorbent)의 표면으로 전달되는 분리공정이다(McCabe et al., 1993).

흡착은 크게 물리흡착(Physical adsorption)과 화학흡착(Chemical adsorption)으로 나눌 수 있는데 Van der Waals 힘의 작용으로 일어나는 물리흡착은 흡착제의 표면에 존재하는 상대 하전부위에 더 큰 정전기적 친화력을 가진 이온종에 의해 대체되는 교환흡착, London 분산력과 정전기력의 조합으로 이루어진 힘의 작용으로 일어나는 흡착을 말한다(Patterson et al., 1975 ; Tom et al., 1982).

대부분의 흡착제는 상당히 기공(Porous)이 많은 물질이며, 흡착은 주로 기공 벽 또는 입자 내부에 있는 특정한 장소(Specific sites)에서 일어난다. 표면적(Internal surface area)이 외부 면적보다 자리수가 훨씬 크며, $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도로 클 수도 있다. 분자량이나 극성의 차이 때문에 일부 분자들이 다른 것들 보다 더 강하게 표면에 결합되어 분리가 일어난다(McCabe et al., 1993).

2.2.1. 흡착제의 세공

1) 세공의 분류

세공은 고체 조직 사이에 존재하는 아주 작은 공간(Space), 결정구조상 독특한 크기의 구멍을 말하는 것으로서, 입자 사이에 있는 공간과 입자 내에 있는 미세한 크기의 구멍을 갖는 공간(Pore)등으로 구분된다.

세공구조(Pore structure)는 흡착제의 종류 및 제조법에 의해서 변해간다. 흡착제의 세공은 크기(Size)도 형상(Shape)도 다양하다. 일반적으로 세공구조는 비표면적, 세공용적 및 세공경 분포에 의해서 나타내는 것이 일반적이다.

IUPAC(International union of pure and applied chemistry)에서 다공성 고체(Porous solid)가 갖는 세공을 그 평균 직경에 의해서 분류하여 500 Å 이상을 거대세공(Macropore), 20 ~ 500 Å 사이를 중간세공(Mesopore), 20 Å 이하를 미세세

공(Micropore)이라고 정의한다.

20 ~ 500 Å 사이에 있는 중간세공은 흡착물질이 분자크기보다 크며, 중간세공에서는 모세관 응축에 의해 다중흡착이 일어나는 것으로 알려져 있으며 500 Å 이상의 거대 세공은 흡착물질이 미세 또는 중간세공으로 통과하는 통로역할을 하는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 미세공이 분자를 흡착하는데 중요한 위치를 차지하며 잘 알려진 활성탄의 경우 비교적 큰 표면적을 지니고 있지만, 대부분이 표면적이 큰 미세공으로 분포하고 있다.

세공의 구조를 파악하기 위해서는 입자표면을 관찰할 시에는 전자현미경을 이용하여 판별하는 방법을 사용하며, 입자 내부의 세공은 기체의 물리적 흡착 성질에 의해 그 모양을 판별한다. 흡착제의 세공구조로서 세공용적, 비표면적, 세공경 분포를 취하여 기상흡착과 액상흡착으로 구분해서 각종 방법에 따라 이들의 세공구조를 측정하고 있다.

2) 비표면적 측정 원리

표면적은 흡착제의 흡착력과 세공유무를 나타내는 가장 일반적인 측정 방법으로 알려져 있다. 일반적으로 큰 비표면적을 보유한 흡착제는 상대적으로 작은 비표면적을 보유한 흡착제에 비해 더 큰 흡착력을 보유한다.

다공성 흡착제의 표면적 측정은 Brunauer-Emmett-Teller에 의해 만들어진 BET 법이 가장 대표적이다(Brunauer et al., 1938 ; Allen, 1990).

BET형은 많은 흡착제에 대한 증기흡착으로 볼수 있으며 다음 식으로 표현된다.

$$v = \frac{v_m CX}{(1-X)(1-X+CX)} \quad (1)$$

여기서 $X=P/P_0$ 가 근사적으로 성립하고, 또 v_m , C 는 상수이다. P_0 는 흡착온도에서 증기의 포화증기압을 나타내고, X 의 값은 $0.05 < X < 0.35$ 의 범위에서 잘 성립한다. $X < 0.05$ 인 경우에는 실측 흡착량보다 작은 계산치를, 그리고 $X > 0.35$ 에서는 큰 계산치를 주는 것이 보통이다.

위의 식을 정리하여 가로축을 P/P_0 , 세로축을 $P/v (P_0-P)$ 로 취하면 식(2)와 같은 식이 되며 정(+)의 절편을 갖는 직선이 된다(Fagerlund, 1973).

$$\frac{P}{v (P_0-P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

BET 흡착등온선 가정이 성립하는 흡착계에서 P/P_0 에 대해 $P/v (P_0-P)$ 를 그리면 절편이 $1/v_m C$, 기울기 $(C-1)/v_m C$ 인 직선이 얻어지며 절편과 기울기를 더한 값이 역수가 바로 단분자층 흡착량 v_m 이다. 따라서 절편과 기울기로부터 v_m 과 C 를 정할 수 있으며 상수 v_m 으로부터 표면적을 계산할 수 있다.

3) BET법에 의한 표면적 측정방법

BET법에 의한 표면적 측정 중 가장 널리 사용되는 것이 액체질소온도에서의 질소가스 흡착법이다.

Fig. 2에서 A는 흡착용기, T는 트랩(Trap), M은 대기압까지 읽을 수 있는 수은마노미터(Mercury manometer), G_1 과 G_2 는 각각 질소가스(N_2) 및 헬륨가스(He) 저장용으로 3 L 용량의 플라스크를 나타내고, MG는 가스라인의 수은마노미터, 그리고 C는 여러 콕을 표시한다.

흡착제의 적당량을 평량해서 흡착용기를 넣고 흡착용기를 장치에 장착한다. 콕 C_A , C_3 를 열고 C_1 을 통해서 진공펌프로 배기하면서 흡착용기의 하부를 전기로에 넣고 소요온도로 유지하며 소정의 시간에서 탈기처리를 행한다.

보통 시료에서는 처리온도 200 °C에서 압력이 10⁻² mmHg이하로 되기 때문에 2시간 동안 계속한다. 탈기 처리한 후 콕 C_3 , C_1 을 닫고 흡착관의 눈금표식으로부터 아래 부분을 액체질소에 닿게 한다. 다음으로 C_2 를 열고 필요량의 질소가스를 넣고 마노미터 M의 양측 눈금을 0.1mm까지 정확히 읽는다. 거두어들인 질소가스량 V_0 는 실온을 T, M의 좌측 눈금의 읽기를 h_{10} (cm), M의 좌측의 단면적을 a, 그리고 압력을 P_{10} (mmHg)이라고 하면 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_0 = \frac{273.15}{76.0T} P_{10}(V-ah_{10}) \quad (3)$$

다음으로 꼭 C₃를 열고 질소가스(N₂)를 흡착제에 접촉시키면 흡착이 일어나서 압력이 감소한다. 5 분마다 압력을 읽고 10 분간 압력변화를 인지할 수 없게 되었을 때의 압력을 구해서 평형압으로 한다. 평형에 도달하였을 때(흡착평형은 보통 15~30 분에서 도달할 수 있다) 흡착되지 않고 기상으로 남아있는 질소가의 양 V₁은 평형압을 P₁, 이때의 마노미터 좌측의 읽기를 h₁이라고 하면 식(4)과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_1 = \frac{273.15}{76.0T} P_1(V-ah_1+V_B) \quad (4)$$

여기서 V_B는 액체질소에 잠긴 흡착용기와 흡착용기로부터 C₃까지의 외관상 사용적(Apparent dead space)이다.

따라서 식(3)과 식(4)로부터 식(5)으로 표현할 수 있다.

$$v_1 = V_0 - V_1 = \frac{273.15}{76.0T} [P_{10}(V-ah_{10}) - P_1(V-ah_1+V_B)] \quad (5)$$

여기서 h₁₀, h₁은 1회째의 초기압 P₁₀과 평형압 P₁에서 마노미터 M의 좌측의 읽기를 각각 나타낸다.

다음은 꼭 C₃를 닫고 다시 C₂를 열어서 소요량의 질소가스를 거두어들여 압력 P₂₀을 측정하고 C₃를 열어서 흡착을 행하게 한다. 2회째의 흡착량 v₂는 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$v_2 = \frac{273.15}{76.0T} [P_{20}(V-ah_{20}) + P_1V_B - P_2(V-ah_2+V_B)] \quad (6)$$

여기서 읽기 h₂₀, h₂는 2 회째의 초기압, 평형압에 있어서의 마노미터 M의 좌측읽기(cm)를 각각 나타내고 273.05(P)(V_B)/76.0(T)는 1회째의 흡착평형에 있어서의 흡착용기 측에 남아있는 질소가스의 양이다. 마찬가지로 조작을 반복해서 차례차례로 평형압 P_i 와 흡착량 v_i를 구한다. 평형압 P가 P/P₀로 0.03 ~ 0.35의 범위내에서 4 ~ 6점을 측정한다.

일반적으로 단분자층에서의 흡착량 v_m 은 P/P_0 가 0.05 ~ 0.10의 범위에 있다. 그러므로 1회째 흡착의 초기압 P_{10} 은 표면적을 측정하려고 하는 흡착제의 v_m 보다 낮은 값으로 최초의 흡착량 v_1 이 되도록 역으로 대략 계산하여 정하면 좋다.

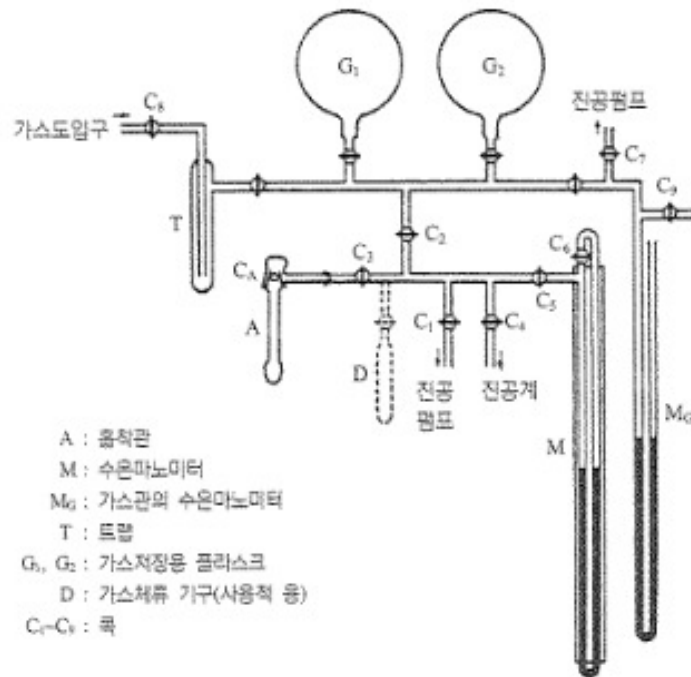


Fig. 2. The typical apparatus for nitrogen adsorption(Emmett, 1940).

4) Kelvin method

세공벽이나 결표면 모두가 낮은 압력에서는 질소가 흡착될 수 있는 표면이지만 모세관 응축이 일어나는 압력에서는 채워진 세공에는 흡착되지 않는 현상을 이용하여 Kelvin식으로 세공반지름을 결정한다. 즉, 상대압력이 0.4이상까지 질소가스의 압력이 상승하고 다분자층 흡착이 진행되면, 흡착된 질소가스 분자가 다공재료의 세공 내에서 응축을 시작하는 모세관 응축현상이 발생한다.

Kelvin 이론식은 Meso-pore의 크기를 원통형이라 가정하고 값을 세공반지름을 결정한다(Tovbin, 2010).

5) BJH method

Barrett-Joyner-Halenda method 는 원래 큰 공극경을 가지는 다공성 흡착제를 위해 1951년 개발되었으나 거의 모든 다공성 물질의 유형에 적용 가능하다. 공극을 원주형태로 가정하고 Kelvin 반경의 합계와 공극벽의 흡착층으로 공극의 크기를 계산하는 방법이다. 상대압력이 낮아지면 내부공극에 채워진 액체 흡착제로부터 가스 흡착분자가 탈착하여 흡착층을 얇게 만든다. 이렇게 전체 공극부피는 탈착으로 비워진 가스분자 평균 공극경과 공극량으로 쉽게 구할 수 있다.

Kelvin 식과 BJH 식 이외에도 세공경 분포방법을 측정하는 방법에는 HK(Horvaath-Kawazoe) method와 SF(Saito Eoley) method 등이 보편적으로 이용되고 있다. Horvath and Kawazoe 방법은 흡착등온선에서 흡착량의 급격한 증가가 있는 상대압력은 상 내에서 진행형 세공채움(Progressive pore filling)을 기본 개념으로 한 이론으로 슬릿모양의 세공측정에 가장 많이 이용되는 방법이다(Horvath and Kawazoe, 1983).

6) 광학 또는 전자현미경을 이용한 방법

주사전자현미경(SEM, Scanning electron micro photograph)을 이용하여 측정하는 방법은 흡착제 표면을 가장 사용이 간편하여 쉽게 이용할 수 있는 장점을 가지고 있지만 흡착제가 가지고 있는 내부구조를 확인하기 어려운 단점이 있다.

2.2.2. 흡착평형: 흡착등온선 (Equilibria: adsorption isotherm)

1) 흡착등온선 모형

물리흡착(Physisorption)에는 단분자층 흡착(Monomolecular layer adsorption), 다분자층 흡착(Multimolecular layer adsorption) 및 세공 또는 모세관에서의 응축 현상이 포함된다. 이들 흡착 현상은 때때로 겹침으로 인해 흡착연구의 해석은 복잡해진다. Fig. 3와 같이 Brunauer는 흡착등온선을 다섯가지 일반형으로 구분하였다 (Fagerlund, 1973).

I형 흡착등온선은 Langmuir형 등온선이라고 부르는 것으로 흡착이 단분자층(Monolayer)으로 끝나는 흡착계에서 나타난다. 이것은 기체압력이 증가함에 따라 흡착량이 어떤 한계값까지 상당히 급격하게 증가하는 것을 나타낸다. 즉 기체압력이 높아지면 흡착량이 급격히 증가되다가 일정한 압력에 이르면 기체의 압력과 무관하게 흡착량이 일정해진다.

II형 흡착등온선은 S자 형태의 등온선을 보이는 것으로 세공이 없는 흡착제에서 관찰된다. 상대포화도가 1에 접근함에 따라 무한대로 증가한다. 이렇게 되는 것은 일정하지 않는 두께의 다중 분자층이 생성되기 때문이라고 설명된다.

III형 흡착등온선은 곡선의 2차 도함수는 항상 정(+)이며 흡착기체의 양은 상대포화도가 1에 접근함에 따라 한없이 증가한다. 이 경우도 II형과 마찬가지로 무한 다중 분자층이 생성될 수 있다. III형은 기체압력이 낮을 때에는 흡착량이 매우 작으나 포화압력에서 가까워지면서 흡착량이 급격히 커지는 흡착계에서 관찰된다.

IV형은 상대포화도가 낮고 중간범위에 있어서는 II형과 같다. 그러나 상대포화도가 1일 때 흡착량 값은 최대 유한값에 접근한다. 흡착량이 큰 값은 모세관 응축에 기인하며, 그 최고값은 모세관의 완전 층만에 해당한다.

V형 등온선은, 상대포화도가 낮고 중간범위에서는 III형과 유사하나 상대포화도가 1일 때 흡착량은 최대 유한값에 접근한다. 이러한 현상은 모세관 응축과 포화상태에 있어서 유한한 두께의 층이 생성되는 데에 기인한다(임 등, 2012).

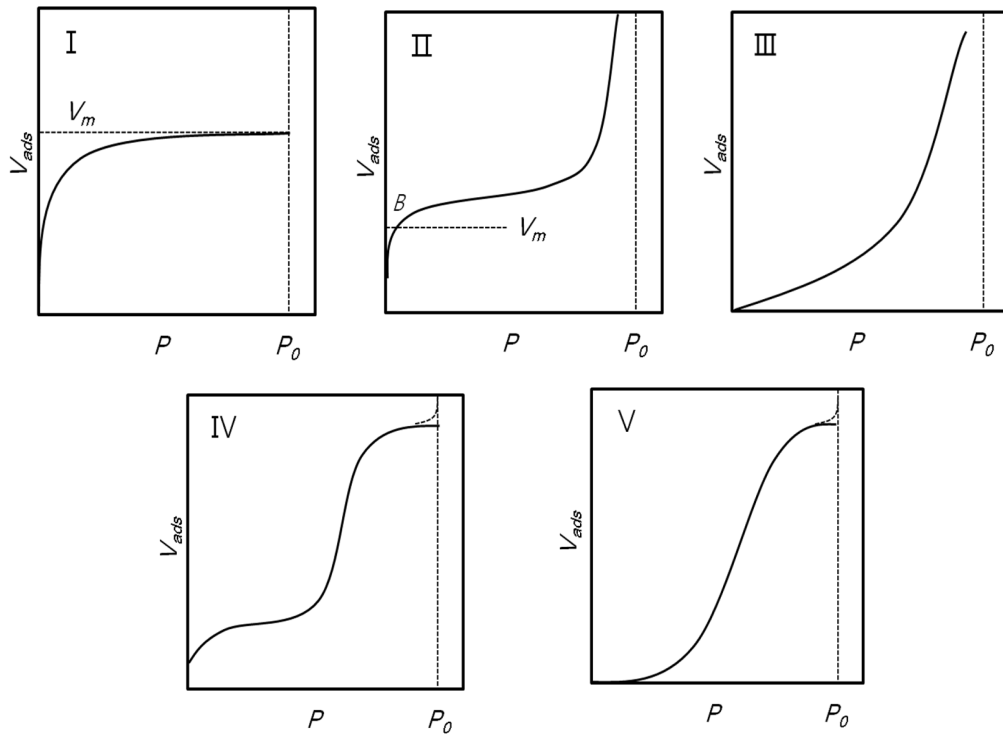


Fig. 3. Brunauer's five types of adsorption isotherms.

2) 흡착등온식 모델

(1) Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온흡착식은 불균일한 표면의 기상흡착이나, 액상흡착 현상을 설명하는 데 유용하게 사용되어진다.

Freundlich 등온흡착식의 지수함수는 쉽게 선형화 할 수 있으며 여기서 상수 (k , n)은 실험적으로 얻어지는 파라미터로 정의되며 다음식과 같이 나타낸다.

(Freundlich, 1906; Ruthven, 1984).

$$\frac{X}{M} = KC^n \quad (7)$$

여기서 X 는 흡착된 물질의 양을 나타내고 M 은 흡착제의 양을 나타내며, C 는 평형상태에서의 용액농도를 나타낸다. K 와 n 은 상수이다
식의 양변을 대수로 취하면,

$$\log \frac{X}{M} = \log K + n \log C \quad (8)$$

따라서, $\log C$ 와 $\log X/M$ 의 관계를 plot하면 근사적으로 직선이 얻어진다. 직선의 n , 즉 기울기가 작을 때는 저농도로부터 고농도에 걸쳐 흡착이 매우 잘 일어나며, 기울기가 클수록 고농도에서 흡착량이 많아지는 반면에 저농도에서 흡착량이 현저히 적어진다.

(2) Langmuir 등은 흡착식

Langmuir 등은 흡착식은 평형에서 흡착속도와 탈착속도가 같아지는 속도론적 관점에서 속도를 구할 수 있도록 아래와 같은 가정 하에 유도된 식이다(Langmuir, 1918).

첫째, 흡착제의 표면에 흡착될 수 있는 지점의 개수는 고정되어 있으며 각 지점은 균일한 에너지를 가지고 있다.

둘째, 흡착은 가역적으로 일어난다. 즉 평형상태에서는 표면에 흡착하는 속도와 탈착하는 속도가 같아진다. 어떤 농도에서 흡착된 양과 그 농도에서 흡착가능한 양의 차이는 평형농도에서 0이다.

위와 같이 Langmuir 흡착등온식은 기상흡착의 이론적 배경으로 전개되었다.

$$\frac{X}{M} = \frac{abC}{1+bC} \quad (9)$$

여기서 X 는 흡착된 용질의 양(유입농도-유출농도)으로 나타내고, M 은 흡착제의 양을 나타낸다. a 는 흡착제 단위중량당 단분자층 덮개상수(흡착질 mg/흡착제 g)으로 나타내고 b 는 평형상수(흡착제 cm^3 /흡착된 용질 mg)로 정의되며 C 는 흡착이 일어난 후 용액중의 흡착질의 평형농도를 나타낸다.

2.2.3. 파과곡선(Breakthrough curve)

1) 고정층(Fixed bed)에서의 농도분포

고정층 흡착에서 유체상과 고체상의 농도들은 시간과 흡착층에 위치에 따라 변한다. 처음에는 대부분의 물질전달이 유체가 새 흡착제와 접촉하는 흡착층 입구 근처에서 일어난다. 처음에 고체에 흡착질이 없으면 유체의 농도는 거리에 따라 지수적으로 떨어져 흡착층 끝에 이르기 전에 0으로 된다. 이 농도변화는 Fig. 4(a)의 곡선 t_1 과 같다. 여기서 C/C_0 는 도입농도에 대한 배출농도 비이다. 수 분이 경과하면 입구 근처의 고체는 거의 포화되며 물질전달의 대부분은 입구에서 멀리 떨어져 일어난다. 농도구배는 곡선 t_2 와 같이 S자 모양으로 된다. 농도변화가 대부분 일어나는 지역을 물질전달 영역이라고 하며, 조업을 중단하는 시기는 일반적으로 $C/C_0 = 0.95$ 에서 0.05까지로 취한다.

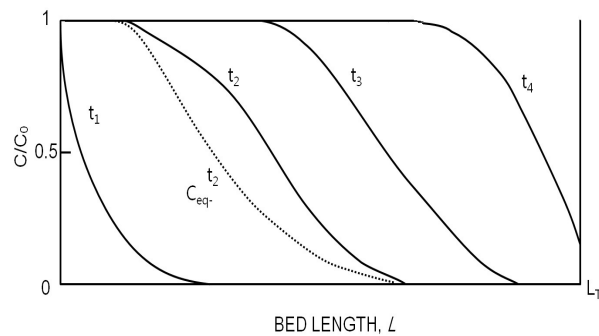
시간이 경과함에 따라 물질전달 영역은 t_3 및 t_4 와 같이 흡착층 아래로 이동한다. 고체의 흡착질 평균농도에 대해서도 비슷한 모양을 그릴 수가 있다. 즉, 입구에서는 고체가 거의 포화되고 물질전달 영역에서 농도가 크게 변하며, 흡착층 끝에서 농도가 0이 된다. 고체의 실제농도를 도시하는 대신 고체와 평형을 이루는 유체상의 농도를 시간 t_2 에 대하여 점선으로 표시하였다. 이 농도는 반드시 실제의 유체농도보다 작아야 하며, 농도차, 즉 구동력은 농도곡선이 가파르고 물질전달이 빠른 곳에서 크다(McCabe et al., 1993).

2) 파과곡선의 해석

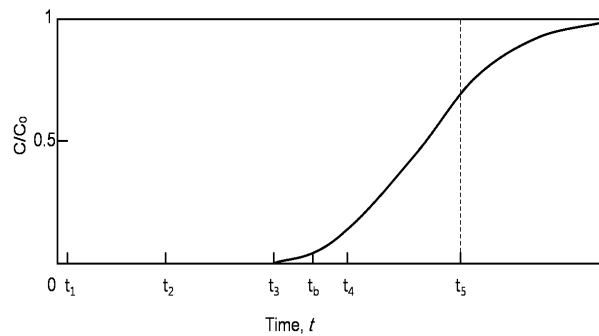
Fig. 4(b)의 곡선을 파과곡선(Breakthrough curve)이라고 부른다. 시간 t_1 과 t_2 에서 나가는 농도는 실제로 0이다. 농도가 어떤 한계 허용치 또는 파과점에 도달하면 흐름이 중지되고, 새 흡착제 층으로 바뀐다. 단절점은 상대농도를 0.05 또는 0.1로 택하지만 처리된 유체의 마지막 부분만이 이런 높은 농도를 갖기 때문에 시작점에서 파과점까지 제거된 용질의 평균 분율은 0.99이상일 때가 많다.

흡착이 파과점을 지나서 계속되면 농도가 약 0.5까지는 급히 올라가며, 그 다음에는 천천히 1에 접근한다. 이 S자 모양의 곡선은 내부 농도곡선의 모양과 비슷하다. 물질 수지에 의해 곡선과 $C/C_0 = 1.0$ 인 직선 사이의 면적은 전체 흡착층의 원료와

평형에 도달할 때 흡착된 총량에 비례함을 알 수 있다. 단절점인 시간 t_b 까지의 면적은 흡착된 실제량을 나타낸다. 물질전달영역이 흡착층 길이에 비해 상대적으로 좁으면, 파과곡선은 Fig. 5(a)와 같이 더욱 가파르며 단절점에서 대부분의 고체 용량이 이용된다. 물질전달 영역이 거의 흡착층 길이만큼 길면, 파과곡선이 Fig. 5(b)와 같이 크게 연장되어 흡착층의 절반 이하가 이용된다. 흡착제를 효율적으로 이용하고 재생에 드는 에너지 비용을 절감하기 위해서는 좁은 물질전달 영역이 바람직하다. 물질전달 저항이 없고, 축방향으로 분산이 없는 이상적인 경우에는 물질전달 영역이 무한소폭이 되며, 파과곡선은 모든 고체가 포화될 때 0에서 1까지의 수직선이 된다 (McCabe et al., 1993).

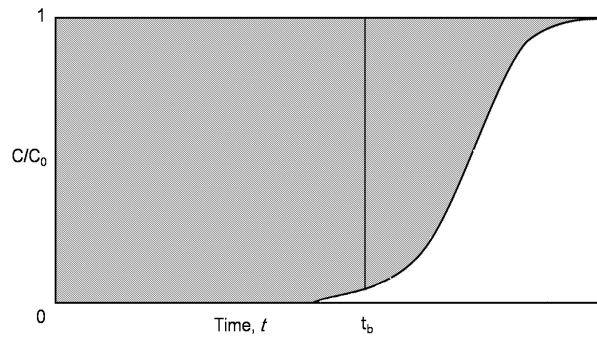


(a) Concentration profiles.

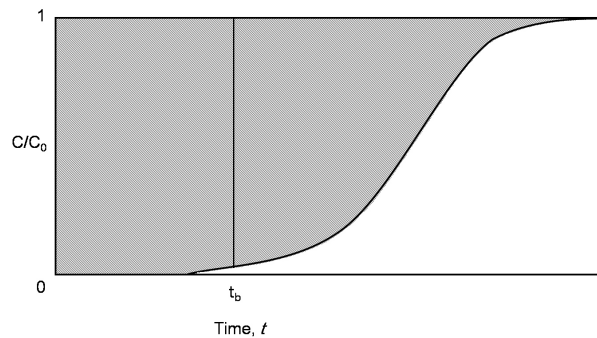


(b) Breakthrough curve.

Fig. 4. Concentration profiles and breakthrough curve for adsorption in a fixed bed.



(a) Narrow mass-transfer zone.



(b) Wide mass-transfer zone.

Fig. 5. Breakthrough curves for a narrow and a wide mass-transfer zone.

2.2.4. 흡착속도 모델

1) 1차 흡착속도 모델

흡착제와 흡착질 간의 반응속도와 평형상태에서의 흡착량의 관계를 해석하기 위하여 1차 흡착 속도식은 Lagergren (1898)에 의해 제시되었다. 흡착속도가 경계층 확산인 경우 흡착 동역학에 의한 물질전달속도와 확산에 대한 방정식은 1차 속도 방정식으로 설명할 수 있다. 수용액 상의 용해제로부터 용질의 흡착과정을 알기 위해 가장 많이 사용되는 속도식으로 다음과 같이 정의된다(Ghodbane et al., 2008).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (10)$$

여기서 k_1 은 1차 흡착 속도상수(min^{-1}), q_e 는 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된

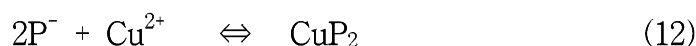
흡착질의 양(mg/g), q_t 는 조업 시간 t 에서 흡착제 표면에서의 흡착량(mg/g)으로 나타낸다.

식(10)을 적분하면 식(11)과 같이 된다(Na et al., 2011).

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -k_1 t \quad (11)$$

2) 2차 흡착속도 모델

흡착제가 표면에 극성을 가진 작용기(Functional group)를 가지고 있다면, 이러한 작용기는 흡착제의 화학적 결합반응이나 이온교환반응을 수반할 수 있으며 두가지 방식으로 표현할 수 있다(Ho et al., 2000).



여기에서 P^- 는 흡착제상에서 Polar sites를 의미한다.

식(12)과 식(13)를 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad (14)$$

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k[(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad (15)$$

여기서 $(P)_t$ 및 $(HP)_t$ 시간 t 에서의 Active site의 수이고 $(P)_0$ 및 $(HP)_0$ 는 Eguilibrium site의 수를 의미한다.

위의 식은 다음과 같이 식으로 표현할 수 있다(Ho et al., 1999 ; Ho et al., 2000 ; Ho et al., 2006 ; Sekomo et al., 2012).

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

여기서 q_e 는 평형상태에서의 흡착제 단위 g당 흡착량(mg/g), q_t 는 조업 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), k_2 는 2차 흡착 속도상수(g/mg · min)를 의미한다.

위의 식을 적분하면 2차 흡착속도식으로 가장 보편적으로 사용되는 모델식을 다

음과 같이 구할 수 있다(Sekomo et al., 2012).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (17)$$

2.2.5. 확산이론

액체에 대한 고체흡착제로의 흡착과정은 다음의 3단계로 연속적인 물질전달 공정으로 일어난다.

- ① 흡착제 외부표면 유체경막에서의 물질이동
- ② 흡착제 내부확산(세공확산, 표면확산)
- ③ 흡착제 세공내에서의 흡착

위의 3단계의 율속단계(Rate-determining step)을 중 물리흡착이 일어나는 계에서는 ③의 속도가 매우 빠르기 때문에 전체 흡착속도는 주로 ①과 ②의 과정에 의해 결정된다.

1) 경막전달계수(k_f)

흡착초기에는 입자내부의 저항이 무시될 수 있고 표면에서의 농도가 거의 0에 가깝기 때문에 다음과 같은 물질수지식을 세워 경막물질전달계수(k_f)를 구할 수 있다.

$$V\left(\frac{dC_b}{dt}\right) = -k_f A_s (C_b - C_s) = -k_f A_s C_b \quad (18)$$

$$C_b = C_{bo} \quad \text{at } t = 0 \quad (19)$$

여기서 V 는 용액의 부피(m^3)를 나타내며, A_s 는 흡착제의 표면적(m^2)으로 정의된다.

위 식의 해는 다음식과 같이 나타낼 수 있다(Peel et al., 1981).

$$\ln\left(\frac{C_b}{C_{bo}}\right) = -\frac{k_f A_s}{V} \cdot t \quad (20)$$

식(20)에서 $\ln(C_b/C_{bo})$ vs. t 를 plot하여 기울기로부터 물질전달계수인 k_f 를 구할

수 있다.

2) 내부확산모델(Internal diffusion model)

내부확산모델은 세공 내 확산모델(Intraparticle diffusion model)이라고 하며, 입자 내에 있어서 확산율속(Diffusion rate-determination)은 흡착제가 반경 R의 균일한 구형으로 가정하여 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (21)$$

여기서 q는 확산물질의 농도로 정의되며 초기 흡착단계의 흡착질의 농도가 일정하다고 하면 다음과 같이 표현된다.

$$q(0,0) = 0 \quad (22)$$

$$q(r_p, t) = q_0, \quad \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (24)$$

여기서 r_p 는 입자의 반경을 의미하며, 외부농도가 일정할 때 다음식과 같이 표현할 수 있다.

$$q = 1 - \frac{6}{\pi} \sum \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r_p^2} \right) \quad (25)$$

세공내 확산모델은 다음과 같은 가정 하에 입자내부의 확산을 해석한다(McKay et al., 1987).

- ① 흡착 초기단계에서 입자 주변의 외부 물질전달은 중요하다.
- ② 시간 $t = 0$ 에서 $C_0 = 0$ 이다.
- ③ 확산은 각위치(Angular position)와 농도 변화가 없는 반경 방향으로 진행된다.

빠르게 진행되는 흡착과정에 대하여 세공내 확산모델을 적용하여 흡착과정을 해

석하기 위하여 다음식과 같이 제안되었다. (Weber et al., 1962 ; Crank, 1933 ; Deo et al., 1993 ; Sun et al., 2003).

$$q = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_i t}{r_p^2} \right)^{1/2} = K_{ip} \sqrt{t} \quad (26)$$

여기서 K_{ip} 는 세공내 확산 속도상수로 $K_{ip} = (6\sqrt{D_i})/(r_p\sqrt{\pi})$ 로 정의된다.

초기 확산속도와 반경 r_p 를 일정하다고 하면 흡착량은 시간에 제곱근($t^{1/2}$)에 의존하는 식으로서 세공내 확산을 해석 할 수 있다. 흡착 메커니즘이 입자내 확산과정을 따르고 내부확산에 의해 지배된다고 할 때 t 의 제곱근($t^{1/2}$)에 대한 q_t 값의 관계는 선형관계로 나타났다(Toor et al., 2012). 제곱근($t^{1/2}$)와 q_t 값 사이의 직선은 거대세공, 중간 세공 및 미세공에서 입자내부 확산모형을 따라 물질전달을 대표하는 3개의 단계에 의해 표시할 수 있다(Shiue et al., 2012).

Ⅲ. 재료 및 방법

3.1. 스킨리아의 물리화학적 특성

3.1.1. 스킨리아 시료 선정

제주도 전역에 분포하는 스킨리아의 경우 연구문헌 상에 정확한 분포위치 및 부존 현황에 대한 연구결과가 미미한 실정이다. 본 연구에서는 연구문헌을 중심으로 제주도 동부지역 및 남부지역 스킨리아를 중심으로 시료를 채취하였다.

현지답사를 통해 Fig. 6과 같이 스킨리아 채취는 총 21개소에서 채취하였는 바, 표층부 스킨리아는 스킨리아 콘(Scoria cone)인 오름 주변으로 제주 전권역의 스킨리아 시료를 채취하였으며, 지하 심부의 스킨리아는 지하수 개발시 회수된 시추코어의 지질주상도에 다공성 스킨리아 층 분포 구간 중 시료채취가 양호한 대표구간을 선정하여 스킨리아를 채취하였다(Table 1).

채취된 시료는 1.18 ~ 2.39 mm 크기로 분쇄하여 분류한 다음 증류수로 수회 수세한 후, 건조기(DKHT Convection Oven)을 이용하여 95 °C에서 일정 시간 동안 건조하여 시료를 사용하였다.

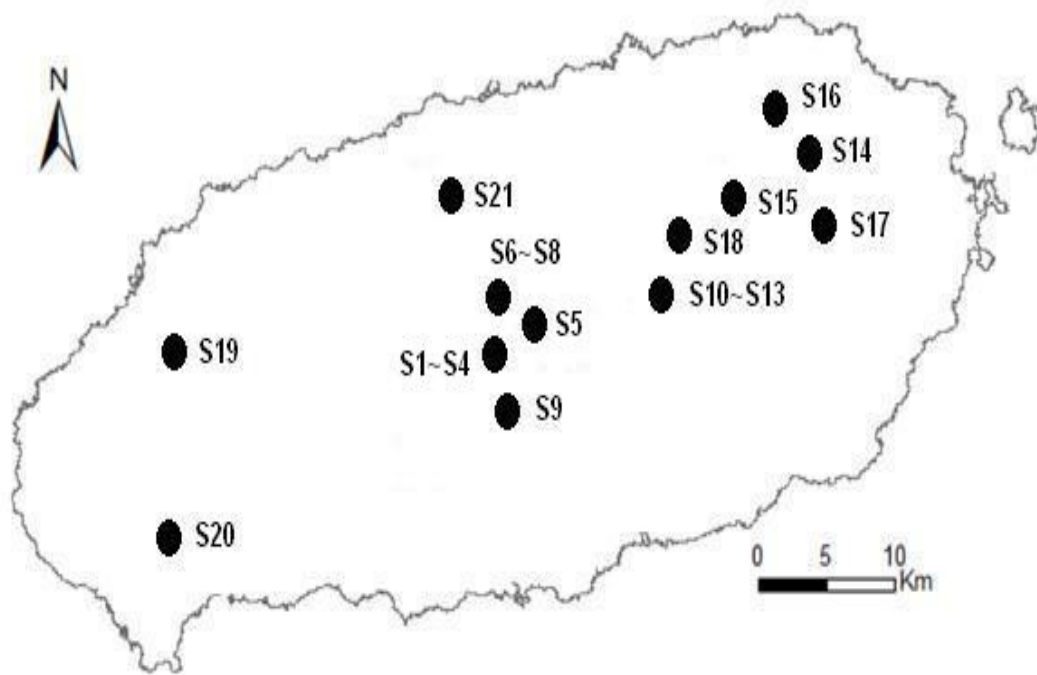


Fig. 6. The locations where the scoria samples were taken.

Table 1. Classification of the scoria samples by sampling areas and depths













Sampling area	Sample ID	Depth (m)	Scoria
South	S-1	107-111	
	S-2	136-139	
	S-3	142-145	
	S-4	180-185	
	S-5	236-239	
	S-6	22-31	
	S-7	100-105	
	S-8	294-296	
	S-9	0-5	

Table 1. Classification of the scoria samples by sampling areas and depths(Continued)

East	S-10	18-21	
	S-11	250-254	
	S-12	32-36	
	S-13	53-56	
	S-14	0-5	
	S-15	0-5	
	S-16	0-5	
	S-17	0-5	
	S-18	0-5	

Table 1. Classification of the scoria samples by sampling areas and depths(Continued)

West	S-19	0-5	
	S-20	0-5	
North	S-21	0-5	

3.1.2. 스킨리아 성분 조성

1) 주성분 조성

제주 스킨리아의 광물에 대한 정보는 제주 스킨리아의 특성을 결정해 줄 뿐만 아니라 스킨리아 산출지역에서의 정보를 제공해 줄 수 있다.

제주도 표층부 스킨리아 및 시추코어에서 회수된 스킨리아층 시료의 주성분 분석은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , MnO , CaO , P_2O_5 , K_2O 및 Na_2O 총 10개 항목을 선정하여 한국지질자원연구원에 분석 의뢰하였으며, 주성분 분석은 XRF(X-Ray fluorescence spectrometry, MXF-2400)를 이용하여 분석하였다.

2) 미량원소 조성

스킨리아 시료 중 미량원소 성분 조성은 최 등(1994)이 제시한 비이커-가열법에 의한 혼합산 분해방식을 채택하여 분석하였다. Fig. 7에서와 같이 50 mL 테플론 재질의 비이커에 미세하게 분쇄된 스킨리아 시료 0.1 g과 함께 HF, HNO_3 및 HClO_4 의 혼합산 비율을 4:4:1로 하여 150 °C hot plate에서 2 시간 산분해 시킨 후, 4 mL의 혼합산을 추가하여 스킨리아를 용해시키는 과정을 반복하여 최종적으로 하얀색 결정이 형성될 때까지 반복적인 산분해 과정을 거쳤다. 최종적으로 하얀색 결정이 형성되면 3% 질산(Nitric acid)으로 일정비율 희석하여 ICP-OES(ICP Optical Emission Spectrometer, Varian 720-ES)와 ICP-MS(Varian 820-MS)를 이용하여 미량원소의 조성을 분석하였다.

Scoria 0.1 g + HF:HNO₃:HClO₄(4:4:1) in 50 mL Teflon beaker

↓ 150 °C hot plate 2 hr, 2~3times

Add 4 mL(mixing acid) & dissolved

↓ 150 °C hot plate 2 hr

Add 4 mL(mixing acid) & dissolved

↓ 150 °C hot plate 2 hr

50 mL volume metric flask

↓ 1/10 or 1/100 dilution by 3% nitric acid

Sample for ICP/MS or ICP/OES measurement

Fig. 7. Analysis protocol of open beaker method.

3.1.3. 세공 구조 및 특성

BET법은 질소가스가 물리적 흡착 및 탈착하는 현상을 이용하는 방법으로서 고체 파우더, 활성탄, 세라믹, 무기재료 및 촉매 등 다양한 재료의 물리적 특성인 비표면적, 기공(Pore)의 크기 및 분포를 측정할 수 있다.

각 지역에서 채취된 스코리아의 비표면적은 시료를 파우더 형태의 분말로 분쇄한 후 포항공과대학교 환경공학부 나노재료연구실에 의뢰하여 분석하였다. 비표면적 측정 장치(BET, Nanoporosity-XQ analyzer)를 이용하여 분석하였다.

일반적으로 흡착능력을 결정하는 세공구조에 관한 중요한 인자로는 기공용적(Pore volume), 기공도(Porosity), 비표면적(Specific surface area), 기공분포(Pore distribution), 평균기공크기(Mean pore diameter) 등이 있다.

본 연구에서는 스코리아의 다공성 특성을 분석하기 위하여 표면특성분석(SEM), 비표면적, 세공부피, 세공 분포 및 세공크기를 적용하였다.

3.1.4. 양이온교환 능력 및 표면 관능기 분석

양이온교환능력(CEC)은 ammonium acetate 법(1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH=7.0)으로 정량하였다. 스코리아 10g을 1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 용액(pH=7.0)으로 이용하여 NH_4^+ 로 포화시킨 다음 80% ethyl alcohol로 세척한 후 침출액을 Kjeldahl System(Foss Tecator 2300)을 이용하여 증류, 적정하여 분석하였다.

스코리아의 표면 관능기 분석은 미세한 분말형태로 분쇄한 후 95℃에서 12시간 건조시킨 스코리아 시료를 사용하였으며 시료표면에서 전반사 하는 빛에 의하여 시료 표면의 흡수 스펙트럼을 얻는 방법인 ATR-FTIR분석기(Nicolet 6700, Thermo)를 이용하여 분석하였다.

3.2. 회분식 흡착

3.2.1. 조업 시간에 따른 흡착특성

스코리아의 중금속 흡착특성을 파악하기 위하여 각각의 중금속(Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) 용액 10 mg/L을 제조하였다. 250 mL 삼각플라스크에 200 mL를 취한 다음 일정한 크기로 분쇄한 스코리아 시료 4 g을 넣고, Shaking incubator(HB-201SF)를 이용하여 25 °C에서 200 rpm으로 30 분, 1, 2, 3, 4, 6, 12, 18 및 24 시간 Shaking 후 0.45 μm Cellulose acetate disposable syringe filter를 이용하여 여과하였으며, 여과액의 중금속 이온 농도를 Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES)를 이용하여 분석하였다.

3.2.2. 농도에 따른 흡착특성

2.5, 5, 10, 20, 40 및 60 mg/L으로 제조된 중금속 용액을 250 mL 삼각플라스크에 200 mL를 취한 다음 분쇄된 스코리아 시료 4 g을 넣고, Shaking incubator (HB-201SF)를 이용하여 25 °C에서 200 rpm으로 24 시간 Shaking 후 0.45 μm Cellulose Acetate Disposable Syringe Filter를 이용하여 여과하였으며, 여과액의 중금속 이온 농도를 Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)를 이용하여 분석하였다.

3.2.3. 흡착제 첨가량에 따른 흡착특성

10 mg/L의 중금속 용액을 250 mL 삼각플라스크에 200 mL를 취한 다음 분쇄된 스코리아 시료 1, 2, 3 및 4 g를 각각 첨가하고, Shaking incubator(HB-201SF)를 이용하여 25 °C에서 200 rpm으로 24 시간 Shaking 후 0.45 μm Cellulose acetate disposable syringe filter를 이용하여 여과하였으며, 남아 있는 중금속 이온 농도를 Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)를 이용하여

분석하였다.

3.2.4. 흡착 등온식

흡착등온방정식은 용액 내 흡착질의 초기농도와 흡착평형 농도를 구함으로서 계산할 수 있다. 흡착평형 농도는 반응 시간 24 시간 후의 중금속 이온의 흡착제거량을 통하여 흡착평형 농도를 구하였으며, 본 연구에서는 Freundlich 등온흡착식과 Langmuir 등온 흡착식을 적용하여 흡착평형에 도달하는 스코리아의 흡착형태를 파악하였다.

3.2.5. 흡착 속도 및 확산모델

스코리아의 중금속 흡착속도를 파악하기 위해 각각의 중금속(Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) 용액 10 mg/L을 제조하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 200 mL를 취한 다음 스코리아 시료 4 g을 넣고, Shaking incubator(HB-201SF)를 이용하여 25 °C에서 200 rpm으로 30 분, 1, 2, 3, 4, 6, 12, 18 및 24 시간 shaking 후 반응 시간별로 흡착량을 구하여 1차 흡착속도 및 2차 흡착속도 모델식을 적용하여 평가 하였다.

또한, 스코리아의 흡착속도는 흡착과정에 따른 물질전달(Mass transfer)과정으로 해석할 수 있는데 본 연구에서는 입자 내부확산 모델(Intra-particle diffusion model)을 적용하여 확산과정을 해석하였다.

3.3. 연속식 흡착특성

3.3.1. 스코리아 시료의 선정

연속식 흡착실험에 사용할 스코리아 시료는 비표면적이 비교적 높게 측정되고 동일지점에서 흡착 Column에 충전할 수 있을 만큼 연구시료 확보가 용이한 대표적인

스코리아 9개소를 최종 선정하여 연속식 흡착실험을 수행하였다.

채취된 스코리아 시료는 1.18 ~ 2.39 mm 크기로 분쇄하여 분류한 다음 증류수로 수회 수세한 후, 건조기(DKHT Convection oven)를 이용하여 95 °C에서 일정 시간 동안 건조한 시료를 사용하였다.

3.3.2. 연속식 흡착

본 연구에서 사용한 연속식 흡착실험 장치는 Fig. 8과 같이 제작하여 사용하였다. 흡착 컬럼은 아크릴관을 이용하여 내경이 25 mm, 높이가 500 mm로 제작하였고, 스코리아는 300 mm의 높이로 흡착탑에 충전하였다. 컬럼은 이중관 형태로 제작하여 흡착온도를 25 ± 1 °C로 일정하게 유지되도록 하였다. 각각의 중금속 용액은 크롬, 납, 니켈 및 혼합(크롬+납+니켈) 용액의 농도를 각각 9 mg/L로 제조하여 연속식 흡착실험의 원수로 사용하였으며, 이에 따른 실험 조건을 Table 2에 나타내었다.

원수는 연동펌프를 이용하여 10 mL/min 유량으로 흡착탑에 공급하고 유출액은 2 시간마다 채취하여, 0.45 μ m syringe filter(Cellulose acetate, Aventec)로 여과한 여과액을 ICP (Inductively coupled plasma, 720-ES, Varian)로 분석하였다.

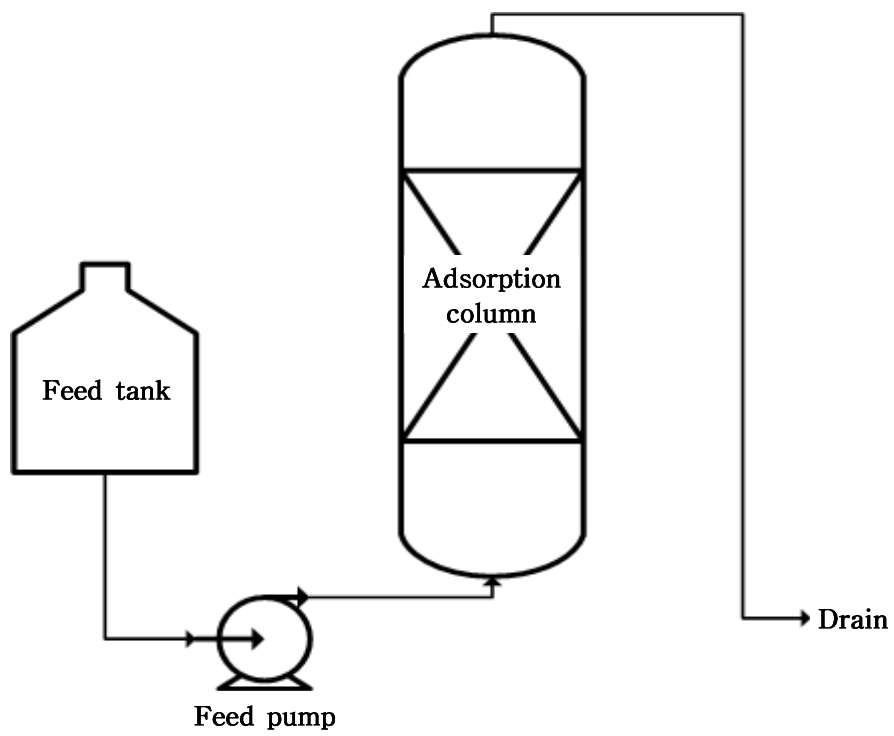


Fig. 8. Schematic diagram of continuous adsorption apparatus.

Table 2. Experimental conditions for continuous adsorption apparatus

Parameter	Range and Unit	
Bed length(L)	500 mm	
Bed diameter(D)	25 mm	
Scoria size	1.18~2.36 mm	
Flow rate(Q)	10 mL/min	
Temperature(T)	25±1 °C	
Feed solution	Cr ³⁺	9 mg/L
	Pb ²⁺	9 mg/L
	Ni ²⁺	9 mg/L
	Mixing	9 mg/L (Cr ³⁺ 3 mg/L + Pb ²⁺ 3 mg/L + Ni ²⁺ 3 mg/L)

3.4. 용출 특성

3.4.1. 회분식 용출

회분식 용출(Batch mineral dissolution) 실험에 사용된 스킨리아는 채취한 스킨리아를 분쇄하고 표준체를 이용하여 1.18~2.36 mm 크기로 하여 증류수로 수회 세척한 후 95 °C의 건조기에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다.

8개의 500 mL 삼각플라스크에 각각 50 g의 스킨리아를 넣고, 여기에 3차 증류수를 200 mL를 넣은 후 Shaking incubator(HB-201SF, Hanbaek, Korea)에서 200 rpm으로 회전시키면서 회분식 용출을 실시하였다. 이 때, 용출실험 온도는 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였다.

회분식 용출의 분석 시료는 8 개의 삼각플라스크를 1 일, 3 일, 5 일, 10 일, 15 일, 20 일, 25 일 및 30 일 후에 각각 1개의 삼각플라스크를 인큐베이터에서 꺼내어 0.45 μm syringe filter(Cellulose Acetate, Aventec)를 통과한 여과액을 분석용 시료로 만들었다. 여과액의 분석은 주요원소는 ICP-OES(720 ES, Varian)으로, 미량원소는 ICP-MS (820MS, Varian)를 이용하여 분석하였다.

3.4.2. 연속식 용출

연속식 용출 실험에 사용된 스킨리아는 연속식 흡착 실험에 사용한 스킨리아를 사용하였다. 용출 실험에 사용된 실험 장치는 Fig. 9에 나타내었으며, 연속식 흡착 실험에 사용된 흡착 컬럼과 같이 아크릴관을 사용하여 같은 크기로 제작하였다. 스킨리아의 충전도 또한 연속식 흡착실험과 같이 높이 300 mm를 채웠다.

용출액은 3차 증류수 사용하였고 용출액의 부피는 각각 18 L를 공급하였다. 연동펌프를 이용하여 5 mL/min의 유량으로 용출탑에 공급하고 순환하는 방법을 사용하였다. 분석시료는 초기, 1 일, 3 일, 5 일, 10 일, 15 일, 20 일, 25 일 및 30 일 후에 각각 100 mL를 채취하여 분석 시료로 사용하였으며, 용출 실험 조건을 Table 3에 나타내었다. 여과액의 분석은 회분식 용출과 같이 ICP-OES, ICP-MS 를 이용하여 분석하였다.

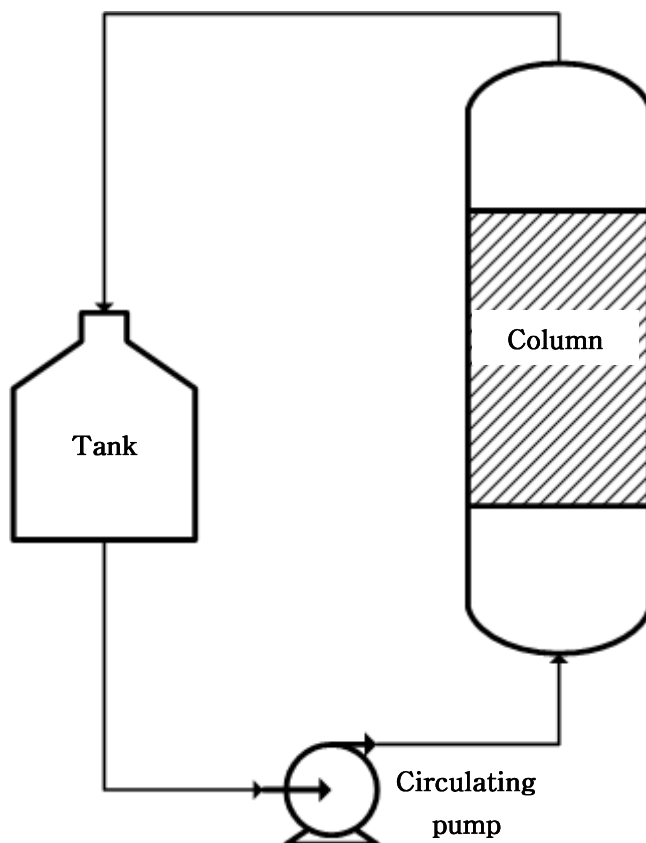


Fig. 9. Schematic diagram of continuous extraction apparatus.

Table 3. Experimental conditions for continuous extraction apparatus

Parameter	Range and Unit
Bed length(L)	500 mm
Bed diameter(D)	25 mm
Scoria size	1.18~2.36 mm
Flow rate(Q)	5 mL/min
Temperature(T)	25±1 °C
Sampling time	0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 day

IV. 결과 및 고찰

4.1. 스킨리아의 물리화학적 특성

4.1.1 스킨리아 성분 조성

1) 스킨리아의 분포

화산쇄설암(Pyroclastic rock)으로 불리는 스킨리아는 제주 화산암류 중 대표적인 다공성 물질이며, 색상으로는 적갈색(Reddish-Brown), 황갈색(Yellow-Brown), 검정색(Black) 및 암회색(Dark-Grey)으로 암색이 구별되는 특성이 있는 것으로 보고되고 있다.

Table 4와 같이 제주도 전역에 걸친 스킨리아 시료 21개소를 선정하여 스킨리아의 분포특성을 조사한 결과 적갈색(Reddish-Brown)계통의 스킨리아가 15개소로 다수를 이루었으며, 암회색(Dark-Grey)이 3개소, 황갈색(Yellow-Brown)이 3개소로 조사되었다. 윤 등(1995)의 연구에서도 제주도 전역의 스킨리아의 분포는 제주 중산간을 중심으로 적갈색 스킨리아가 많이 분포하며 황갈색과 암회색의 일부 지역에 분포한다는 연구결과와 유사한 스킨리아의 분포를 보였다.

황갈색(Yellow-Brown) 스킨리아는 제주 동부지역을 중심으로 일부 분포하는 것으로 확인되었으며, 동부지역인 제주삼다수 공장 상류의 조사공인 조사 2호공 시추코어(53~56 m 구간)에서 일부 분포하고 있었다. 또한, 제주 동부지역인 둔지오름 스킨리아(S-16) 및 백약이 오름 스킨리아(S-17)시료의 경우 황갈색 스킨리아가 비교적 많이 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 암회색(Dark-Grey) 스킨리아의 경우 남부, 동부 및 북부지역 각각 1개소에 소량 분포하고 있었다.

2) 주성분 조성

Table 5에는 스킨리아의 주성분 조성 분석결과를 나타내었다. 스킨리아의 주성분 조성 분석 결과 대부분의 시료에서 $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}, \text{MgO}$ 순으로 성분 조성이 분석되었으며, Axel 등(2006)의 연구에서 암석 광물의 주성분 분석결과 화산암(Volcanic rock)에서의 주성분 원소 조성과 거의 유사한 경향을 보였다.

제주 남부지역 스킨리아의 경우 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ 및 MgO 함량이 각각 43.8 ~ 53.3 wt%, 14.5 ~ 18.9 wt%, 9.7 ~ 13.4 wt%, 5.4 ~ 10.6 wt% 및 2.1 ~ 8.65 wt%로 측정되었으며, 제주 동부지역 스킨리아의 경우 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ 및 MgO 함량이 각각 38.1 ~ 50.3 wt%, 15.8 ~ 19.1 wt%, 11.1 ~ 17.3 wt%, 5.0 ~ 8.1 wt% 및 4.0 ~ 7.8 wt%로 측정되었다. 또한, 서부 및 북부지역 스킨리아에서는 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ 및 MgO 함량이 각각 47.5 ~ 49.0 wt%, 15.5 ~ 16.1 wt%, 12.3 ~ 13.0 wt%, 8.1 ~ 9.3 wt% 및 6.2 ~ 7.3 wt%로 측정되어 제주 남부, 동부지역, 서부 및 북부지역에 분포한 스킨리아는 지역별, 색상별로 큰 차이 없이 비슷한 함량으로 분포하고 있는 일반적인 화산암 특성을 보였다. 또한, 주성분 원소 중에는 MnO 와 P_2O_5 성분은 다른 주성분 원소에 비해 비교적 낮은 함량으로 분석되었다.

한편, 스킨리아와의 성분조성 차이를 비교하기 위하여 수집한 전북 익산지역 화강암에서는 SiO_2 함량이 69.4wt%로 스킨리아의 38.1~ 53.3wt%보다 높은 함량으로 분석되었으며, K_2O 및 Na_2O 도 스킨리아의 성분조성보다 높게 분석되었다. 그러나 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}$, 및 TiO_2 성분은 스킨리아에 비해 화강암 시료에서 낮은 함량으로 분석되었다.

Table 4. Classification of the scoria samples based on color

Sampling area	NO	Sample ID	Depth (m)	Color
South	1	S-1	107 ~ 111	Reddish-Brown
	2	S-2	136 ~ 139	Reddish-Brown
	3	S-3	142 ~ 145	Reddish-Brown
	4	S-4	180 ~ 185	Reddish-Brown
	5	S-5	236 ~ 239	Reddish-Brown
	6	S-6	22 ~ 31	Reddish-Brown
	7	S-7	100 ~ 105	Dark-Grey
	8	S-8	294 ~ 296	Reddish-Brown
	9	S-9	0 ~ 5	Reddish-Brown
East	10	S-10	18 ~ 21	Reddish-Brown
	11	S-11	250 ~ 254	Reddish-Brown
	12	S-12	32 ~ 36	Reddish-Brown
	13	S-13	53 ~ 56	Yellow-Brown
	14	S-14	0 ~ 5	Reddish-Brown
	15	S-15	0 ~ 5	Reddish-Brown
	16	S-16	0 ~ 5	Yellow-Brown
	17	S-17	0 ~ 5	Yellow-Brown
	18	S-18	0 ~ 5	Dark-Grey
West	19	S-19	0 ~ 5	Reddish-Brown
	20	S-20	0 ~ 5	Reddish-Brown
North	21	S-21	0 ~ 5	Dark-Grey

Table 5. Bulk chemical composition of the scoria samples determined by XRF analysis

Sampling area	Sample	Major element (wt%)										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Igloss
South	S-1	48.32	16.65	12.97	8.87	4.84	0.94	3.14	3.04	0.16	0.42	0.35
	S-2	47.49	17.09	12.51	8.69	4.66	1.47	3.02	3.40	0.16	0.50	0.57
	S-3	49.48	16.93	12.37	7.67	4.38	1.36	3.25	2.90	0.16	0.55	0.49
	S-4	51.55	17.19	11.00	7.09	3.48	1.97	3.76	2.30	0.17	0.66	0.38
	S-5	47.86	17.77	12.41	7.01	3.94	1.93	3.22	2.97	0.18	0.69	1.60
	S-6	53.27	18.67	9.68	5.42	2.11	2.38	4.72	1.57	0.16	0.69	0.88
	S-7	48.68	16.04	13.41	8.24	4.37	1.37	3.49	3.52	0.17	0.51	0.00
	S-8	43.82	14.51	12.79	10.63	8.65	1.41	1.61	3.00	0.18	0.47	2.49
	S-9	48.24	18.89	11.44	7.82	3.96	1.03	3.61	2.52	0.15	0.69	1.20
East	S-10	50.28	16.91	11.11	7.07	4.66	1.90	3.74	2.34	0.14	0.63	0.85
	S-11	48.32	17.66	12.15	7.53	3.96	1.70	3.68	3.13	0.17	0.71	0.68
	S-12	48.27	15.79	13.40	8.06	5.72	0.93	2.98	2.81	0.17	0.59	0.80
	S-13	48.76	17.01	12.76	7.60	4.27	1.36	3.33	2.99	0.16	0.58	0.84
	S-14	46.31	16.94	13.18	6.94	7.08	0.72	2.54	2.42	0.16	0.38	3.28
	S-15	46.38	16.35	13.73	6.47	7.81	1.27	2.32	2.60	0.18	0.55	2.18
	S-16	38.09	19.11	17.27	5.02	7.34	0.34	1.48	3.72	0.15	0.58	6.23
	S-17	46.77	16.93	13.57	6.59	6.23	1.13	2.43	2.68	0.16	0.54	2.67
	S-18	49.57	15.94	12.14	7.62	6.39	1.74	3.10	2.39	0.16	0.54	0.11
West	S-19	47.72	15.71	12.98	8.12	7.17	1.10	2.51	2.64	0.16	0.50	1.17
	S-20	49.01	15.47	12.45	8.78	6.20	1.11	3.10	2.59	0.16	0.46	0.38
North	S-21	47.47	16.13	12.25	9.26	7.25	1.30	2.89	2.56	0.16	0.58	0.00
Jeonbuk	S-22	69.44	16.11	2.18	2.19	0.55	3.98	4.17	0.35	0.03	0.10	0.67

3) 스코리아의 색상별 암석지화학 특성

스코리아의 암석분류 및 명명을 위하여 Fig. 10과 같이 스코리아에 대한 Total alkali($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) - SiO_2 를 이용한 IUGS 분류도(Le bas et al., 1986)와 알칼리와 서브알칼리 계열 분류도(Miyashiro, 1978)를 각각 도시하여 나타내었다.

스코리아에서의 알칼리 함량($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)은 SiO_2 함량이 증가함에 따라 높아지는 경의 상관관계를 보였으며, 암석분류에서 스코리아는 대부분 현무암(Basalt), 조면현무암(Trachybasalt)으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 일부 현무암질 조면안산암(Basaltic trachyandesite)영역으로 점시되는 스코리아도 있는 것으로 확인되었다. Miyashiro (1978)의 계열 분류에서 분석대상 스코리아 모두에서 알칼리 계열(Alkali rock series)로 분류되었다. 그러나, 스코리아의 고유한 색상인 암흑색, 암회색, 황갈색 및 적갈색의 색상은 암석분류기준에 따른 시료별로 차이를 나타내지 않았다.

Fig. 11과 같이 SiO_2 분화지수로 하여 주성분의 변화 경향을 파악한 결과 스코리아의 색상 차이에 의한 원소 조성의 변화 특성이 나타나지 않았으며, SiO_2 가 증가함에 따라 TiO_2 , FeO , CaO 및 MgO 는 감소하는 반면, Na_2O , K_2O 및 Al_2O_3 는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 박 등(1993) 및 Tatsumi 등(2005)의 연구에서 제주 화산암류의 SiO_2 분화지수에 따른 주성분 원소의 변화경향에서 본 연구결과와 주성분 간의 변화 경향이 같은 경향성을 보였다.

한편, Yamanoi 등(2004)은 500 ~ 1150 °C에서의 열적 변화실험을 통해 스코리아의 색상변화를 고찰하였다. Microscope를 통해 흑색 스코리아를 관찰하였을 때 감람석 반정 등에 적색으로 관찰되는 부분은 없었으나, 고온으로 산화시켰을 때 스코리아의 색상이 암흑색에서 적색으로 점차 변화해 가는 것을 관찰하였으며, 이는 고온 산화로 인하여 적색으로 변화되면서 FeO (Fe^{2+})가 선형적으로 증가한다고 하였다.

본 연구에 사용한 스코리아는 FeO 함량에서 적갈색과 다른 색상을 지닌 스코리아와 조성 성분의 차이를 보이지 않았다. 이는 표면에서의 색상이 암회색 및 황갈색 등으로 나타난다고 하더라도 고온 산화에 의하여 반정 등에 적색으로 산화가 일부 이루어졌다고 추정할 수 있다. 따라서 제주지역에서 분포되어 있는 검정색, 암회색, 황갈색 및 적갈색 스코리아의 구별은 마그마가 고온에서 산화되는 정도에 따라 구

별할 수 있으며 특히, 적갈색 스코리아는 스코리아 중 고온에서 산화가 잘 이루어진
결과로 판단된다.

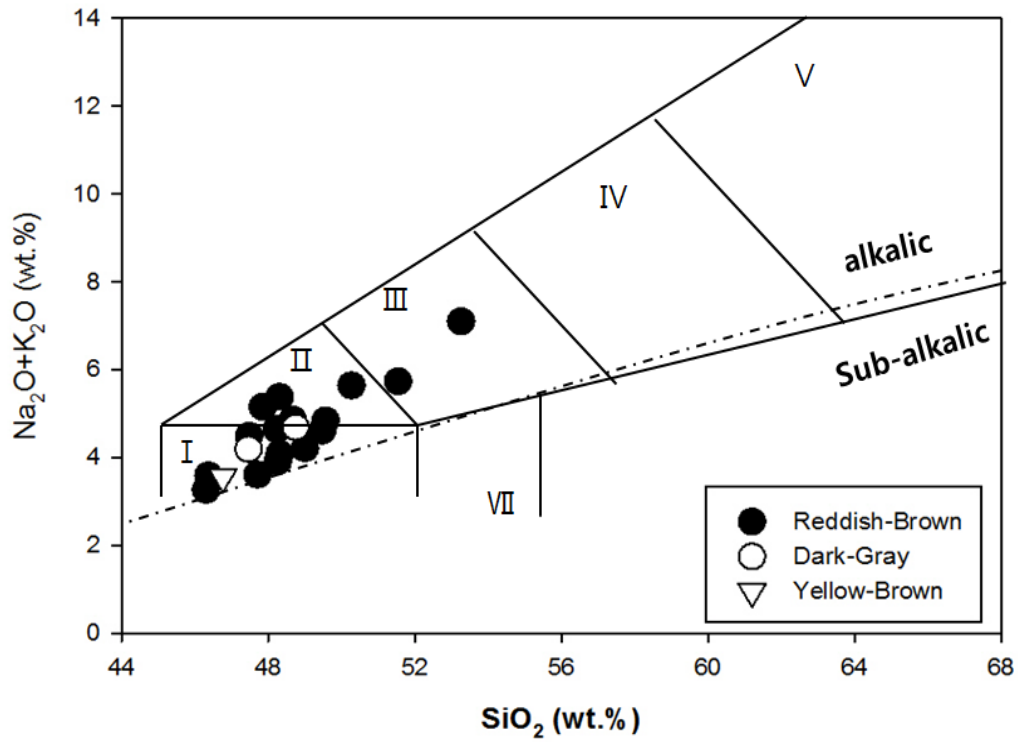


Fig. 10. $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ vs SiO_2 plot of the scoria. Solid line: I -basalt; II -trachybasalt; III-basaltic trachyandesite; IV-trachyan-desite; V-trachyte; VII-basaltic andesite, Dot-line: The boundaries between alkalic and sub-alkalic series.

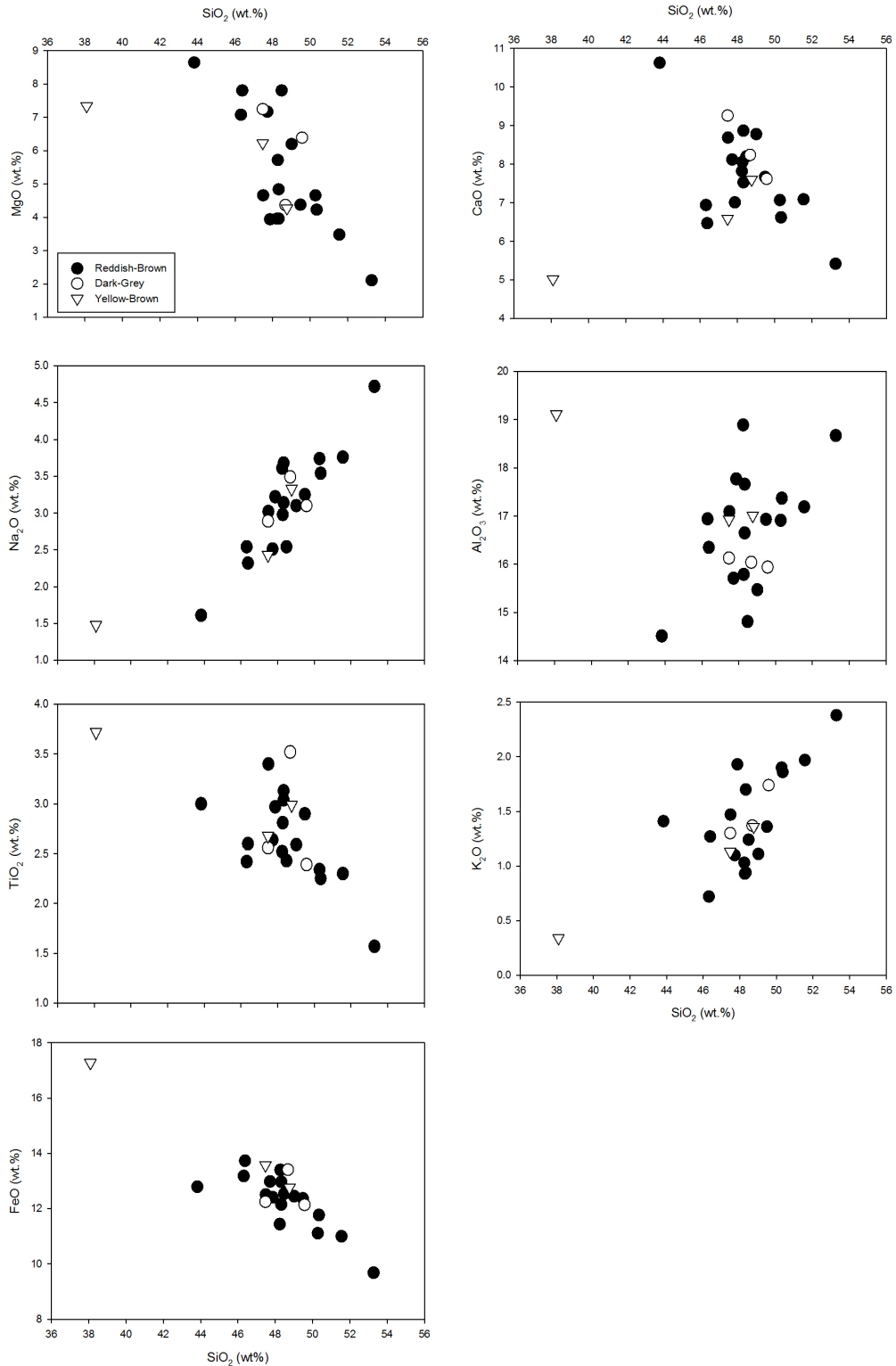


Fig. 11. Variation in major oxides vs. SiO_2 (wt%) of scoria.

4) 미량원소

산분해법을 이용하여 분석한 미량원소 분석결과를 Table 6에 나타내었다. 스코리아에서 안티몬(Sb), 게르마늄(Ge) 및 셀레늄(Se) 함량은 대부분 검출한계(<0.5 mg/L) 미만으로 스코리아에서는 매우 적은 함량으로 분석된 반면 스트론튬(Sr), 지르콘(Zr), 바륨(Ba), 아연(Zn) 및 바나듐(V) 등은 미량성분 중 비교적 높은 함량으로 분석되었다.

스트론튬(Sr)의 경우 제주 남부지역 및 동부지역 스코리아에서 각각 517.0 ~ 1,351.0 mg/L 및 290.2 ~ 718.5 mg/L으로 분석되었으며, 서부지역 및 북부지역에서는 각각 518.2 ~ 595.9 mg/L 및 710.5 mg/L으로 분석되었다. 비교대상으로 선정된 육지부 화강암석에서도 635.4 mg/L으로 분석되어 차이가 없었다.

바륨(Ba)의 경우 제주 남부지역 및 동부지역 스코리아에서 각각 293.0 ~ 757.1 mg/L 및 240.5 ~ 521.3 mg/L으로 분석되었으며, 서부지역 및 북부지역에서도 각각 292.0 ~ 382.5 mg/L 및 379.6 mg/L으로 분석되었다. 비교대상으로 선정된 육지부 화강암에서는 1,034.03 mg/L으로 분석되어 스코리아 보다 1.5 ~ 4배까지 높게 분석되었다.

아연(Zn)의 경우 제주남부지역 및 동부지역 스코리아에서 각각 125.4 ~ 181.9 mg/L 및 72.0 ~ 175.5 mg/L으로 분석되었으며, 서부지역 및 북부지역에서는 각각 138.3 ~ 160.6 mg/L 및 129.6 mg/L으로 분석되었다. 비교대상인 화강암에서는 84.5 mg/L으로 분석되어 큰 차이는 없었다.

한편, 스코리아에서 검출한계 미만이거나 극미량으로 검출되는 안티몬, 게르마늄 및 셀레늄 성분은 제주지하수에서도 거의 검출되지 않는 성분으로 알려져 있다. 특히, 안티몬(Sb)성분은 비필수 미량원소로 분류되고 비교적 독성이 강한 것으로 알려져 있으며, 자연계에서 황이나 비소와 함께 산출되는 특성이 있는 것으로 보고되고 있다(Merian, 1991 ; Reimann et al., 1998).

안티몬은 지질유래물질로 분류되는 원소로 발암의심물질로 분류되어 외국에서는 안티몬에 대한 먹는물 수질 기준치가 설정되어 국민의 건강을 보고하고 있다. 현재 국내에는 기준이 설정되어 있지 않지만, 세계보건기구(WHO)에서는 “Guidelines for drinking water quality”에서 0.02 mg/L 이하로 권고하고 있다.

스코리아 미량성분 분석결과 안티몬은 거의 검출이 되지 않았지만 화강암 시료에

서 22.65 mg/L으로 분석되었다.

실질적으로 제주지하수에서의 안티몬 함량은 극미량으로서 ppt level에서도 검출되지 않는 원소이며, 스코리아를 포함한 화산암류의 안티몬 자체 함량이 매우 적어 지질유래 원소로서 안티몬이 용출될 가능성이 매우 적은 것으로 판단된다.

Table 6. Trace elements in the scoria samples

Sampling area	sample	Trace elements (mg/L)									
		Li	Rb	Sb	Sr	Pb	Ge	Cu	Ga	Ni	Mo
South	S-1	6.35±0.44	17.23±1.33	<0.5	517.0±20.46	3.53±0.87	<0.5	33.04±1.90	27.91±0.80	68.45±3.00	5.90±0.34
	S-2	5.24±0.82	30.10±1.03	<0.5	613.04±56.54	5.70±1.50	<0.5	35.60±2.11	25.29±2.15	39.89±2.88	9.02±0.96
	S-3	6.62±1.06	41.38±3.00	<0.5	525.72±62.94	5.03±0.84	0.22±2.0	30.02±3.17	29.63±1.00	54.11±2.13	9.92±0.24
	S-4	7.68±0.29	44.42±7.06	<0.5	644.50±21.32	6.04±0.62	<0.5	24.78±0.48	27.86±0.05	55.71±0.32	4.88±0.25
	S-5	10.51±0.54	39.69±7.81	<0.5	934.87±43.80	3.58±0.24	<0.5	39.85±7.24	30.21±0.56	67.15±1.63	3.73±0.62
	S-6	11.93±0.43	48.81±6.59	<0.5	665.72±16.91	2.15±0.68	<0.5	25.73±3.92	32.38±2.23	9.43±0.57	10.34±2.18
	S-7	9.09±1.61	27.34±5.42	<0.5	696.08±91.82	4.37±1.22	<0.5	38.86±3.44	37.29±10.97	46.56±12.45	7.26±1.71
	S-8	5.59±0.65	59.49±4.55	<0.5	1,351.00±56.0	6.55±1.84	<0.5	63.87±7.90	26.29±2.56	88.01±27.50	7.24±3.98
	S-9	7.23±1.02	18.38±1.14	<0.5	753.61±99.05	2.81±1.32	<0.5	29.67±2.27	31.42±1.69	31.29±1.93	40.93±26.57
East	S-10	8.51±0.17	56.72±9.85	<0.5	718.45±10.76	5.29±1.10	0.12±1.8	57.15±1.68	29.61±1.20	78.28±3.33	11.72±1.04
	S-11	4.03±2.30	21.39±3.89	<0.5	446.39±89.80	6.30±2.43	<0.5	10.77±7.09	15.67±9.87	12.05±7.31	8.69±5.72
	S-12	4.03±2.31	7.88±1.72	<0.5	290.16±18.13	3.79±0.30	<0.5	27.36±7.07	18.12±11.43	64.24±39.67	8.50±5.13
	S-13	4.91±2.84	36.67±3.52	<0.5	563.55±73.63	6.76±1.82	<0.5	22.57±4.72	25.91±15.85	46.49±26.95	11.91±5.55
	S-14	7.08±0.82	33.35±7.58	<0.5	444.5±32.96	5.52±1.14	<0.5	66.03±7.22	36.37±6.48	194.49±27.67	9.95±1.27
	S-15	5.00±1.13	26.45±1.63	<0.5	467.28±71.23	9.30±0.72	<0.5	32.48±0.38	719.23±4.86	181.08±1.31	18.94±2.61
	S-16	5.16±0.40	2.03±1.87	<0.5	320.98±17.27	7.59±1.00	<0.5	45.61±0.35	926.49±23.64	179.71±0.72	41.43±17.71
	S-17	8.33±0.04	16.76±2.64	<0.5	537.43±2.94	7.61±2.10	<0.5	39.56±0.25	754.89±9.25	136.45±0.84	25.29±3.40
	S-18	6.99±1.20	38.60±4.73	<0.5	677.50±84.25	7.27±0.83	<0.5	36.15±0.18	717.64±7.25	122.89±0.51	45.12±7.75
West	S-19	6.72±0.02	17.46±0.21	<0.5	595.87±1.61	6.69±0.51	<0.5	52.64±0.25	648.15±3.59	212.04±0.22	14.89±0.81
	S-20	5.59±1.04	21.54±2.73	<0.5	518.18±48.76	5.79±2.29	<0.5	38.29±0.32	743.61±4.37	151.01±1.13	32.95±7.44
North	S-21	5.86±0.09	24.29±1.69	<0.5	710.47±13.65	4.88±1.66	<0.5	35.66±0.66	690.26±4.12	123.75±0.33	12.30±0.50
Jeon-buk	S-22	44.90±0.49	132.66±7.26	22.65±1.5	635.39±213.98	54.01±0.06	<0.5	19.63±0.14	103.50±4.61	5.46±0.55	73.23±30.37

Table 6. Trace elements in the scoria samples(Continued)

Sampling area	sample	Trace Elements (mg/L)							
		V	Zn	Zr	Se	Ba	B	As	Cr
South	S-1	201.1±9.1	143.0±11.6	171.4±7.5	<0.5	293.0±12.4	72.5±2.7	<0.5	112.8±6.2
	S-2	203.6±12.0	125.4±7.2	194.9±11.3	<0.5	386.6±33.0	77.1±13.9	3.1±1.8	100.4±9.3
	S-3	201.0±12.2	151.6±3.6	240.7±12.8	<0.5	376.7±32.8	75.1±5.2	4.3±2.0	139.4±14.9
	S-4	118.2±9.2	150.1±9.8	261.5±3.7	<0.5	622.8±300.2	555.2±22.1	3.5±0.3	111.0±6.4
	S-5	173.2±4.0	162.1±13.2	305.3±10.7	<0.5	687.8±17.8	64.3±2.9	3.5±0.3	99.8±7.4
	S-6	141.7±2.7	170.87±8.7	377.5±9.1	<0.5	757.1±19.7	73.3±29.6	6.5±2.1	92.5±6.8
	S-7	277.3±41.1	181.9±48.6	181.9±48.6	<0.5	476.7±125.7	82.6±17.0	2.6±1.0	104.1±25.4
	S-8	274.9±14.3	129.3±15.4	211.1±11.5	<0.5	431.4±27.1	69.7±3.7	<0.5	180.9±38.8
	S-9	136.8±9.0	136.7±4.3	241.1±18.7	<0.5	501.9±36.9	405.7±35.2	7.2±2.3	57.5±6.8
East	S-10	142.6±6.5	169.1±7.5	285.2±0.8	<0.5	521.3±11.6	81.1±8.2	5.7±1.0	165±11.9
	S-11	169.3±16.1	72.0±45.9	143.3±90.8	<0.5	316.1±97.6	66.0±25.4	3.3±1.5	29.9±22.4
	S-12	158.2±25.0	113.0±35.9	161.6±35.1	<0.5	243.9±80.8	45.6±24.7	<0.5	147.0±40.6
	S-13	168.4±23.3	162.7±47.4	231.0±83.1	<0.5	380.4±16.3	126.3±31.9	<0.5	137.2±37.4
	S-14	202.6±25.0	165.8±24.1	359.4±98.9	<0.5	416.0±127.5	90.4±6.9	<0.5	391.7±52.1
	S-15	188.632±0.97	159.29±7.95	291.78±16.17	<0.5	400.46±40.37	69.39±6.25	4.82±4.16	284.95±3.79
	S-16	204.15±3.04	175.48±2.95	284.89±21.81	<0.5	240.94±8.37	92.70±9.65	6.41±3.63	268.92±4.92
	S-17	172.01±0.78	153.49±0.53	294.63±1.11	<0.5	465.42±1.61	68.05±0.56	7.16±1.02	257.84±0.34
	S-18	185.04±1.09	151.16±6.61	312.70±10.81	<0.5	458.09±21.2	61.9±3.09	6.43±0.71	234.15±2.71
West	S-19	182.12±0.30	160.57±0.67	210.11±0.98	<0.5	382.49±0.92	63.62±0.31	6.67±1.63	197.71±0.63
	S-20	209.22±0.78	138.33±3.02	187.28±12.70	<0.5	292.04±15.34	67.02±3.67	8.08±1.77	271.55±2.56
North	S-21	213.36±0.19	129.64±0.64	187.93±7.71	<0.5	379.63±8.89	56.58±0.55	3.66±0.29	262.46±0.59
Jeon-buk	S-22	26.75±1.42	84.65±1.73	10.16±3.20	<0.5	1,034.03±60.3	61.17±14.88	11.36±2.36	134.48±3.61

(1) 바나듐(Vanadium) 성분

본 연구에서는 지역별, 색상별 스코리아에 대한 바나듐(Vanadium)성분 분석결과를 Fig. 12에 나타내었다. 남부지역 스코리아의 경우 바나듐함량이 118.2 ~ 277.3 mg/L의 범위로 분석되었으며, 동부지역의 경우 142.6 ~ 204.2 mg/L의 범위로 분석되었다. 또한 서부지역 및 북부지역에서는 각각 182.1 ~ 209.2 mg/L 및 213.4 mg/L으로 분포하는 것으로 분석되어 평균적으로 스코리아에서는 200 mg/L의 바나듐 성분이 분석되었다.

한편, 전북 익산지역에서 수집한 화강암 시료에서는 26.75 mg/L으로 분석되어 제주 지역의 스코리아에 비해 바나듐 성분이 매우 낮은 함량으로 분석되었다.

Nakamura 등(1961)은 제주도의 지질 및 지하수 형성과정과 유사한 하와이 지역에 분포하는 토양 및 암석을 대상으로 바나듐 성분 분석결과 휘석-감람석현무암(Picrite basalt)에서의 바나듐 함량은 평균적으로 100 ~ 310 mg/L이고, 감람석 현무암(Olivine basalt)에서는 190 ~ 415 mg/L이었으며, Volcanic ash에서는 평균적으로 215 mg/L의 바나듐성분을 함유한 것으로 보고하였다. 이러한 연구결과와 비교해 보면 제주지역의 스코리아에 함유된 바나듐함량은 화산활동에 의해 생성된 전형적인 현무암질 화산쇄설물의 성분함량으로 판단된다.

송 등(2008)은 제주 전역의 사설 및 공공 지하수 관정 72개소에 대한 수질 조사 결과 바나듐성분이 30 $\mu\text{g/L}$ 이상 함유된 지점이 13개소, 40 $\mu\text{g/L}$ 이상 5개소로 조사되었으며 대부분의 지하수 관정에서 미량의 바나듐 성분을 함유하는 것으로 보고하였다.

또한, Terada 등(2011)에 의하면 일본의 후지산 저변의 지하수의 바나듐 농도는 0.05 ~ 0.1 mg/L로 비교적 낮은 농도범위로 함유되어 있으며, 이러한 지하수의 바나듐 성분의 기원을 조사하기 위하여 자철석(Magnetite), 휘석(Pyroxene) 등의 암석 용출실험을 통해 바나듐 존재 형태를 조사한 결과, 지하수의 바나듐 성분은 후지산의 화산활동으로 인한 현무암(Basalt)계열의 암석에서 기원하여 용해된 것으로 보고되고 있다.

따라서, 지하수에 용존된 바나듐 성분은 스코리아를 포함하여 화산활동에 의해 생성된 현무암질 지질특성으로 인하여 강우가 지하수로 침투시 물-암석반응에 의해 바나듐 성분이 용해되어 제주 지하수의 수질에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 13에서는 바나듐성분과 산화마그네슘(MgO) 성분에 대한 산점도 그래프와 상관관계를 구한 결과를 나타내었다. 바나듐 및 산화마그네슘 성분의 연관성을 파악하기 위하여 피어슨(Pearson) 상관계수를 이용한 통계분석 결과, 원소 간의 유의적인 양의 상관관계($r=0.547$, $p<0.05$)가 나타나 통계학적으로 의미가 있었다. MgO성분은 조암광물 중 감람석, 단사휘석과 같은 유색광물의 정출정도에 따라 민감하게 변화하므로 MgO의 변화도는 이들 광물들에 호정적인 미량원소의 변화를 잘 나타내어 주며 두 암석 성분 변화에 따른 미량원소의 특징을 구분할 수 있다. 박 등(1993)의 연구에서도 제주북부지역 화산암류의 암석학적 특징에서 호정성 미량원소로 분류되는 바나듐 성분은 MgO가 감소함에 따라 성분함량이 감소하는 경향을 보이는 것으로 보고되었다. 이러한 결과는 제주도 화산암내 바나듐 함량은 유색광물의 정출에 밀접한 관계가 있는 마그네슘의 성분에 직접적인 관련이 있는 것으로 보인다.

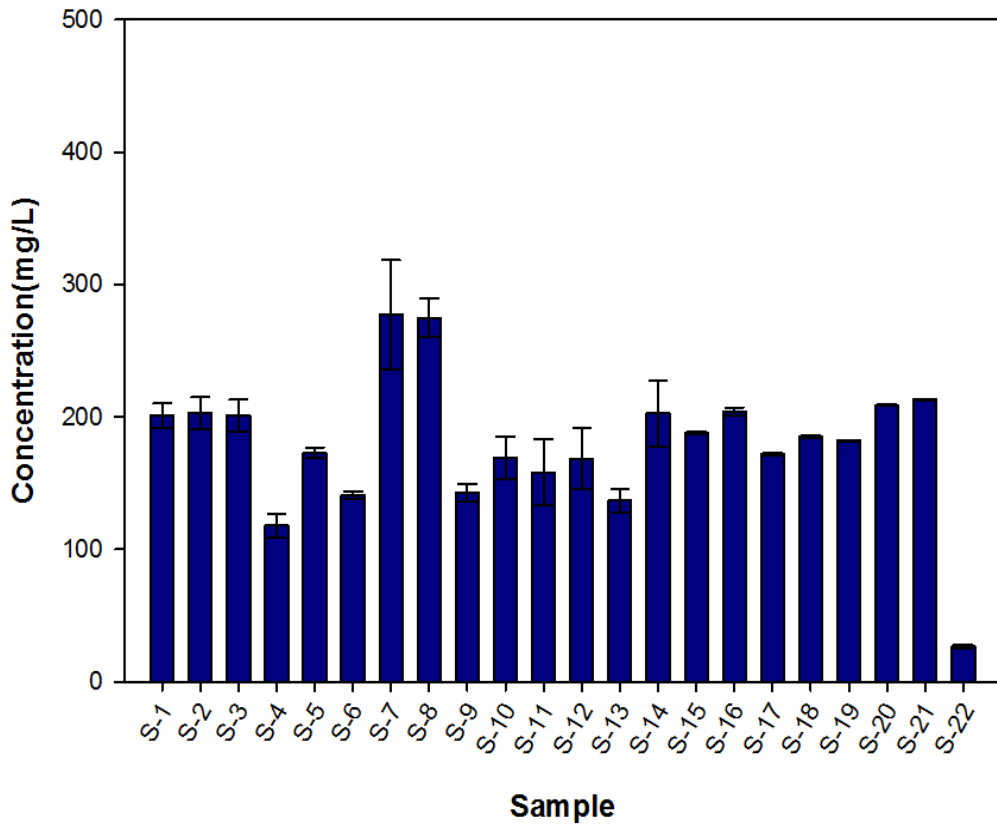


Fig. 12. Variations of dissolved vanadium concentration of each Scoria.
 (The information of sampling location is shown in Table 1.)

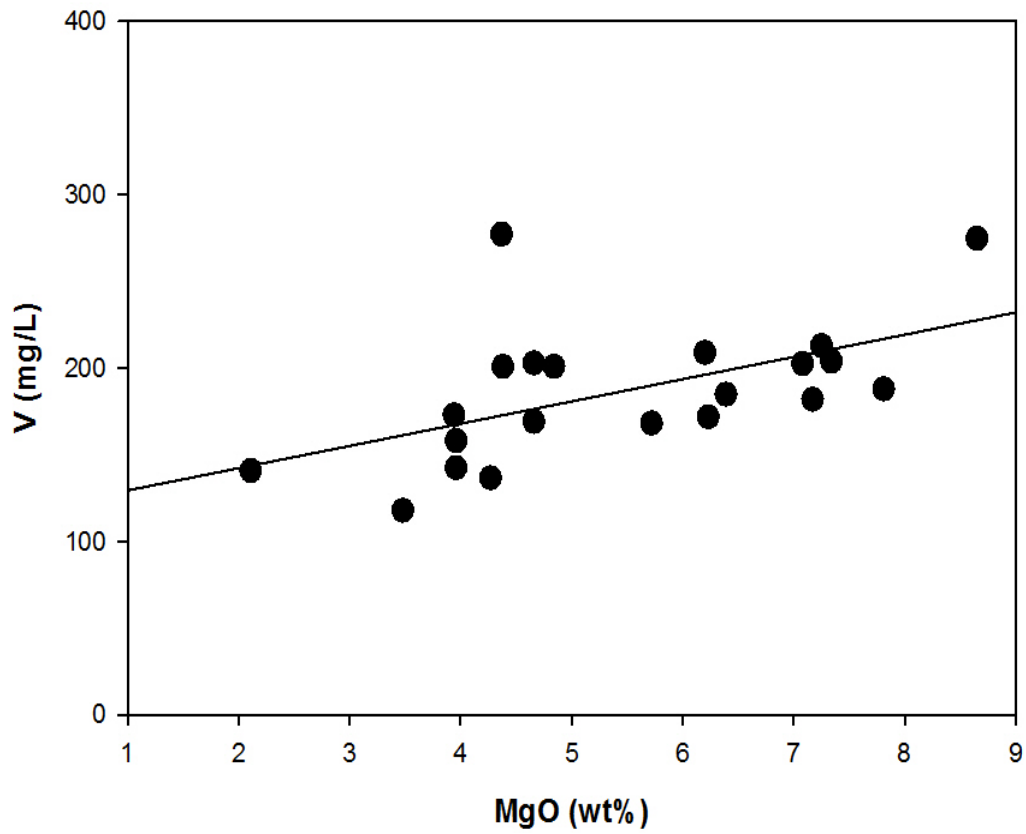


Fig. 13. Correlation coefficient between MgO and vanadium(V).

4.1.2. 세공구조 및 특성

1) 비표면적(BET) 분석

본 연구에 사용된 다공성 스크리아의 기공분포에 따른 오염물질 흡착특성을 조사하기 위하여 질소흡착법을 이용한 실험결과를 BET식을 적용하여 환산해 본 결과를 Fig. 14에 나타내었다.

표층부 및 심부 스크리아층의 비표면적값을 비교한 결과, 지하수 시추 시 회수된 코어의 심부 스크리아층 시료보다 표층부에 분포하는 스크리아 시료에서 비표면적값이 비교적 높은 경향을 보였다.

표층부 스크리아는 전체적으로 비표면적값이 9.9 ~ 177.6 m²/g의 범위로 분석되었다. 황갈색 색상을 띠는 둔지오름 (S-16)에서 177.6 m²/g으로 가장 높았으며 백악이 오름(S-17)에서 68.2 m²/g였고, 가시오름 (S-20)은 61.8 m²/g, 체오름(S-15)은 39.7 m²/g, 용눈이 오름(S-14)은 30.7 m²/g 순으로 높은 값을 보였다.

시추코어에서 회수한 스크리아층에서는 3.1 ~ 27.4 m²/g의 범위의 비표면적이 분석되었다. 서귀포 중산간 지역의 지하수 굴착 시 회수된 S-8(심도 294 ~ 296 m)에서 27.4 m²/g으로 분석되어 가장 높았으며 서귀포 중산간 지역의 S-5(심도 236 ~ 239 m) 스크리아에서 22.0 m²/g, 서귀포 중산간 지역 S-1(심도 107 ~ 111 m) 스크리아에서 11.7 m²/g 순으로 비표면적이 분석되었다. 또한, 동부지역 중산간 지역의 지하수 굴착 시 회수된 스크리아 시료에서는 S-10(심도 18 ~ 21 m) 시료에서 6.1 m²/g, S-10(심도 250 ~ 254 m)시료에서는 6.1 m²/g, S-13(심도 53 ~ 56 m)에서는 4.3 m²/g 순으로 분석되어 지하 심부의 스크리아층 구간은 서귀포 지역의 심부 스크리아층이 동부지역의 심부 스크리아층 시료보다 상대적으로 높은 비표면적이 측정되었다.

한편, 비교대상으로 선정된 화강암 시료에서는 비표면적이 0.05 m²/g로서, 가장 낮은 비표면적을 나타내었다.

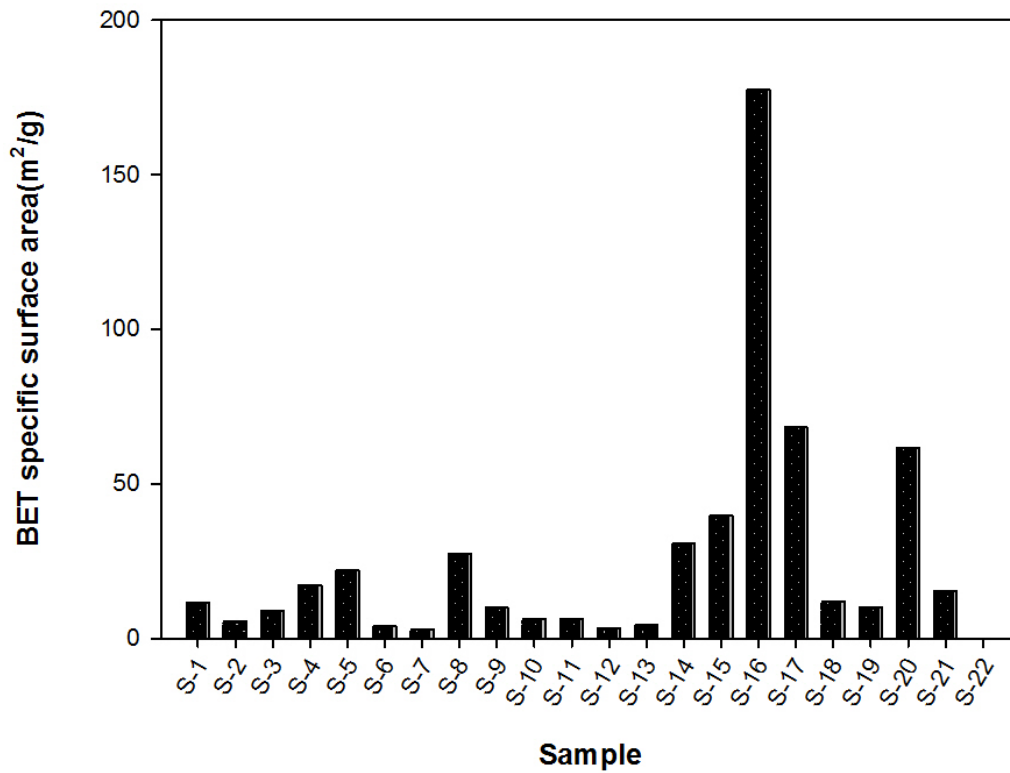


Fig. 14. BET specific surface area(m²/g) of the scoria(S-22 indicated the granite sample).

2) 세공 특성

(1) 스큐리아 시료 선정

스크리아의 세공특성을 보다 정밀하게 조사하기 위해 비표면적이 양호하게 측정되는 대표적인 지역별, 심도별로 스큐리아 Table 7과 같이 10개 시료를 대상 시료로 선정하였고, 분말형태로 분쇄한 다음 증류수로 수회 수세한 후, 건조기 (DKHT Convection oven)를 이용하여 95 °C에서 일정 시간 동안 건조한 시료를 사용하여 분석하였다.

Table 7. Sampling locations for measuring porosity of the scoria

Site	NO	Sample ID	Depth (m)	BET (m ² /g)
South area	1	S-1	107~111	11.74
	2	S-2	136~139	5.52
	3	S-3	142~145	8.94
	4	S-4	180~185	17.25
East area	5	S-13	53~56	4.3
	6	S-16	0~5	177.56
	7	S-17	0~5	68.2
	8	S-18	0~5	11.9
West area	9	S-19	0~5	10.22
North area	10	S-21	0~5	15.51

(2) 세공 크기에 따른 세공 부피

흡착능력은 기공면적에 상관없이 흡착능력에 차이가 발생하는 경우가 있는데 스코리아의 다공성 특성을 평가하기 위해서는 기공도(Porosity)를 구성하는 기공분포를 포함하여 해석하는 것은 다공질 특성평가에 매우 중요한 요소로 생각된다.

본 연구에서는 질소흡착법을 이용하여 중간세공부피(Meso pore volume)와 미세공부피(Micro pore volume)를 측정하였다. 측정방법으로는 중간 세공부피의 경우 가장 널리 사용되는 BJH Method를 이용해 평가하였고, 미세공 부피는 Horvath and Kawazoe 방법을 적용하여 평가하였다.

Fig. 15에서는 세공크기(Pore diameter)에 따른 중간세공 부피(Meso pore volume) 분포를 나타내었다. 분석대상 시료에서 대부분 200 Å 이하에서 세공부피(Pore volume)가 측정되는 특성을 보였다. 특히, 비표면적값이 가장 높았던 둔지오름 스코리아(S-16) 및 백약이 오름 스코리아(S-17) 시료에서 200 Å 이하의 세공크기에서 가장 높게 세공부피가 발달하고 있는 것으로 나타났다. Allen (1990)의 연구에 의하면 500 Å 이상의 거대 세공은 흡착물질이 중간세공과 미세공으로 들어가는 통로 역할을 주로 하며, 흡착제의 표면적에는 큰 영향을 미치지 않는다고 하였다. 따라서 거대세공을 제외한 200 Å 이하에서의 세공 부피는 대부분 흡착력에 영향을 줄 수 있는 것으로 예측된다.

Fig. 16는 세공크기(Pore diameter)에 따른 미세공부피(Micro pore volume) 분포를 나타내었다. 미세공 측정 결과, 20 Å 이하의 세공크기에서 미세공 부피가 측정되었으며, 모든 스코리아 시료에서 20 Å 이하의 미세공이 발달하고 있는 것으로 확인되었다. 특히, 비표면적 값이 높았던 둔지오름 시료에서는 10 Å 이하의 미세공이 다른 스코리아에 비해 상대적으로 높게 발달하고 있는 것으로 확인되었다. Dalai 등(1996)은 캐나다의 석탄을 이용한 활성탄 세공특성 연구에서 활성탄 비표면적의 대부분은 36 Å 이하의 세공이 차지하고 있다고 하였다. 따라서, 본 연구에서 사용한 제주지역의 스코리아에서는 20 Å 이하의 미세공이 비표면적 값에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

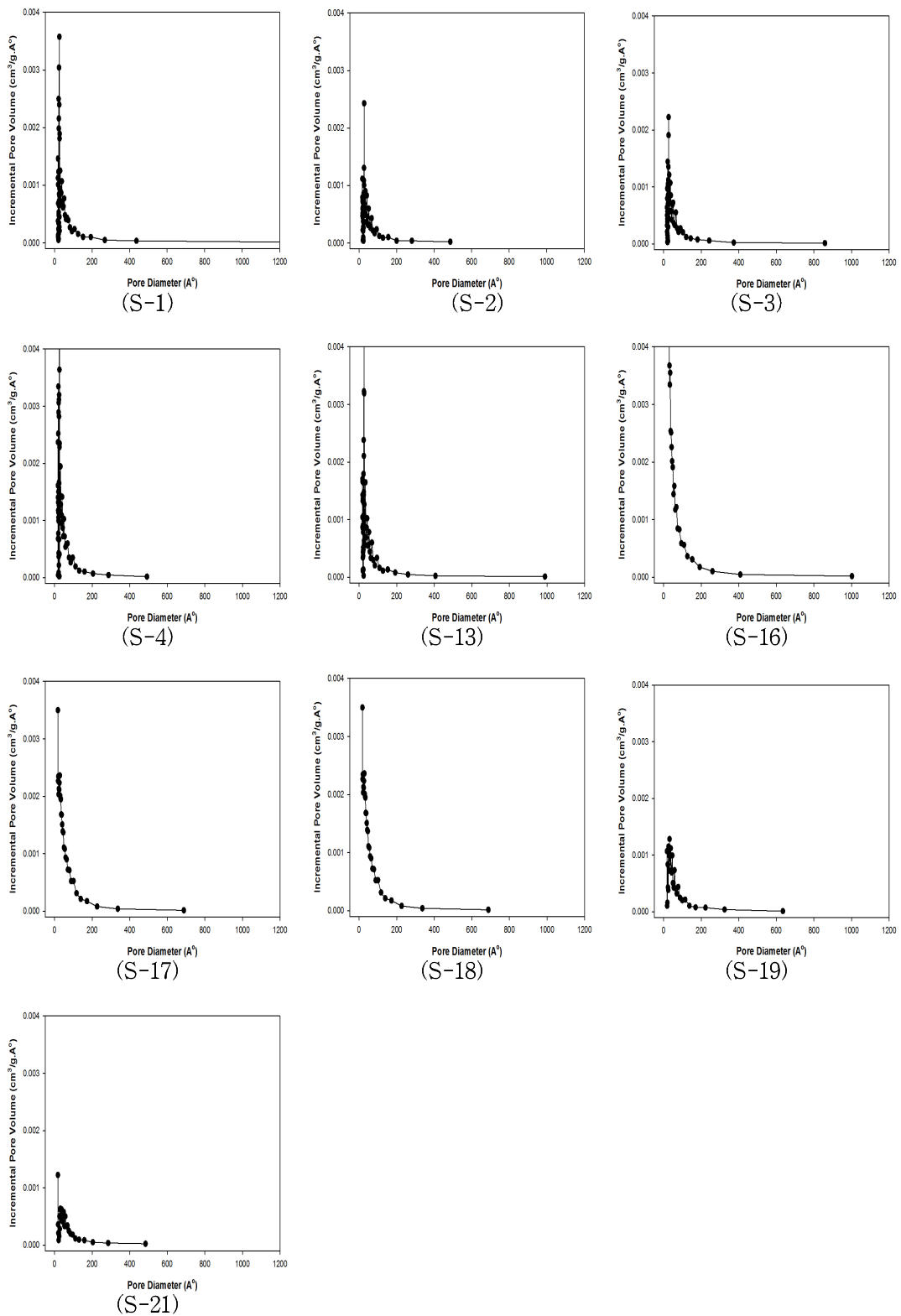


Fig. 15. Meso pore size distribution curves for each scoria. Meso pore volume and diameter are measured by BJH method.

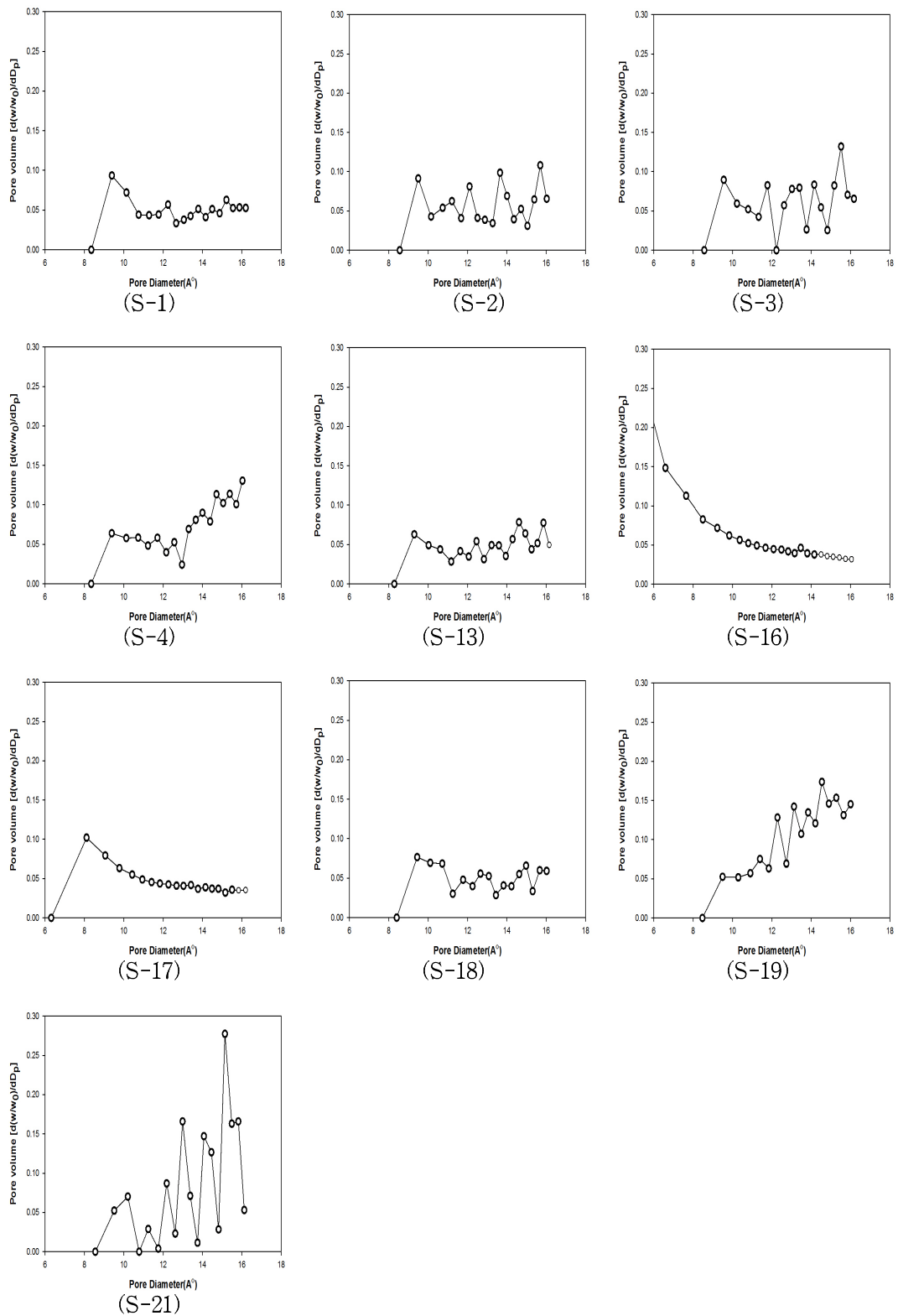


Fig. 16. Micro pore size distribution curves for each scoria. Micro pore volume and diameter are measured by HK method.

(3) 평균 세공 크기(Mean pore diameter)

스코리아에 분포하고 있는 평균 세공크기는 중간세공 평균 세공크기(Mean meso pore diameter) 와 미세공 평균 세공크기(Mean micro pore diameter)를 측정하였으며, 평균 세공크기를 측정한 결과를 Table 8에 나타내었다. 중간세공의 평균 세공크기는 28.85 ~ 42.41 Å 으로 비교적 넓은 범위로 측정되었으며, 미세공의 평균 세공크기는 12.97 ~ 14.17 Å 으로 측정되었다. 비표면적값이 가장 높게 측정되었던 둔지오름 스코리아 시료(S-16)에서는 평균 미세공크기가 12.97 Å으로 가장 작게 측정되었으나, 중간세공의 평균 세공크기는 다른 스코리아에 비해 가장 작은 값을 보이지 않았다. 이러한 결과는 중간세공 평균 세공크기와 미세공 평균 세공크기 간에는 완전한 상관관계가 성립하지 않을 것으로 예측되었다.

한편, 제주북부지역에서 채취한 남조름 오름 스코리아(S-21)시료에서는 중간세공의 평균 세공크기 및 미세공의 평균 세공크기가 각각 42.41 Å 및 14.17 Å 으로 측정되어 대상 시료 중 가장 높은 평균 세공크기가 측정되었다.

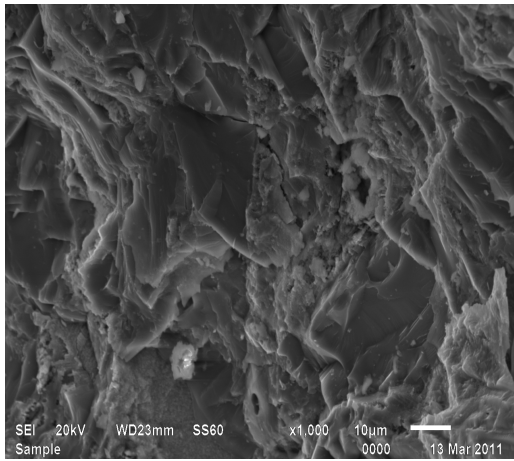
Table 8. Comparison between mean meso pore diameter and mean micro pore diameter

Item	S-1	S-2	S-3	S-4	S-13	S-16	S-17	S-18	S-19	S-21
Mean micro pore diameter (Å)	13.67	13.66	14.01	13.93	13.33	12.97	14.17	13.47	13.99	14.34
Mean Meso pore diameter (Å)	28.85	29.69	28.88	28.92	31.06	35.56	38.18	39.32	35.74	42.41

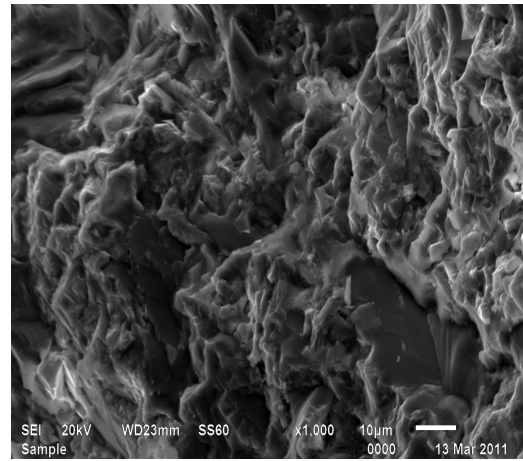
(4) 표면관찰(Scanning electron microscope, SEM)

전자현미경은 일반적으로 고체입자 표면의 형상이나 상태를 조사하기 위하여 가장 많이 이용되는 방법이다. 본 연구에서는 표면관찰을 위하여 스코리아 시료를 백금 코팅 후 1,000 ~ 5,000배 관찰하였으며, Fig. 17에서는 동일하게 1,000 배를 적용시킨 후 각각의 스코리아 시료에 대한 표면 사진을 나타내었다.

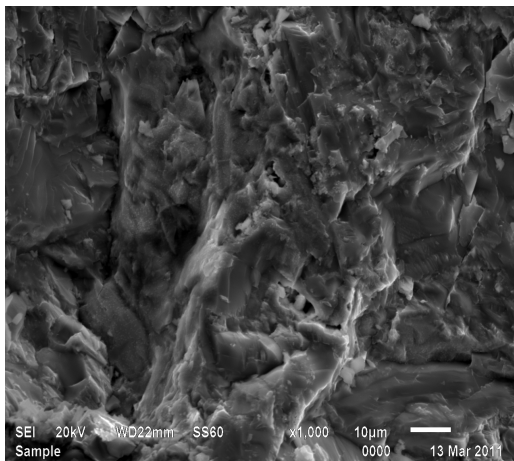
전자현미경 관찰결과, 스코리아의 기공으로 추정되는 표면이 거친 세공 구조가 관찰되었으며, 비표면적 및 기공 부피가 가장 높은 값으로 측정되는 둔지오름 스코리아(S-16)시료에서는 다른 시료 보다 비교적 표면이 거칠고 기공으로 추정되는 형태의 표면이 관찰되었다. 그러나, 전자현미경은 배율을 확대하여 촬영한 이미지를 육안상으로 관찰하는 것으로서 각각의 스코리아 시료별로 표면 및 세공구조의 차이를 해석하기에는 한계가 있었다.



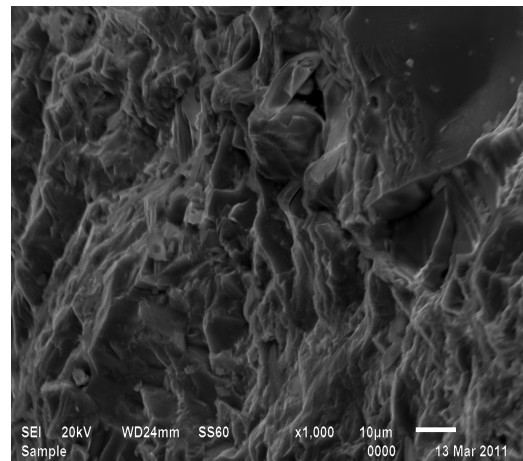
(S-1)



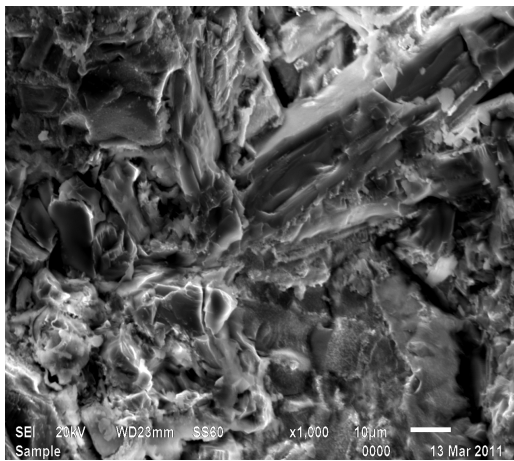
(S-2)



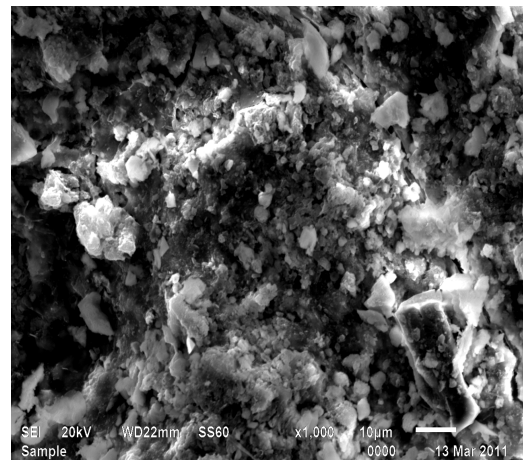
(S-3)



(S-4)

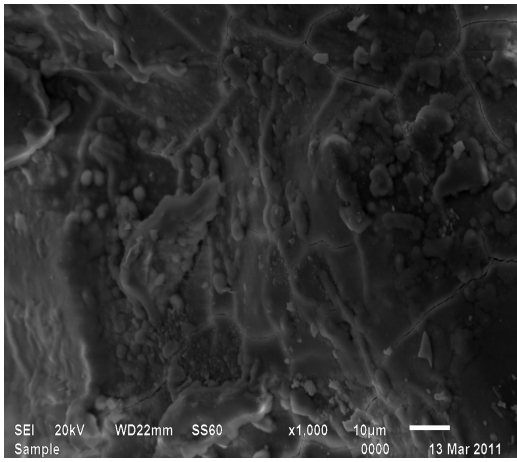


(S-13)

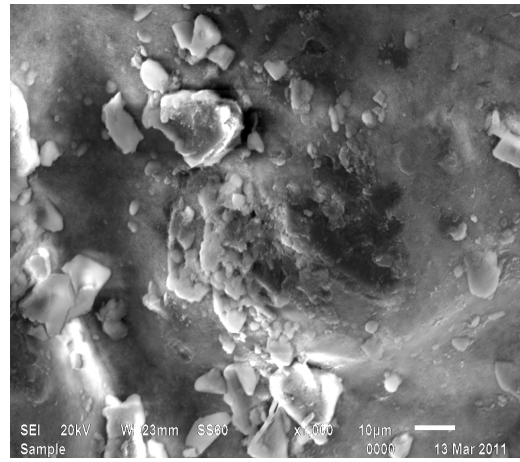


(S-16)

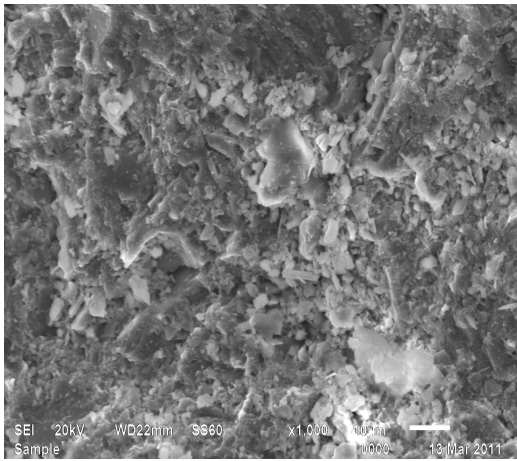
Fig. 17. The photograph of scoria by scanning electrons microscope.



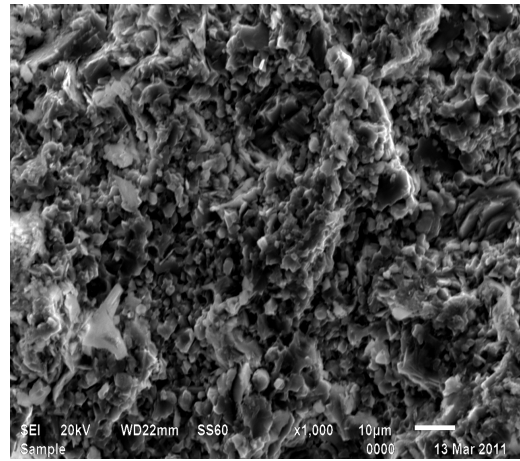
(S-17)



(S-18)



(S-19)



(S-21)

Fig. 17. The photograph of scoria by scanning electrons microscope
(Continued).

4.1.3. 양이온 교환능력 및 표면 관능기 분석

1) 양이온 교환능력(CEC)

CEC(Cation exchange capacity)는 특정 pH에서 일정량의 토양에 전기적 인력에 의하여 다른 양이온과 교환이 가능한 형태로 흡착된 양이온의 총량을 나타내는 것이다. CEC가 높으면 양이온이 흡착될 수 있는 양이 많다는 것을 의미한다.

스코리아를 포함하는 자연광물은 자체의 이온을 다른 이온으로 바꿀 수 있는 능력을 가지고 있으며 광물에서의 이온교환은 양이온을 교환하는 광물들 사이에서 일어난다. 양이온 교환은 광물 입자 표면에 흡착된 이온과 증금속 용액의 양이온 사이에 더 이상 이온교환이 발생하지 않는 평형상태가 도달 할 때까지 이온교환은 계속해서 일어나며 이러한 양이온 교환능력은 스코리아의 흡착능력에 많은 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Fig. 18에서 미세하게 분쇄한 스코리아에서의 양이온 교환능력(CEC)을 측정된 결과를 나타내었다. 스코리아에서 양이온 교환능력값은 5.53 ~ 50.43 meq/100g 범위로 측정되었다.

S-16 (둔지오름 스코리아)시료에서는 50.43 meq/100g, S-17(백약이 오름 스코리아)에서는 46.45 meq/100g으로 다른 스코리아 시료에 비해 비교적 높은 CEC값이 측정되었다.

한편, S-4(심부 180 ~ 185 m)에서는 3.96 meq/100g으로 가장 낮은 CEC 측정값을 보였으며, S-21(남조순 오름)시료에서도 5.53 meq/100g으로 낮은 측정값을 보였다. 비표면적 측정결과와 비교하여 보면, 비표면적이 매우 높게 측정되는 스코리아에서는 높은 양이온 교환능력이 측정되었으나, 비표면적이 비교적 낮은 스코리아에서는 양이온 교환능력도 낮게 분석되는 특성을 보였다. 이러한 결과로부터 BET 측정결과와 더불어 CEC 값은 스코리아의 흡착능에 매우 중요한 요인으로 판단된다.

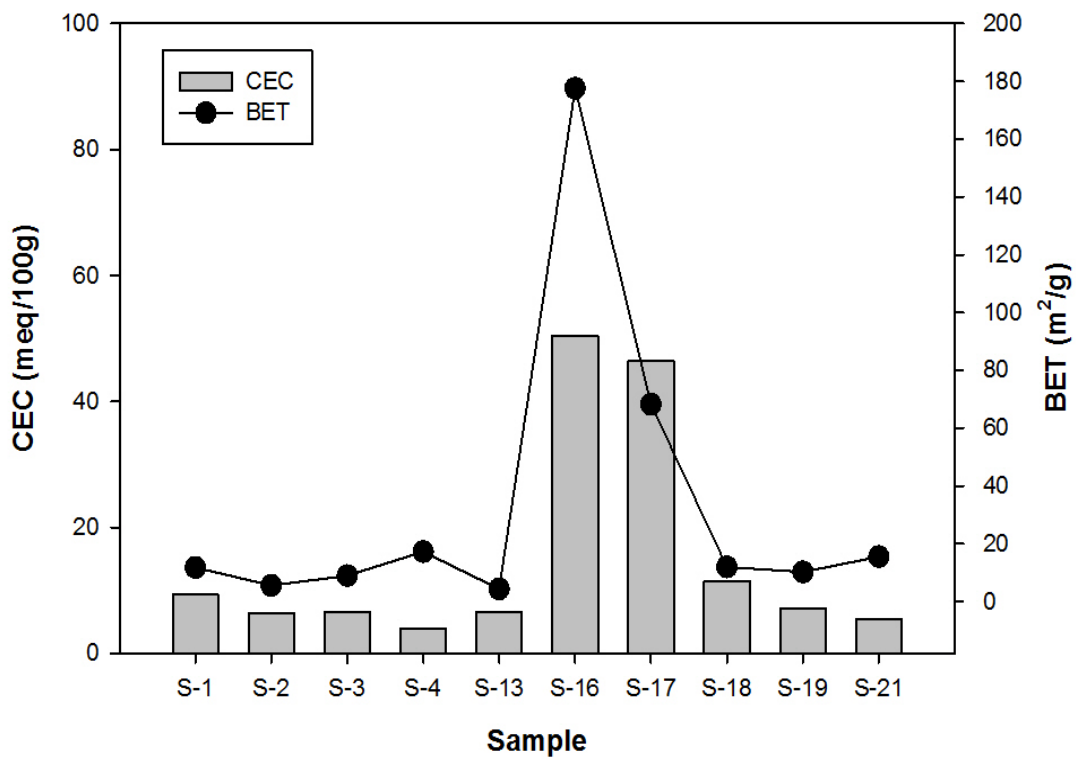
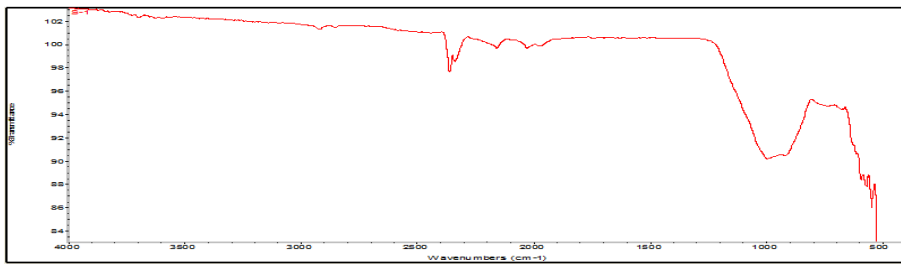


Fig. 18. Comparison between BET specific surface area and cation exchange capacity of scoria.

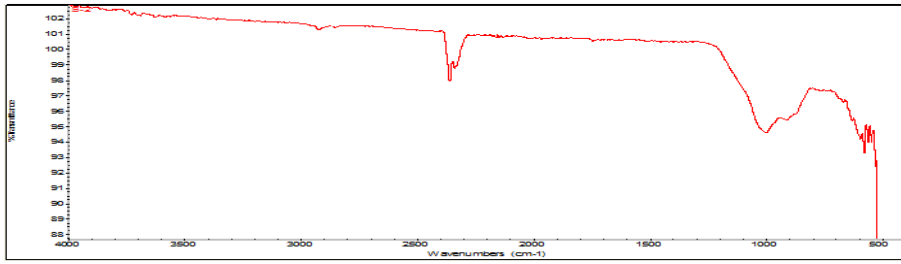
2) 스코리아 표면 관능기 분석

ATR-FTIR(Attenuated total reflectance-fourier transform infrared) 분광분석법은 전반사(total internal reflection) 원리를 이용하여 시료에서부터 Detector까지의 거리를 근접하게 할 수 있어, 금속표면, 파우더, 폴리머, 점토 등의 결합상태를 분석하는데 이용되고 있다.

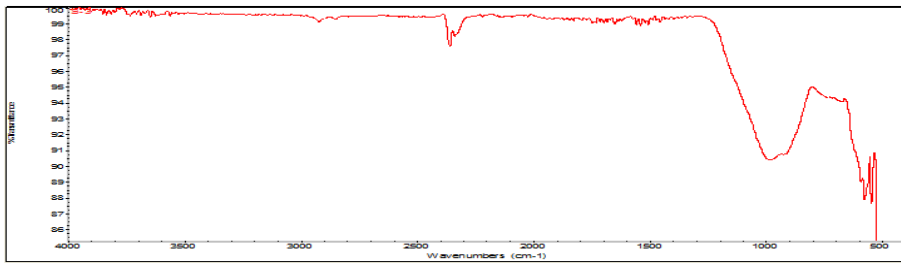
스코리아 표면에 존재하는 관능기를 분석하기 위하여 스코리아를 분쇄하여 건조한 후 분석한 FT-IR 분석결과를 Fig. 19에 나타내었다. 분석결과 FT-IR 스펙트럼 상에 중금속 이온과 이온교환, 치환 및 결합반응을 수반할 수 있을 것으로 판단되는 관능기들을 확인할 수 있었으며, 분석대상 스코리아에서 FT-IR 스펙트럼은 공통적으로 유사한 패턴의 Peak를 보이는 것으로 나타났다. 중금속 이온의 흡착에 대한 FT-IR 분석결과 930 ~ 1,009 cm^{-1} band에서 스코리아의 주요 표면 관능기가 분석되었으며, 930 ~ 1,009 cm^{-1} 의 영역에서 분석되는 관능기는 스코리아 주성분 조성 중 가장 높은 함량을 실리카(SiO_2) 성분에 포함된 관능기로서 Si-O에 의한 신축 진동으로 $\text{Si-O}^- \text{M}^+$ (M=Metal ions) 형태의 관능기 피크가 분석되었다(Dejci et al., 2011 ; Selvaraj et al., 2005). 또한, 2,100 ~ 2,360 cm^{-1} band 부근에서 스펙트럼 Peak가 나타났는데, 이는 Si-H bonding 형태로 보고되었다(Stryahilev et al., 2000). 이러한 스코리아의 표면 관능기는 중금속 이온 흡착 시 Site-Binding에 의하여 중금속 이온의 화학 결합 및 이온교환과 같은 표면 착물(Surface complexation) 반응을 동반할 것으로 판단된다.



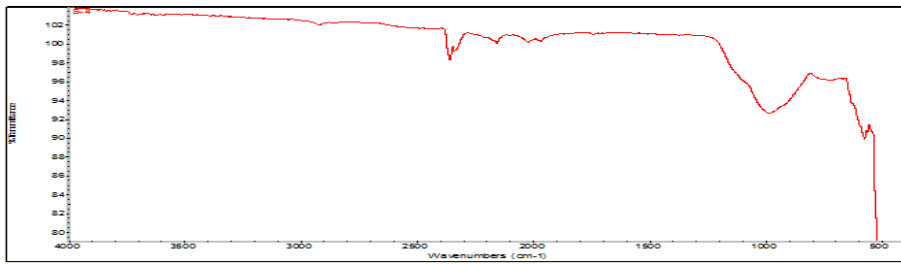
(S-1)



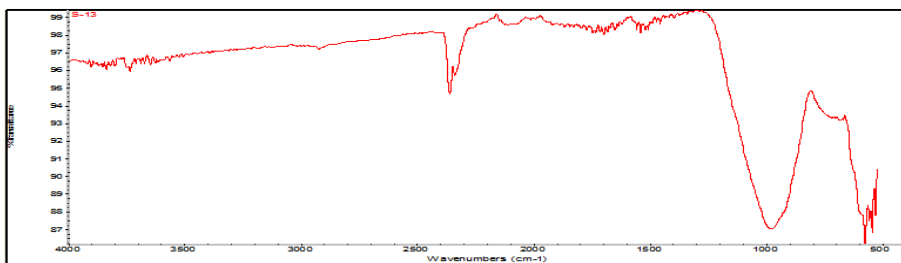
(S-2)



(S-3)

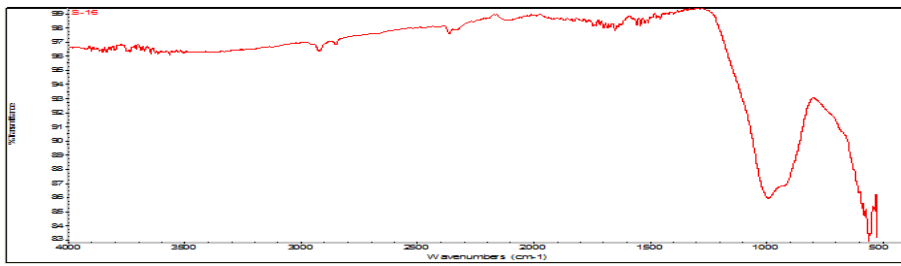


(S-4)

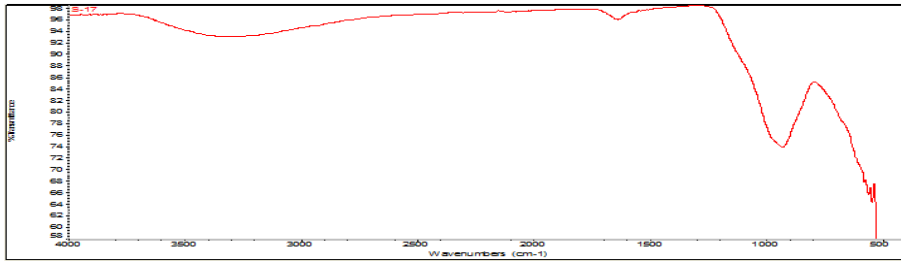


(S-13)

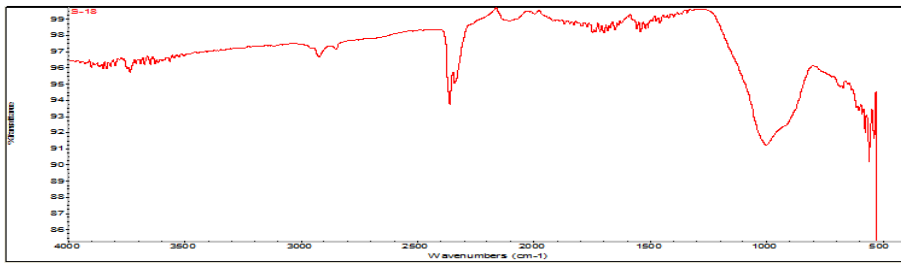
Fig. 19. FT-IR spectrum of scoria.



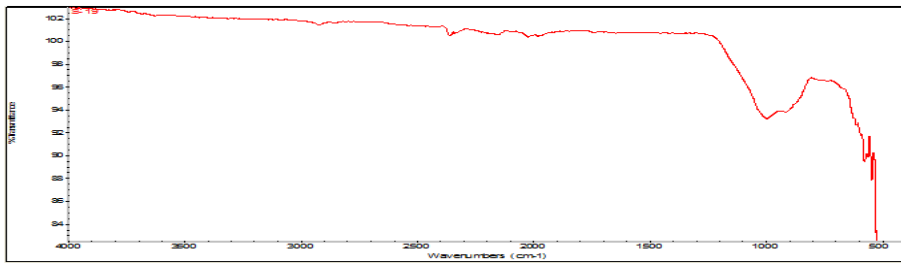
(S-16)



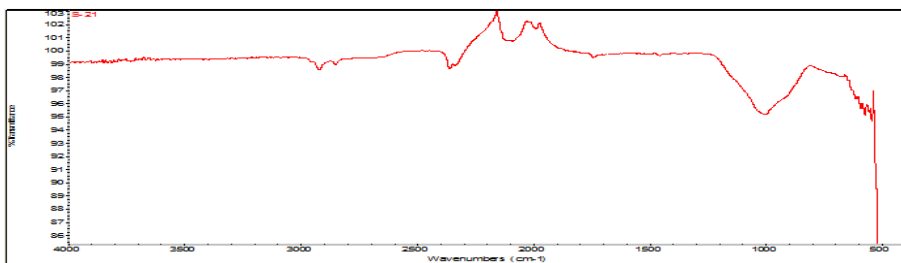
(S-17)



(S-18)



(S-19)



(S-21)

Fig. 19. FT-IR spectrum of scoria(Continued).

4.2. 회분식 흡착

4.2.1. 조업 시간에 따른 흡착 특성

1) 제주 남부지역 스코리아

제주 남부지역 스코리아의 조업 시간에 따른 흡착실험 결과를 Fig. 20에 나타내었다. 조업 시간 경과에 따라 중금속 용액 중 크롬(Cr^{3+}) 및 니켈(Ni^{2+}) 보다 납(Pb^{2+})에 대한 흡착능력이 가장 높은 것으로 나타났으며 크롬 및 니켈의 경우 스코리아별로 흡착력의 차이가 많이 발생하는 것을 알 수 있었다.

크롬(Cr^{3+})의 경우 제주남부지역 스코리아 시료 중 지하수 굴착시에 회수된 시추코어의 심부 스코리아층에서 채취한 S-5 시료에서 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 흡착 제거율이 각각 36.9, 52.2, 67.2, 83.0, 94.4, 98.4, 98.8 및 98.8%로 측정되었고, S-8 시료에서는 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 31.5, 41.1, 50.1, 64.1, 66.8, 88.5, 81.9 및 97.1%로 측정되어 남부지역 스코리아 시료 중 가장 높은 흡착 제거율을 보였다.

그러나, 남부지역 표층부 스코리아인 S-9 시료에서는 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 2.3, 3.1, 5.9, 16.3, 16.6, 14.3, 20.8 및 28.2%로 측정되어 상대적으로 낮은 흡착 제거율을 보였다.

납(Pb^{2+})의 경우는 제주 남부지역 대부분의 스코리아 시료에서 흡착초기부터 매우 우수한 흡착 제거율을 보여 시료간의 차이가 없었다.

니켈(Ni^{2+})의 경우 대상시료 중 S-5 및 S-7 시료에서 가장 우수한 흡착 제거율을 보였다. S-5 시료의 경우 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 49.6, 60.9, 70.2, 78.6, 82.1, 89.6, 90.9 및 90.6%로 측정되었으며, S-7 시료의 경우 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 59.8, 71.3, 80.6, 85.0, 88.4, 90.5, 89.1 및 90.0%로 측정되어 가장 높은 크롬 흡착 제거율을 보였다. 니켈의 흡착 제거율이 비교적 낮게 측정되는 스코리아 시료는 S-2, S-4 및 S-9 시료로 조업시간 24 시간 후의 흡착 제거율이 50% 미만으로 측정되었다. 납(Pb^{2+})의 경우는 제주 남부지역 스코리아 시료에서 흡착 제거율이 높아 시료간의 흡착제거율이 차이를 알 수 없었으나, 조업시간에 따른

크롬 및 니켈 흡착 제거율에서는 공통적으로 서귀포 중산간 지역의 심부에 분포되어 있는 스코리아층 시료인 S-5 시료에서 비교적 높은 흡착 제거율을 보이는 것으로 나타났다.

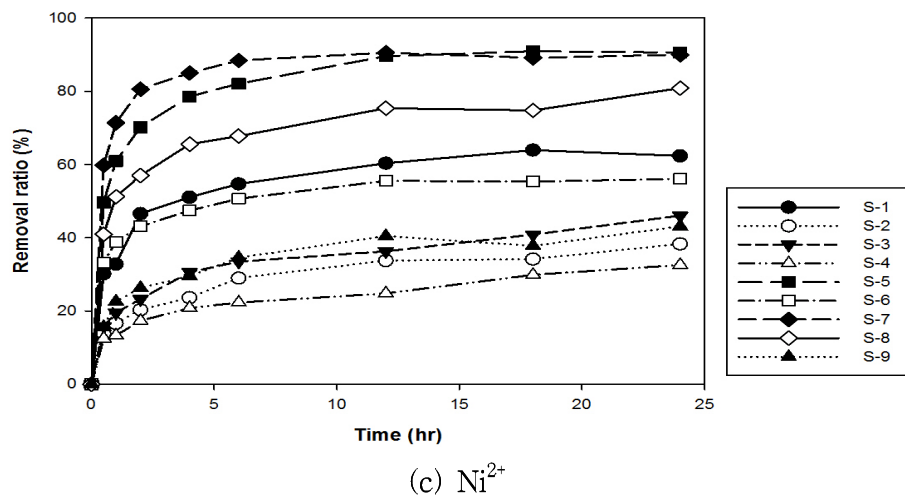
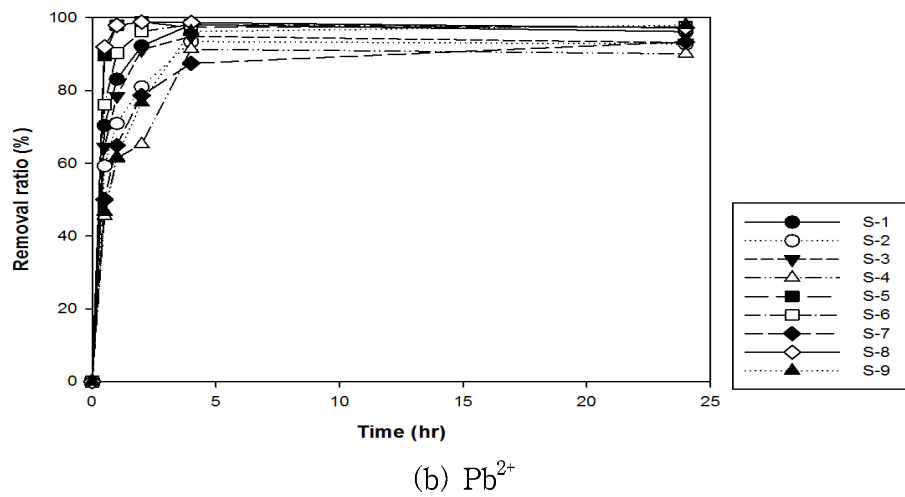
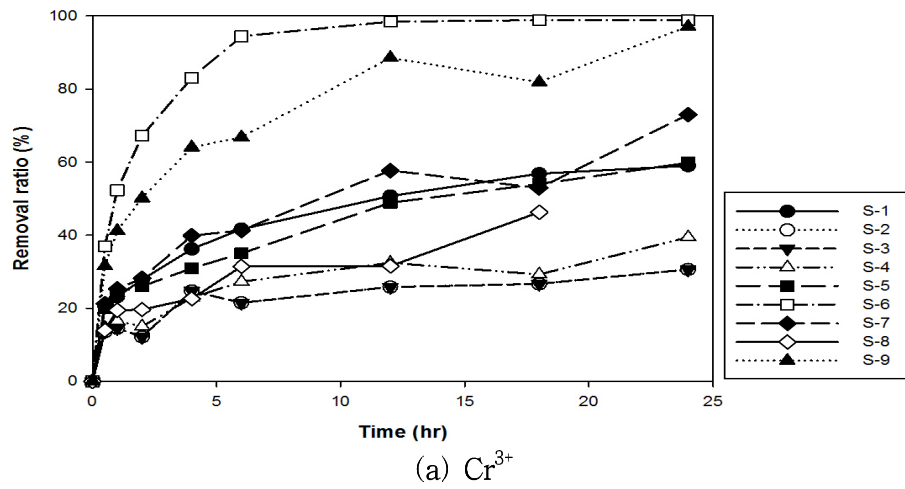


Fig. 20. Variations of heavy metal removal ratio during the operation time (Sampling area: South, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L).

2) 제주 동부지역 스코리아

제주 동부지역 스코리아의 조업 시간에 따른 흡착실험 결과를 Fig. 21에 나타내었다. 조업 시간 경과에 따라 제주 남부지역과 마찬가지로 크롬(Cr^{3+}), 니켈(Ni^{2+}) 보다 납(Pb^{2+})에 대한 흡착력이 가장 높게 나타났으며 크롬 및 니켈의 경우 스코리아별로 흡착력의 차이가 많이 발생하는 것을 알 수 있었다.

크롬(Cr^{3+})의 경우 제주 동부지역 시료 중 표층부에 존재하는 둔지오름 스코리아(S-16)과 백약이오름 스코리아(S-17) 시료에서 가장 높은 흡착 제거율을 보였다. S-16 시료의 경우 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 38.3, 51.8, 69.9, 85.6, 99.5, 99.8, 99.8 및 99.9%의 흡착력을 보였으며, S-17 시료에서는 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 53.9, 65.9, 80.8, 88.7, 98.9, 99.5, 99.6 및 99.6%로 상대적으로 높은 흡착 제거율을 보였다. 또한, 표층부 스코리아인 부대약 오름 스코리아(S-18)시료도 24 시간 후 흡착 제거율이 94.8%로 측정되어 높은 흡착 제거율을 보였다. 그러나, 동부지역의 경우 심부층의 스코리아 시료인 S-13 시료에서는 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 4.4, 10.4, 7.6, 16.3, 17.9, 18.4, 21.9 및 16.3%로 측정되어 동부지역 대상 시료 중 가장 낮은 흡착 제거율을 보였다. 동부지역의 경우 심부층의 스코리아는 S-11(심부 250 ~ 254 m)시료를 제외하고 조업 시간 24 시간 후 40% 미만의 비교적 낮은 흡착 제거율을 보여 표층부 스코리아와 차이가 있었다.

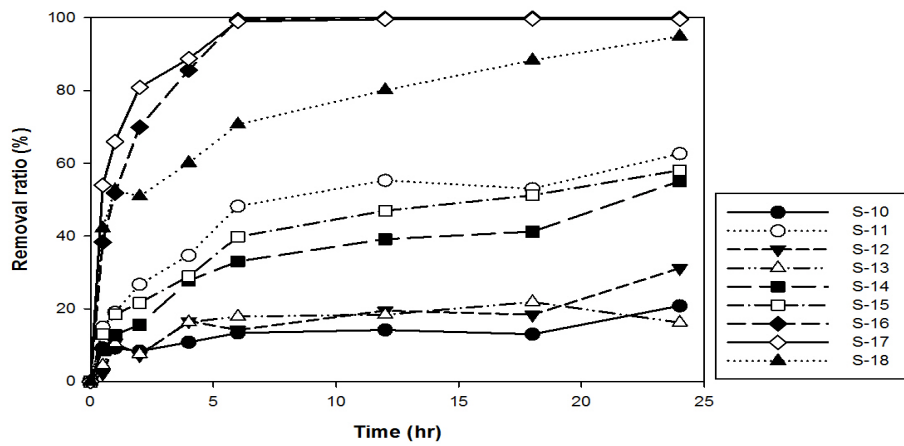
납(Pb^{2+})의 경우는 남부지역과 마찬가지로 대부분의 시료에서 매우 우수한 흡착 제거율을 보여 대상시료별로 차이를 보이지 않았다.

한편, 니켈(Ni^{2+}) 경우도 크롬(Cr^{3+})의 경우와 마찬가지로 대상시료 중 둔지오름 스코리아(S-16) 및 백약이오름 스코리아(S-17) 시료에서 가장 우수한 흡착 제거율을 보였다. S-16 시료의 경우 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 51.4, 63.2, 72.8, 75.4, 83.2, 86.6, 87.0 및 87.1%로 측정되었으며 S-17 시료의 경우 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 64.7, 72.9, 80.9, 83.5, 87.6, 85.0, 90.1 및 90.5%의 흡착 제거율을 나타내어 대상 시료 중 가장 높은 흡착 제거율을 보였다.

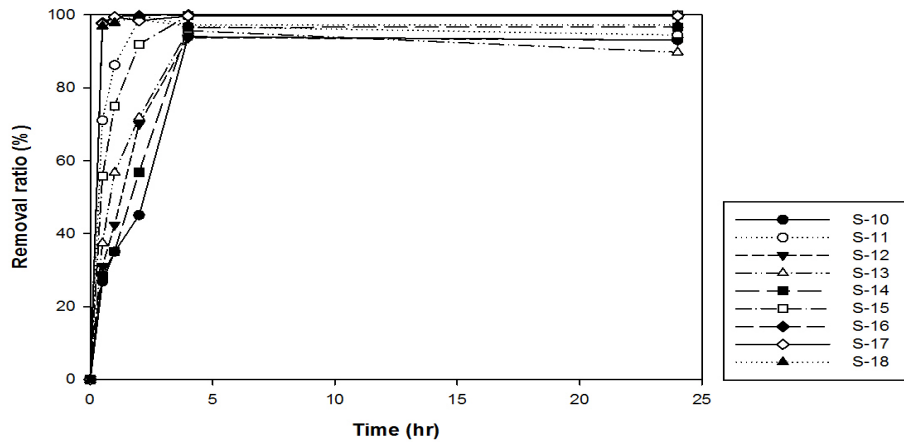
동부지역 시료에서는 납(Pb^{2+})의 경우는 대부분의 시료에서 흡착초기에 흡착되는 특성을 보였으며, 크롬(Cr^{3+}) 및 니켈의 흡착 제거율에서 공통적으로 표층부 시료인 둔지오름 스코리아와 백약이오름 스코리아에서 가장 높은 흡착 제거율을 보였다.

둔지오름과 백약이오름 시료는 황갈색(Yellow-Brown) 스코리아로 분류되어 색상

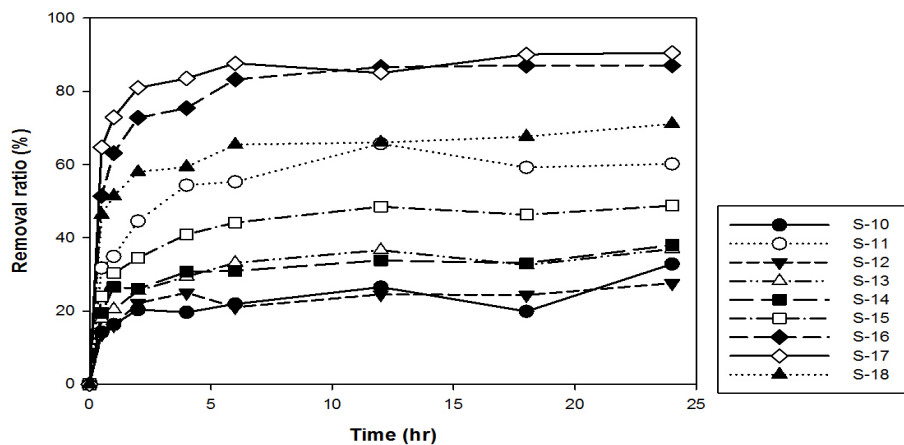
별 차이를 보인다고 생각할 수 있으나, 심부 스코리아 시료인 S-13 시료가 황갈색 스코리아임에도 불구하고 흡착 제거율이 다른 스코리아에 비해 상대적으로 높게 측정되지 않았다. 이는 스코리아의 색상별로 흡착율의 차이를 나타낸다고 볼 수 없으며, 흡착 제거율이 높게 측정되는 시료는 물리화학적 특성에서 비표면적이 가장 높게 측정되고 미세기공크기가 작은 특징이 있는 시료로 구분된다. 따라서, 중금속 흡착 제거율에 있어서 비표면적 뿐만 아니라 세공분포 및 구조가 상관성이 높을 것으로 예측된다.



(a) Cr³⁺



(b) Pb²⁺



(c) Ni²⁺

Fig. 21. Variations of heavy metal removal ratio during the operation time (Sampling area: East, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L).

3) 제주 서부 및 북부지역 스코리아

제주 서부 및 북부지역 스코리아의 조업 시간에 따른 흡착실험 결과를 Fig. 22에 나타내었다. 조업 시간 경과에 따라 제주 남부 및 동부지역과 마찬가지로 크롬(Cr^{3+}), 니켈(Ni^{2+}) 보다 납(Pb^{2+})에 대한 흡착력이 가장 높게 나타났으며 크롬(Cr^{3+}) 및 니켈(Ni^{2+})의 경우 스코리아별로 흡착력의 차이가 많이 발생하는 것을 알 수 있었다.

크롬(Cr^{3+})의 경우 서부지역에서 채취한 금오름 스코리아(S-19)에서는 조업 시간 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 18.0, 23.1, 28.7, 36.4, 44.7, 54.8, 62.6 및 60.0%의 흡착 제거율이 측정되었으며, 가시오름 스코리아 (S-20)에서는 조업 시간 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 11.5, 11.2, 12.3, 15.3, 18.0, 20.1, 21.8 및 62.6%의 흡착 제거율이 측정되었다. 북부지역 스코리아인 남조순 오름 스코리아 (S-21)시료에서는 조업 시간 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 23.4, 27.5, 32.2, 52.0, 60.1, 64.9, 72.6 및 77.0%로 측정되었다.

납(Pb^{2+})의 경우 가시오름 스코리아(S-20)시료에서 다른 스코리아에 비해 비교적 낮은 흡착 제거율을 보였다. 조업 시간 0.5, 1, 2, 4, 24 hr에서 각각 23.0, 31.0, 35.4, 50.3 및 54.9%로 측정되어 제주 전권역 스코리아 중 납(Pb^{2+}) 이온의 흡착 제거율이 가장 낮았다.

니켈(Ni^{2+})의 경우, 금오름 스코리아 (S-19)에서는 조업 시간 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 34.4, 39.1, 46.7, 49.9, 55.4, 59.6, 53.5 및 51.9%의 흡착 제거율이 측정되었으며, 가시오름 스코리아(S-20)에서는 조업 시간 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 7.4, 8.6, 8.6, 17.4, 16.5, 17.1, 11.0, 및 18.5%의 흡착 제거율이 측정되었다. 북부지역 스코리아인 남조순 오름 스코리아(S-21)시료에서는 조업 시간 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18 및 24 hr에서 각각 31.0, 32.3, 36.1, 47.0, 50.2, 51.5, 48.8, 및 54.5%의 흡착 제거율이 측정되었다.

서부 및 북부지역의 경우 흡착실험 대상 시료의 수가 많지 않아 시료간에 차이를 설명하기는 어려우나, 남조순 오름에서 채취한 S-20 시료에서는 분석대상 스코리아 중 가장 낮은 흡착 제거율을 보이는 것으로 나타났다.

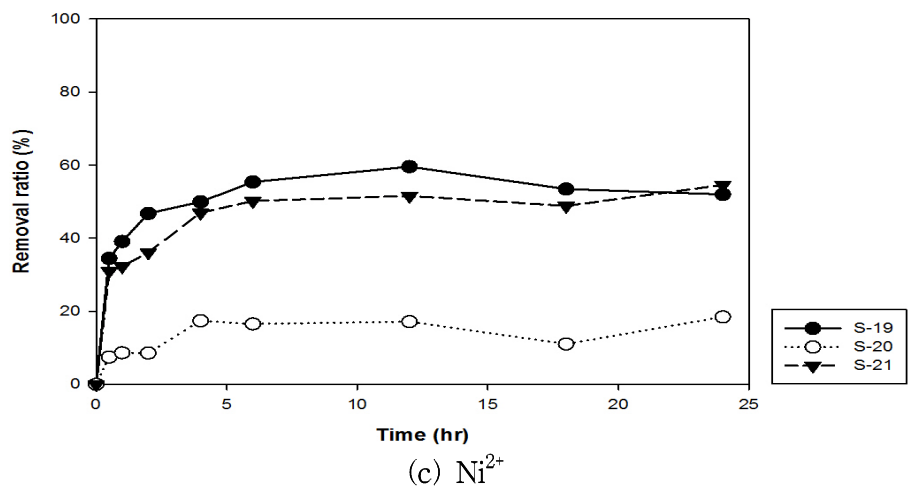
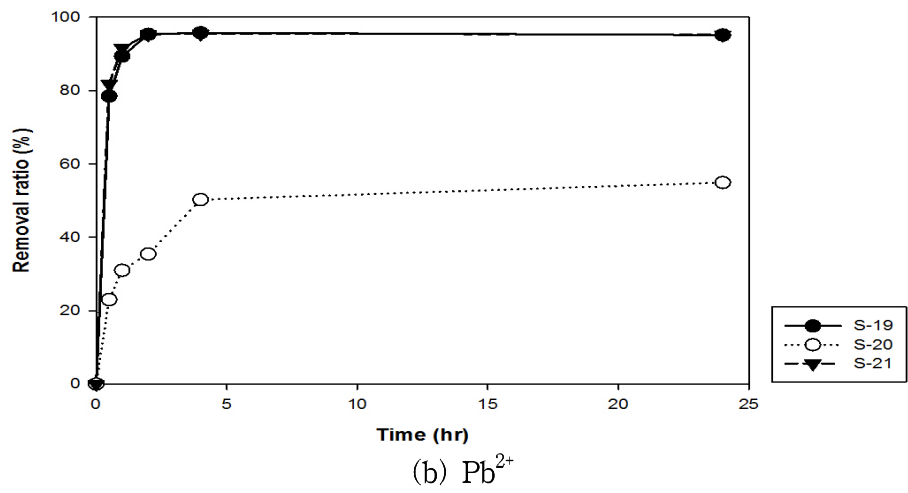
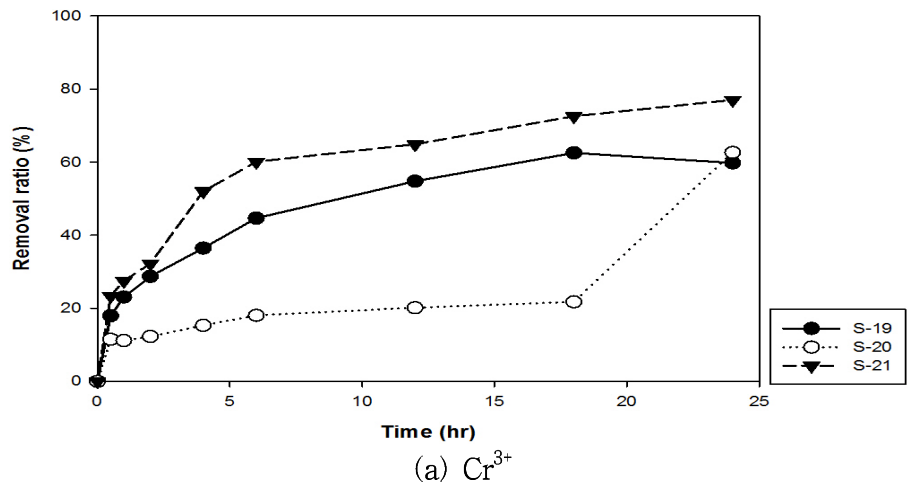


Fig. 22. Variations of heavy metal removal ratio during the operation time (Sampling area: West and North, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L).

4.2.2. 농도에 따른 흡착 특성

중금속 농도변화에 따른 흡착특성을 파악하기 위하여 각각의 중금속 용액의 농도를 2.5, 5, 10, 20, 40, 및 60 mg/L으로 각각 제조하고, 중금속 용액을 250 mL 삼각 플라스크에 200 mL를 취한 다음 스코리아 시료를 동일하게 4 g을 첨가하고, Shaking Incubator(HB-201SF)를 이용하여 25 °C에서 200 rpm으로 24 시간 shaking 후 분석하였다.

Fig. 23, Fig. 24, Fig. 25는 중금속 농도변화에 따른 흡착 제거율을 지역별로 구분하여 나타내었다. 크롬(Cr^{3+})와 니켈(Ni^{2+})은 중금속 농도가 증가함에 따라 급격하게 흡착 제거율이 감소하는 결과를 보였으나, 납(Pb^{2+})의 경우 중금속 농도 10 mg/L에서는 매우 양호한 흡착 제거율을 보이다가 농도가 증가함에 따라 흡착 제거율이 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 즉, 중금속 용액 농도 증가에 따른 흡착 제거율 감소 정도가 다른 중금속이온에 비해 낮게 측정되었다. 이는 납(Pb^{2+})의 경우 조업 시간에 따른 흡착 제거율에서도 다른 중금속 이온에 비해 상대적으로 높은 흡착 제거율을 보이는 경향과 같이 중금속 용액 농도증가에 따른 흡착능력에서도 다른 중금속 이온 보다 높은 흡착능력을 보였다.

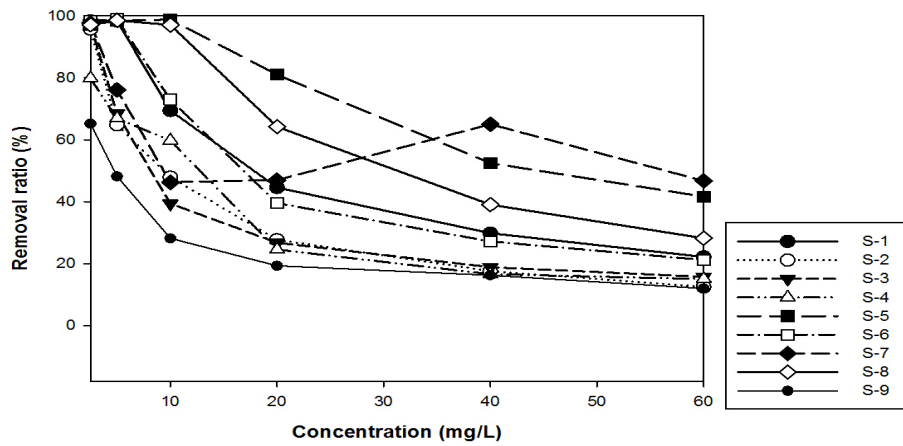
크롬(Cr^{3+})의 경우 가장 높은 농도인 60 mg/L 중금속 용액에서 제주남부지역, 동부지역 및 서부/북부지역 스코리아 시료에서 흡착 제거율이 각각 12 ~ 46.7%, 8.7 ~ 61.9% 및 15.8 ~ 20.7%의 흡착 제거율이 측정되었다. 스코리아 시료 중 둔지오름(S-16) 및 백약이오름(S-17) 시료에서는 각각 61.8% 및 52.6%로 다른 스코리아 시료에 비해 가장 우수한 흡착력을 보였다.

니켈(Ni^{2+})의 경우 60 mg/L 중금속 용액에서 제주남부지역, 동부지역 및 서부/북부지역에서 각각 10 ~ 46.6%, 9.4 ~ 54.8% 및 9.0 ~ 20.8%의 흡착 제거율을 보였으며 크롬(Cr^{3+})에서와 마찬가지로 둔지오름(S-16) 및 백약이오름(S-17)시료에서 46.6% 및 54.8%의 높은 흡착제거율을 보였다.

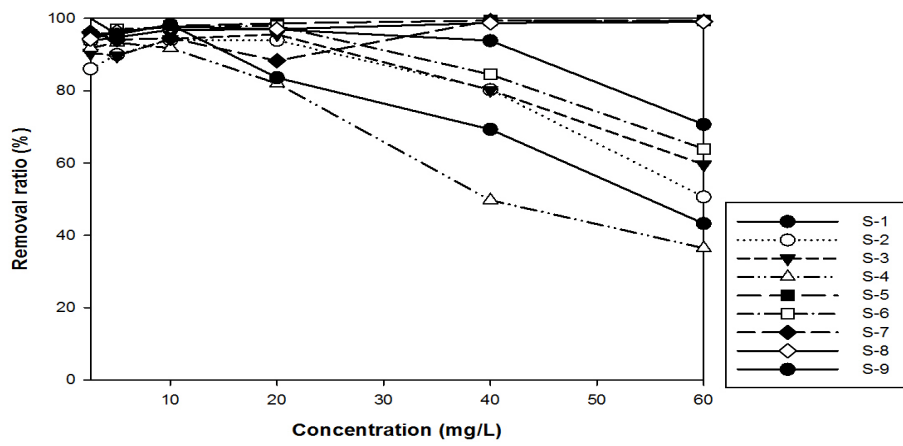
납(Pb^{2+})의 경우 60 mg/L의 중금속 용액을 적용시켰을 때 제주남부지역, 동부지역 및 서부/북부지역에서 각각 36.4 ~ 99.2%, 24.6 ~ 99.7% 및 15.4 ~ 69.8%로 다소 불규칙적인 경향의 흡착 제거율을 보였다. 그러나, 크롬(Cr^{3+}) 및 니켈(Ni^{2+}) 이온의 흡착 제거율이 높았던 둔지오름 스코리아(S-16) 및 백약이 오름 스코리아(S-17)시료에서는 납(Pb^{2+})의 제거율이 각각 99.6% 및 99.7%로 측정되어 스코리아 시료 중

가장 우수한 흡착 제거율을 보였다. 또한, 서귀포 중산간 지역 심부의 스코리아층 시료인 S-5 및 S-7에서도 각각 99.4% 및 99.2%의 비교적 높은 흡착 제거율을 보였다.

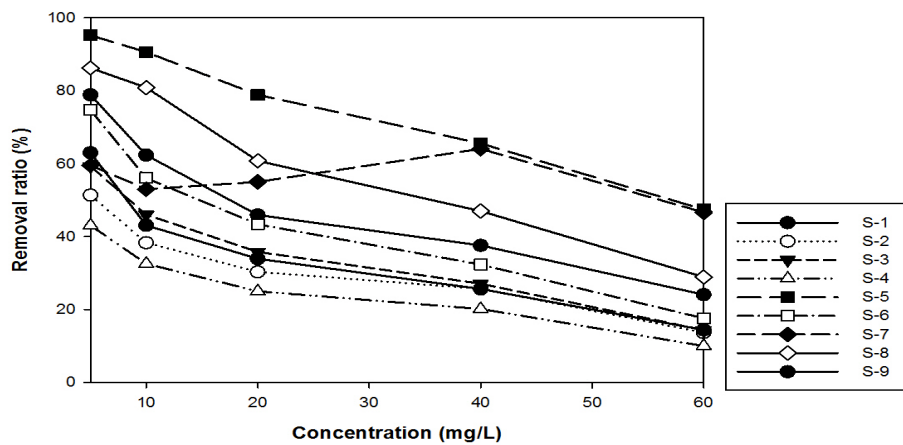
중금속 용액 농도별 흡착특성 시험결과에서도 물리화학적 특성에서 비표면적값이 높았던 스코리아 시료가 중금속 용액 농도변화에서 우수한 흡착능력을 보이는 것으로 나타났다.



(a) Cr³⁺

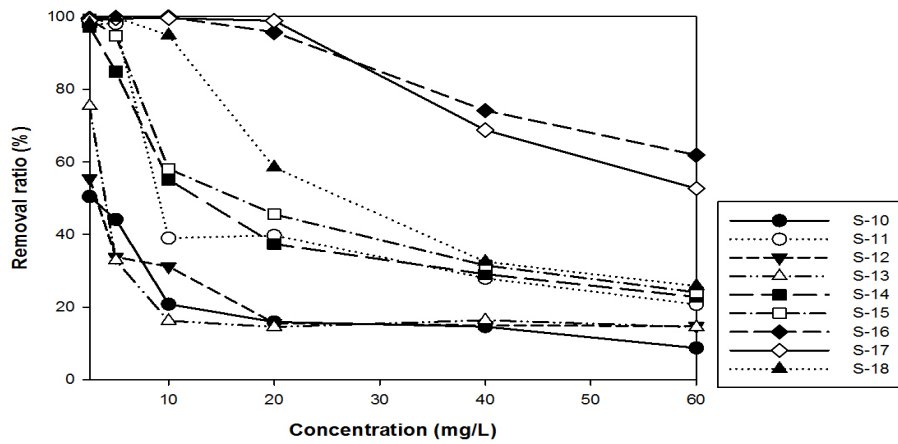


(b) Pb²⁺

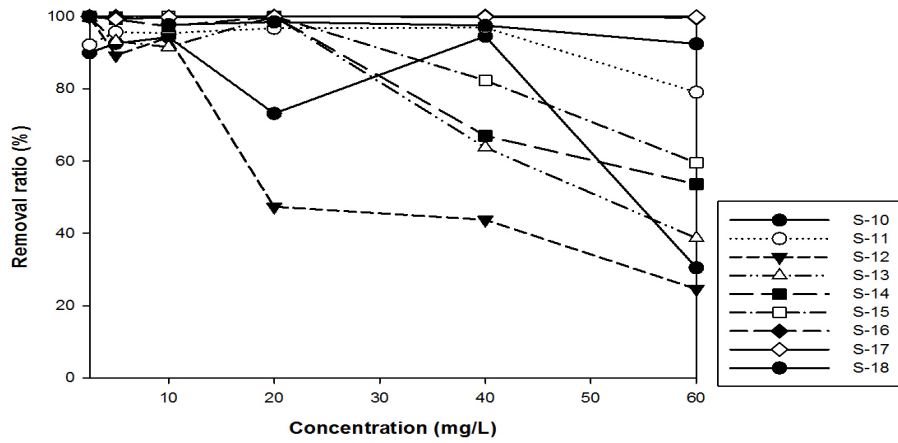


(c) Ni²⁺

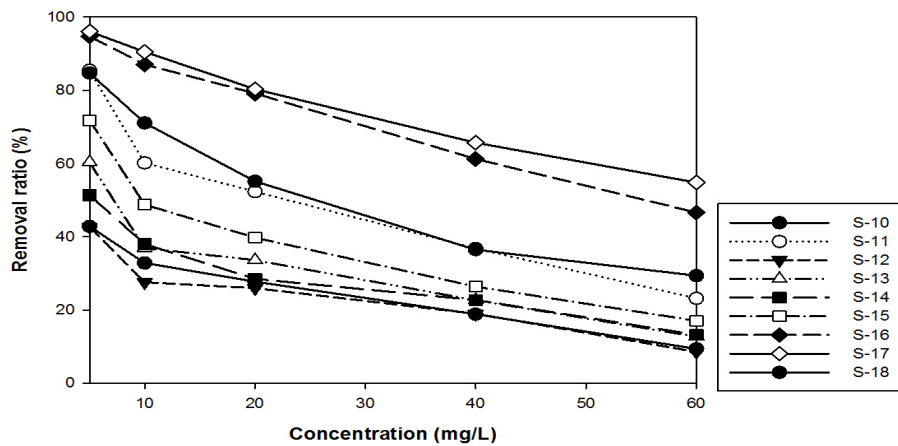
Fig. 23. Effect of concentration on the removal of the heavy metal ions (Sampling area : South).



(a) Cr³⁺ ion.



(b) Pb²⁺



(c) Ni²⁺

Fig. 24. Effect of concentration on the removal of the heavy metal ions (Sampling area : East).

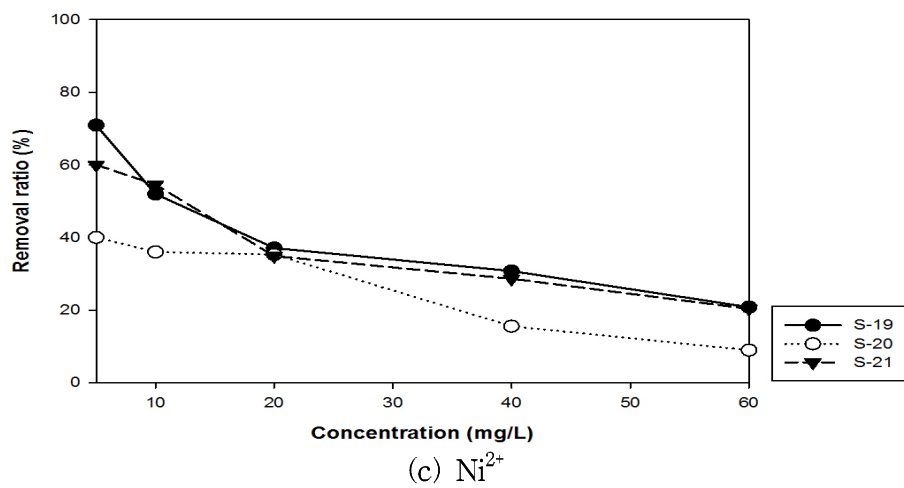
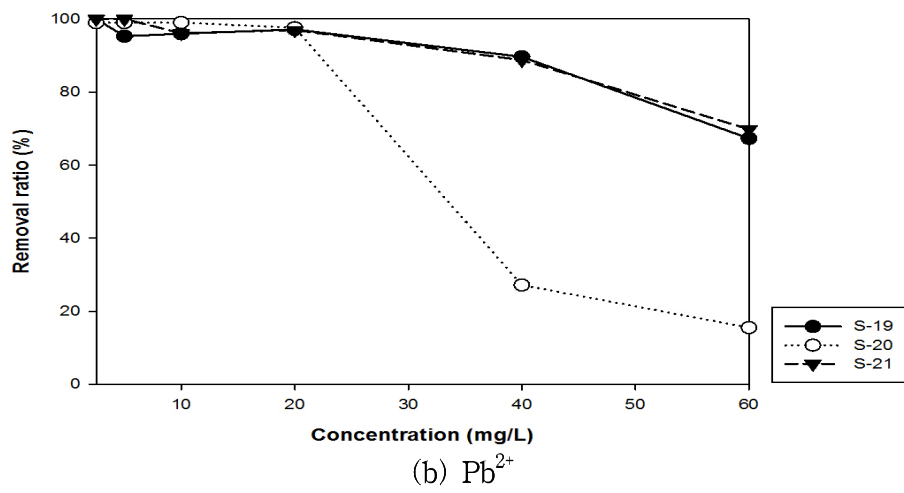
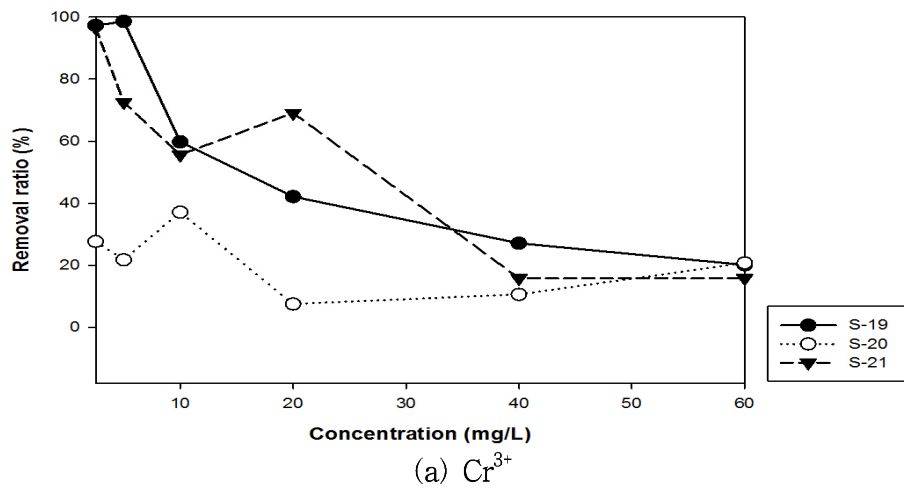


Fig. 25. Effect of concentration on the removal of the heavy metal ions (Sampling area : West and North area).

4.2.3. 흡착제 첨가량에 따른 흡착 특성

10 mg/L의 중금속 용액을 250 mL 삼각플라스크에 200 mL를 취한 다음 스코리아 시료 1, 2, 3 및 4 g을 넣고, Shaking Incubator(HB-201SF)를 이용하여 25 °C에서 200 rpm으로 24 시간 shaking 후 분석한 결과를 Fig. 26, Fig. 27, Fig. 28에 나타내었다.

스코리아 첨가량이 증가함에 따라 흡착제거량이 증가함을 알 수 있었으며, 특히 납(Pb^{2+}) 용액의 경우 다른 중금속 용액에 비해 스코리아 량 증가에 따라 중금속 제거율이 가장 높았다.

크롬 (Cr^{3+})의 경우 흡착제를 4 g 첨가하였을 때 제주남부지역, 동부지역 및 서부/북부지역시료에서 각각 흡착 제거율이 23.2 ~ 82.7%, 11.1 ~ 99.8% 및 21.8 ~ 72.6%의 흡착 제거율을 보였다. 특히 둔지오름(S-16) 및 백약이오름(S-17) 시료에서는 각각 99.8% 및 99.6%의 흡착 제거율을 보여 가장 우수한 흡착력을 보였다.

니켈(Ni^{2+})의 경우 흡착제를 4 g을 첨가하였을 때 제주남부지역, 동부지역 및 서부/북부지역에서 각각 32.6 ~ 90.6%, 27.6 ~ 90.5% 및 18.5 ~ 51.9%의 흡착 제거율을 보였으며 크롬(Cr^{3+})에서와 마찬가지로 둔지오름(S-16) 및 백약이오름(S-17)시료에서 87.1% 및 90.5%의 높은 흡착력을 보였으며 서귀포 중산간 지역 심부의 스코리아층 시료인 S-5에서도 90.6%의 높은 흡착 제거율을 보였다.

납(Pb^{2+})의 경우 흡착제 함량 4 g을 첨가하였을 때 제주남부지역, 동부지역 및 서부/북부지역에서 각각 94.0 ~ 98.3%, 91.5 ~ 100% 및 62.5 ~ 96.0%로 측정되었으며, 대부분의 스코리아에서 매우 우수한 흡착력을 보였다.

조업 시간, 중금속 농도 및 흡착제 첨가량 변화에 따른 흡착 제거율 변화를 종합하여 보면 비표면적 값이 높은 동부지역의 둔지오름 스코리아(S-16) 및 백약이오름 스코리아(S-17)에서 가장 높은 흡착능력을 보이는 것으로 나타났으며 지하 심부의 스코리아 중 서귀포 중산간 지역 심부 스코리아인 S-5 및 S-8 시료에서도 비교적 높은 흡착능력을 보였다. 이러한 결과를 토대로 흡착등온식, 흡착속도 및 확산모델에서 스코리아의 흡착특성을 평가하는데 기초 분석자료로 활용하였다.

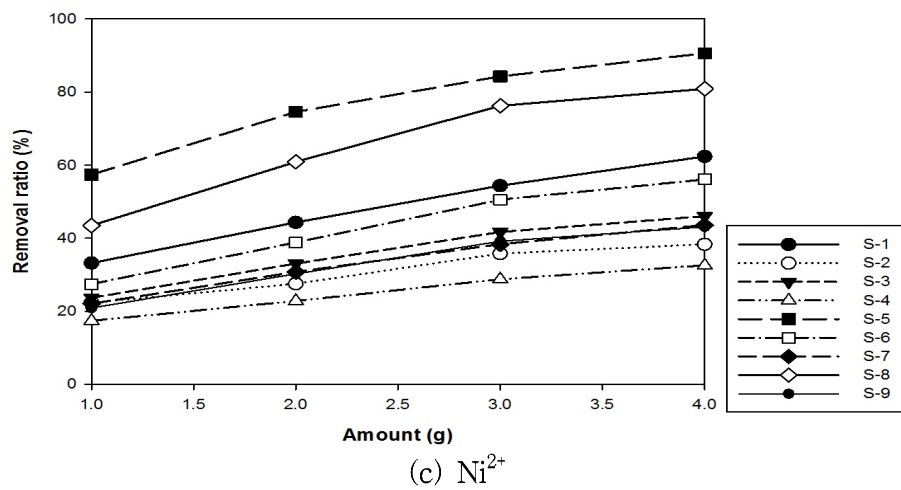
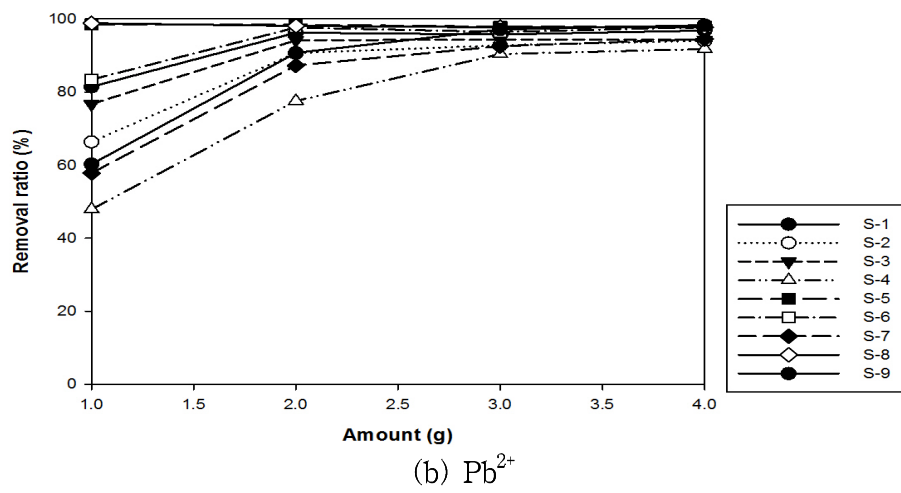
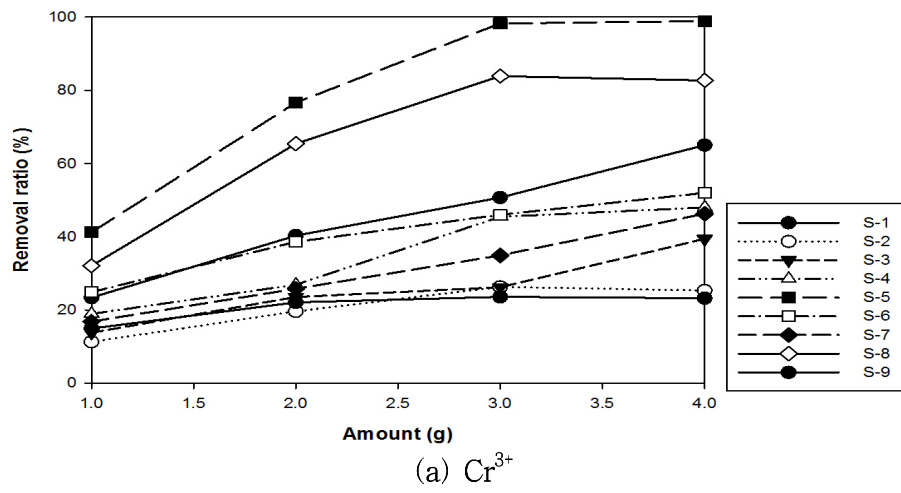
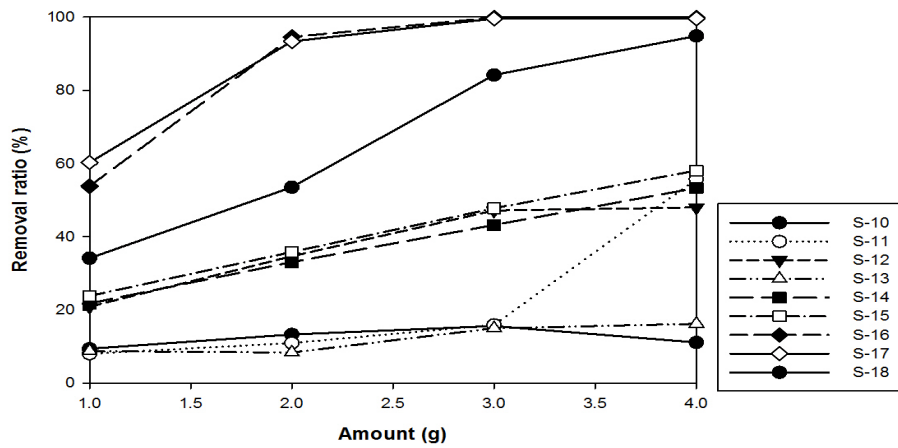
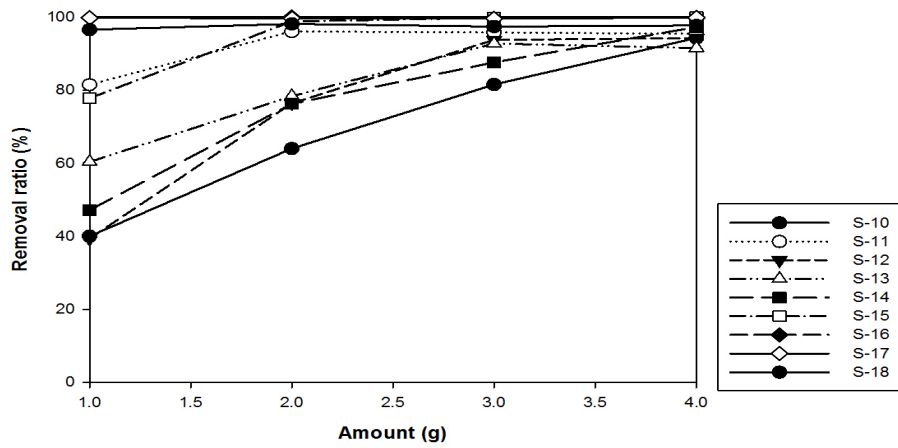


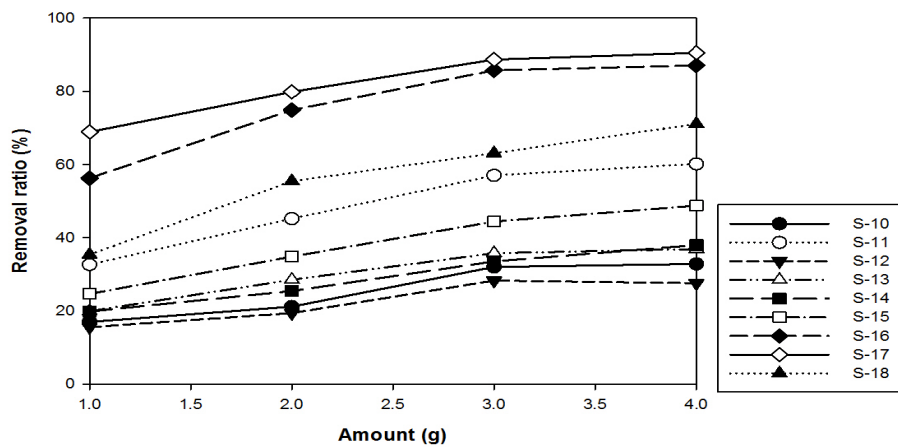
Fig. 26. Effect of amount of scoria on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: South, Concentration of heavy metal ions : 10 mg/L).



(a) Cr³⁺



(b) Pb²⁺



(c) Ni²⁺

Fig. 27. Effect of amount of scoria on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: East, Concentration of heavy metal ions : 10 mg/L).

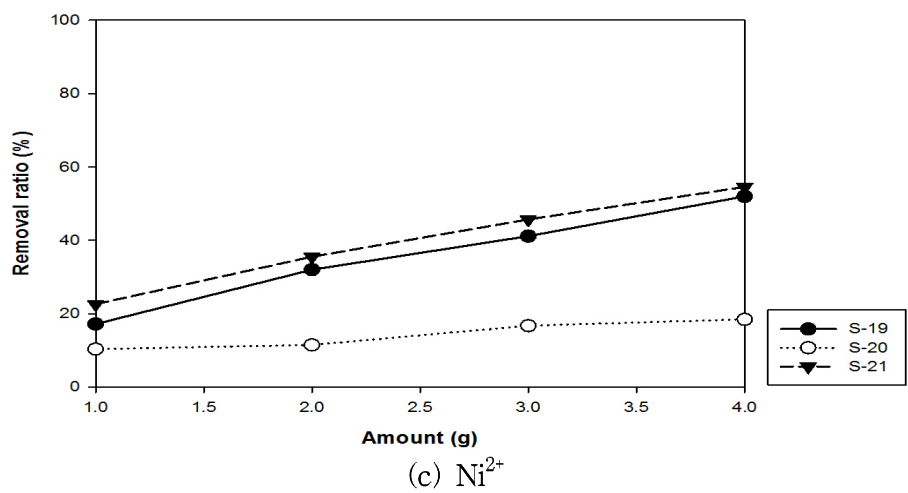
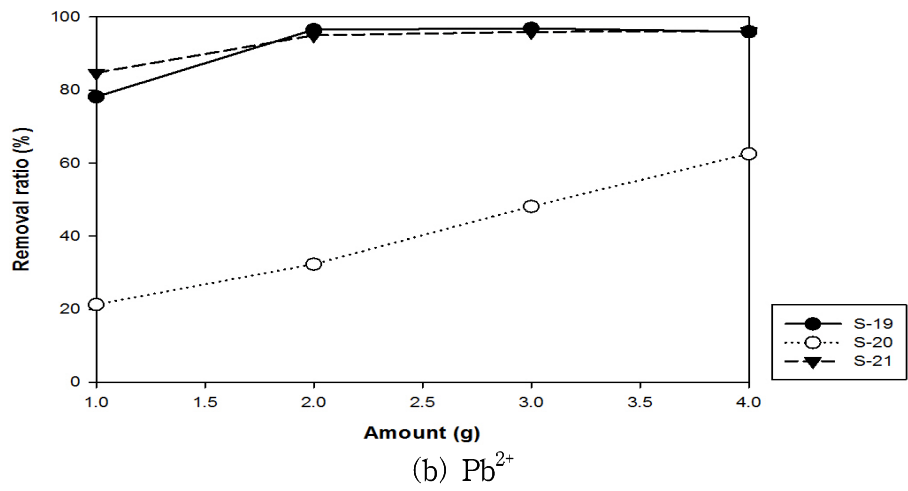
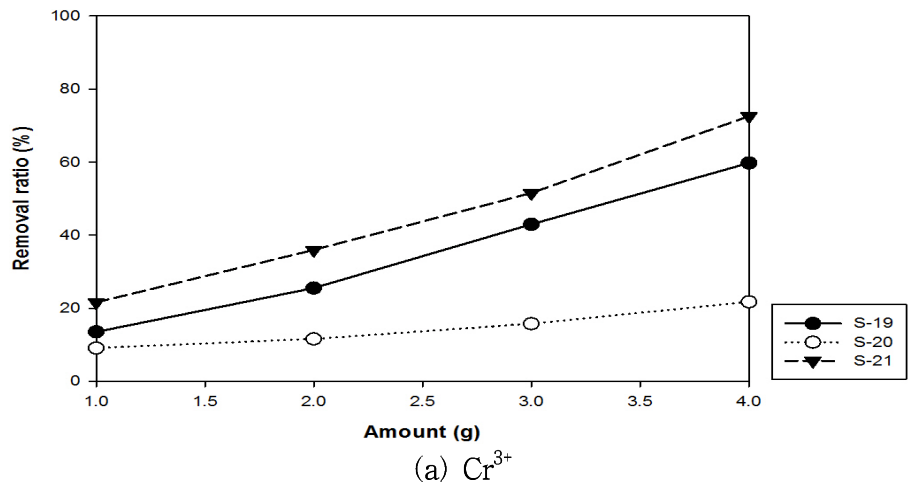


Fig. 28. Effect of amount of scoria on the removal of the heavy metal ions (Sampling area: West and North, Concentration of heavy metal ions: 10 mg/L).

4.2.4. 흡착 등온식

1) 흡착 용량

흡착평형에서의 흡착된 양을 측정하기 위하여 중금속(Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) 용액 10 mg/L을 제조하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 200 mL를 취한 다음 스코리아 시료 4g을 넣고, Shaking Incubator(HB-201SF)를 이용하여 25 °C에서 200 rpm으로 24 시간 흡착 조업 후에 평형흡착량(mg/g)을 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad (27)$$

여기서, q_e 는 흡착평형상태에서의 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며, C_0 는 흡착질의 초기농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), W 는 흡착제 투입량(g)을 나타낸다.

Table 9와 같이 조업 시간 24 시간 후 평형흡착량을 나타내었다. 크롬(Cr^{3+})의 경우 0.02 ~ 0.50 mg/g의 평형흡착량이 측정되었으며 시료별로 큰 차이를 보였다. S-17 및 S-18 시료에서 0.50 mg/g이 측정되어 가장 높은 평형흡착량을 보였으나, S-13에서는 0.02 mg/g이 측정되어 가장 낮은 평형흡착량을 보였다. 납(Pb^{2+})의 경우 0.28 ~ 0.50 mg/g으로 다른 중금속 이온에 비해 높은 평형흡착량을 보였다. 니켈(Ni^{2+})의 경우 0.03 ~ 0.45 mg/g으로 크롬(Cr^{3+})과 유사하게 시료별로 평형흡착량의 차이를 보였다.

Table 9. The amount of heavy metal adsorbed onto scoria at equilibrium

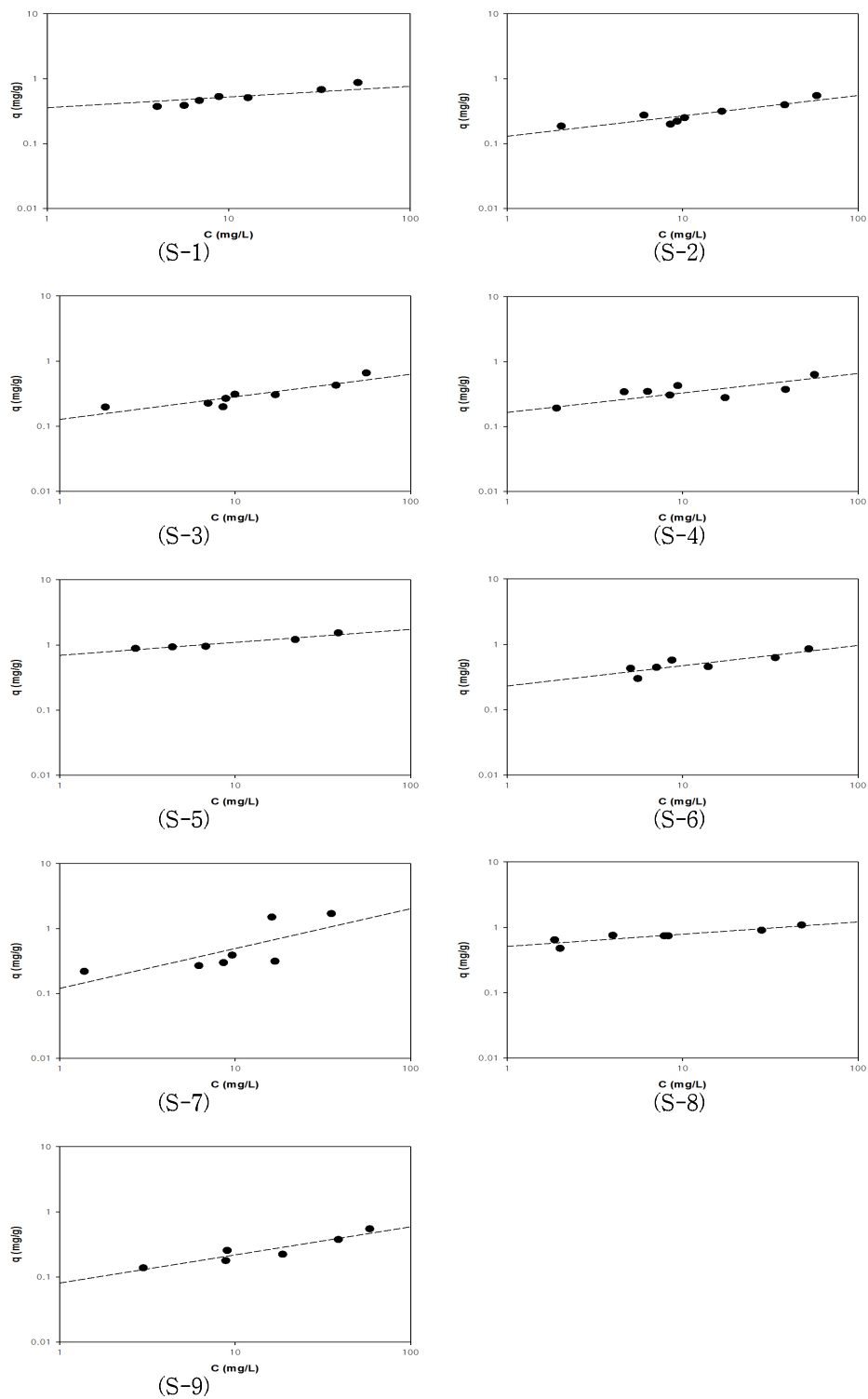
Sample	q_e (mg/g)		
	Cr^{3+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}
S-1	0.32	0.48	0.28
S-2	0.10	0.47	0.14
S-3	0.15	0.48	0.19
S-4	0.27	0.45	0.11
S-5	0.49	0.49	0.45
S-6	0.34	0.49	0.25
S-7	0.20	0.47	0.44
S-8	0.48	0.49	0.39
S-9	0.08	0.49	0.17
S-10	0.04	0.47	0.11
S-11	0.28	0.49	0.27
S-12	0.10	0.47	0.08
S-13	0.02	0.48	0.14
S-14	0.24	0.48	0.14
S-15	0.26	0.50	0.20
S-16	0.50	0.50	0.43
S-17	0.50	0.50	0.45
S-18	0.47	0.50	0.33
S-19	0.46	0.48	0.22
S-20	0.48	0.28	0.03
S-21	0.34	0.48	0.24

2) 흡착 등온식

흡착능을 나타내는 경험식으로 흡착평형 데이터를 예측하기 위해 사용되는 Freundlich 및 Langmuir 흡착등온식에서의 흡착특성에 대한 연구가 다수 발표되었다(Alinnor, 2007). 스코리아의 흡착등온 모델식 적용을 통한 흡착특성을 평가하고자 하였으며, 그 측정 결과를 Table 10에 나타내었다. 측정결과, 스코리아 시료의 중금속 이온에 대한 흡착은 납(Pb^{2+})인 경우 흡착등온식을 측정할 수 없을 만큼 스코리아에서 탁월한 흡착 효율을 보여, 크롬(Cr^{3+})과 니켈(Ni^{2+})에서 흡착모델식을 적용시켰다. 두 흡착등온식에 대한 적합성을 상관계수(r^2)로부터 비교해 본 결과, Freundlich 흡착등온식에서 높은 상관계수 값을 보였으며 Fig. 29, Fig. 30에서와 같이 Langmuir 흡착등온식 보다는 Freundlich 등온 흡착식이 좋은 선형관계로 나타나 스코리아에서는 Freundlich 등온식이 더 적합함을 알 수 있었다.

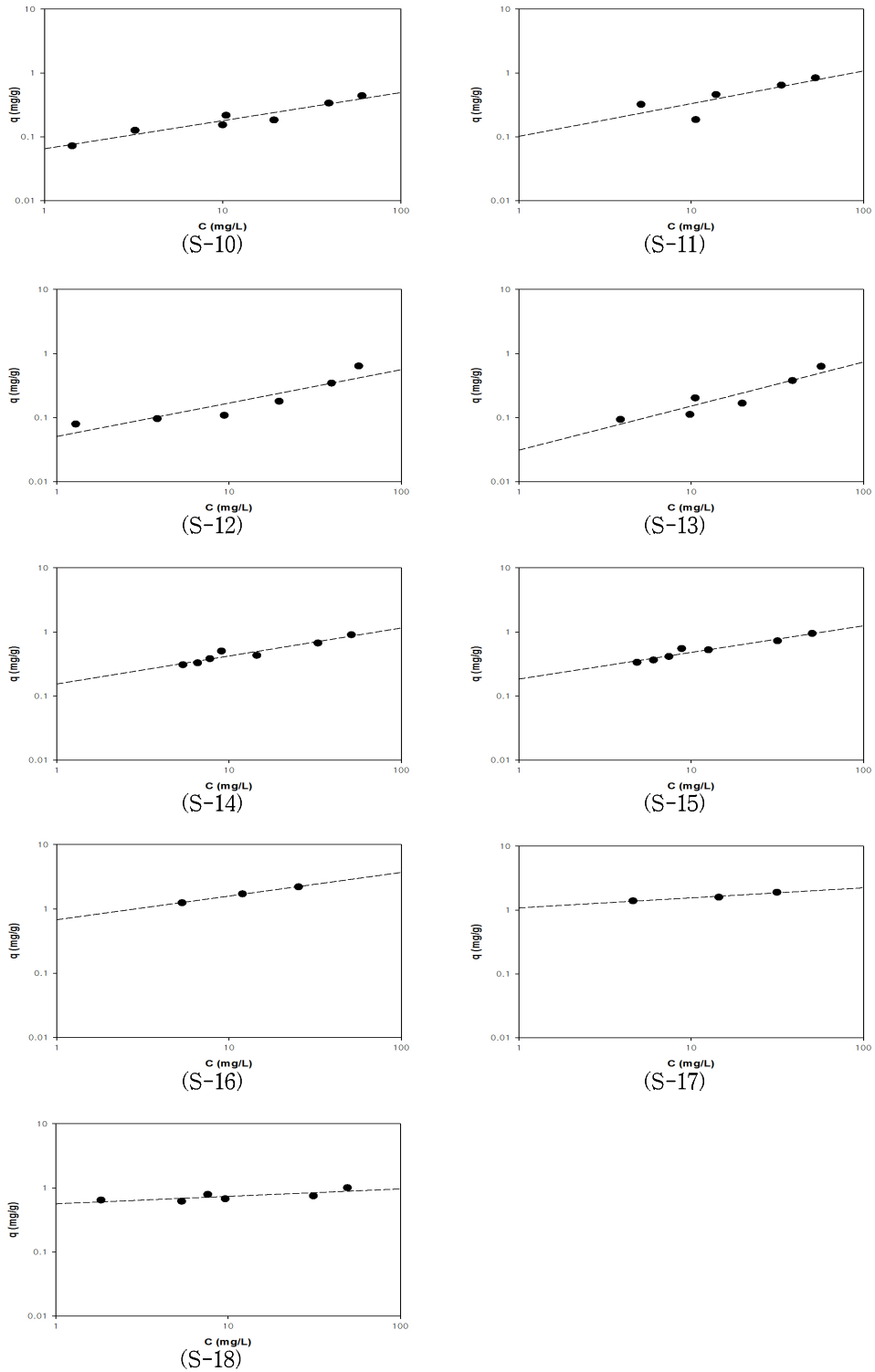
Table 10. Evaluation of applicability of the adsorption isotherms

Sample	Heavy metal	Langmuir isotherm		Freundlich isotherm	
		correlation coefficient(r^2)	correlation coefficient(r^2)	K	1/n
S-1	Cr ³⁺	0.908	0.956	0.442	0.316
	Ni ²⁺	0.801	0.858	0.229	0.390
S-2	Cr ³⁺	0.791	0.783	0.172	0.203
	Ni ²⁺	0.638	0.764	0.111	0.455
S-3	Cr ³⁺	0.806	0.801	0.127	0.347
	Ni ²⁺	0.719	0.790	0.149	0.399
S-4	Cr ³⁺	0.177	0.625	0.182	0.256
	Ni ²⁺	0.646	0.770	0.089	0.447
S-5	Cr ³⁺	0.562	0.997	0.485	0.324
	Ni ²⁺	0.421	0.742	0.123	0.326
S-6	Cr ³⁺	0.625	0.726	0.231	0.310
	Ni ²⁺	0.822	0.851	0.210	0.353
S-7	Cr ³⁺	0.654	0.546	0.119	0.614
	Ni ²⁺	0.809	0.796	0.059	0.915
S-8	Cr ³⁺	0.581	0.815	0.510	0.187
	Ni ²⁺	0.493	0.760	0.453	0.258
S-9	Cr ³⁺	0.462	0.877	0.081	0.431
	Ni ²⁺	0.776	0.860	0.145	0.389
S-10	Cr ³⁺	0.705	0.927	0.065	0.440
	Ni ²⁺	0.670	0.767	0.094	0.425
S-11	Cr ³⁺	0.132	0.641	0.102	0.512
	Ni ²⁺	0.826	0.746	0.269	0.336
S-12	Cr ³⁺	0.317	0.841	0.051	0.521
	Ni ²⁺	0.635	0.773	0.083	0.443
S-13	Cr ³⁺	0.527	0.862	0.031	0.687
	Ni ²⁺	0.670	0.798	0.135	0.380
S-14	Cr ³⁺	0.890	0.913	0.154	0.437
	Ni ²⁺	0.698	0.812	0.108	0.440
S-15	Cr ³⁺	0.620	0.705	0.202	0.312
	Ni ²⁺	0.812	0.815	0.200	0.323
S-16	Cr ³⁺	0.881	0.816	0.156	0.400
	Ni ²⁺	0.456	0.820	0.165	0.321
S-17	Cr ³⁺	0.951	0.943	0.184	0.415
	Ni ²⁺	0.770	0.846	0.184	0.353
S-18	Cr ³⁺	0.590	0.616	0.563	0.116
	Ni ²⁺	0.744	0.788	0.336	0.306
S-19	Cr ³⁺	0.574	0.844	0.148	0.412
	Ni ²⁺	0.952	0.979	0.150	0.427
S-20	Cr ³⁺	0.551	0.521	0.045	0.534
	Ni ²⁺	0.663	0.621	0.038	0.630
S-21	Cr ³⁺	0.549	0.255	0.310	0.276
	Ni ²⁺	0.805	0.845	0.185	0.366



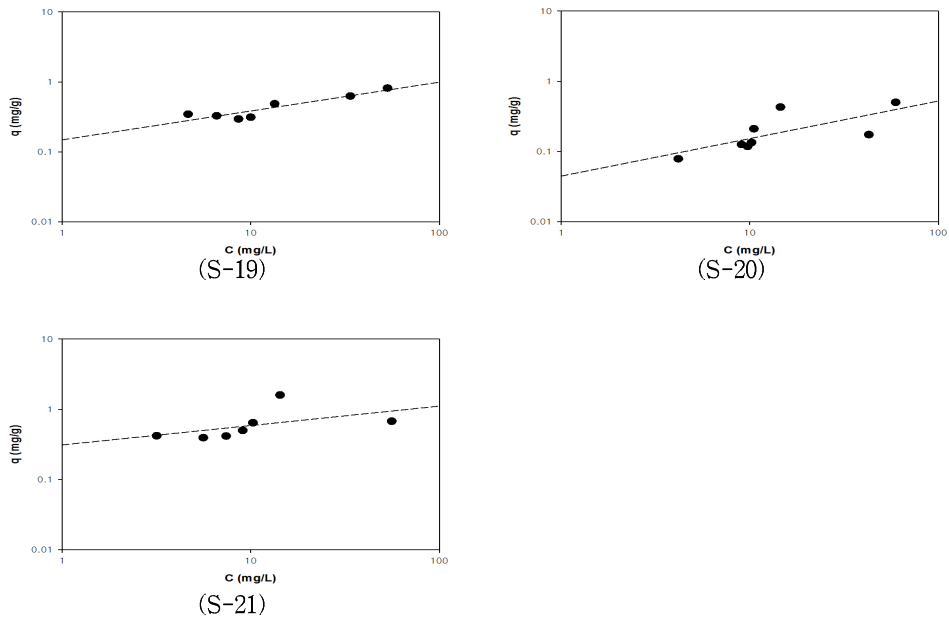
(a) South area

Fig. 29. Distribution of Cr^{3+} between the phases of the adsorbent and the aqueous solution. The dashed line represents the Freundlich isotherm.



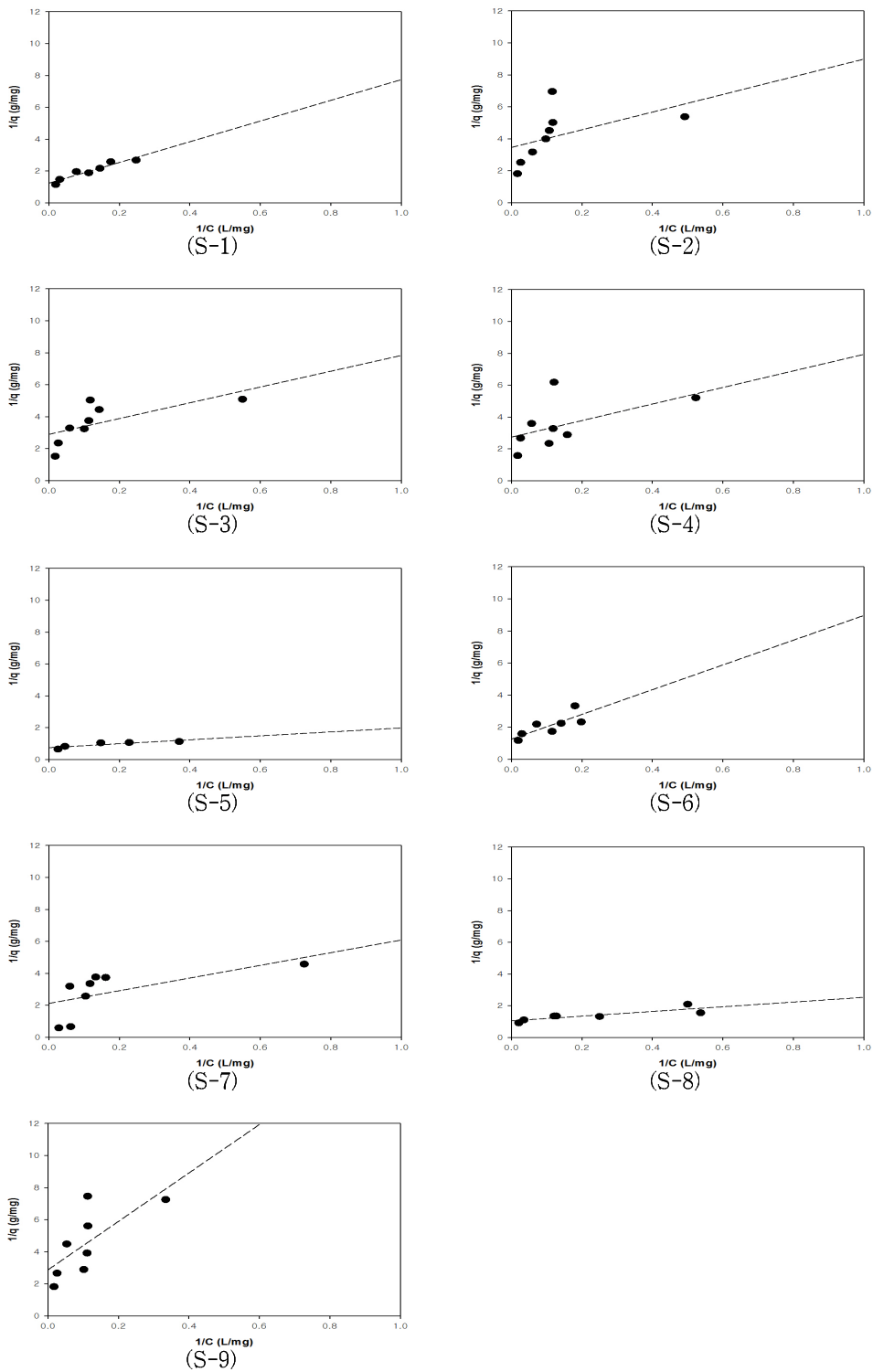
(b) East area

Fig. 29. Distribution of Cr^{3+} between the phases of the adsorbent and the aqueous solution. The dashed line represents the Freundlich isotherm(Continued).



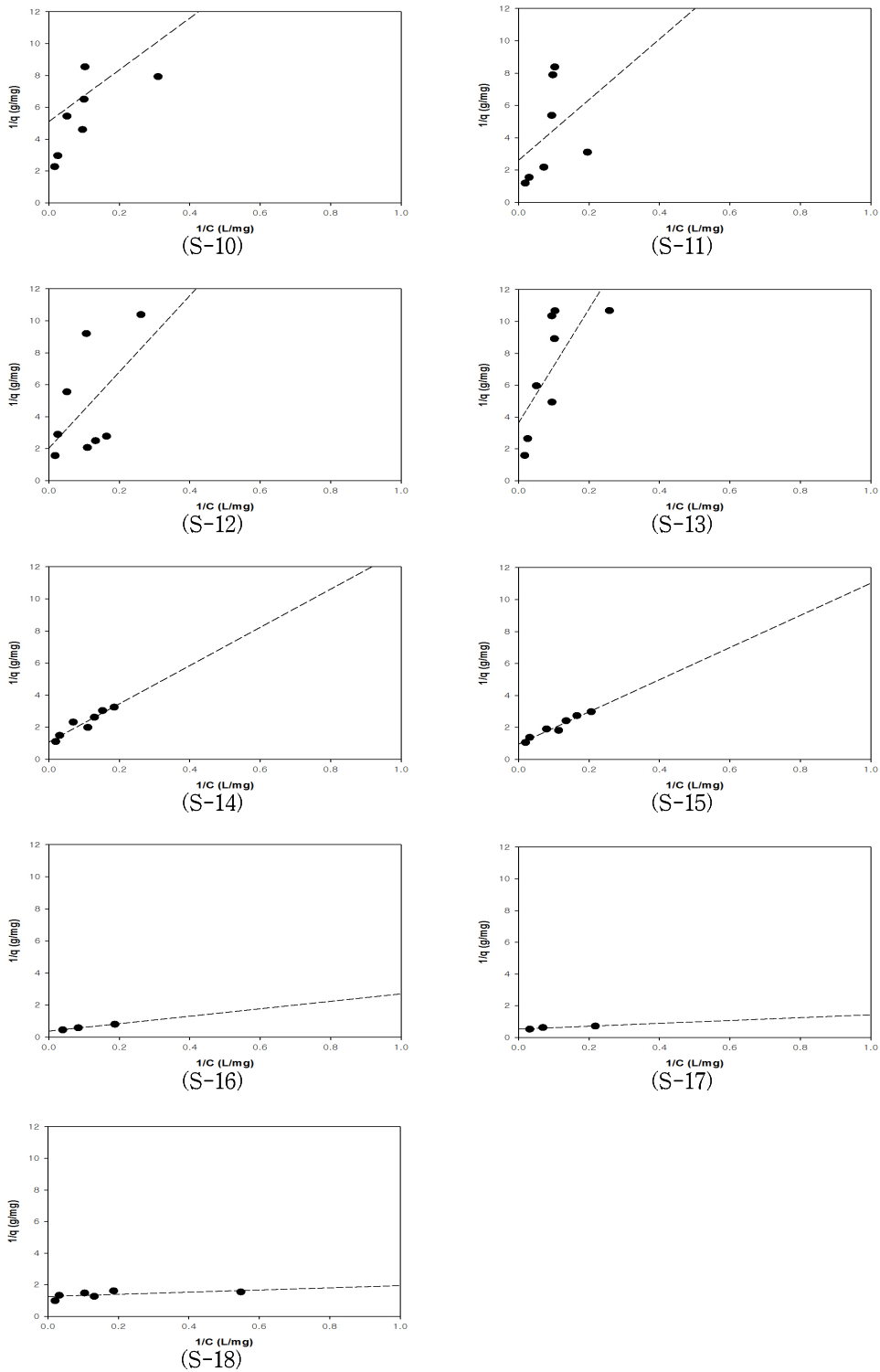
(c) West and North area

Fig. 29. Distribution of Cr^{3+} between the phases of the adsorbent and the aqueous solution. The dashed line represents the Freundlich isotherm(Continued).



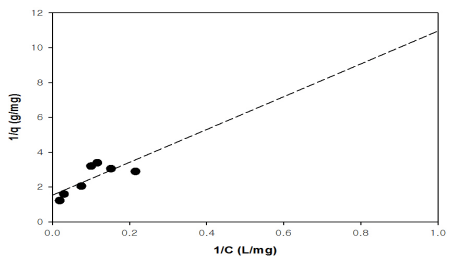
(a) South area

Fig. 30. Distribution of Cr^{3+} between the phases of the adsorbent and the aqueous solution. The dashed line represents the Langmuir isotherm.

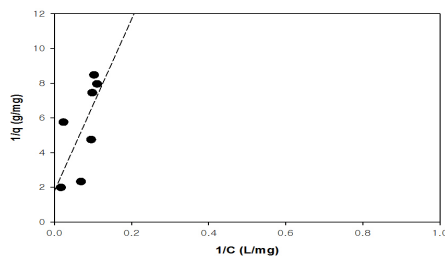


(b) East area

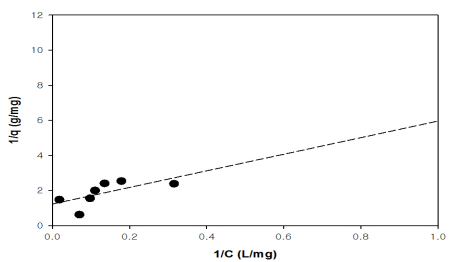
Fig. 30. Distribution of Cr^{3+} between the phases of the adsorbent and the aqueous solution. The dashed line represents the Langmuir isotherm(Continued).



(S-19)



(S-20)



(S-21)

(c) West and North area

Fig. 30. Distribution of Cr^{3+} between the phases of the adsorbent and the aqueous solution. The dashed line represents the Langmuir isotherm(Continued).

4.2.5. 상관분석을 이용한 흡착 특성

1) BET와 중금속 흡착 제거율간의 상관성

BET값과 흡착평형에서의 중금속이온 제거율간의 상관성 분석결과를 Fig. 31에 나타내었다. BET와 흡착평형에서의 크롬(Cr^{3+})제거율과의 상관분석결과 통계학적으로 의미있는 양의 상관성($r=0.506$, $p<0.05$)이 나타나 비표면적 값이 높을수록 크롬(Cr^{3+})이온의 제거율이 비례적으로 높아지는 것으로 분석되었다. 또한, 니켈(Ni^{2+})의 흡착 제거율에서도 양의 상관관계($r=0.551$, $p<0.01$)가 나타나 비표면적 값이 높은 스코리아에서 니켈(Ni^{2+})이온의 흡착 제거율도 비례적으로 높아지는 경향을 보였고, 납(Pb^{2+})의 흡착 제거율에서도 비표면적값과 양의 상관성($r=0.577$, $p<0.01$)이 나타나 비표면적값은 중금속 이온에 대한 스코리아의 흡착 제거율에 모두 양의 상관관계가 나타났다.

활성탄 흡착 등 흡착제를 이용한 흡착특성에 대한 기존 연구문헌에서와 같이 흡착제의 비표면적은 흡착능력을 좌우하는 중요한 인자로 작용하고 있는 것으로 확인되었다.

2) 물리화학적 특성인자 간의 상관성 분석

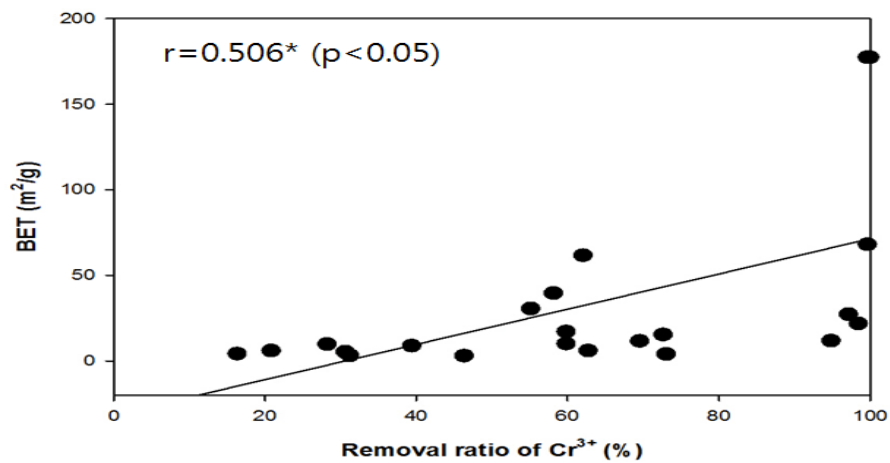
스코리아의 물리화학적 특성인자에 대한 상관분석을 실시한 결과를 Table 11에 나타내었다.

상관분석결과, 스코리아에서 BET값이 클수록 중금속(크롬, 납, 니켈)이 비례적으로 높아지는 결과를 보였다. 또한, BET값이 클수록 스코리아의 중간세공부피(Mesopore volume), 미세공 부피(Micropore volume), 중간세공면적(Mesopore area), 미세공 면적(Micropore area) 및 이온교환능력(CEC)이 높아지는 것으로 나타났다.

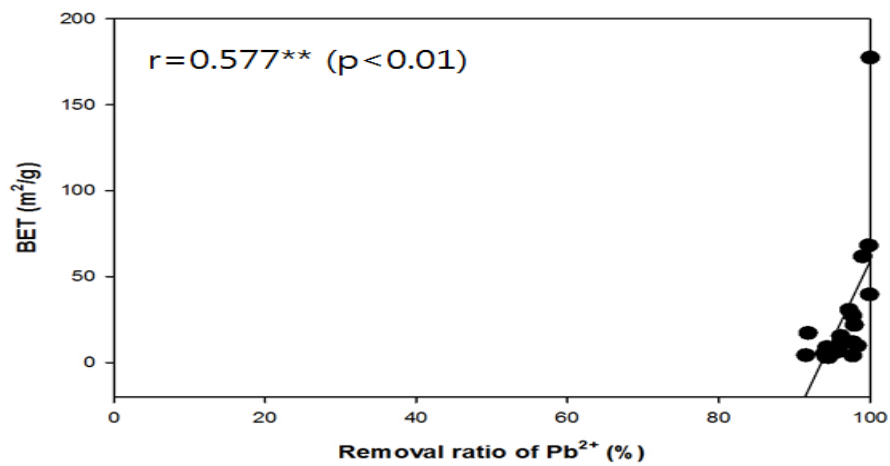
그러나, 평균세공의 크기에서는 다른 결과를 보였다. 평균 중간세공크기(Mesopore diameter)에서는 BET값과 상관성이 나타나지 않았지만 평균 미세공크기(Mean pore diameter)에서는 음의 상관성($r=-0.913$, $p<0.01$)을 보였다. 스코리아에서는 평균 미세공 크기가 작으면 작을수록 BET값이 높아지는 결과로 스코리아에 존재하는 20 Å 이하의 미세공은 흡착능력에 많은 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 평균미세공 크기가 작을수록 BET값이 높아질 뿐만 아니라, 중금속 흡착 제거

율도 높아지는 결과와 일치한다.

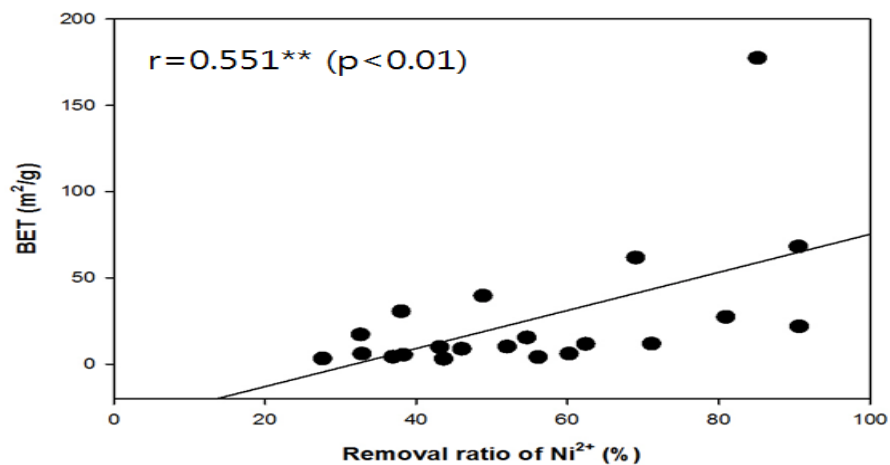
스코리아는 화산활동 시 마그마의 휘발성 성분이 휘발되면서 많은 기공을 보유하는 것으로 보고되고 있다. 제주도는 수십여회의 화산활동으로 생성된 화산섬으로 표층부 아래 심부에 화산쇄설물인 스코리아가 겹겹이 누층구조로 분포되어 있다. 이러한 스코리아의 다공질 특성으로 인하여 강우가 지하수로 생성 시 지하수로 이동하면서 심부의 다공질 스코리아층 구간은 각종 오염물질 흡착제거에 중요한 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다.



(a) BET vs Removal ratio of Cr³⁺.



(b) BET vs Removal ratio of Pb²⁺.



(c) BET vs Removal ratio of Ni²⁺.

Fig. 31. Correlation between the removal ratio of heavy metal and BET specific surface area.

Table 11. The correlations matrix between removal ratio of heavy metal and physicochemical properties

Correlations	Removal ratio of Cr ³⁺ (%)	Removal ratio of pb ²⁺ (%)	Removal ratio of Ni ²⁺ (%)	Mean micropore diameter (Å)	Mean mesopore diameter (Å)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Mesopore area (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	CEC (meq/100g)	BET (m ² /g)
Removal ratio of Cr ³⁺ (%)	-										
Removal ratio of pb ²⁺ (%)	0.876**										
Removal ratio of Ni ²⁺ (%)	0.876**	0.967**									
Mean micropore diameter(Å)	-0.732*	-0.819**	-0.794**								
Mean mesopore diameter(Å)	0.510	0.535	0.464	-0.247							
Mesopore volume(cm ³ /g)	0.569	0.593	0.666	-0.847**							
Micropore volume(cm ³ /g)	0.635*	0.697*	0.738*	-0.941**	0.069	0.963**					
Mesopore area(m ² /g)	0.556	0.556	0.622	-0.845**	-0.125	0.992**	0.965**				
Micropore area(m ² /g)	0.575	0.654*	0.687*	-0.918**	-0.03	0.974**	0.990**	0.977**			
CEC (meq/100g)	0.682*	0.782**	0.857**	-0.848**	0.148	0.882**	0.901**	0.865**	0.893**	-	
BET (m ² /g)	0.506*	0.577**	0.551*	-0.913**	-0.003	0.977**	0.987**	0.984**	0.998**	0.892**	-

r: pearson orrelation coefficient(** p<0.01, * p<0.05).

4.2.6. 흡착속도 모델

1) 1차 흡착속도 모델

흡착속도 모델을 적용하여 스코리아의 흡착속도를 해석하기 위해서 평형 흡착량이 비교적 높게 측정되는 시료 중 S-1, S-5, S-6, S-8, S-16, S-17, S-18, S-19 및 S-21 시료를 선정하여 1차 흡착속도 모델을 적용한 결과를 Fig. 32에 나타내었다.

1차 흡착 속도모델을 적용한 결과, 대부분의 스코리아 시료에서 완전한 선형관계가 성립하지 않았으며, 흡착 속도모델식을 적용하여 추세선을 도시하여 R^2 값을 구한 결과를 Table 12에 나타내었다.

크롬(Cr^{3+})의 경우 R^2 값이 0.7599 ~ 0.9964로 측정되었으며, 납(Pb^{2+})의 경우 R^2 값이 0.1750 ~ 0.6788이었고 니켈(Ni^{2+})의 경우 R^2 값이 0.5937 ~ 0.9099로 측정되어 스코리아의 흡착과정은 완전하게 1차 속도식을 따르지 않는 것으로 나타났다.

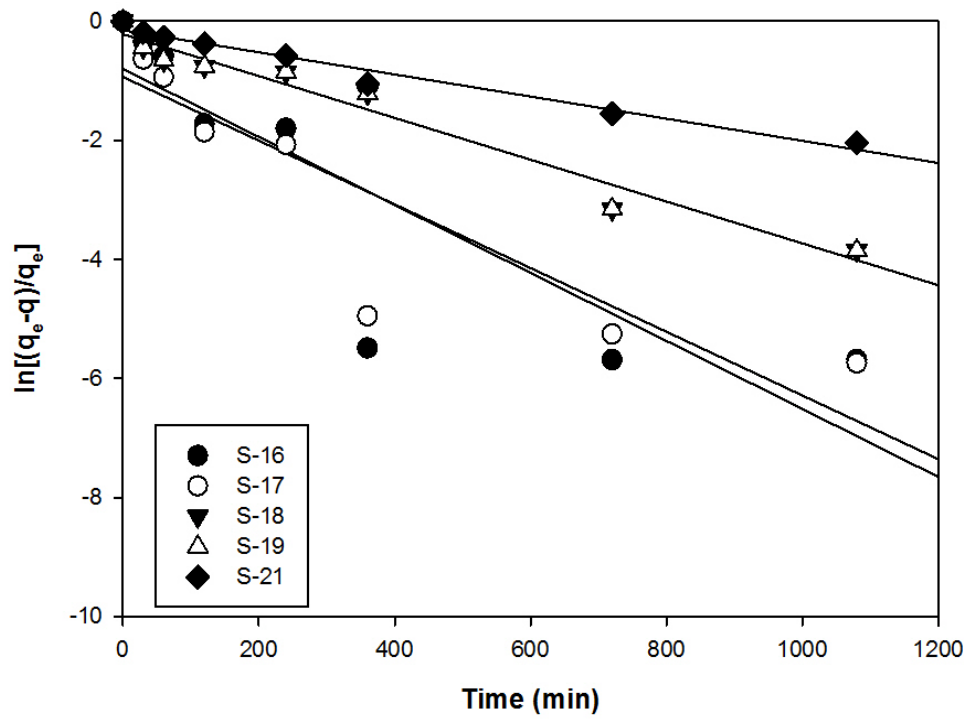
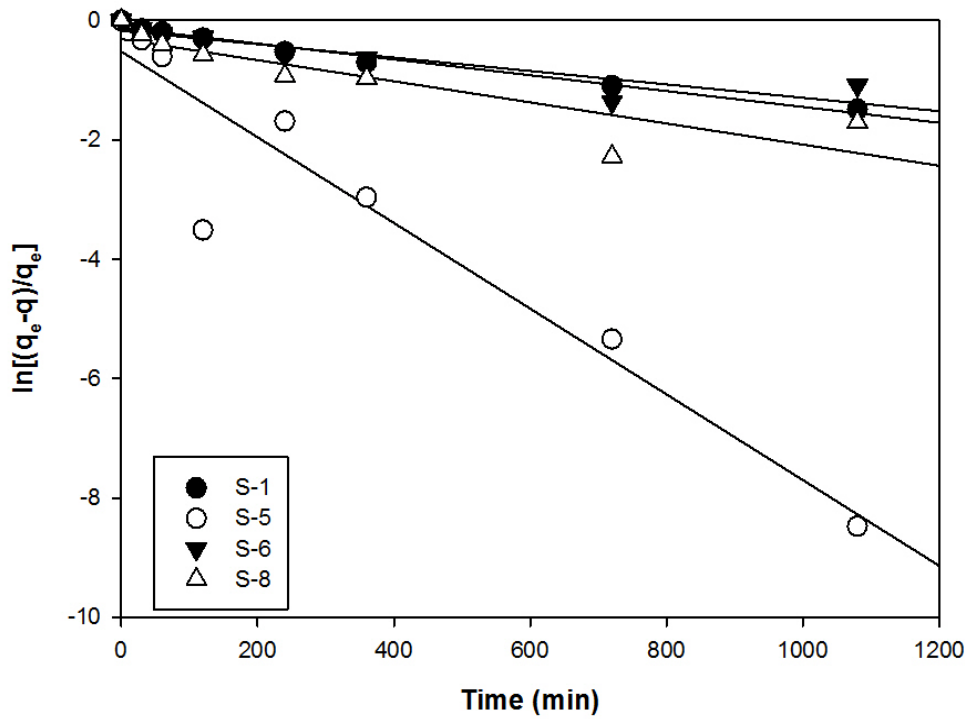
2) 2차 흡착속도 모델

Ho 등(1999)이 제시한 2차 흡착속도 모델식의 가정은 율속단계(Rate limiting step)가 흡착질과 흡착제 사이의 전자 교환이나 공유결합 등 흡착제와 흡착질 사이의 전자의 이동을 동반하는 화학적 흡착반응을 기초로 하고 있다. 2차 흡착속도 모델은 용액과 고체상 사이에 초기 접촉 시간 동안 용질 제거율 증가가 뚜렷한 단계와 평형에 도달할 때 까지 느리게 용질제거율이 증가하는 단계로 크게 2단계로 구분할 수 있으며 2차 흡착 속도모델을 적용한 결과를 Fig. 33에 나타내었으며 시간 t 에 따른 t/q 를 도시한 결과 모든 스코리아에서 좋은 선형관계를 보였다.

Table 11에서와 같이 크롬(Cr^{3+})의 경우 R^2 값이 0.9186 ~ 0.9993로 측정되었으며, 납(Pb^{2+})의 경우 R^2 값이 0.9993 ~ 1.000이었고 니켈(Ni^{2+})의 경우 R^2 값이 0.9901 ~ 0.9998로 측정되었으며, 스코리아의 흡착속도는 2차 흡착 속도식을 따르는 것으로 나타났다. 또한, 2차 흡착 속도식에서 직선으로부터 얻은 이론적 평형흡착량(q_e)값과 실험에서 얻어지는 평형흡착량(q_e)값과 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.

제주 전 지역의 스코리아를 대상으로 한 FT-IR 분석결과 스코리아 표면에 존재하는 주요 관능기로 $Si-O^- M^+$ (M^+ = metal ions) 형태가 분석되었다. 이러한 결과로부터 크롬(Cr^{3+}), 납(Pb^{2+}) 및 니켈(Ni^{2+}) 이온은 스코리아 표면의 관능기 형태로 존재

하는 $\text{Si-O}^-\text{M}^+$ (M^+ = metal ions)와의 화학적 결합 또는 이온교환반응을 동반하는 화학적 흡착반응이 일어나는 것으로 판단된다.



(a) Cr³⁺

Fig. 32. Plots of pseudo-first-order adsorption kinetics model.

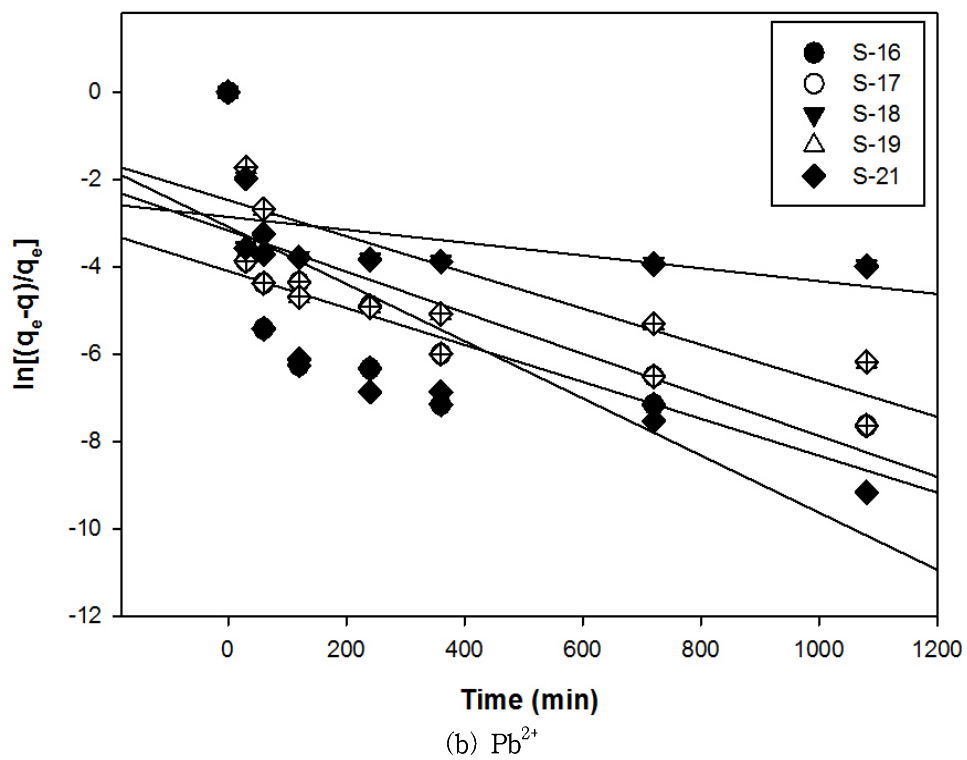
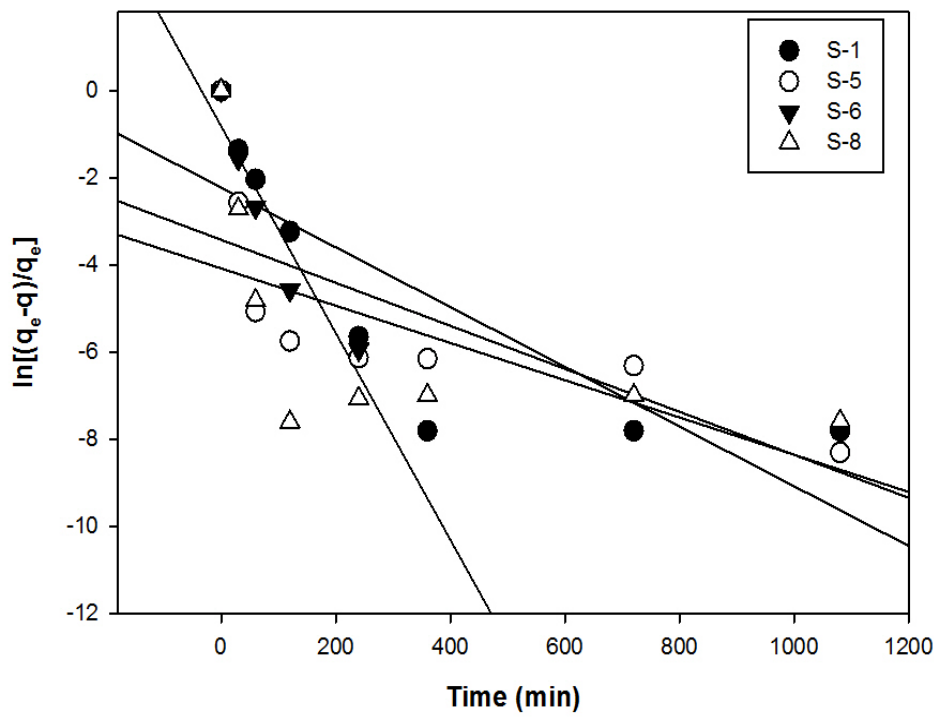
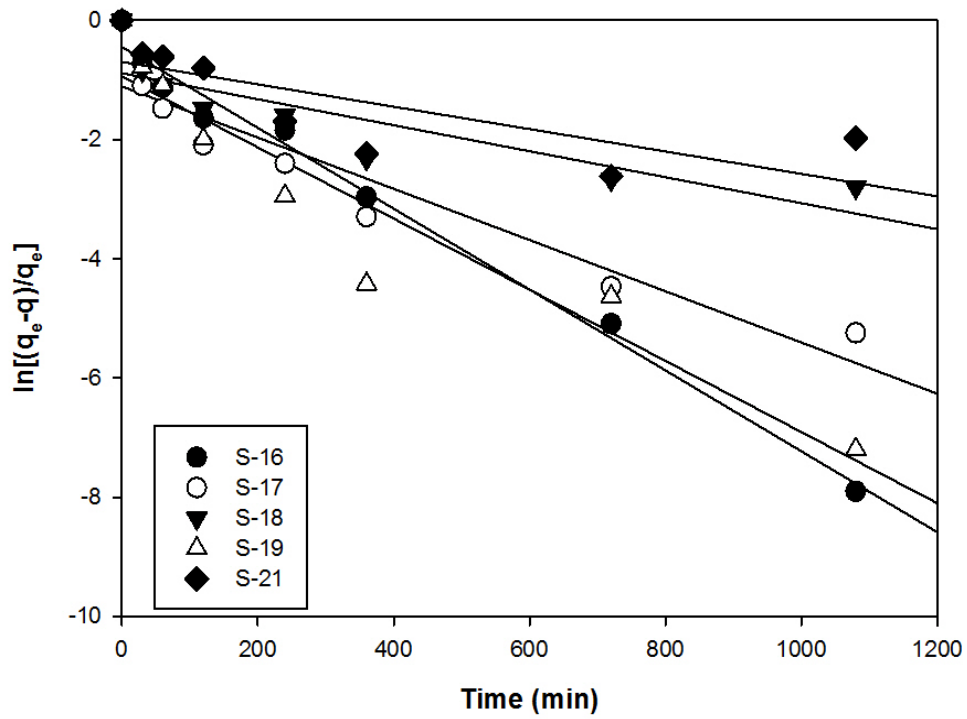
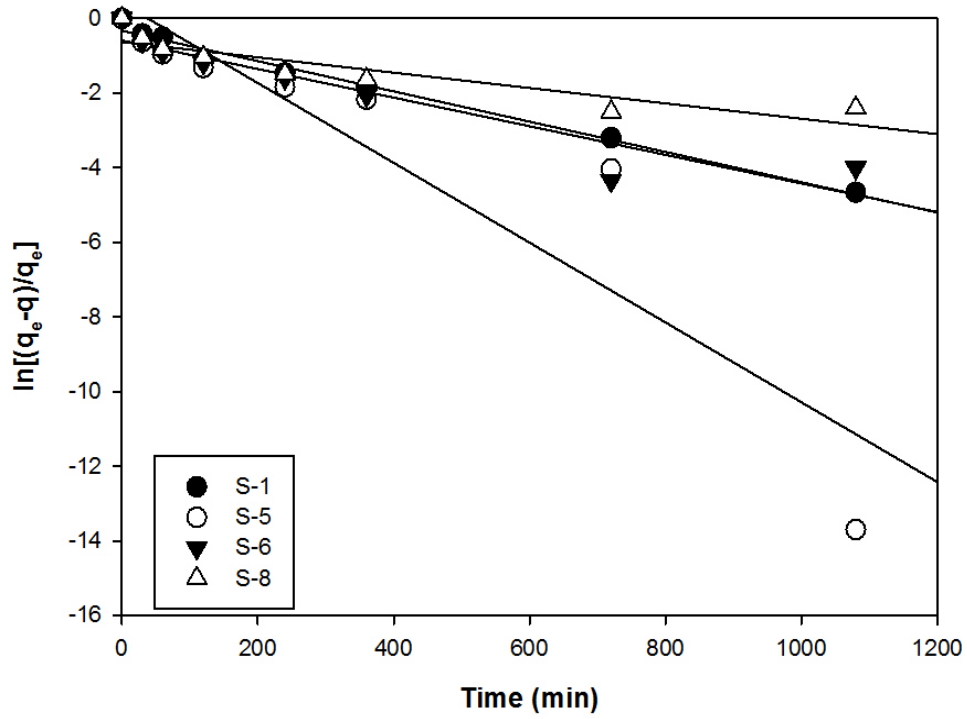
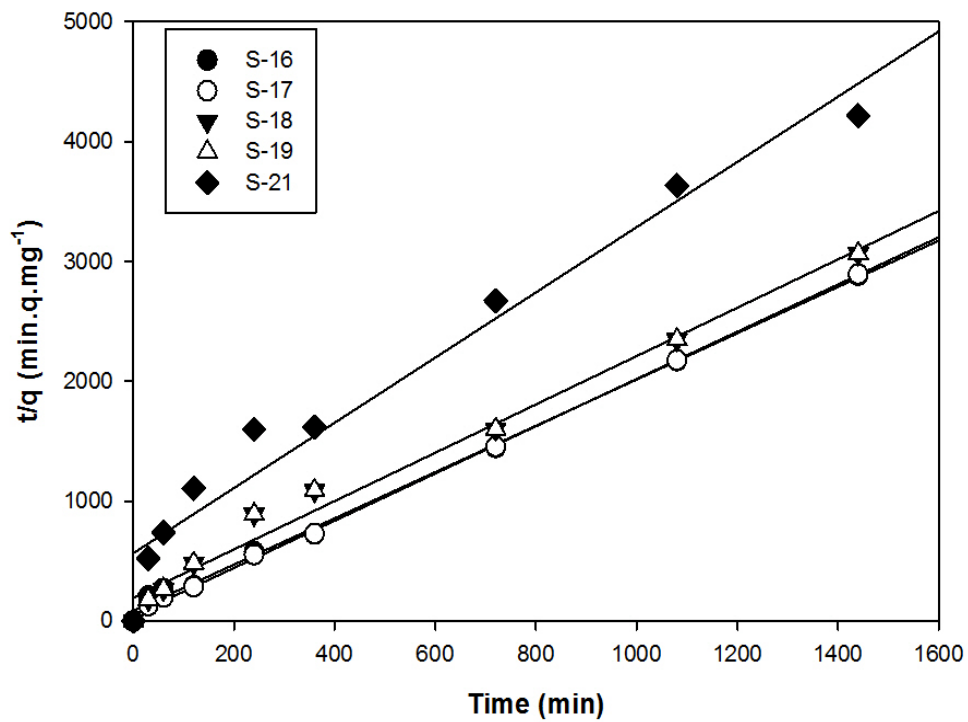
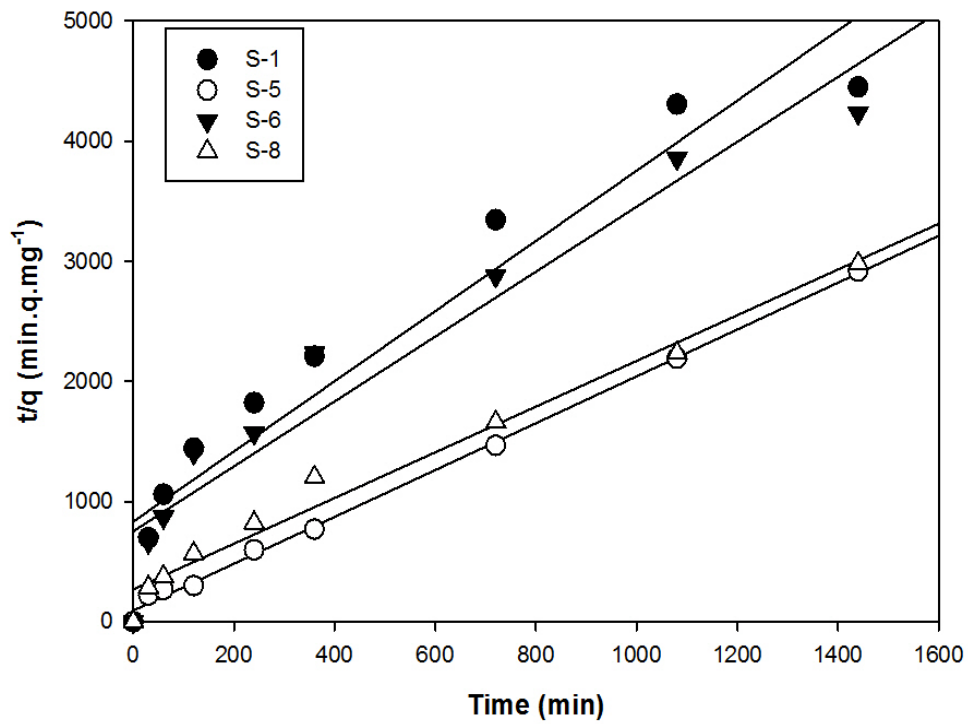


Fig. 32. Plots of pseudo-first-order adsorption kinetics model(Continued).



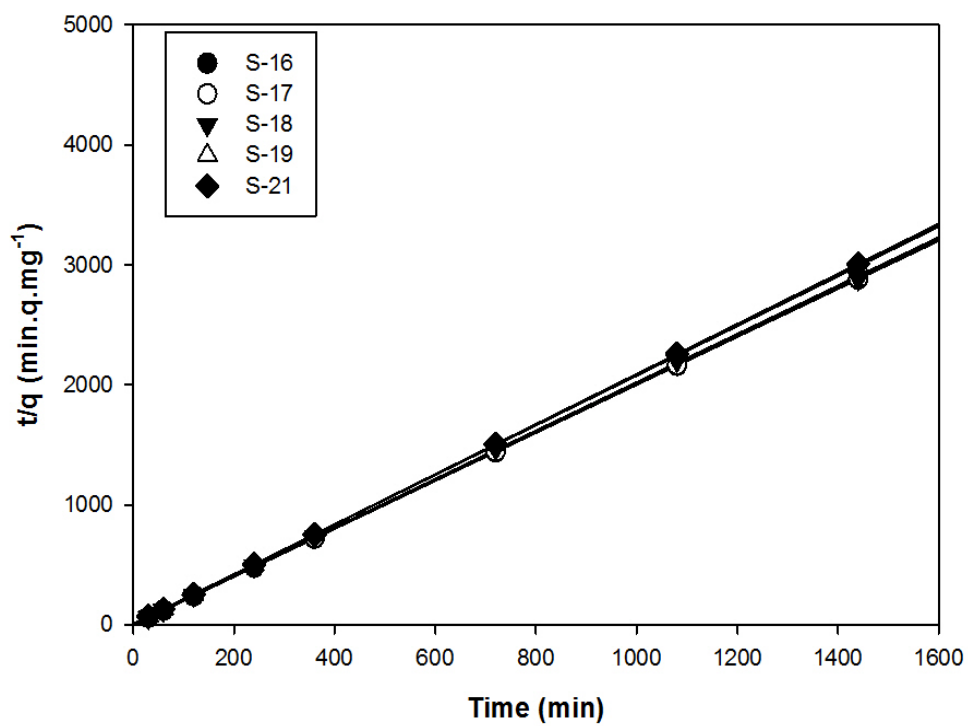
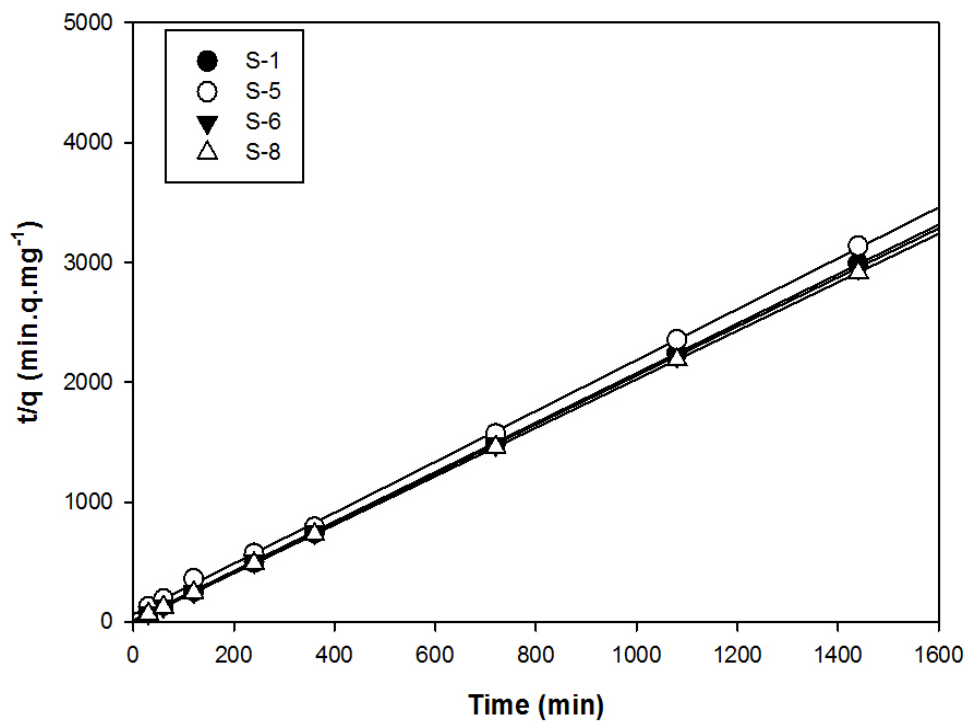
(c) Ni²⁺

Fig. 32. Plots of pseudo-first-order adsorption kinetics model(Continued).



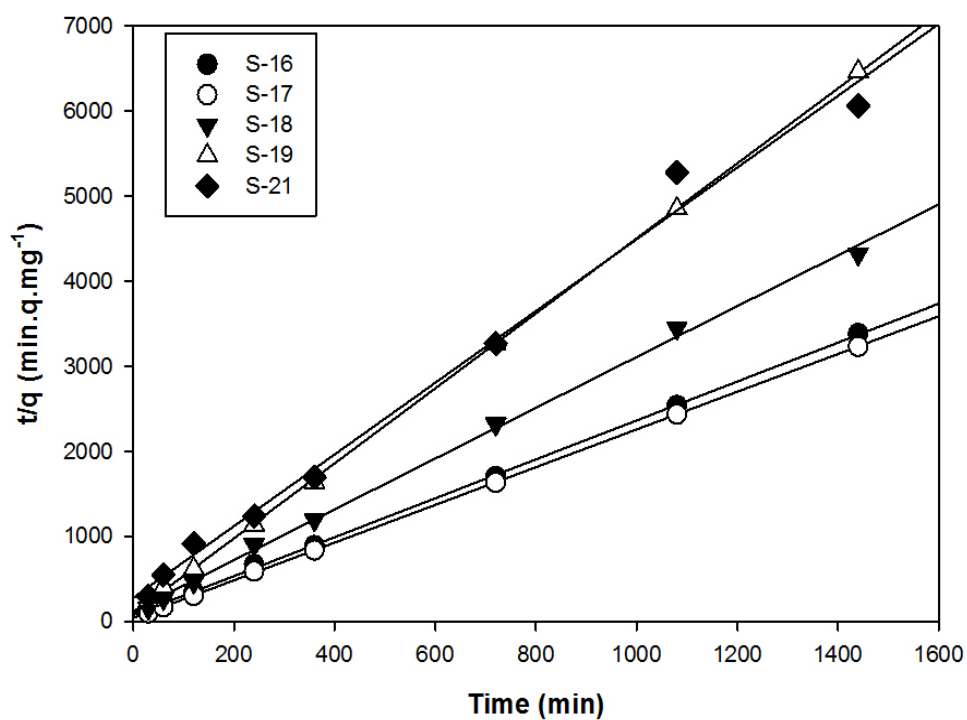
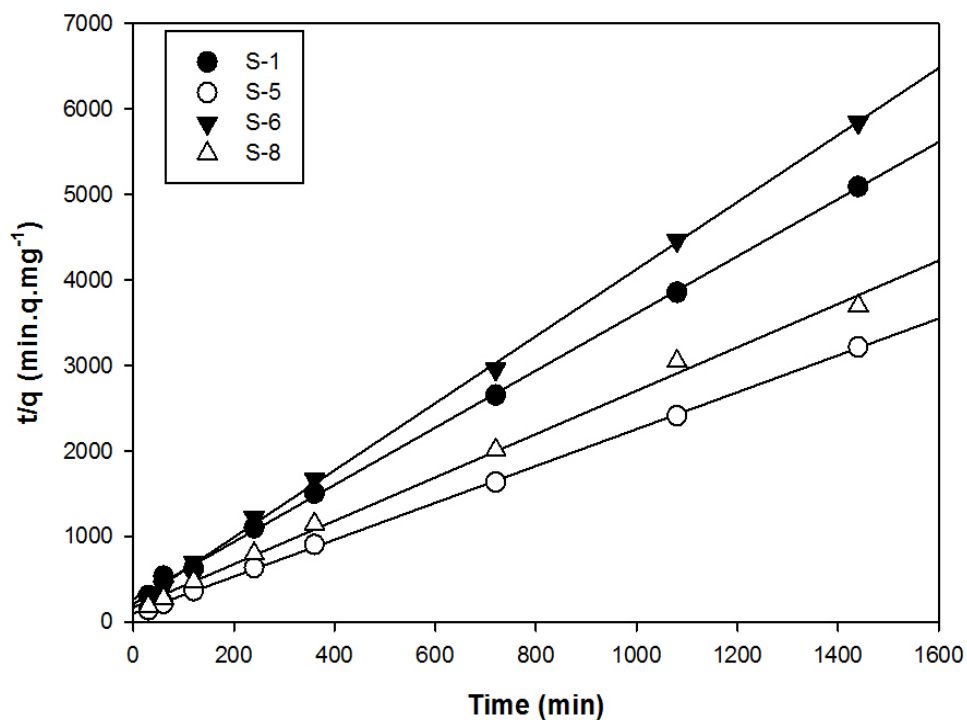
(a) Cr³⁺

Fig. 33. Plots of pseudo-second-order adsorption kinetics model.



(b) Pb^{2+}

Fig. 33. Plots of pseudo-second-order adsorption kinetics model(Continued).



(c) Ni²⁺

Fig. 33. Plots of pseudo-second-order adsorption kinetics model(Continued).

Table 12. The rate constants and q_e calculated from the first-order and second-order rate equations for sorption of heavy metals on to scoria

Sorbent	Sorbate	Pseudo-first order		Pseudo-second order			Experimental
		k_1	R^2	k_2	R^2	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)
S-1	Cr ³⁺	0.0013	0.9803	0.0001	0.9186	0.342	0.324
	Pb ²⁺	0.0069	0.6788	0.0044	0.9993	0.468	0.482
	Ni ²⁺	0.0041	0.9856	0.0004	0.9971	0.294	0.282
S-5	Cr ³⁺	0.0076	0.9964	0.0442	0.9975	0.512	0.493
	Pb ²⁺	0.0049	0.5415	0.09	0.9993	0.47	0.46
	Ni ²⁺	0.01	0.8545	0.06	0.9989	0.46	0.45
S-6	Cr ³⁺	0.0011	0.8175	0.0002	0.9271	0.370	0.341
	Pb ²⁺	0.0063	0.6452	0.0044	0.9993	0.468	0.486
	Ni ²⁺	0.0038	0.8885	0.0004	0.9984	0.252	0.246
S-8	Cr ³⁺	0.002	0.7824	0.001	0.9800	0.52	0.48
	Pb ²⁺	0.004	0.3506	3.23	1.000	0.49	0.49
	Ni ²⁺	0.002	0.8129	0.05	0.9952	0.39	0.39
S-16	Cr ³⁺	0.006	0.7599	0.05	0.9973	0.52	0.50
	Pb ²⁺	0.004	0.4198	5.82	1.000	0.50	0.50
	Ni ²⁺	0.007	0.9885	0.09	0.9993	0.43	0.43
S-17	Cr ³⁺	0.0054	0.8137	0.0837	0.9993	0.507	0.497
	Pb ²⁺	0.0047	0.6275	2.147	1.000	0.499	0.499
	Ni ²⁺	0.0043	0.8937	0.1470	0.9998	0.449	0.445
S-18	Cr ³⁺	0.0035	0.9672	0.0012	0.9859	0.495	0.478
	Pb ²⁺	0.0015	0.1750	0.0395	0.9998	0.496	0.499
	Ni ²⁺	0.0022	0.7547	0.0011	0.9978	0.331	0.333
S-19	Cr ³⁺	0.0033	0.8947	0.0023	0.9981	0.487	0.476
	Pb ²⁺	0.0041	0.5625	0.0368	1.000	0.482	0.482
	Ni ²⁺	0.006	0.9099	0.001	0.9997	0.226	0.223
S-21	Cr ³⁺	0.0019	0.9736	0.00023	0.9611	0.367	0.341
	Pb ²⁺	0.0065	0.6472	0.0698	1.000	0.479	0.478
	Ni ²⁺	0.0019	0.5937	0.0003	0.9901	0.234	0.238

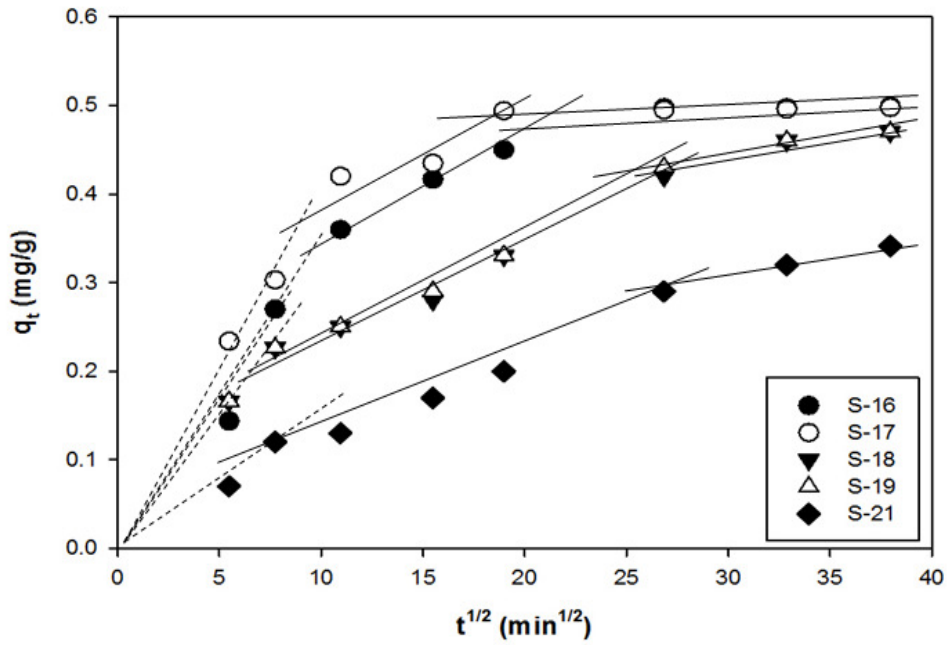
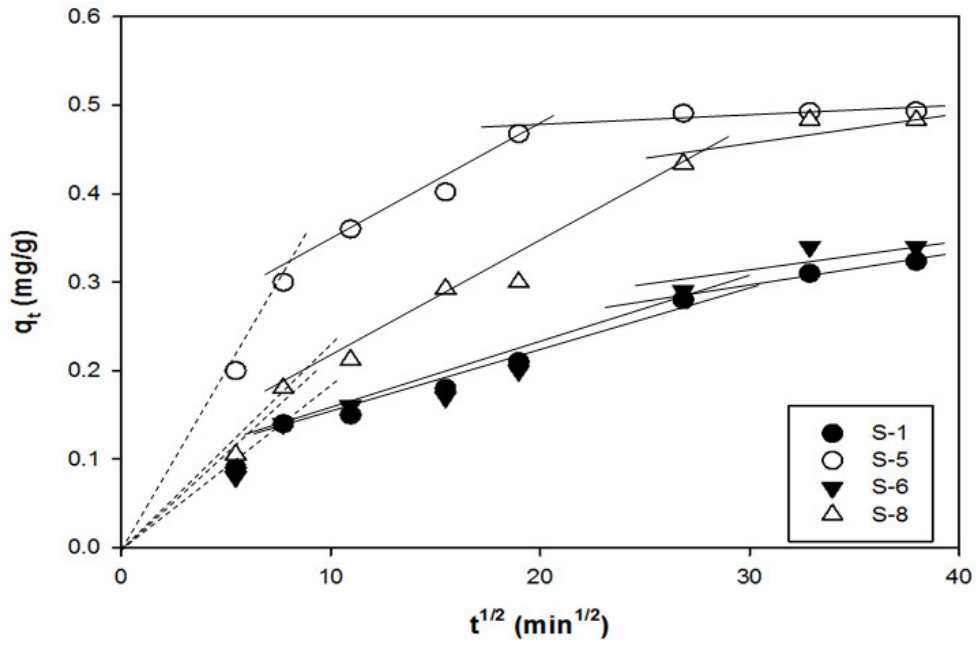
4.2.7. 내부 확산모델(Intraparticle diffusion)

흡착은 몇가지 단계에 의해 지배되는 것으로 알려져 있다. 용액 내 용질이 입자 주변의 경계층으로의 확산과 경계층에서 입자 표면으로의 확산(외부확산), 표면에서 내부영역으로의 확산(세공확산 또는 표면확산), 그리고 물리화학적 흡착을 수반하는 흡착단계로 구분 할 수 있다(Gerc,el et al., 2007 ; Wu et al., 2001). 확산메카니즘에 대한 평가는 1차 흡착속도 모델과 2차 흡착속도 모델로 흡착특성을 평가할 수 없기 때문에 Weber 등(1962)이 제안한 세공내 확산모델(Intraparticle diffusion)을 이용하여 확산과정을 해석하고자 하였다.

본 연구에서는 200 rpm으로 교반하면서 흡착실험을 수행하여 Fig. 34와 같이 스코리아의 흡착과정에 대하여 내부확산모델을 적용한 결과를 나타내었다. 세가지 영역으로 분리되는 직선 중 첫 번째 직선은 빠른 흡착이 일어나는 단계로 중금속 용액이 경계층으로의 확산과 경계층에서 입자 표면으로의 외부확산이 일어나는 단계이다. 두 번째 직선으로 도시된 부분은 세공내 확산에 의해 흡착속도가 지배되는 단계라 할 수 있으며, 세 번째 직선 영역은 흡착질인 남아있는 중금속 농도가 매우 낮은 상태에서의 세공내 확산으로 확산 속도가 감소하는 단계로 구분할 수 있다. 이러한 결과는 Kumar (2010), Singh 등 (2006) 및 Toor 등(2012)의 흡착연구에서도 유사한 결과를 보이고 있다.

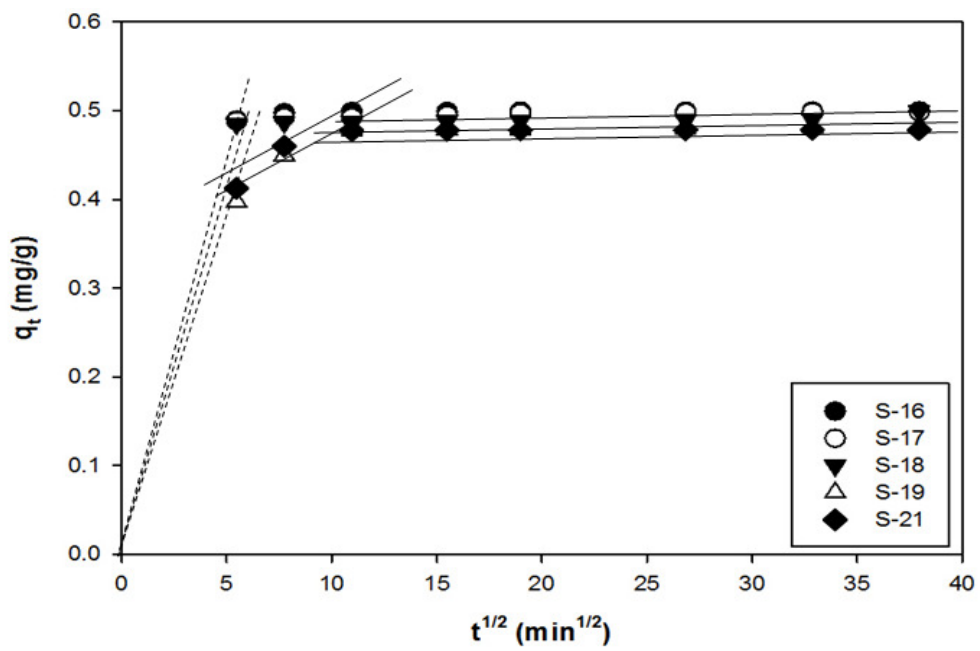
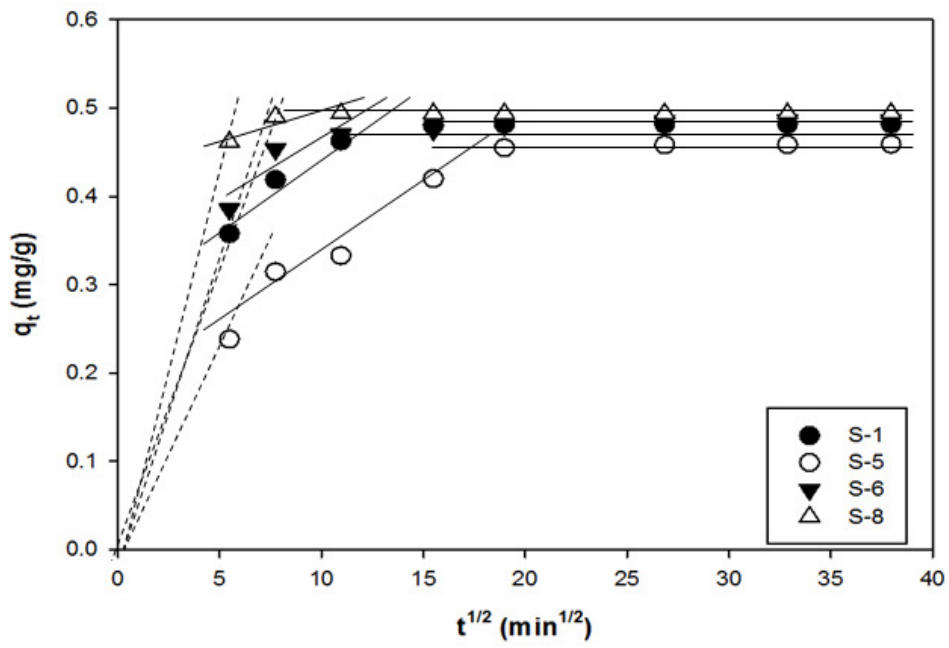
Table 13에서는 세 개의 직선 영역에서의 반응속도 상수를 나타내었다. 빠른 흡착 반응이 진행되는 첫 번째 직선영역의 반응속도상수가 두 번째 및 세 번째 직선영역보다 반응속도 상수가 매우 큰 것으로 나타났다.

이러한 결과로부터 흡착속도를 확산모델을 적용하여 본 결과, 흡착 초기의 빠른 흡착단계는 중금속 이온의 외부 확산 단계이며, 두 번째 및 세 번째 직선영역으로 나타내는 흡착은 느린 흡착반응으로 내부확산인 세공내 확산 단계로서 스코리아의 흡착은 세공내 확산이 흡착속도를 지배하는 율속단계임을 확인할 수 있었다.



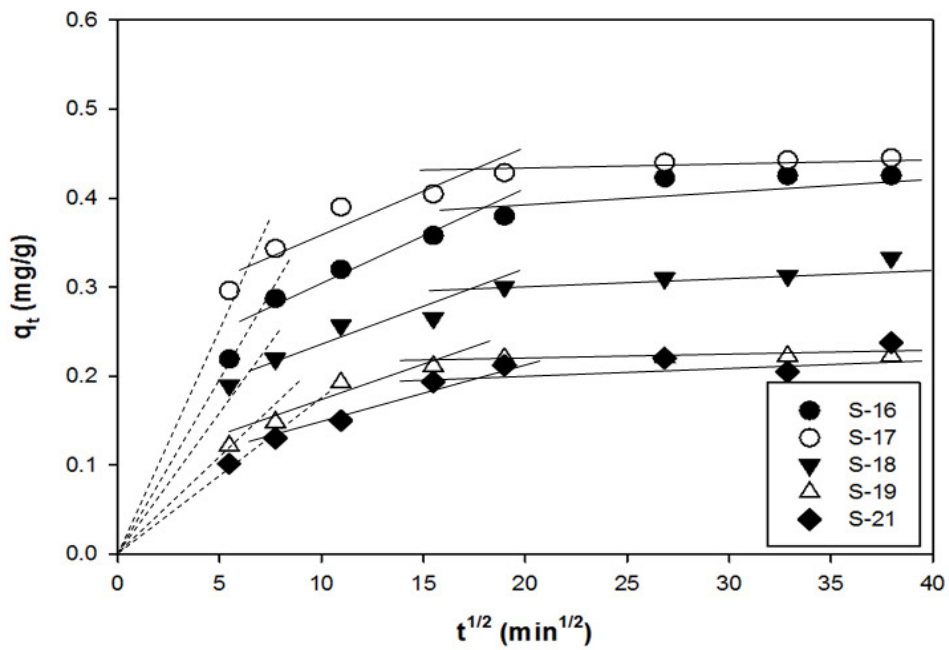
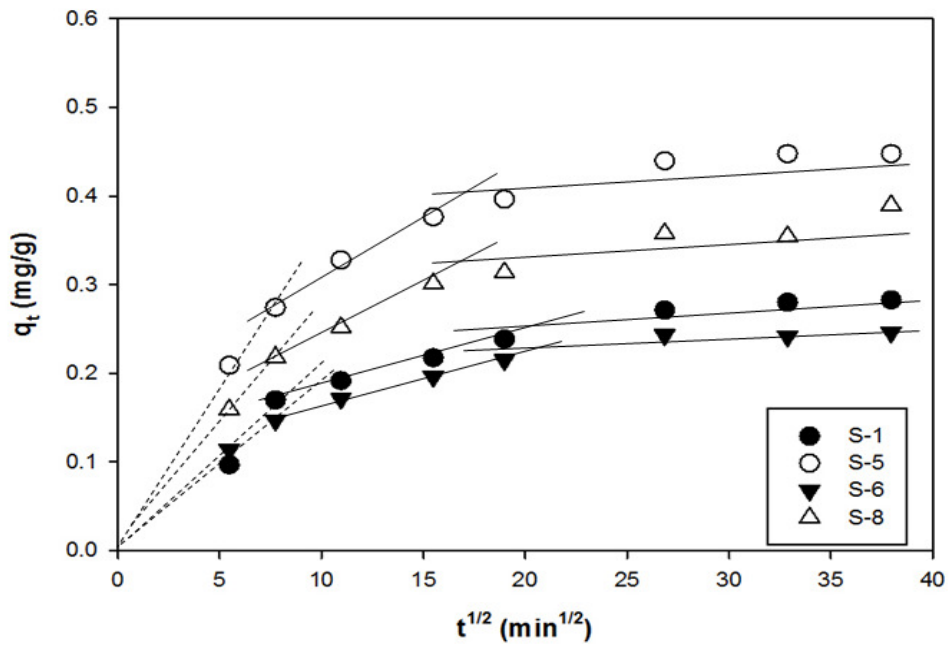
(a) Cr³⁺

Fig. 34. Intraparticle diffusion kinetics for adsorption of scoria.



(b) Pb^{2+}

Fig. 34. Intraparticle diffusion kinetics for adsorption of scoria(Continued).



(c) Ni²⁺

Fig. 34. Intraparticle diffusion kinetics for adsorption of scoria(Continued).

Table 13. Parameter of intraparticle diffusion model

Sample	Sorbate	First linear part	Second linear part		Third linear part	
		k_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	k_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	R^2	k_3 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	R^2
S-1	Cr^{3+}	0.0178	0.0075	0.9806	0.0036	0.9731
	Pb^{2+}	0.0637	0.0076	0.8862	9×10^{-6}	0.5152
	Ni^{2+}	0.0212	0.005	0.9909	0.0011	0.9387
S-5	Cr^{3+}	0.0383	0.0084	0.8874	0.0002	0.8042
	Pb^{2+}	0.0672	0.0078	0.9680	0.0012	0.7242
	Ni^{2+}	0.0212	0.0087	0.9745	0.0007	0.7913
S-6	Cr^{3+}	0.0174	0.0085	0.9350	0.004	0.7913
	Pb^{2+}	0.0694	0.0022	0.8705	0.0002	0.8042
	Ni^{2+}	0.0193	0.0060	0.9937	0.0003	0.4284
S-8	Cr^{3+}	0.0225	0.0095	0.8682	0.0046	0.7884
	Pb^{2+}	0.0819	0.0003	0.5126	4×10^{-5}	0.9976
	Ni^{2+}	0.0283	0.0064	0.9595	0.0007	0.6211
S-16	Cr^{3+}	0.0333	0.0085	0.9641	0.0001	0.7063
	Pb^{2+}	0.0894	0.0001	0.8252	4×10^{-5}	0.9970
	Ni^{2+}	0.0376	0.0064	0.9875	0.0002	0.8182
S-17	Cr^{3+}	0.0398	0.0089	0.8414	0.0002	0.9674
	Pb^{2+}	0.0887	0.0003	0.8395	5×10^{-5}	0.7913
	Ni^{2+}	0.0461	0.0032	0.9155	0.0005	0.9998
S-18	Cr^{3+}	0.0294	0.0099	0.9516	0.0	1.000
	Pb^{2+}	0.0887	0.0002	0.9473	3×10^{-5}	0.7467
	Ni^{2+}	0.0295	0.0036	0.8540	0.0009	0.8051
S-19	Cr^{3+}	0.0297	0.0098	0.9120	0.0018	0.9976
	Pb^{2+}	0.0725	0.0023	0.5978	0.0002	0.9978
	Ni^{2+}	0.0197	0.0017	0.7181	0.0002	0.8539
S-21	Cr^{3+}	0.0150	0.0087	0.9984	0.0009	0.7063
	Pb^{2+}	0.0753	0.0058	0.6733	3×10^{-5}	0.7913
	Ni^{2+}	0.0171	0.0042	0.7868	0.0008	0.9123

4.3. 연속식 흡착

4.3.1. 중금속 이온 흡착

Fig. 35는 크롬(Cr^{3+}) 9 mg/L, 납(Pb^{2+}) 9 mg/L, 니켈(Ni^{2+}) 9 mg/L을 각각 제조하여 연속식 컬럼에서 흡착실험을 수행한 결과이다.

각각의 중금속 용액을 적용시켜 파과곡선을 나타낸 결과 납(Pb^{2+})>니켈(Ni^{2+})>크롬(Cr^{3+}) 순의 중금속 흡착능력이 나타났다.

크롬(Cr^{3+})의 경우 대부분의 시료에서 파과 시간이 매우 짧게 측정되었으나 백약이 오름 스킨(S-17)는 조업 시간 10 시간 후 $C/C_0 = 0.12$ 로 파과 시간이 10 시간으로 측정되어 다른 스킨에 비해 비교적 긴 파과 시간을 보였으며, 그 외의 스킨 시료에서는 4 시간 이내에 거의 흡착되었다. 납(Pb^{2+})의 경우 다른 중금속 이온에 비해 긴 파과 시간을 보였으며 S-1, S-17 및 S-18시료에서는 조업 시간 48 시간 후에도 계속 흡착되는 매우 우수한 흡착능력을 보였다. 그러나, S-19 시료는 파과 시간이 6 시간 후로 측정되어 다른 스킨 시료에 비해 흡착 초기에 포화되는 현상을 보였다. 니켈(Ni^{2+})의 경우 크롬(Cr^{3+})과 마찬가지로 대부분의 스킨 시료에서 초기에 포화되는 현상을 보였으나, S-17시료에서는 파과 시간이 12 시간으로 측정되었고, S-1 시료에서 조업 시간 8 시간 후 탈착되는 현상을 보여 가장 긴 파과 시간을 나타내었다.

회분식 시험에서와 마찬가지로 각각의 중금속에 대한 연속식 흡착실험에서 납(Pb^{2+})의 흡착능력을 보였으나, 회분식 흡착에서 우수한 흡착능력을 보인 스킨이 연속식 흡착에서도 동일하게 우수한 흡착능력을 보이지는 않는 것으로 나타났다.

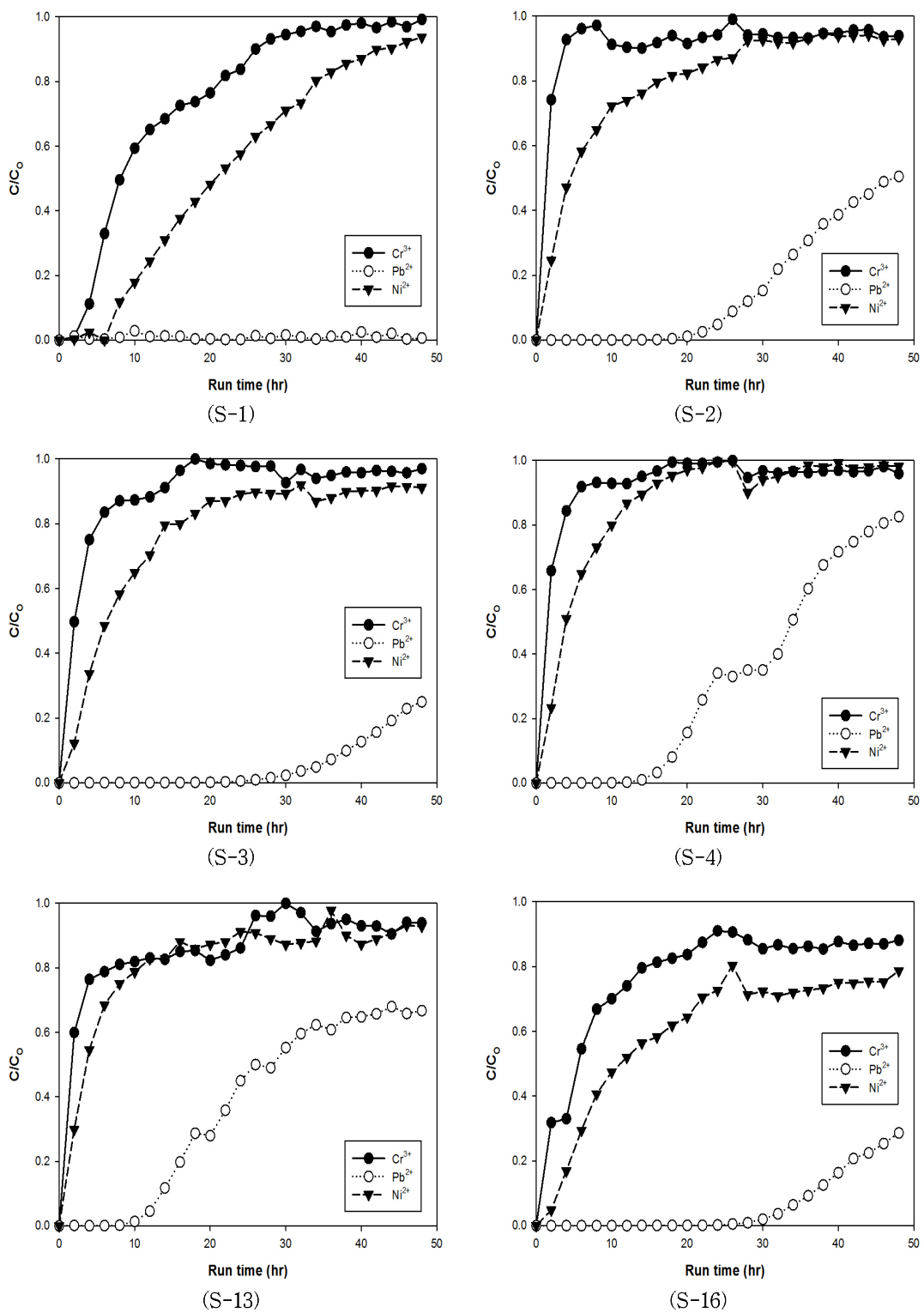


Fig. 35. Effect of the adsorption time on the removal of the heavy metal ions in fixed bed.

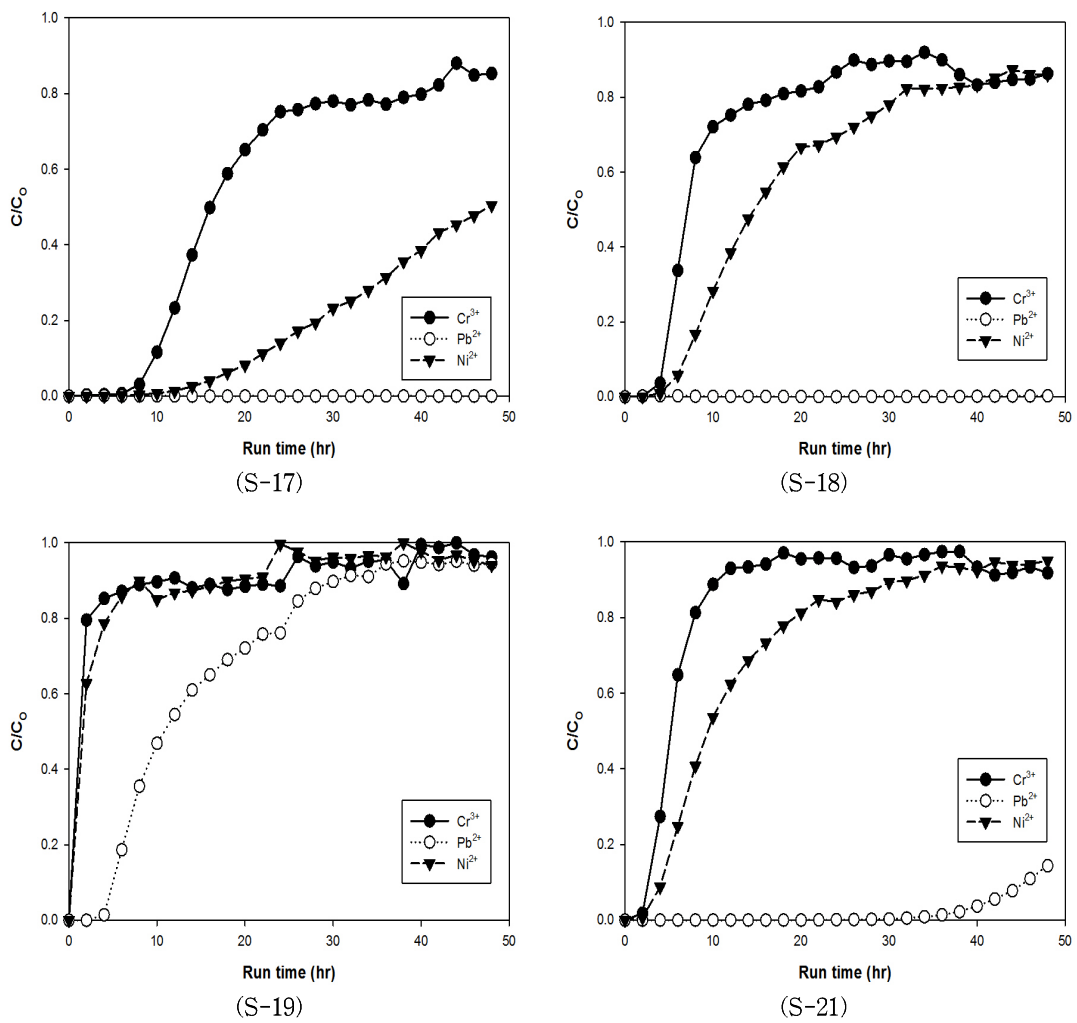


Fig. 35. Effect of the adsorption time on the removal of the heavy metal ions in fixed bed(Continued).

4.3.2. 중금속 혼합 이온 흡착

크롬(Cr^{3+}) 3 mg/L, 납(Pb^{2+}) 3 mg/L, 니켈(Ni^{2+}) 3 mg/L의 중금속 혼합용액에서의 연속식 흡착실험 결과를 Fig. 36에 나타내었다.

흡착실험 결과 납(Pb^{2+})>크롬(Cr^{3+})>니켈(Ni^{2+})순의 흡착능력을 나타내었으며, 각각의 중금속 이온 흡착에서는 니켈(Ni^{2+})이 크롬(Cr^{3+})보다 우수한 흡착능력을 보였으나 중금속 이온의 혼합물에서는 다른 결과가 나타났다. 납(Pb^{2+})이온이 각각의 중금속 용액시험에서 보다 빨리 포화되는 특성을 보였다. 또한, 크롬(Cr^{3+})이온의 경우 회분식 흡착에 비해 파과시간이 비교적 길게 측정되는 특성을 보였다.

크롬(Cr^{3+})의 경우 백악이 오름 스코리아(S-17)의 경우 크롬(Cr^{3+})이온의 조업 시간 22 시간 후에 $C/C_0 = 0.02$ 로 측정되어 가장 긴 파과 시간을 보였으며, 부대악 오름 스코리아(S-18)은 $C/C_0 = 0.02$ 로 12 시간 후에 파과가 시작되어 두 번째로 높은 흡착능력을 보였다. 서귀포 중산간 지역 심부 스코리아(S-1)에서도 파과 시간이 10 시간 후로 측정된 시료를 제외하고는 대부분 흡착 초기에 탈착되는 현상을 보였다. 납(Pb^{2+})의 경우 크롬(Cr^{3+})이온과 같은 경향으로 부대악 오름 스코리아(S-18)에서 약 30 시간 후에 $C/C_0 = 0.02$ 로 스코리아의 일부분이 포화되기 시작하였으며, 부대악 오름 스코리아(S-18)은 $C/C_0 = 0.02$ 로 18 시간 후에 파과가 시작되고 있어 두 번째로 높은 흡착능력을 보였다. 니켈(Ni^{2+})이온의 경우 S-17시료에서 파과 시간이 8 시간으로 측정되어 가장 긴 파과 시간을 보였으며, 나머지 스코리아 시료에서는 대부분 초기에 탈착되는 현상을 보였다. 이러한 현상은 각각의 이온이 경쟁 흡착으로 인하여 각각의 중금속 이온에서의 흡착특성과 다른 결과를 보이는 것으로 판단된다.

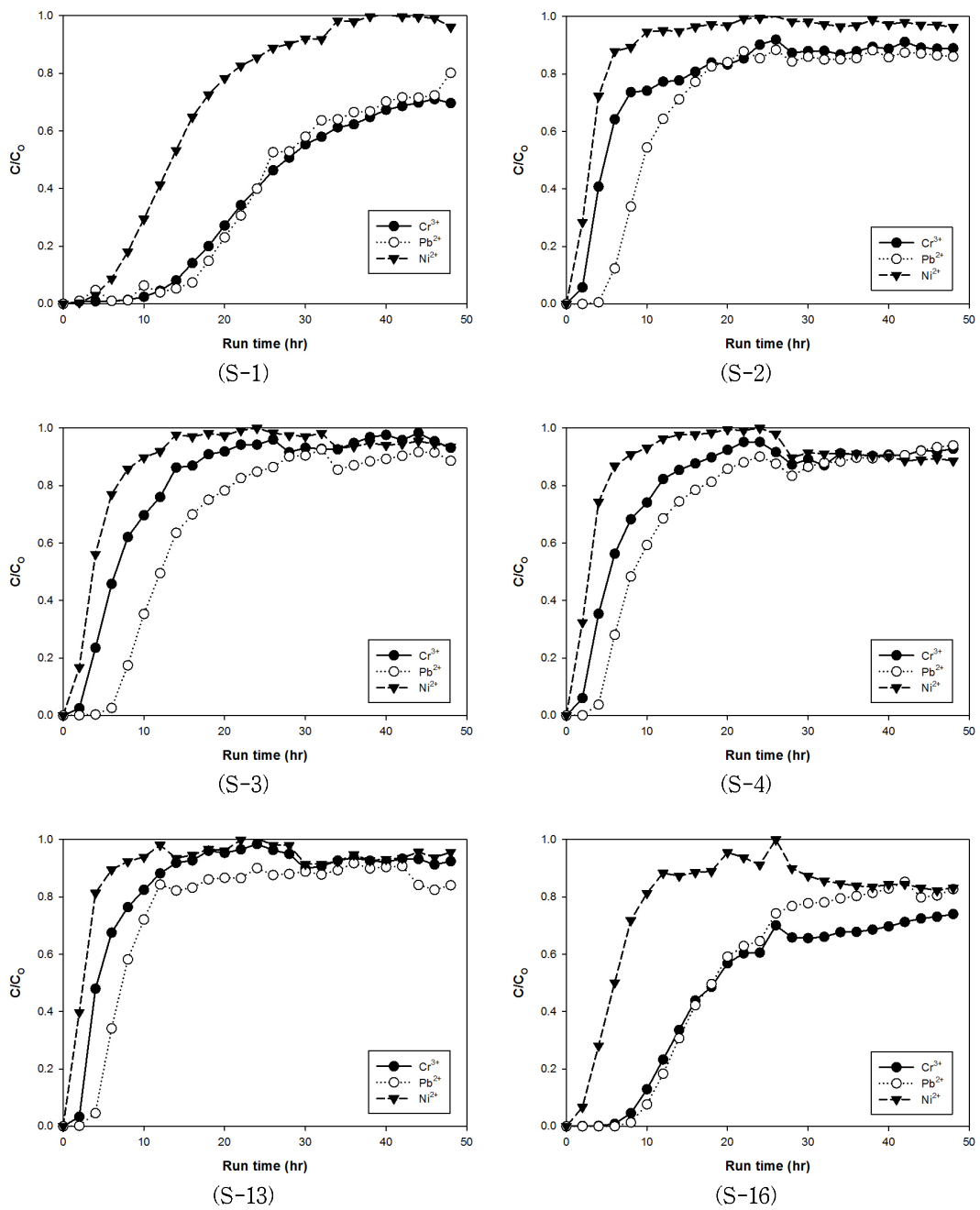


Fig 36. Effect of the adsorption time on the removal of the heavy metal ions in fixed bed(mixing solution: Cr^{3+} 3 mg/L, Pb^{2+} 3mg/L, Ni^{2+} 3 mg/L).

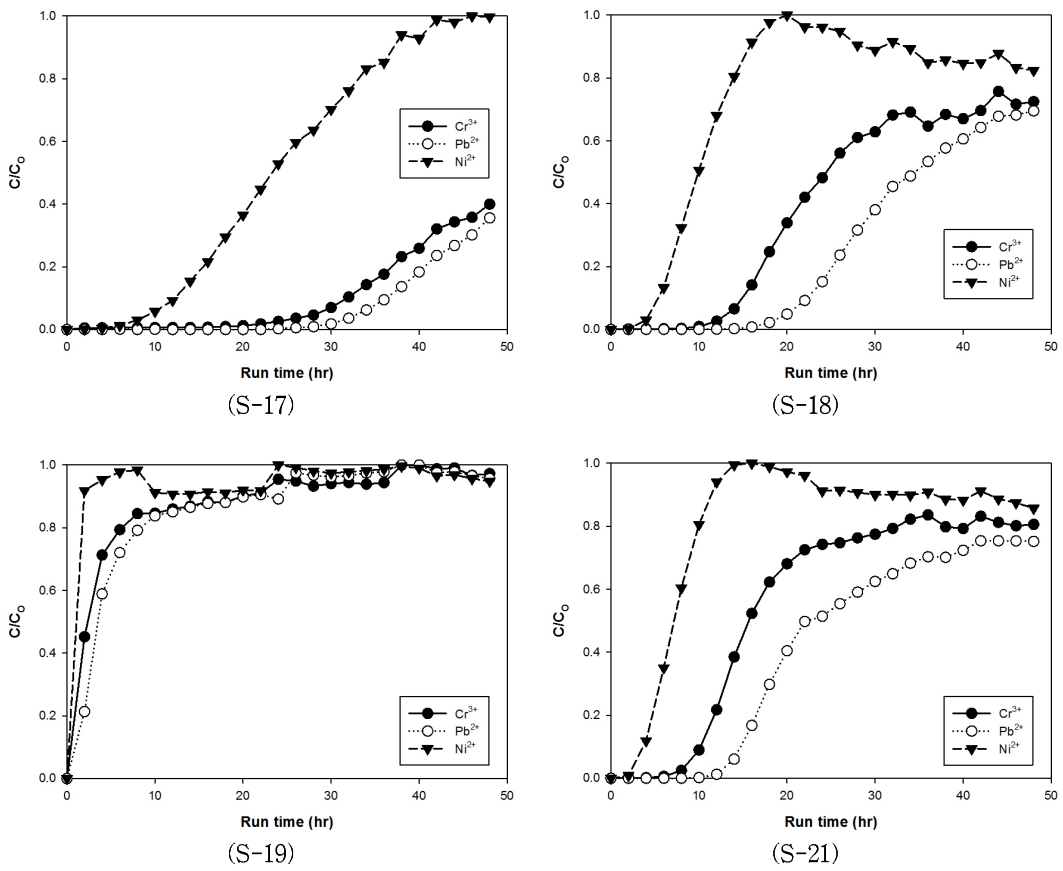


Fig 36. Effect of the adsorption time on the removal of the heavy metal ions in fixed bed(mixing solution: Cr^{3+} 3 mg/L, Pb^{2+} 3 mg/L, Ni^{2+} 3 mg/L)(Continued).

4.4. 용출 특성

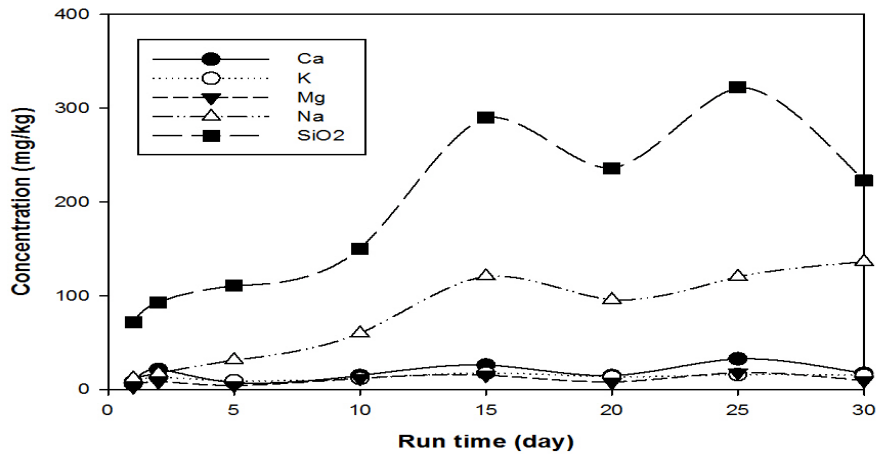
4.4.1. 회분식 용출 (Batch mineral dissolution test)

1) 조업시간에 따른 미네랄 용출

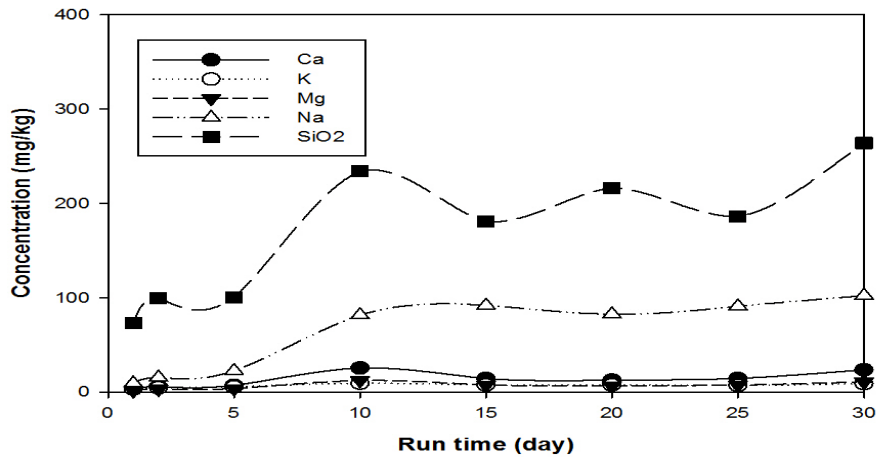
회분식 용출 실험(Batch mineral dissolution test)에 사용된 스크리아는 채취한 스크리아를 분쇄하고 표준체를 이용하여 1.18 ~ 2.36 mm 크기로 하여 증류수로 수회 세척한 후 95 °C의 건조기에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다. 8 개의 500 mL 삼각플라스크에 각각 50 g의 스크리아를 넣고, 여기에 3 차 증류수를 200 mL를 넣은 후 shaking incubator(HB-201SF, Hanbaek, Korea)에서 200 rpm으로 회전시키면서 회분식 용출을 실시하였다. 이 때, 용출실험 온도는 25±1 °C로 고정하여 1 일, 3 일, 5 일, 10 일, 15 일, 20 일, 25 일 및 30 일까지 각각 1 개의 삼각플라스크를 인큐베이터에서 꺼내어 분석하였다.

대상 시료 중 S-3, S-13 및 S-17시료의 조업시간에 따른 미네랄 주요 성분원소 용출량 변화를 Fig. 37에 나타내었다. 주요원소의 경우 실리카(SiO_2) 성분이 가장 많은 용출량을 보였으며 나트륨(Na) 성분도 높은 용출량을 보였다. 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 칼륨(K)의 경우 조업시간에 따라 조업시간에 따라 미네랄 용출량이 증가하는 경향이 나타나지 않았다. 실리카 및 나트륨(Na) 성분의 용출량의 변화는 다소 불규칙적인 용출경향을 나타내었으나, 대체적으로 용출량이 증가하는 경향을 보였다.

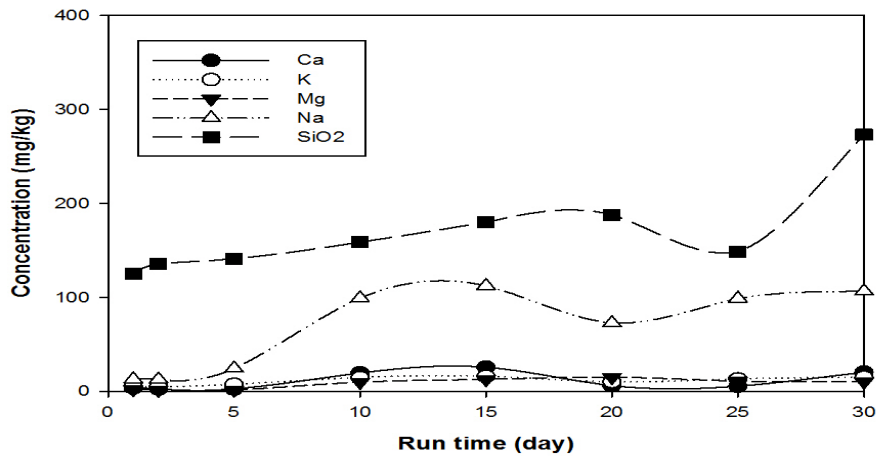
Fig. 38에서는 조업시간에 따른 미량원소의 변화를 나타내었다. 회분식 용출실험에서의 미량원소의 경우 바나듐성분이 가장 많은 용출량을 보였으며, 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)이 비교적 많은 용출량을 보였다. S-3 시료에서는 바나듐(V)>바륨(Ba)>스트론튬(Sr) 순의 용출량을 보였고, S-13시료의 경우 바나듐(V)>스트론튬(Sr)>바륨(Ba)의 순으로 나타났으며, S-17시료의 경우 바나듐(V) 성분이 가장 많은 용출량을 보였고 스트론튬(Sr)과 바륨(Ba)의 경우 조업시간에 따라 용출량의 차이를 보이지 않았다. 그 외의 미량원소의 경우 조업시간에 따라 뚜렷하게 증가하는 경향을 보이지 않았다.



(a) S-3

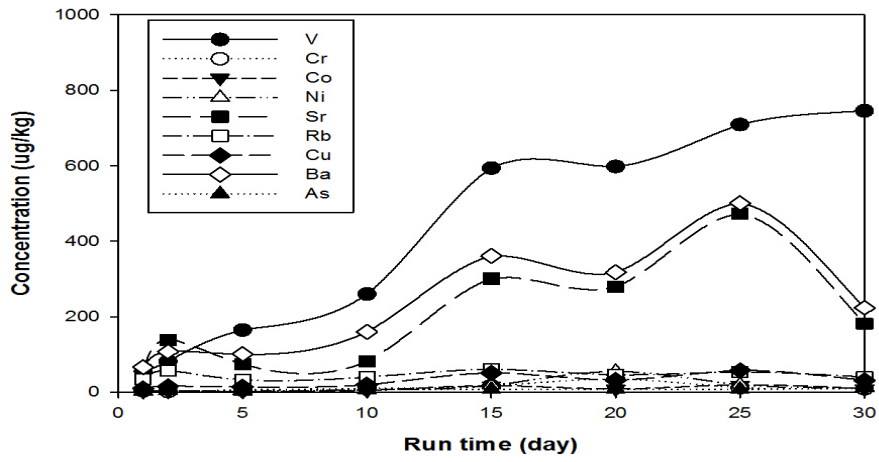


(b) S-13

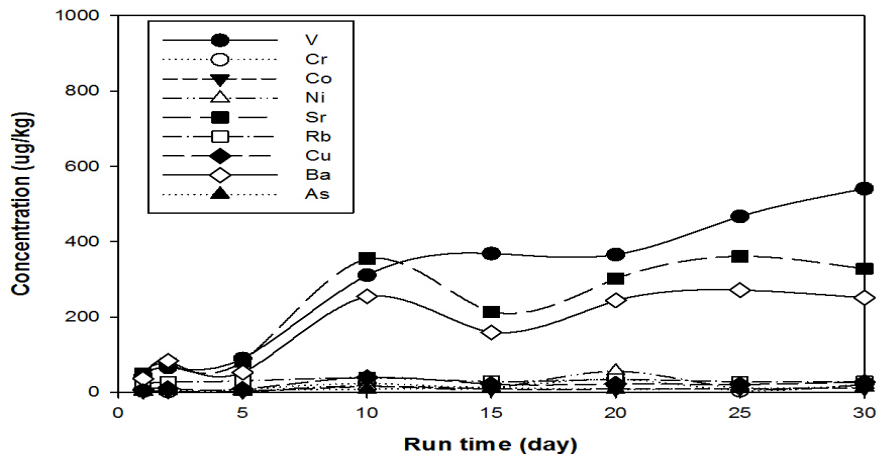


(c) S-16

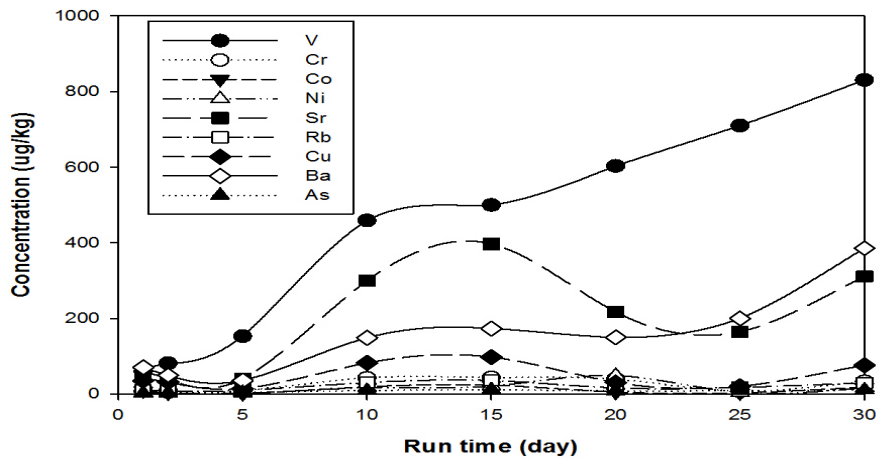
Fig 37. Variations of mineral dissolution in major elements by batch mineral dissolution test during operation time.



(a) S-3



(b) S-13



(c) S-16

Fig 38. Variations of mineral dissolution in trace elements by batch mineral dissolution test during operation time.

2) 미네랄 용출량 및 용출률 비교

분석대상 10개소의 스코리아를 30 일간 용출한 후 분석한 회분식 용출 결과를 Table 14 및 Fig. 39에 나타내었다. 스코리아에서 평균적으로 용출되는 양을 원소별로 비교하기 위하여 통계분석법으로 분산분석(one-way ANOVA)을 이용하여 통계분석을 실시하였으며 Duncan's multiple range test로 사후검정을 실시하였다. 실리카의 경우 스코리아에서 55.5 ~ 327.7 mg/kg (평균 199.8 mg/kg)으로 가장 많은 용출량이 분석되었으며, 나트륨(Na)의 경우 17.6 ~ 182.2 mg/kg(평균 134.9 mg/kg)의 용출되어 다른 성분보다 비교적 높은 용출량을 보였다. 마그네슘(Mg), 칼륨(K) 및 칼슘(Ca)은 용출량에 대한 유의적인 차이를 보이지 않아 스코리아에서 거의 비슷한 용출량을 보였다.

Table 15에서는 회분식 용출에서 미량원소의 용출량을 나타내었다. 미량원소의 경우 바나듐(V)>스트론튬(Sr)>바륨(Ba) 순의 용출량을 보였으며, 다른 원소의 경우 용출량의 차이를 보이지 않았다. 바나듐(V) 성분은 189.6 ~ 884.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 610.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)으로 미량원소 중 가장 많은 용출량을 보였으며, 스트론튬(Sr)의 경우 102.0 ~ 726.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 371.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)의 용출량을 보였다. 제주도 암석에서 높은 성분조성을 보이는 니켈(Ni) 성분은 1.6 ~ 69.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 40.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)로 낮은 용출량을 나타냈다.

스코리아 성분에 대한 30일 후의 분석한 용출성분 분석결과와 스코리아 암석 성분조성과의 용출률(Mineral dissolution ratio)를 Table 16에 나타내었다. 주요원소 중에는 나트륨(Na)이 0.93 ~ 2.2%로 추정되어 성분조성 대비 가장 많은 용출량을 보였으며, 칼륨(K)이 0.16 ~ 0.72%로 두 번째로 많은 용출량을 보였다.

미량원소의 경우 바나듐(V) 성분이 0.10 ~ 0.48%로 가장 높은 용출량을 나타냈으며 니켈(Ni)의 경우 가장 낮은 용출량을 보였다. 니켈(Ni)의 경우 제주도 암석에서 높은 함량을 보이지만, 이는 대부분의 니켈(Ni)이 쉽게 지하수로 용출 될 수 없는 광물 격자에 포함된 형태로 존재하기 때문일 것으로 보이며, 바나듐(V) 성분은 상대적으로 용출이 쉬운 형태로 존재 할 가능성이 큰 것으로 판단된다.

Table 14. The results of water-rock interaction in major elements

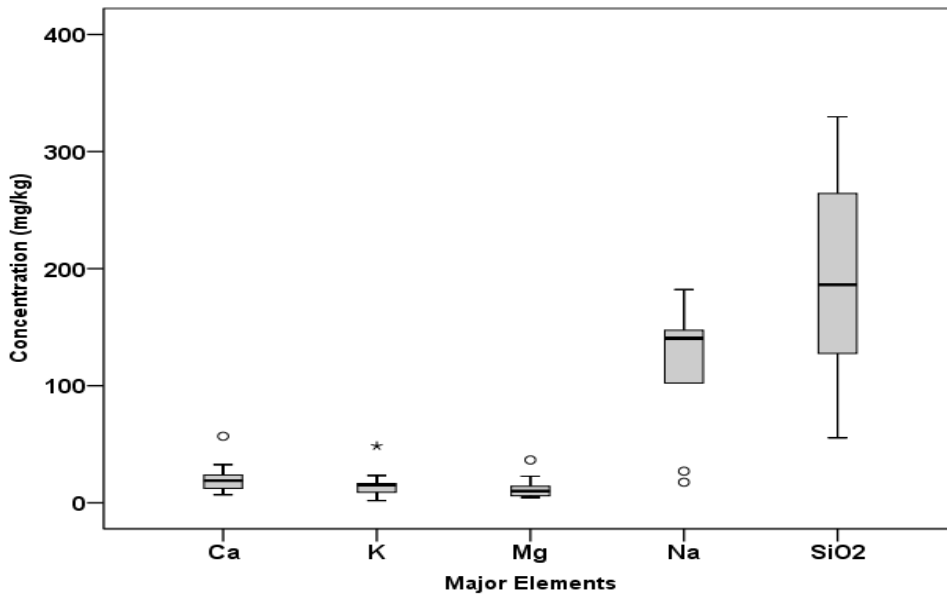
Element	Unit	Mean±SD	F	P
Na	(mg/kg)	134.9±24.5 ^b		
Mg	(mg/kg)	12.9±9.8 ^a		
Ca	(mg/kg)	24.3±12.7 ^a	48.139***	0.001
K	(mg/kg)	18.1±11.3 ^a		
SiO ₂	(mg/kg)	199.8±80.5 ^c		

* p<.05 ** p <.01 *** p<.001

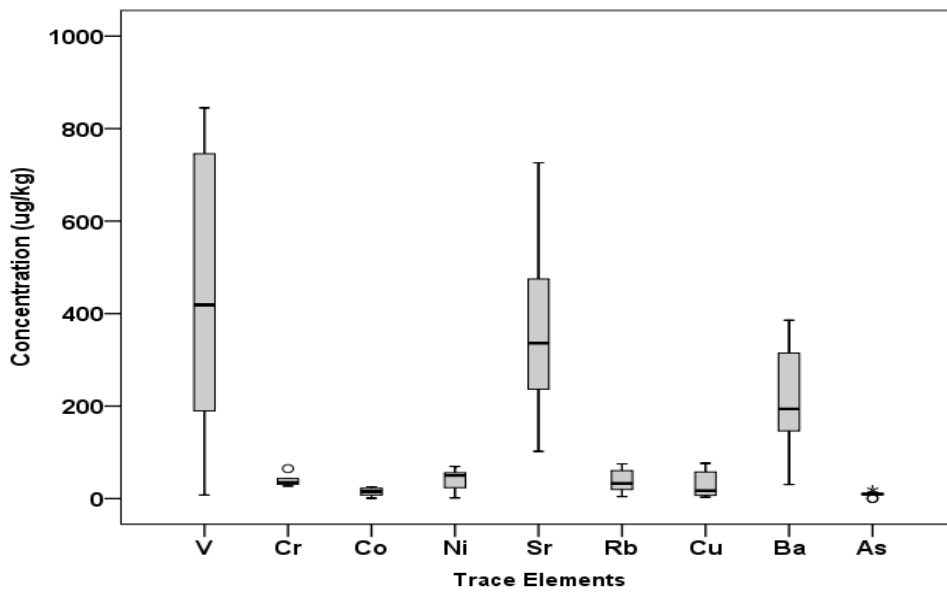
^{a-c}: Duncan's multiple range test at p<0.05

Table 15. The results of water-rock interaction in trace elements

Element	Unit	Mean	S.D	Maximum	Median	Minimum
V	(ug/kg)	610.0	258.5	844.8	742.8	189.6
Cr	(ug/kg)	38.2	10.8	64.8	35.0	27.2
Co	(ug/kg)	14.4	8.9	25.6	15.2	0.8
Ni	(ug/kg)	40.9	22.3	69.6	50.0	1.6
Sr	(ug/kg)	371.9	188.3	726.0	336.0	102.0
Rb	(ug/kg)	36.4	23.7	75.2	32.6	4.4
Cu	(ug/kg)	28.5	26.9	76.4	17.2	3.2
Ba	(ug/kg)	219.0	114.2	385.6	194.0	30.4
As	(ug/kg)	9.2	5.7	19.6	9.6	0.4



(a) Major elements.



(b) Trace elements.

Fig. 39. Box-Whisker plot for batch mineral dissolution test of major element and trace elements after 30 days.

Table 16. Comparison of mineral dissolution ratio between chemical compositions of scoria and dissolution elements after 30 days

Sam ple	Na	Mg	Ca	K	SiO ₂	V	Cr	Ni	Sr	Rb	Cu	Ba
	Unit : %					Unit : %						
S-1	1.29	0.05	0.05	0.33	0.07	0.37	0.03	0.04	0.11	0.11	0.06	0.13
S-2	1.30	0.02	0.02	0.27	0.03	0.14	0.03	0.13	0.12	0.25	0.03	0.04
S-3	1.13	0.04	0.03	0.27	0.05	0.37	0.02	0.10	0.09	0.15	0.19	0.06
S-4	1.31	0.17	0.11	0.59	0.03	0.25	0.04	0.12	0.07	0.14	0.06	0.05
S-13	0.83	0.04	0.04	0.16	0.06	0.31	0.04	0.08	0.04	0.10	0.07	0.04
S-16	2.20	0.01	0.05	0.72	0.04	0.46	0.02	0.09	0.02	0.09	0.11	0.05
S-17	1.25	0.01	0.04	0.31	0.03	0.41	0.01	0.02	0.07	0.20	0.08	0.06
S-18	0.93	0.03	0.04	0.21	0.06	0.48	0.02	0.04	0.06	0.21	0.19	0.08
S-19	1.58	0.05	0.04	0.51	0.02	0.10	0.01	0.05	0.04	0.08	0.17	0.03
S-21	1.35	0.02	0.03	0.28	0.05	0.46	0.03	0.01	0.04	0.15	0.01	0.04

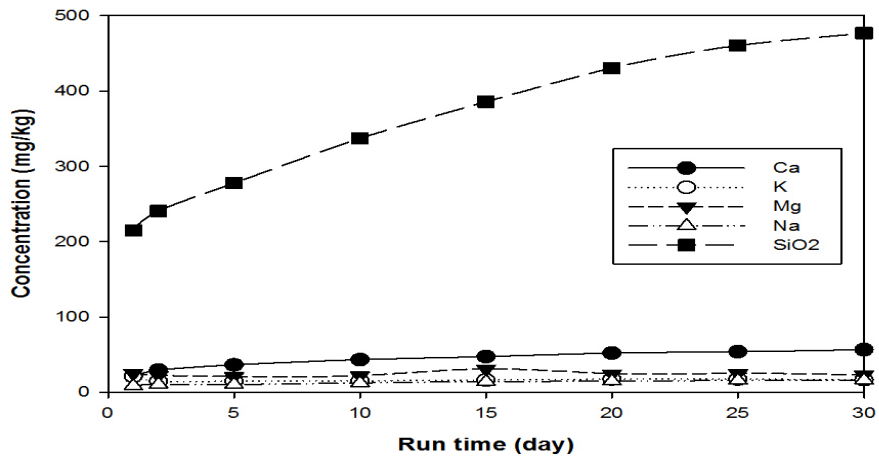
4.4.2. 연속식 용출(Continuous mineral dissolution test)

1) 조업시간에 따른 미네랄 용출

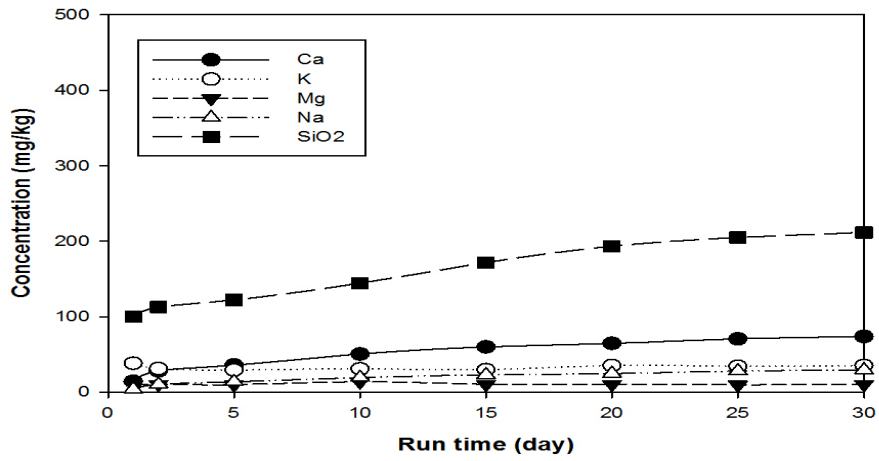
연속식 용출실험은 높이 300 mm 아크릴로 제작된 컬럼에 스킨리아 200 g을 채워 넣은 후 3 차 증류수 사용하여 용출액 부피 18 L, 연동펌프 5 mL/min의 유량으로 용출탑에 공급하여 나오는 용액은 다시 원수 탱크로 보내는 조건을 하여 용출액을 1 일, 3 일, 5 일, 10 일, 15 일, 20 일, 25 일 및 30 일 까지 순환시켰으며, 100 mL를 채취하여 분석 시료로 사용하였다.

대상 시료 중 S-3, S-13 및 S-17시료의 조업시간에 따른 미네랄 주요 성분원소 용출량 변화를 Fig. 40에 나타내었다. 주요원소의 경우 실리카(SiO_2) 성분이 가장 많은 용출량을 보였으며, 칼슘(Ca) 성분도 다른 주요원소에 비해 비교적 높은 용출량을 보였다. 마그네슘(Mg), 칼륨(K) 및 나트륨(Na)의 경우 조업시간 초기의 용출량이 거의 일정하게 유지되는 경향을 보였다.

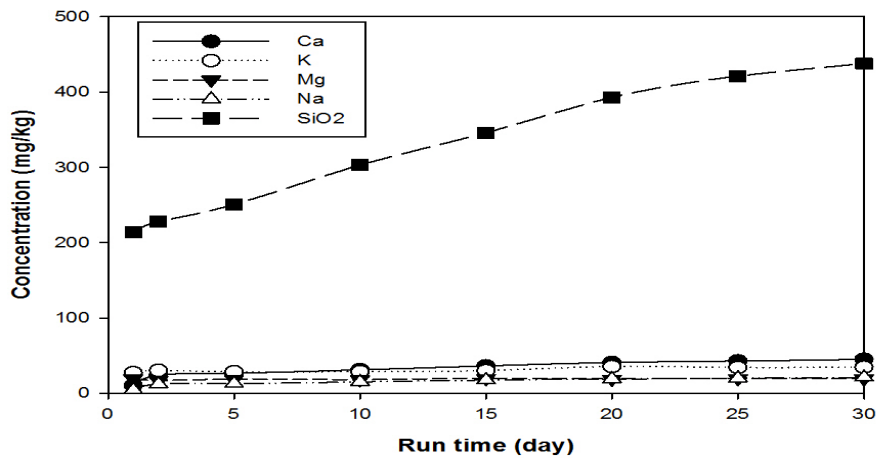
Fig. 41에서는 조업시간에 따른 미량원소의 변화를 나타내었다. 연속식 용출실험에서는 미량원소 중 스트론튬(Sr)이 가장 많은 용출량을 보였으며, 바나듐(V), 크롬(Cr), 바륨(Ba) 순의 용출량을 보였다. S-3 시료에서는 스트론튬(Sr)>바나듐(V)>크롬(Cr) 순의 용출량을 보였고, S-13시료의 경우 스트론튬(Sr)>크롬(Cr), 바나듐(V) 순으로 나타났으며, S-17시료의 경우 스트론튬(Sr)>크롬(Cr)>바나듐(V) 순의 용출량을 보였다. 그 외의 미량원소의 경우 조업시간 초기에 용출된 용출량은 조업시간에 따라 뚜렷하게 증가하는 경향을 보이지 않았다.



(a) S-3

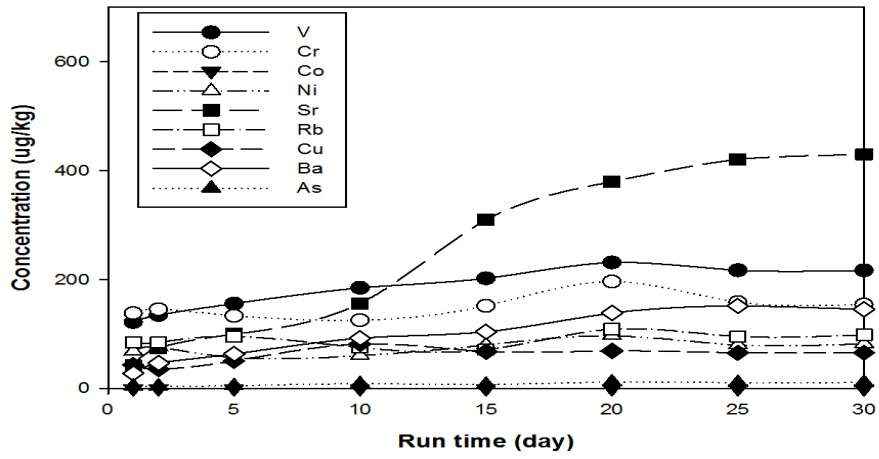


(b) S-13

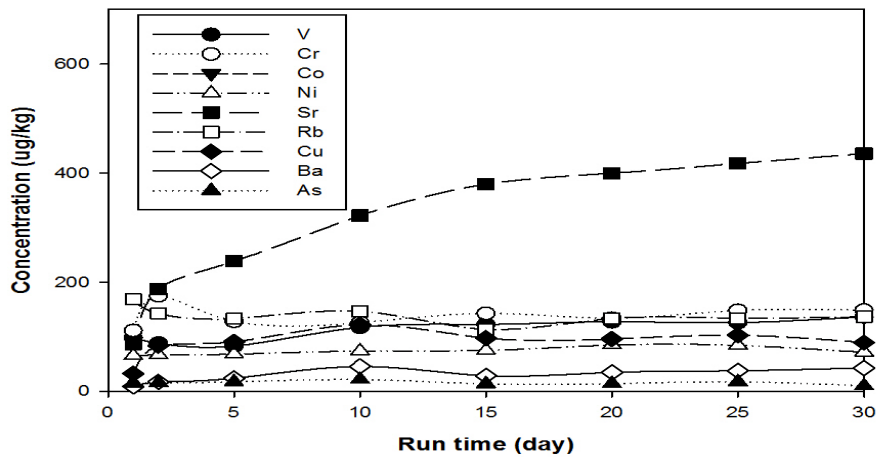


(c) S-17

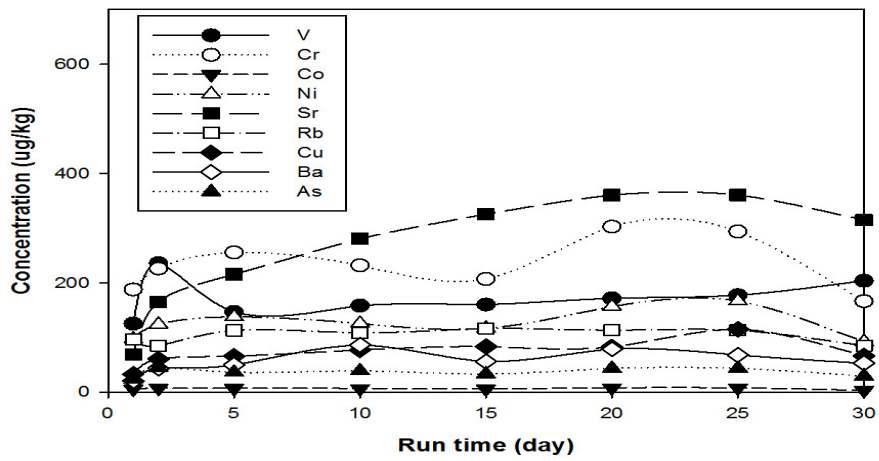
Fig. 40. Variations of mineral dissolution in major elements by continuous mineral dissolution test during operation time.



(a) S-3



(b) S-13



(c) S-17

Fig. 41. Variations of mineral dissolution in trace elements by continuous mineral dissolution test during operation time.

2) 미네랄 용출량 비교

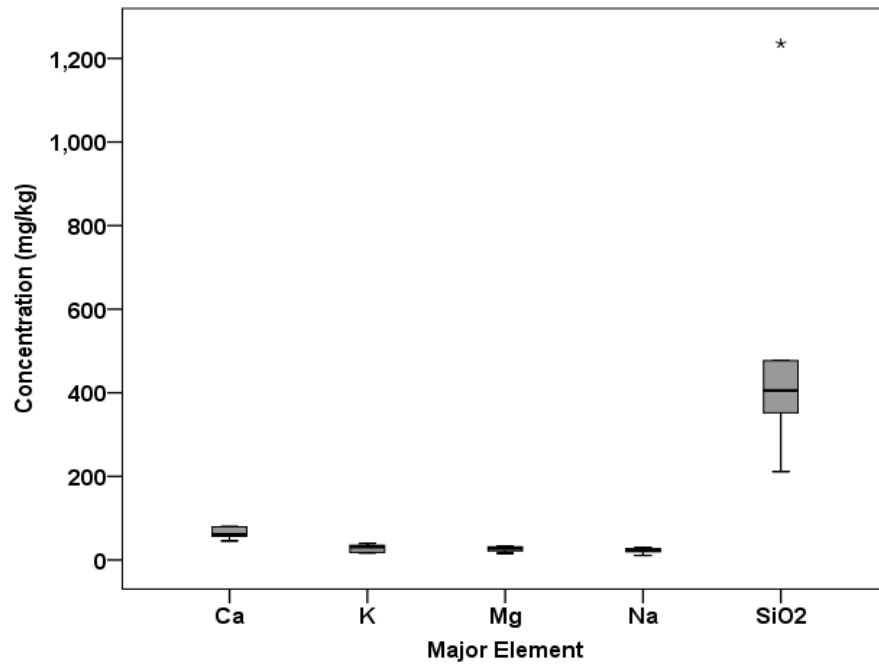
분석대상 10개소의 스코리아에 대한 조업시간 30일 후의 연속식 용출실험 결과를 Table 17 및 Fig. 42에 나타내었다. 주요미네랄 성분은 회분식 용출실험에서 많은 용출량을 보였던 실리카 함량이 211.5 ~ 1,235.7 mg/kg (평균 514.5 mg/kg)으로 회분식 용출실험보다 약 4배 가량 높았으며, 칼슘(Ca)이 45.9 ~ 80.1 mg/kg (평균 64.1 mg/kg)으로 용출되어 실리카 다음으로 많은 용출량을 보였다. 칼륨(K), 나트륨(Na) 및 마그네슘(Mg)은 거의 비슷한 수준의 용출량을 보였다.

회분식 용출실험에서 나트륨(Na) 성분이 가장 많은 용출량을 보이는 결과를 보였으나, 연속 순환식 용출실험에서는 주요원소 중 가장 낮은 농도를 보였다. 이러한 원인은 나트륨(Na) 성분은 스코리아 등의 암석에 쉽게 용리되기 쉬운 흡착의 형태로 존재하여 강제로 교반하여 용출시키는 회분식 용출실험과 비교해 연속 순환식 컬럼 실험의 경우 스코리아를 충전한 컬럼에 증류수를 흘려보내며 용출시키는 방식으로 연속식 순환과정 중에 나트륨(Na) 성분이 재흡착되는 것으로 판단된다.

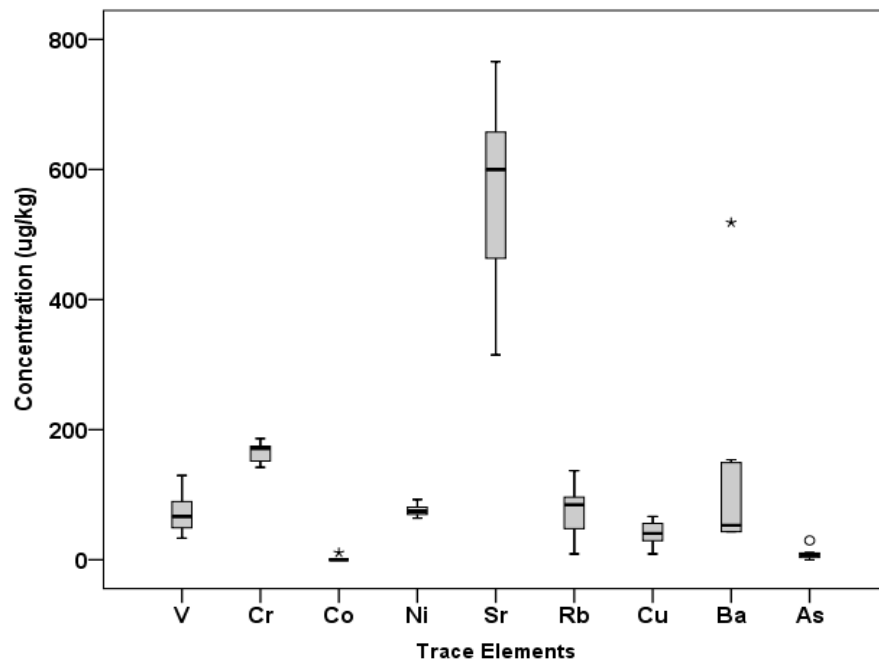
미량원소는 스트론튬(Sr) 함량이 315.0 ~ 765.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 538 $\mu\text{g}/\text{kg}$)으로 가장 높았으며, 크롬(Cr)>바륨(Ba)>바나듐(V) 순의 용출량을 보였다.

Table 17. The results of water-rock interaction in major and trace elements at continuous mineral dissolution test after 30 days

Element	Unit	Mean	S.D	Maximum	Median	Minimum
Ca	(mg/kg)	64.1	13.4	80.1	61.2	45.9
K	(mg/kg)	28.8	9.5	39.6	31.5	17.1
Na	(mg/kg)	22.2	6.6	80.1	61.2	45.9
Mg	(mg/kg)	26.6	6.5	33.3	28.4	16.2
SiO ₂	(mg/kg)	514.5	346.9	1235.7	405.5	211.5
V	(ug/kg)	68.7	33.7	129.6	59.4	33.3
Cr	(ug/kg)	163.4	17.3	186.3	164.3	142.2
Co	(ug/kg)	1.4	3.8	10.8	0.0	0.0
Ni	(ug/kg)	76.2	9.0	92.7	75.6	63.9
Sr	(ug/kg)	538.3	157.7	765.9	545.7	315.0
Rb	(ug/kg)	75.0	40.8	136.8	83.3	9.0
Cu	(ug/kg)	39.8	19.7	66.6	37.8	9.0
Ba	(ug/kg)	131.9	162.9	518.4	54.0	43.2
As	(ug/kg)	9.1	8.9	29.7	6.3	2.7



(a) Major elements.



(b) Trace elements.

Fig. 42. Box-Whisker plot for continuous mineral dissolution test of major elements and trace elements after 30 days.

3) 스코리아의 물-암석반응과 주변 지하수 수질 비교

스코리아의 미네랄 용출성분과 지하수 수질과의 관계를 알아보기 위해 서귀포 중산간 지역의 심부 중 동일 지점에서 채취한 S-1 (심도 107 ~ 111 m), S-2 (136 ~ 139 m), S-3 (142 ~ 145 m), S-4 (180 ~ 185 m)의 30 일간의 장시간 (Long-Term) 용출실험을 통한 분석결과를 이용하였다. Fig. 43에 나타난 바와 같이 지하수는 심부 스코리아의 채취 지점을 중심으로 제주 국제대학교, 서귀포 자연휴양림 및 WE 호텔 소유의 사설 지하수 관정 3개소와 공공용 관정으로 허가된 F-306, F-526, F-015 및 F-498의 4개소를 포함하여 7개소를 지하수 관정을 선정하여 지하수 시료를 채취하였다.

중류수를 이용한 용출실험은 빗물이 지하로 침투 시 산소가 풍부한 지하수가 본 연구에 사용된 스코리아층 구간과 만났을 때를 가정하였으며, 지질층을 통과하여 형성된 주변 지역 지하수 수질과의 관련성을 비교하고자 하였다. Fig. 44와 같이 주 성분 및 미량원소의 지하수 수질 분석결과와 스코리아의 용출실험 결과를 같이 나타내었다. 지하수에 가장 높은 함량을 보이는 실리카(SiO_2)의 경우 스코리아에서도 비슷한 경향으로 다른 주요 성분보다 높은 용출량이 나타났다. 미량원소의 경우 주변지역 지하수에 미량원소 중 비교적 함량이 높은 바나듐(V), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 루비듐(Rb) 성분은 스코리아의 장시간 용출실험에서도 같은 경향으로 비교적 높게 용출되는 경향을 보였다. 연속식 컬럼을 통한 용출실험에서 용출되지 않는 성분인 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu) 및 비소(As)는 주변지역 지하수에서도 불검출되거나 극미량으로 검출되었다. 이러한 결과로부터 심부에 분포되어 있는 스코리아층 구간은 대표적인 다공성 물질이며 투수성이 양호한 지질층으로서 지하수가 침투 시 활발한 물-암석반응에 의하여 주변지역 지하수의 수질에 직접 또는 간접적으로 영향을 주고 있는 것으로 판단된다.

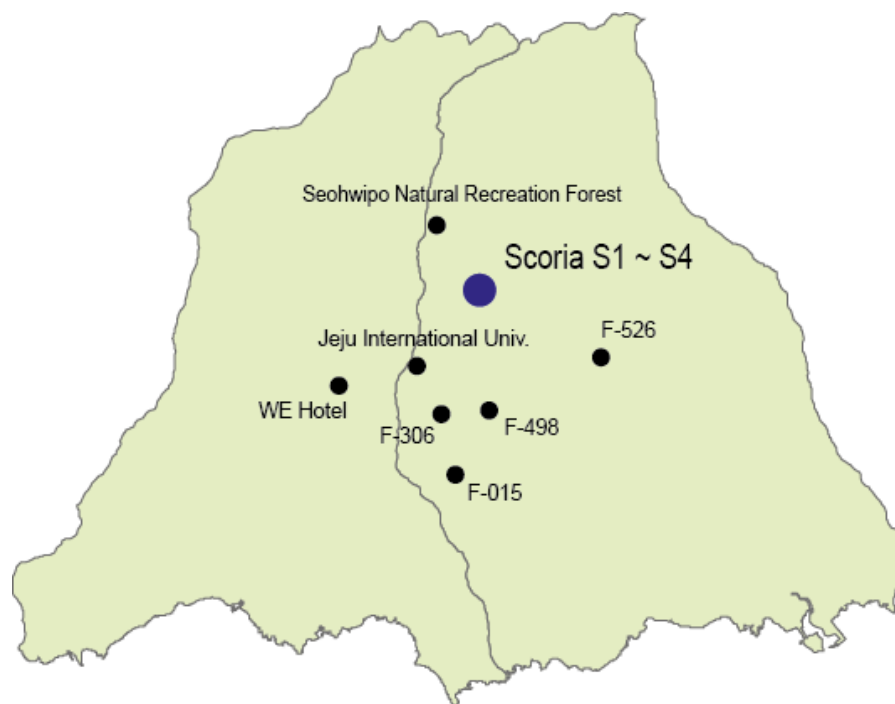
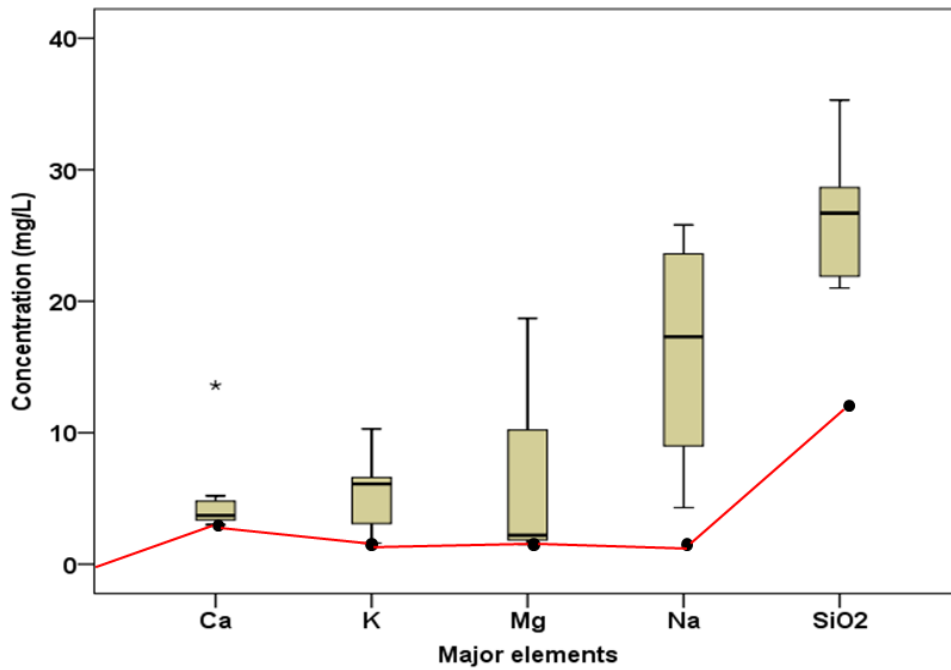
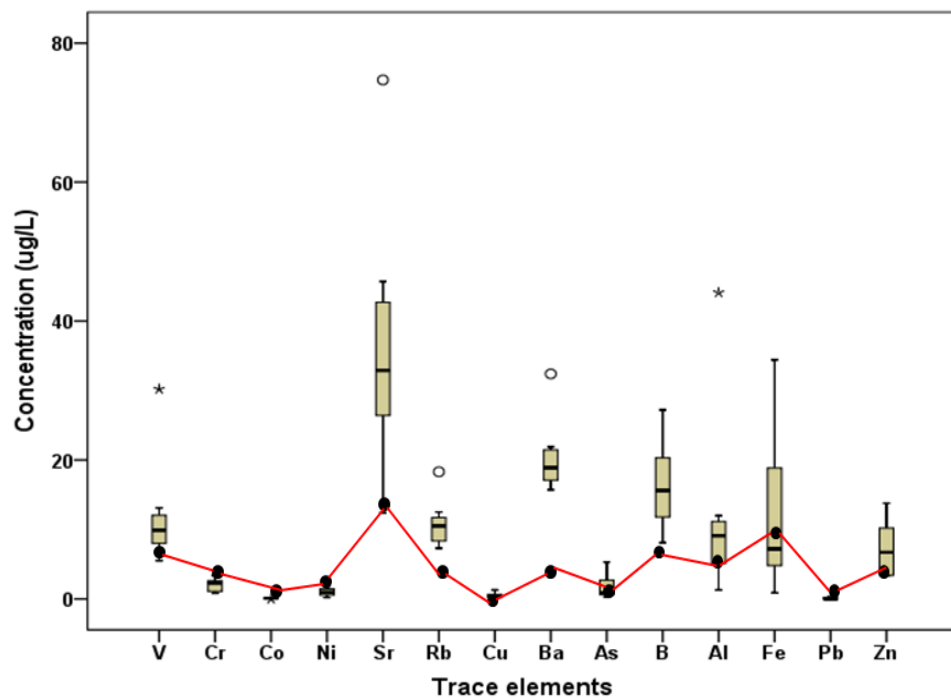


Fig. 43. Sampling sites for groundwater near the scoria sampling area in Seogwipo watershed.



(a) Major elements.



(b) Trace elements.

Fig. 44. Relationship between dissolution elements of scoria and groundwater quality (Box plot: groundwater quality, Solid line: dissolution elements from continuous mineral dissolution test).

V. 결론

본 연구에서는 제주 전역에 분포하는 스코리아를 대상으로 성분함량 및 물리화학적 특성을 연구하고, 이를 바탕으로 중금속 이온 흡착능에 영향을 미치는 여러 가지 흡착요인에 대한 연구를 실시하였으며, 스코리아의 용출실험을 통한 미네랄 용출특성을 연구한 결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

1. 스코리아 물리화학적 특성

제주도 전역에 걸친 스코리아 시료 21곳을 선정한 후 채취하여 스코리아의 분포 특성을 조사한 결과 적갈색(Reddish-Brown)계통의 스코리아가 15개소로 다수를 이루었으며, 암회색(Dark-Grey)이 3개소, 황갈색(Yellow-Brown)이 3개소로 조사되어 스코리아는 대부분 적갈색 스코리아가 많이 분포한 것으로 확인되었다.

스코리아의 주성분 조성 분석 결과 대부분의 시료에서 $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}, \text{MgO}$ 순으로 함량이 높은 것으로 분석되었으며, Axel 등(2006)의 연구에서 암석 광물의 주성분 분석결과 화산암(Volcanic Rock)에서의 주성분 원소 조성과의 유사한 경향을 보였다.

스코리아의 암석분류 및 명명을 위하여 Total alkali($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) - SiO_2 를 이용한 IUGS 분류도와 알칼리와 서브알칼리 계열 분류도를 분류한 결과, 스코리아는 대부분 알칼리 원소 함량($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)은 SiO_2 함량이 증가함에 따라 높아지는 정의 상관관계를 보이며, 스코리아는 대부분 현무암(Basalt), 조면현무암(Trachyandesite)으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으며, 일부 현무암질 조면안산암(Basaltic trachyandesite)영역으로 점시되는 스코리아도 있었다. 또한, 계열 분류에서 대상 스코리아 모두 알칼리 계열(Alkali rock series)로 분류되었다. 그러나, 스코리아 적갈색, 암회색 등 색상별로는 암석분류기준에 따른 차이를 나타나지 않았다.

산분해법을 이용하여 분석한 미량원소 분석결과, 스코리아에서 안티몬(Sb), 게르마늄(Ge) 및 셀레늄(Se) 함량은 대부분 검출한계(<0.5 mg/L) 미만으로 스코리아에서는 매우 적은 함량으로 분석된 반면 스트론튬(Sr), 지르콘(Zr), 바륨(Ba), 아연(Zn)

및 바나듐(V) 등은 미량성분 중 비교적 높은 함량으로 분석되었다. 바나듐(Vanadium) 성분 분석결과, 남부지역 스코리아의 경우 바나듐(V) 함량이 118.2 ~ 277.3 mg/L의 범위로 분석되었으며, 동부지역의 경우 142.6 ~ 204.2 mg/L의 범위로 분석되었다. 또한 서부지역 및 북부지역에서는 각각 182.1 ~ 209.2 mg/L 및 213.4 mg/L으로 분포하는 것으로 분석되어 스코리아의 평균 바나듐 농도는 약 200 mg/L 이었다.

스코리아의 비표면적 분석결과, 표층부 스코리아는 전체적으로 비표면적값이 9.9 ~ 177.6 m²/g의 범위로 분석되었다. 황갈색 색상을 띠는 둔지옴(S-16)에서 177.6 m²/g으로 가장 높았으며 백악이 옴(S-17)이 68.2 m²/g, 가시오름(S-20) 61.8 m²/g, 체오름(S-15) 39.7 m²/g, 용눈이 옴(S-14) 30.7 m²/g순으로 높은 값을 보였다. 시추코어에서 회수한 스코리아층에서는 3.1 ~ 27.4 m²/g의 범위의 비표면적이 분석되어 표층부 스코리아 보다 비교적 낮은 비표면적 값을 보였다.

세공크기(Pore diameter)에 따른 미세공부피(Micro pore volume) 분포를 나타내었다. 20 Å 이하에서 미세공 부피가 측정되었으며, 모든 스코리아 시료에서 미세공이 발달하고 있는 것으로 확인되었다. 특히, 비표면적 값이 높았던 둔지옴 시료에서 10 Å 이하의 미세공이 다른 스코리아에 비해 상대적으로 높게 발달하고 있는 것으로 측정되었다. 스코리아에 분포하고 있는 중간세공의 평균 세공크기는 28.85 ~ 42.41 Å으로 비교적 넓은 범위로 측정되었으며, 미세공의 평균 세공크기는 12.97 ~ 14.17 Å으로 측정되었다.

스코리아에서의 양이온 교환능력(CEC)을 측정한 결과, 양이온 교환능력값은 5.53 ~ 50.43 meq/100g 범위로 측정되었다. S-16 (둔지옴 스코리아)시료에서는 50.43 me/100g, S-17(백악이 옴 스코리아)에서는 46.45 meq/100g으로 다른 스코리아 시료에 비해 비교적 높은 CEC값이 측정되었다. 스코리아의 FT-IR 분석결과 930 ~ 1009 cm⁻¹에서 분석되는 표면 관능기는 Si-O⁻ M⁺ (M=Metal ions) 형태의 관능기가 가장 많은 관능기로 분석되었다. 또한, 2,100 ~ 2,360 cm⁻¹ band 부근에서 관능기가 나타났는데, 이는 Si-H bonding 형태로 보고되었다. 이러한 스코리아의 표면 관능기는 중금속 이온 흡착 시 Site-Binding에 의하여 중금속 이온의 결합 및 이온교환반응과 같은 표면 착물(Surface complexation)반응을 동반할 것으로 판단된다.

2. 흡착 특성

조업 시간 경과에 따라 중금속 용액 중 크롬(Cr^{3+}), 니켈(Ni^{2+}) 보다 납(Pb^{2+})에 대한 흡착능력이 가장 높은 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 농도에 따른 흡착실험 및 첨가량에 따른 흡착실험에서도 같은 경향을 나타내었다.

흡착평형상태에서 평형 흡착량을 구한 결과, 크롬(Cr^{3+})의 경우 0.02 ~ 0.50 mg/g의 평형흡착량이 측정되었으며 시료별로 큰 차이를 보였다. S-17 및 S-18 시료에서 0.50 mg/g이 측정되어 가장 높은 평형흡착량을 보였으나, S-13에서는 0.02 mg/g이 측정되어 가장 낮은 평형흡착량을 보였다. 납(Pb^{2+})의 경우 0.28 ~ 0.50 mg/g으로 다른 중금속 이온에 비해 높은 평형흡착량을 보였다. 니켈(Ni^{2+})의 경우 0.03 ~ 0.45 mg/g으로 크롬(Cr^{3+})과 같이 시료별로 평형흡착량이 차이를 보였다.

흡착등온 모델식 적용을 통한 흡착특성을 평가한 결과, 납(Pb^{2+})인 경우 등온흡착식을 측정할 수 없을 만큼 스코리아에서 탁월한 흡착 효율을 보여, 크롬(Cr^{3+})과 니켈(Ni^{2+})에서 흡착모델식을 적용시켰다. 두 흡착등온식에 대한 적합성을 상관계수(r^2)로부터 비교해본 결과, Langmuir 등온흡착식 보다는 Freundlich 등온 흡착식이 좋은 선형관계로 나타나 스코리아에서는 Freundlich 등온식이 더 적합함을 알 수 있었다.

스코리아의 물리화학적 특성 간의 상관분석결과, BET값이 클수록 중금속(크롬, 납, 니켈)이 높아지는 결과를 보였다. 또한, BET값이 클수록 스코리아의 중간세공부피(Mesopore volume), 미세공 부피(Micropore volume), 중간세공면적(Mesopore area), 미세공 면적(Micropore area) 및 이온교환능력(CEC)이 높아지는 것으로 나타났다.

1 차 흡착 속도모델을 적용한 결과, 대부분의 스코리아 시료에서 완전한 선형관계가 성립하지 않았으나, 2차 흡착 속도모델을 적용한 결과 모든 스코리아에서 좋은 선형관계를 보였다. 크롬(Cr^{3+})의 경우 R^2 값이 0.9186 ~ 0.9993로 측정되었고, 납(Pb^{2+})의 경우 R^2 값이 0.9993 ~ 1.000이었고 니켈(Ni^{2+})의 경우 R^2 값이 0.9901 ~ 0.9998로 측정되었으며, 스코리아의 흡착속도는 2차 반응속도식을 따르는 것으로 나타났다.

스코리아의 흡착과정에 대하여 내부확산모델을 적용한 결과, 3개의 직선영역으로

구분되는 현상을 보였으며, 첫 번째 직선은 빠른 흡착이 일어나는 단계로 중금속 용액이 경계층으로의 확산과 경계층에서 입자 표면으로의 외부확산이 일어나는 단계이다. 두 번째 직선으로 도시된 부분은 세공내 확산에 의해 흡착속도가 지배되는 단계라 할 수 있으며, 세 번째 직선 영역은 흡착질인 남아있는 중금속 농도가 매우 낮은 상태에서의 세공내 확산으로 확산 속도가 감소하는 단계로 구분할 수 있었다. 3개의 직선 영역에서의 반응속도 상수를 구한 결과, 빠른 흡착반응이 진행되는 첫 번째 직선영역의 반응속도상수가 두 번째 및 세 번째 직선영역보다 반응속도 상수가 매우 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 흡착 초기의 빠른 흡착단계는 중금속 이온의 외부 확산 단계이며, 두 번째 및 세 번째 직선영역으로 나타내는 흡착은 느린 흡착반응으로 내부확산인 세공내 확산 단계로서 스코리아의 흡착은 세공내 확산이 흡착속도를 지배하는 율속단계임을 확인할 수 있었다.

크롬(Cr^{3+}) 9 mg/L, 납(Pb^{2+}) 9 mg/L, 니켈(Ni^{2+}) 9 mg/L을 각각 제조하여 연속식 컬럼에서 흡착실험을 수행하였다. 각각의 중금속 용액을 적용시켜 파과곡선을 나타낸 결과 납(Pb^{2+})>니켈(Ni^{2+})>크롬(Cr^{3+}) 순의 중금속 흡착능력이 나타났다. 크롬(Cr^{3+}) 3 mg/L, 납(Pb^{2+}) 3 mg/L 및 니켈(Ni^{2+}) 3 mg/L의 중금속 혼합용액에서의 연속식 흡착실험 결과 납(Pb^{2+})>크롬(Cr^{3+})>니켈(Ni^{2+})순의 흡착능력을 나타내었으며, 각각의 중금속 이온 흡착에서는 니켈(Ni^{2+})이 크롬(Cr^{3+})보다 우수한 흡착능력을 보였으나 혼합용액에서는 크롬(Cr^{3+})이 니켈(Ni^{2+})보다 우수한 흡착능력을 나타내었다.

3. 용출특성

회분식 용출실험에서 조업시간에 따른 미네랄 주요 성분원소 용출량은 주요원소의 경우 실리카(SiO_2) 성분이 가장 많은 용출량을 보였으며 나트륨(Na) 성분도 높은 용출량을 보였다. 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 칼륨(K)의 경우 조업시간에 따라 조업시간에 따라 미네랄 용출량이 증가하는 경향이 나타나지 않았다. 실리카(SiO_2) 및 나트륨(Na) 성분의 용출량의 변화는 다소 불규칙적인 용출경향을 나타내었으나, 대체적으로 용출량이 증가하는 경향을 보였다. 조업시간에 따른 미량원소 용출량에서

는 바나듐(V) 성분이 가장 많은 용출량을 보였으며, 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)이 비교적 많은 용출량을 보였다. 10개소의 스코리아에서 평균적으로 용출되는 양을 측정 한 결과, 실리카(SiO_2)의 경우 스코리아에서 55.5 ~ 327.7 mg/kg (평균 199.8 mg/kg)으로 가장 많은 용출함량이 분석되었으며, 나트륨(Na)의 경우 17.6 ~ 182.2 mg/kg (평균 134.9 mg/kg)의 용출되어 다른 성분보다 비교적 높은 용출정도를 보였다. 회분식 용출에서 미량원소의 용출량의 경우 바나듐(V)>스트론튬(Sr)>바륨(Ba)>니켈(Ni)>크롬(Cr)>루비듐(Rb)순의 용출량을 보였다.

한편, 스코리아 암석성분과 30 일간의 용출실험결과를 적용하여 용출률(Mineral dissolution ratio)를 분석한 결과, 주요원소 중에는 나트륨(Na)이 0.93 ~ 2.2%로 측정되어 자체성분 함량 대비 가장 많은 용출량을 보였으며, 칼륨(K)이 0.16 ~ 0.72%로 두 번째로 많은 용출량을 보였다. 미량원소의 경우 바나듐(V) 성분이 0.10 ~ 0.48%로 가장 높은 용출량을 나타냈으며 니켈(Ni)의 경우 가장 낮은 용출률을 보였다.

연속식 용출실험에서 조업시간에 따른 주요원소의 용출량은 실리카(SiO_2) 성분이 가장 많은 용출량을 보였으며, 칼슘(Ca) 성분도 다른 주요원소에 비해 비교적 높은 용출량을 보였다. 마그네슘(Mg), 칼륨(K) 및 나트륨(Na)의 경우 조업시간 초기의 용출량이 거의 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 미량원소의 경우 스트론튬(Sr)이 가장 많은 용출량을 보였으며, 바나듐(V), 크롬(Cr), 바륨(Ba) 순의 용출량을 보였다. 분석 대상 10개소의 스코리아에 대한 연속식 용출실험 결과, 주요미네랄 성분은 회분식 용출실험에서 많은 용출량을 보였던 실리카(SiO_2) 함량이 조업시간 30일 후 211.5 ~ 1,235.7 mg/kg (평균 514.5 mg/kg)으로 회분식 용출실험보다 약 4배 가량 높았으며, 칼슘(Ca)이 45.9 ~ 80.1 mg/kg (평균 64.1 mg/kg)으로 용출되어 실리카(SiO_2) 다음으로 많은 용출량을 보였다. 칼륨(K), 나트륨(Na) 및 마그네슘(Mg)은 거의 비슷한 수준의 용출량을 보였다.

스코리아의 미네랄 용출특성과 지하수 수질과의 관계를 알아보기 위해 서귀포 중산간 지역의 심부 중 동일 지점에서 채취한 S-1(심도 107 ~ 111 m), S-2(136 ~ 139 m), S-3(142 ~ 145 m), S-4(180 ~ 185 m)의 30 일간의 장 시간 용출실험을 통한 분석결과와 주변지역 지하수의 수질에 대한 관련성을 파악한 결과, 지하수에 가장 높은 함량을 보이는 실리카(SiO_2)의 경우 스코리아에서도 비슷한 경향으로 다

른 성분보다 높게 용출되었으며, 미량원소의 경우 지하수에 미량으로 함유된 바나듐(V), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 루비듐(Rb) 등이 스코리아의 용출실험에서도 같은 경향으로 용출되는 경향을 보였다. 또한, 용출실험에서 용출되지 않았던 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu) 및 비소(As)는 주변지역 지하수에서는 불검출되거나 극미량으로 검출되었다. 이러한 결과로 부터 통하여 심부에 분포되어 있는 스코리아층 구간은 대표적인 다공성 물질이며 투수성이 양호한 지질층으로서 물-암석반응에 의해 지하수의 수질에 직접 또는 간접적으로 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.

VI. 참고문헌

- 고기원, 박준범, 박윤석, 제주도의 지질과 화산활동에 관한 연구(I):동부지역 저지대 시추코어 화산암류의 암석화학 및 $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ 절대연대. 자연환경지질, **41**, pp. 93-113(2008).
- 남정만, 제주도 지반의 공학적 특성, 한국지반공학회 암반역학위원회 논문집. pp. 171-182(2000).
- 박승필, 제주도 측화산에 관한 연구, 전남대학교 논문집. **30**, pp. 159-166(1985).
- 박준범, 권성택, 제주도 화산암의 지화학적 진화: 제주북부지역의 화산층서에 따른 화산암류의 암석지대 및 암석화학적 특징. 지질학회지, **29(1)**, pp. 39-60(1993).
- 박준범, 권성택, 제주도 화산암의 지화학적 진화: 제주 북부지역 화산암류의 미량원소적 특징. 지질학회지, **29(5)**, pp. 477-492(1993).
- 박준범, 제주도 화산암의 지화학적 진화. 연세대학교 박사학위논문(1994).
- 박준범, 박기화, 조등룡, 고기원, 제주도 제4기 화산암류의 암석화학적 분류. 지질학회지, **35(4)**, pp. 253-264(1999).
- 송영철, 오상실, 현익현, 오태권, 김수미, 고기원. 제주도 지하수의 생리활성물질에 관한 연구. 제주특별자치도환경자원연구원보, **1**, pp. 287-298(2008).
- 원종관, 이문원, 이동영, 송영관, 제주도 성산도폭지질설명서(1:50,000). 건설교통부, 제주도, 수자원공사, pp.104(1993)
- 이문원, 원종관, 이동영, 박계현, 김문섭, 제주도 남사면 화산암류의 화산층서 및 암석학적 연구. 지질학회지, **30(6)**, pp. 521-541(1994).
- 윤선, 제주도 형성사. 제주도, **98**, pp. 148-164(1995).
- 윤선, 제주도 한라산의 지질. 지질학회지, **41(4)**, pp. 481-497(2005).
- 윤정수, 제주도 북사면의 기생화산체에 관한 연구. 제주대학교 해양연구보고, **19**, pp. 43-46(1995)
- 임재석, 임굉, 흡착과학공학과 흡착제. 내하출판사(2012)
- 정은주, 제주도 동부 성산 일출봉 일대 현무암의 암석학적 연구. 부산대학교 석사학위 논문(2002).
- 정차연, 제주도 서부해안지역의 지질과 지하수. 부산대학교 박사학위논문(2002)
- 최만식, 정창식, 박계현. 암석용해방법에 따른 미량원소 분석결과 비교. Jour, Petrol. Soc.Korea, **3**, pp. 41-48(1994).
- 한국지질자원연구원, Integrated Analysis of groundwater occurrence in jeju. 과학기술부 보고서(2006).

- Alemayehu, E. and Lennartz, B., Virgin volcanic rocks: Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of cadmium from water. *Journal of Hazardous Materials*, **169**(1), pp. 395-401(2009).
- Allen, T., Particle size measurement, 4th edition., Chapman&Hall, (1990).
- Aravindhnan, R., Rao, J. R. and Nair, B. U., Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga caulerpa scalpelliformis. *Journal of Hazardous Materials*, **142**(1-2), pp. 68-76(2006).
- Axel, K. S., Rolf, L. R. and James, A. S., Geochemistry of volcanic rocks from the Geysers geothermal area, California Coast Ranges. *Lithos*, **87**, pp. 80-103(2006).
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, pp. 309(1938).
- Boyde, G. E., Adamson, A. W. and Myers, L. S., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II: kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, pp. 2836-2848(1947).
- Chen, D. Z., Zhang, J. X. and Chen, J. M., Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon: equilibrium and kinetic analysis. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **7**(2), pp. 235-242(2010).
- Choi, W. J. and Ko, J. D., A Study on Iron Compounds of Scoria in the North area of Jeju. *Journal of the Korean Magnetics Society*, **17**(5), pp. 168-173(2008)
- Crank, G., *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, London; New York, pp. 1-15(1933).
- Deo, N. and Ali, M., Dye adsorption by a new low-cost material, congo red 1 and 2. *Indian J. Environ. Protec.*, **13**(7), pp. 496-508(1993).
- Depci, T., Efe, T., Tapan, M., Ozvan, A., Aclan, M. and Uner, T., Chemical characterization of patnos scoria. *Physicochem, Probl. Process*, **48**(1), pp. 303-315(2012).
- Emmett, P. H., Physical adsorption in the study of the catalyst surface. 12th Rep. of the Committee on Catalysts. *J. Wiley&Sons*, New york(1940).
- Fagerlund, G., Determination of specific surface by the BET method. *Materiaux et Construction*, **6**(3), pp. 239-245(1973).
- Fonseca, M. G., Oliveira, M. M. and Arikaki, L. N. H., Removal of cadmium,

- zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *J. Hazard. Mater.*, **B137**, pp. 288-292(2006).
- Freundlich, H. M. F., Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, **57**, pp. 385-471(1906).
- Ghodbane, I., Nouri, N., Hamdaoui, O. and Chiha, M., Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J. Hazard. Mater.*, **152(1)**, pp. 148-158(2008).
- Gercel, O., Ozcan, A., Ozcan, A. S. and Gercel, H. F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, pp. 4843 - 4852(2007).
- Ho, Y. S. and McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34(5)**, pp. 451 - 465(1999).
- Ho, Y. S. and McKay, G., The kinetics of sorption of divalent metals ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.*, **34**, pp. 735-742(2000).
- Ho, Y. S. and Ofomaja, A. E., Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, **B129**, 137 - 142(2006).
- Jeong, C. H. and Jeong, G. Y., Effect of groundwater anions and pH on the sorption removal of heavy metals by bentonite, *Econ. Environ. Geol.*, **33**, pp. 31-40(2000).
- Kumar, K. V., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S., Modelling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *J. Colloid Interface*, **284(1)**, pp. 14-21(2005).
- Kumar P. S., Removal of congo red from aqueous solutions by neem saw dust carbon. *Colloid Journal*, **72(5)**, pp. 703-709(2010).
- Kwon, J. S., Yun, S. T., Kim, S. O., Mayer, B. and Hutcheon, I., Sorption of Zn(II) in aqueous solutions by scoria. *Chemosphere*, **60(10)**, pp. 1416-1426(2005).
- Kwon, J. S., Yun, S.T., Lee, J. H., Kim, S. O. and Jo, H. Y., Removal of divalent heavy metals(Cd, Cu, Pb, and Zn)and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria. *Journal of Hazardous Materials*, **174(1-3)**, pp. 307-313(2010).
- Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances.

- Kunglia Svenska Vetenskaps-kademiens Handlingar, **24(4)**, pp. 1-39(1898).
- Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, **40(9)**, pp.1361-1403(1918).
- Lebas, M. J. and Streckeisen, A. L., The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of the Geological Society*, **148**, pp. 825-833(1991).
- Lee, M. G. and Suh, K. H., Study on Adsorption of Heavy Metal Ions by Cheju Scoria. *J. Korean Environmental Sciences Society*, **5(2)**, pp. 195-201(1996).
- Lawrance, C. J., Distribution of gravel-sized and fine particulate materials from Mount pinatubo. Department for international Development project report(philippines), pp. 21-22(1999).
- Lee, J. S., Petrology and tectonic setting of the cretaceous to cenozoic volcanics of south korea; geodynamics implications on the East-Eurasian margin. Thesis of Doctor Degree, Universite D'orleans, pp. 254-349(1989).
- McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriot, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*. Fifth Eddition.
- McKay, G., Otterburn, M.S. and Aga, J. A., Intraparticle diffusion process occuring during adsorption of dyestuffs. *Water, Air, and Soil pollution*, **36(3)**, pp.381-390(1987).
- Merian, E., *Metals and their compounds ion the environment, occurrence, analysis and biological relevance*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, pp. 1438(1991).
- Moon, S. H., Lee, H. W., Kim, J. H., Kang, K. K. and Mok, Y. S., Characteristics of volcanic cinders and their adsorption trait for heavy metal removal. *Research Journal of Chemistry and Environment*, **15(2)**, pp. 920-927(2011).
- Morgan-Sagastume, J. M. and Noyola, A., Evaluation of an aerobic submerged filter packed with volcanic scoria. *Bioresource Technology*, **99(7)**, pp. 2528-2536(2008).
- Moufti, M. R., Sabtan, A. A., El-mahsy, O. R. and Shehata, W. M., Assessment of the industrial utilization of scoria materials in central Harrat Rahat, Saudi Arabia. *Engineering Geology*, **57(3)**, pp 155-162(2000).
- Miyashiro, A., Nature of alkalic volcanic rock series. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **66**, pp. 91-104(1978).
- Nakamura, M. T. and Sherman, G. D., The vanadium content of Hawaiian island

- soils. Technical Bullentin, University of Hawaii college of tropical agriculture, **45**, pp. 7(1961).
- Panuccio, M. R., Crea, F., Sorgona, A. and Cacco, G., Adsorption of nutrients and cadmium by different minerals: experimental studies and modelling, J. Environ. Manag., **88(4)** , pp. 890 - 898(2008).
- Reimann, C. and Caritat, P., Chemical elements in environment. Spring-Verlag, pp. 398(1998).
- Sekomo, C. B., Rousseau, D. P. L. and Lens, P. N. L., Use of Gisenyi volcanic rock for adsorptive removal of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) from wastewater. Water Air Soil Pollut., **223(6)**, pp. 533-547(2012).
- Singh, T.S. and Pant. K. K., Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina, Water Qual. Res. J. Canada, **41(2)**, pp. 147-156(2006).
- Patterson, J. W., Wastewater Treatment Technology, Ann Arbor Science Publishers, pp.129-138(1975).
- Peel, R. G., Benedek, A. and Crowe, C. M., A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption. Journal of American Institute of Chemical Engineers, **27(1)**, pp. 26-32(1981).
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S. and Kalibantona, P. D., Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. Miner. Eng., **19**, pp. 463-470(2006).
- Reynolds, T. D., Unit operations and processes in environmental engineering. PWS-KENT, Boston (1982).
- Selvaraj, M., Kim, B. H. and Lee, T. G., FTIR studies on selected mesoporous metallosilicate molecular sieves. Chemistry letters, **34(9)**, pp. 1290-1291 (2005)
- Shiue, A., Ma, C. H., Ruan, R. T. and Chang, C. T., Adsorption kinetics and isotherms for the removal methyl orange from wastewaters using copper oxide catalyst prepared by the waste printed circuit boards. Sustain, **22(4)**, pp. 209-215(2012).
- Stryahilev, D., Diehl, F., Schroder, B., The splitting of absorption bands in IR spectra of anisotropic SiH monolayers covering the internal surfaces in 1c-Si:H. Journal of Non-Crystalline Solids, **266-269**, pp. 166-170(2000)

- Sun, Q. and Yang, L., The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water research*, **37(7)**, pp. 1535-1544(2003).
- Tatsumi, Y., Shukuno, H., Yoshikawa, M., Chang, Q., Sato, K. and Lee, M. W., The petrology and geochemistry of volcanic rocks on Jeju Island :plume magmatism along the asian continental margin. *Journal of petrology*, **46(3)**, pp. 523-553(2005).
- Terada, M. and Naotatu, S., The behavior of vanadium between water and basalt. *Japan Geoscience Union Meeting*(2011).
- Toor, M. and Jin, B., Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering J.*, **187(1)**, pp. 79-88(2012).
- Tovbin, Y. K., Molecular theory of adsorption in meso- and macropores and Kelvin equation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **46(2)**, pp 197-201(2010).
- Weber, W. J. and Morris, J. C., Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE.*, **89**, pp. 31-59(1962).
- Weber, W. J., *Modeling of adsorption and mass transport processes in fixed-bed adsorbers*. Marcel Dekker Inc., West Germany, (1983).
- Wingelfelder, U., Hansen, C., Furrer, G. and Schulin, R., Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, pp. 4606-4613(2005).
- Wu, F. C., Tseng, R. I. and Jung, R. S., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Res.*, **35**, pp. 613 - 618(2001)
- Yamanoi, Y., Nakashima, S., Okumura, S. and Takeuchi, S., Color change measurements of a scoria and simulation heating experiments by spectro-colorimetry. *Volcanological society of Japan*, **49**, pp. 317-331(2004).
- Yavuz, M., Gode, F., Pehlivan, E., Ozmert, S. and Sharma, Y. C., An economic removal of Cu^{2+} and Cr^{3+} on the new adsorbents: pumice and polyacrylonitrile/pumice composite. *Chem. Eng. J.*, **137(3)**, pp. 453 - 461(2007).

감사의 글

이제 나이 사십에 접어드는 인생의 전환점에서 그동안의 삶을 되돌아 보니 진로에 대한 많은 고민과 고비가 있었고, 그 때 마다 제 주변에 많은 분들로부터 진심어린 조언과 도움을 받을 수 있어서 지금의 제가 완성되지 않았나 생각합니다.

먼저 본 논문이 완성되기까지 세심한 지도와 많은 격려로 이끌어 주신 이호원 교수님께 진심으로 감사드립니다. 이호원 교수님의 세심한 지도하에 박사학위를 완성하게 되어 학문의 가치와 의미를 많이 배울 수 있었습니다. 또한, 학위과정에서 전공 수업과 논문 심사과정에서 아낌없는 지도로 많은 가르침을 주신 현영진 교수님, 이상백 교수님, 목영선 교수님, 김민찬 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 바쁘신 와중에도 서울에서 기꺼이 내려와 학위논문 심사와 조언을 아끼지 않으셨던 고려대 윤성택 교수님께도 감사드립니다.

지난 4년여 간의 연구과정에서 실질적인 연구에 많은 도움을 주신 김승건 박사님을 비롯한 영수, 주혜, 선영, 종우, 미연 등 제주대학교 분리공정 연구실 식구들에게 고마움을 전합니다.

대학원 생활과 회사생활을 겸비할 수 있도록 항상 격려해 주시고 지원을 아끼지 않으시는 오재윤 제주특별자치도개발공사 사장님께 깊이 감사드립니다. 또한, 회사 생활에서 많은 가르침을 주시는 우용구 이사님, 현길호 이사님, 임광순 실장님, 허철호 본부장님, 함진규 본부장님, 강정현 단장님께도 감사의 마음을 전합니다. 제가 추진하는 일에 항상 격려해주시고 지원해주시는 김현순 본부장님과 항상 형같이 마음으로 저를 도와주시고 걱정해 주시는 강경구 부장님을 비롯한 여러 부장님과 직원분들께도 감사드립니다. 박사학위를 해야 하는지 목표를 잡지 못하고 고민하는 저에게 박사 학위를 시작할 수 있도록 많은 자극과 동기부여를 주셨던 고경수 前연구소장님께도 깊은 감사를 전합니다. 그리고 회사생활과 연구에 많은 도움을 준 진우, 원준, 정환, 상협, 소양, 승언, 홍중, 진오 등 연구개발부에서 함께 생활했던 동료들에게도 고마움을 전합니다.

학위 때문에 바쁘다는 핑계로 자주 만나지 못했던 행철이 형, 대근, 영민, 동수, 혁, 상현, 찬, 경철, 정훈, 형석 등 사랑하는 나의 친구들 고맙습니다. 그리고 93학번

동기회, 제주대 적십자 동문회와 저의 모교인 저청중학교 제24회 동창회 여러분께도
고마움을 전합니다.

직장 다니는 아들이 늦게나마 공부를 시작했다고 칠순을 훌쩍 넘기신 나이에도
힘든 감귤농사로 고생하시면서 학비까지 보태주셨던 아버님, 어머님께 보잘 것 없지
만 이 논문을 바칩니다.

마지막으로 항상 미안하고 사랑하는 나의 아내 성금이와 나의 두 아들 종혁, 진혁이
에게 이 작은 결실을 드립니다.