

재자원화기술

EAF Slag의 해양복토제 활용을 위한 PO_4^- -P 제거특성에 관한 연구

김재원,[†] 서종범, 강민경, 김인득,[‡] 오광중*

부산대학교 사회환경시스템공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30

[†]동국제강(주) 환경안전팀
790-729 경북 포항시 남구 대송면 송동리 880

[‡]부산광역시 연제구청 환경위생과
611-703 부산광역시 연제구 연제로 2

(2010년 11월 3일 접수; 2010년 11월 23일 수정본 접수; 2010년 11월 24일 채택)

A Study on Phosphate Removal Characteristic of EAF Slag for Submarine Cover Material

Jae-Won Kim,[†] Jong-Beom Seo, Min-Gyeong Kang, In-Deuk Kim,[‡] and Kwang-Joong Oh*

Department of Environmental Engineering, Pusan National University
30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

[†]DONGKUK STEEL MILL CO., LTD, Environment & Safety Control Team
880 Songdong-ri, Daesong-myeon, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongbuk zip-code?, Korea

[‡]Busan Metropolitan City Yeonjegu Environment & Sanitation division
2 Yeonje-dong, Yeonje-gu, Busan 611-703, Korea

(Received for review November 3, 2010; Revision received November 23, 2010; Accepted November 24, 2010)

요 약

본 연구에서는 제강전기로 슬래그를 해양복토제로 활용하기 위한 인제거 특성실험을 실시하였다. 제강전기로 슬래그의 PO_4^- -P 제거 특성에 관한 시험 결과, 슬래그 내의 CaO는 Ca^{2+} 와 OH^- 로 이온화됨에 따라 PO_4^- -P와 반응하여 HAP를 형성함으로써 용액 중에 존재하는 PO_4^- -P를 효과적으로 제거하는 것으로 나타났다. 연속반응기를 통한 해수 내 PO_4^- -P의 지속적인 유입에 대한 제거특성을 확인한 결과, 칼럼 내 PO_4^- -P 농도는 반응 3일 이후 급격히 감소하여 10일 이후에는 0.5 ppm 이하로 나타났다. 실제 연안해역의 저질을 이용한 제강전기로 해양복토제 적용실험 결과, 반응 25일 후 PO_4^- -P 발생량을 93~98% 저감시키는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 제강전기로 슬래그를 해양복토제로 활용할 경우 PO_4^- -P 제거 및 억제효과가 있으며, 파쇄선별 등 별도의 추가공정 없이 적은 양으로도 사용 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 전기로 슬래그, 인 흡착, 인 제거, 복토제

Abstract : This study estimated the possibility of phosphate removal characteristics to utilize EAF(electric arc furnace) slag as submarine cover material. The major phosphate removal mechanism was a certain formation of HAP precipitation occurred by the ionization reaction between Ca^{2+} and OH^- , which were leached from the EAF Slag. Another phosphate removal mechanism was the adsorption of EAF slag surface.

As a result of PO_4^- -P removal characteristics using continuous column reactor, PO_4^- -P concentration decreased rapidly after 3 days and 10 days later, it show under 0.5 ppm. The result as applied in real sea

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kjoh@pusan.ac.kr

water, shows that the phosphate removal effects were 93~98% by the subaqueous sediment removal using the EAF slag. In conclusion, EAF slag is useful in PO_4^{3-} -P removal and control and it is possible to use without additional process like crush and selection.

Keywords : EAF slag, Phosphate adsorption, Phosphate removal, Submarine cover aterial

1. 서 론

제철슬래그는 철광석, 코크스, 석회석을 원료로 하여 고로에서 선철을 만들어 내는 소결 및 제선 공정에서 발생하는 고로슬래그와 전로에서 철강을 제조하는 제강공정에서 발생하는 전로슬래그, 그리고 고철을 주원료로 사용하는 전기로에서 발생하는 전기로 슬래그의 세 가지로 나눌 수 있다. 우리나라에서 철강슬래그는 「자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률」 제 25조 및 동법 시행령 제35조의 규정에 의한 “철강슬래그 및 석탄재 배출사업자의 재활용지침(환경부고시 제2004-49호, 산업자원부고시 제2004-32호)”에 따라 다양한 용도로 재활용되고 있다. 고로 피재 슬래그는 도로 및 철도 노반용 골재, 콘크리트용 골재 등으로 사용되고, 고로 수재 슬래그는 시멘트 혼합재, 고로시멘트 원료 등으로 사용되고 있다. 또한 철강슬래그 중 제강전로 슬래그는 도로용, 항만토목용 재료 기타 피재 슬래그와 유사한 용도로 사용되고 있다. 이처럼 고로 슬래그와 제강전로 슬래그를 이용한 재활용 및 자원화 연구가 활발히 진행되고 있는 반면 제강전기로 슬래그에 관한 연구는 모르타르 및 슬러지에 관련된 일부 연구 이외에는 부족한 것이 현실이다[1, 2].

제강전로 슬래그와 제강전기로 슬래그는 구성 물질 및 물리적 특성 등에서 유사성을 가지고 있으며 특히 전로 슬래그가 인산염, 황화수소, 중금속 등에 대한 우수한 흡착능을 이용하여 호수, 습지, 해양 등에서 폭넓게 사용되는 점에 참고한다면 제강전기로 슬래그의 해양복토제 사용 가능성을 확인할 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 해양 저질에서 발생하는 다양한 오염물질 중 연안해역의 퇴적물에서 발생하는 인을 제거하기 위해 제강전기로 슬래그의 활용 가능성을 확인하였다. 이를 위해 제강전기로 슬래그를 활용한 수중의 인 제거 효과를 확인하기 위해 회분식, 연속식 실험과 등온흡착실험을 실시하고, 실제 해양 저질을 이용하여 저질에서 발생하는 인의 저감효과를 검증하였으며 이러한 결과를 바탕으로 제강전기로 슬래그를 해양복토제로 사용하기 위한 가능성을 확인하였다.

2. 이론적 고찰

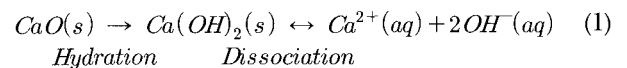
2.1. 알칼리계에서 Ca^{2+} 의 반응 메카니즘

전기로 슬래그 내에 존재하는 Ca^{2+} 은 CaO 형태로 존재하지만 용액과 접촉 시 식(1)과 같이 수화 반응에 의해 $Ca(OH)_2$ 가 되며, 해리에 의해 Ca^{2+} 와 OH^- 로 이온화됨에 따라 용액 중에 Ca^{2+} 를 공급함과 동시에 방출된 OH^- 만큼 용액의 pH를 증

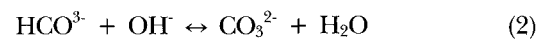
Table 1. Dissolution extents of alkali group in water

Compound	Solubility in water (g/L)
$Ca(OH)_2$	1.85
$CaCO_3$	0.014

가시킨다[1].



알칼리계에서 석회의 첨가는 pH의 상승과 칼슘이온 농도의 증가뿐만 아니라 자연적인 화합물들 사이에 화학적인 반응을 발생시킨다. 따라서 CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} 시스템의 평형상태는 pH에 크게 의존한다[2, 3]. pH가 8.3이상에서는 pH가 증가할수록 HCO_3^- 는 감소하고 CO_3^{2-} 는 증가하며, 알칼리성 수계에서 전반적으로 발생한다. 이와 같은 반응은 식(2), (3)에 나타내었다.

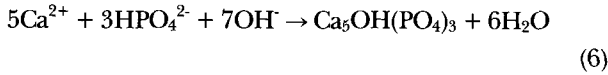
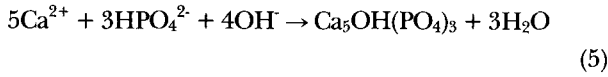


알칼리계에서는 식 (2), (3)에서 생성된 화합물들의 용해도에 의해서 수중에 용존하는 화합물질이 결정되며 이러한 화합물들의 용해도를 Table 1에 나타내었다. 이들 화합물은 해안 저질에서 용출되는 인을 억제시킬 수 있으며 이러한 반응은 $CaCO_3$ 에 의해 인이 착화물 형태로 제거되며, $Ca(OH)_2$ 이 저질 표면에 침강하여 피막을 형성하여 인의 용출을 감소시켜 주기 때문이다.

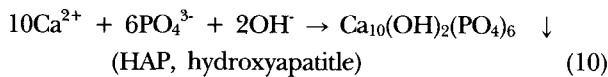
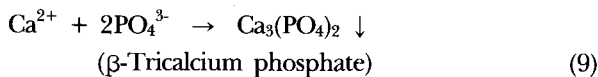
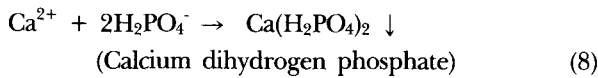
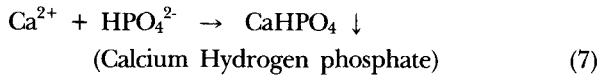
2.2. 석회에 의한 인(P)제거

인은 적조 발생과 같은 부영양화에 제한인자로 작용하기 때문에 인의 제거는 부영양화의 방지 측면에서 매우 중요한 요소이다. 인의 경우는 해역의 저층부에서 시간이 경과함에 따라 유기물 분해에 따른 산소 소모가 증가하여 혐기 상태로 진행됨에 따라 퇴적물의 산화·환원 값이 낮아지므로, 퇴적물 표면에 부착되어 안정한 구조를 취하던 다원자가 금속 이온들이 환원 상태에서 인과의 결합이 깨지면서 인이 용출된다고 볼

수 있다. 따라서 석회에 의한 인의 제거는 이러한 상황개선에 상당히 유효한 것으로 알려져 있다. 일반적으로 석회의 칼슘 이온과 수중에서 인산이온과의 반응에 의해 $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ 등이 생성, 침전하므로 인이 고정되어 제거되지만, pH가 9이상 이면 아래 식 (5), (6)과 같은 반응에 의하여 인의 고정은 급속히 진행된다[4, 6].



또한 용존성 인의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 표면에 흡착되어 제거되기도 한다. 제강 슬래그 복토에 의해 복토층 상부 저층수의 제강 슬래그로부터 유리된 칼슘이온은 아래의 식 (7)~(10)의 반응들을 통해 인산염의 제거가 이루어진다[4, 6].



3. 실험장치 및 방법

3.1. 시료의 제조

실험을 위한 시료는 포항소재 D전기로 업체의 슬래그 덩핑장에서 채취한 시료와 슬래그를 재활용하기 위해 Aging과정을 거친 후 파쇄 및 선별과정 전의 보관중인 슬래그를 각각 폐기물 관리법에 규정된 방법에 의하여 채취하였다. 채취된 전기로 슬래그는 분쇄한 후, 표준체를 사용하여 50~100 mesh (0.149~0.297 mm)범위의 입자로 분리하였으며 분리한 입자는 건조기(Drying Oven, HAN BAEK HB-501M)를 이용하여 378 K에서 24시간 건조시킨 후 진공 데시케이터 중에 보존하여 사용하였다. 시료용액으로 사용한 합성원수는 Potassium Phosphate dibasic (K_2HPO_4 , M.W.174.18, SHINYO PURE CHEMICALS CO., LTD., Japan)을 증류수에 용해하여 1,000 mg/L의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액을 조제한 후 냉암소에 보관하고, 실험 직전 목적 농도에 맞게 증류수 및 해수를 이용하여 희석하여 사용하였다.

3.2. 실험 장치 및 방법

회분식 반응기를 이용한 실험은 298 ± 0.5 K의 항온실에서 이루어졌으며, 전체 반응시간 동안 재료와 용액의 충분한 접촉을 위해 진탕기 (Shaking Incubator SH-802F, SEYOUNG SCIENTIFIC Co.)를 이용하여 200 rpm의 속도로 교반하였다.

연속식 실험 장치는 상부에 덮개가 있는 아크릴 칼럼($\phi 80 \times 400$ mm)을 수직으로 고정하여 컬럼 하부에 슬래그를 각각 500 g 씩 채웠으며 Figure 1에 나타내었다. 해수와 평균 10 mg/L의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 를 함유한 해수를 정량 펌프(Masterflex L/S, cole-parmer instrument company, U.S.A)를 사용하여 5 mL/min의 속도로 각 칼럼 하부에서 상향류로 연속 유입시켜 일정 시간 간격으로 유출수를 일정량 채취하여 pH 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 변화를 측정하였다.

실제 연안해역의 저질에서 발생하는 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 저감효과를 확인하기 위한 EAF 슬래그에 대한 복토제 활용화 실험은 부산 용원부근의 해안 저질을 채취하여 500ml 용기에 200 g을 넣고 해수 300 ml를 첨가시켰다. 슬래그의 입자와 복토량에 따른 저감 효과를 확인하기 위하여 입자(2, 4, 6 mm)와 복토량(0, 100, 150, 200 g)으로 조정하여 투입한 후 25°C 항온에서 시간의 흐름에 따라 일정량을 분취하여 원심분리를 통하여 상등액을 적당량 취하여 용출시험용 검액으로 사용하였다. 검액의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 함유량의 분석은 염화제일주석 환원법을 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. EAF 슬래그의 Ca^{2+} 용출 및 pH 변화

제강전기로 슬래그에 대해 오염물질인 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거를 위한 정석반응의 중요한 인자가 되는 pH의 변화와 Ca^{2+} 의 용출 특성을 조사하기 위하여 증류수와 해수 그리고 각각에 $\text{PO}_4\text{-P}$ 를 첨가한 각 용액에 제강전기로 슬래그를 투입하고 교반시키면서 접촉시간에 따른 용액의 pH 변화를 관찰한 후 결과를 Figure 2, 3에 나타내었다. 증류수와 접촉시 전기로 슬래그는 초기 5시간 이내에 pH가 급격히 증가하였으며 24시간이 경과한 후에는 거의 일정한 값을 유지하였다. 접촉 24시간 후에

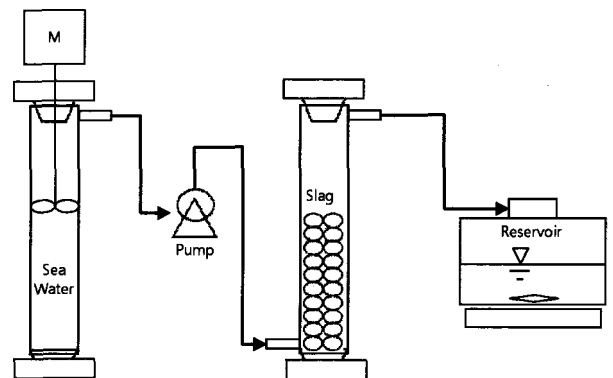


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

서 pH는 10.52로 이는 정석반응에서 요구되는 pH 8~9 이상 범위의 알칼리성 조건을 만족하였다. 이는 앞서 식 (1)에서 고찰한 바와 같이 슬래그가 증류수와 접촉하여 슬래그 표면의 성분들의 수화(hydration), 해리(dissociation) 그리고 가수분해(hydrolysis)에 의한 OH⁻의 방출에 기인하는 것으로 판단된다. 반면 제강전기로 슬래그를 PO₄⁻-P를 첨가한 용액과 접촉시킨 경우의 pH는 증류수와 접촉시킨 경우에 비해 다소 낮게 나타났다. 이는 제강전기로 슬래그로부터 용액 중으로 용출된 OH⁻가 식 (5), (6), (10)에서와 같이 HAP 생성에 소비된 결과로 판단된다.

해수와 해수에 PO₄⁻-P를 첨가시킨 용액에 제강전기로 슬래그를 투입하고 교반시키면서 접촉 시간에 따른 용액의 pH 변화를 확인한 결과를 Figure 3에 나타내었다. pH는 접촉 5시간까지 상승한 후 24시간 이후부터는 거의 일정한 값을 유지하였으며 증류수와 접촉시의 반응과 유사한 경향을 보였다.

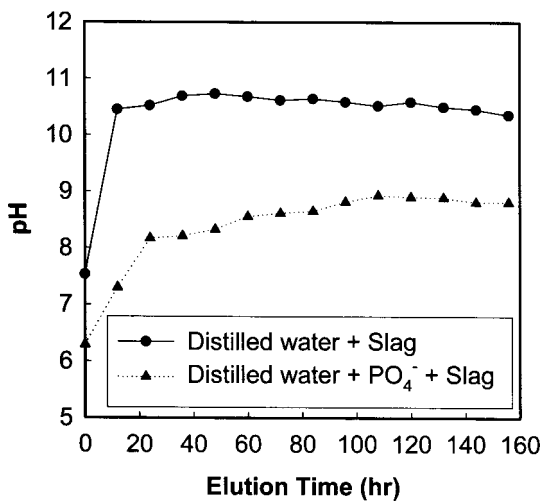


Figure 2. pH of distilled water with EAF slag according to the elution time.

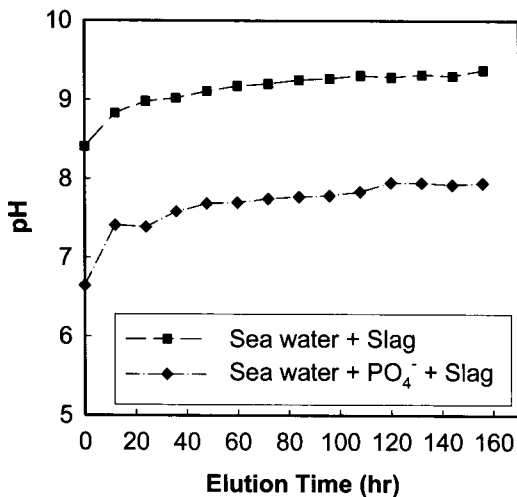


Figure 3. pH of sea water with EAF slag according to the elution time.

24시간 이후의 pH는 9.0으로 해수와와의 반응에서도 정석반응에서 요구되는 pH 8~9 범위의 알칼리성 조건을 만족하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 전기로 슬래그 내에 존재하는 Ca²⁺가 제강전기로 슬래그 내에서는 CaO 형태로 존재하나 용액과 접촉 시 식 (1)과 같이 수화 반응에 의해 Ca(OH)₂로 되면서, Ca(OH)₂의 용해도만큼 해리에 의해 Ca²⁺와 OH⁻로 이온화됨에 따라 용액 중에 Ca²⁺를 공급함과 동시에 방출된 OH⁻만큼 용액의 pH가 증가하는 것으로 판단된다. 일반적인 해수의 평균 pH가 8.2정도의 약알칼리성을 나타내는 것을 감안하더라도 제강전기로 슬래그의 투입에 의한 과도한 pH의 증가는 나타나지 않았으며, 정석반응에 의한 PO₄⁻-P 제거가 일어날 수 있는 pH 조건을 유지함으로써 해수 내 제강전기로 슬래그 투입이 오염물질(PO₄⁻-P) 제거에 효과적인 조건을 조성하는 것으로 판단된다.

4.2 EAF 슬래그에 의한 PO₄⁻-P 제거

증류수와 해수에 PO₄⁻-P를 투입한 용액과 제강전기로 슬래그를 투입한 후 접촉 시간에 따른 PO₄⁻-P의 잔류량을 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 반응 전 6 ppm PO₄⁻-P의 용액이 반응 5시간 이후부터 지속적으로 감소하여 반응시간 120시간 이후에는 증류수와 해수에서 각각 2.74 ppm과 3.68 ppm의 PO₄⁻-P가 검출되었다. 증류수와 해수 내에서 슬래그와 반응하여 제거된 PO₄⁻-P의 제거 효율로 표현하면 각각 50.0%와 40.0%로 나타났다. 이는 앞선 실험에서 확인한 제강전기로 슬래그에 의한 pH와 Ca²⁺의 변화가 용액 내에서 식 (5) 및 (6)등의 HAP 형성 반응에 의한 PO₄⁻-P 제거에 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 제강전기로 슬래그 내에 포함되어 있는 CaO와 식 (1)에 의해 생성된 Ca(OH)₂는 용해도가 높기 때문에 빠르게 Ca²⁺와 OH⁻를 용출시키므로 용액중의 PO₄⁻-P와의 반응에 의해 HAP가 생성되어 인제거가 이루어지며[6, 7], 이러한 pH의 변화와 PO₄⁻-P 감소는 Ca²⁺와 OH⁻가 HAP 형성

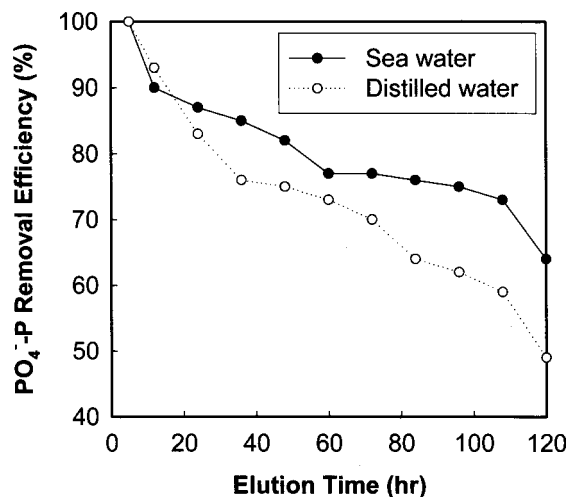


Figure 4. Concentration of PO₄⁻-P in the distilled water and sea water with EAF slag according to the elution time.

에 소비된 결과로 판단된다. 이러한 반응은 증류수와와의 반응에서 뿐만 아니라 해수 내에서도 동일하게 적용되는 것으로 나타났으며, 해수 내 함유되어 있는 간섭물질들에 의해 제거 효율에서 증류수와 비교하여 다소 차이는 있으나, 해수 내 제강전기로 슬래그의 투입이 PO₄-P 제거 효과에 효과적인 것으로 판단된다.

4.3. EAF 슬래그의 등온흡착실험

슬래그의 표면에서 일어나는 인 흡착과 관련된 가장 큰 요소는 pH이다. pH가 8이상일 때 슬래그 표면에서 흡착이 일어나고 pH 8미만에서 흡착된 인은 재용존되어 진다[5]. 앞선 실험에서 제강전기로 슬래그를 증류수와 해수에 반응시킨 결과 pH 8이상이 유지되는 결과를 바탕으로 제강전기로 슬래그 표면에서 흡착에 의한 인 제거능력을 확인하기 위하여 등온흡착실험을 수행하였으며 그 결과를 식 (11), (12)에 나타낸 Freundlich와 Langmuir의 등온흡착식에 적용하였다.

$$\ln N = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

$$\frac{C_e}{N} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \quad (12)$$

여기서 N은 흡착된 인의 농도(mg/kg), K, a, b는 흡착상수(mg/kg), C_e는 평형상태의 인 농도(mg/L), n은 상수(kg/L)를 나타낸다. Figure 5는 흡착실험의 결과를 나타낸 것이며, 이때 상수 1/n과 K는 각각 1.1, 29.3으로 나타났다.

상수 1/n은 log N와 log C사이의 기울기로서 흡착효율을 판단하는 척도로서 그 값이 클수록 흡착 조건에 따른 흡착량의 변화가 심하여, 흡착효율이 떨어지는 것으로 여겨지며, 그 값이 2.0보다 적은 경우에는 비교적 흡착효율이 양호한 것으로 알려져 있다. 또 상수 K는 log N와 log C 사이 직선의 절

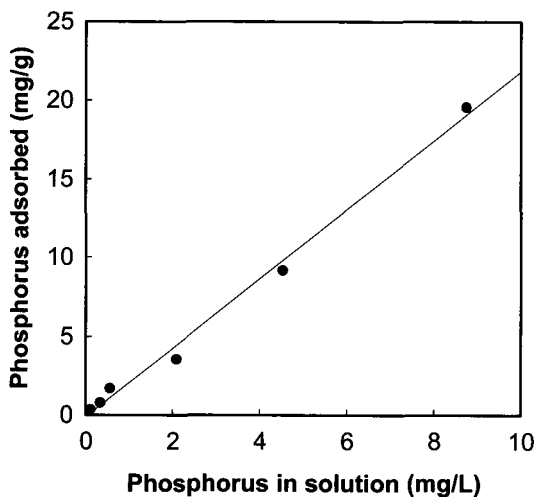


Figure 5. Relationship between the equilibrium Solution of phosphorus[mg/L] and absorbed phosphorus(mg/g) for EAF slag at 298 K.

편을 표시하는 것으로 흡착용량을 의미하며, 그 값이 클수록 흡착용량이 큰 것으로 여겨진다. 문헌을 통한 연구결과, 자갈(gravel)의 K가 5.29, 각섬석(Hornblende)의 K가 7.75로 나타난 결과와[7] 비교하여 제강전기로 슬래그의 K가 29.3이기 때문에 제강전기로 슬래그가 일반적인 자갈이나 각섬석에 비해 PO₄-P 제거를 위한 양호한 흡착제로 사용 가능한 것으로 판단된다.

4.4. 연속반응기에서의 PO₄-P 제거 특성

해수와 PO₄-P의 농도를 10 ppm으로 조정해 해수를 5 ml/sec의 유속으로 제강전기로 슬래그가 들어있는 칼럼 내에 각각 유입시켜 반응 후 유출되는 해수의 pH와 PO₄-P 농도를 측정해 결과를 Figure 7에 나타내었다. 각각의 칼럼에서는 초기 24시간까지 pH가 9.15, 8.9까지 급격히 증가하다 서서히 초기의 pH로 회복되는 동일한 경향을 확인하였으며, 반응 48

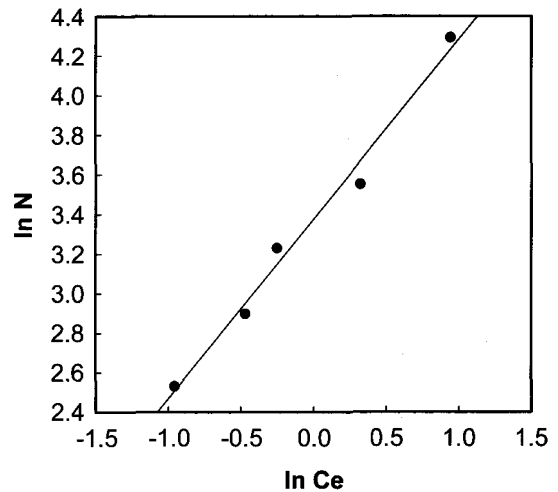


Figure 6. Relationship between ln N and ln C_e based on Freundlich equation for EAF slag at 298 K.

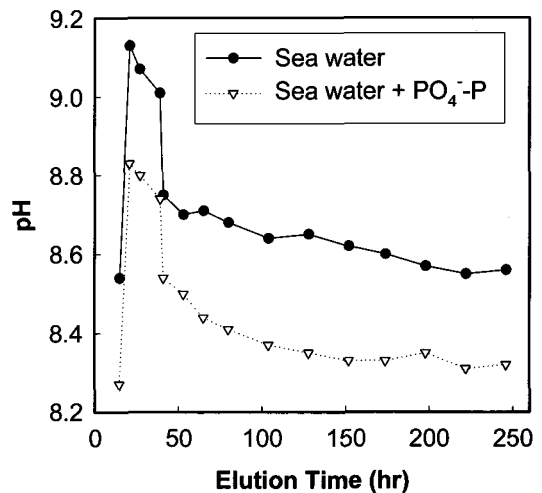


Figure 7. pH in the outlet solution according to the elution time.

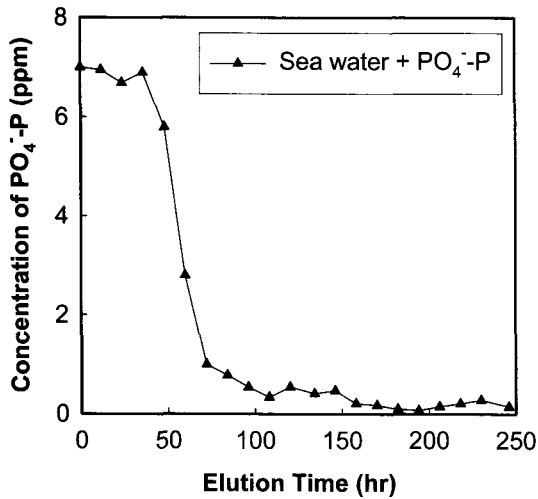


Figure 8. Concentration of PO₄³⁻-P in the outlet solution for EAF slag according to the elution time.

시간 후에서 pH는 8.3 ~ 8.6으로 나타났다. 이는 앞서 고찰한 바와 같이 Ca²⁺ 이온의 수화 및 해리에 의한 pH의 상승이 반응 초기에 활발히 일어나며 반응시간이 지속됨에 따라 제강전기로 슬래그 표면에 Ca²⁺의 소비와 침전물의 발생에 의한 제강전기로 슬래그와 용액과의 반응 표면적이 감소함에 따라 pH가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 해수인산염 용액의 경우 일반 해수반응에 비해 0.4 ~ 0.5 정도 낮게 나타났다. 이러한 결과는 앞서 실험한 회분식 실험 결과처럼 제강전기로 슬래그로부터 용액으로 용출된 OH가 식 (10)에서와 같이 HAP 생성에 소비되었기 때문으로 판단된다.

제강전기로 슬래그와 해수 인산염 용액을 반응시킨 칼럼의 유출수에서 용액 중에 남아있는 PO₄³⁻-P 잔류량을 측정된 결과를 Figure 8에 나타내었다. PO₄³⁻-P 잔류량은 반응 3 ~ 5일에서 급격히 감소하여 10일 이후에는 0.5 ppm 이하로 유지되었다. 이러한 결과는 초기에 제강전기로 슬래그의 표면에서

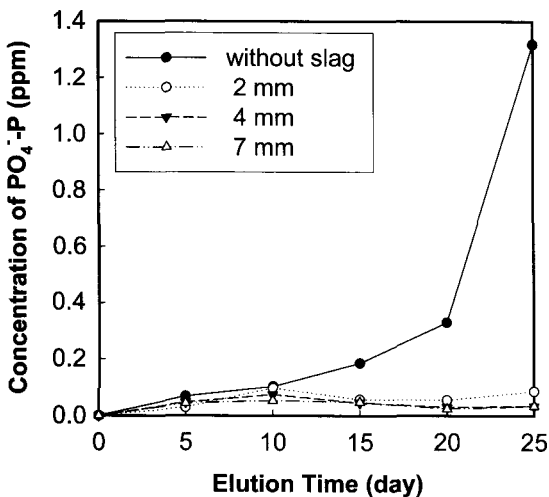


Figure 9. Concentration of PO₄³⁻-P in sea water for EAF slag sizes according to time.

활발히 용출된 Ca²⁺ 이온과 PO₄³⁻-P 이온이 반응하여 HAP를 형성하고, 이후에는 용출된 Ca²⁺이온에 의한 정석반응과 함께 발생된 HAP 침전물이 결정의 핵으로 작용하여 지속적으로 응집과 침전을 반복함으로써 일어나는 석출에 의한 것으로 판단된다. 실제로 반응 3일 이후부터 제강전기로 슬래그 표면 및 칼럼 내부에는 백색 침전물이 육안으로 관찰될 만큼 다량으로 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 연속반응기를 통한 제강전기로 슬래그의 PO₄³⁻-P의 제거 특성을 확인한 결과, 초기 OH⁻에 의한 HAP형성과 슬래그 표면의 흡착에 의해 제거된 PO₄³⁻-P가 시간이 지남에 따라 침전물 형태로 석출되어 응집과 침전을 반복함으로써 지속적으로 PO₄³⁻-P를 제거할 수 있는 것으로 판단된다.

4.5. EAF 슬래그 복토제 적용 실험

실제 연안해역의 저질을 이용하여 제강전기로 슬래그의 해양복토제 적용실험 결과를 Figure 9, 10에 나타내었다. 제강전기로 슬래그를 투입하지 않은 경우는 해수 내 PO₄³⁻-P가 15일 이후부터 급격히 증가하여 25일에는 1.3 ppm이상 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 제강전기로 슬래그를 투입한 경우에는 반응 25일 이후 0.03 ~ 0.08 ppm으로 저질에서 발생하는 PO₄³⁻-P가 대부분 제강전기로 슬래그에 의해 제거된 것을 확인할 수 있었다.

복토제로 활용한 제강전기로 슬래그의 입자와 복토량이 PO₄³⁻-P 제거 효과에 미치는 영향을 확인한 결과, 25일 경과 후 입자가 4 mm, 6 mm 이상일 경우 해수 내 PO₄³⁻-P가 0.03 ppm으로 2 mm에 비해 더 효과적인 것으로 나타났다. 슬래그 입자의 크기가 6 mm이상의 큰 입자일 경우 투입 시 발생할 수 있는 탁도의 증가를 최소한으로 줄일 수 있을 것으로 예상된다. 제강전기로 슬래그 복토량별 PO₄³⁻-P발생량은 150 g 이상일 경우가 0.02 ppm으로 가장 낮게 나타났으며 100 g (0.03 ppm), 50 g (0.08 ppm)순으로 발생량이 증가하였다. 복토두께는 투입하는 제강전기로 슬래그의 양을 결정하는 요소로서

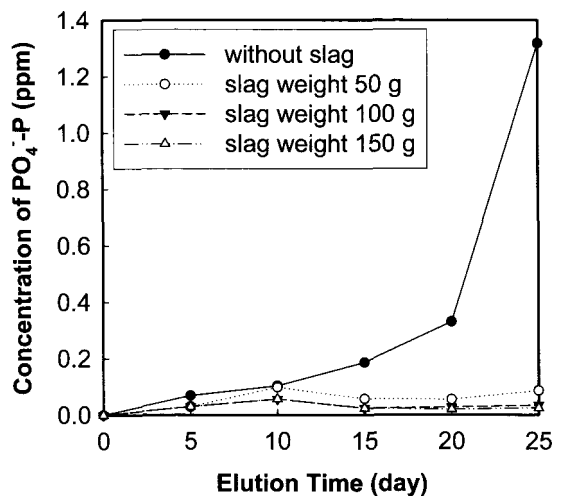


Figure 10. Concentration of PO₄³⁻-P in sea water for EAF slag weights according to time.

실험 결과 100 g의 복토 두께로도 97%이상의 저감 효과를 얻을 수 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 제강전기로 슬래그를 실 해역에 해양복토제로 적용할 경우, 적은 양으로도 $PO_4\text{-P}$ 발생을 효과적으로 저감할 수 있으며, 입자 크기를 선별하여 복토제 투입 시 해수의 탁도 증가 등의 악영향을 방지할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결 론

제강전기로 슬래그의 $PO_4\text{-P}$ 제거 특성에 관한 시험 결과, 슬래그 내의 CaO는 Ca^{2+} 와 OH^- 로 이온화됨에 따라 용액 중에 Ca^{2+} 를 공급함과 동시에 방출된 OH^- 만큼 용액의 pH를 증가시키는 것으로 판단된다. 또한 용출된 Ca^{2+} 는 $PO_4\text{-P}$ 와 반응하여 HAP를 형성함으로써 용액중에 존재하는 $PO_4\text{-P}$ 를 효과적으로 제거하는 것으로 나타났다. 또한 슬래그 표면의 흡착 반응에 의한 $PO_4\text{-P}$ 제거 특성을 확인하기 위해 Freundlich 등은 흡착식을 활용한 결과, 흡착효율과 흡착용량을 의미하는 상수 $1/n$ 과 K 가 각각 1.1과 29.3인 것으로 나타났으며 이는 제강전기로 슬래그의 $PO_4\text{-P}$ 제거 형태가 Ca^{2+} 의 용출에 의한 HAP 형성 이외에 슬래그 표면에 의한 흡착반응을 통해서도 이루어 졌다.

연속 반응기를 통한 해수 내 $PO_4\text{-P}$ 의 지속적인 유입에 대한 제거 특성을 확인한 결과, 칼럼 내 $PO_4\text{-P}$ 농도는 반응 3일 이후 급격히 감소하여 10일 이후에는 0.5 ppm 이하로 나타났다. 반응 3일 이후부터 발생한 백색 침전물에 의해 흡착표면과 Ca^{2+} 의 용출면적이 감소하였음에도 이러한 결과를 나타내는 것으로 보아 Ca^{2+} 이온에 의한 정석반응과 함께 발생된 HAP 침전물이 결정의 핵으로 작용하여 지속적으로 유입되는 $PO_4\text{-P}$ 와 응집과 침전을 반복함으로써 석출되어 제거되는 것으로 판단되며, 이러한 결과는 제강전기로 슬래그를 해양복토제로 사용할 경우 해양 저질에서 발생하는 $PO_4\text{-P}$ 의 지속적인 유입에도 효과적으로 활용할 수 있을 것으로 예상된다.

실제 연안해역의 저질을 이용한 제강전기로 해양복토제 적용 실험 결과, 입자의 크기와 복토량에 따른 효율을 확인한 결과 비교적 굵은 6 mm이상의 슬래그로 100 g이상의 두께로 복토하였을 경우 97%이상의 저감 효과를 얻을 수 있으며 따라서 제강전기로 슬래그를 해양복토제로 활용할 경우 $PO_4\text{-P}$

제거 및 억제 효과가 있으며, 파쇄 선별 등 별도의 추가공정 없이 적은 양으로 사용 가능할 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 환경부의 「폐기물에너지화 특성화대학원사업」으로 지원 되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yoon, J. G., and Shim, J. D., *Ferrous Metallurgy for Specialist*, Daewoong, 2004, pp. 33-46.
2. Kim, K. H., Lim, J. Y., Ryu, D. H., and Choi, S. W., "The Present Situation of Production and Its Utilization of Electronic Arc Furnace Oxidizing Slag in Korea and Other Countries," *J. Korea Conc. Inst.*, **19**(6), 51-57 (2007).
3. Dmitrova, S. V., "Metal Sorption on Blast-furnace Slag," *Wat. Res.*, **30**(1), 228-232 (1996).
4. Stumm, W., and Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry : An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, Wiley-Interscience, New York, 1981, p. 780.
5. Morel, F., *Principles of Aquatic Chemistry*, Wiley, 1983, p. 446.
6. Kim, H. S., and Park, G. S., "Beneficial Reuse of Steel-making Slag for Restoration of Coastal Ecosystem," *J. Korean Geo-Environ. Soc.*, **10**(4), 57-66 (2009).
7. Tang, X. Q., Huang, S. L., and Scholz, F., "Comparison of Phosphorus Removal between Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands with Different Substrates," *Water Environ. J.*, **23**, 180-188 (2009).
8. Nishimura, H. et al., "Efficiency of Nutrient Adsorption and Nitrification Using Ceramics Combined with Calcium-carrier," *J. Japan Soc. Water Environ.*, **21**(11), 727-732 (1998).
9. Johansson, L., and Gustafsson, J. P., "Phosphate Removal Using Blast Furnace Slags and Opoka-Mechanism," *Wat. Res.*, **34**(1), 259-265 (2000).