

제강슬래그의 매체접촉형 재활용에 따른 중금속 용출특성 및 물벼룩 생태독성 평가

김동현¹ · 조봉석² · 신원식^{1*}

¹경북대학교 건설환경에너지공학부

²(재)포항산업과학연구원

Leaching and Acute Toxicity Test of Steel-making Slags for Media Contact Recycling

Donghyun Kim¹ · Bong Seok Cho² · Won Sik Shin^{1*}

¹School of Architecture, Civil, Environmental and Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

²Research Institute of Industrial Science & Technology

ABSTRACT

Most of the slags generated from steel-making industry in Korea are recycled into media-contact aggregates such as fill and cover materials. For their use as media-contact aggregates, the slags must meet not only the waste quality criteria, but also the *Daphnia magna* acute toxicity test criteria. In this study, Korean Leaching Test ES 06150.e (Korea), Japanese Leaching Test JIS K 0058-1(Japan), Detuch Leaching Test DIN 19529 (Germany), Toxicity Characteristic Leaching Procedure (USA) were conducted for batch leaching test of slags from 6 Korean steel-making companies. In addition, Korean Standard up-flow percolation test (ES 06151.1) mimicking field conditions was conducted to assess the impact of the slag leachate on the surrounding environment indirectly. Heavy metals such as Cr⁶⁺ and Zn²⁺ were detected from both extractant and leachate samples, but all of them did not exceed waste quality criteria of each country. However, *Daphnia magna* acute toxicity tests using the leachate samples from up-flow percolation test with slag alone and slag/natural soil conditions exceeded ecotoxicity standard (TU=2) due to their high pH (11.3-12.5). After neutralizing the pH of the slag leachate to 6.5~8.5, the *Daphnia magna* mortality and immobilization were reduced to satisfy ecotoxicity standard. As the reducing pH of slag leachate would be extremely difficult, appropriate recycling management considering the physicochemical characteristics of he slags should be stuided further.

Key words: steel-making slag, leaching test, toxicity test, media-contact recycling

1. 서 론

제강슬래그(Steel making slag)는 철광석에서 선철을 뽑아 강을 만들기 위해 쇳물에 포함된 탄소, 규소 등의 성분을 제거하는 과정에서 발생한다. 제강슬래그는 크게 전로슬래그(Basic Oxygen Furnace Slag, BOF Slag)와 전기로슬래그(Electric Arc Furnace Slag, EAF Slag)로 구

분된다. 전로슬래그는 고온의 용융선철에 고압의 산소를 주입하여 불순물을 산화시켜 제거하는 과정에서 생성되며, 전기로슬래그는 스크랩 등의 고철을 활용하여 전기로 내부를 산화성이나 환원성으로 변화시키기에 따라 산화슬래그와 환원슬래그가 발생한다(Yoo, 2009; Kim, 2014).

전로 및 전기로슬래그의 주요 구성 성분은 Fe₂O₃, CaO, SiO₂으로 이는 침전암이나 포틀랜드 시멘트와 유사하다(Barra et al., 2001; Tossavainen et al., 2007). 제강슬래그가 함유하고 있는 유리석회(CaO)는 물과 접촉 시 수산화칼슘(Ca(OH)₂)이 생성되어 체적이 2배로 팽창하면서 슬래그의 팽창·붕괴를 가져오게 된다(Kim et al., 2010). 이러한 특성으로 제강슬래그를 재활용하는 경우 사용 용도가 제한되고 있으며(Choi et al., 2005), 성·복·토·재

주저자: 김동현, 석사과정
공저자: 조봉석, 수석연구원
교신저자: 신원식, 교수
Email: wshin@knu.ac.kr

Received : 2024. 02. 02 Reviewed : 2024. 02. 19
Accepted : 2024. 02. 26 Discussion until : 2024. 04. 30

등 매체접촉형으로 재활용하기 위해서는 전처리 과정이 필요하다(Ren et al., 2021), 팽창-붕괴성은 유리석회의 존재와 분포 상태에 따라 차이가 발생함에 따라 일정기간 동안 야적을 통해 숙성(aging)하는 방안이 제시되고 있다(Lee et al., 2021). 국내에서 발생하고 있는 슬래그의 경우 물을 살수하거나 공기 중 노출 등의 방법을 통해 슬래그 크기에 따라 100 mm 이하인 경우 1개월, 100 mm 이상인 경우 3개월 이상 숙성을 통해 안정화시켜야 하며, 재활용 전 최종 수침 팽창률이 1.5% 이하여야 한다(KMOE, 2016)

국내에서 발생하고 있는 제강슬래그는 대부분 성-복토재, 도로용 기층재 등 매체접촉형 골재로 활용되고 있으

며(KISA, 2022), 국외 또한 매체접촉형 골재뿐만 아니라 벽돌, 시멘트 등 건설용 골재로 활용되고 있다(Gencel et al., 2021). 국내의 제강슬래그를 재활용하고자 하는 경우 먼저 용도에 따라 용출시험을 통한 환경기준을 만족해야 한다(Tables 1-2). 국내의 경우 폐기물관리법에 따른 용출기준을 우선적으로 만족해야 하며, 매체접촉형으로 재활용하고자 하는 제강슬래그의 양이 12 만톤 이상 또는 재활용 대상 부지 면적이 3만 제곱미터 이상인 경우 재활용환경성평가 대상으로 구분되어 상향류 투수방식 용출시험을 수행하여야 한다(KMOE, 2020). 다만, 환경표지인증기준을 받는 경우 재활용환경성평가를 면제받을 수 있다(KMOE, 2023). 환경표지인증에서 제시하고 있는 환경기준은 폐기

Table 1. Comparison of several leaching tests

Content	KOR ^{a)}	JPN ^{b)}	EU		USA ^{d)} /AUS ^{e)}	
			DEU ^{c)}	ESP ^{d)} /ITA ^{e)}	TCLP (Method 1311)	
	ES 06150.e	JIS K 0058-1	DIN 19529	EN 12457-2		
Min. Size (mm)	0.5-5	Min: 2 Max: 53	Min: 2 Max: 32	4	9.5	
Eluent (pH)	DI water (5.8-6.3)	DI water (5.8-6.3)	DI water (5.0-7.5)	DI water (5.0-7.5)	Acetic Glacial Acid (4.93 ± 0.05)	Acetic Glacial Acid (2.88 ± 0.05)
Liquid/Solid Ratio	10 : 1	10 : 1	2 : 1	10 : 1	20 : 1	
Time	6 hr	6 hr	24 hr	24 hr	18 hr	
RPM	200	200	5-10	10	30	

ISO 3166 (2006): ^{a)}Korea (KOR); ^{b)}Japan (JPN); ^{c)}Germany (DEU); ^{d)}Spain (ESP); ^{e)}Italy (ITA); ^{f)}the United states of America (USA); ^{g)}Australia (AUS).

Table 2. Comparison of slag(waste) quality standards in different countries

Content	KOR ^{a)}		JPN ^{b)}	USA ^{c)}	EU					
	Waste Quality	Eco Label (EL744)			Waste Quality	Waste Quality (TCLP)	DEU ^{d)}			ESP ^{e)}
			Z0 ^{g)}	Z1.1 ^{g)}			Z1.2 ^{k)}	Cantabria	Basque Country	Waste Quality
pH	-	-	-	-	6.5-9.0	6.5-9.0	6-12	-	-	5.5-12.0
As	1.5	0.50	0.01	5.0	0.01	0.01	0.04	0.5	-	0.05
Cd	0.3	0.1	0.003	0.11	0.002	0.002	0.005	0.04	0.06	0.005
Cr	-	-	-	0.6	0.015	0.03	0.075	0.5	2.6	0.05
Cr ⁶⁺	1.5	0.1	0.05	-	-	-	-	-	-	-
Cu	3.0	1.0	-	-	0.05	0.05	0.15	2	-	0.05
Hg	0.005	0.003	0.0005	0.25	0.0002	0.0002	0.001	0.01	-	0.001
Ni	-	1.0	-	11	0.004	0.005	0.15	0.4	0.8	0.01
Pb	3.0	1.0	0.01	0.75	0.02	0.04	0.1	0.5	0.8	0.05
Zn	-	5.0	-	-	0.1	0.1	0.3	4	1.2	3.0
Se	-	-	0.01	5.7	-	-	-	0.1	0.2	0.01
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ISO 3166 (2006): ^{a)}Korea (KOR); ^{b)}Japan (JPN); ^{c)}the United states of America (USA); ^{d)}Germany (DEU); ^{e)}Spain (ESP); ^{f)}Italy (ITA).

물관리법의 1/3 수준의 기준을 적용하고 있으나, 최근 국내에서 제강슬래그의 매체접촉형 재활용에 따른 고 pH 침출수 유출 또는 중금속 용출 등의 우려가 계속됨에 따라 토양·수질 등과 접촉하여 재활용되는 상황을 고려하여 해당 기준의 타당성에 대한 검토가 필요하다(Hong, 2021).

한편, 매체접촉형 재활용 중 재활용환경성평가 대상인 경우 유해특성으로 물벼룩 생태독성을 평가해야 한다. 제강슬래그의 유해특성을 확인하기 위해서는 상향류 투수방식 유출시험에 따른 유출수를 시험 시료로 하며, 매체접촉형 재활용 유형에 대한 생태독성 기준은 Toxic Unit (TU) 2 이하이다(Kim et al., 2020). 하지만, 현재까지 제강슬래그에 대한 재활용환경성평가 사례는 없으며, 이에 대한 연구사례도 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 국내외 매체접촉형 재활용에 따른 용출시험방법을 적용하여 제강슬래그의 중금속 용출특성 비교를 통해 국내 환경표지인증기준의 타당성을 검토하였다. 또한, 상향류 투수방식 유출시험 및 이를 통한 물벼룩 생태독성 시험을 적용하여 매체접촉형 상황에서 제강슬래그 재활용에 따른 주변 환경으로의 영향을 간접적으로 평가하였다.

2. 실험재료 및 분석방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 제강슬래그 시료

국내 주요 철강사의 6개 사업장으로부터 100 mm 이하의 전로제강슬래그(Basic Oxygen Furnace slag, BOF slag), 전기로일반슬래그(Electric Arc Furnace slag, EAF slag), 전기로특수슬래그(Electric Arc Furnace slag for Alloy Steel, EAFA) 시료를 Jaw crusher(Pulverisette 1, Fritsch, Germany)를 사용하여 16 mm 이하로 파쇄한 다음 용출시험용 시료로 사용하였다. 시험 전 72시간 자연

건조한 후, 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 재질의 병에 넣어 보관하였으며, 시험에 따라 체거름하여 사용하였다.

제강슬래그 시료의 총중금속 농도를 분석하기 위해 마이크로웨이브(MARS 5, CEM Corporation, USA) 장비를 사용하였으며, Teflon Vessel(EasyProp, CEM Corporation, USA)에 200 μ m 이하 제강슬래그 시료 0.5 g과 12 mL aqua regia (HNO_3 : HCl = 1:3, V/V)를 넣고, 1000W 조건에서 20분 동안 $175 \pm 5^\circ\text{C}$ 까지 온도를 상승시키고 해당 온도에서 15분 동안 추출하였다(US EPA, 2007). 추출된 시료의 중금속 농도는 ICP-OES(Agilent, 5800DV, USA)를 통해 분석하였으며, 분석결과는 Table 3과 같다.

2.1.2. 시약

본 연구에서 사용된 모든 용액은 초순수(Millipore Sigma™ Synergy™ Ultrapure Water Purification System, Thermo Fisher Scientific, USA)에 용해 및 희석하여 제조·사용하였다. 제강슬래그의 마이크로웨이브 분해 시 사용된 왕수(aqua regia)는 질산(Nitric acid, HNO_3 , Duksan, 65-70%)과 염산(Hydrochloric acid, HCl , Duksan, 36%)을 1:3(V/V%)으로 혼합하여 제조하였다. 국내외 진탕·회분식 시험을 위한 용매의 pH를 조절하기 위해 0.1 M 염산을 사용하였으며, Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP) 시험은 0.1 M 아세트산(acetic acid, CH_3COOH , Duksan, 99%)을 사용하였다. 제강슬래그 용출 시료의 중금속 농도를 측정하기 위해 Cd, Cu, Ni, Pb, Zn은 ICP-multi-element standard solution IV(Sigma-aldrich, USA), As 및 Hg는 각각 Certified Reference Material(AccuStandard, USA)를 사용하여 표준용액을 제조하였다. Cr^{6+} 은 다이크로뮴산칼륨(potassium dichromate, $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, Duksan, 99.5%)를 사용하여 표준용액을 제조하였으며, 발색을 위한 다이페닐카바자이드용액은 1,5-diphenylcarbazide($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, Duksan, 60%)을 사용하여

Table 3. Heavy metals concentrations in the steel-making slags

구분	mg/kg					
	BOF slag ^{a)}		EAF slag ^{b)}		EAFA ^{c)}	
	A	B	C	D	E	F
Cd	0.27 ± 0.08	0.67	0.42 ± 0.11	0.78 ± 0.05	0.14	0.33
Cr	265.0 ± 4.1	239.9 ± 6.8	72.0 ± 0.75	130.9 ± 1.02	561.1 ± 10.8	1531 ± 11.5
Cu	2.34 ± 0.36	3.53 ± 0.17	63.1 ± 0.68	33.2 ± 0.22	26.3 ± 0.59	21.9 ± 0.22
Pb	2.16 ± 0.06	2.27 ± 0.09	2.38 ± 0.08	11.7 ± 0.05	2.74 ± 0.07	2.59 ± 0.02
Ni	0.93 ± 0.04	0.43 ± 0.03	16.3 ± 0.13	5.44 ± 0	10.4 ± 0.18	62.4 ± 0.45
Zn	48.4 ± 1.05	11.6 ± 0.61	50.7 ± 0.39	659.5 ± 3.30	37.6 ± 0.73	21.7 ± 0.15
As	0.38 ± 0.02	0.43 ± 0.02	0.24 ± 0.05	0.23 ± 0.005	0.35 ± 0.01	0.27 ± 0.01

^{a)}Blast Oxygen Furnace slag; ^{b)}Electric Arc Furnace slag; ^{c)}Electric Arc Furnace for Alloy steel

제조하였다. 물벼룩 생태독성평가 시 사용된 배양액은 초순수에 염화칼륨(potassium chloride, KCl, Duksan, 99%) 8 mg/L, 황산 마그네슘 7수화물(magnesium sulfate heptahydrate, MgSO₃·7H₂O, Duksan, 99%) 120 mg/L, 황산 칼슘 2수화물(calcium sulfate dihydrate, CaSO₄·2H₂O, Duksan, 99%) 120 mg/L, 탄산 나트륨(sodium bicarbonate, NaHCO₃, Duksan, 99.5%) 192 mg/L을 혼합 제조하였다.

2.2. 제강슬래그 용출특성 평가

2.2.1. 한국: 폐기물공정시험기준 ES 06150.e (2022)

0.5-5 mm로 체거름한 제강슬래그 시료 100 g과 0.1 M HCl을 사용하여 pH 5.8~6.3으로 조절한 초순수를 용매로 하여, 시료와 용매의 비가 1:10(W/V)이 되도록 2L의 폴리프로필렌 재질의 삼각 플라스크에 넣고 6시간 동안 200 rpm, 진탕 폭 4~5 cm 조건에서 연속 진탕하였다.

2.2.2. 일본: 일본산업규격 JIS K 0058-1 (2005)

철강슬래그와 이를 이용한 제품에 대하여 토양, 지하수 등 주변 환경에 대한 안전성을 평가하기 위한 용출시험 방법으로 채택되고 있다. 본 연구에서는 실험실 규모로 수행 가능한 9.5 mm 미만의 제강슬래그 시료에 대해 회분식 시험을 수행하였다. 0.1 M HCl을 사용하여 pH 5.8~6.3으로 조절한 초순수를 용매로 사용하였다. 100 g의 시료를 내부 직경 130 mm의 HDPE 재질의 원통형 반응기에 넣고, 시료와 용매의 비가 1:10(W/V)이 되도록 용매를 넣고 200 rpm으로 6시간 동안 연속 교반하였다.

2.2.3. 독일: 독일연방규격 DIN 19529 (2015)

폐기물 및 토양의 무기 및 유기 물질의 용출 특성을 평가하기 위한 시험방법으로 본 연구에서는 실험실 규모로 수행 가능한 2 mm 이상 10 mm 이하의 제강슬래그 시료를 체거름하여 사용하였다. 250 g의 시료를 1 L HDPE 재질의 용기에 넣고 초순수를 시료와 용매의 비가 1:2(W/V)가 되도록 하였으며, Tumbler 장치를 사용하여 10 rpm, 24시간 연속 교반하였다.

2.2.4. 미국: US EPA Toxicity Characteristic Leaching Procedure (1992)

TCLP 시험법을 적용하여 산성조건에서 제강슬래그의 중금속 용출특성을 평가하였다. 시험용매를 선정하기 위해 200 rpm, 진폭 4~5 cm, 1시간 조건에서 제강슬래그를 초순수와 1:10(w/v) 비율로 진탕시험한 결과 pH가 10 이상으로 나타났다. 이를 바탕으로 0.1 M glacial acetic acid를 사용하여 pH가 2.88 ± 0.05인 용매를 본 시험에 사용하였다. Polypropylene(PP)재질의 50 mL 튜브(SPL, Korea)에 2 mm 이하의 제강슬래그 시료 2 g과 용매 40 mL를 넣고 (1:20, W/V), tumbler 장치를 이용하여 30 rpm에서 18시간 동안 혼합하였다. 혼합 후 원심분리 장치(Combi 514R, Hanil Science Co., Ltd., Korea)를 통해 2,500 rpm에서 20분 동안 원심 분리하여 상등액을 추출하여 분석용 시료로 사용하였다.

2.3. 상향류 투수방식 유출시험

2.3.1. 제강슬래그 단독 조건

매체접촉형으로 재활용하기 위한 재활용환경성평가 시, 상향류 투수방식 유출시험을 통해 주변 환경으로의 영향을 평가하여야 한다(KMOE, 2019). 본 연구에서는 16 mm 이하의 제강슬래그 시료를 내경 10 cm, 높이 44 cm 크기의 유리관(glass column)에 충전하였으며, 유리관 마개 상·하단에 튜빙(Tygon S3™ E-3603, Saint-Gobain, France)을 연결하고 초순수를 미량 펌프(BVP Standard, Ismatec™, USA)를 사용하여 유리관 상단까지 채웠다. Liquid/Solid (L/S) 비 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2마다 시료를 채취하고 시간에 따른 유출액의 특성을 비교하였다.

2.3.2. 제강슬래그 및 자연토양 2중층 조건

주변 환경으로의 영향 여부를 간접적으로 확인하기 위해 전로제강슬래그를 대상 시료로 선정하여 슬래그/토양 조건에서의 상향류 투수방식 유출시험을 수행하였다. 두 종류의 자연토양을 사용하였으며, 각각 경상북도 안동시 야산(Soil A, 36°29'20.7"N 128°48'51.7"E), 경상남도 창

Table 4. Physicochemical characteristics of natural soils

Content	Soil A	Soil B
pH	6.87	4.70
Soil Organic Matter (SOM, %)	9.13(±0.19)	7.95(±0.07)
Soil Texture	Loamy sand	Sand
Sand (%)	77.02	85.14
Silt (%)	18.39	10.81
Clay (%)	4.59	4.05

Table 5. Chemical composition of natural soils (XRF)

(%)	Fe	Si	K	Ca	Al	Ti	Mn	Sr	Rb	Zn	Mg	Cu
Soil A	49.3	20.7	10.1	7.1	4.2	3.4	1.5	0.9	0.4	0.7	0.2	0.3
Soil B	24.6	56.4	4.6	0.9	8.7	3.1	0.2	0.1	0.07	0.1	0.2	0.09

녕군 야산(Soil B, 35°34'38.69"N, 128°28'30.86"E)에서 시료를 채취하였다. 기본특성 및 XRF(X-ray Fluorescence spectroscopy) 분석결과는 각각 Table 4와 Table 5에 나타내었다. 유리관 내부는 매체접촉형 재활용 현장을 모사하기 위해 제강슬래그와 자연토양을 높이 비 1:1로 충전하였으며, 초순수를 용리액으로 사용하여 제강슬래그 층을 포화시켰다. 포화 이후 충전된 제강슬래그 시료 무게를 기준으로 L/S 비가 5가 될 때까지 유출시켰으며, 제강슬래그 시료를 기준으로 L/S 비가 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5일 때 유출수 시료를 채취하여 시간에 따른 유출수의 특성을 비교하였다.

2.4. 용출/유출 시료 분석

제강슬래그의 용출 특성 평가 시료와 상향류식 투수방식 실험의 유출 시료의 pH, 전기전도도(Electrical Conductivity, EC), 용존산소(Dissolved Oxygen, DO), 산화환원전위(Oxidation-Reduction Potential, ORP)는 각각 pH meter(Thermo Scientific™ Orion™ STAR A111, USA), DO meter(Thermo Scientific™ Orion™ STAR A223, USA), Conductivity meter(Thermo Scientific™ Orion™ STAR A212, USA), ORP Testr™ 10(Thermo Scientific™, Eutech Instruments Pte Ltd, USA)를 사용하여 측정하였다. 시료의 중금속 농도는 0.45 µm cellulose nitrate membrane filter(Whatman, Φ = 47 mm)로 여과한 후 ICP-OES (Agilent, 5800DV)를 사용하여 측정하였다. 비소(As)와 수은(Hg)은 ICP-OES 장비에 VGA 77 (Agilent, Vapor Generation Accessory 77)를 연결하여 측정하였다. 6가크롬은 폐기물공정시험기준 중 다이페닐카바자이드(C₁₃H₁₄N₄O)법을 적용하여 UV-Vis spectrophotometer(Thermo Scientific™ Orion™ Aquamate 8000, USA)로 540 nm에서 흡광도를 측정하였다(NIER, 2014).

2.5. 물벼룩 생태독성 평가(수질오염공정시험기준 ES 064704.1b)

국립환경과학원에서 물벼룩(*Daphnia magna*) 어린 개체 약 200마리를 분양받아 계대배양을 통해 생태독성 평가에 사용하였다. 배양액의 pH는 7.6~8.0, 용존산소는 3 mg/L 이상 유지되도록 하고 시험 전 24시간 폭기하였다.

20°C의 항온항습실에서 생후 2주 이상의 물벼룩 암컷 성체를 배양액과 함께 별도의 용기에 옮긴 후 해당 성체가 생산한 생후 24시간 미만의 어린 개체를 실험에 적용하였다.

제강슬래그 단독 및 제강슬래그/자연토양 조건에서 상향류 투수방식 유출시험을 통해 채취한 유출액 시료(L/S = 2)를 사용하였으며, 유출수 원수 100%를 기준으로 50, 25, 12.5, 6.25%로 희석하여 농도에 따른 독성평가를 수행하였다. 이때, 희석수는 배양액과 동일한 것을 사용하였다. 농도 당 시험용액의 양은 50 mL로 하였으며, 물벼룩을 5마리씩 4개의 반복구를 두었다. 시험시간 동안 시험온도는 20 ± 2°C 범위로 유지하며, 조명은 명:암 = 16:8 시간을 유지하고 물 교환, 먹이공급, 폭기는 하지 않았다. 24시간 후의 물벼룩의 유영저해 및 치사여부를 확인하고 50%가 치사 혹은 유영저해를 나타내는 농도인 반수영향농도(EC₅₀)를 평가하였으며, 이를 바탕으로 수질오염공정시험기준 ES 064704.1b에 따라 100/EC₅₀을 적용하여 생태독성값(TU)을 산출하였다.

일부 국외 시험법의 경우 시료의 pH가 배양액 범위를 벗어나는 상황에서 독성영향이 나타나는 경우, 시료의 pH를 조정하여 반복시험을 수행하고 있다(BS EN ISO 6341, OECD 2004). 이에 본 연구에서는 물벼룩 독성에 있어 제강슬래그 유출수 pH의 영향 여부를 추가로 확인하기 위해 유출수 원시료 및 희석시료의 pH를 6.5~8.5로 조정하여 동일한 방법으로 물벼룩 독성평가를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제강슬래그 용출특성 평가

3.1.1. 한국: ES 06150.e

국내 용출시험방법에 따른 제강슬래그 용출시료의 pH, 전기전도도, 용존산소, 산화환원전위는 Table 6과 같으며, 모든 제강슬래그 시료의 용출수 pH는 10.3~12.8로 높게 나타났다. 용출수의 중금속 농도 및 그에 따른 기준만족 여부는 Fig. 1(a)와 같다. 전로제강슬래그와 전기로일반슬래그는 중금속이 용출되지 않았으며, 전기로특수슬래그의 경우 Zn이 정량한계 미만(0.002 mg/L)~0.0021 mg/L로 확인되었다. 다만, 국내 폐기물 용출기준 및 환경표지인증기

Table 6. Characteristics of the leachate from steel-making slags by Korean Leaching Test (ES 06150.e)

Slag		pH	EC ¹⁾ (μS/cm)	DO ²⁾ (mg/L)	ORP ³⁾ (mV)
BOF	A	12.8	3.98	5.3	-84
	B	12.9	3.93	4.2	-132
EAF	C	12.1	1153	4.8	-55
	D	10.3	95.2	4.6	26
EAFA	E	11.3	44.8	4.8	-111
	F	11.7	569.7	4.7	-60

¹⁾Electrical Conductivity (EC); ²⁾Dissolved Oxygen (DO); ³⁾Oxidation-Reduction Potential (ORP)

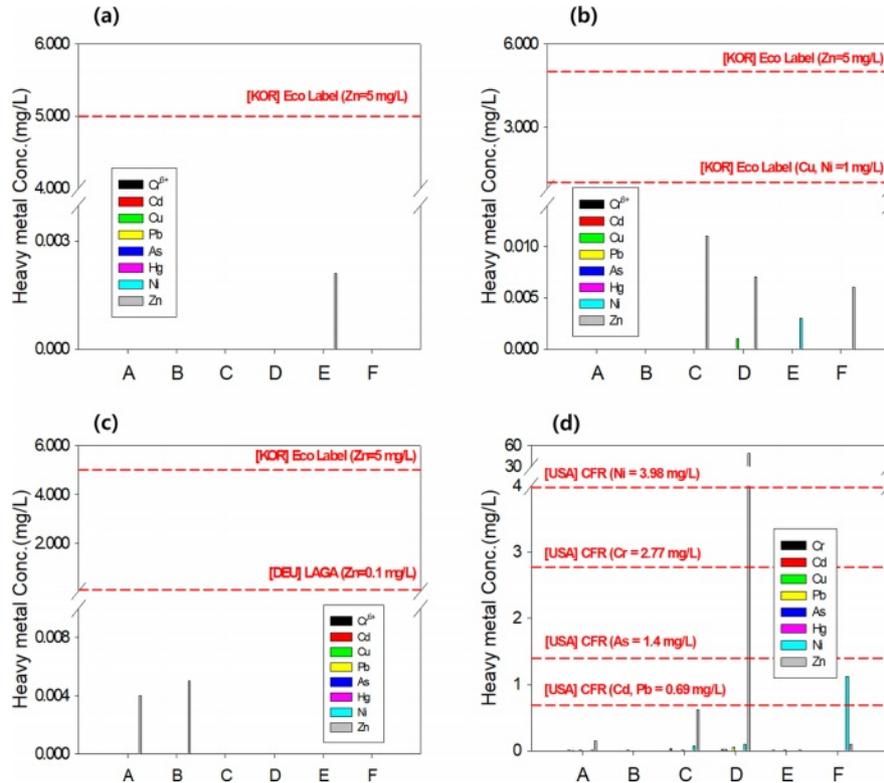


Fig. 1. Heavy metals concentrations in the leaching solution: (a) ES 06150.e, (b) JIS K 0058-1, (c) DIN 19529, and (d) TCLP.

준(Table 2)을 모두 만족하는 것으로 나타났다.

3.1.2. 일본: JIS K 0058-1

일본의 용출시험방법에 따른 제강슬래그 용출시료의 pH, 전기전도도, 용존산소, 산화환원전위는 Table 7과 같으며, 용출시험 결과 모든 시료의 pH는 9.9~12.2으로 높게 나타났다. 전로제강슬래그의 경우 용출되는 중금속은 없는 것으로 나타났으나 전기로일반슬래그의 경우 Cu는 정량한계 미만 (0.001 mg/L)-0.001 mg/L, Zn은 0.007-0.011 mg/L로 용출되었으며, 전기로특수슬래그의 경우 Ni은 정량한계 미만(0.003 mg/L)-0.003 mg/L, Zn은 정량한계 미만(0.002 mg/L)-0.006 mg/L로 용출되었다(Fig. 1(b)). Cu,

Ni, Zn의 경우 일본의 폐기물 용출기준 항목에 포함되지 않으며, 국내 환경표지인증기준을 적용했을 때 모두 만족하는 것으로 나타났다(Table 2).

3.1.3. 독일: DIN 19529

독일의 용출시험방법에 따른 제강슬래그 용출시료의 pH, 전기전도도, 용존산소, 산화환원전위는 Table 8과 같으며, 용출시험 결과 모든 시료의 pH는 10.3~12.4 이상으로 높게 측정되었다. 전기로일반 및 전기로특수슬래그의 경우 중금속이 용출되지 않았으나 전로제강슬래그의 경우 Zn은 0.004~0.005 mg/L의 범위로 용출되었다(Fig. 1(c)). 이는 국내 환경표지인증기준뿐만 아니라 독일의 광물성 폐기

Table 7. Characteristics of the leachate from steel-making slags by Japanese Leaching Test (JIS K 0058-1)

Slag		pH	EC ¹⁾ (μS/cm)	DO ²⁾ (mg/L)	ORP ³⁾ (mV)
BOF	A	12.1	4.31	3.5	-99
	B	12.2	5.45	3.4	-136
EAF	C	11.9	1120	2.3	-88
	D	9.9	139.5	1.4	-10
EAFA	E	11.5	937.5	1.7	-166
	F	11.2	365.5	2.3	-88

¹⁾Electrical Conductivity (EC); ²⁾Dissolved Oxygen (DO); ³⁾Oxidation-Reduction Potential (ORP)

Table 8. Characteristics of the leachate from steel-making slags by Detuch Leaching Test (DIN 19529)

Slag		pH	EC ¹⁾ (μS/cm)	DO ²⁾ (mg/L)	ORP ³⁾ (mV)
BOF	A	12.4	8.38	4.8	-104
	B	12.4	8.63	4.7	-106
EAF	C	12.1	709.8	2.5	-88
	D	10.3	284.7	1.8	-49
EAFA	E	11.5	958.3	2.4	-89
	F	11.7	1173	1.5	-123

¹⁾Electrical Conductivity (EC); ²⁾Dissolved Oxygen (DO); ³⁾Oxidation-Reduction Potential (ORP)

Table 9. Characteristics of the leachate from steel-making slags by TCLP

Slag		pH	EC ¹⁾ (μS/cm)	DO ²⁾ (mg/L)	ORP ³⁾ (mV)
BOF	A	12.4	10.30	3.9	-88
	B	6.7	6.74	2.1	-104
EAF	C	5.9	8.63	2.2	-2
	D	7.1	10.23	2.3	-193
EAFA	E	5.4	9.69	2.1	-32
	F	7.4	10.86	2.3	-66

¹⁾Electrical Conductivity (EC); ²⁾Dissolved Oxygen (DO); ³⁾Oxidation-Reduction Potential (ORP)

물 용출기준(Table 2)을 모두 만족하는 것으로 나타났다.

3.1.4. 미국: Toxicity Characteristic Leaching Procedure

2 mm 이하의 제강슬래그 시료에 대해 TCLP 실험에 따른 pH, 전기전도도(EC), 용존산소(DO), 산화환원전위(ORP)는 Table 9와 같다. 모든 제강슬래그 용출시료는 앞서 용매의 pH가 5.8~6.3인 국내의 진탕 및 회분식 용출 시험보다 Cr, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn 농도가 높게 검출되었으나, 미국의 유해폐기물 용출기준(Table 2)을 만족하는 것으로 나타났다(Fig. 1(d)). 용출액의 pH에 따라 시료별 중금속의 용출 양상이 달라질 수 있으며, TCLP의 경우 pH 2.88 ± 0.05 의 산성 조건에서 제강슬래그 내 중금속의 탈착 또는 용해가 증가하여 용출 농도가 증가한 것으로 판단된다(Cappuyns et al., 2013).

3.2. 상향류 투수방식 유출시험

3.2.1. 제강슬래그 단독조건

제강슬래그 단독 조건에서 상향류 투수방식에 따른 제강슬래그 유출시험 결과, pH는 폐기물 진탕시험과 동일하게 9.48~13.19로 높게 나타났다(Fig. 2). 전로제강슬래그, 전기로일반슬래그, 전기로특수슬래그 모두 Cd, Cu, Pb, As, Hg, Ni은 용출되지 않았다. Cr⁶⁺는 0.009~0.53 mg/L, Zn은 0.002~0.024 mg/L로 검출되었으나, 국내 폐기물 용출기준(Table 2)을 모두 만족하는 것으로 나타났다(Fig. 3).

3.2.2. 제강슬래그 및 자연토양 2중층 조건

자연토양 1을 적용하였을 경우, L/S 비 0.5까지 유출시켰을 때 토양의 pH와 유사한 것으로 확인되었으나 L/S 비 1부터 유출수의 pH가 증가하여 L/S 비 2부터 전로제강슬래그 단독 조건에서의 유출특성과 비슷한 결과가 나

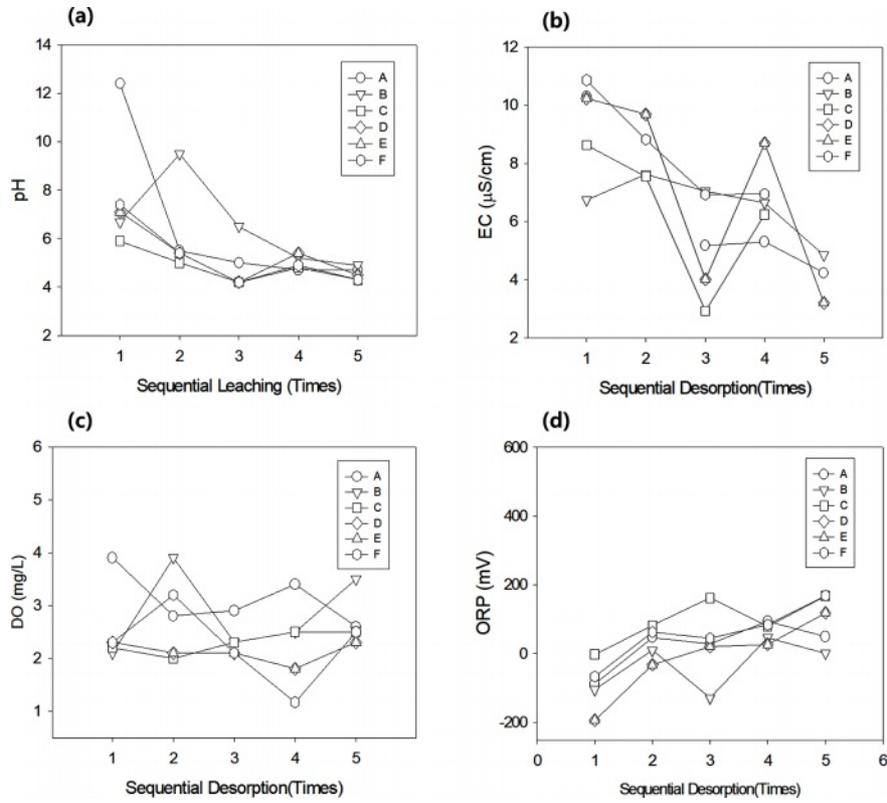


Fig. 2. Basic characteristics of up-flow percolation test: (a) pH, (b) EC, (c) DO, and (d) ORP.

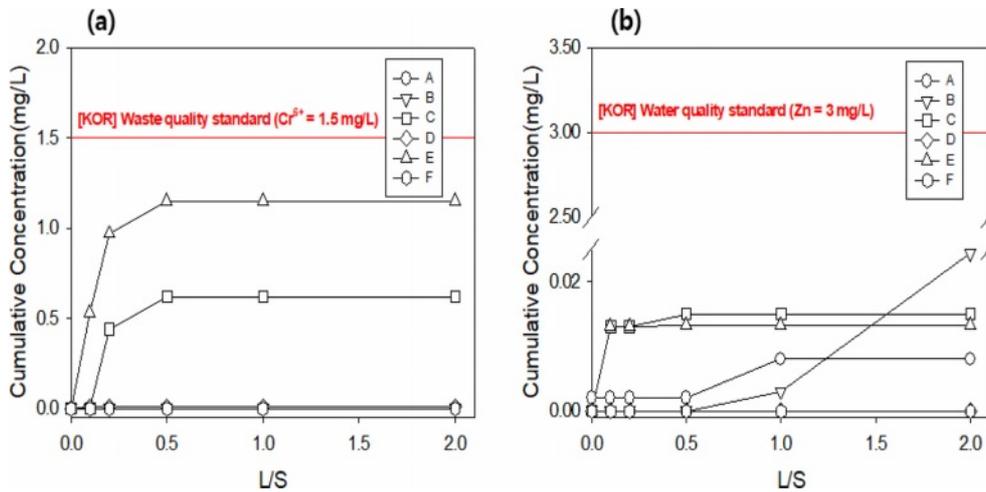


Fig. 3. Heavy metals concentrations in the effluent from up-flow percolation test: (a) Cr⁶⁺ and (b) Zn.

타났다(Fig. 4). L/S 비 3부터 유출수는 모두 11.5 이상의 강알칼리성으로 나타났다. 실제 매체접촉형 재활용 현장에서 제강슬래그의 유출수 pH가 자연토양에 의해 저감될 수 있으나, 용출이 지속되는 경우 고 pH 유출수가 발생할 가능성이 있다.

모든 시료에서 Cd, Cu, Pb, As, Hg, Ni, Zn은 모두 정량한계 미만으로 검출되었으나, Cr⁶⁺의 경우 정량한계

미만(0.002 mg/L)-0.009 mg/L로 검출되었다(Fig. 5). 자연 토양 2를 적용하였을 경우, L/S 비가 1까지 유출되었을 때 토양의 pH와 유사하였으나, L/S 비 2부터 pH가 증가하는 경향을 보였다. L/S비 3부터 유출수는 모두 11.5 이상의 강알칼리성으로 나타났다(Fig. 4). 모든 시료에서 Cd, Cu, Pb, As, Hg, Ni, Zn은 모두 정량한계 미만으로 검출되었으나, Cr⁶⁺ 만이 정량한계 미만(0.002 mg/L)-

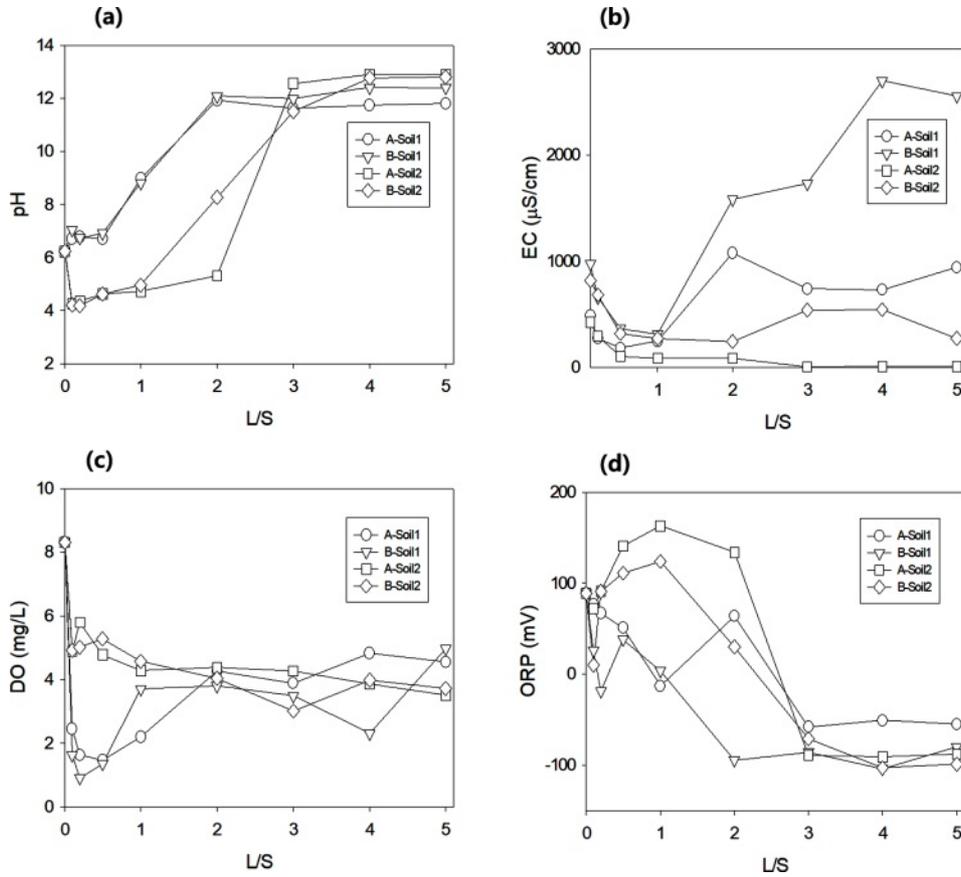


Fig. 4. Basic characteristics of effluents from up-flow percolation test with slag+natural soil: (a) pH, (b) EC, (c) DO, and (d) ORP.

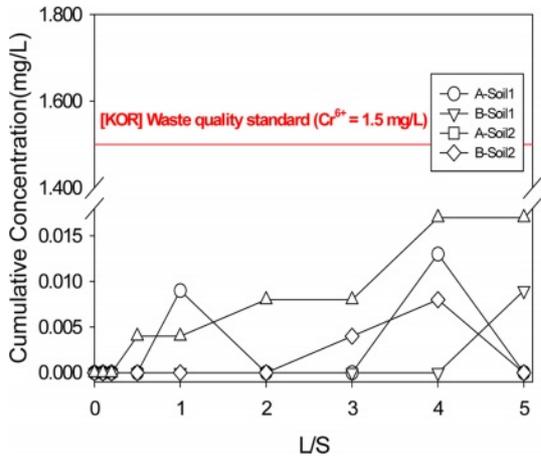


Fig. 5. Hexavalent chromium concentration in the effluent from the up-flow percolation test with slag+natural soil.

0.009 mg/L으로 검출되었다(Fig. 5). 제강슬래그 단독 조건 및 2중층 조건 모두 유출수의 중금속 농도가 환경기준을 만족하였으나 누적 Cr⁶⁺, Zn의 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 제강슬래그를 매체접촉형으로 재활용하는 경우 강우 등에 의해 중금속 및 고 pH 유출수가 지속적으

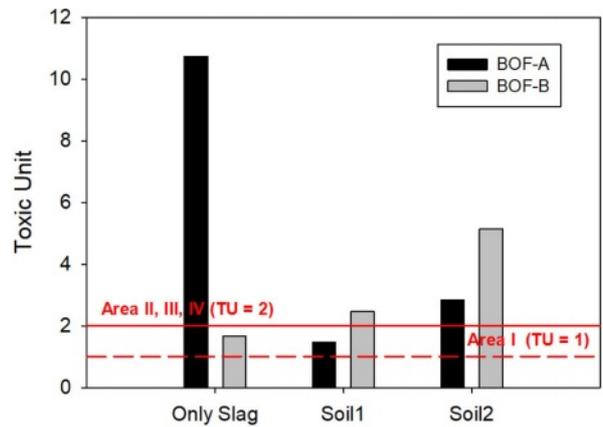


Fig. 6. Acute toxicity of *Daphnia magna* for effluent from up-flow leaching test with steel-making slags and steel-making slags+natural soil.

로 용출되어 주변 환경으로 영향을 미칠 수 있으므로, 이를 방지하기 위한 재활용 방안이 마련되어야 한다.

3.3. 물벼룩 생태 독성평가

전로제강슬래그의 상향류 투수방식 유출시험(제강슬래

Table 10. Acute toxicity test with *Daphnia magna*

Content			Lechate Concentration(%)					EC ₅₀	TU
			100	50	25	12.5	6.25		
SlagOnly	A	pH	12.35	11.88	10.98	10.21	9.42	9.31%	10.74
		DO (mg/L)	5.00	4.80	4.71	4.74	5.11		
	B	pH	11.35	9.81	8.65	8.35	8.67		
		DO (mg/L)	4.85	4.60	4.48	4.53	4.65		
Slag / Soil1	A	pH	11.32	10.35	9.68	9.23	8.77	67.5%	1.48
		DO (mg/L)	4.14	4.26	4.18	4.48	4.50		
	B	pH	11.75	11.06	9.97	9.64	9.23		
		DO (mg/L)	4.27	4.13	4.09	4.05	4.12		
Slag / Soil2	A	pH	12.45	11.37	10.56	9.31	8.99	35.4%	2.83
		DO (mg/L)	4.22	4.08	4.10	4.06	4.07		
	B	pH	12.56	11.88	11.05	10.12	9.23		
		DO (mg/L)	4.07	4.06	4.06	3.89	4.13		

Table 11. Acute toxicity test with *Daphnia maga* after pH adjustment

Content			Lechate Concentration(%)					EC ₅₀	TU
			100	50	25	12.5	6.25		
Slag Only	A	pH	7.64	7.69	7.93	8.15	8.28	No mortality or Immobilization	0
		DO (mg/L)	4.44	4.51	4.82	5.18	4.97		
	B	pH	8.03	8.24	8.17	8.06	8.20		
		DO (mg/L)	4.34	4.36	4.76	4.53	4.55		
Slag / Soil1	A	pH	8.06	7.96	8.12	8.07	8.03	No mortality or Immobilization	0
		DO (mg/L)	3.87	4.10	4.12	3.98	4.51		
	B	pH	8.01	7.98	8.09	8.07	7.99		
		DO (mg/L)	3.89	4.23	4.11	4.06	4.03		
Slag / Soil2	A	pH	8.01	8.06	7.97	7.95	8.13	No mortality or Immobilization	0
		DO (mg/L)	3.02	3.61	3.70	4.15	4.11		
	B	pH	7.92	7.94	8.20	8.14	8.19		
		DO (mg/L)	3.53	3.56	3.89	4.16	4.07		

그 단독, 제강슬래그/자연토양)에 따른 시료는 원시료 100%를 기준으로 50, 25, 12.5, 6.25%로 희석하여 4회 반복 시험하였다. 생태독성 평가를 위한 EC₅₀은 Probit Method 통계프로그램을 이용하여 산정하였다. Probit Method는 원수 100%에서 물벼룩의 치사 및 유영저해가 50~100%이고, 이외의 농도에서 1마리 이상 부분 치사가 보이는 경우 사용할 수 있다(NIER, 2015). 상항류 투수 방식 시험별 물벼룩 독성평가 결과는 Fig. 6과 같다.

전로제강슬래그 A와 B 모두 제강슬래그 단독 및 자연 토양 조건에서 청정지역 생태독성 기준(TU≤1)을 만족하지 못하는 것으로 나타났다(Table 10). 다만, 원시료 및 희석시료의 pH를 중화한 경우 모든 농도에서 물벼룩의 치사 및 유영저해가 나타나지 않았으며 청정지역 생태독성 기준(TU≤1)을 만족하는 것으로 나타났다(Table 11). 유출수에 대한 물벼룩의 급성독성은 유출수의 pH가 주요

영향인자로 작용한 것으로 판단되며, 주변 환경으로의 영향을 고려하여 유출수의 pH 저감방안을 마련하기 위한 추가적인 연구가 필요하다(Ghazy et al., 2011). 최근 들어 Alum(Al₂(SO₄)₃) 및 정수슬러지를 활용한 제강슬래그 유출수의 pH 저감방안이 연구되고 있으며(Özkök et al., 2016; Dayioglu and Aydilek, 2019), 미국의 경우 제강슬래그의 재활용에 따른 유출수가 정수슬러지 및 점토층을 활용한 채움재를 통과하는 관리 방안이 제시되고 있다(SHA, 2015). 또한, 일본의 경우 제강슬래그 재활용 부지 내 산성토양 복토 또는 침출수 포집 및 중화처리(CO₂ 또는 산 주입)하고 있으며, 스페인과 프랑스 등 유럽에서는 제강슬래그를 매체접촉형으로 재활용하는 경우 제방 등을 설치하여 전체 방수(waterproof) 또는 일부 방수(semi-waterproof) 처리 시 유출수에 대해 완화된 용출기준을 적용하는 등 물과의 접촉을 고려한 규제가 적용되고 있다

(ISIJ, 2019; CINDERELA, 2021). 향후 매체접촉형으로 재활용되는 제강슬래그의 고 pH 유출수를 관리하기 위해 저감방안을 마련하기 위한 연구뿐만 아니라 제도적인 부분도 함께 고려되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

국내 6개 배출사업장에서 발생하고 있는 제강슬래그에 대해 국내외 용출시험방법을 적용하여 중금속 용출 특성을 평가하였을 때, 모두 국가별 용출기준을 만족하는 것으로 나타났다. 다만 pH는 10 이상으로 고 pH 특성을 나타냈다. 상항류 투수방식 유출시험 결과 모든 시험에서 유출수의 pH는 10 이상으로 나타났으며, 일부 시료에서 Cr^{6+} , Zn이 검출되었으나 모두 환경기준을 만족하였다. 매체접촉형 재활용 현장을 모사한 제강슬래그/자연토양 조건에서의 상항류 투수방식 유출시험 결과, 초기 유출수의 pH는 토양의 pH와 유사하였으나 연속 유출함에 따라 10 이상의 고 pH 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 제강슬래그를 매체접촉형으로 재활용함에 따라 강우 등에 의해 중금속 및 고 pH 유출수의 용출이 지속되는 경우 주변 환경으로 영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제점을 고려하여 실제 제강슬래그의 매체접촉형 재활용 현장에서 친환경적인 재활용 방안 마련 연구가 추가적으로 필요하다.

제강슬래그 및 제강슬래그/자연토양 2중층 조건에서의 상항류 투수방식 유출시험에 따른 유출수 시료를 이용하여 24시간 물벼룩 생태독성 시험을 실시한 결과, 원시료에 대해 대부분 생태독성 기준(TU=2)을 만족하지 못하는 것으로 나타났다. pH를 6.5~8.5로 중화한 시료의 경우 물벼룩의 치사 및 유영저해가 발견되지 않았으며 생태독성 기준(TU=2) 또한 모두 만족하는 것으로 나타났다.

실제 제강슬래그의 매체접촉형 재활용 현장에서 강우 등 물과의 접촉이 일어나는 경우 유출수의 고 pH 특성으로 인해 주변 환경으로 영향을 미칠 것으로 판단된다. 산성조건에서 제강슬래그 구조의 변화로 중금속이 용출될 수 있으며(Król et al., 2020), 재활용 현장에서 산업활동의 영향으로 산성비와의 접촉으로 인해 중금속 용출이 가속화될 수 있다(Gan et al., 2022). 유럽의 일부 국가에서는 매체접촉형 재활용 단계에서 물과의 접촉을 차단하거나 주변 환경에 따라 강화된 환경기준을 적용하는 등 제도적인 차원에서 적절한 관리 방안이 마련되어 있다(CINDERELA, 2021; LAGA 2004). 국내에서 철강슬래그는 95% 수준의 재활용 목표율이 부여된 중요 지정부산물로 고려됨에 따라 제강슬래그의 특성을 반영한 적정 재

활용 관리 방안이 마련되어야 할 것으로 판단된다. 또한, pH를 자연적으로 저감하는 것은 매우 어려움에 따라, 물과의 접촉 차단 또는 pH 저감물질 적용 등 주변 환경을 고려한 적절한 대책을 마련하기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 한국철강협회의 지원으로 수행하였습니다.

References

- Barra, M., Ramonich, E.V., and Munoz, M.A., 2001, Stabilization of soils with steel slag and cement for application in rural and low traffic roads, Proceedings of the Beneficial Use of Recycled Materials in Transportation Application, RMCR University of Durham, Arlington, Va., Nov. 13-15, 423-432.
- BS EN ISO 6341, 2012, Water Quality: Determination of the Inhibition of the Mobility of *Daphnia magna* Straus Acute Toxicity Test, British Standards Institution, United Kingdom.
- Cappuyns, V., Alian, V., Vassilieva, E., and Swennen, R., 2014, pH Dependent leaching behavior of Zn, Cd, Pb, Cu and As from mining wastes and slags: Kinetics and mineralogical control, *Waste. Biomass. Valor.*, **5**, 355-368.
- CINDERELA, 2021, End of Waste Criteria Protocol for Waste used as Aggregates, CINDERELA project report, European Commission.
- Dayioglu, A.Y. and Aydilek, A.H., 2019, Effect of pH and sub-grade type on trace-metal leaching from steel-slag embankments into groundwater, *J. Mater. Civ. Eng.*, **31**(8), 04019149.
- Gan, Y., Li, C., Zou, J., Wang, W., and Yu, T., 2022, Evaluation of the impact factors on the leaching risk of steel slag and its asphalt mixture, *Case Stud. Constr. Mater.*, **16**, e01067.
- Gencel, O., Karadag, O., Oren, O.H., and Bilir, T., 2021, Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review, *Constr. Build. Mater.*, **283**, 122783.
- Ghazy, M., Habashy, M.M., and Mohammady, E.Y., 2011, Effect of pH on survival, growth and reproduction rates of the crustacean, *Daphnia Magna*, *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, **5**(11), 1-10.
- Hong, I.C., 2021, Gunsan Land Solar Power Plant "Steelmaking slag is a non-toxic, eco-friendly material", Yonhap News Agency, <https://www.yna.co.kr/view/AKR20210805141100055> [accessed 03.15.22]
- ISIJ, 2019, Guidelines for Steel Slag Product Management, The Iron and Steel Institute of Japan, Japan.

- Karamalidis, A.K. and Voudrias, E.A., 2008, Leaching behavior of metals released from cement-stabilized/solidified refinery oily sludge by means of sequential toxicity characteristic leaching procedure, *J. Environ. Eng.*, **134**(6), 493-504.
- Kim, J.M., Yoo, J.H., and Kwak, E.G., 2010, Properties of steel slag as construction material, *Magazine of RCR*, **5**(1), 33-40.
- Kim, M.J., Yoon, C.W., Jeong, M.J., Jeon, T.W., Shin, S.K., and Chung, D., 2020, Review of recycling hazards using ecological toxicity test by waste types, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **37**(2), 102-108.
- KMOE, 2016, Recycling guidelines for steel slag and coal ash discharger, Korea Ministry of Environment, Korea.
- KMOE, 2019, Recycling Environmental Assessment Manual, Korea Ministry of Environment, Korea.
- Król, A., Mizerna, K. and Bozym, M., 2020, As assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag, *J. Hazard. Mater.*, **384**, 121502.
- Lee, M.Y., Kang, J.H., Hwang, D.G., Yoon, Y.S., Yoo, M.S., and Jeon, T.W., 2021, Environmental assessment of Recycling (EAor) for safe recycling of steelmaking slag in the republic of Korea: Applications, leaching test, and toxicity, *Sustainability*, **13**(16), 8805.
- LAGA, 2003, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen, Landerarbeitsgemeinschaft Abfall, Germany.
- NIER, 2014, Standard Methods for the Examination of Waste, ES 06407.3a, National Institute of Environmental Research, Korea.
- NIER, 2015, Ecotoxicity Test Methods and Operating Guidelines, National Institute of Environmental Research, Korea.
- NIER, 2017, Water pollution standard methods, ES 04704.1b, National Institute of Environmental Research, Korea.
- OECD 2004, *Daphnia sp.* Acute Immobilisation Test, Test Guideline 202, OECD Guideline for Testing of Chemicals, OECD, Paris.
- Ren, P., Ling, T.C., and Mo, K.H., 2021, Recent advances in artificial aggregate production, *J. Clean. Prod.*, **291**, 125215.
- Tossavainen, M., Engstrom, F., Yang, Q., Menad, N., Larsson, M.L., and Bjorkman, B., 2007, Characteristics of steel slag under different cooling conditions, *J. Waste Manag.*, **27**(10), 1335-1344.
- US EPA, 2007, Method 3051A, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-compedium> [accessed 23.10.22]