

## 적토의 활성화를 통한 적조구제물질 개발 및 특성에 대한 연구

채수천\*, 배인국, 장영남, 김상배

한국지질자원연구원 자원활용연구부(chac@kigam.re.kr)

### 1. 서론

우리나라 남해안에 주로 창궐하는 적조는 가두리 양식장의 어류는 물론 주변 해저생물들의 폐사의 원인이다. 적조란 “어떤 종의 플랑크톤이 급격히 증식하여 물의 색을 변화시키는 것”이라고 정의될 수 있다 (村上, 1976). 적조의 발생요인에 대하여 많은 학설이 있기는 하지만, 일부 학설 또는 요인만으로는 해석이 불가능할 정도로, 여러 가지 요인이 복합되어 있는 것으로 알려져 있다. 현재까지 알려진 적조발생 조건은 주로 육상에서부터 유입되는 질소, 인산 등을 포함하는 생화합수, 공장폐수 등의 유기성 오염물질의 바다 유입과, 바닷물의 온도가 18~23℃가 되면 적조를 일으키는 플랑크톤이 폭발적으로 번식하게 된다. 우리나라는 9월경 특히 남해안에서 적조현상이 자주 일어나고 있는데, 그 이유는 주변에 공단 지역이 많이 들어서서 수질 오염이 가속화 된 데 있으며, 또한 이 시기에 해수의 온도가 20℃ 정도에 이르며 수심이 얕고 섬들이 많아 해류의 영향을 적게 받기 때문인 것으로 알려져 있다. 한편, 가장 일반적으로 광범위하게 사용되는 적조 방제법은 황토 살포법, 즉 광물학적 방법이다. 황토가 적조를 방제하는 메카니즘은 미세한 콜로이드 입자의 응집, 흡착과정에 의하고, 효율은 Al과 Fe 함량에 비례하며 입도에 반비례하는 것으로 알려져 있다 (김학균, 2000). 황토가 살포되면 황토를 구성하는 미세한 입자들과 프랑크톤이 접촉하면서 응집된 후, 해수면 아래로 하강되지만, 침강된 프랑크톤들은 일정시간이 경과되면 상당량이 재활됨으로써 적조의 제거효율이 낮아지고, 대량살포에 따라 해양생태계에 오염을 발생시킬 수 있는 개연성이 있다 (Choi et al, 2002, 장영남외, 2003). 따라서 이러한 단점을 극복하기 위하여 새로운 적조 구제제의 개발을 위하여, 다양한 종류의 물질이 제시되어 왔으나, 여전히 이들의 이용 타당성에 대한 조사가 미흡한 실정이다. 그러므로, 적조구제제로써의 사용을 위하여, 각 물질에 대한 명확한 특성평가가 요구된다.

본 연구에서는 보오크사이트로부터 수산화알루미늄을 제조시 부산물로 산출되는 적토를 활성화 공정을 통하여, 적조 구제제로써의 가능성에 대한 연구를 수행하였고, 이들의 특성을 밝히는데 주력하였다. 이러한 적토는 적어도 40%이상의 적철석으로 구성된 물질로, 흡착 능력이 매우 우수한 것으로 알려져 있다.

### 2. 본론

적토란 천연광물인 보오크사이트로부터 알루미늄 성분을 제조시 발생하는 부산물로 (Fig. 1), “다공성이며, 흡착, 이온교환 특성이 우수한 칠산화물”을 칭한다.

#### 2.1. 연구방법

적토의 활성화공정은 Fig. 2에 제시하였다. 적토 및 활성화시킨 적토 (Nano-S)의 구성광물의 인지를 위한 X-선 회절분석을 실시하였고, 특히 미량광물의 인지를 위하여, 자선 (magnetic separation) 및 비중선별 (by shaking table)을 실시하였다. 활성화된 적토의 입도 및 형상을 관찰하기 위하여, 입도 분석기 및 고배율 및 고해상도를 갖춘 FE-SEM (Field

Emission Scanning Electron Microscope)을 사용하였다. 원시료인 적토의 화학성분은 XRF (주 성분) 및 토양시험법 (중금속)에 의해 분석하였다. 활성화된 적토에 대한 적조구제효율은 한국 수산과학원에 의뢰하여 측정하였고, 적토의 중금속 흡착률을 측정함으로써, 활용의 다변화를 위한 분석을 실시하였다.

## 2.2. 적토의 화학조성 및 구성광물

적토의 화학조성을 Table 1에 제시하였다. 적토는 주성분인  $Fe_2O_3$  및  $Al_2O_3$ 의 함량이 거의 60%정도였으며, 이중 적철석을 지시하는  $Fe_2O_3$ 는 약 40%, 그리고 미량성분인 중금속 중 Pb 및 Cr 등이 수 ppm함유되어 있다 (Table 1). 적토의 구성광물에 대한 명확한 인지를 위하여, 자선 및 비중선별 공정을 수행하여, X-선 회절분석을 실시한 결과, 화학조성에서 이미 지적하였듯이, 주구성광물로 적철석이 관찰되었으며, 그밖에, 석영, 방해석, 저어콘, 소달라이트, 아나타제 등 다양한 광물로 구성되어 있음을 확인하였다 (Fig. 3).

## 2.3. 중금속 흡착실험

중금속 흡착실험을 위하여, 10ppm의 Pb, As, Cu, Cd 및 Zn 용액을 사용하여, 적토(g)/용액(ml)=3/60인 비로 실험을 수행하였다. 실험결과, As만이 약 92%의 흡착률을 보였을 뿐, 나머지 중금속은 거의 100%의 흡착률을 보였다 (Table 1).

## 2.4. SEM 분석

사진에서 보여주는 바와 같이 활성화를 시키지 않은 시료의 경우, 과상의 비교적 큰 형태를 가지고 있으나, 산처리 후에는 이러한 물질의 입도가 상당히 감소되어, 약 10-50nm 정도인 입도를 보였다 (Fig. 4).

## 2.5. 적조구제효율

적조구제효율의 측정시, 대상 적조는 *Cochlodinium polykrikoides*, *Prorocentrum minimum*, *Heterosigma akashiwo*, *Alexandrium tamarense*, *Gyrodinium impudicum* 등 5종이었으며, 해수의 중량 대비 활성화된 적토의 농도는 1wt. %였다. 상술한 적조 중 *Alexandrium tamarense*는 활성적토의 살포와 동시에 거의 99%이상의 구제효율을 보였다. 적조구제 효율과 산도와는 비교적 밀접한 관계를 가지고 있다 (Table 2).

## 3. 결론

적토는  $Fe_2O_3$ 가 거의 40%이상을 차지하고 있으며, 이는 적철석이 주구성 광물임을 지시하고 있다. 중금속 흡착실험을 통하여, 적토의 높은 흡착률을 확인할 수 있었으며, 산처리를 통한 활성적토의 입도는 수십 nm로써, 초기물질인 적토와 비교하여 극미립화되는 경향을 보였다. 이러한 활성적토에 대한 적조구제효율을 측정한 결과, *Alexandrium tamarense*의 경우, 활성적토의 살포와 동시에 거의 사멸하여 99%이상의 적조구제효율을 나타내었으며, 나머지 적조의 경우, 살포 후 60분을 기준으로 활성화조건에 따라 차이를 보였다.

4. 참고문헌

김학균 (200) 국내외 적조피해 방제 대책기술연구동향, 제 1회 적조와 황토에 관한 국가간 심포지움, p. 11-27.  
 장영남, 채수천, 배인국, 박맹언, 김필근, 김선옥 (2003) 환경친화성 단일 광물질에 의한 적조 구제 실험. 자원환경지질, 36권 6호, p. 557-561.  
 村上彰男 (1976) 赤潮の富營養化, 公害對策技術同友會, 誠之印刷株式會社, 東京  
 Choi, J.K., Sun, X., Lee, Y., and Kim, E.K. (2002) Synergistic effect of sophorolipid and loess combination in harmful algal blooms mitigation. 제 3회 적조방제 기술에 관한 국제 심포 지움, p. 85-90.

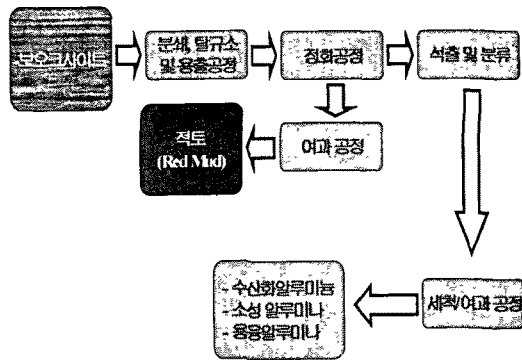


Fig. 45. Flow chart of the production of red mud.

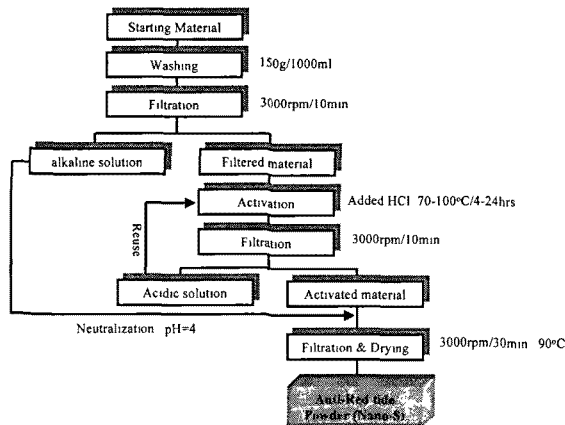


Fig. 2. Experimental procedure for the production of Anti Red tide powder.

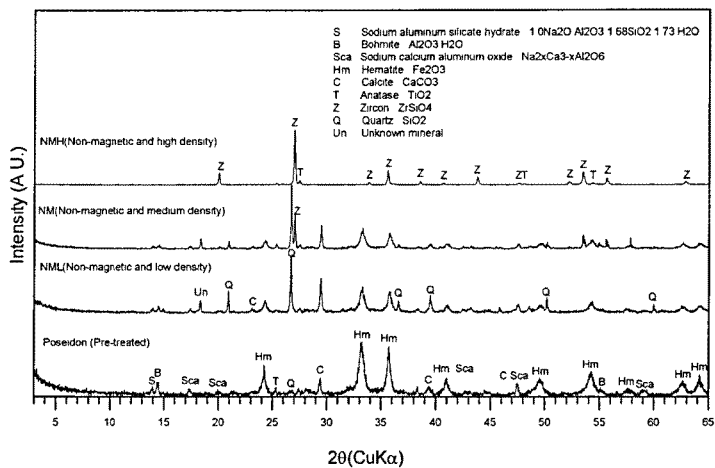


Fig. 3. XRD patterns of pre-activated samples. NML, NM and NMH are samples separated by magnetic separator and shaking table.

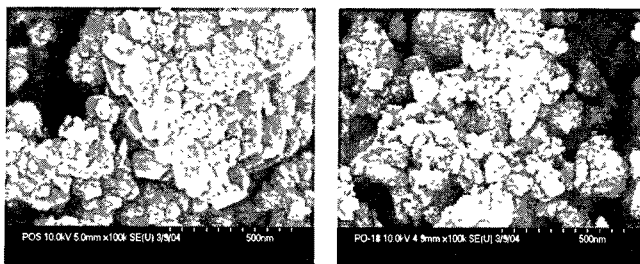


Fig. 4. SEM images of pre-treated and post-treated samples.

Table 1. Chemical composition of red mud, and the results of adsorption experiments of heavy elements..

<i>Major elements (wt.%)</i>							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O		
15.3	43.5	10.4	8.1	5.0	5.2		
<i>Heavy metal (ppm)</i>							
Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	As	Hg	Ni
0.1	0.9	0.0	0.1	2.8	0.0	0.0	0.7
<i>Adsorption of heavy metal</i>							
Elements	Pb	As	Cu	Cd	Zn		
Initial (ppb)	11275.0	13413	15577.2	13145.8	11192.8		
Final (ppb)	15	992.5	43.4	8.0	9.2		
흡착률 (%)	100.0	92.4	99.7	99.9	100.0		

Table 2. Removal efficiency of red tide (concentration of red mud in solution : 1wt.%).

No	Duration (min)				pH		No.	Duration (min)				pH	
	0	10	30	60	Ini	End		0	10	30	60	Ini	End
<i>Cochlodinium polykrikoides</i>							<i>Alexandrium tamarense</i>						
PO-17	92	97	99	100	-0.47	-0.28	PO-17	99	100	100	100	-0.47	-0.28
PO-09	78	80	81	91	-0.23	-0.16	PO-09	98	100	100	100	-0.23	-0.16
PO-18	85	93	95	95	-0.57	-0.11	PO-18	97	100	100	100	-0.57	-0.11
PO-01	54	61	68	81	-0.03	-0.04	PO-01	96	99	100	100	-0.03	-0.04
PO-07	56	79	82	83	0.11	0.52	PO-07	98	100	100	100	0.11	0.52
PO-08	85	94	98	100	0.19	0.82	PO-08	96	99	100	100	0.19	0.82
<i>Prorocentrum minimum</i>							<i>Gyrodinium impudicum</i>						
PO-17	97	97	99	100	-0.47	-0.28	PO-17	56	89	92	98	-0.47	-0.28
PO-09	94	99	99	100	-0.23	-0.16	PO-09	39	46	66	79	-0.23	-0.16
PO-18	93	96	99	100	-0.57	-0.11	PO-18	46	52	80	87	-0.57	-0.11
PO-01	89	96	96	99	-0.03	-0.04	PO-01	43	45	63	63	-0.03	-0.04
PO-07	86	94	94	98	0.11	0.52	PO-07	58	68	76	86	0.11	0.52
PO-08	94	96	97	99	0.19	0.82	PO-08	43	49	51	78	0.19	0.82
<i>Heterosigma akashiwo</i>													
PO-17	91	97	100	100	-0.47	-0.28							
PO-09	63	63	68	74	-0.23	-0.16							
PO-18	64	68	80	81	-0.57	-0.11							
PO-01	58	60	63	67	-0.03	-0.04							
PO-07	54	56	58	60	0.11	0.52							
PO-08	68	69	71	73	0.19	0.82							