

제강슬래그를 이용한 해양오염퇴적물 내 혼합 중금속 안정화

신우석* · † 김영기

*한경대학교 해양과학기술연구소

† 한경대학교 화학공학과

Stabilization of mixed heavy metals in contaminated marine sediment using steel slag

Woo-Seok Shin* · † Young-Kee Kim*

* Institute of Marine Science and Technology Research, Hankyong National University, Anseong 456-749, Korea

† Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 456-749, Korea

요약 : 본 연구에서는 제강슬래그를 이용하여 수용액상에서 혼합 중금속의 흡착능을 평가하였다. 게다가, 제강슬래그를 안정화제로 활용하여 해양오염퇴적물 내 Ni, Zn, Cu, Pb 및 Cd에 대하여 중금속 안정화 실험을 수행하였다. 중금속 흡착 특성은 Freundlich 및 Langmuir 방정식을 이용하여 해석하였으며, 평형흡착 실험결과는 Langmuir 모델에 잘 부합되었고 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ 순으로 평형흡착량이 많았다. 안정화 방법은 오염퇴적물에 제강슬래그 첨가 후 150일간 습윤 양생 하였다. 연속추출 실험결과로부터, 미처리 오염퇴적물과 비교해서 Ni, Zn, Cu, Pb 및 Cd의 이온교환, 탄산염, 산화물 형태는 제강슬래그에 의해 각각 13%, 6.0%, 1.3%, 17% 및 50% 감소하였다.

핵심용어 : 제강슬래그, 중금속, 흡착, 안정화, 피복소재, 해양오염퇴적물

Abstract : In this study, the adsorption efficiency of mixed heavy metals in aqueous solution was investigated using steel slag. Moreover, heavy-metal stabilization treatment of contaminated marine sediment was achieved using steel slag as stabilizing agents. Heavy metal adsorption was characterized using Freundlich and Langmuir equations. The equilibrium adsorption data were fitted well to the Langmuir model in steel slag. The adsorption uptake of heavy metals were higher in the order of $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. The steel slag was applied for a wet-curing duration of 150 days. From the sequential extraction results, the exchangeable, carbonate, and oxides fractions of Ni, Zn, Cu, Pb, and Cd in sediment decreased by 13.0%, 6.0%, 1.3%, 17.0%, and 50.0%, respectively.

Key words : Steel Slag, Heavy metals, Adsorption, Stabilization, Capping Material, Marine Contaminated Sediment

1. 서론

최근 수십 년간 산업발달과 인간 활동에 의한 다양한 형태의 중금속들은 최종적으로 연안 수계 및 해저 퇴적물로 유입되어 양적·질적으로 오염을 가중시키고 있다. 특히, 이러한 중금속에 의한 오염 현상은 연안지역에 있어서 내수면 양식 및 수산물 생산 등에 심각한 우려를 주고 있을 뿐 아니라 생태계 및 인간에게도 잠재적인 위험을 줄 가능성이 부각되고 있다(EPA, 2005).

지금까지 국내 연안 해저 오염퇴적물의 처리 방법은 대부분 준설(Dredging) 및 해양투기(Ocean dumping)에 의한 방법을 고수해 왔다. 예를 들어, 경남 마산만(2,100천m³), 경북 축산항(23천m³), 강원 주문진항(231천m³), 속초 청초호(569천m³), 여수 선소(600천m³) 및 울산 방어진항(158천m³)에서 준설이 행해졌다(MLTMA, 2010). 하지만 런던의정서(2012년) 발효에 따른 해양 투기의 어려움에 의해 준설 및 해양 투기의 대안 방법을 모색하고 있는 실정이지만 그 진척은 매

우 미미한 정도이다. 미국, 일본 등 일부 선진국에서는 준설 뿐 아니라 자연정화(Monitored Natural Recovery) 및 현장피복 공법(In-Situ Capping)을 병행하고 있다(MLTMA, 2010). 이들 방법 중 국내 환경 실정에 맞는 방법으로는 현장피복 공법을 들 수 있다. 현장피복 공법은 환경 친화적인 기술이며, 준설에 비해 상대적으로 저비용으로 효과적인 오염물질의 봉쇄가 가능하다. 또한 2차적인 오염 영향이 적은 장점을 갖고 있다(EPA, 2005). 그러나 이러한 현장피복 공법에서도 몇 가지 단점이 부각되고 있다. 그 중 하나가 현장 피복소재이다. 지금까지 대부분의 피복소재는 모래가 주 피복소재로 알려져 있어 모래의 무분별한 남용에 의한 모래 채취 장소의 환경파괴와 같은 문제점이 지적되고 있어 새로운 피복소재에 대한 연구가 필요하다는 공감대가 높게 형성되고 있다. 따라서 현장 피복공법을 성공적으로 실현시키기 위해서는 피복시공기술의 발전과 더불어 피복소재의 중요성이 인식되고 있지만 경제성이 확보된 안전한 소재의 개발은 미흡하다.

최근에는 산업 및 농업 부산물인 적니, 왕겨, 굴 껍각 등에 의한 중금속 또는 유기물질을 흡착 제거하는 연구가 활발히

† Corresponding author : 연희원, kim@hknu.ac.kr 031)670-5206

* 연희원, swooseok@hknu.ac.kr 031)670-5621

Table 1 Physical and Chemical Properties of Steel Slag

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Surface areas (m ² /g)
Composition (%)	10.1	2.6	0.4	30.2	21.7	3.0	-	1.1	2.1	0.04	0.188

진행되고 있다(Ahmaruzzaman, 2011). 특히 제강 슬래그는 알칼리성 산업 부산물로 저비용 피복소재의 가능성을 갖고 있다. 제강 슬래그는 제강과정에서 용제로 투입되는 석회석의 영향으로 CaO 성분비가 높고, 자체 물리화학적 특성으로 인하여 이온교환, 표면흡착 및 pH 상승에 의한 중금속들의 다양한 수화물 침전 유도 등에 의해 중금속이 안정화/고정화되는 특징이 있다(Kim and Yim, 2012). 중금속 제거를 위한 제강슬래그에 대한 연구들을 보면, 대부분이 수용액상에서의 단일 용액에 대한 흡착 특성 평가(Liu et al., 2010; Duan and Su, 2014), 일정한 농도에서의 단순 흡착 평가(Hyun and Kim, 1997) 등 수용액상에서의 단일 중금속 흡착에 관한 연구가 주를 이루고 있다. 하지만 실제 해양오염퇴적물처럼 다양한 중금속으로 오염된 현장에서 현장피복소재로 이용하기 위해서는 혼합 중금속에 대한 흡착 특성과 더불어 오염퇴적물에서 피복소재가 어떠한 영향을 미치고 있는지에 대한 다양한 연구가 진행되어야 하지만 아직 연구가 미흡한 실정이다. 앞서 얘기했듯이 제강슬래그는 중금속의 흡착 소재로 비교적 활성성이 높게 평가되고 있어 혼합 중금속으로 오염된 해양퇴적물 피복소재로의 가능성이 높을 것으로 기대된다.

이에 본 연구에서는 현장피복소재로서의 산업부산물인 제강슬래그의 효능을 평가하기 위해 다음과 같이 2개의 실험을 고려하였다. 먼저, 혼합 중금속 수용액 상태에서 제강슬래그에 의한 혼합 중금속 흡착 특성을 평가하였고, 이러한 결과와 더불어 실제 오염퇴적물에 있어서 제강슬래그 첨가에 따른 오염퇴적물 내 중금속들의 존재형태별 변화 및 안정화 효율을 평가하였다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1 제강슬래그의 중금속 흡착 실험

제강슬래그는 (재)포항산업과학연구원을 통해 제공된 포항제철의 제강슬래그를 흡착제 및 안정화제로 사용하였다. 제강슬래그의 입경은 악조건의 자연환경(태풍, 해일 및 홍수)에서도 부유되지 않도록 18번(1 mm)과 10번(2 mm) 체로 체질하여 입경분포가 약 1.0 ~ 2.0 mm 크기로 체가름 후 사용하였다. 제강슬래그를 이용한 중금속 원소들의 흡착실험방법은 신과 김(2013)이 이용한 방법을 사용하였다. 제강슬래그를 이용한 중금속 원소들의 흡착특성을 조사하기 위하여 사용한 중금속 용액은 Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ 및 Ni²⁺ (1000mg/L; Accustandard Inc.) 의 혼합 표준원액을 실험농도에 맞게 증

류수로 희석하여 사용하였다. 농도에 따른 흡착 등은 (adsorption isotherms) 실험은 0.5 g의 흡착제와 혼합 중금속 용액 30 mL를 50 mL 튜브에 넣고 25°C, pH 6, 100 rpm의 조건으로 5, 10, 25, 50, 75, 100 mg/L의 혼합 중금속 용액 농도에서 24 h 교반 후 분석하였다. 또한, 해수에서 혼합 중금속 흡착 특성을 검토하기 위해 해수를 여지(Advantec No. 6, Japan)로 여과한 후, 제강슬래그에 의한 흡착실험을 수행하였다. pH를 조절하기 위해 1 M HNO₃와 1 M NaOH을 사용하였다.

2.2 제강슬래그에 의한 오염퇴적물 내 중금속 안정화 실험

본 연구에 사용된 해양오염퇴적물 시료는 N항에서 표층 약 10 ~ 30 cm 깊이의 퇴적물을 채취하여 밀폐용기로 실험실로 운반하였다. 퇴적물은 상온에서 풍건 후 체 (< 1mm)를 사용하여 이물질을 제거한 퇴적물만을 실험에 사용하였다. 안정화 처리 실험을 위한 오염퇴적물과 안정화제의 교반은 오염퇴적물 100g에 대하여 무게대비 5%인 제강슬래그를 혼합 첨가하였으며, 첨가 후에는 충분한 교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 실험 조건은 실온에서 햇빛이 차단된 암실에서 150일 동안 반응시키면서 일정 시간마다 퇴적물을 분취·풍건하여 분석에 사용하였다. 오염퇴적물 내에 존재하는 중금속들의 존재형태 차이를 분석하기 위해 Tessier(1979)가 제안한 연속추출법을 적용하였다. 1단계는 이온교환 형태(Exchangeable fraction), 2단계는 탄산염 형태(Carbonate fraction), 3단계는 철·망간 (수)산화물 형태(Oxide fraction), 4단계는 유기물 결합 형태(Organic fraction), 5단계는 잔류물 형태(Residual fraction)로 구분하였으며, 중금속의 총량은 1단계부터 5단계까지의 합한 중금속 양을 이용하였다. 모든 중금속 분석은 0.45 μm 여과지 (PTFE syringe filter, Whatman)로 거른 후 여과액을 ICP-MS (Agilent 7500 Series, USA)를 이용하여 분석하였다.

2.2 물리·화학적 특성 분석

퇴적물의 pH 측정은 시료를 풍건하여 10.0 g을 취한 후 증류수 50 ml를 가하여 간헐적으로 저어 주면서 1시간 경과 후 pH 측정기를 이용하여 측정하였다(Park and Jun, 2008). 입도 분석은 입도 분석기(Bluewave, Microtrac, USA)를 이용하여 분석하였다. 또한, 안정화제로 이용된 제강슬래그의 주요성분은 X-ray fluorescence spectrometry (XRF, XRF-1700, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)로 분석하였고, 표

면의 관능기의 해석은 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, VERTEX 70; Bruker, Germany)를 이용하였다. 또한, AUTOSORB iQ-Kr/MP surface area analyzer (Quantachrome, USA)을 이용하여 비표면적 분석을 실시하였다.

2.3 결과 데이터 분석

제강슬래그의 제거성능은 제거율(Removal ratio)로 나타내었다.

$$Removal\ ratio\ (\%) = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

C_o는 실험 전의 농도(mg/L), C는 실험 후의 농도(mg/L)를 나타내고 있다.

각각의 중금속 흡착량을 이용하여 Freundlich model과 Langmuir model 등온흡착식에 적용하여 각각의 인자를 계산하였다.

$$S = K_f C^{1/n} \quad (2)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (3)$$

S는 흡착제 무게당 흡착된 중금속 이온의 질량(mg/g), C는 잔류중금속 이온의 평형농도(mg/L), K_f는 분배계수(L/g), n은 Freundlich 상수, K_L은 결합 에너지와 관련된 Langmuir 흡착상수(L/mg), Q_m는 단위 질량의 흡착제 당 중금속의 최대 흡착량(mg/g)이다. 결과로부터 얻은 K_f 값은 흡착능력과 관련한 함수로서 값이 클수록 흡착제의 흡착능력이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 1/n 값은 입자와 오염물 질간의 흡착강도를 나타내면 일반적으로 그 값이 0.1~0.5의 범위에 존재할 때 피흡착제는 흡착이 용이하고, 2 이상이면 난흡착성 이라고 알려져 있다. 또한 흡착강도 (1/n)값이 1보다 적을 경우 일반적으로 Langmuir형의 흡착등온특성을 갖는 것으로 알려져 있다(Weber, 1989; Na, 2011). 또한 K_L은 결합세기를 나타내는데 K_L이 클수록 흡착친화도가 크다는 것을 의미한다(Choi, 2005).

3. 실험결과 및 고찰

3.1 제강슬래그의 물리·화학적 특성

제강슬래그의 구성성분은 SiO₂ 10.1%, CaO 30.2%, Al₂O₃ 2.6%, Fe₂O₃ 21.7%로 이들이 총 64.6%로 비교적 높게 나타났다(Table 1). 제강슬래그에서의 주요성분인 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO에 의해 중금속 흡착제로서의 활용 가능성을 가지고 있으므로(Weng and Huang, 1994), 제강슬래그가 적합한 중금속 흡착제로 판단된다. 하지만 제강슬래그의 비표면

적은 0.188 m²/g으로 측정되어 비표면적은 매우 적은 것을 알 수 있다. Fig. 1은 중금속 흡착 전·후 제강슬래그의 표면

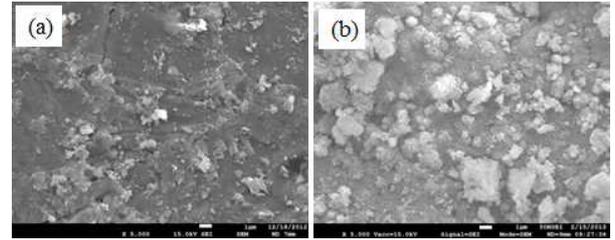


Fig. 1 SEM image of steel slag (a) before heavy metal adsorption and (b) after heavy metal adsorption. All magnifications are 5000×

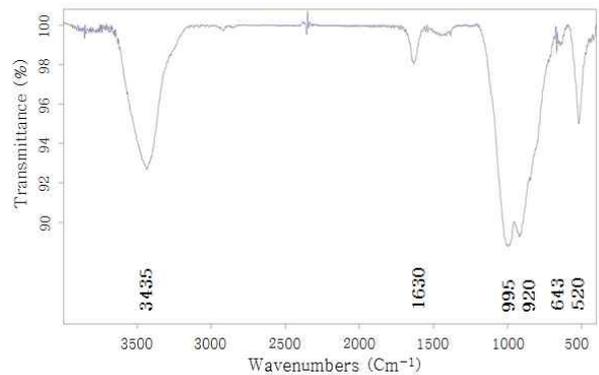


Fig. 2 FT-IR spectrum of steel slag before heavy metal adsorption

구조를 관찰한 결과를 나타내고 있다. 제강슬래그는 표면이 밋밋하고 좀 거친 특징을 나타내고 있으며 활성탄과 같은 다공성은 찾아보기가 힘들다. 이러한 특성 때문에 비표면적이 적은 것으로 나타났다고 판단된다. Fig. 2는 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 제강슬래그의 FT-IR 스펙트럼 변화를 분석한 결과다. 주요 피크 밴드는 3400 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 920~1000 cm⁻¹, 520 cm⁻¹범위에서 나타나고 있다. 먼저 3400 cm⁻¹와 1630 cm⁻¹는 주로 H-O 밴드를 나타내고 있어 이러한 피크의 대부분은 물에 의한 영향 때문이라고 사료된다(Wang et al., 2014). 그리고 가장 강한 피크를 보이고 있는 920~1000 cm⁻¹는 Si-O-Si와 O-Si-O 결합과 관련이 있다(Yang et al., 2014). 또한 520 cm⁻¹ 피크는 각각 비대칭의 O-Si-O 및 Ca-O의 결합과 관련이 있다(Yang et al., 2014). 이처럼 중금속 흡착에 있어서 Si 및 Ca의 높은 기여는 앞서 지적한 중금속 흡착제로서의 사용 가능성을 보여주고 있음을 알 수 있었다.

3.2 제강슬래그의 중금속 흡착 특성

혼합 중금속의 등온흡착실험은 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용하여 분석하였다. 그 값을 Fig. 3와 Table 2에 나타냈다. 제강슬래그의 경우 Langmuir 형의 흡착등온 특성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. Langmuir 모

델의 적용한 결과 최대흡착량(Qm)은 Pb²⁺ (8.299 mg/g), Cd²⁺ (7.803 mg/g), Cu²⁺ (5.927 mg/g), Zn²⁺ (3.099 mg/g), Ni²⁺ (0.791 mg/g) 로 Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ 순으로 Pb²⁺이 다른 중금속에 비해 비교적 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Xue(2009)가 발표한 연구결과와 유사한 경향을 나타내고 있다. 해수와 담수를 이용하여 제강슬래그

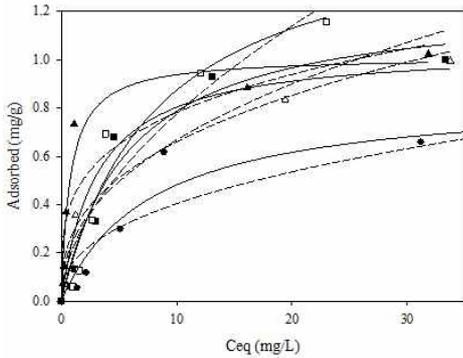


Fig. 3 Equilibrium adsorption data and model for mixed heavy metal ions. Symbols: (▲) Ni²⁺, (▼) Zn²⁺, (■) Cu²⁺, (◆) Pb²⁺, and (●) Cd²⁺. Lines: Freundlich model (dashed line) and Langmuir model (solid line)

Table 2 Parameters for Freundlich and Langmuir Model Obtained from Equilibrium Sorption Experiments

Heavy metals	Freundlich model			Langmuir model		
	K _F (L/g)	1/n	R ²	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
Ni ²⁺	0.423	0.266	0.856	0.791	1.012	0.952
Zn ²⁺	0.281	0.370	0.896	3.099	1.052	0.956
Cu ²⁺	0.247	0.432	0.867	5.927	1.253	0.953
Pb ²⁺	0.216	0.556	0.909	8.299	1.598	0.948
Cd ²⁺	0.158	0.407	0.854	7.803	0.857	0.932

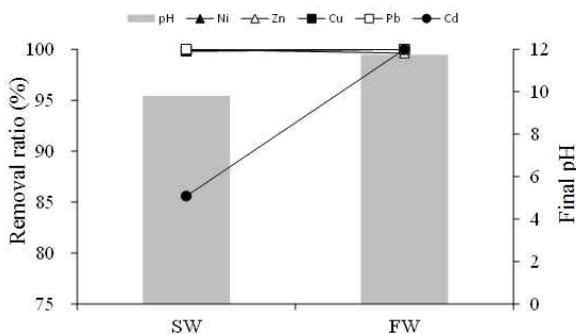


Fig. 4 Removal of heavy metal in sea water and fresh water by steel slag

의 중금속 제거 특성을 비교하였으며, 실험결과를 Fig. 4에 나타냈다. 제강슬래그는 Cd²⁺(해수)을 제외하고 담수와 해수에서 모든 중금속 제거율이 99% 이상을 나타내고 있다(Fig.

4). 이러한 결과는 제강슬래그에 의한 pH의 영향이 큰 것으로 사료된다(Kim and Yim, 2012).

3.3 제강슬래그에 의한 중금속 안정화 특성

(1) 미처리 퇴적물에 함유된 중금속의 존재형태별 농도와 비율

본 조사 지역의 해양오염퇴적물은 대부분 오랫동안 육상으로부터 유입되어 퇴적된 퇴적물로 사료되며, 지속적으로 오염원의 유입에 따라 퇴적물 내 중금속이 축적되었을 가능성이 크다고 판단된다. 특히, 연구조사 지역의 퇴적물은 모래질

Table 3 Fractional Compositions of Ni, Zn, Cu, Pb, and Cd of Contaminated Sediment (unit: mg/kg)

Metals	Fraction						NOAA Standards	
	I	II	III	IV	V	Total	ERL	ERM
Ni ²⁺	0.99	1.71	7.80	7.41	20.03	37.93	20.9	51.6
Zn ²⁺	1.00	28.51	64.86	17.23	92.14	203.7	150	410
Cu ²⁺	3.01	0.20	4.05	40.75	19.28	67.28	34	270
Pb ²⁺	5.18	5.74	14.32	3.59	13.55	42.38	46.7	218
Cd ²⁺	0.07	0.08	0.61	0.08	0.09	0.93	1.2	9.6

의 퇴적물보다 실트질의 퇴적물이 우세해 비교적 비표면적이 크기 때문에 퇴적물 내 중금속의 농도도 높아질 가능성이 크다고 판단된다(PARI, 2010).

해양오염퇴적물에서 Ni, Zn, Pb, Cu 및 Cd의 이온교환 형태부터 잔류물 형태까지의 중금속의 화학적 존재형태별 함량을 Table 3에 나타냈다. 이온교환, 탄산염 및 산화물 형태는 외부 환경변화(온도, pH, 산화·환원전위 등)에 의해 쉽게 주변 수 환경으로 용출이 가능하고 이렇게 용출된 중금속은 잠재적으로 그곳에 형성된 생태계에 영향을 줄 수 있다(Bacon, 2008; Batjargal, 2010). 먼저 중금속 오염기준과 오염퇴적물 내 중금속 총량을 비교해 보면, Pb (42.38 mg kg⁻¹)과 Cd (0.93 mg kg⁻¹)을 제외한 Ni (37.93 mg kg⁻¹), Zn (203.73 mg kg⁻¹), Cu (67.28 mg kg⁻¹)는 NOAA(1999)의 ERL기준보다 높지만 ERM 기준보다 낮은 특성을 보이고 있다 (Table 3). 한편 Zn, Pb, Cd은 외부 환경의 변화에 의해서 비교적 용출이 쉽게 일어날 수 있는 형태인 이온교환, 탄산염, 산화물 형태를 합한 존재비가 각각 46%, 60%, 82%를 차지하고 있다. 즉, pH 변화와 산화환원에 의해 쉽게 파괴되는 특징을 갖고 있어, 환경변화에 따라 이러한 부분의 중금속이 주변 수층으로 용출될 가능성이 높을 것으로 판단된다.

(2) 제강슬래그에 의한 오염퇴적물 내 중금속 존재형태 변화
오염퇴적물에 제강슬래그를 첨가한 후 오염퇴적물 내 pH 변화를 관찰한 결과를 Fig.5에 나타내었다. pH는 처음 8.3에

서 30일 후 8.8까지 상승한 후 시간의 경과에 따라 조금씩 낮아져 150일에는 8.6까지 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 제강슬래그를 첨가한 후 150일 동안 관찰한 결과와 미처리 오염퇴적물과의 비교를 통해 중금속 안정화에 대한 제강슬래그의 영향을 평가하였다(Fig. 6). 미처리 오염퇴적물에서 Ni, Zn, Cu, Pb 및 Cd의 이온교환형태, 탄산염 및 산화물 형태의 존재비는 각각 28%, 46%, 10.7%, 60% 및 82%를 나타내고 있다. 하지만 150일 후에는 Ni, Zn, Cu, Pb 및 Cd에서

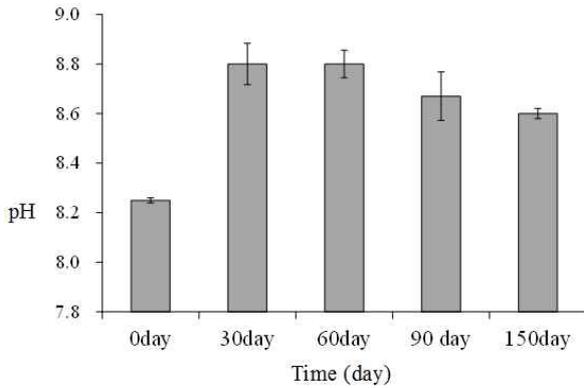


Fig. 5 pH changes in contaminated sediment during stabilization experiment

각각 15%, 40%, 8.0%, 43% 및 32%로 변화하였으며, 중금속 별로 다음과 같은 안정화 효과를 보였다(Ni: 13%, Zn: 6%, Cu: 1.3%, Pb: 17%, Cd: 50%). 이러한 결과는 기본적으로 오염퇴적물에 제강슬래그를 첨가함으로써 퇴적물 내 pH가 8.3 ~ 8.8 사이를 유지하고 있기 때문에 pH 상승에 따른 영향을 받고 있다고 판단된다. 즉, 본 실험에서 분석된 중금속들(Ni, Zn, Cu, Pb 및 Cd)은 오염퇴적물 내 pH 상승으로 인한 중금속 속의 활동도 감소 및 다양한 수화물에 의한 침전물의 형성 유도에 의한 것으로 사료된다. 예를 들어, 본 연구에서 비교적 높게 안정화를 보인 Pb^{2+} 이온은 pH 6~12에서는 $Pb(OH)^+$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $PbCO_3(s)$ 와 같은 다양한 수화물들로 혼재하고 있으며 특히 pH 9 이하에서 잠재적인 납 침전물로서 $PbCO_3(s)$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2(s)$, $Pb(OH)_2(s)$ 등을 고려할 수 있다고 보고하고 있다(Hatje et al., 2003; Misak et al., 1996). 또한 제강슬래그의 표면에 형성된 주요 밴드 등에 의한 중금속 물질의 표면흡착 등과 상관관계가 있는 것으로 사료되며, 이로 인한 효과적인 안정화가 일어난 것으로 판단된다(Chen and Fray, 2001). 이런 작용 외에도 안정화제의 비표면적, 안정화제에 남아 있는 유기 성분에 의한 중금속 고정화 작용 등의 복합적인 작용도 중금속의 안정화 효과에 기여한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 제강슬래그를 이용하여 수용액에서의 기본적인 중금속 흡착과 해양퇴적물 내 혼합 중금속(Ni, Zn, Cu,

Pb, Cd)을 대상으로 중금속 안정화 효율을 평가하였다. 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 혼합 중금속 용액에서 제강슬래그를 이용한 흡착 상관계수(R2)가 Freundlich 모델(0.854 ~ 0.909)보다 Langmuir 모델(0.932 ~ 0.956)이 높게 나타내고 있어 Langmuir 모델에 잘 부합하고 있음을 시사하고 있으며, 이때 흡착 특성은 Pb^{2+} (8.299 mg/g) > Cd^{2+} (7.803 mg/g) > Cu^{2+} (5.927 mg/g) >

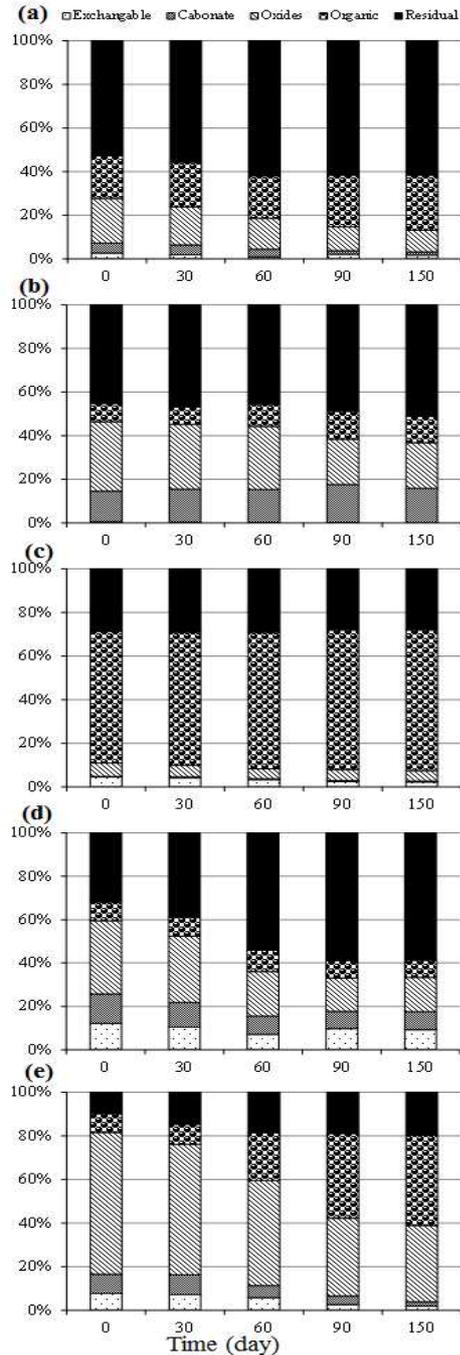


Fig. 6 Fractionation of heavy metals in the untreated and treated sediment. (a) Ni; (b) Zn; (c) Cu; (d) Pb; (e) Cd

Zn²⁺ (3.099 mg/g) > Ni²⁺ (0.791 mg/g) 순으로 Pb²⁺이 다른 중금속에 비해 비교적 높은 흡착 특성을 나타냈다.

2. 해양오염퇴적물 내 중금속 연속추출분석에서 대조군인 오염퇴적물은 Pb(42.38 mg kg⁻¹)과 Cd(0.93 mg kg⁻¹)을 제외한 Ni(37.93 mg kg⁻¹), Zn(203.73 mg kg⁻¹), Cu(67.28 mg kg⁻¹)는 기준치 보다 높은 값을 나타냈다. 특히, Cd, Pb과 Zn은 주변 환경의 변화에 의해 용출되기 쉬운 존재형태 비(이온교환 형태, 탄산염 형태 및 산화물 형태)가 각각 82%, 60%, 46%로 높은 특성을 보이고 있어 퇴적물내 환경 변화에 의해 이러한 부분의 중금속이 주변 수층으로 용출될 가능성이 높은 것으로 판단된다. 반면, Cu의 용출은 유기물 형태가 많아 유기물의 분해가 중요한 요인으로 사료된다.

3. 제강슬래그를 이용한 오염퇴적물 내 Ni, Zn, Cu, Pb, Cd의 중금속 안정화는 미처리 오염퇴적물과 비교해서 각각 13%, 6%, 1.3%, 17% 및 50%의 안정화 효과를 나타냈다. 비교적 Pb과 Cd이 높은 안정화 효율을 보이고 있는 것은 산화물 형태가 제강슬래그의 구성성분과 표면 밴드에 의한 표면 흡착인 물리적 특성과 더불어 제강슬래그에 의한 퇴적물내 pH 상승으로 인한 중금속의 활동도 감소 및 침전물의 형성 유도에 따른 안정화 되는 영향이 큰 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2013년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발: 피복 및 현장처리 기술).

References

- [1] Ahmaruzzaman, M.(2011), "Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metal", *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol.166, pp. 36-59.
- [2] Chen, G.Z. and Fray, D.J.(2001), "Cathodic refining in molten salts: Removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten copper", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 31, pp. 155-164.
- [3] Choi, I. W., Kim, S. U., Seo, D. C., Kang, B. H., Sohn, B. K., Rim, Y. S., Heo, J. S. and Cho, J. S.(2005), "Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria species, Ecklonia stolonifera, Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*". *Korean Journal of Environmental Agriculture*, Vol. 24, No. 4, pp. 370-378.
- [4] Duan, J. and Su, B.(2014), "Removal characteristics of Cd(II) from acidic aqueous solution by modified steel-making slag, *Chem. Eng. J.*, Vol. 245, pp. 160-167.
- [5] Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F. and Sztmczak, R.(2003), "Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading", *Environ. Inter.*, Vol. 29, pp. 619-629.
- [6] Hyun, J. H. and Kim, M. G.(1997), "Heavy metal removal from a synthetic wastewater by steel slag & steel sludge", *Journal of KSEE*, pp.82-84.
- [7] Kim, D. H. and Yim, S. B.(2012), "Removal characteristics of heavy metals in acid wastewater by ceramics using natural zeolite and converter slag", *Journal of KSEE*, Vol. 34, No. 4, pp. 239-246.
- [8] Liu, S. Y., Gao, J., Yang, Y. J., Yang, Y. C. and Ye, Z. X.(2010), "Adsorption intrinsic kinetics and isotherms of lead ions on steel slag", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 173, pp. 558-562.
- [9] Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, MLTMA(2010), *Guidance for Remediation·Restoration of marine contaminated sediment.*
- [10] Misak, N.Z., Ghoneimy, H.F. and Morcos, T.N.(1996), "Adsorption of Co²⁺ and Zn²⁺ ions on hydrous Fe(III), Sn(IV), and Fe(III)/Sn(IV) oxides", *J. Coll. Inter. Sci.*, Vol. 134, pp. 31-43.
- [11] Na, C. K., Han, M. Y. and Park, H. J.(2011), "Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(I)". *Journal of KSEE*, Vol. 33, No. 8, pp. 606-616.
- [12] National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA(1999), "Sediment quality guidelines developed for the national status and trends program", <http://ccma.nos.noaa.gov/publications/sqg.pdf>.
- [13] Park, G.O. and Jun, S.H.(2008), "Chemical forms and release potential of heavy metals from the lime treated sediments", *Korean J. Limnol.*, Vol. 41, pp. 166-173.
- [14] Port and Airport Research Institute, PARI(2010), *Management of hazardous chemicals in port and harbor sediment, Technical note of the Port and Airport Research Institute (No.1219).*
- [15] Shin, W. S. and Kim, Y. G.(2013), "Removal characteristics of mixed heavy metals from aqueous solution by recycled aggregate as construction waste". *Journal of KSMEE*, Vol.16, No. 2, pp. 115-120.
- [16] Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M.(1979),

"Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Anal. Chem.*, Vol. 51, 844-851.

- [17] USEPA(2005), Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites.
- [18] Wang, S., Peng, X., Tang, L., Lu, Z. and Lan, C.(2014), "Influence of inorganic admixtures on the 11 Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis", *Construction and Building Materials*, Vol. 60, pp.42-47.
- [19] Weber, J. and Miller, C. T.(1989), Organic chemical movement over and through soil, In: sawhney, B.L., Broen, K. (ed) *Reactions and movement of organic chemical*, Soil Sciences, American Madison, pp. 305-334.
- [20] Weng, C. H. and Huang, C. P.(1994), "Treatment of metal industrial waste water by fly ash and cement fixation". *J. Environ. Eng.*, Vol. 120, No. 6, pp. 1470-1487.
- [21] Xue, Y., Hou, H. and Zhu, S.(2009), "Competitive adsorption of copper(II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 162, pp. 391-401.
- [22] Yang, Z., Lin, Q., Lu, S., He, Y., Liao, G and Ke, Y.(2014), "Effect of CaO/SiO₂ ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 7297-7305.

원고접수일 : 2014년 5월 7일
심사완료일 : 2014년 6월 10일
원고채택일 : 2014년 6월 16일