

오염된 해양퇴적물에서 중금속 용출 차단을 위한 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그의 적용성 평가

강구* · 김영기** · † 박성직

* 한경대학교 미래융합기술대학원, ** 한경대학교 화학공학과, † 한경대학교 지역자원시스템공학과

Assesment of Zeolite, Montmorillonite, and Steel Slag for Interrupting Heavy Metals Release from Contaminated Marine Sediments for Capping Thickness of Reactive materials

Ku Kang · Young-kee Kim** · † Seong-jik Park*

** Graduate School of Future Convergence Technology, Hankyong National University*

*** Department of Chemical Engineering, Hankyong National University*

† Department of Bioresources & Rural systems Engineering, Hankyong National University

요 약 : 본 연구에서는 반응성 피복소재인 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그의 피복두께에 따른 오염된 해양퇴적물 내 중금속 용출 차단 효율을 평가하였다. 실험결과, As의 용출차단에는 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그 모두 효과적이지 못하였다. 제올라이트는 Cr 용출 차단에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났지만, 몬모릴로나이트 5 cm 피복은 Cr 용출 차단에 매우 효과적이었다. As 및 Cr과는 대조적으로 Cd, Ni, 그리고 Pb는 미피복 퇴적물에서조차 용출되지 않았다. Cu와 Zn은 피복 조건에 따른 영향이 가장 뚜렷한 중금속이었다. Cu의 용출은 몬모릴로나이트 피복 두께 1 cm 이상 그리고 제올라이트 피복 두께 3 cm 이상에서 효과적으로 차단되었다. 해양퇴적물에서 Zn의 용출은 모든 피복 물질에서 효과적이었다. 본 연구를 통해서 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그를 오염된 해양퇴적물에서 Cr, Cu, Zn의 용출 차단을 위한 효과적인 피복소재로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

핵심용어 : 원위치피복, 해양퇴적물, 중금속, 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그

Abstract : *This study aims to assess the effectiveness of zeolite, montmorillonite, and steel slag as capping materials to block the release of heavy metals from marine sediment depending on their depths. The results showed that all capping materials used this study were not effective in interrupting release of As. Zeolite had negative effect on the block of Cr release but it was significantly reduced to 5 cm by montmorillonite capping. In contrast to As and Cr, Cd, Ni, and Pb were not released even from uncapped sediments. Cu and Zn were the heavy metals those were most significantly influenced by the capping conditions. Cu release from marine sediments were effectively blocked by more than 1 cm depth of montmorillonite and more than 3 cm depth of zeolite. All capping materials were found to be effective in interrupting release of Zn from marine sediments. It was concluded that the zeolite, montmorillonite, and steel slag could be used as a potential capping material for interrupting the release of Cr, Cu, and Zn from the contaminated marine sediments.*

Key words : *In-situ capping, Marine sediment, Heavy metal, Zeolite, Montmorillonite, Steel slag*

1. 서론

내륙에서 발생한 다양한 오염물질은 해양환경으로 유입되

며, 산업화와 도시화에 따른 오염 발생량 증가로 해역의 오염이 가중되고 있다. 오염물질 중 중금속은 쉽게 분해되지 않으며, 퇴적되어 주변 환경변화에 따라서 용출과 퇴적이 반

† Corresponding author : 연희원, parkseongjik@hknu.ac.kr 031) 670-5131

* 연희원, re130@hknu.ac.kr 031) 670-4653

** 연희원, kim@hknu.ac.kr 031) 670-5206

복되는 특성을 보여준다(Jung et al., 2014). 생태환경에 영향을 미치는 중금속으로는 비소(arsenic: As), 카드뮴(cadmium: Cd), 구리(copper: Cu), 크롬(chromium: Cr), 니켈(nickel: Ni), 납(lead: Pb), 아연(zinc: Zn) 등 11개 항목을 선정 관리하고 있으며, 세계 여러 나라에서도 중금속에 대한 유입 방지 및 처리에 중점을 두고 있다(US EPA, 1999). 일반적으로 오염퇴적물의 정화공법으로는 감시하 자연정화(monitored natural recovery: MNR), 준설(dredging), 원위치피복(in-situ capping)법이 있다(Woo, 2011; Kim et al., 2012). 감시하 자연정화는 비용발생이 없어 경제적이고, 친환경적인 장점이 있다. 하지만 최종정화에 필요한 시간이 매우 길며, 고 농도에 부적합하고, 주변의 환경변화에도 매우 민감한 단점이 있어 매우 제한적인 공법이다. 준설은 고 농도의 오염물질을 단기간에 확실하게 처리할 수 있는 장점이 있어, 국내에서도 오염된 퇴적물을 처리하는 방안으로 보편적으로 적용되고 있는 공법이다. 그러나 준설된 오염퇴적물을 처리하는데 비용이 과다 소요되는 단점이 있다. 원위치피복 공법은 오염퇴적물 상부 피복에 의해 형성된 복도층이 오염퇴적물을 물리적인 고립 및 차단, 화학적 흡착 등의 방법으로 퇴적물 내 오염물질의 용출을 억제시키는 공법으로 준설공법에 비해 적용비용이 저렴하고, 고 농도의 오염물질의 2차 처리가 불필요한 장점을 가지고 있다(Lee, 2011; Park et al., 2011; Kim et al., 2012).

미국에서는 오염퇴적물의 수계 용출 차단을 위하여 모래, 자갈, 지오택스타일, 지오그리드 등의 비 반응성 피복소재가 적용된 사례가 있다(US EPA, 1994). 깨끗한 모래나 자갈 등을 피복재로 이용한 공법은 물리적인 격리에는 효과적이지만 피복재의 자중에 의한 압밀과 효율적인 오염물질 차단을 위해서는 피복 두께가 증가하는 단점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 반응성물질을 포함한 다층형 피복공법이 국내에서 지속적으로 연구되고 있으며, 다층형 피복공법은 피복층(capping layer)에 비교적 얇은 두께의 반응층을 추가하여 화학적으로 격리 효과를 높이는 공법이다(Lee, 2011). 특히 원위치피복 공법 적용시 소요비용을 경감시킬 수 있는 저가용 반응성 피복소재에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있는데, 산업부산물인 제강슬래그(Jo and Park, 2014), 적니(Kang et al., 2012; Shin et al., 2012), 굴폐각(Shin et al., 2012), 폐콘크리트(Shin and Kim, 2013) 등과 천연광물인 석회석(Kang et al., 2012), 몬모릴로나이트(Kang et al., 2014) 등을 이용하여 수용액 상에서의 오염물질 흡착 및 퇴적물 내에서의 중금속 안정화에 대한 연구가 수행되었다. 기존 연구에서는 피복소재가 중금속 흡착 및 안정화에 효과적인 것으로 알려져 있으나, 대부분의 실험이 회분 실험 형태로 흐름이 있는 조건에서 수행되지 않았다.

본 연구에서는 천연광물인 제올라이트(zeolite)와 몬모릴로나이트(montmorillonite), 산업부산물인 제강슬래그(steel slag)를 반응성 피복소재로서의 적용 가능성을 알아보기 위하여 피복두께에 따른 퇴적물 내 중금속 용출차단 효율을 평

가하였다. 본 연구에서는 해양환경을 모사하기 위하여 수조 내 인위적으로 파랑을 발생시켜서 실험을 수행하였다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1 시료채취 및 퇴적물 분석

본 연구에서 사용된 해양퇴적물은 경남 창원시 마산항포구 월포동에 위치한 마산항의 표층을 Grab sampler를 이용하여 수층 아래 10 cm 깊이의 퇴적물 약 40 kg을 채취하였다. 채취된 시료는 고르게 교반 후, 헹잡물을 제거하고 실험에 사용하였다. 채취된 퇴적물의 pH는 퇴적물과 증류수를 1:5 비율(w/v)로 혼합하고 1시간동안 교반 후 pH 측정기(Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)를 이용하여 측정하였고, 퇴적물의 입도분석은 풍건 후 2 mm체를 통과시킨 시료를 입도분석기(Microtrac, Bluewave S5396, USA)를 이용하여 분석하였다. 퇴적물의 함수율은 해양환경공정시험법에 준하여 건조 전 무게와 건조 후 무게 차이에 의해 측정하였다. 강열감량 또한 해양환경공정시험법에 준하여 550°C에서 2시간동안 열처리 후 측정하였다. 탄소와 총 질소는 원소분석기(Elemental analyzer 2400 series II, Perkin Elmer, USA)로 분석하였고, 퇴적물 내 중금속 존재 형태는 이온교환 형태(exchangeable fraction), 탄산염 형태(carbonate fraction), 산화물 형태(oxide fraction), 유기물 형태(organic fraction), 잔류물 형태(residual fraction)의 5단계로 구성된 Tessier et al.(1979)가 제시한 연속추출법을 적용하여 수행하였다. 중금속의 총량은 중금속 연속추출법의 1단계부터 5단계의 합을 이용하여 산정하였다. 추출된 용액은 0.45 μm 여과지로 여과한 후 ICP-OES(PerkinElmer, Optima 8300, USA)로 측정하였다.

2.2 피복소재 및 수조실험

실험에 사용된 제올라이트는 경북 포항에 위치한 렉셈에서 구입하였고, 제강슬래그는 (주) 에코마이스터에서 공급받았다. 제올라이트와 제강슬래그는 입도크기 1.18~2.36 mm 크기로 체거름 후 증류수로 세척 후 풍건하여 실험에 사용하였다. 몬모릴로나이트는 미국 Sigma-Aldrich사의 K10 제품(Product No. 69866, particle size: 5~10 μm)을 별도의 세척 및 입도 구분 없이 사용하였다. 피복소재의 화학적 특성을 파악하기 위하여 XRF(X-ray fluorescence spectroscopy S8 Tiger 4K, Bruker, Germany) 분석을 실시하였다. 제올라이트의 겉보기 밀도(bulk density)는 0.96 g/cm^3 이고, 제강슬래그는 2.02 g/cm^3 , 몬모릴로나이트는 0.52 g/cm^3 이다. 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그의 피복두께에 따른 중금속 용출차단 정도를 평가하기 위하여 Fig. 1a와 같이 길이 35 cm, 폭 15 cm, 높이 25 cm 크기의 아크릴 수조를 사용하였다. 제작한 아크릴 수조에 퇴적물을 5 cm 두께로 채우고,

퇴적물 위에 피복소재를 각각 0, 1, 3, 5 cm 두께로 피복하였으며, 퇴적물과 피복소재의 총 두께를 10 cm로 하여 수층의 깊이를 일정하게 유지하기 위해 퇴적물 밑면을 모래로 충전하였다(Fig. 1b).

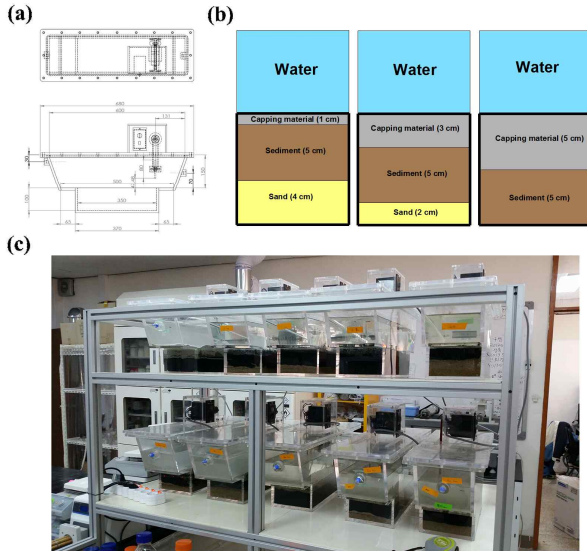


Fig. 1 Experimental setup: (a) Drawing of a flat flow tank, (b) schematic diagram of experimental conditions regarding disposition and depth of capping material, sediment and sand, (c) digital image of a bench-scale flat flow experimental system

이후 퇴적물 및 피복층이 교란되지 않도록 정량펌프(Masterflex L/S model No. 7528-10, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 해수 8 L를 수조에 채웠다. 실험을 위한 조건으로 수체의 흐름을 유도하기 위하여 수조의 상부에 임펠러를 설치하였고, 60 rpm의 속도로 운전하였다(Fig. 1c). 9개의 피복소재를 충전한 수조와 피복소재를 충전하지 않은 1개의 수조에 대하여 1주 1회 시료 채취 및 분석을 수행하였다. 시료채취는 50 ml 주사기를 이용하여 해수시료 20 ml를 채취한 후 pH/EC meter (Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)를 사용하여 pH와 EC를 측정하였고, 채취한 해수의 양은 즉시 보충하였다. 채취된 시료는 0.45 µm 실린지 필터(Whatman 0.45 µm pp filter, USA)로 여과하여 해수 중 존재하는 중금속의 농도를 ICP-OES(Perkin-Elmer, Optima 8300, USA)로 측정하였다.

2.3 중금속 용출속도 산정

중금속 용출속도의 산정은 다음 식 (1)을 이용하였다.

$$\text{Release rate (mg/m}^2\cdot\text{d)} = \frac{(C_F - C_I) \times V}{t \times A} \quad (1)$$

여기서 C_F 는 final metal concentration(mg/L)이고, C_I 는 initial metal concentration(mg/L), V 는 water volume(L), t 는 time(day), A 는 the cross section area of chamber(m²)이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 퇴적물 및 피복소재의 특성 분석

본 연구에서 사용된 마산항 퇴적물의 특성은 Table 1과 같다. 퇴적물의 pH는 7.3이고, silt-clay 함량은 78%, 함수율은 59%로 분석되었다. 감열함량은 10.5%, 유기탄소는 1.5%, 총질소는 0.03 mg/kg을 나타내었다. 선행연구와 비교하였을 때 감열함량과 유기탄소는 큰 차이를 나타내지 않았지만 총질소는 낮은 값을 나타내고 있다(Hwang et al., 2006). 마산항 퇴적물의 중금속 분석결과 Zn(244.6 mg/kg) > Cu(37.3 mg/kg) > Pb(33.2 mg/kg) > As(22 mg/kg) > Cr(17.3 mg/kg) > Ni(14.2 mg/kg) > Cd(0.91 mg/kg)순으로 높은 농도를 나타내었다. 특히 Zn의 경우 부정적인 생태영향이 발현될 개연성이 매우 높은 농도인 관리기준(probable effects level)을 초과하는 것으로 나타났고, Cu, Cd, As는 비교적 부정적인 생태 영향이 적을 것으로 예측되는 농도인 주의기준(threshold effects level)을 초과한 것으로 나타났다(Ministry of Oceans and Fisheries, 2013). Ni, Cr, Pb는 관리기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다. 마산 퇴적물의 중금속 존재형태 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 중금속의 존재형태 5가지 중 이온교환형태(exchangeable fraction)와 탄산염형태(carbonate fraction), 산화물형태(oxide fraction)는 결합력이 비교적 약한 상태로 외부 환경 변화 즉, 온도, pH, 산화환원전위, 유기물의 생물학적인 작용 등에 의해 쉽게 용출이 가능하고 생태계에 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다(Bacon and Davidson, 2008; Batjargal et al., 2010). 마산항 퇴적물의 이온교환, 탄산염,

Table 1 Physical and chemical characteristics of sediments sampled from Masan port

pH	Silt-Clay (%)	Water content (%)	IL (%)	OC (%)	TN (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)
7.3	78	59	10.5	1.5	0.03	14.2	244.6	37.3	33.2	0.91	22.0	17.3
Threshold effects level (mg/kg)						47.2	68.4	20.6	44.0	0.75	14.5	116.0
Probable effects level (mg/kg)						80.5	157.0	64.4	119.0	2.72	75.5	181.0

Table 2 Fraction of trace metals in the sediment sampled from Masan port

Fraction	Ni		Zn		Cu		Pb		Cd		As		Cr	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Exchangeable	0.04	0.3	4.66	1.9	0.27	0.7	0.36	1.1	0.05	5.5	0.04	0.2	4.38	25.3
Carbonate	0.04	0.3	0.64	0.3	0.04	0.1	0.45	1.3	0.04	4.4	0.40	1.8	0.04	0.2
Oxide	4.52	31.8	190.50	77.9	9.47	25.5	17.24	52.0	0.67	73.6	4.49	20.4	9.01	52.1
Organic	4.81	33.8	24.54	10.0	13.94	37.4	7.53	22.7	0.09	9.9	5.85	26.5	1.94	11.2
Residual	4.81	33.8	24.26	9.9	13.54	36.3	7.59	22.9	0.06	6.6	11.25	51.1	1.94	11.2
Total	14.22	100	244.56	100	37.26	100	33.17	100	0.91	100	22.03	100	17.31	100

산화물 형태의 중금속 농도는 Ni(4.60 mg/kg), Zn(195.80 mg/kg), Cu(9.78 mg/kg), Pb(18.05 mg/kg), Cd(0.76 mg/kg), As(4.93 mg/kg), Cr(13.43 mg/kg)으로 나타나고 있어 외부 환경변화에 의하여 중금속의 용출이 가속될 우려가 있다.

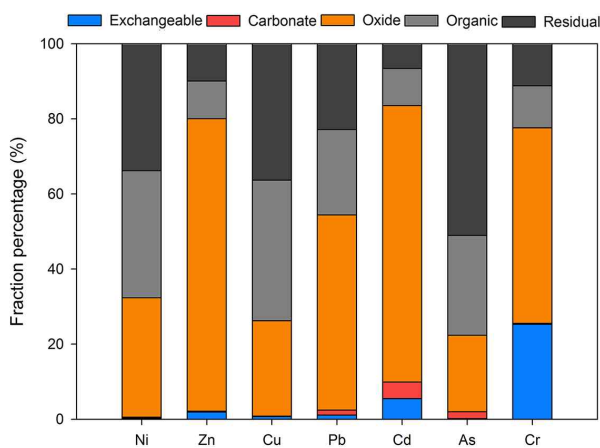


Fig. 2 Fraction of Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, As, and Cr in the sediment sampled from Masan port

피복소재인 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그의 화학적 특성을 분석하였다(Table 3). 제올라이트는 SiO₂(76.5%), Al₂O₃(12.0%)가 주성분으로 구성되었으며, 몬모릴로나이트는 SiO₂(76.8%), Al₂O₃(15.1%)를 주성분으로 한다. 마지막으로 제강슬래그는 Fe₂O₃(40.6%), CaO(30.0%)의 순으로 화학적 조성을 형성한다.

3.2 피복소재의 피복두께에 따른 pH, EC 변화

피복소재의 피복두께에 따른 오염퇴적물 내 중금속 용출 차단을 위하여 제올라이트 1 cm(ZL1), 3 cm(ZL3), 5 cm(ZL5), 몬모릴로나이트 1 cm(MN1), 3 cm(MN3), 5 cm(MN5), 제강슬래그를 각각 1 cm(ST1), 3 cm(ST3), 5

cm(ST5)를 각각 피복하였고, 약 1개월 동안 pH와 EC의 변화를 나타내었다(Fig. 3 & 4). 미 피복수조의 pH는 실험 1일차 6.69에서 실험 29일차 5.83으로 감소하는 경향을 나타냈고, 제올라이트를 1, 3, 5 cm 피복한 경우 실험 종료시 pH는 각각 7.34(ZL1), 6.86(ZL3), 6.66(ZL5)으로 제올라이트 피복 두께가 증가함에 따라서 pH가 감소 경향이 컸다. 몬모릴로나이트 피복의 경우 pH는 피복 두께별로 각각 7.68(MN1), 7.57(MN3), 7.31((MN5)으로 미미하게 감소하는 경향을 나타내었다. 제강슬래그 피복시 초기 pH는 7.55(ST1), 8.53(ST3), 9.28(ST5)으로 피복두께에 비례하여 높은 pH를 나타내었다. 제강슬래그 피복시 높은 pH를 나타내는 이유는 제강슬래그에 주요 성분인 CaO에 기인한 것으로 판단된다(Lee et al., 2011).

제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그의 피복 두께에 따른 EC를 분석한 결과, 미피복 수조는 실험 시작시 50.50 mS/cm에서 실험 종료시 57.60 mS/cm로 증가하였다. 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그 피복시에도 EC가 미미하게 증가하였다. 이는 실험기간 중 발생하는 증발량을 보충하기 위하여 투입되는 해수에 의한 영향으로 판단된다.

3.3 피복두께에 따른 퇴적물 내 중금속 용출 특성

각각의 피복소재를 0, 1, 3, 5 cm 피복하고 퇴적물에서 중금속이 용출되는 경향을 파악하기 위하여 약 1개월간 수조 실험을 수행하여 해수 내 중금속 함량을 분석하였다. 미피복시 As의 용출은 실험 시작시 0.0203 mg/L에서 실험 종료시 0.0290 mg/L로 증가하였다. 제올라이트 1 cm 피복의 경우 As는 0.0280-0.0216 mg/L, 3 cm 피복시 0.0224-0.0319 mg/L, 5 cm 피복시 0.0361-0.0407 mg/L의 농도 범위를 나타내었다. 몬모릴로나이트 피복시 피복 두께별 As의 농도는 0.0249-0.0301 mg/L(MN1), 0.0396-0.0348 mg/L(MN3), 0.0287-0.0334 mg/L(MN5) 범위로 나타났다. 제강슬래그 피복시 As의 농도는 미피복시 As의 농도보다 높게 나타났다

Table 3 Chemical composition of zeolite, montmorillonite and steel slag

Capping material	Element Wt.(%)							
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O
Zeolite	12.0	1.7	76.5	2.5	0.3	1.9	0.1	-
Montmorillonite	15.1	2.9	76.8	-	-	-	-	1.96
Steel slag	-	40.6	16.3	-	-	30.0	2.11	-

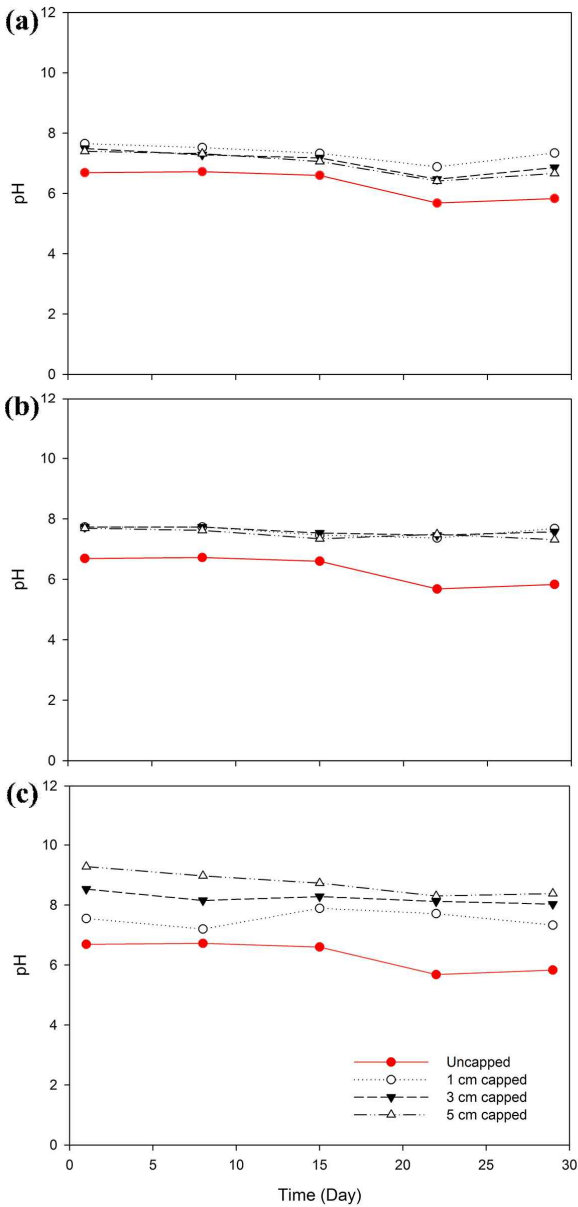


Fig. 3 pH of uncapped sediments and sediments treated with different depth of (a) zeolite, (b) montmorillonite, and (c) steel slag

(Fig. 5c). 제강슬래그 뿐만 아니라 제올라이트 및 몬모릴로나이트 피복시 모두 해양생태계보호 기준의 단기기준(As: 0.0094 mg/L)을 초과하는 것으로 나타나 적절한 관리가 요구된다.

미피복 수조의 Cr은 실험기간 동안 0.0295-0.0305 mg/L의 농도 범위에서 뚜렷한 변화를 나타내지 않았다. 제올라이트 피복시 Cr의 농도는 제올라이트의 피복두께가 증가 할수록 용출되는 Cr의 농도가 조금 증가하였으며, 제올라이트 피복시 Cr 농도는 미피복시 보다 높게 형성되었다. 몬모릴로나이트를 피복한 경우 Cr의 농도는 두께에 따른 뚜렷한 농도 변화를 나타내지 않았으며, 미피복 수조의 Cr 농도와 차이를 나타내지 않았다. 제강슬래그 피복시 피복 두께가 증가함에

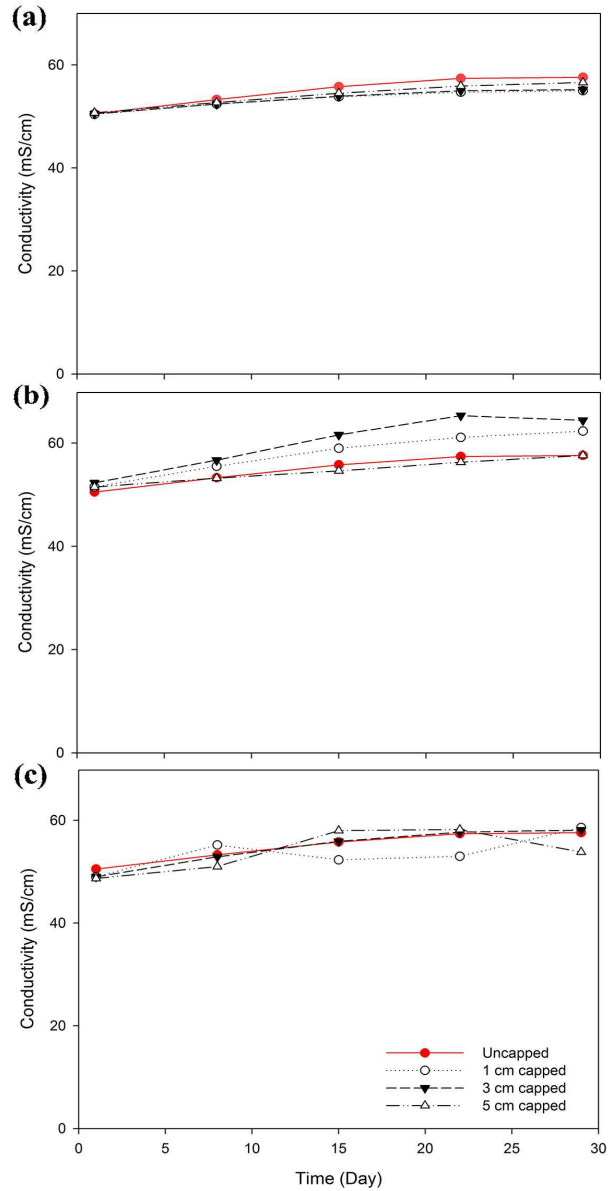


Fig. 4 EC of uncapped sediments and sediments treated with different depth of (a) zeolite, (b) montmorillonite, and (c) steel slag

따라 Cr의 농도가 감소하는 것으로 나타났고, 미피복 수조에 비하여 Cr 농도가 낮게 나타나 제강슬래그 피복이 Cr의 용출 차단에 효과적인 것으로 판단된다. 전체적으로 Cr의 용출은 해양생태계보호 기준의 단기기준(Cr⁶⁺: 0.2000 mg/L)을 초과하지 않는 것으로 나타났다.

Cu 용출은 미피복 수조의 경우 0.0344 mg/L에서 0.0115 mg/L로 시간이 지남에 따라 농도가 감소하였다. 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그 피복시 두께에 상관없이 1주일 경과 후 검출되지 않았다. 해양생태계보호 기준 중 Cu의 단기기준은 0.0030 mg/L로 미피복 수조의 경우 실험 기간 동안 해양생태계보호 기준을 초과하였지만 피복소재의 적용시 해양생태계보호 기준을 초과하지 않는 것으로 나타

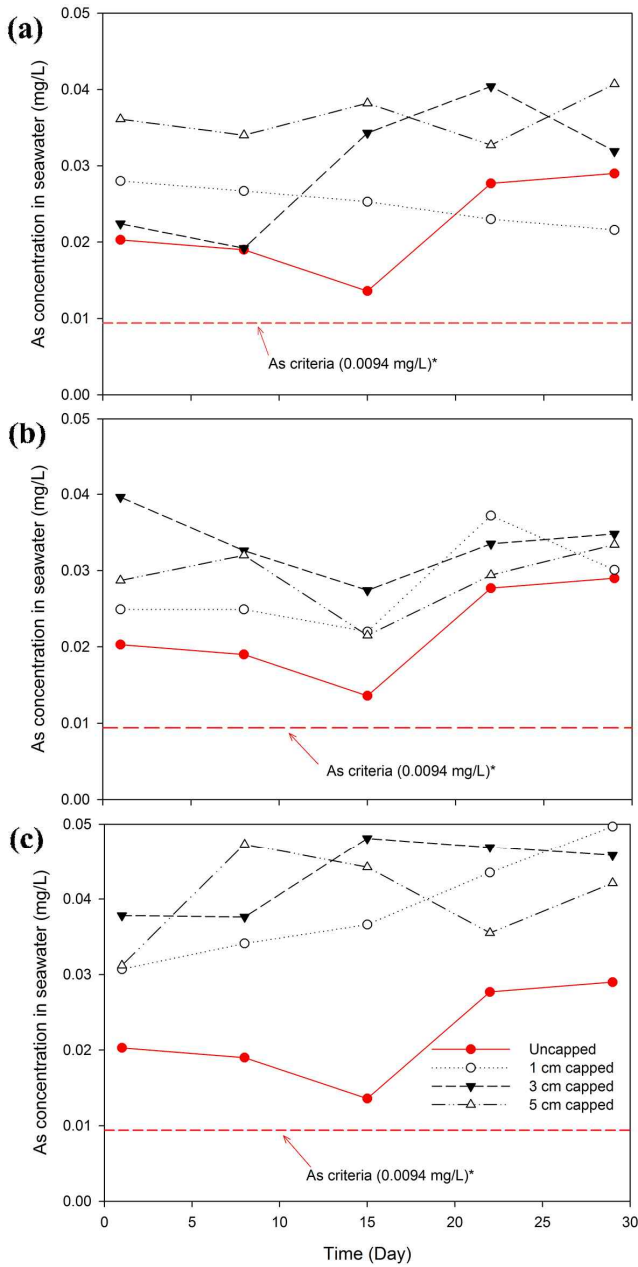


Fig. 5 As concentration of seawater above the uncapped sediments and sediments treated with different depth of (a) zeolite, (b) montmorillonite, and (c) steel slag with criteria of As concentration for protecting marine ecosystem (Ministry of Oceans and Fisheries, 2013)

났다.

미피복 수조의 해수 내 Zn 농도는 실험 시작시 검출되지 않았지만 실험 종료시 0.1055 mg/L로 증가하였다. 제올라이트 피복시 피복두께별 Zn 농도는 0.0268 mg/L(ZL1), 0.0256 mg/L(ZL3), 0.0112 mg/L(ZL5)까지 증가하였으나, 실험기간 동안 해양생태계보호기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다. 몬토릴로나이트 피복시 Zn 용출 차단에 매우 효과적인 것으로 나타났으며, 1 cm 피복을 제외하고 실험 기간동안 Zn이 검출되지 않았다. 마지막으로 제강슬래그 피복시 피복 두

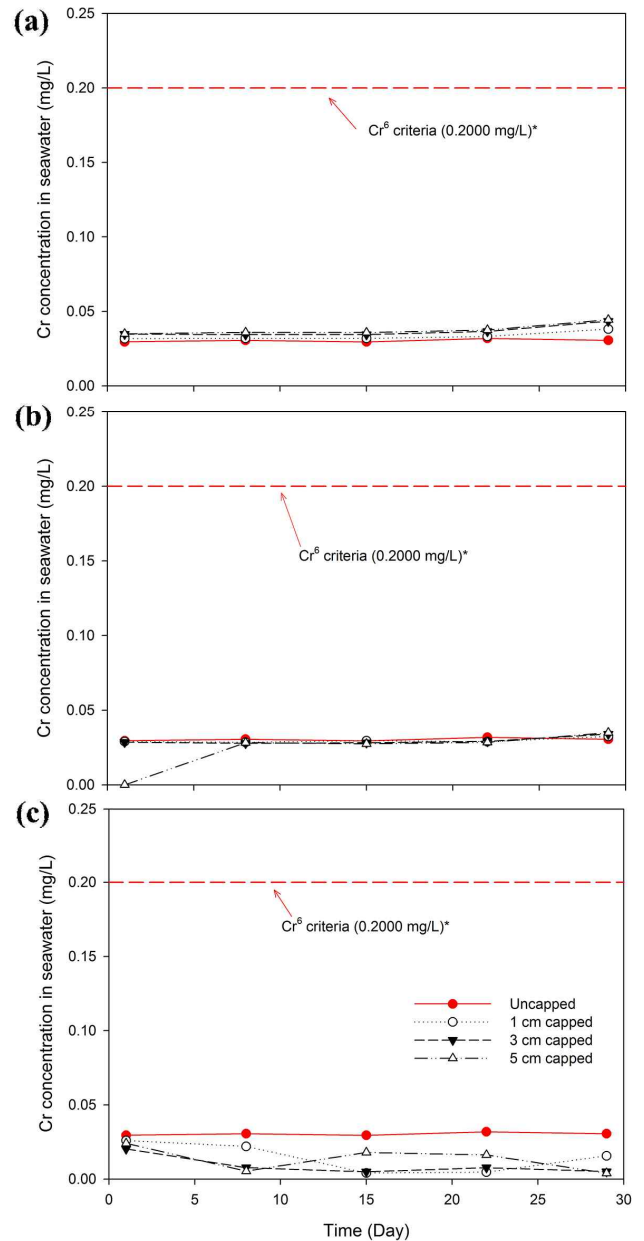


Fig. 6 Cr concentration of seawater above the uncapped sediments and sediments treated with different depth of (a) zeolite, (b) montmorillonite, and (c) steel slag with criteria of Cr⁶⁺ concentration for protecting marine ecosystem (Ministry of Oceans and Fisheries, 2013)

께에 따라 Zn 농도의 차이가 나타났으며, 1 cm 피복할 경우 실험 종료시 해양생태계보호기준을 초과하는 것으로 나타났다. 반면 Cd, Ni, Pb은 실험기간동안 미피복 수조 및 피복 수조에서 미검출되었다.

3.4 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그 피복두께에 따른 퇴적물 내 중금속 용출 차단

제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그의 피복두께에 따른 As, Cr, Cu, Zn의 평균용출속도를 산출하여 Fig. 9에 나

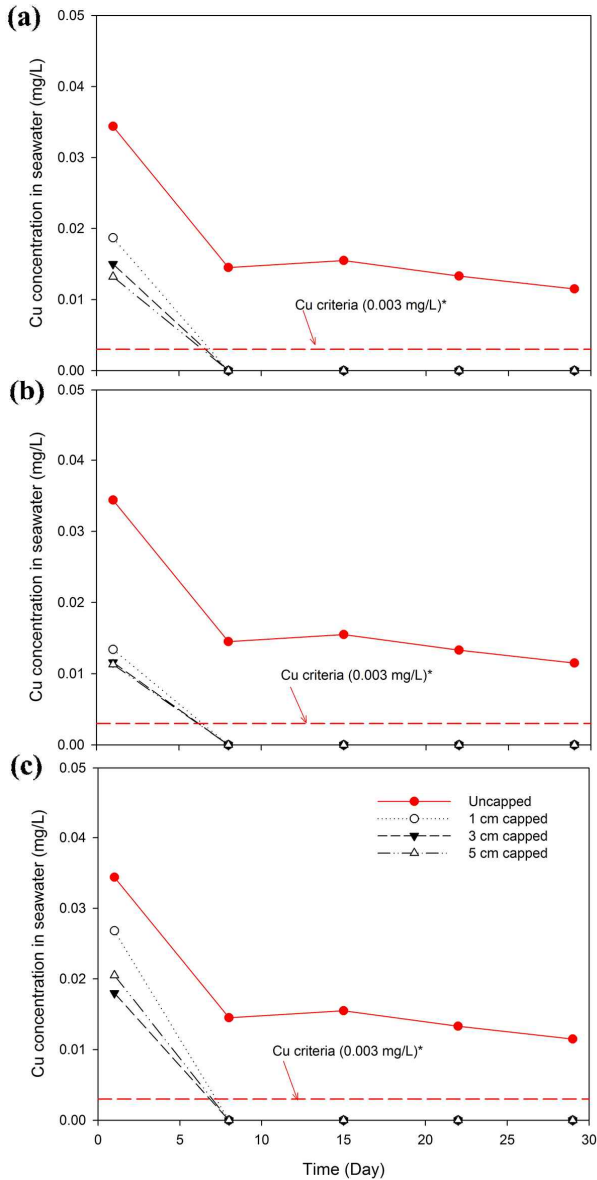


Fig. 7 Cu concentration of seawater above the uncapped sediments and sediments treated with different depth of (a) zeolite, (b) montmorillonite, and (c) steel slag with criteria of Cu concentration for protecting marine ecosystem (Ministry of Oceans and Fisheries, 2013)

타내었다. As의 경우 미피복 수조(0.6236 mg/m²·d) < ZL3(0.7007 mg/m²·d) < MN1(0.7666 mg/m²·d) < ZL1(0.8332 mg/m²·d) < MN5(0.8811 mg/m²·d) < ST1(0.9697 mg/m²·d) < ST5(1.0008 mg/m²·d) < ZL5(1.1015 mg/m²·d) < ST3(1.1698 mg/m²·d) < MN3(1.1794 mg/m²·d)의 순으로 낮은 용출속도를 나타냈고, Cr의 경우 MN5(0.1140 mg/m²·d) < ST3(0.5660 mg/m²·d) < ST5(0.6706 mg/m²·d) < ST1(0.7503 mg/m²·d) < MN3(0.8730 mg/m²·d) < MN1(0.8868 mg/m²·d) < 미피복 수조(0.9026 mg/m²·d) < ZL1(0.9710 mg/m²·d) < ZL3(1.0663 mg/m²·d) < ZL5(1.0767 mg/m²·d)의 순으로 낮

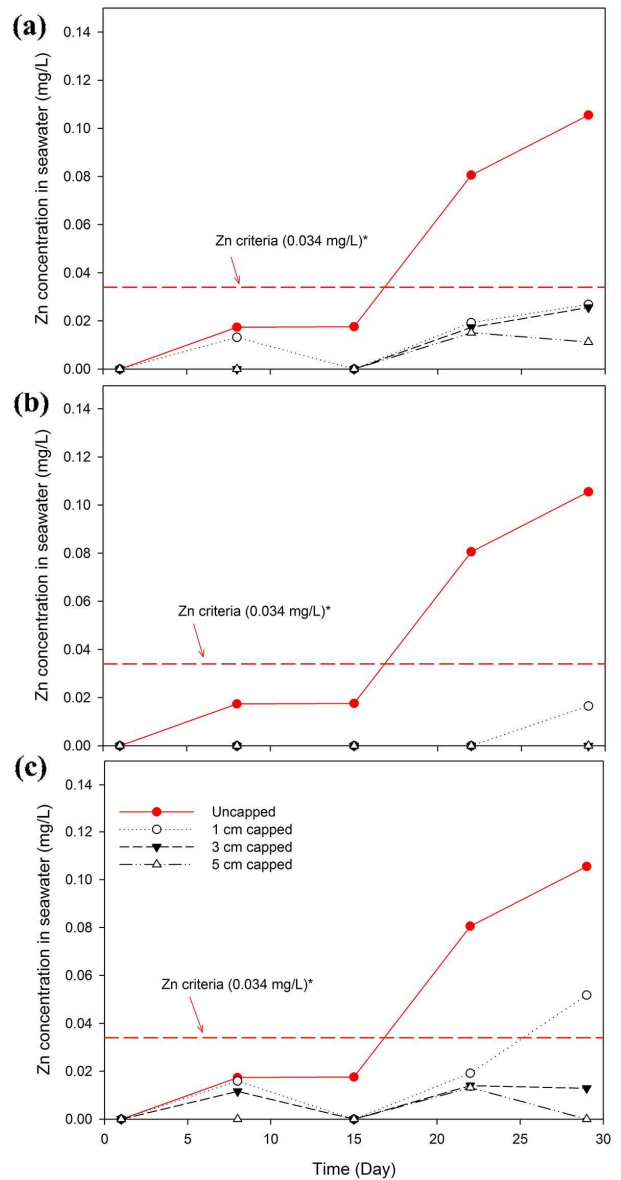


Fig. 8 Zn concentration of seawater above the uncapped sediments and sediments treated with different depth of (a) zeolite, (b) montmorillonite, and (c) steel slag with criteria of Zn concentration for protecting marine ecosystem (Ministry of Oceans and Fisheries, 2013)

은 용출속도를 나타냈다. 실험결과 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그의 피복은 As 용출차단에 효과적이지 못한 것으로 나타났다. Cr의 경우 몬모릴로나이트와 제강슬래그의 피복은 용출차단에 효과적이지만, 제올라이트는 Cr의 용출을 가중시키는 것으로 나타났다.

As와 Cr은 토양 및 수용액상에서 음이온으로 존재하며 nonspecific electrostatic forces와 ligand exchange reaction에 의하여 토양에 흡착되는 것으로 알려져 있다(McBride, 1994). nonspecific electrostatic forces에 의한 흡착은 pH에 많은 영향을 받는데, 수용액 pH가 입자의 PZC(point of zero charge) 이상일 경우, 입자 표면은 음전하를 형성하며 음이

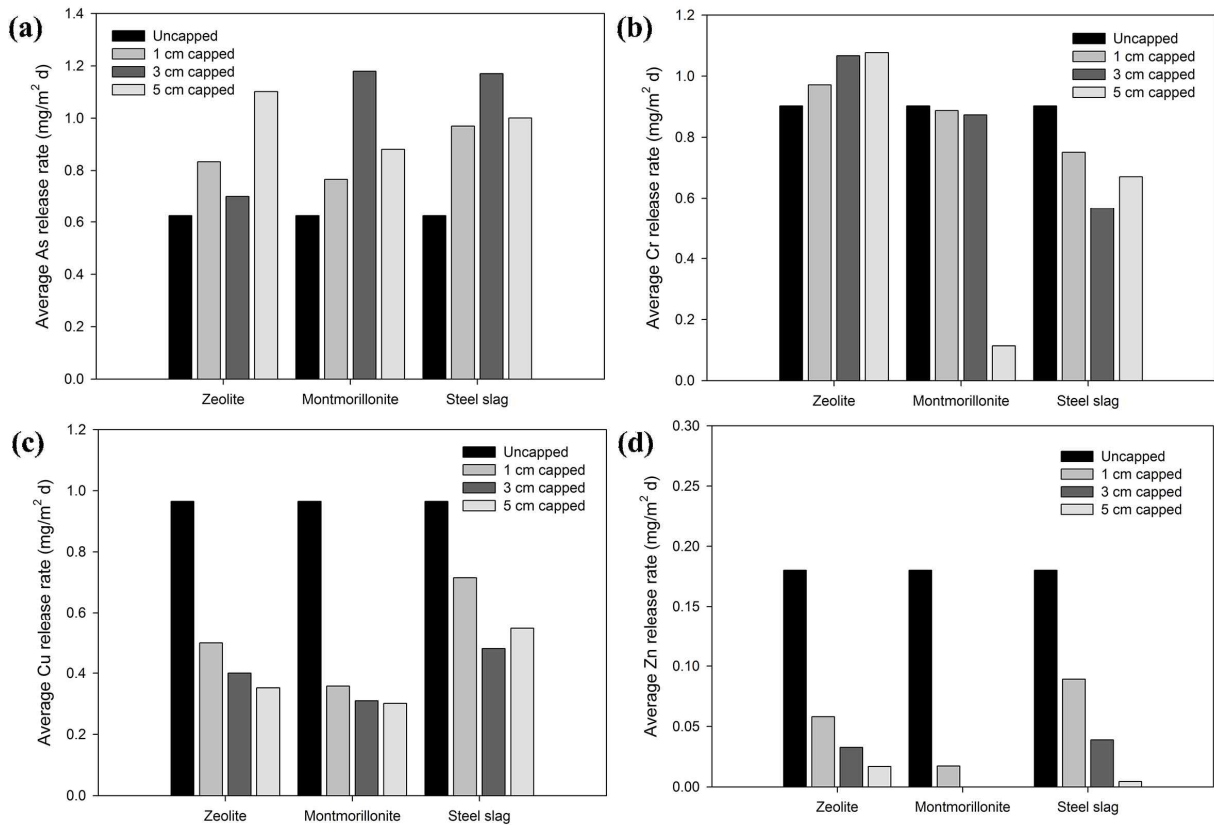


Fig. 9 (a) As, (b) Cr, (c) Cu, and (d) Zn average release rate of uncapped sediments and sediments treated with different depth of zeolite, montmorillonite, and steel slag

온인 As, Cr과 정전기적인 반발이 발생된다. 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그를 피복한 수조의 pH는 실험기간 동안 미피복수조의 pH(5.83-6.69)보다 높게 나타났다. 반면, 몬모릴로나이트와 제강슬래그 수조에서 Cr의 용출량이 적은 이유는 몬모릴로나이트의 작은 입자크기(5-10 μm)와 수중 팽창작용이며, 제강슬래그는 Ca 경화작용에 의해 형성된 차단막에 의한 것으로 판단된다.

Cu의 용출속도는 MN5(0.3013 mg/m²·d) < MN3(0.3093 mg/m²·d) < ZL5(0.3520 mg/m²·d) < MN1(0.3573 mg/m²·d) < ZL3(0.4000 mg/m²·d) < ST3(0.4800 mg/m²·d) < ZL1(0.4987 mg/m²·d) < ST5(0.7147 mg/m²·d) < 미피복 수조(0.9652 mg/m²·d)의 순서로 용출속도가 낮은 경향을 나타내었고, Zn의 용출속도는 MN5 = MN3(0.0000 mg/m²·d) < ST5(0.0044 mg/m²·d) < ZL5(0.0168 mg/m²·d) < MN1(0.0173 mg/m²·d) < ZL3(0.0327 mg/m²·d) < ST3(0.0389 mg/m²·d) < ZL1(0.0581 mg/m²·d) < ST1(0.0891 mg/m²·d) < 미피복 수조(0.1801 mg/m²·d)의 순서로 용출속도가 낮게 나타났다. Cu의 용출차단에는 몬모릴로나이트를 1, 3, 5 cm 두께로 제올라이트는 3, 5 cm 두께로, 제강슬래그는 3 cm 두께로 피복시 용출속도가 미피복 수조에 비하여 약 50% 이상 감소하는 결과를 나타냈다. Zn의 용출차단에는 Cu와 같이 몬모릴로나이트가 효과적인 것으로 나타났다. 몬모릴로나이트 뿐만 아니라 Zn의 용출차단에는 제

올라이트와 제강슬래그도 효과적이었다. 위에서 언급하였듯이 마산항 퇴적물의 Zn농도는 부정적인 생태영향이 발현될 개연성이 매우 높은 농도인 관리기준(probable effects level)을 초과하므로 피복을 통해서 그 위해성을 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

본 실험에서 사용된 몬모릴로나이트는 오염물질의 물리적 차단과 더불어 Cu, Zn과 같은 양이온 중금속 흡착에 의해서 용출량이 감소하는 것으로 판단된다(McBride, 1994; Kang et al., 2012). 몬모릴로나이트는 표면에 존재하는 aluminol 및 silanol 작용기가 양이온 교환에 의해서 정전기적으로 중금속을 흡착하고 화학적 결합을 통해서 inner-sphere 화합물을 형성한다(Abollino et al., 2003). 반면 제올라이트는 규소 사면체 및 알루미늄사면체 구조로 되어 있으며, Si⁴⁺ 대신에 Al³⁺가 치환이 일어나면 격자의 전하가 음전하를 띠게 된다. 이러한 음전하의 전하 균형을 맞추어주기 위해서 치환가능한 양이온이 결합된다. 이러한 양이온은 Pb, Cd, Zn, Mn과 같은 중금속의 양이온과 치환을 통해 제올라이트에 흡착하게 된다(Erdem et al., 2004). 제강슬래그의 중금속 제거는 중성의 pH에서는 흡착과 침전에 의해서 제거가 일어난다(Kim et al., 2008).

4. 결론

본 연구에서는 천연광물인 제올라이트, 몬모릴로나이트 그리고 산업부산물인 제강슬래그를 반응성 피복소재로서 적용성을 평가하기 위하여 피복두께에 따른 퇴적물 내 중금속 용출차단 효율을 평가하였다. 마산항 퇴적물의 중금속 중 Zn은 부정적인 생태영향이 발현될 개연성이 매우 높은 것으로 나타났고, Cu, Cd, As는 비교적 부정적인 생태영향이 적을 것으로 예측되는 주의기준을 초과하였다. As의 용출 차단 실험 결과 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그 모두 피복 두께에 상관없이 용출 차단 효과가 없었다. Cr의 경우 몬모릴로나이트를 5 cm 피복하였을 때 용출차단 효율이 가장 높게 나타났다. Cd, Ni, Pb은 실험기간동안 미피복 수조 및 피복 수조 모두에서 용출이 일어나지 않았다. Cu는 제올라이트, 몬모릴로나이트, 제강슬래그를 피복시 용출 차단에 효과적이었으며, 그 중 몬모릴로나이트를 5 cm 피복하였을 때 가장 효율적인 것으로 나타났다. Zn의 경우도 몬모릴로나이트가 용출 차단에 가장 효과적인 것으로 나타났다. 본 연구를 통해서 중금속 Cr, Cu, Zn의 용출 차단에 몬모릴로나이트가 가장 효과적이었다. 그러나 원위치피복의 실제적용을 위해서는 다양한 환경변수를 고려하여야 하며, As의 용출 차단을 위한 다양한 피복소재의 개발 등이 지속적으로 진행되어야 할 것이다.

후 기

이 논문은 2015년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염 퇴적물 정화기술 개발).

References

[1] Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. and Mentasti, E.(2003), "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances", *Water Research*, vol. 37, pp. 1619-1627

[2] Aziz, H. A. and Smith, P. G.(1992), "The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water", *Water Resources*, vol. 26, pp. 853-855.

[3] Bacon, J. R. and Davidson, C. M.(2008), "Is there a future for sequential chemical extraction", *Analyst*, vol. 133, pp. 25-46.

[4] Bae, S. W., Han, S. Y., Lee, B. J. and Kwon, Y. B.(1999), "Characteristics of Cement Based Solidification Process for Municipal Solid Wastes Incineration Plant Fly Ash", *Journal of Korean Solid*

Wastes Engineering Society, vol. 16, no. 1, pp. 67-72.

[5] Batjargal, T., Otgonjargal, E., Baek, K. and Yang, J. S.(2010), "Assessment of metals contamination of soils in Ulaanbaatar, Mongolia", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 184, pp. 872-876.

[6] Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R.(2004), "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 280, no. 2, pp. 309-314.

[7] Hwang, D. H., Jin, H. G., Kim, S. S., Kim, J. D., Park, J. S. and Kim, S. G.(2006), "Distribution of organic matters and metallic elements in the surface sediments of masan harbor, Korea", *Journal of the Korean Fisheries Society*, vol. 39, no. 2, pp. 106-117.

[8] Jo, S. W. and Park, S. J.(2014), "Applicability assessment of steel slag as reactive capping material for blocking phosphorus release from marine sediment", *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers*, vol. 56, no. 3, pp. 11-17.

[9] Jung, K. W., Yoon, C. G., Lee, I. H., Lee, S. I., Kang, S. M. and Ham, J. H.(2014), "Pollutants release from sediments in estuarine reservoir", *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers*, vol. 56, no. 1, pp. 1-9.

[10] Kang, K., Park, S. J., Shin, W. S., Um, B. H. and Kim, Y. K.(2012), "Removal of synthetic heavy metal(Cr^{6+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+}) from water using red mud and lime stone", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, vol. 34, no. 8, pp. 566-573.

[11] Kang, K., Kim, Y. K., Hong, S. G., Kim, H. J. and Park, S. J.(2014), "Application of montmorillonite as capping material for blocking of phosphate release from contaminated marine sediment", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, vol. 36, no. 8, pp. 554-560.

[12] Kim, D. H., Shin, M. C., Choi, H. D., Seo, C. I. and Baek, K.(2008), "Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation", *Desalination*, vol. 223, no. 1, pp. 283-289.

[13] Kim, K. R., Kim, S. H. and Hong, G. H.(2012), "Remediation technologies for contaminated marine sediments", *Journal of Korean Environmental Dredging Society*, vol. 2, no. 1, pp. 20-25.

[14] Lee, G. H., Kim, E. H., Park, J. B. and Oh, M. H.(2011), "Estimation of the removal capacity for cadmium and calculation of minimum reaction time of BOF slag", *Journal of the Korean Geotechnical*

Society, vol. 27, no. 10, pp. 5-12.

- [15] Lee, J. K.(2011), "Analysis of fast in-situ treatment technologies for contaminated marine sediment", Rural Resources, vol. 53, pp. 34-38.
- [16] McBride, M. B.(1994), "Environmental chemistry of soils", Oxford university press, New York.
- [17] Ministry of oceans and fisheries.(2013), "Marine environment management act", Ministry of oceans and fisheries.
- [18] Park, K. S.(2011), "Capping remediation using steel slag for the treatment of contaminated bottom sediment", Rural Resources, vol. 53, pp. 22-33.
- [19] Shin, W. S., Kang, K., Park, S. J., Um, B. H. and Kim, Y. K.(2012), "Application of red mud and oyster shell for the stabilization of heavy metals(Pb, Zn and Cu) in marine contaminated sediment", Journal of Korean Society of Environmental Engineers, vol. 34, no. 11, pp. 751-756.
- [20] Shin, W. S., and Kim, Y. K.(2013), "Removal characteristics of mixed heavy metals from aqueous solution by recycled aggregate as construction waste", Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy, vol. 16, no. 2, pp. 115-120.
- [21] Shin, W. S. and Kim, Y. K.(2014), "Stabilization of mixed heavy metals in contaminated marine sediment using steel slag", Journal of Korean Navigation and Port Research, vol. 38, no. 3, pp. 269-275.
- [22] Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M.(1979), "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", Analytical Chemistry, vol. 51, pp. 844-851.
- [23] US EPA(1994). "Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS)", Program Remediation guidance.
- [24] US EPA(1999), "CERCLA list of priority hazardous substance", USA.
- [25] Woo, J. H.(2011), "Treatment problem and remediation technologies of contaminated marine sediment", Rural Resources, vol. 53, pp. 15-2.

Received 27 May 2015

Revised 15 July 2015

Accepted 17 July 2015