

해수에 의한 제강 슬래그의 납, 구리, 카드뮴 및 수은 화합물의 용출특성 평가

이한국[†] · 이동훈*

한국생활환경시험연구원 기획전략팀 · *서울시립대학교 환경공학부

(2004년 7월 13일 접수, 2004년 12월 24일 채택)

Evaluation of Lead, Copper, Cadmium, and Mercury Species in the Leachate of Steel Making Slag by Seawater

Han-Kook Lee[†] · Dong-Hoon Lee*

The planning and strategy department, Korea Environment Merchandise Testing Institute

**Faculty of Environmental Engineering, The University of Seoul*

ABSTRACT : The aim of this study is to evaluate the leaching characteristics of lead, copper, cadmium, and mercury from steel making slag by seawater. To demonstrate the leaching characteristics of heavy metals from steel making slag by seawater, it was carried to various leaching tests such as regular leaching tests, liquid/solid(LS) leaching test and pH static test. From the leachability of Pb⁺², Cu⁺², and Cd⁺² from steel making slag in pH static test, it is distinguished between distilled water and seawater. With distilled water, it is very low between pH 7-8 and pH 11-12. On the other hands, with the seawater, its leaching is higher than that of distilled water. In particular, concentration of Hg⁺² leached from slag by seawater is lower than that of distilled water. Meanwhile, we found that the heavy metals from steel making slag would be dissolved and precipitated using geochemical equilibrium program such as visual minteq. Lead and copper leached from steel making slag with seawater were dissolved nearly in the range of pH 11-12, but in the range of pH 7-10 those were precipitated about 90%. And cadmium leached from steel making slag with seawater were dissolved completely. On pH static test with distilled water, lead leached from steel making slag seemed to be similar to pH static test with seawater. However, copper and cadmium leached from steel making slag were dissolved. In general, the species of lead leached from steel making slag were formed mainly of PbCl⁺, PbSO₄, the species of copper were formed mainly of CuSO₄, CuCO₃, the species of cadmium were formed mainly of CdCl⁺, CdSO₄ due to being sorbed with the anions(Cl⁻, CO₃⁻², SO₄⁻²) of the seawater. Both pH static test with seawater and distilled water, it is not in the case of the mercury. Most of mercury leached from steel making slag was precipitated(SI=0). Because the decreasing of Hg⁺² concentrations depends ferociously on the variation of chloride (Cl⁻) existed in the seawater. Hg⁺² leached from steel making slag could be sorbed strongly with chloride (Cl⁻) compared of carbonate(CO₃⁻²) and sulfate(SO₄⁻²) in the seawater. On the basis of that result, we found that the species of mercury was formed of calomel(Hg₂Cl₂) as one of finite solid. Due to forming a calomel(Hg₂Cl₂) in the seawater, the stability of mercury species by steel making slag should be higher than those of lead, copper, and cadmium species. Regarding the results stated above, we postulated that the steel making slag could be recycled to sea aggregates due to being distinguishing leachability of heavy metals (Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺², and Hg⁺²) between leaching tests by distilled water and seawater.

Key Words : Steel Making Slag, Sea Aggregates, Leaching, Heavy Metal Species, pH, Lead, Copper, Cadmium, Mercury, Alkalinity, Visual Minteq

요약 : 본 연구는 해양구조물로 재활용되는 제강 슬래그의 납, 구리, 카드뮴과 수은의 용출특성을 평가하는데 있다. 이를 위하여 고형폐기물의 용출규제 시험, 액고비 변화시험, pH 고정시험과 같은 다양한 용출시험을 하였다. 용출용매로 증류수를 이용한 경우와 해수를 이용한 경우의 pH 고정시험 결과, 제강슬래그에서 용출된 납, 구리, 카드뮴은 뚜렷한 차이를 확인할 수 있었다. 용출용매로 증류수 사용시, pH 7-8 구간과 pH 11-12 구간에서 낮은 용출을 보였지만, 해수를 용출용매로 사용한 경우는, 증류수를 용매로 사용한 것 보다 높게 용출되었다. 수은 용출의 경우는 증류수를 용출용매로 이용한 것보다 해수를 이용한 경우에서 더 낮게 용출되었다. 한편, 제강 슬래그에서 용출되는 납, 구리, 카드뮴의 용존 및 침전 상태의 파악과 중금속 화합물들의 파악을 위하여 지화학 평형 프로그램인 Visual minteq를 사용하였다. 해수와 반응한 제강 슬래그에서 용출된 납, 구리는 pH 11-12 구간에서 대부분 용존되지만 pH가 감소되는 pH 7-10에서는 90% 이상만이 침전하였고, 카드뮴의 경우는 100% 용존상태로 존재하였다. 증류수와 반응한 제강 슬래그에서 용출된 납은 해수의 경우도 유사하였고, 구리와 카드뮴은 100% 용존상태로 존재하였다. 해수 내의 Cl⁻, CO₃⁻², SO₄⁻²와 결합한 납화합물은 PbCl⁺, PbSO₄로 이루어졌으며, 구리화합물은 CuSO₄, CuCO₃, 카드뮴화합물은 CdCl⁺, CdSO₄ 등이 형성되었다. 수은의 경우는 해수 및 증류수를 용출용매로 이용한 모든 경우에서 납, 구리, 카드뮴과는 달리 대부분 침전하였다. 더욱이 해수에 존재하는 고농도 염소(Cl⁻)와의 수착으로 인해 finite solid인 calomel(Hg₂Cl₂)이 형성되어 대부분 침전(SI=0)되기 때문에 납, 구리, 카드뮴 보다 더 낮은 환경이동성을 갖을 것으로 사료된다. 상기 실험결과 용출용매로 증류수와 해수를 이용했을 때, 제강 슬래그에서 용출되는 납, 구리, 카드뮴, 수은의 용출 경향의 차이를 확인할 수 있었고 이에 따라서, 납, 구리, 카드뮴의 용출 유해성은 낮기 때문에 해양구조물로의 제강슬래그 유효이용은 적합할 것으로 판단되었다.

주제어 : 제강슬래그, 해양구조물, 용출, 중금속, pH, 납, 구리, 카드뮴, 수은, 알칼리도, visual minteq

1. 서론

철강 산업은 우리나라뿐만 아니라 전 세계적으로 국가 기간 산업 중의 하나로 중요한 위치를 점하고 있어 공정상의 에너지 효율화와 친환경적인 측면 또한 더불어 요구되고 있다. 철강산업에서 발생하는 폐기물 중 대부분을 차지하고 있는 슬래그는 선철 제조공정에서 생성되는 고로 슬래그와 제강공정에서 생성되는 제강 슬래그로 나눌 수 있다.¹⁾ 현재 국내 철강회사에서 배출되는 슬래그 중 고로 슬래그는 시멘트 원료 등으로 활용되고 있으나 제강 슬래그의 효율적 이용은 고로 슬래그 보다 미흡한 상황이다. 제강슬래그의 낮은 재활용 이유는 고로슬래그와 달리 철강의 제조 공법에 따라 성상의 변화가 다양하기 때문이다. 그러나 제강 슬래그는 철 생산 톤당 약 150 kg이 발생하는 대량 산업 폐기물로²⁾ 이에 대한 효율적인 이용은 반드시 해결되어야 한다. 최근 각 분야에서 제강 슬래그의 친환경적인 적용을 위한 여러 공학적 실험과 연구가 수행되는 등 재활용율을 늘리기 위한 노력이 계속되고 있다. 일반적으로 철강 제조법의 변화가 없는 한 이러한 부분은 근본적인 문제점으로 남을 것이며 재이용/재활용 단계에서 극복해야 할 과제이다. Table 1은 국내 최대 규모의 제철사인 P 사의 1995년도부터 2000년도까지의 제강 슬래그 발생량 자료와 재활용 현황을 나타내었다.³⁾ 제강 슬래그에는 소성, 시멘트, 매립 등과 같이 현재 다양한 용도로 재활용되고 있다. 특히, 소각재와 더불어 인(phosphorous) 흡수/흡착율이 높아 수중(水中) 인 제거 관련 연구 또한 활발히 진행되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 제강 슬래그는 물리/화학적 특성에 따라 다양하게 재활용될 수 있는데 그 중 항만공사용 재료나 해양 매립 재료 이용하는 것이 비교적 합리적이고 경제성 있는 방안으로 제시되고 있다.⁷⁾ 이와 같이 해양 매립재나 항만 공사용 재료로 사용할 수 있는 이유로는 기본적으로 제강 슬래그의 성상이 천연 모래와 같은 입상 재료로의 취급이 가능하고 또한 모래와 비교하여 단위 체적 중량 및 내부 마찰각이 큰 토질역학적 특성이 있기 때문이다.⁸⁾ 이렇게 제강 슬래그의 다양한 재활용을 하기에 앞서 사전 환경 안전성 평가가 필요하며 이의 방법으로 폐기물의 용출시험을 적용하여 평가한다. 그러나, 알칼리성 시료인 제강 슬래그에 대한 중금속 용출에 관련된 기존 연구에서는 중류수를 이용하는 용출규제 시험의 평가로서 해수와 접하게 될 제강 슬래그의 중금속 용출특성에 대한 구체적이고 체계적인 용출특성 평가 수행은 없었다. 즉, 알칼리성 시료에서의 해수에 위한 중금속 용출 가능성에 대한 평가가 제대로 이루어지지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 여러 국가의 용출 규제시험, 액고비 변화시험, pH 고정시험과 같은 다양한 조건의 용출시험을 통해 제강 슬래그의 납, 구리, 카드뮴, 수은의 용출특성 파악과 제강 슬래그의 재활용 극대화를 위하여 용매로 해수인 경우와 중류수인 경우의 납, 구리, 카드뮴, 수은에 대한 용출능 평가를 하였다.

† Corresponding author
E-mail: dasol@kemti.org
Tel: 02-2102-2616

Fax: 02-866-8626

Table 1. Recycling of steelmaking slag in POSCO in Korea

(unit : 10 ³ ton)		1995	1997	1998	1999	2000
Amount of generation		3,502	4,089	4,613	4,267	4,589
Recycling	Sintering	859	1,077	1,037	1,108	1,377
	Cement	566	450	572	609	413
	Public works and Reclamation	1,425	1,527	1,609	1,717	2,799

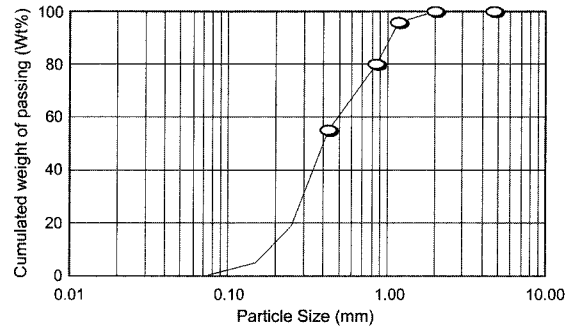


Fig. 1. Particle size distribution of steel making slag.

Table 2. XRF data of raw steelmaking slag

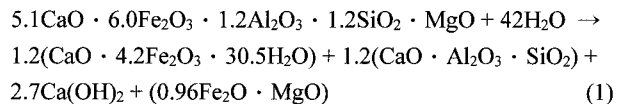
Major Component			Minor Component					Basicity Index			
Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	LOI	CaO/SiO ₂
38.86	33.21	7.57	7.43	6.45	1.5	1.36	0.44	0.02	0.11	2.82	3.10

note) Unit : dry base(Wt%) LOI : loss on ignition

2. 실험 방법 및 재료

2.1. 제강 슬래그의 물리화학적 특성

Fig. 1은 본 실험에 사용된 제강슬래그의 누적 통과 중량 분율로서 입경분포에 대하여 나타내었다. 입자의 무게기준으로 50% 통과한 평균입자크기는 0.4 mm였으며, 63.2% 통과한 특성입자크기는 0.475 mm로 대체로 균질하고 작은 입자였다. Table 2는 본 실험에 사용된 제강 슬래그의 화학적 조성으로서, Table 2의 화학적 조성을 근거로 제강 슬래그가 물과의 반응을 식 (1)로 나타낼 수 있다. 한편, 제강 슬래그는 물과 반응시 높은 pH를 나타내는데, 이는 식 (1)과 같이 물과 반응한 제강 슬래그는 2.7몰의 Ca(OH)₂ 형성이 이루어지며 이에 따른 pH 상승이 되기 때문이다.



2.2. 해수의 수질화학적특성

Table 3은 본 실험에 사용된 해수의 수질 화학적 조성을 나타내었다. pH는 7.7로 약 알칼리성 상태이며, 전기 전도도(Cond.)는 52.1 mS/cm로 일반 하천수 보다 높은 전기전도 값이었다. 알칼리도 분석은⁹⁾ 0.1 N or 0.02 N-H₂SO₄을 이용하여 pH 4.0을 종말점으로 하는 총 알칼리도 (T-alkalinity,

Table 3. Properties of seawater used in this study
(unit : mg/L, except that of the As and Hg is $\mu\text{g/L}$)

Basic aquatic characteristics			Carbon			Anion				
pH	Cond.	ORP	T-alk.	TC	IC	TOC	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻
7.72	52.1	158.0	100	23.52	22.79	0.73	3,700	2,800	0.0	4

Cation (metal)						Cation (heavy metal)					
Na	Ca	K	Mg	Si	Fe	Pb ⁺²	Cu ⁺²	Cr ⁺⁶	Cd ⁺²	As ⁺⁵	Hg ⁺²
979	1,012	458.8	49.8	0.6	0.4	-	-	-	-	1.17	0.0

note) T-alk., : total alkalinity(mg/L as CaCO₃) - : ND(not detection)

이하 T-alk.로 명명)로 측정하였으며, 해수의 음이온은 IC-100(DIONEX, 100 USA)으로 Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻를 분석하였다. 해수의 용존성 탄소는 TOC analyzer(TOC meter 3000, Shimadzu)로 측정하였고, 금속 및 중금속은 수질오염공정시험방법의 해수편에 따른 전처리를 한후 Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺²의 분석은 유도결합 플라즈마 발광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES, Shimadzu 1000IV)로 분석하였다. Hg⁺²분석에 있어서는 ICP에 수소기화 장치인 HVG(hydride vapor generator)를 연결하여 분석하였다. 해수의 알칼리도는 100 mg/L as CaCO₃였으며, 음이온 중에는 Cl⁻과 SO₄²⁻가 각각 3,700 mg/L, 2,800 mg/L로 높게 존재하였다. 양이온 성분으로는 Na⁺, Ca²⁺, K⁺이 각각 979 mg/L, 1012.2 mg/L, 458.8 mg/L로 높았으며, 유해 중금속으로 Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺², Cr⁺⁶, Hg⁺²은 ICP 검출하한 값으로 거의 존재하지 않았고, As⁺⁵는 1.17 $\mu\text{g/L}$ 로 매우 낮게 검출되었다.

2.3. 용출시험

2.3.1. 용출 규제시험

제강 슬래그의 용출시험에는 폐기물 공정시험법에 따른 용출시험(korea leaching procedure, 이하 KLP로 명명)을 적용하였으며 용매는 증류수인 경우와 해수인 경우로 하였다. 한편, 국내 용출시험과의 비교 평가를 기타 여러 나라의 용출시험¹⁰⁾도 적용하였다. 본 연구에서는 미국의 TCLP (toxicity characteristics leaching procedure, 이하 TCLP로 명명), 네델란드의 NEN 7341¹¹⁾(available test, 이하 AT로 명명)과 같은 용출시험을 통해 제강 슬래그의 중금속 용출능을 평가하였다. 각 용출시험들에 있어서는 3회 측정값의 평균값을 사용하였으며, 용출시험 후 용출액의 산화환원전위(oxidation reduction potential, 이하 ORP로 명명), 전기전도도(electrical conductivity, 이하 Cond.로 명명)를 측정하였다. 알칼리도와 음이온 성분들은 제강 슬래그의 안정화에 중요한 지표가 될 수 있기 때문에¹²⁾ 용출액의 알칼리도와 음이온 중 Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻을 분석하였다. 알칼리도 분석 후 용출액은 0.45 μm 의 멤브레인 필터로 여과 후 여액을 IC-100(DIONEX, 100 USA)으로 SO₄²⁻과 Cl⁻을 분석하였다. HCO₃⁻측정은 TOC analyzer(TOC meter 3000, Shimadzu)로

무기탄소(inorganic carbon)를 분석한 후 HCO₃⁻으로 환산하였다. 한편, 상기 분석 후 남은 여액은 폐기물 공정시험방법에 따른 중금속 전처리를 수행하였고, Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺²의 분석은 유도결합 플라즈마 발광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES, Shimadzu 1000IV)로 분석하였다. Hg⁺²분석에 있어서는 ICP에 수소기화 장치인 HVG(hydride vapor generator)를 연결하여 분석하였다.

2.3.2. 액고비 변화시험

액고비 변화시험은 회분식 형태의 실험으로 pH 7, 200 rpm에서 액고(LS)비 5, 10, 20, 50, 100의 조건에서 용매로 해수와 증류수를 사용하였다. 반응시간은 6시간 동안 교반자(stirer) 반응 후 용출액의 음이온, 양이온, 중금속 분석은 용출 규제시험에서 적용된 시험 방법에 따라서 분석하였다.

2.3.3. pH 고정시험

pH 고정시험은 제강 슬래그가 환경에 노출되어 pH 변화가 일어나는 상태를 예측하여 그 pH 변화시점에서 중금속의 용출특성 파악을 할 수 있다. 액고비(LS) 10:1로 삼각 플라스크에 시료를 넣고 pH는 0.1 N의 질산(HNO₃)을 사용하여 pH 7, 8, 9, 10, 11, 12 조건에서 6시간동안 교반자(stirer) 반응 후 그 여액을 전처리하여 중금속 분석을 하였다. 사용한 용매는 해수를 이용하였고 대조군 시험으로 증류수를 이용한 실험도 병행하였다. pH 고정 시험 후 용출액의 음이온, 양이온, 중금속은 용출 규제시험에 사용한 방법에 따라서 분석하였다.

2.4. 화학평형 프로그램의 적용

제강 슬래그에서 용출된 용출액의 수질화학적 자료를 토대로 용출액 내의 중금속의 화학종(species) 분율, 활동도 및 포화지수(saturation index, SI) 파악을 위하여 화학평형 모델링의 하나인 Visual MINEQ(Ver 2.12)를 이용하였다. Visual MINTEQ는 액상, 고상, 기상 3 상에서 화학적 평형상태를 계산할 수 있는 MINTEQA2¹³⁾의 수정 보완된 프로그램이다. 프로그램의 적용에 있어서 사용된 finite solid는 CaCO₃, Al(OH)₃, SiO₂(am), Mg₃(OH)₄Si₂O₅로서 제강 슬래그에 존재하며 pH 고정시험에 첨가된 산에 용출될 수 있는 성분이다. 본 실험에는 사용된 제강 슬래그의 화학적 조성을 바탕으로 CaCO₃, Al(OH)₃, SiO₂(am), Mg₃(OH)₄Si₂O₅의 값을 각각 3.32, 0.827, 0.126, 3.72 M로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용출액의 수질화학적 특성

Table 4는 KLP 시험에서 용매로 증류수와 해수를 이용하였을 때 용출액의 기초적인 수질 화학적 특성을 나타내었다. 증류수를 이용한 경우 용출액의 pH는 12.4이며 T-alk.는 1,467 mg/L as CaCO₃로서 높은 알칼리성 상태였다. Cond.는 5.7 mS/cm로 일반 하천수 보다 높은 전기전도도를 지

니며 ORP는 18.9 mV였다. 반면, 해수를 이용한 용출액의 pH는 10.2이며 T-alk.는 58.3 mg/L as CaCO₃로 증류수를 이용한 경우보다 pH는 2 정도 낮았으며, T-alk.는 1,000 mg/L as CaCO₃ 정도 낮았다. ORP는 -87 mV로 용존된 이온들은 전자를 쉽게 얻을 수 있는 환원성 상태였다. 용매로 해수의 적용과 증류수의 적용에서 용출액의 pH, T-alk., Cond., ORP와 같은 수질 화학적 특성은 차이가 있는 것으로 나타났는데, 제강 슬래그에서 용출되는 성분들에 기인도 하겠지만 증류수에 비하여 해수 내에 많이 존재하는 많은 음이온 및 양이온 등의 염류에 기인하여 ORP 감소와 Cond. 증가가 있는 것으로 알 수 있다. 특히, 증류수 보다 해수의 pH와 T-alk.의 감소는 슬래그와 반응한 용출성분들이 증류수에 비하여 해수 내에서는 많은 염류가 존재에 의하여 H₂CO₃이 HCO₃⁻와 H⁺으로 변환되게 되므로 pH와 알칼리도 감소를 일으킨 것으로 판단하였다.

3.2. 용출 규제시험에 의한 중금속 용출

Table 5는 제강 슬래그의 용출능 평가로 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Hg⁺²에 대한 용출 규제시험 결과를 나타내었다. 분석 후 단위를 mg/kg과 µg/kg으로 통일하여 다양한 용출시험 방법에 따른 중금속 용출능을 비교평가 하였다. 증류수를 용매로 사용한 폐기물 공정시험법의 용출시험(KLP-DW)에서 Pb²⁺은 0.18 mg/kg이었으며, Cu²⁺, Cd²⁺은 검출한계인 0.06 mg/kg, 0.04 mg/kg 이하로 나타났다. 반면, 해수를 용매로 사용한 KLP-SW에서는 납, 구리, 카드뮴이 각각 0.02 mg/kg, 0.42 mg/kg, 1.02 mg/kg로 증류수를 용매로 이용한 경우의 구리와 카드뮴 용출능보다 컸다. TCLP에 의한 용출

Table 4. pH, Cond., ORP, and T-alk. in leachate from steel making slag on korea leaching procedure(KLP) by various solvents(distilled water and seawater)

	pH	T-alk. (mg/L as CaCO ₃)	ORP (mV)	Cond. (mS/cm)
DW	12.4 ± 0.01	1,466.7 ± 65	18.9 ± 1.38	5.7 ± 0.04
SW	10.2 ± 0.11	58.3 ± 10.41	-87.5 ± 7.19	42.1 ± 1.02

note) DW : distilled water, SW : seawater, Cond. : electrical conductivity, ORP : oxidation-reduction potential

Table 5. Heavy metals leached from steel making slag by various regulation leaching tests

Content	unit : mg/kg, except that Hg is µg/kg			
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ⁺²
	61.0	34.6	43.8	390
KLP-DW	0.18	0.01	0.03	62.80
KLP-SW	0.02	0.42	1.02	1.00
TCLP	0.01	0.09	0.05	0.00
AT	0.03	4.00	0.14	168.00

note) KLP-DW : korea leaching procedure with distilled water
 KLP-SW : korea leaching procedure with seawater
 TCLP : toxicity characteristic leaching procedure
 AT : available test(NEN 7341)

시험에서 모든 중금속 항목은 검출한계 이하였으며, AT에서 Pb, Cu, Cd은 각각 0.03 mg/kg, 4.00 mg/kg, 0.14 mg/kg으로 대체로 KLP-DW, KLP-SW, TCLP의 용출능에 비교할 때 가장 컸다. 여러 용출시험에서 용출능이 큰 시험법으로는 AT와 해수를 용매로 사용한 KLP-SW였다. 한편, Hg⁺²은 폐기물 공정시험법의 용출기준(50 µg/kg)을 초과하고 있으며, KLP-SW와 TCLP에서는 국내 용출기준을 못 미쳤다. AT 시험에서의 Hg는 168 µg/kg으로 가장 높게 용출되는 등 제강 슬래그의 Hg를 포함한 Pb, Cu, Cd의 구체적인 용출평가가 필요한 것으로 판단되었다.

3.3. 액고비 변화 시험

Fig. 2와 Fig. 3은 액고비(liquid/solid ratio, 이하 LS로 명명)를 5, 10, 20, 50, 100까지 변화시킬 때 제강 슬래그에서 용출된 용출액의 수질화학적 특성과 중금속 용출능 변화를 나타내었다. Fig. 1의 (a)는 LS 5인 경우와 LS 100인 경우에 pH 12.8에서 pH 12.1까지 감소된 반면 해수에서는 pH 12.2에서 pH 9.6까지 감소되었다. 증류수 반응에서 LS 5에서 LS 100으로 증가될 경우 LS 5에서의 알칼리도는 1,280 mg/L as CaCO₃이며 LS 100의 알칼리도는 260 mg/L as CaCO₃로 액고비 증가에 따른 알칼리도는 감소되었다. 반면, 해수 반응에서는 LS 5일 때 알칼리도는 530 mg/L as CaCO₃였으며 LS 100일 때는 알칼리도가 40 mg/L as CaCO₃로 감소되었다. Fig. 2의 (b)는 Hg 용출을 나타내고 있는데, 액고비가 LS 5에서 LS 100까지 커질수록 해수를 이용한 경우와 증류수를 이용한 경우 모두 Hg의 점진적인 증가를 확인할 수 있었다. 액고비가 큰 LS 100에서 해수를 이용한 경우의 Hg 용출농도는 5.05 µg/L이며 증류수를 이용한 경우의 Hg 용출농도는 2.56 mg/L로 해수에서의 Hg 용출이 증류수에서의 Hg 용출보다 컸다. 일반적으로 LS가 증가될수록 수은의 양은 증가하였고, pH는 감소되었는데 기존 여러 문헌들과 유사한 경향을 보였다. 이는 액고비가 증가할수록 희석비율이 커지는 것으로 이에 따른 제강 슬래그에서 용출되는 알칼리성분의 함량이 낮고 pH감소 또한 이루어지면서, Hg 용출농도를 낮추는 일반이온 성분의 감소로 수은용출농도가 커지는 것을 보이고 있다. 그리고, pH가 낮을수록 수은은 Hg⁺²의 존재비가 커지며 pH가 높을수록 수은은 Hg(OH)₂와 같은 수은 착화합물로 존재하게 된다.^{14,15)} 따라서, 해수에서의 액고비가 LS 100까지 증가될 때 제강 슬래그에서 용출된 수은은 대체로 Hg⁺²으로 존재하며, 증류수 반응에서의 LS 100인 경우는 Hg(OH)₂와 같은 수은 화합물의 형성으로 해수에서의 반응 보다 낮은 수은 용출을 나타내는 것으로 판단되었다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 용매로 해수인 경우와 증류수인 경우의 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺의 용출농도를 나타내었다. 용매로 해수와 증류수로 사용한 경우 모두에서 납, 구리, 카드뮴의 용출규제 값인 3.0 mg/L, 3.0 mg/L, 0.3 mg/L 보다 낮았다. 대체로, 액고비 변화에 따른 제강 슬래그에서 용출되는 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺는 낮은 용출농도 변화를 나타내고 있다.

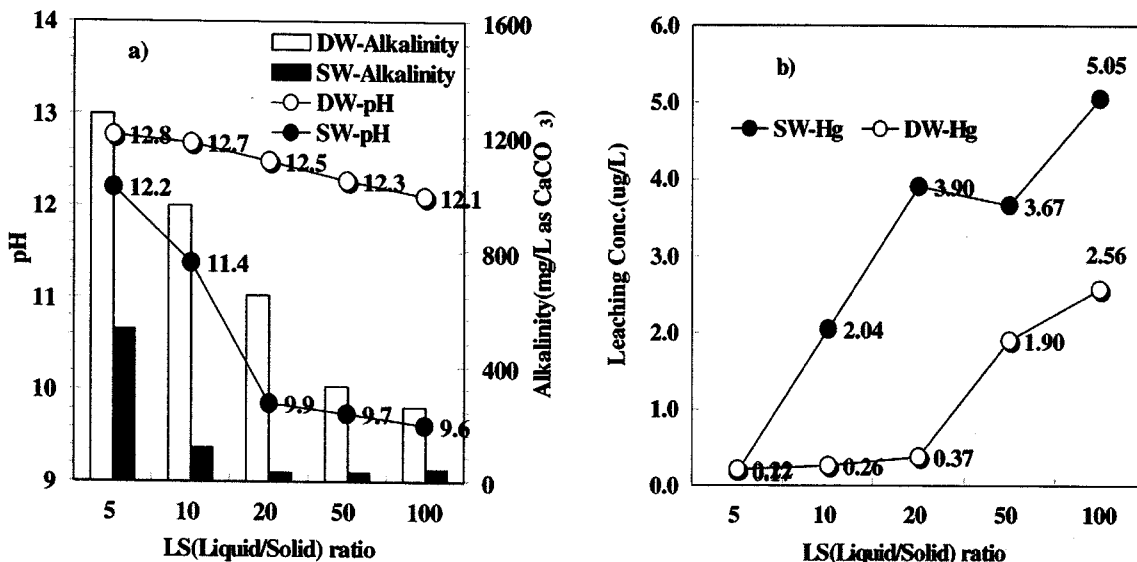


Fig. 2. Aquatic chemistry[pH, Alkalinity, a)] and mercury[b)] leached from steel making slag on liquid/solid(LS) leaching test by seawater and distilled water.

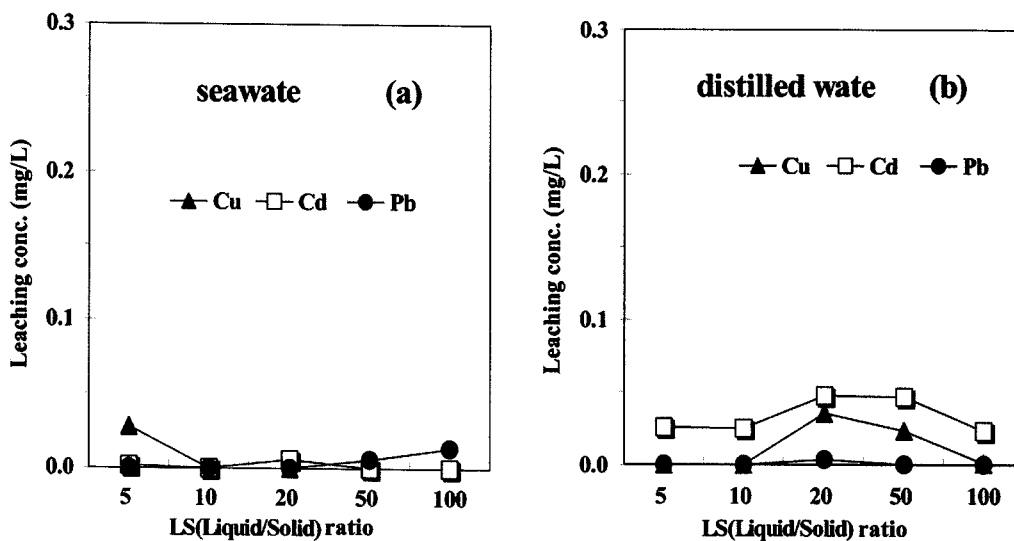


Fig. 3. Heavy metals(Pb, Cu, Cd, Hg) leached from steel making slag on liquid/solid(LS) leaching test by seawater and distilled water.

3.4. pH 고정 시험에 의한 중금속 용출

pH 고정시험은 일률적으로 액고비(LS) 10으로 고정된 후 알칼리 특성을 지니는 제강 슬래그가 환경인자에 의한 pH 변화(감소)가 일어났을 때 pH 변화에 따른 중금속의 용출 형태를 파악할 수 있다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 해수와 증류수를 용매로 사용하였을 때 pH를 7, 8, 9, 10, 11, 12로 고정시킨 후 제강 슬래그에서 용출된 음이온 중 Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻을 나타내었다. Alenka Rastovcan-Mioc et al¹⁶⁾ 등은 슬래그에서 용출된 음이온 중 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻에 대한 용출특성에 대한 평가를 하였지만, 본 연구에 사용된 제강 슬래그에서는 F⁻, NO₃⁻ 검출이 이루어지지 않아서 Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻를 주된 음이온성분으로 평가를 하였다. pH 7에서 pH 12까지 변할 때 해수의 Cl⁻은 1,650 mg/L에서

2,400 mg/L 까지 증가되었으며, SO₄²⁻는 pH 변화에 큰 영향을 받지 않았고 대체로 1,740 mg/L의 농도를 유지하였다. Cl⁻과 SO₄²⁻와는 대조적으로 HCO₃⁻의 경우는 12.6 mg/L에서 1.1 mg/L 까지 감소되었다. 반면, 증류수의 Cl⁻은 145 mg/L에서 15 mg/L이었으며, SO₄²⁻은 70 mg/L에서 0 mg/L이며, HCO₃⁻은 19.5 mg/L에서 5.0 mg/L로 감소되었다. 제강 슬래그가 해수와 접하며 pH가 감소될 때 해수에 존재하는 고농도 Cl⁻과 SO₄²⁻는 제강 슬래그에서 용출되는 중금속과의 결합반응에 참여할 것으로 판단하였다.¹⁷⁾ 한편, pH 7-12 구간의 증류수 반응 중 Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻은 해수에 비하여 용출량은 작았지만 높은 pH 영역으로 진행될수록 음이온은 감소되었다. 증류수의 반응에서 용출된 Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻은 제강 슬래그 자체에 존재하는 성분으로 판단되었

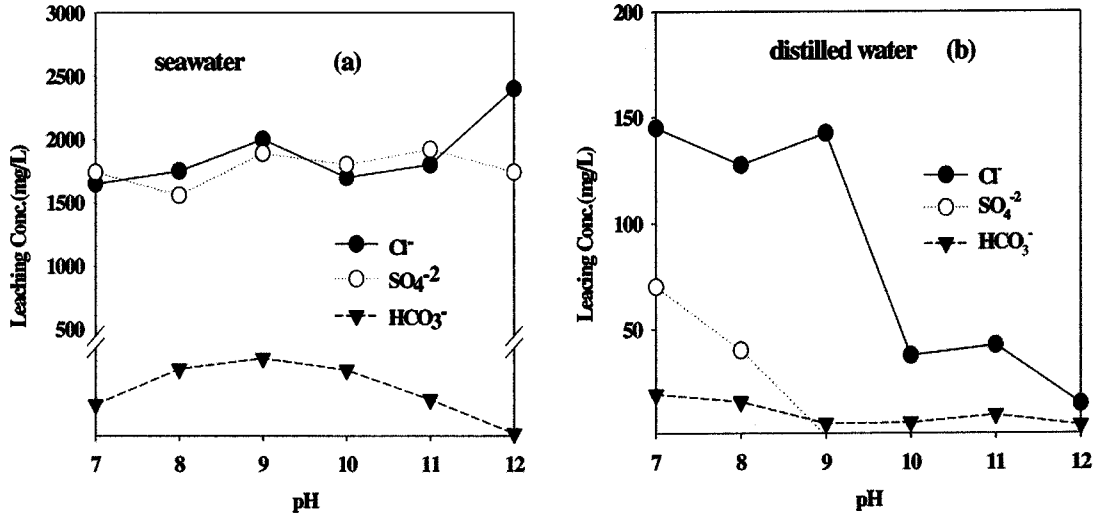


Fig. 4. Anions(Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻) leached from steel making slag on pH static test by seawater and distilled water.

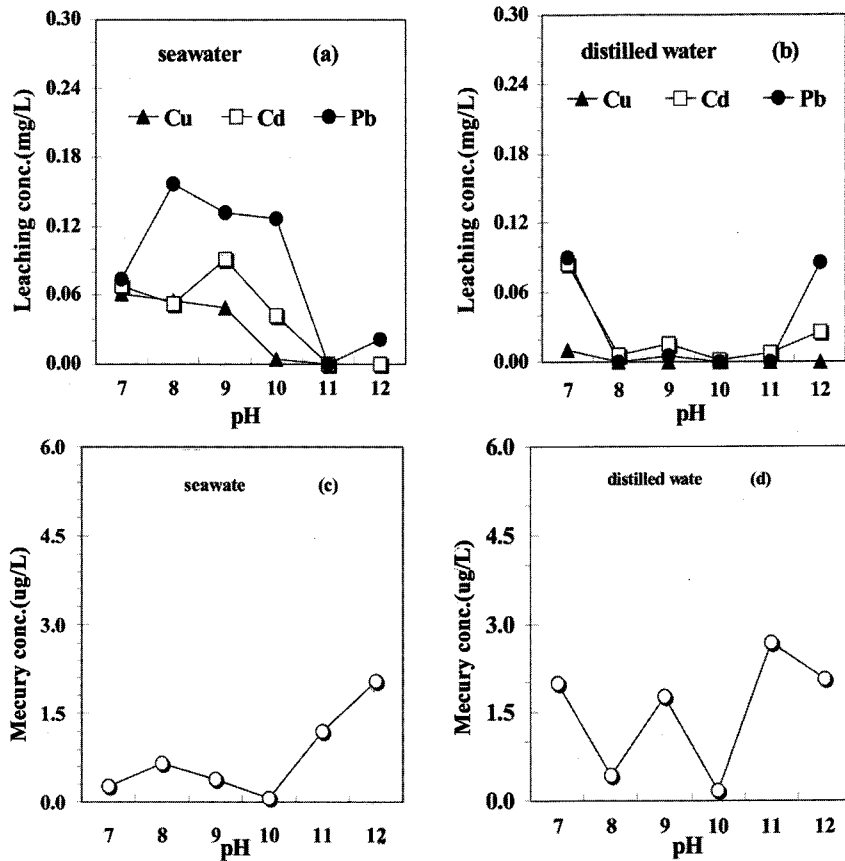


Fig. 5. Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺ leached from steel making slag on pH static test by seawater and distilled water.

다. Fig. 5는 pH 고정시험 중 용출된 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺을 나타내었다. 해수의 반응인 Fig. 5의 (a)는 pH 7에서 pH 11 구간의 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺는 대체로 최대 0.16 mg/L의 용출이 되었으며, pH 11-12 구간은 0.02 mg/L의 Pb²⁺용출을 제외한 기타 중금속의 용출은 없었다. 반면, 증류수의 반응인 Fig. 5의 (b)는 pH 7과 pH 12에서 0.12 mg/L 이하의 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺이 저농도로 용출되었으며, pH 8-11 구

간에서는 거의 용출되지 않았다. pH 고정시험의 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺의 용출은 국내 용출기준값 보다 낮으며, 대체로 해수에 의한 제강 슬래그의 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺의 용출형태는 증류수와 다른 것으로 나타났다. 한편, Fig. 5의 (c)와 (d)는 해수와 증류수에 의한 Hg²⁺ 용출을 나타내었다. 해수의 반응인 Fig. 5의 (c)에서 pH 7의 Hg²⁺용출은 0.27 µg/L이며 pH 12에서의 Hg²⁺은 2.04 µg/L의 용출로 pH가

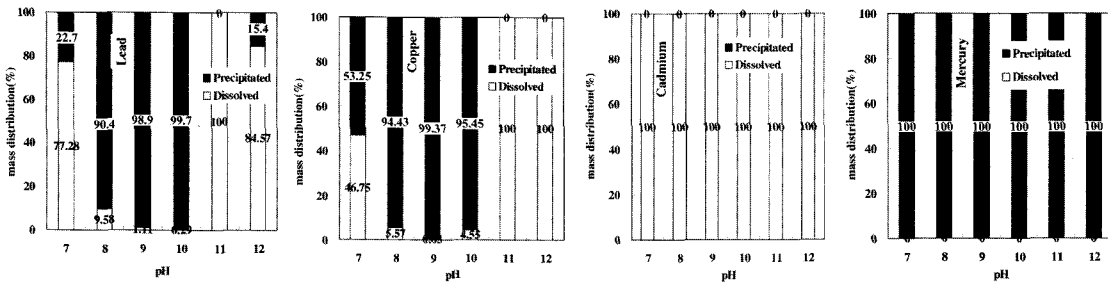


Fig. 6. Precipitated & dissolved for lead, copper, cadmium, and mercury leached from steel making slag in the seawater.

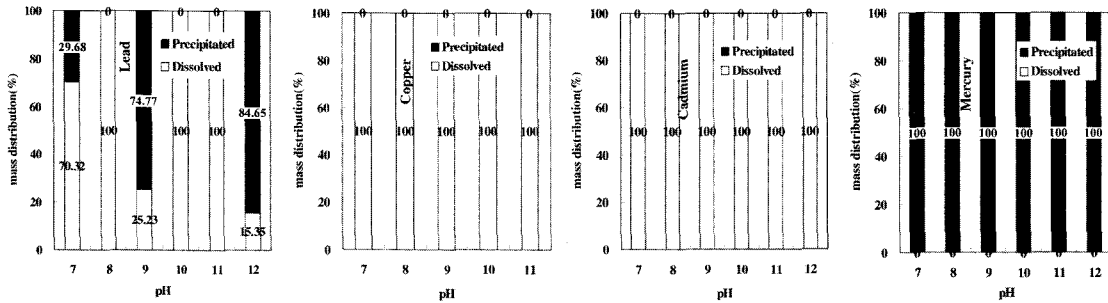


Fig. 7. Precipitated & dissolved for lead, copper, cadmium, and mercury leached from steel making slag in the distilled water.

증가될수록 수은 농도가 증가되었다. 반면, 증류수의 반응인 Fig. 5의 (d)에서 pH 7일때 Hg²⁺ 용출은 1.98 μg/L이며 pH가 증가된 pH 12에서는 2.05 μg/L의 용출로 pH 변화에 따른 Hg²⁺ 용출은 해수에 비하여 뚜렷한 용출경향을 갖지 않는 것으로 나타났다. Table 5의 증류수를 용출용매로 이용한 폐기물공정시험법(KLP-DW)의 Hg²⁺ 용출(6.28 μg/L)에 비하여 대체로 낮은 용출을 보이고 있다. 이는 현행 폐기물공정시험법이 가지고 있는 용출시험의 한계로서, 초기 용출용매의 pH만 고정하고 용출반응 후 용매의 pH는 고려하지 못하는 점에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. pH 고정 시험 결과로서, 용매로 해수와 증류수를 이용하였을 때, 제강 슬래그에서 용출되는 Hg²⁺은 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺과 마찬가지로 용출경향이 다른 것을 확인할 수 있었다. 특히, 중금속 용출 및 재흡착에 영향을 미치는 인자는 pH 이외의 이온성 성분(Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ 등)의 관여가 있음을 판단할 수 있었다.¹⁸⁾

3.5. 화학평형 프로그램을 이용한 중금속 화합물 해석

3.5.1. 용존 및 침전분율

Fig. 6과 Fig. 7은 pH 고정시험에서 용출된 중금속(납, 구리, 카드뮴, 수은), 음이온(HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻), 양이온(Ca⁺, Na⁺, K⁺) 측정값을 화학평형 프로그램인 Visual MINTEQ에 입력 후 pH에 따른 납, 구리, 카드뮴의 중금속 화합물 해석 결과로서, 용존상태 및 침전상태의 분율을 나타내었다. Fig. 6은 해수에서의 반응으로서 용출된 납은 pH 12에서 15% 가량이 침전되며 나머지 85%는 용존상태로 존재하며 pH 10부터 pH 8까지는 거의 90% 이상 침전상태로 존재하다가 pH 7에서는 23%가량이 침전상태이고 나머지 77%는 용존상태로 존재하였다. 이렇게 액상과 고상에서 특

정 중금속의 용존 및 침전에 작용하는 가장 큰 인자는 pH이지만, 해수와 같은 자연환경에는 pH 이외에 용존성 물질(양이온, 음이온, 용존성 유기탄소) 등의 관여도 이루어지게 된다. 해수에서 납과 유사하게 구리의 경우도 용존 및 침전분율은 비슷했지만, 카드뮴은 거의 100% 용존상태로 존재하는 것을 볼 수 있다. 한편, 가장 낮은 용해도를 지니며 이온화도가 낮은 수은은 납, 구리, 카드뮴과 전혀 다르게 100% 침전되었다. 즉, 제강 슬래그에서 해리되어 용출된 수은은 다시 제강슬래그의 표면에 흡착되어 침전상태로 유지하는 것으로 판단된다. Fig. 7의 증류수에서의 납은 pH 12, pH 9, pH 7에서 각각 85%, 75%, 30% 가량이 침전되며, pH 11, pH 10, pH 8에서는 100% 용존상태를 유지하였다. 구리, 카드뮴의 경우는 100% 용존상태로 존재하였으며, 수은의 경우는 용출용매로 해수를 이용한 경우와 동일하게 100% 침전이 되었다.

3.5.2. 중금속 화합물 용출분율

Fig. 8의 (a)와 (b)의에서는 pH에 따른 납 화합물 용출분율을 나타내고 있다. pH 9-12 사이에서의 납 화합물은 해수 및 증류수의 반응 모두에서 대체로 Pb(OH)₂의 형태로 존재하였다. 그러나, 해수의 반응에서는 증류수 반응과 달리 pH 9 이하에서 PbCl⁺, PbSO₄의 증가를 확인할 수 있었다. Fig. 8의 (c)와 (d)의 구리 화합물 또한 납 화합물과 유사하게 pH 9 이하부터 해수에서의 반응은 증류수에서의 반응과 다르게 SO₄²⁻, HCO₃⁻에 기인한 용존성 CuSO₄, CuCO₃의 형성이 높았다. Fig. 8의 (e)와 (f)의 카드뮴 화합물에서는 Cl⁻과 SO₄²⁻에 기인한 CdCl⁺, CdSO₄의 형성이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 제강슬래그를 해양구조물로 재활용시 해수 본래의 pH 7.76까지 감소될 것을 가정한다면, 납, 구리,

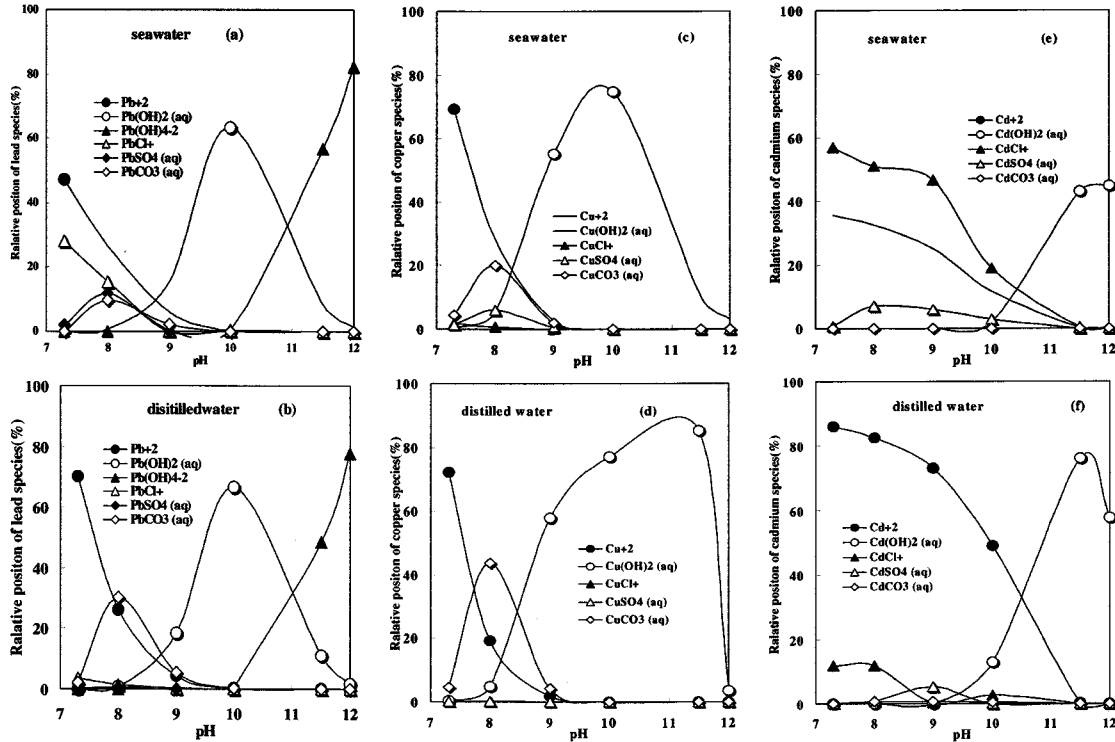


Fig. 8. Fraction of lead, copper, copper, and cadmium species of the leachate from steel making slag on pH static test using Visual MINTEQ.

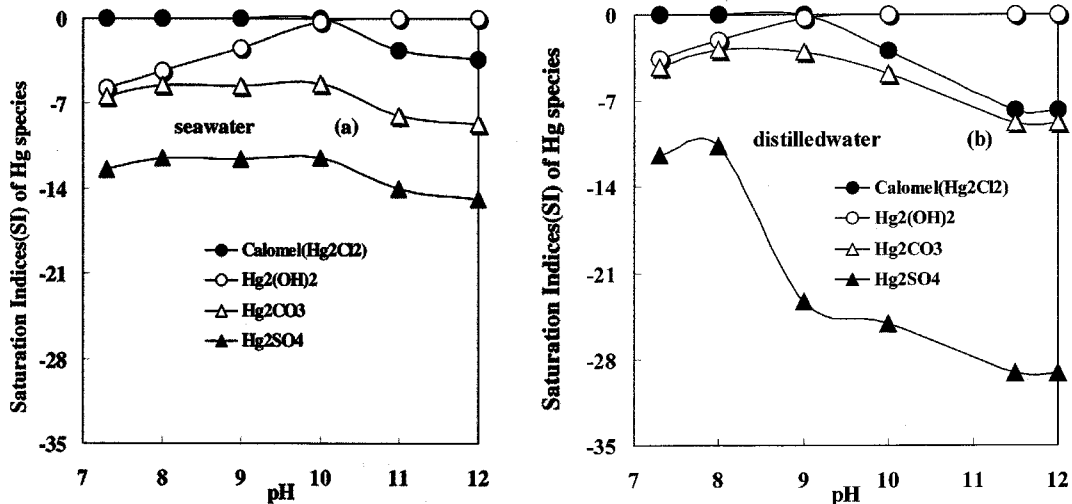


Fig. 9. Saturation indices(SI) of mercury species leached from steel making slag by distilled water and seawater on pH static test using Visual MINTEQ.

카드뮴, 크롬은 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 등과 결합되어 오랫동안 존재할 수 있는 용존성 납, 구리, 카드뮴 화합물이 이루어지기 때문에 환경이동성이 커질 것으로 판단된다. Fig. 9의 (a)와 (b)는 용출용매로 해수와 증류수를 이용하였을 때 제강 슬래그에서 용출되는 수은의 포화지수를 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7에서의 납, 구리, 카드뮴과 달리 용존상태가 존재하지 않는 수은은 대부분 침전상태였으며, finite solid 중 calomel(Hg_2Cl_2)이 형성되었다. 포화지수[$SI = \log(IAP/K_{sp})$]는 이온의 용해도곱을 용해도적으로 나눈 후 상용대수를

취한 것이며, $SI > 0$ 이면 과포화상태를 의미하고, $SI < 0$ 이면 불포화상태이며, $SI = 0$ 인 경우는 침전이 이루어져 용존되지 않기 때문에 환경이동성이 없는 상태를 의미하게 된다.¹³⁾ calomel의 생성이외의 수은 화합물로는 $SI < 0$ 이하의 불포화화합물인 $Hg_2(OH)_2$, Hg_2CO_3 , Hg_2SO_4 가 매우 미량으로 존재하게 된다. 이렇게 수은화합물 중 $Hg_2(OH)_2$, Hg_2CO_3 , Hg_2SO_4 보다 calomel(Hg_2Cl_2)의 형성이 큰 이유는 다른 여러 수은화합물에 비하여 안정화 상수값(stability constant)이 가장 크기 때문이며,¹⁹⁾ 더욱이 해수의 경우는 고농도의 염

소(Cl⁻)가 존재하기 때문에 제강 슬래그에서 해리된 수은은 calomel(Hg₂Cl₂)의 형성과 함께 제강슬래그 표면에 다시 침전되어 환경이동성이 매우 낮게 될 것으로 판단할수 있다. 해수에서 반응과 동일하게 증류수의 반응에서도 finite solid (SI=0)인 calomel의 낮은 형성을 볼 수 있는데, 이는 제강 슬래그 자체에서 미량 용출되는 Cl⁻과의 결합으로 형성된 것으로 판단된다. 따라서, 증류수와는 달리 고농도의 Cl⁻이 존재하는 해수에서 제강 슬래그로부터 용출되는 Hg은 calomel이 형성되므로 안정화에 중요한 역할을 하는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결론

제강 슬래그는 철강 생산시 부산물로 발생하는 대량 산업부산물(products)로 해양구조물로 적용할 수 있는 재이용 가능 부산물이다. 이런 제강 슬래그를 해양구조물로의 재활용에 앞서서 환경유해성 평가 방법으로 납, 구리, 카드뮴, 수은과 같은 중금속의 용출특성 평가에 대한 연구결과는 다음과 같이 나타났다.

1) 제강슬래그의 용출시험에서 해수와 증류수를 용매로 사용하였을 때 액고비(LS) 5, 10, 20, 50, 100에서 용출된 납, 구리, 카드뮴에 대한 용출능은 국내 고형폐기물의 용출 규제값 보다 매우 낮았다. 반면, Hg⁺²용출능은 액고비(LS)가 커질수록 해수와 증류수를 용매로 사용한 모두에서 점진적인 증가가 되었으며, 이때 증류수 반응에서의 Hg⁺² 용출보다 해수 반응에서의 Hg⁺² 용출능이 컸다.

2) 증류수를 용매로 사용한 pH 고정시험에서 Pb, Cu, Cd의 용출은 pH 7-8 구간과 pH 11-12 구간 사이에서 소량 용출되었으며, pH 8-11 사이에서의 용출은 거의 없었다. 그러나, 해수를 용매로 사용한 반응에서의 Pb, Cu, Cd 용출은 pH 11-12 구간에서 0.02 mg/L의 납 용출을 제외한 기타 중금속의 용출은 없었으며, pH 7-11 구간에서는 최대 0.16 mg/L의 용출이 되는 등 증류수를 이용한 경우의 Pb, Cu, Cd 용출과의 차이를 확인할 수 있었다.

3) 납, 구리, 카드뮴의 pH에 따른 용출특성 평가를 위해 화학평형 모델인 Visual Minteq를 이용한 결과로서, 해수반응에서의 Pb와 Cu는 pH가 낮아지면서 용존상태에서 침전상태로 전환되고, 카드뮴은 pH 7-12 전 구간에서 거의 용존성 상태를 유지하였다. 증류수의 반응에서 Pb은 pH 7, pH 9, pH 12에서 대체로 침전상태였으며, Cu와 Cd는 pH 7-12 전 구간에서 용존성 상태로 존재하였다. 용매로 증류수를 이용한 것과는 달리 해수를 이용하였을 때, pH 9 이하에서는 OH⁻와 결합된 수산화물의 비율이 감소되고, Cl⁻, CO₃⁻², SO₄⁻²의 증가로 납 화합물은 PbCl⁺, PbSO₄의 형성이 커졌다. 구리 화합물은 CuSO₄, CuCO₃의 형성이 커졌으며, 카드뮴 화합물은 CdCl⁺, CdSO₄의 형성이 커졌다. 한편, 수은의 경우는 해수 및 증류수를 용매로 사용한 경우 모두에서 calomel(Hg₂Cl₂)의 형성과 함께 침전(SI=0)되었기 때문

에 납, 구리, 카드뮴 보다 더 낮은 환경이동성을 갖는 것으로 사료되었다.

해수에 의한 제강 슬래그에서 용출되는 납, 구리, 카드뮴, 수은의 용출특성은 해수의 pH, 알칼리도, ORP, 음이온(Cl⁻, SO₄⁻², CO₃⁻² 등)과의 착화합물 형성으로 증류수와는 다른 용출경향을 나타내었다. 대체로, 제강 슬래그를 해양구조물로 재활용시 시간이 지날때(pH 감소 예상), 제강 슬래그에서 용출되는 납, 구리, 카드뮴은 낮은 농도이지만 용존상태의 화합물들로 존재하며, 특히, 수은은 해수 내의 고농도 Cl⁻과의 수착으로 calomel(Hg₂Cl₂)이 형성되어 침전하기 때문에 해양환경 상의 영향은 매우 낮을 것으로 판단된다. 따라서, 제강 슬래그를 호안(湖岸) 공사용 골재, 공유수면 매립지 뒷 채움재 이용과 같은 해양 구조물로 재활용이 가능할 것으로 판단할 수 있다.

참고문헌

1. 포항종합제철주식회사, “슬래그 자원화 기술 세미나” 6 (2001).
2. 임준택, 김영신, 김학진, 현규환, 이충일, 권병선, 박인진, “논토양 비재배에서 제강슬래그의 토양개량제로서의 시용 효과,” 한국토양 비료학회지, **32**(3), 295~303(1999).
3. 김태희, “철강공정의 부산물 활용기술 : 제강슬래그를 활용한 수질정화 기술,” 대한금속재료학회, **14**(3), 42~49(2001).
4. 반봉찬, 노경희, “고로 및 전로슬래그를 이용한 적조 및 청조방지제 제조방법, 특 1998-026522,” 대한민국 특허청(1998).
5. 이충일, “제강 슬래그를 이용한 적조 원인 생물 방제기술 개발(1),” 포항산업과학연구원(1999).
6. 현재혁, 정현영, 김민길, “용액 중의 인산염 제거를 위한 제철 폐기물의 역할,” 한국 폐기물 학회지, **14**, 640~645(1997).
7. 포항종합제철주식회사, “제강 슬래그 항만공사용 이용 안내서,” 3(2000).
8. (사)국제환경노동문화원 ILE환경연구소, “제철소 철강 슬래그 제품의 환경친화성 평가,”(1995).
9. DYE, J. F., “Correlation of the two principal methods of calculating the three kinds of alkalinity,” *Journal of America Water Works Association.*, **50**, 812(1985).
10. 이동훈, 이남훈, 김석완, 김재영, 윤석표, 이채영, 정연구, 황선진, 폐기물 처리시설 설계를 위한 폐기물 실험방법, 신평문화사, 서울, pp. 61~80(2002).
11. Netherlands Normalisation Institute(NNI) : Leaching characteristics of solid(earthy and stony) building and waste materials. Leaching test, Determination of availability for leaching of inorganic components for leaching, First

- version, NEN 7341, Delf, The Netherlands(1995).
12. 최동혁, "제강슬래그의 알카리 용출특성이 중금속 유출 억제에 미치는 영향," 서울시립대학교 일반 대학원 석사학위논문(1994).
 13. Allison, J. D., Brown, D. S., and Novo-Gradc, K. J., "MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment for environmental systems: Version 3.0 Users's manual," environmental research laboratory office research and development U.S. Environmental protection agency athens, georgia 30605, pp. 1~2(1991).
 14. Butler, J. N., Cogley, D. R., "ionic equilibrium : solubility and pH calculations," John Wiley & Sons, Inc., Newyork, pp. 264~265(1998).
 15. Stumm, W., Morgan, J. J., "aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters," John wiley & sons, Inc., Newyork, pp. 630~631(1996).
 16. Alenka, R. M., Stefica, C. S., and Lidija, C., "Aqueous Leachate from Electric Furnace Slag," CROATICA CHEMICA ACTA CCACAA, **73**(2), pp. 615~624(2000).
 17. Teak, O., Babai, V., Ereka, M., Galei, S., Heimer, V., Hrust, Z., Ivezi, D., Jurkovi, S. R., and Zelovi, V., "Interactions of mercury(II), lead(II), calcium(II), aluminium(III) or ferric(III) nitrate with single and double chain linear alkylbenzenesulfonates in aqueous and sea-water media," *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **90**(3), pp. 261~270(1994).
 18. Caijun, S. and Robert, L. D., "A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements," *Cement and Concrete Research*, **25**(6), pp. 1333~1346(1995).
 19. Schnoor, J., "Environmental Modeling - Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil," John Wiley & Sons, Inc., Newyork, pp. 431~437(1996).