

알칼리성 산업부산물의 혼합에 따른 연안 오염퇴적물의 성상 변화

박성식* · 우희은** · 이인철*** · 김도형**** · 박정환***** · 김진수***** · 김경희****

* , ** 부경대학교 해양공학과 대학원생, *** 부경대학교 해양공학과 교수, **** 부경대학교 수산생명의학과 교수, ***** 부경대학교 해양바이오신소재학과 교수, ***** 국회입법조사처 국토해양팀 입법조사관

Variation in the Properties of Contaminated Coastal Sediment with the Mixing of Alkaline Industrial By-product

Seongsik Park* · Hee-Eun Woo** · In-Cheol Lee*** · Do-Hyung Kim****
· Jeonghwan Park***** · Jinsoo Kim***** · Kyunghoi Kim****†

* , ** Graduate Student, Department of Ocean Engineering Pukyong National University Busan 608-737, Korea

*** Professor, Department of Ocean Engineering Pukyong National University Busan 608-737, Korea

**** Professor, Department of Aquatic Life Medicine Pukyong National University Busan 608-737, Korea

***** Professor, Department of Marine Bio-materials and Aquaculture Pukyong National University Busan 608-737, Korea

****† Legislative Researcher, Department of Land, Transport and Maritime Affairs Team National Assembly Research Service Seoul, Korea

요 약 : 알칼리성 산업부산물의 혼합에 따른 연안 오염퇴적물의 성상 변화를 평가하기 위해 해수 교환을 고려한 mesocosm 실험을 수행하였다. 실험시작 1개월 후 실험구의 인산인 농도는 대조구 대비 간극수와 직상수에서 각각 19.0, 0.4 mg/L 낮게 검출되었다. 이는 GCA에서 용출된 칼슘이온과 인산인의 흡착반응을 통한 간극수 내의 인 고정 및 직상수로의 용출 억제에 따른 결과로 판단된다. 실험구의 간극수 내 황화수소 농도는 5.0 mg/L로 112.5 mg/L인 대조구에 비해 매우 낮게 나타났으며, 실험구 직상수의 DO 농도는 대조구에 비해 3.47 mg/L 높게 나타났다. 이상의 결과로부터 알칼리성 산업부산물인 GCA는 연안 오염퇴적물의 개선에 효과적인 재료임을 확인하였다.

핵심용어 : 석탄회 조립물, 인산인, 황화수소, 연안 오염퇴적물, 개선

Abstract : A mesocosm experiment considering water exchange was conducted to evaluate the change in the properties of contaminated coastal sediment. The contaminated coastal sediment sample was prepared by mixing with granulated coal ash(GCA), which is an alkaline industrial by-product. During one month of observation time, the phosphate concentration of the GCA sample case was measured to be 19.0 and 0.4 mg/L lower than that of the control sample at the pore water and overlying water, respectively. The hydrogen sulfide concentration of the GCA sample case was 5.0 mg/L, which is significantly lower than that of the control sample(112.5 mg/L). Further addition of GCA in the sediment reduced the concentrations of phosphate and hydrogen sulfide, and could enhance the adsorption reaction, when compared to the sediment without GCA. The dissolved oxygen concentration in the overlying water of the GCA sample was measured to be 3.47 mg/L higher than the control sample. From the above results, we confirmed that GCA is an effective material for reducing pollutants in coastal sediment.

Key Words : Granulated coal ash, Phosphate, Hydrogen sulfide, Coastal contaminated sediment, Remediation

1. 서 론

우리나라에서는 1970년도 이후 가속화된 산업화로 인해 육상의 오·폐수가 유입 및 퇴적되면서 연안 퇴적물의 오염이 심화되고 있다. 만과 같은 반 폐쇄성 해역의 경우 낮은

해수 교환율에 의해 육지기원 또는 내부생산된 유기물이 외해로 빠져나가지 못하고 해저면에 축적된다. 축적된 유기물의 분해에 의해 생성된 영양염은 수층으로 용출되어 부영양화, 적조, 빈산소 수괴 등 다양한 문제를 야기한다(Billen et al., 1999; Li et al., 2016). 특히, 오염된 수계에서의 과도한 내부 부하량은 수질 개선을 어렵게 하는 요인으로 작용하고 있다(Jung and Cho, 2003). 또한, 혐기성 퇴적물에서는 황산화

* First Author : tjdtlr2565@hanmail.net, 051-629-6583

† Corresponding Author : hoikim@pknu.ac.kr, 051-629-6583

원균에 의한 황산화물의 환원 반응에 의해 황화수소가 발생할 수 있다. 황화수소는 독성이 강하며 용존산소를 소비하고 청조와 같은 2차 피해를 발생시킨다(Richard and Morse, 2005). 따라서 연안 환경 및 생태계의 관리를 위해서는 오염된 연안 퇴적물의 지속적인 개선이 필요하다.

화력발전의 부산물인 fly ash는 국내에서 매년 800만 톤 이상 발생하고 있으며, 그 중 68%만이 건축·토목공사의 혼합재, 성토재로서 재활용되며 나머지는 매립되고 있는 실정이다(Maeng et al., 2014). 알칼리성 산업부산물인 fly ash와 시멘트를 혼합하여 만든 석탄회조립물(GCA)은 연안 환경개선에 효과적인 재료로 알려져 있다(Asaoka et al., 2008). Asaoka et al.(2009)에 따르면, GCA를 퇴적물에 혼합하였을 때 간극수 내의 인산인과 황화수소 농도가 감소한 것으로 보고되었다. 또한, 인산인 용출 및 산소 소비 감소, pH의 중화 및 퇴적물의 투수성 증가(Kim et al., 2014; Yamamoto et al., 2013; Kim and Kim, 2018) 등 GCA의 저질 개선 효과는 계속해서 입증되어 왔다. 앞선 연구들의 경우 대부분 batch 실험으로 수층이 고정된 상태에서 수행되어 실제 해양을 재현하기에는 어려움이 있었다. 반 폐쇄성 해역의 경우 해수 교환은 해역 내의 오염물질 농도를 결정짓는 중요 요인 중 하나이다(Kim et al., 2016).

따라서 본 연구에서는 해수 교환을 고려한 Mesocosm 실험을 통해 GCA의 혼합에 따른 연안 퇴적물의 성장 변화를 조사하는데 그 목적을 둔다.

2. 재료 및 방법

2.1 Granulated Coal Ash(GCA)

GCA는 산업부산물인 fly ash와 시멘트를 혼합하여 만든 알칼리성 재료이다. GCA의 직경은 5~40 mm 범위이며, 비표면적은 21.1 m²/g인 다공성 재료로서 오염물질의 흡착 제거에 유리하다. 주성분은 SiO₂, CO₃²⁻, CaO, Al₂O₃, MnO 등으로 구성되어 있다(Kim et al., 2014).

2.2 시료 샘플링

본 연구에서 사용된 퇴적물은 후쿠야마 내항(34°28'50"N, 133°22'55"E)에서 그랩 채취기를 이용하여 채취하였다. 퇴적물 채취 후 퇴적물 내의 저서생물 및 이물질을 제거하고 용기에 밀봉하여 실험실로 운반하였다. 후쿠야마 내항은 2~4 m의 얕은 수심으로, 저층 퇴적물은 높은 유기물 함량의 실트질 점토로 이루어져 있다(Takahashi et al., 2010). 운하 상부에는 하수처리장이 있지만, 강우량이 많은 여름철에는 처리되지 못한 오·폐수가 항 내로 유입되고 있다. 유입된 오·폐수에 의해 항 내 저층은 환원성 환경을 이루고 있으며, 악취로

인한 민원이 매년 발생하고 있다(Nagamoto et al., 2015).

채취한 퇴적물 시료의 강열감량은 20%로 부영양화 정도 지수 최하위 기준농도인 15%를 상회한다(Ministry of Oceans and Fisheries, 2018). ORP(Oxidation Reduction Potential)는 -398 mV로 앞서 언급했듯이 강한 환원성 환경을 이루고 있으며, 인산인과 황화수소 농도는 각각 24.7, 135.0 mg/L로 오염도가 매우 높다는 것을 알 수 있다(Nagamoto et al., 2015).

실험에 유입수로 사용된 해수는 히로시마 인근 연안에서 채수하여 필터링 후 사용하였다. 직상수의 수온은 초기 24.6°C에서 계절 변화에 따라 10.6°C로 점차 감소하였다.

2.3 실험 방법

본 실험은 Takehara Marine Science Station(Hiroshima University) 내에 있는 실내 시험장에서 옥내배양조건 하에 2013년 10월부터 약 6개월 동안 수행되었다. 실험에는 3×10² m³ 플라스틱 용기를 사용하였으며, 대조구의 경우 퇴적물을 2×10² m³ 채우고 상부는 해수로 채웠다. 실험구는 1.6×10² m³의 퇴적물과 0.4×10² m³의 GCA를 혼합하여 채운 후 상부는 해수로 채웠다. 대조구와 실험구는 각각 3개씩 제작하여 진행하였다. 실험구와 대조구의 해수 교환율은 30%/day로 설정하였다(Fig. 1).

퇴적물의 성장 변화 및 수질 변화 모니터링은 총 4회(초기, 1, 3, 6 개월 후) 실시하였다. 직상수는 수면 하 2.5 cm 지점에서 채수하여 0.45 μm filter(hydrophilic PVDF filter)로 필터링하였으며, 퇴적물의 간극수는 퇴적물 상부 2.5 cm 지점에서 채취하여 원심분리기(3000 RPM, 20 min)로 퇴적물과 간극수를 분리한 후 분석하였다. pH 및 ORP의 측정에는 자동 측정장치(ORP; PS-112c, RMI; TOA Electronics)를 사용하였다. 인산인 농도는 자동측정기(SWATT, BLTEC)를 이용하여 측정하였으며, 황화수소 농도는 가스 크로마토그래피 분석법(가스크로: SIMADSU, GC14B, 검출관: FPD, 칼럼: B'B'-ODPN (3.2 mmID, 3.1 m))으로 측정하였다. 직상수의 용존산소(DO) 농도는 DO meter(Compact-DOW)를 이용하여 측정하였다. 모든 측정은 3회 반복 수행하였다.

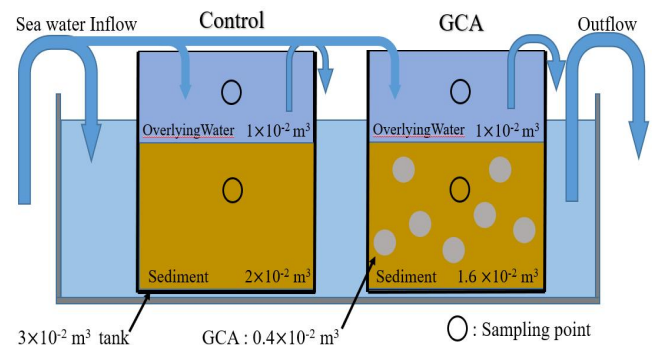


Fig. 1. Experimental schematic diagram.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 및 ORP 변화

직상수 및 간극수의 pH 변화는 Fig. 2와 같다. 초기 직상수의 pH는 8.00이었으며, 6개월 후 대조구와 실험구에서 각각 7.35, 7.64로 감소하였다. 이는 상대적으로 낮은 유입수의 pH에 기인한 것으로 판단된다.

간극수의 pH는 초기 7.42에서 6개월 후 대조구와 실험구에서 각각 7.59와 7.92로 증가하였다. 직상수 중의 DO가 퇴적층으로 공급될 경우 퇴적층의 pH가 증가하는 것으로 알려져 있다(Nagamoto et al., 2015). 11월 이후 대조구 간극수의 pH 증가는 직상수의 DO 농도 증가에 의한 결과로 판단된다. 실험구 간극수의 pH는 대조구에 비해 높게 나타났으며, 이는 GCA 중의 산화칼슘의 가수분해로 인한 수산화이온의 발생에 의한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 다른 연구에서도 유사하게 나타났으며, GCA는 산성화된 퇴적물을 중화시킬 수 있음을 확인하였다(Yamamoto et al., 2013; Kim et al., 2014).

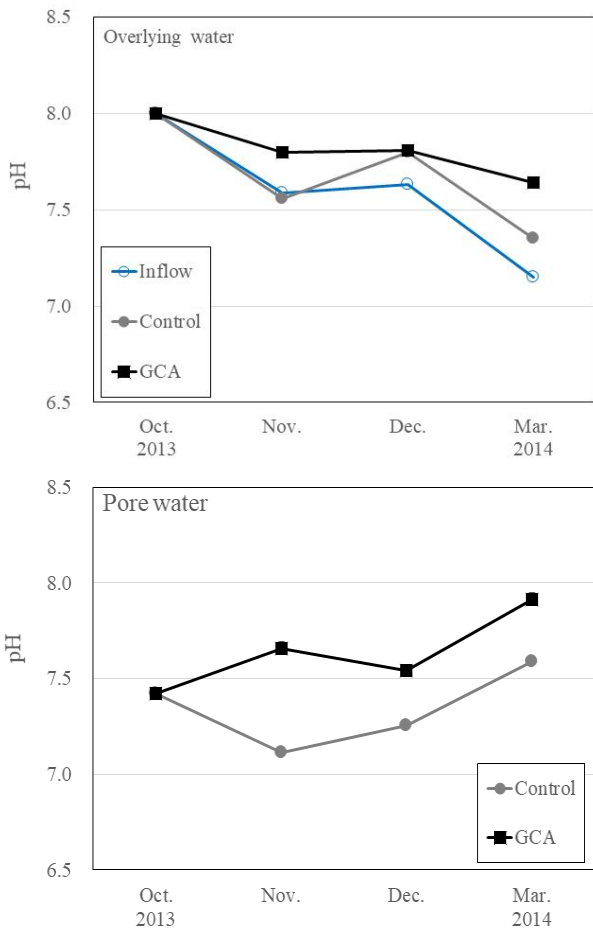


Fig. 2. Changes of pH in overlying water and pore water.

ORP는 pH 7에 대한 보정 후 도식화하였다(Fig. 3; Zhang and Pang, 1999). 간극수의 ORP는 대조구의 경우 모니터링 기간 동안 -368.5 ~ -409.7 mV의 범위로 큰 변화를 보이지 않았다. 반면, 실험구의 경우 초기 -373.2 mV에서 6개월 후 -261.0 mV으로 증가하였다. ORP 증가는 GCA 중의 산화물 용출에 의한 결과로 판단된다(Kim and Kim, 2018). GCA에서 용출되는 칼슘이온은 퇴적물의 투수성을 향상시키는 것으로 알려져 있다(Kim and Kim, 2019; Kim et al., 2019). 즉 GCA에 의해 높아진 투수성으로 인해 퇴적층으로의 산소공급량이 증가한 것 또한 간극수 내의 ORP 상승에 기여한 것으로 판단된다(Kim et al., 2014).

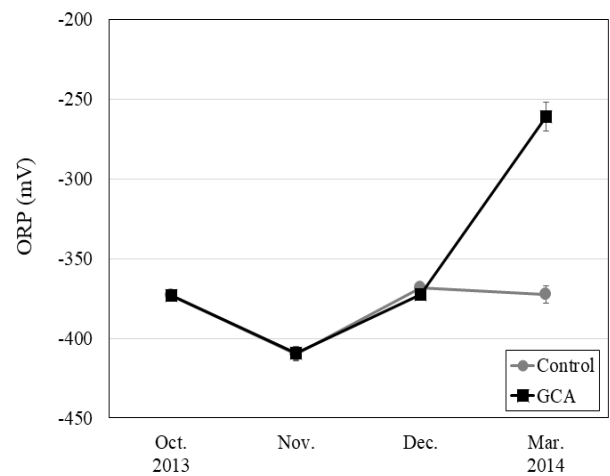


Fig. 3. Changes of ORP in pore water.

3.2 인산인 농도 변화

직상수 및 간극수의 인산인 농도 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 대조구의 직상수 인산인 농도는 초기 0.03 mg/L에서 1개월 후 0.55 mg/L로 증가하였다. 대조구의 초기 인산인 농도 증가는 퇴적층에서 수층으로의 인산인 용출에 의한 결과로 판단된다. 반면, 실험구의 직상수 인산인 농도는 1개월 후 0.14 mg/L로 대조구에 비해 0.41 mg/L 낮게 나타났다. 이는 GCA에서 용출된 칼슘이온과 직상수 내의 인산인과의 흡착 반응으로 인한 인 고정에 의한 결과로 판단된다(Kim et al., 2014). 시간이 지남에 따라 직상수 인산인 농도는 대조구와 실험구 모두 0.02~0.03 mg/L의 범위로 점차 감소하였다. 이는 지속적인 해수교환 및 간극수로부터의 용출 감소에 의한 결과로 판단된다.

대조구 간극수의 인산인 농도의 경우 초기 24.7 mg/L에서 1개월 후 27.0 mg/L로 증가하였다. 이는 상대적으로 높은 수온에 의한 유기물 분해 활동이 활발해진 결과로 사료된다

(Kätterer et al., 1998). 반면, 실험구의 경우 1개월 후 인산인의 농도가 8.0 mg/L로 급격히 감소하였으며 이는 간극수 내의 인산인과 GCA와의 흡착반응으로 인한 결과로 판단된다 (Kim et al., 2014). 11월 이후 간극수의 인산인 농도는 점차 감소하여 6개월 후 대조구와 실험구에서 각각 9.4와 3.5 mg/L로 나타났다. 이는 수온 저하로 인한 유기물 분해 속도 감소가 간극수 내의 인산인 농도 감소에 기여한 것으로 보인다 (Kätterer et al., 1998). 단, 6개월 후 실험구의 인산인 농도가 대조구에 비해 5.9 mg/L 낮게 나타난 것은 GCA에 의한 인산인 제거의 결과로 판단된다.

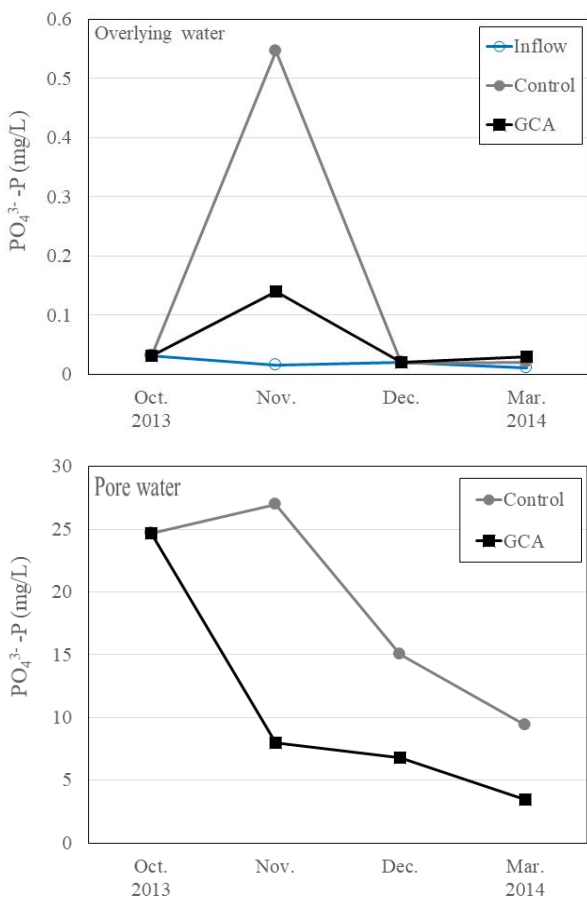


Fig. 4. Changes of phosphate (PO_4^{3-}) concentrations in overlying water and pore water.

3.3 황화수소(H_2S) 농도 변화

간극수 내의 황화수소 농도 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 대조구의 황화수소 농도는 초기 135.0 mg/L에서 1개월 후 112.5 mg/L로 감소하였다. 반면, 실험구의 황화수소 농도는 1개월 후 5.0 mg/L로 급격히 감소하였으며, 6개월 후에는 황화수소가 검출되지 않았다. 실험 초기 실험구 황화수소의 급

격한 감소는 3가지 요인에 의한 결과로 판단된다. 첫째, 수층 및 퇴적층의 산소를 소비하면서 황화수소의 농도가 감소하였으며, 그 결과 수층 및 퇴적층의 환원성이 증가하였다 (Fig. 3). 둘째, 황화수소는 GCA에서 용출되는 산화망간과 반응하여 S^0 의 형태로 침전된다(Asaoka et al., 2012). 셋째, Reis et al.(1992)과 Mogensen et al.(2005)에 따르면 황산화원균 활동의 최적 pH는 6.6~6.9로 그 외의 pH에서는 활동이 감소하는 경향을 보인다. 본 연구에서 실험구 간극수의 pH는 초기 7.4에서 GCA 혼합 후 계속 증가하는 경향을 보이는데(Fig. 2), 이는 황산화원균의 활동 감소를 의미하며 결과적으로 황화수소의 생성량 감소에 기여한 것으로 판단된다.

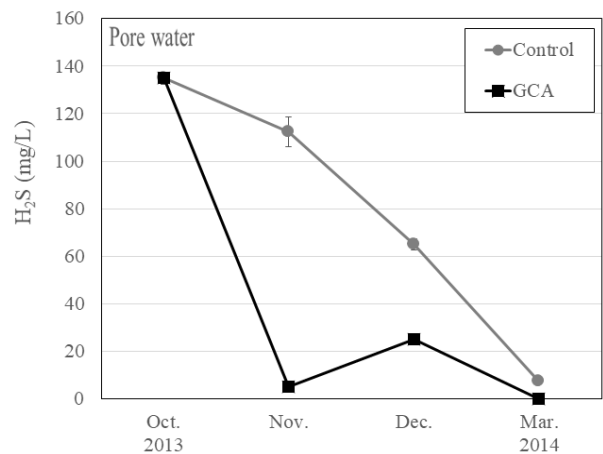


Fig. 5. Changes of hydrogen sulfide (H_2S) concentration in pore water.

3.4 직상수 DO 농도 변화

직상수의 DO 농도는 초기 8.13 mg/L였으나 1개월 후 대조구와 실험구에서 각각 2.44와 5.91 mg/L로 감소하였다(Fig. 6). 이는 실험기간 중 상대적으로 높은 수온에 따른 빠른 유기물 분해 속도 및 혐기성 퇴적물 내에 생성된 ODU의 용출에 의한 결과로 판단된다(Kätterer et al., 1998). 11월 실험구의 DO 농도가 대조구에 비해 3.47 mg/L 높은 이유는 GCA 혼합에 의한 간극수 내의 ODU 용출 억제에 의한 결과로 판단된다. 11월 이후 DO 농도는 점차 증가하여 6개월 후 대조구, 실험구 각각 10.19와 9.56 mg/L로 유의미한 차이를 보이지 않았다 ($p > 0.05$). 단, 11월 이후 DO 농도의 증가는 낮아진 수온으로 인한 산소 소비감소 및 상대적으로 높은 DO 농도의 유입수에 의한 결과로 판단된다.

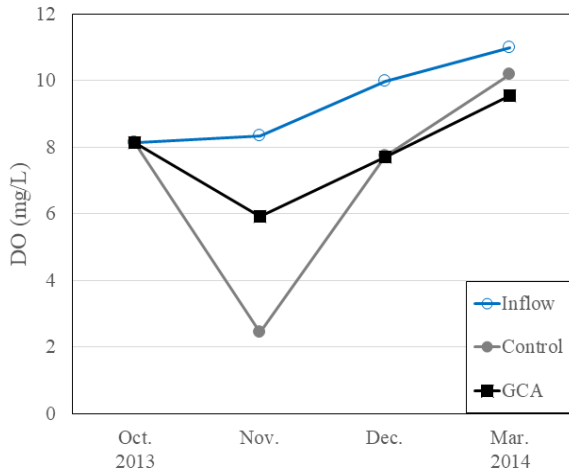


Fig. 6. Change of DO in overlying water.

4. 결론

본 연구에서는 해수 교환을 고려한 실험을 통해 알칼리성 산업부산물인 GCA의 혼합에 따른 연안 오염퇴적물의 성상 변화를 모니터링하였다.

대조구의 인산인 및 황화수소 농도는 시간에 지남에 따라 해수 교환에 의해 점차 감소하나 장기간의 시간이 필요한 것으로 조사되었다. 반면, GCA 혼합 시 간극수내의 인산인 및 황화수소 농도는 1개월 후 대조구 대비 각각 19.0 mg/L, 107.5 mg/L 낮게 나타났으며, 이는 GCA에 의한 결과로 판단된다. 또한, 인산인 및 황화수소 농도 저감에 기여하는 GCA의 영향은 6개월 이상 지속되는 것으로 조사되었다.

이상의 결과로부터 알칼리성 산업부산물인 GCA의 저질 개선능을 확인하였다. 본 연구의 재료인 GCA를 오염된 저질의 개선 재료로 사용할 경우 저질의 지속적인 개선은 물론 산업부산물의 자원화 또한 가능할 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 2019학년도 부경대학교 국립대학육성사업 지원비에 의하여 연구되었음.

References

[1] Asaoka, S., K. Yamamoto, and T. Yamamoto(2008), A preliminary study of coastal sediment amendment with granulated coal ash: nutrient elution test and experiment on *Skeletonema costatum* growth, *J. Jpn. Soc. Water Environ*,

Vol. 31, pp. 455-462.

[2] Asaoka, S., S. Hayakawa, K. H. Kim, K. Takeda, M. Katayama, and T. Yamamoto(2012), Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash, *Journal of Colloid and Interface science*, Vol. 377, pp. 284-290.

[3] Asaoka, S., T. Yamamoto, I. Toshioka, and H. Tanaka(2009), Remediation of coastal marine sediments using granulated coal ash, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, pp. 92-98.

[4] Billen, G., J. Garnier, C. Deligne, and C. Billen(1999), Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication, *Science of The Total Environment*, Vol. 243-244, pp. 43-52.

[5] Jung, H. Y. and K. J. Cho(2003), SOD and Inorganic Nutrient Fluxes from Sediment in the Downstream of the Nagdong River, *Korean J. Limnol*, Vol. 36, No. 3, pp. 322-335.

[6] Kätterer, T., M. Reichstein, O. André, and A. Lomander(1998), Temperature dependence of organic matter decomposition: a critical review using literature data analyzed with different models, *Biol Fertil Soils*, Vol. 27, pp. 258-262.

[7] Kim, K. H., I. C. Lee, S. H. Ryu, T. Saito, and T. Hibino(2014), Application of Granulated Coal Ash for Remediation of Coastal Sediment, *Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy*, Vol. 17, No. 1, pp. 1-7.

[8] Kim, K. M. and K. H. Kim(2018), A Study on Performance of Granulated Coal Ash on Remediation of Benthic Environment of Clayey Intertidal Zone, *The Graduate School, Pukyong National University*.

[9] Kim, K. M. and K. H. Kim(2019), Remediation of contaminated intertidal sediment by increasing permeability using active capping material, *Journal of Environmental Management*, Vol. 253, No. 109769, pp. 1-8.

[10] Kim, K. M., Y. C. Suh, I. C. Lee, C. G. Choi, and K. H. Kim(2019), Changes in Permeability and Benthic Environment of Coastal Sediment based on Calcium Salt Supplier, *Journal of Coastal Research*, Vol. 91, pp. 311-315.

[11] Kim, N. S., H. Kang, M. S. Kwon, H. S. Jang, and J. G. Kim(2016), Comparison of Seawater Exchange Rate of Small Scale Inner Bays within Jinhae Bay, *Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy*, Vol. 19, No. 1, pp. 74-85.

[12] Li, R., J. J. Wang, B. Zhou, M. K. Awasthi, A. Ali, Z. Zhang, A. H. Lahori, and A. Mahar(2016), Recovery of

phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute, *Bioresource Technology*, Vol. 215, pp. 209-214.

- [13] Maeng, J. H., T. Y. Kim, and D. H. Seo(2014), *Minimizing Environmental Impact in Accordance with the Thermal Power Plant Ash Management (I)*, Korea Environment Institute.
- [14] Ministry of Oceans and Fisheries(2018), *Regulations on the Investigation and Purification and Restoration of Marine Pollutants*, etc.
- [15] Mogensen, G. L., K. U. Kjeldsen, and K. Ingvorsen(2005), *Desulfovibrio aerotolerans sp. nov.*, an oxygen tolerant sulphate-reducing bacterium isolated from activated sludge, *Anaerobe*, Vol. 11, No. 6, pp. 339-349.
- [16] Nagamoto, K., T. Hibino, K. Hino, and N. Touch(2015), *Granulated coal ash - used method for remediation of organic matter enriched coastal sediments*, *Procedia Engineering*, Vol. 116, pp. 326-333.
- [17] Reis, M. A. M., J. S. Almeida, P. C. Lemos, and M. J. T. Carrondo(1992), *Effect of Hydrogen Sulfide on Growth of Sulfate Reducing Bacteria*, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 40, pp. 593-600.
- [18] Richard, D. and J. W. Morse(2005), *Acid volatile sulfide (AVS)*, *Marine Chemistry*, Vol. 97, pp. 141-197.
- [19] Takahashi, R., M. Yamana, and Y. Sato(2010), *Symp. Marine Environment*, School of Marine Science and Technology, Tokai University, Shizuoka, (2010), 19.
- [20] Yamamoto, T., K. Harada, K. H. Kim, S. Asaoka, and I. Yoshioka(2013), *Suppression of phosphate release from coastal sediments using granulated coal ash.*, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. 116, pp. 41-49.
- [21] Zhang, T. C. and H. Pang(1999), *Applications of Microelectrode Techniques To Measure pH and Oxidation-Reduction Potential in Rhizosphere Soil*, *Environ Sci Technol*, Vol. 33, pp. 1293-1299.

Received : 2019. 11. 26.

Revised : 2019. 12. 26.

Accepted : 2019. 12. 27.