

# 적니와 굴패각을 이용한 해양오염퇴적물 내 중금속(Pb, Zn and Cu) 안정화 처리 Application of Red Mud and Oyster Shell for the Stabilization of Heavy Metals (Pb, Zn and Cu) in Marine Contaminated Sediment

신우석 · 강 구 · 박성직\* · 엄병환\*\* · 김영기\*\*,<sup>†</sup>

Woo-Seok Shin · Ku Kang · Seong-Jik Park\* · Byung-Hwan Um\*\* · Young-Kee Kim\*\*,<sup>†</sup>

한경대학교 해양과학기술연구소 · \*한경대학교 지역자원시스템 · \*\*한경대학교 화학공학과

*Institute of Marine Science and Technology Research, Hankyung National University*

*\*Department of Chemical Engineering, Hankyung National University*

*\*\*Department of Bioresources & Rural Systems Engineering, Hankyung National University*

(2012년 5월 2일 접수, 2012년 11월 22일 채택)

**Abstract :** In this study, a heavy-metal stabilization treatment using stabilizing agents derived from waste resources was utilized on Incheon North Port range sediment contaminated with Pb, Zn, and Cu. Both calcined red mud (5%, 10%, and 15% w/w) and oyster shell (5%, 10%, and 15% w/w) were applied for a wet-curing duration of 15 days. From the sequential extraction results, the oxide and organic fraction of heavy metals (Pb, Zn, and Cu) were observed strongly in the contaminated sediment. However, the fraction of heavy metal in the stabilized sediment was higher than the organic and residual fraction, in comparison to the contaminated sediment. Moreover, the leaching of heavy metals was reduced in the stabilized sediment, compared with the contaminated sediment. From these results, red mud and oyster shell were shown to be potential stabilizers of heavy metals in contaminated sediment.

**Key Words :** *Marine Contaminated Sediment, Heavy Metal, Stabilization, Red Mud, Oyster Shell*

**요약 :** 본 연구에서는 인천북항 인근 Pb, Zn 및 Cu로 오염된 해양퇴적물에 대하여 산업부산물인 적니와 굴패각을 안정화제로 선정하여 안정화 처리를 수행하였다. 안정화제는 적니와 굴패각으로 오염토 함량대비 각각 5%, 10%, 15%를 사용하여 15일간 습윤양생 하였다. 연속추출 실험결과를 통해 미처리오염퇴적물에서 큰 비중을 차지하고 있었던 산화물 형태와 유기물 형태 중금속이 안정화제에 의해 유기물 형태 및 잔류물 형태로 안정화되고 있음을 알 수 있었다. 또한, 안정화효율 평가를 위해 TCLP를 수행한 결과, 대조군과 비교해서 안정화 처리 퇴적물인 경우 중금속의 용출량이 확연하게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 산업부산물을 이용한 안정화제가 오염퇴적물처리에 활용 가능성을 나타내고 있다.

**주제어 :** 해양오염퇴적물, 중금속, 안정화, 적니, 굴패각

## 1. 서론

해양퇴적물에 있어서 중금속 오염은 전 세계적으로 문제가 되고 있으며, 해양퇴적물 내 중금속의 축적은 해양 생산물, 퇴적물의 질, 저서생태환경에 악영향을 주고 있다.<sup>1)</sup> 이런 이유로, 중금속으로 오염된 퇴적물의 정화를 위한 기술 개발은 매우 중요하게 판단되고 있지만, 현재 우리나라는 해양오염퇴적물에 대한 적절한 관리 및 처리방법이 부족한 실정이다.

해양퇴적물 정화 기술로는 크게 자연정화(Monitored Natural Recovery), 현장 피복 공법(In-Situ Capping)과 준설(Dredging)이 있다.<sup>2)</sup> 자연정화 기술은 친환경적인 정화기술이지만, 장기적인 처리 기간과 비교적 낮은 농도의 중금속 오염지역에 적용되는 한계점을 갖고 있으며, 준설 정화 기술은 오염퇴적물의 준설, 수송, 매립을 기반으로 한 기술로, 제거율이 높은 반면에 비용이 많이 소요된다. 한편 현장 피복 공법 중의 현장 안정화 방법(In-Situ Stabilization)은 중금속을 화학적으로 용해성 및 이동성을 낮은 상태로 변화시켜 오염부지로부터 중금속의 확산을 감소시키는 기술로 최근 많

은 연구자들에 의해 연구가 진행되고 있다.<sup>3,4)</sup> 다른 정화 처리 방법과 비교해서 현장 안정화 방법은 높은 현장적용성과 경제성을 갖고 있으며, 고농도의 중금속 오염퇴적물에 대해서도 상대적으로 단시간에 처리가 가능한 장점을 갖고 있다. 현장안정화 방법은 피복기술의 중요성과 더불어 안정화 소재의 개발 및 중요성이 판단되고 있다. 현재 안정화 소재의 개발도 지속적으로 연구가 진행 중이나 경제성이 확보된 안정화 소재의 개발은 부족한 실정이다.

최근 다양한 산업 활동에 의해 배출되는 폐기물 및 부산물의 증가는 사회·환경적으로 다양한 문제를 야기시키고 있으며, 이러한 폐기물 및 부산물을 이용한 중금속 제거 정화 기술들이 보고되고 있다.<sup>5)</sup> 특히, 알루미늄 생산을 위한 보크사이트 광물 정제 과정에서 나오는 적니(red mud)와 굴양식장 및 관련 산업에서 나오는 굴패각(oyster shell)은 산업폐수 및 오염토양에서 중금속 제거를 위한 흡착제로 연구가 진행 중이고, 높은 흡착 특성을 보여주고 있다.<sup>6,7)</sup> 기존 연구에서의 적니와 굴패각은 산업폐수 및 광산 배수 등의 선택적 중금속제거의 목적으로 단일 중금속에서의 흡착 특성에 대한 연구가 진행되었지만 다양한 중금속에 의한 오염 가

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: kim@hknu.ac.kr Tel: 031-670-5206 Fax: 031-670-5445

능성이 높은 해양오염퇴적물에서 안정화제에 관한 연구 및 안정화제 첨가에 따른 오염퇴적물 내의 중금속의 존재 형태의 변화에 관한 연구는 부족한 실정이다. 특히, 적니와 굴패각은 산업폐수 및 토양에서 중금속 제거 시 pH의 상승을 초래하기 때문에 전처리 과정이 필요한 소재로 알려져 있어 이용 면에서 제한되는 단점이 있지만,<sup>8)</sup> 해양오염퇴적물에 적용 시 해양저질 및 해수의 완충작용으로 pH에 의한 영향은 적을 것으로 사료<sup>9)</sup>되기 때문에 중금속으로 오염된 해양퇴적물 안정화제로 사용에 있어서 매우 기대되는 소재로 판단된다.

본 연구에서는 중금속 오염이 예상되는 해양오염퇴적물을 대상으로 산업폐기물(적니, 굴패각)을 이용하여 오염퇴적물 내 중금속의 존재형태별 변화와 더불어 안정화 효율을 평가하였다. 또한 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)에 의한 안정화제 첨가 전·후의 중금속 용출 변화를 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 오염 퇴적물 및 안정화제

본 연구에 사용된 해양오염퇴적물 시료는 인천에 소재한 연안부두(37°29'N, 126°37'E)에서 표층 약 10~30 cm 깊이의 퇴적물을 채취하여 밀폐용기로 실험실로 운반하였다. 퇴적물은 상온에서 풍건 후 체 (<1 mm)를 사용하여 이물질을 제거한 퇴적물만을 실험에 사용하였다. 또한, 안정화제로 사용된 적니는 전남 영암 KC 주식회사(구한국종합화학(주))에서 제공받았다. 그리고 굴패각은 충남 안면도지역에서 버려진 것을 사용하였다. 적니(<63 μm)는 자연건조 후 분쇄 후 사용하였고, 굴패각(1~2 mm)은 세척 후 105℃에서 24시간 건조 후 사용하였다. pH 측정은 시료를 풍건하여 10.0 g을 취한 후 증류수 50 mL를 가하여 간헐적으로 저어 주면서 1시간 경과 후 pH 측정기를 이용하여 측정하였다.<sup>10)</sup> 입도 분석은 입도 분석기(Bluewave, Microtrac, USA)를 이용하여 분석하였고, 유기탄소와 총 질소는 원소분석기(EA-1110, Instruments, Italy)로 분석을 행했다. 또한, 안정화제로 이용된 적니와 굴패각의 주요성분은 XRF 분석기(XRF-1700, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석했다.

### 2.2. 안정화 처리 실험 및 연속추출방법

안정화 처리 실험은 대상 해양오염퇴적물과 안정화제(적니와 굴패각)을 혼합·교반하고 수분을 첨가하여 반응을 진행시킨 후, 분석하였다. 오염퇴적물 100 g에 대하여 무게 대비 5%, 10%, 15%인 적니와 굴패각을 혼합 첨가하였으며, 첨가 후에는 충분한 교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 펄지역(mud)의 해양퇴적물의 함수율은 50% 이상을 나타내고 있는 경우가 많기 때문에<sup>11)</sup> 수분은 시료와 증류수 1:1로 첨가 후, 수분함량(함수율 49.5%)을 유지시키기 위해 밀폐 상태로 실온에서 보관하여 15일의 반응시간

**Table 1.** Sequential extraction conditions used per gram of sediment according to the fractionation scheme of Tessier et al (1979)

I: Exchange	8 mL 1 M MgCl <sub>2</sub> (pH 7), 1 h, room temperature, continuous agitation
II: Carbonate	8 mL 1 M NaOAc (pH 5), 5 h, room temperature, continuous agitation
III: Oxide	20 mL 0.04 M NH <sub>2</sub> OH·HCl in 25% HOAc, 5 h, 96 °C, some agitation
IV: Organic	3 mL 0.02 M HNO <sub>3</sub> and 2 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2), 2 h, 85 °C, some agitation; additional 3 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 3 h, 85 °C, some agitation; 5 mL 3.2 M NH <sub>4</sub> OAc in 20% HNO <sub>3</sub> , 0.5 h, room temperature, continuous agitation
V: Residual	0.5 mL conc. HNO <sub>3</sub> , 5 mL HF and 2 mL HCl, 2 h, 140 °C, digestion in Teflon bomb, dissolution in 15% HCl
Total	I + II + III + IV + V

을 거친 후 시료를 각각 분취하여 풍건하여 분석에 사용하였다.

오염퇴적물 내에 존재하는 Pb, Zn, Cu의 화학적 존재형태 차이를 비교하기 위해 대조구와 안정화처리 한 시료를 대상으로 Tessier 등<sup>12)</sup>이 제안한 연속추출법을 적용하였다 (Table 1). 연속추출법에서 I단계는 이온교환 형태, II단계는 탄산염 형태, III단계는 철·망간 (수)산화물 형태, IV단계는 유기물 결합 형태, V단계는 잔류물 형태로 구분된다. 그리고 총 중금속 양은 I단계부터 V단계까지의 합한 중금속 양을 이용하였다(Table 1). 추출 용액의 분석은 0.45 μm 여과지(PTFE syringe filter, Whatman)로 거른 후 여과액을 ICP-MS (Agilent 7500 Series, USA)를 이용하여 시료 당 3번을 분석한 후 평균값을 이용하였다.

### 2.3. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 용출실험

TCLP는 독성물질 용출 시험법으로 USEPA Method 131113)를 바탕으로 고액비(1:20)는 동일하게 유지한 채 시료의 양 (1g)과 추출용매(20 mL)만을 수정하여 사용하였다. 오염퇴적물의 pH는 8.04를 나타내고 있어 추출용매(초산으로 pH를 2.88 ± 0.05로 맞추)를 가하여 일정 온도(23 ± 2℃)와 교반기에서 30 ± 2 rpm으로 유지하면서 18시간 동안 진탕시켰다. 용출 후 상등액은 0.45 μm 여과지(PTFE syringe filter, Whatman)로 거른 뒤 여과액은 1 N HNO<sub>3</sub>를 이용하여 pH 2 이하로 조절하여 보관한 후, 농도 분석은 ICP-MS (Agilent 7500 Series, USA)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 오염 퇴적물 및 안정화제의 특징

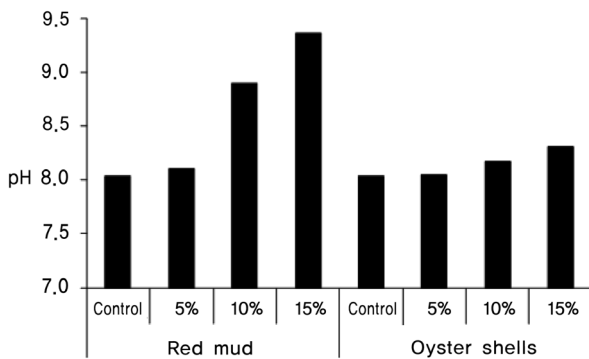
퇴적물의 pH는 8.04이고, 모든 퇴적물의 입자 크기는 300 μm 이하였고, 실트(silt, 4 μm < f < 63 μm)의 양이 77.5%로 가장 많았다(Table 2). 유기탄소와 총질소는 각각 1.54%,

**Table 2.** Physico-chemical properties in target contaminated sediment

Sediment Parameter	Values
pH	8.04
Sand (%)	15.0
Silt (%)	77.5
Clay (%)	7.5
C (%)	1.54
N (%)	0.17

0.17%를 나타냈다(Table 2). 특히, 시료의 입자 크기는 퇴적 지역의 수리, 지형, 퇴적학적 특성의 중요한 지표가 된다.<sup>14)</sup> 하지만 입자 크기와 중금속 농도간의 상관성은 지역에 따라 큰 차이를 갖고 있다.<sup>15,16)</sup> 본 조사 지역의 해양오염퇴적물은 물리적 교란(간만의 차 등)이 있을 경우에는 실트의 함량이 상대적으로 높기 때문에 재 부유되어 수층으로 이동할 가능성이 클 것으로 사료된다. 또한 지속적으로 도시 하수와 산업폐수의 유입에 따라 퇴적물 내 중금속이 축적될 경우, 모래질의 퇴적물보다 실트질의 퇴적물은 비교적 비표면적이 크기 때문에 퇴적물 내 중금속의 농도도 높아질 가능성이 있다고 사료된다.<sup>16)</sup> 적니와 굴패각의 구성성분에 대하여 X선 형광분석(XRF, X-ray Fluorescence)을 이용하여 분석한 결과, 적니의 경우는 산화물형태인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub>가 82.7% 이상을 차지하고 있었다. 반면 굴패각의 경우는 CaO가 90.9%의 함량을 보였다(Table 3). XRF 분석 결과를 통해 적니와 굴패각 안정화제는 서로 다른 화학적 구성성분을 함유하고 있었으며, 기존의 보고된 결과와 유사한 경향을 나타냈다.<sup>4,17)</sup>

Fig. 1은 미처리 오염퇴적물에 적니와 굴패각 함유량이 증가함에 따라 퇴적물 내의 pH 변화를 나타내고 있다. 안정화제 함유량이 5%일 때는 비슷한 pH를 나타내고 있지만, 함



**Fig. 1.** pH change in sediment (control) and stabilization experiments (5%, 10%, and 15%).

**Table 3.** Major chemical contents of red mud and oyster shell (unit: %)

Stabilizer	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Cl	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
Red mud	20.1	28.4	6.6	27.6	ND*	3.3	13.0	ND	0.04	0.2	0.4
Oyster shell	1.8	0.6	ND	0.3	1.2	90.9	2.2	1.6	0.2	0.3	0.8

\* ND: Not detected

유량이 10%, 15% 증가함에 따라 적니에서의 pH (8.90, 9.36)가 굴패각에서의 pH (8.17, 8.31)보다 높게 상승하고 있다. 적니의 경우 수산화알루미늄 생산 공정 중에 NaOH 수용액 상에서 침전에 의해서 적니 내에 많은 양의 강염기인 OH<sup>-</sup>가 존재하여 적니 함유량 증가에 따른 높은 pH 변화를 보였다.<sup>6)</sup> 반면에 굴패각을 안정화제로 사용하였을 경우, 굴패각의 경우 약염기인 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 성분을 함유하고 있어 pH 상승은 있었지만 적니에 비해 비교적 낮은 상승 경향을 나타냈다고 사료된다.<sup>7)</sup>

### 3.2. 중금속의 존재형태와 이동 가능성 평가

#### 3.2.1. 미처리 퇴적물에 함유된 중금속의 존재형태별 농도와 비율

미처리 해양오염퇴적물에서 Pb, Zn 및 Cu의 이온교환 형태부터 잔류물 형태까지의 중금속의 화학적 존재형태별 함량과 비율을 살펴보면 Pb인 경우, 산화물(22.9 mg kg<sup>-1</sup>, 45.5%), 잔류물(14.9 mg kg<sup>-1</sup>, 29.5%), 유기물(8.1 mg kg<sup>-1</sup>, 16.1%), 탄산염(4.2 mg kg<sup>-1</sup>, 8.3%), 이온교환(0.3 mg kg<sup>-1</sup>, 0.6%) 순으로 나타났고, Zn인 경우 역시 산화물(97.8 mg kg<sup>-1</sup>, 65.3%), 잔류물(25.3 mg kg<sup>-1</sup>, 16.8%), 유기물(18.6 mg kg<sup>-1</sup>, 12.4%), 탄산염(6.6 mg kg<sup>-1</sup>, 4.4%), 이온교환(1.5 mg kg<sup>-1</sup>, 1.0%) 순으로 나타났다. 반면에 Cu인 경우는 유기물(60.7 mg kg<sup>-1</sup>, 71.2%), 잔류물(18.6 mg kg<sup>-1</sup>, 21.8%), 산화물(4.5 mg kg<sup>-1</sup>, 5.3%), 이온교환(0.8 mg kg<sup>-1</sup>, 1.0%), 탄산염(0.7 mg kg<sup>-1</sup>, 0.8%) 순을 나타냈다(Table 4). 즉 미처리 오염퇴적물은 이온교환 형태나 탄산염 형태보다 산화물 및 유기물 결합 형태가 높은 함량비를 보였으며, 그 다음으로 잔류 형태 함량비가 높았다. 보통 오염퇴적물의 중금속 형태는 지역적 차이를 나타내고 있는데, 이는 오염원과 퇴적 조건에 따라 크게 달라질 수 있다고 사료된다.<sup>4,15)</sup> 본 연구 지역의 오염퇴적물 내 중금속(Pb, Zn, Cu)은 pH 변화와 산화에 의해 쉽게 파괴되는 특징을 갖고 있어, 환경변화에 따라 이러한 부분의 중금속이 수층으로 용출될 가능성이 높을 것으로 사료된다.

**Table 4.** Fractional compositions of Pb, Zn and Cu of untreated contaminated sediment (unit: mg/kg)

Metal	Fraction					Total
	I	II	III	IV	V	
Pb	0.3	4.2	22.9	8.1	14.9	50.4
Zn	1.5	6.6	97.8	18.6	25.3	149.8
Cu	0.8	0.7	4.5	60.7	18.6	85.3

### 3.2.2. 안정화제를 첨가한 시료에 함유된 중금속의 존재 형태별 비율

#### 3.2.2.1. Pb

Pb의 존재형태별 함량 비율 중 이온교환 형태와 탄산염 형태는 적니와 굴패각 함유량이 따른 큰 차이는 없었고, 낮은 함량 비율을 나타냈다(Fig. 2). 산화물 형태는 미처리 시료에서 가장 높은 함량비를 나타냈고, 적니와 굴패각 함량 증가에 따라 다소 차이는 있으나 낮아지는 경향을 나타냈다(Fig. 2). 다른 존재형태에 비해 안정한 잔류물 형태는 미처리 시료와 비교해서 증가하는 경향(굴패각 10% 제외)을 나타냈다(Fig. 2). 기본적으로 적니와 굴패각의 경우 토양에서 Pb의 안정화는 pH 상승으로 인한 중금속의 활동도 감소 및 침전물의 형성 유도과 더불어 pH가 염기성(pH > 7)으로 변하게 되면 금속산화물의 표면은 음전하(negative electric charge)를 띠게 되는데 표면에 음전하가 생성되면 이온 상태의 중금속이 표면에 흡착됨으로서 안정화 시키는 작용을 예로 들 수 있다.<sup>18,19)</sup> Pb는 높은 pH에서의 흡착이 일어날 때 PbOH<sup>+</sup> 이온의 형성으로 흡착이 용이해지며, 금속이온과 H<sup>+</sup> 이온의 경쟁적 이온교환에서 H<sup>+</sup>의 농도가 낮아지는 것도 흡착의 증대를 가져올 수 있는 특징이 있다.<sup>20)</sup> 또한 Garcia (1995)<sup>21)</sup>의 연구인 50 mg/L 농도의 Pb용액에서 조사한 pH의 영향을 보면 Pb<sup>2+</sup>이온은 pH 5.5 정도에서 Pb(OH)<sup>+</sup>가 존재하지만, pH 6~12에서는 Pb(OH)<sup>+</sup>, Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, PbCO<sub>3</sub>(s), Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(s), Pb(OH)<sub>2</sub>(S), Pb(OH)<sub>3</sub>로 혼재하고 있으며 특히 pH 9 이하에서 잠재적인 납 침전물로서 PbCO<sub>3</sub>(S), Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(S), Pb(OH)<sub>2</sub>(S) 등을 고려할 수 있으며, pH 12~13 이상이 되면 다시 이온형태(Pb(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>)로 존재한다.<sup>22,23)</sup> 안정화

처리를 한 경우는 퇴적물의 pH가 8~9.5 사이를 유지하고 있기 때문에 이런 침전현상과 함께 Al, Si, O로 결합된 물질과 깊은 상관관계가 있는 것으로 사료되며, 이로 인한 효과적인 고정화가 일어난 것으로 판단된다.<sup>19)</sup> 또한, 기존의 연구들은 Pb의 경우 석회계열의 안정화제와 반응하였을 때 불용성의 물질로 변환되어 고정화가 일어남을 보고하고 있다.<sup>19)</sup> 이런 작용 외에도 안정화제의 비표면적, 안정화제에 남아 있는 유기 성분에 의한 중금속 고정화 작용 등의 복합적인 작용도 Pb의 안정화 효과에 기여한 것으로 사료된다.

#### 3.2.2.2. Zn

Zn의 존재형태별 함량비는 미처리 시료에서 이온교환 형태와 탄산염 형태가 가장 낮았으며, Pb과 마찬가지로 용출 가능성이 있는 산화물 형태가 미처리 시료에서 가장 높게 나타났다(Fig. 3). 이러한 결과는 Levy 등<sup>24)</sup>의 연구결과(Zn은 주로 환원성 형태로 존재)와 일치하였는데, 그는 산성토양에서조차도 Zn은 주로 Fe/Mn 산화물인 환원성 형태로 존재한다고 제시하였다. 또한 Pb에서와 마찬가지로 적니와 굴패각 함유량 증가에 따라 산화물 형태는 점점 낮아지는 경향을 보였다. 잔류물 형태는 적니와 굴패각 함유량 증가에 따라 증가하는 경향을 보여 Pb과 비슷한 경향을 나타냈다(Fig. 3). 오염퇴적물에 있어서 Zn의 안정화 및 고정화 반응은 Pb과 비슷하게 pH 상승(8 이상)에 영향을 받고 있다고 사료된다. 기존 문헌을 보면 용액상태에서 Zn인 경우 pH 5에서 Zn<sup>2+</sup>의 활동도가 약 10<sup>-4</sup> M인 반면 pH 8 이상이 되면 약 10<sup>-10</sup> M로 감소하고 있다.<sup>25)</sup> 게다가, ZnCO<sub>3</sub>와 Zn(OH)<sub>2</sub>의 형성에 의한 침전작용이 일어날 것으로 생각된다.<sup>26)</sup>

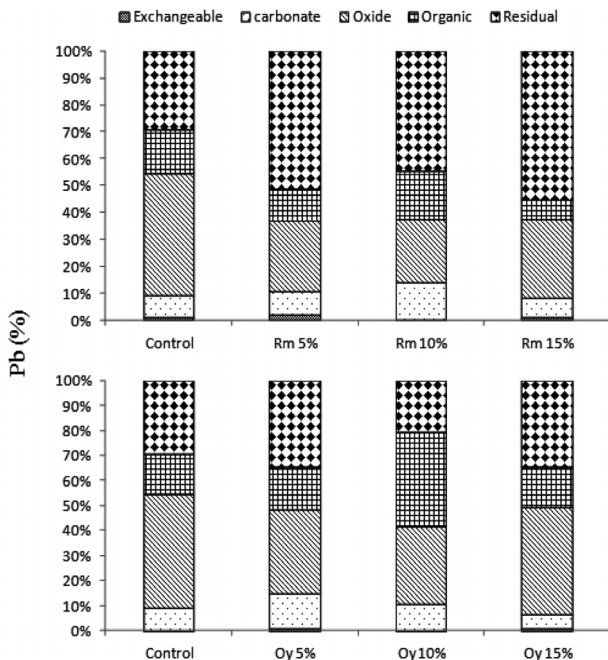


Fig. 2. Distribution of Pb fractions in sediment (control) and stabilization experiments (5%, 10%, and 15%) by red mud and oyster shell. (Rm: Red mud, Oy: Oyster shell).

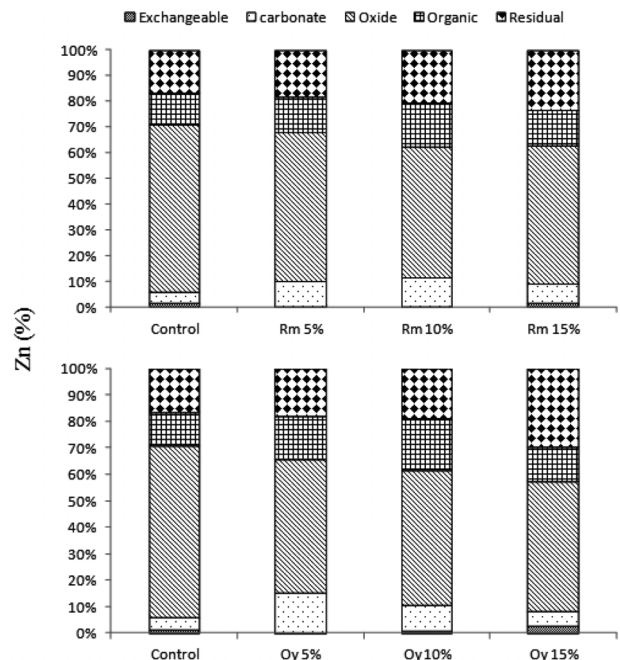


Fig. 3. Distribution of Zn fractions in sediment (control) and stabilization experiments (5%, 10%, and 15%) by red mud and oyster shell. (Rm: Red mud, Oy: Oyster shell).

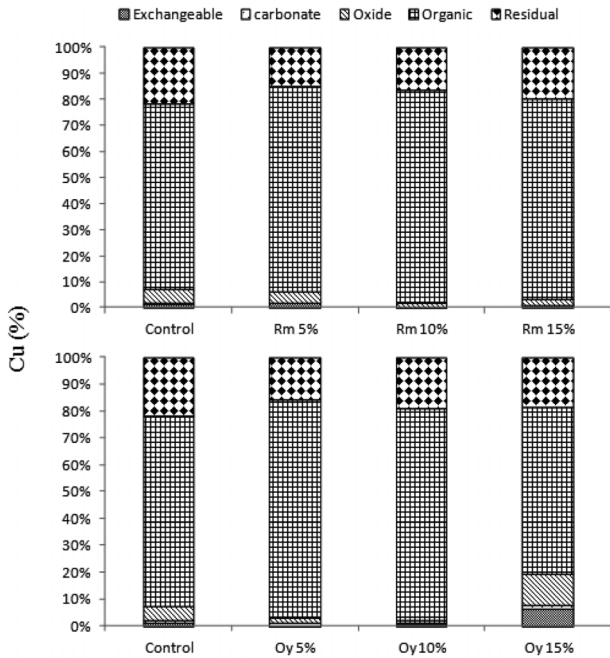


Fig. 4. Distribution of Cu fractions in sediment (control) and stabilization experiments (5%, 10%, and 15%) by red mud and oyster shell (Rm: Red mud, Oy: Oyster shell).

3.2.2.3. Cu

미처리 시료에서 Cu의 존재형태별 비율을 살펴보면 이온 교환 및 탄산염 형태는 비교적 낮았고, 적니와 굴패각 안정화제 함유량에 따라 감소하는 경향을 나타냈다(굴패각 15% 제외)(Fig. 4). 또한, 산화물 형태도 미처리 시료에서 5.3%를 나타냈으며, 안정화제 첨가 함유량에 따른 다소 차이는 있지만 감소하는 경향을 나타냈다(Fig. 4). Pb와 Zn과는 대조적으로 미처리 시료에서 Cu는 혐기성 상태에서 호기성 상태가 되면 수층으로 이동이 가능한 유기물 형태의 비율이 가장 높게 나타났고, 안정화제의 함유량에 의해 증가하는 경향(굴패각 15% 제외)을 나타냈다(Fig. 4). 이는 복합중금속으로 오염된 토양의 안정화 처리시 pH 8 이상의 혐기성환경에서 Cu의 이동성이 오히려 증가하여 안정화 효율이 좋지 않을 수 있음을 보고하고 있다.<sup>27,28)</sup> 이러한 이유는 Cu와 유기물 특히, 용존 유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)와의 관계를 통해 이해할 수 있는데, 유기물 함량이 높은 환경에서 이동성이 높은 Cu-DOC 화합물이 형성될 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>28,29)</sup> 광물의 결정 내에 존재하는 잔류물 형태는 안정화제 함량 증가에 따라 함량 비율이 다소 감소하는 경향을 나타냈다.

3.3. 안정화제 첨가에 따른 안정화 효율평가

오염퇴적물 내 중금속(Pb, Zn, Cu)의 존재 형태는 물리화학적 환경변화에 쉽게 수층으로 이동 가능한 형태(이온교환, 탄산염 및 산화물 형태)의 비율이 Pb인 경우 미처리 시료에서 54.4%였으나 적니와 굴패각 함량 5%, 10%, 15% 함량에서 각각 36.5%, 37.1%, 37%와 48.4%, 41.4%, 49.3%를

Table 5. The TCLP test results for the used red mud and oyster shell (unit: mg/L)

		pH	Cu	Zn	Pb
Untreated sediment		3.3	27.1	140.6	3.1
	5%	4.5	1.1	13.2	1.8
Red mud	10%	4.9	0.9	18.4	2.1
	15%	5.5	1.1	15.8	1.4
Oyster shell	5%	4.3	0.8	24.9	2.1
	10%	4.5	0.9	12.3	1.9
	15%	4.8	1.3	13.4	2.3

나타냈다. Zn의 경우는 미처리 시료에서 70.7%였으나 각각 67.6%, 62.3%, 62.4%와 65.7%, 61.3%, 57%를 보였다. Cu의 경우는 미처리 시료에서 7.1%였으나 각각 5.9%, 2.8%, 3.3%와 3.0%, 1.9%, 3.6%를 보였다. 이처럼 본 연구에서 이용된 오염 퇴적물은 pH 변화와 산화에 의해 쉽게 파괴되는 특징을 갖고 있어, 환경변화(조석간만의 차 및 태풍, 홍수 등)에 따라 이러한 부분의 중금속이 수층으로 용출될 가능성이 높을 것으로 사료된다.<sup>12)</sup> 하지만 적니와 굴패각을 안정화제로 사용함으로써 오염퇴적물의 pH 상승에 의한 불용성 침전 등에 의해 외적인 환경변화에 의해서도 중금속의 용출은 미처리 오염퇴적물보다 안정화 될 것으로 사료된다. 이러한 경향은 TCLP 용출 시험결과에서도 볼 수 있다. TCLP 용출 실험 종료 후 오염퇴적물 pH가 3.3으로 비교적 강산성을 나타낸 반면 안정화처리를 한 퇴적물은 안정화제의 중화반응에 의해 약산성의 범위(pH 4.3~5.5)를 보였으면 중금속 용출량도 대조군에 비해 적은 양만을 용출하였다(Table 5). 이러한 결과는 일반적으로 강산성 환경보다 중성 또는 약산성 환경에서는 중금속의 용출량 자체가 많지 않기 때문이라고 생각되며, pH에 따른 퇴적물로부터의 중금속 용출특성을 고려해 볼 때 중성에서 가장 낮고 혐기성에서 소량, 산성에서 최대 용출이 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>31)</sup> 이처럼 외적인 환경변화에 쉽게 용출 가능한 중금속 형태를 가지는 오염퇴적물에서는 적니와 굴패각의 안정화제가 오염퇴적물의 안정화 처리에 효과적임을 나타내고 있다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 오염된 해양퇴적물의 Pb, Zn과 Cu를 대상으로 산입폐기물인 적니와 굴패각을 이용하여 안정화 효율을 평가하였다. 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 해양오염퇴적물 내 중금속의 화학적 형태 분석에서 안정화제 미처리 시료의 경우 Pb와 Zn는 산화물 형태가 많아 물리적 환경변화에 따라 중금속 용출 가능성이 높고, Cu는 유기물형태가 많아 유기물의 분해와 관련된 부분과 이에 따른 황화물의 침전이 중요한 요인으로 사료된다.
- 2) 오염퇴적물내에서 적니와 굴패각의 물리·화학적인 특

성에 의해 중금속(Pb, Zn, Cu)의 형태 변화에 따라 오염되적 물내 중금속이 안정화 되는 효과를 나타내었다.

3) TCLP을 이용한 용출시험에서는 안정화 처리를 한 토양의 경우 미처리 오염토양보다 낮은 용출을 보여 안정화 경향을 나타냈다.

## 사 사

이 논문은 2011년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발).

KSEE

## 참고문헌

- Gray, C. W., Dunhan, S. J., Dennis, P. G., Zhao, F. J. and McGrath, S. P., "Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud," *Environ. Pollut.*, **142**, 530~539(2006).
- 국토해양부, "해양오염퇴적물 정화 · 복원사업 추진을 위한 실무 지침서," (2010).
- Conner, J. R., "Chemical Fixation and Solidification of Hazard Wastes," Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- 이근영, 문덕현, 김경웅, 정경훈, 김태성, 김지형, 문경란, 최수빈, "폐자원을 이용한 사격장 토양내 중금속(Pb, Cu) 안정화 처리," *대한환경공학회지*, **33**(2), 71~76(2011).
- Ahmaruzzaman, M., "Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **166**, 36~59(2011).
- Liu, Y., Naidu, R. and Ming, H., "Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases," *Geoderma*, **163**, 1~12(2011).
- 김은호, 김정권, 성낙창, "굴껍질을 이용한 도금폐수의 중금속 제거 및 pH 상승효과에 관한 연구," *한국자원공학회지*, **34**(4), 414~419(1997).
- Brunori, C., Cremisini, C., Massaniso, P., Pinto, V. and Torricelli, L., "Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility," *J. Hazard. Mater.*, **117**, 55~63(2005).
- 조현서, 조천래, 장영남, "Nano-S가 해양수질 및 저질에 미치는 영향에 관한 연구: 1. 실내수조실험 결과," *한국해양환경공학회지*, **8**(3), 158~163(2005).
- 박길옥, 전상호, "석회처리에 의한 오염퇴적물 내 중금속의 형태 변화 및 용출 가능성," *한국육수학회지*, **41**(2), 166~173(2008).
- Köster, M., Dahlke, S. and Meyer-Reil, L. A., "Microbial colonization and activity in relation to organic carbon in sediments of hypertrophic coastal waters (Nordrengische Badden, Southern Baltic Sea)," *Aquat. Microb. Ecology*, **39**, 69~83(2005).
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M., "Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate trace metals," *Anal. Chem.*, **51**, 844~851(1979).
- USEPA, "Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure," (1992).
- Goudie, A., *Geomorphological techniques*, Allen and Unwin, London, 1981.
- 김정대, "토양세척공정에서 광미오염토양 입자크기에 따른 중금속 추출 특성," *공업화학*, **19**, 98~104(2008).
- 港湾空港技術研究所, 港湾域における堆積物中の有害化学物質管理, 2010.
- Liu, Y., Naidu, R. and Ming, H., "Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases," *Geoderma*, **163**, 1~12(2011).
- 김명진, 장미정, "부산 신항만 준설퇴적물로부터 중금속의 연속추출에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **33**(2), 93~102(2011).
- 문덕현, 정경훈, 김태성, 김지형, 최수빈, 옥용식, 문옥란, "소성가공 굴껍질을 이용한 군부대 사격장내 고농도 납 오염 토양의 안정화," *대한환경공학회지*, **32**(2), 185~192(2010).
- Singer, A. and Berggaut, V., "Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1748~1753(1995).
- Garcia, D., "Modeling of Pb(II) absorption by activated carbon," MS thesis, Dept of Civ. and Environ. Eng., West virginia Univ., Morgontown, (1995).
- 김태희, "중금속 오염 토양의 화학적 복원기법에 대한 효율성 평가 및 안정화 메커니즘 규명," 강원대학교 대학원 농화학과 석사학위 논문, p. 66(2010).
- Jing, C. Meng, X. and Korfiatis, G. P., "Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests," *J. Hazard. Mater.*, **B114**, 101~110 (2004).
- Levy, D. B., Barbarich, K. A., Siemer, E. G. and Sommers, L. E., "Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near leadville, Colorado," *J. Environ. Qual.*, **21**, 185~195(1992).
- Alloway, B. J., "Heavy metals in soils, Chapman and Hall," 1995.
- Benefield, L. D. and Morgan, J. M., "Chemical Precipitation," *Water Quality and Treatment*, Pontius, F. W. (Ed.), McGraw-Hill Inc., New York, pp. 641~708(1990).
- Ciccu, R., Ghiani, M., Serci, A., Fadda, S., Pertti, R. and Zucca, A., "Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes," *Miner. Eng.*, **16**, 187~192(2003).
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C., "Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review," *Waste Manage.*, **28**, 215~225(2008).
- Spuller, C., Weigand, H. and Marb, C., "Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity," *J. Hazard. Mater.*, **141**, 378~387(2007).
- Bruell, R., Nikolaidis, N. P. and Long, R. P., "Evaluation of remedial alternatives of lead from shooting range soil," *Environ. Eng. Sci.*, **16**, 403~414(1999).