



공 학 석 사 학 위 논 문

소성 굴 패각의 연안 퇴적물 재부상 및 인산인 용출 억제에 관한 연구



2020년 2월

부경대학교 대학원

해 양 공 학 과

정 일 원

공 학 석 사 학 위 논 문

소성 굴 패각의 연안 퇴적물 재부상 및 인산인 용출 억제에 관한 연구



2020년 2월

부경대학교 대학원

해양공학과

정 일 원

정일원의 공학석사 학위논문을 인준함.

2020년 2월 21일



IGURES ······iv	LIST
ABLES ······vii	LIST

ABSTRACTviii

목 차

1.	서론1
	1.1. 연구 배경1
	1.1.1. 연안환경의 중요성1
	1.1.2. 오염퇴적물의 발생원인 및 재부상의 영향
	1.1.3. 재부상 억제 방안의 한계
	1.1.4. 굴 패각의 특성 및 적용 가능성6
	1.2. 연구 목적 및 내용
2.	재료 및 방법9
	2.1. 퇴적물 관련 이론
	911 거하서 티거미에 트키 0

2.1.1.	섬작성 퇴석물의 특징9
	2.1.1.1. Cohesion과 Adhesion
	2.1.1.2. DLVO 이론
	2.1.1.3. 퇴적물 침식의 원인과 종류
2.2. 실험	방법15
2.2.1.	실험 장치 및 구성15
2.2.2.	실험방법 및 분석
	2.2.2.1. 실험 방법
	2.2.2.2. 측정 및 분석 항목

2.3. PIV를 활용한 환형수조 유속 및 전단응력 측정 실험	20
2.3.1. PIV의 정의	20
2.3.2. PIV 실험 장비 및 소프트웨어	20
2.3.3. 유속 측정 실험 방법	21
2.3.4. PIV 이미지 분석	27
2.3.5. 저면 전단응력 도출	29
2.4. 탁도 및 부유물질 농도 상관관계 실험	30
2.5. 수산화칼슘의 혼합에 따른 퇴적물 거동	31
2.5.1. 실험 방법 및 분석	31
2.6. 굴 패각의 소성 온도 및 피복 두께에 따른 퇴적물 거동	32
2.6.1. 굴 패각 재료의 특징 및 소성	32
2.6.2. 소성 굴 패각의 XRF, XRD 분석	34
2.6.3. 실험 퇴적물의 성상	34
2.6.4. 실험 방법 및 분석 항목	35
× S	
결과 및 고찰	38
3.1. PIV를 활용한 환형수조 유속 및 전단응력 분포 결과	38
3.1.1. 환형수조 내 횡방향 유속분포	38
3.1.2. 환형수조 내 종방향 유속분포	41
3.1.3. 환형수조 내 저면 전단응력 분포	44
3.2. 탁도 및 부유물질 농도 상관관계 결과	50
3.3. 수산화칼슘의 혼합에 따른 퇴적물 거동	51
3.3.1. 탁도 변화	51
3.3.2. 퇴적물 재부상 입자의 플럭스 변화	53
3.3.3. 섬성 및 전단듈 관계	55
3.3.3. 섬성 및 전단듈 관계	55 57
3.3.3. 섬성 및 전단률 관계 3.3.4. CEC 및 SAR 분석 결과 3.4. 굴 패각의 소성 온도 및 피복 두께에 따른 퇴적물 거동	55 57 60
	 2.3. PIV를 활용한 환형수조 유속 및 전단응력 측정 실험 2.3.1. PIV의 정의 2.3.2. PIV 실험 장비 및 소프트웨어 2.3.3. 유속 측정 실험 방법 2.3.4. PIV 이미지 분석 2.3.5. 저면 전단응력 도출 2.4. 탁도 및 부유물질 농도 상관관계 실험 2.5. 수산화칼슘의 혼합에 따른 퇴적물 거동 2.5.1. 실험 방법 및 분석 2.6.1. 굴 패각의 소성 온도 및 피복 두께에 따른 퇴적물 거동 2.6.2. 소성 굴 패각의 XRF, XRD 분석 2.6.3. 실험 퇴적물의 성상 2.6.4. 실험 방법 및 분석 항목 3.1. PIV를 활용한 환형수조 유속 및 전단응력 분포 결과 3.1.1. 환형수조 내 종방향 유속분포 3.1.2. 환형수조 내 종방향 유속분포 3.1.3. 환형수조 내 저면 전단응력 분포 3.3. 수산화칼슘의 혼합에 따른 퇴적물 거동 3.3.1. 탁도 변화 3.3.2. 퇴적물 재부상 입자의 플럭스 변화

	3.4.2.	탁도 변화
		3.4.2.1. 소성 굴 패각 1.0 cm 피복 후의 결과63
		3.4.2.2. 소성 굴 패각 0.5 cm 피복 후의 결과65
	3.4.3.	부유물질 농도 및 플럭스 변화67
		3.4.3.1. 소성 굴 패각 1.0 cm 피복 후의 결과67
		3.4.3.2. 소성 굴 패각 0.5 cm 피복 후의 결과
		3.4.3.3. 피복 두께에 따른 부유물질 농도 변화 비교72
	3.4.4.	점성 및 전단률 관계
	3.4.5.	직상수의 pH, ORP, PO4-P 분석 결과
	3.4.6.	간극수의 pH, ORP, PO4-P 분석 결과83
	3.4.7.	CEC 및 SAR 분석 결과91
		3.4.7.1. 소성 굴 패각 1.0 cm 피복 후의 결과
	/	3.4.7.2. 소성 굴 패각 0.5 cm 피복 후의 결과
4.	요약 및	결론
		2 2
5.	참고문헌	101
		ALL THE ALL ALL
		aus

LIST OF FIGURES

Figure 1.1	The stock of oyster shell near the coastal area	7
Figure 1.2	The outline of this study	8
Figure 2.1	The profiles of DLVO interaction energy	11
Figure 2.2	The structure of electric double layer	12
Figure 2.3	The scheme of experimental case	15
Figure 2.4	Experiment image using stirrer and turbidity sensor	17
Figure 2.5	The scheme of Particle Image velocimetry (PIV)	
	experiment	23
Figure 2.6	The picture of experiment in low light intensity	
_	condition	24
Figure 2.7	The image of processing mask; White blur area:	
	processing mask. Green arrow: Symbol of vector	27
Figure 2.8	The image of tecplot after image treatment; This picture	
1.	described vector in processing mask	28
Figure 2.9	The result of TG-DTA on oyster shell	33
Figure 2.10	The images of experimental cases	36
Figure 2.11	The all experimental cases covered with pyrolyzed oyster	
	shells	37
Figure 3.1	The example of horizontal water velocity distribution at	5,
	1400 RPM. Legend means the height from bottom	39
Figure 3.2	The horizontal average water velocity distribution from	
	cylinder to inner-wall of small annular flume	40
Figure 3.3	The example of vertical water velocity distribution at	
	200 and 400 RPM	42
Figure 3.4	The average vertical water velocity distribution	43
Figure 3.5	The horizontal friction velocity distribution at 0.01 m	-
	from bottom of annular flume	46
Figure 3.6	The horizontal shear stress distribution at 0.01 m from	
	bottom of annular flume	47
Figure 3.7	The correlation with RPM and friction velocity at 0.01	
	m from bottom in annular flume	48
Figure 3.8	The correlation with RPM and shear stress at 0.01 m	49

Figure 3.9	from bottom in annular flume The correlation diagram between turbidity and suspended	
Figure 3.10	solid material The turbidity change with different weight of calcium	50
Figure 3.11	hydroxide	52
Figure 3.12 Figure 3.13 Figure 3.14	stress The change of suspended solid material concentration The change of suspended solid material fluxes Rheological assessment of viscosity on mixture with	52 54 54
Figure 3.15	sediment and Ca(OH) ₂ The concentration of Na, Ca, K, Mg in mixture of	56
Figure 3.16	sediment and calcium hydroxide The ratio of Na, Ca, K, Mg in mixture of sediment and	59
Figure 3.17 Figure 3.18	calcium hydroxide The XRD results analysis for POS The change of turbidity with increase of RPM in POS	59 62
Figure 3.19	covering thickness of 1.0 cm The change of turbidity with increase of shear stress in	64
Figure 3.20	POS covering thickness of 1.0 cm The change of turbidity with increase of RPM in POS	64
Figure 3.21	covering thickness of 0.5 cm	66
Figure 3.22	POS covering thickness of 0.5 cm The suspended solid material concentration changes in	66
Figure 3.23	POS covering thickness of 1.0 cm	69
Figure 3.24	covering thickness of 1.0 cm	69
Figure 3.25	POS covering thickness of 0.5 cm	71
Figure 3.26	covering thickness of 0.5 cm Comparison of suspended solid material concentration	71
Figure 3.27	changes in different cover thickness of POS Rheological characteristics of POS with different	72 74

Figure 3.28	covering thicknesses pH changes in overlying water. Before: Initial value of	
Figure 3.29	experiment. After: After experiment ORP changes in overlying water. Before: Initial value of	77
Figure 3.30	experiment. After: After experiment PO ₄ -P changes in overlying water. Before: Initial value	79
Figure 3.31	of experiment. After: After experiment pH of upper layer and lower layer in sediment after	82
Figure 3.32	experiment ORP of upper layer and lower layer in sediment after	85
Figure 3.33	experiment PO ₄ -P concentrations of upper layer and lower layer in	87
Figure 3.34	sediment after experiment The concentration of Na, Ca, K, Mg in sediment	90
Figure 3.35	covered with POS-1.0 The ratio of Na, Ca, K, Mg in sediment covered with	93
Figure 3 36	POS-1.0 The concentration of Na Ca K Mg in sediment	93
Figure 3 37	covered with POS-0.5 The ratio of Na Ca K Mg in sediment covered with	95
118010 5.57	POS-0.5	96
	A LH OL M	

LIST OF TABLES

Table 1.1	The effect of resuspended cohesive sediment particles	
		4
Table 2.1	Particle size distribution of sediment type	9
Table 2.2	Previous researches of classification standard on cohesive	
	sediment	9
Table 2.3	The classification of cation exchange capacity	19
Table 2.4	The condition of PIV experiment	25
Table 2.5	The condition of PIV experiment (Continued)	26
Table 2.6	The properties of sediment in the experiment	34
Table 2.7	The condition of experimental samples	35
Table 3.1	Water velocity distribution in small annular flume	38
Table 3.2	Friction velocity and shear stress at 1 cm from bottom.	45
Table 3.3	Values of shear thinning coefficients for Ca(OH) ₂	56
Table 3.4	ICP analysis results in mixture of sediment and calcium	
	hvdroxide·····	57
Table 3.5	The calculation of CEC and SAR based on ICP results	
	in mixture of sediment and calcium hydroxide	58
Table 3.6	The XRF results of pyrolyzed oyster shell	60
Table 3.7	Coefficients of shear thinning for POS	73
Table 3.8	pH changes in overlying water	75
Table 3.9	ORP changes in overlying water	78
Table 3.10	PO ₄ -P concentration changes in overlying water	80
Table 3.11	pH changes in sediment layer	84
Table 3.12	ORP changes in sediment layer	86
Table 3.13	PO4-P changes in sediment layer	88
Table 3.14	ICP analysis results in sediment covered with POS-1.0	92
Table 3.15	The calculation of CEC and SAR based on ICP results	
	in sediment covered with POS-1.0	92
Table 3.16	ICP analysis results in sediment covered with POS-0.5	94
Table 3.17	The calculation of CEC and SAR based on ICP results	
	in sediment covered with POS-0.5	95

A effect of pyrolyzed oyster shell on suppression of the coastal sediment resuspension and phosphate release

Il-Won Jeong

Department of Ocean Engineering, Graduate School, Pukyong National University

ABSTRACT

In order to evaluated the physico-chemical effects of calcium on resuspension and phosphate removal, calcium hydroxide and pyrolyzed oyster shells were applied to cohesive sediment. The results obtained through this study are summarized as follows. Therefore, the main elements of this study can be divided into physical and chemical behavior. Physical behaviors include changes in sediment resuspension and viscosity by calcium, and chemical behaviors include changes in PO₄–P concentrations. The results obtained through this study are summarized as follows.

Sediment resuspension decreased with increasing calcium concentration. In the case of $Ca(OH)_2$ -10.0 g, suspended solids(SS) concentration increased by 448%, which is lower than that of $Ca(OH)_2$ -0 g by 1170%. In addition, when the oyster shells pyrolyzed at high temperature were covered, SS concentration was low, especially at POS600, which showed very low SS concentration. Through this phenomenon, it was confirmed that calcium has an effect of suppressing

sediment resuspension.

It was found that as the calcium concentration in the sediment increases, the sediment exhibits shear thinning behavior. When the calcium hydroxide and pyrolyzed oyster shells were covered, the *n* coefficients were found to be between 0.02 and 0.18 and 0.05 and 0.18, respectively, in the shear rate and viscosity regression equations. Also, viscosity increased by 194.7% in Ca(OH)₂–10.0 g, 723% in POS600–1.0 and 520% in POS800–0.5. As a result, the sediment viscosity was increased by the calcium eluted from the pyrolyzed oyster shell, and especially, the oyster shell pyrolzyed at a high temperature had a significant effect on the increase in the viscosity of the sediment.

Although the calcium concentration in the sediment increased, the CEC did not show significant changes since Na was dominant factor in the sediment. However, the SAR tended to decrease with increasing $Ca(OH)_2$ content, while in the case of pyrolyzed oyster shells, the SAR also increased with increasing pyrolyzing temperature. It is considered that the reason why the increase and decrease of SAR is caused by the cation exchange between calcium and eluted Na and Mg in the oyster shell.

The concentration of PO_4 -P in the overlying water was different depending on the pyrolyzing temperature and covering thickness of the oyster shell. When the oyster shell pyrolyzed at 800°C was covered, the PO_4 -P concentration in the overlying water tended to decrease, however, oyster shell pyrolyzed at 100°C led to increase of the PO_4 -P concentration in the overlying water. And in the case of the oyster shell pyrolyzed at 600°C, the PO_4 -P concentrations decreased with 0.5 cm covering thickness, but increased when 0.5 cm was covered. The PO4-P concentration in the pore water decreased with ranged from 9.7

– ix –

to 72.9% regardless of the pyrolyzing temperature and covering thickness and the higher the pyrolyzing temperature of the oyster shell, the higher decrease in the PO4–P concentration.

Based on the above results, it was confirmed that the pyrolzyed oyster shells increased the calcium concentration in the sediment, and it leads to suppress sediment resuspension and effects PO_4 -P removal. The above results can be used as fundamental research when using pyrolyzed oyster shells as the remediation material in the coastal area.



1. 서론

1.1. 연구 배경

1.1.1. 연안환경의 중요성

연안은 지구 전체 표면적의 약 18%에 불과하지만 항만, 공항, 관광 구역으로서의 개발 가능성 등 다양한 공간 활용 잠재력을 가지고 있어서, 세계 주요 도시의 60% 이상이 연안에 위치하고, 세계 인구 40% 이상이 연안의 100 km 이내에 거주한다 (Crossland et al., 2005; Nicholls et al., 2007). 동시에 연안은 습지, 하구, 석호, 강어귀, 갯벌 등 다양한 생태계로 구성되어 동식물과 수생식물에 거주지를 제공하고 인간에게는 주거지 및 휴식 공간, 그리고 세계최대의 어장을 제공하는 역할을 수행한다.

연안은 바다와 육상의 경계지역이며 대기와의 상호작용으로 인해 지구상에서 복잡한 생태계 중 하나다 (Dethier and Harper, 2011). 따라서 감조하천 등과 같은 자연적인 요소와 인위적인 간섭 및 개발 등에 의해 연안 생태계는 생태적 관점에서 상대적으로 취약한 특징을 나타낸다. 특히, 연안 주변의 상업 및 주거지 개발, 농업 및 축산 분야 등의 비점오염원으로부터 방류되는 오폐수는 연안의 수질 악화 및 퇴적물 오염을 가속화한다. 따라서 많은 국가와 기관들이 연안 퇴적물의 본 기능인 오염물질의 완충지대와 자정작용을 유지시키기 위해 관리 및 유지 정책에 관심을 가지고 있다.

연안 퇴적물은 주로 점착성 퇴적물로 구성되며 (Flemming, 2000; Grabowski et al., 2011), 기후, 퇴적물의 수송, 그리고 저서동물 등의 영향으로 연안 전 해역에 퇴적된다 (Grabowski et al., 2011). 그리고 육상의 지속적인 영향과 계절의 영향으로 인해, 퇴적물은 퇴적과 침식, 재부상의 순환과정을 거친다 (Yang et al., 2008). 비점착성 퇴적물이 입자의 중량으로 침식에 저항하는 반면 점착성 퇴적물의 지배적인 구성성분은 실트로서, 주로 퇴적물의 입자들이 응집되는 현상을 통해 침식에 저항한다 (Flemer et al., 2002; Cozzoli et al., 2013). 이외에도 점착성 퇴적물에 작용하는 중력, 접착력 등의 힘이 침식에 저항하는 힘에 해당된다. 대조적으로 침식을 야기하는 힘은 점착성 퇴적물의 경계면에 작용하는 전단응력과 난류, 그리고 저면 표사이동과 같은 수리학적 힘과 관련되며 (Amos et al., 1998; Winterwerp and Van Kesteren, 2004; Leeder, 2011), 특히 태풍과 같은 단기 기후 변화는 퇴적물을 최대 10 cm 이상으로 침식시키는 것으로 보고되었다 (Hu et al., 2015).

점착성 퇴적물의 침식을 유발하는 수리학적 힘과 침식에 저항하는 힘의 균형이 어긋나면, 점착성 퇴적물의 재부상이 발생한다 (Xu, 2019). 재부상된 점착성 퇴적물은 연안 해역의 비정상류, 해류, 파도, 조석 등과 같은 영향을 받아 연안 전 해역으로 이동 및 수송된다 (Ribberink, 1998). 즉, 점착성 퇴적물의 퇴적 및 침식, 그리고 재부상의 과정을 통해 수층으로 점착성 퇴적물이 유입되는 것을 알 수 있다 (Williams et al., 1999).

1.1.2. 오염퇴적물의 발생원인 및 재부상의 영향

수십 년간 연구자들은 점착성 퇴적물의 재부상에 관해 관심을 가지고 연구를 하고 있다 (Zuo et al., 2019). 최근 재부상과 관련된 연구 주제는 인간 활동의 영향으로 발생하는 오염물질이 다양한 저서생물이 서식하는 연안환경을 교란하는 현상에 중점을 두고 있다 (Gibson et al., 2007; Brown et al., 2018).

연안환경이 교란되는 현상은 인구의 밀집현상, 급속한 도시화와 산업화, 그리고 집약적인 농업의 증가, 수문학적인 영향 (댐 건설, 준설, 수로 건설, 운하 건설) 등이 관련되어 있다 (Kim, 2018; Tu et al., 2018). 동시에 자연적인 요소인 해수면 상승, 해류, 태풍, 장마 등과 같은 현상들과의 복합적인 작용으로 인해 연안환경 교란이 심화되고 있다 (Rogers et al., 2019).

저서생물의 사체, 배설물 등과 같은 유기오염물들은 자정 작용으로 인해 분해가 가능하지만, 인간 활동에서 생산된 유기 오염물은 대부분 난분해성이면서 동시에 유입량도 커서 점착성 퇴적물의 오염 부하량을 증가시키고 있다 (Kalnejais et al., 2010; Keller and Coleman, 2011). 이는 저서 생물 서식지 파괴를 유발하며, 동시에 점착성 퇴적물 내의 중금속, 살충제, 비료, 병원균 등의 농도를 증가시키는 변화를 야기한다 (Mehta Ashish et al., 1989; Droppo, 2009; Tipping, 2009).

점착성 퇴적물은 인위적 요소와 자연적 요소의 영향을 받아 재부상 한다. 인위적 요소로는 준설, 항구 건설, 하구의 inlet jetty 건설, 방파제 분리, 해안 간척사업, groyne 건설 등과 같은 요소가 있으며 (Demir et al., 2004), 자연적 요인으로는 풍파, 해저에서 생성되는 물의 흐름, 해류, 조석과 같은 장기적인 영향과 홍수 및 태풍과 같은 단기성의 기후 변화 등이 있다. 자연적 요인에 의한 침식은 인위적 요인에 의한 영향보다는 낮지만, 항상 발생하며 지속 시간이 길고 전 해역에서 발생한다. 이렇게 재부상된 점착성 퇴적물들이 고농도로 수층에 존재하면 다음과 같이 환경에 영향을 준다 (Table 1.1).



Effect	References
Productivity of phytoplankton in the coastal area	Cloern, 1987, Christine et al., 2003
Vegetation of coral and aquatic plant	Dennison et al., 1993. Mclaughlin et al., 2003
Nutrients supply and movement in the coastal area	Mayer et al., 1998, Hydes et al., 1999
Terrain changes due to sediment movement and transport	Jia et al., 2006, Fan et al., 2014, Cheng et al., 2015
Inhibition of photosynthesis due to increased turbidity	Ding et al., 2018, Flores et al., 2012
Promoting eutrophication due to high concentration of nutrients and organic pollutants	Ding et al., 2018
Increase of hydrophobic organic pollutants concentration in the food chain	Gbah et al., 2001, Kalnejais et al., 2010

Table 1.1. The effect of resuspended cohesive sediment particles

1.1.3. 재부상 억제 방안의 한계

오염 퇴적물의 재부상을 억제하는 방안으로는 퇴적물을 준설하여 제거하는 방안이 효용성이 높다. 하지만 준설은 생태계 교란과 준설 해역의 파랑 변형을 야기하기 때문에 (Demir et al., 2004), 최근에는 항만을 복구하거나, 항로의 수심 확보 같은 필수적인 경우를 제외하고, 환경 및 경제적인 이유로 규제되고 있다 (Flores et al., 2012). 하지만 불가피하게 행해지는 준설과 준설에 해당하는 작업들은 필수적으로 재부상을 야기하며, 근처의 저서 생태계에 악영향을 준다 (Jones et al., 2016).

퇴적물의 재부상을 억제하기 위해 현장 퇴적물의 한계전단응력을 증가시키는 방법이 고려되지만, 현장에서 퇴적물의 한계전단응력 변화를 측정하는 방법이 정밀하지 않기에 현실적으로 어렵다 (Ali and Lemckert, 2009). 또한 퇴적물의 재부상을 예측하여 억제하려는 연구들이 수년간 진행되고 있지만, 지형 및 생태계 등의 다양한 변수로 인해 현재의 기술로도 재부상을 정확히 예측하는 것은 불가능하다 (Grabowski et al., 2011).

따라서 시멘트 및 제강슬래그 같은 화학반응을 유발하는 재료를 투입하여 퇴적물의 재부상을 억제하기 위한 방법이 연구된 바 있다.

시멘트, 석회 등은 포졸란 반응을 유발하여 지반의 강도를 증가시키는 화학적인 방법으로 이를 통해 퇴적물의 한계전단응력을 증가시킬 수 있다. 하지만 연약지반 개량 목적으로 사용되기 때문에 육상에서만 현재 적용되고 있으며 (Jafer et al., 2018), 중금속 등과 같은 환경오염 문제와 경제성 문제로 인해 해역에는 실제로 적용하기 어렵다 (Liu et al., 2019).

제강슬래그는 퇴적물 상부에 복토하는 방법으로 실제 해역에서 실험한 결과가 보고된 바 있다. 제강슬래그를 퇴적물 상부에 복토 시, 퇴적물 내의 오염물질 용출을 억제하고 Ca 성분으로 인해 PO₄-P이 안정화되는 효과가 있는 것으로 보고되었다. 하지만 피복 두께가 5 ~ 10 cm에 이르며, 복토 전에 현장의 해저면을 편평화 혹은 바닥갈이를 함으로써 재료가 균등하게

- 5 -

복토되도록 하는 선 작업이 요구된다 (Park, 2011). 또한 제강 슬래그는 물과 반응하면 강알칼리성의 침출수를 발생시키고, 폐기물 공정시험 결과에서는 중금속이 검출되지 않았지만, ICP (Inductively couppled plasma spectrometer) 분석 결과에서는 중금속이 검출된 바 있어 중금속 용출 문제가 제기된다 (Park et al., 2012).

1.1.4. 굴 패각의 특성 및 적용 가능성

굴 패각은 수산업의 부산물로 국내외에서 매년 대량 발생한다. 굴 중량의 70%가 굴 패각이기 때문에, 2003년에는 세계에서 4.4백만 톤의 굴 패각이 생산되었으며, 한국은 매년 28만 톤 이상의 굴 패각이 생산되고 있다 (Hellen et al., 2019). 하지만, 굴 패각을 대량으로 재활용하는 기술이 부족하여, 법적인 조치 및 환경규제 없이 해양투기 혹은 항만 주변에 야적되고 있으며 한국의 경우에는 굴패각의 90% 이상이 이에 해당한다 (Lee, 2004).

굴 패각은 분해되면서 인간 및 생태계에 유해한 고농도의 NH₃ 및 H₂S를 생성하며, 저서 환경에서는 산소를 소비하여 환원 환경을 조성하여 환경오염의 원인으로 작용한다.

굴 패각의 CaCO₃ 화합물은 Calcite, Aragonite, Vaterite형 Polymorphs의 형태로 존재하며 (Manoli and Dalas, 2000), 주로 고순도의 CaCO₃ powder의 제조에 사용된다. 따라서 가축 사료 및 비료, 의료 등 다양한 분야로 적용이 가능하다. 그리고 CaCO₃가 소성되면 CaO가 생성되는데 이는 시멘트 제조, 농업분야에 응용이 가능하다. 특히, Ca은 포졸란 반응을 유도하는 주요한 성분으로 토양입자들을 응집시키는 역할을 하기에 국외에서는 굴 패각을 활용한 상업용 인공 벽돌을 개발하는 등의 연구가 진행되고 있다 (Hellen et al., 2019).

위와 같이 Ca 재료로 사용 가능한 굴 패각을 해양 환경 개선에 활용하려는 연구도 진행 중에 있다. 고온 소성한 굴 패각을 수층 내의 인산인 농도를 낮추는 재료로 개발하는 연구를 진행하고 있으며 (Woo,

- 6 -

2018), 소성 굴 패각을 퇴적물에 피복하여 TOC (Total organic carbon), AVS (Acid volatile sulfide) 감소 등의 오염 퇴적물 개선 효과가 보고되기도 하였다 (Kim et al., 2019).

따라서 굴 패각을 퇴적물에 피복하면, 재부상 억제 및 인산인 제거 농도 감소 효과를 기대할 수 있으며, 부가적으로 굴 패각의 재활용률을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다.



Fig. 1.1 The stock of oyster shells near the coastal area.

1.2. 연구 목적 및 내용

본 논문에서는 굴 패각의 재활용률을 높이기 위한 목적으로, 굴 패각을 소성하여 퇴적물의 재부상과 인산인 용출을 억제하는 영향을 평가하였다. 먼저, 칼슘 농도에 따른 퇴적물의 점성 변화를 확인하기 위해 수산화칼슘을 퇴적물과 혼합하여 퇴적물의 재부상 및 점성 변화를 분석하였다. 수산화칼슘을 통해 칼슘의 퇴적물에 대한 결과를 바탕으로, 소성 굴 패각을 퇴적물에 피복하여 부유물질의 농도 및 직상수와 간극수의 화학적 변화를 분석하였다. 본 논문의 세부적인 내용은 다음과 같으며 모식도를 Fig. 1.2와 같이 나타냈다.

 소형 환형 수조 내의 저면전단응력을 도출하기 위해, PIV 실험을 수행하고 이를 통해 환형수조의 내부의 유속 분포를 측정한다.

 2) 퇴적물 내 칼슘 농도의 영향을 판단하기 위해, 수산화칼슘 1.0 g, 5.0
 g, 10.0 g을 퇴적물과 혼합하여 저면전단응력 변화에 따른 부유물질 농도 변화 및 퇴적물의 점성을 측정한다.

3) 굴 패각의 소성 온도에 따른 재부상 억제를 판단하기 위해, 100℃,
600℃, 800℃에서 소성된 굴 패각을 퇴적물 상부에 피복하여 전단응력
변화에 따른 탁도 및 부유물질 농도 변화와 퇴적물의 점성을 측정한다.

4) 소성 굴 패각을 피복한 후, 퇴적물의 pH, ORP, PO₄-P, CEC, SAR을 분석하여 굴 패각에서 용출된 Ca의 영향을 파악한다.



Fig. 1.2. The outline of this study.

2. 재료 및 방법

2.1. 퇴적물 관련 이론

2.1.1. 점착성 퇴적물의 특징

연안 해역으로 유입되는 퇴적물은 간단하게 Sand, Silt, 그리고 Clay로 구분 할 수 있다. 그리고 입자의 크기와 중량으로 인해 Sand, Silt, Clay 순으로 전 해역에서 퇴적이 발생된다 (Winterwerp, 2011).

퇴적물은 다음과 같은 Table 2.1과 같이 보통 입자 크기로 구분할 수 있지만, 점착성 및 비점착성 퇴적물을 구분하는 정확한 기준은 될 수 없다. 따라서 Zuo et al. (2019)은 이전 연구들을 활용하여 Table 2.2에 점착성 퇴적물의 기준을 따로 정리하였다. Table 2.2에 따르면, 입자 크기에 의한 점착성 퇴적물의 구분 기준은 여러 가지로 나뉘지만, Silt와 Clay가 점착성 퇴적물과 비점착성 퇴적물을 구분하는 지배적인 요소인 것을 알 수 있다 (Liu et al., 2013).

Table 2.1 Particle size distribution of sediment type (Rijn et al., 1993)

Type of sediments	Grain size (d)
Gravel	d > 2 mm
Sand	d = 62 µm ~ 2mm
Silt	$d = 4 \sim 62 \ \mu m$
Clay	d < 4 µm

Table 2.2 Previous researches of classification standard on cohesive sediment (Zuo et al., 2019)

Classification standard of cohesive sediment	References
Clay content is more than $5 \sim 10\%$.	(Te Slaa et al., 2013)
10 ~ 20 μm size can divide cohesive and non-cohesive using shields parameter.	(Mehta and Lee, 1994)
Flocculation occurs when grain size is under approximately 16 µm.	(Stevens, 1991)

2.1.1.1. Cohesion과 Adhesion

점착성 퇴적물의 침식현상은 영양염의 이동과 저면에서의 지형학적 변화에 영향을 주기 때문에, 저서 환경에 중요한 과정인 반면 동시에 오염물질의 이동도 수반한다. 오염물질 등이 점착성 퇴적물에 응집하는 현상은 Cohesion과 Adhesion으로 설명할 수 있다.

Cohesion 및 Adhesion의 공통점은 응접력 (Aggregation)이며, 이 두 가지 힘은 점착성 퇴적물의 주요한 성질임은 이미 이전 연구자들이 증명한 바 있다 (Meakin, 1987; Kranenburg, 1994). 그리고 Winterwerp (2011)는 점착성 퇴적물의 Floc은 다량의 Silt와 Clay를 포함하며, Cohesion과 Adhesion의 작용이 점착성 퇴적물의 형성에 중요하다고 보고하였다. 점착성 퇴적물은 다음과 같은 Floc 형성의 4가지 과정을 통해 점착성 퇴적물이 형성된다고 하였다.

- 1) Aggregation : Floc과 Floc의 결합으로 Floc의 크기 증가
- 2) Breakup : Floc 이 붕괴되고 흩어지면서 Floc 의 크기 감소
- Flocculation : Aggregation과 Breakup 과정이 동시에 작용하여 Net Effect의 결과로 응집

4) Coagulation : 더 이상 변형이 안되는 형태의 입자 형태

Cohesion은 유사한 입자와 물질 사이에서 발생하는 힘으로, Van der waals 힘과 유사한 전기화학적 힘의 영향을 받아 10 μm 이하의 Silt와 Clay가 주로 Cohesion의 영향을 받는다 (Mccave, 2018). 반면, Adhesion은 서로 다른 입자의 응집을 의미하며 박테리아 및 유기물 등의 물질들이 퇴적물 입자에 응집되는 현상을 표현할 수 있다. 즉, Cohesion과 Adhesion의 영향으로 수층의 미세 입자들이 저면으로 침강되면서 Silt와 Clay로 점착성 퇴적물이 형성되지만, 동시에 오염물질들이 점착성 퇴적물의 표면에 결합되는 현상이 발생한다 (Chai et al., 2018). 이로 인해 Extracellular Polymer Substances와 같은 점착성 유기물 등으로 인해 오염 유기물, 살충제, 비료 등이 점착성 입자의 표면에 흡착되는 현상이 발생한다.

2.1.1.2. DLVO 이론

DLVO 이론은 Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek에 의해 1940년대에 정립된 이론이다. DLVO 이론은 Electrostatic Force와 Van der waals force의 결합하는 경우로 표현할 수 있다. Electrostatic Force와 Van der waals force는 상호 독립적인 힘으로서, 두 입자 사이에 각 힘의 상호작용 거리가 겹쳐지거나 더해질 수 있다는 가정을 기반으로 하고 있다 (Fig. 2.1).



Fig. 2.1. The profiles of DLVO interaction energy (Adair et al., 2001).

점착성 퇴적물은 주로 세립질의 Clay와 Silt로 이루어져 있는 콜로이드 입자이기 때문에 대부분 음전하로 하전되어 있다. 따라서 같은 전하를 띠 는 콜로이드 입자들은 서로 반발하기 때문에 수층에서 부유 상태로 존재한 다. 콜로이드 입자 주위에는 양이온 농도가 증가하는데 양이온의 농도가 증가하여 밀집되면 Stern layer라고 불리는 고정층이 형성되며, 다시 고정 층 외부로는 양이온과 음이온의 농도가 유사해지는 층인 Diffuse layer가 존재한다 (Fig. 2.2). 즉, 콜로이드 입자에서 멀어질수록 양이온의 농도는 감소하지만, 음이온의 농도는 증가한다. 따라서 양이온을 띠는 칼슘 계열의 재료를 이용하면 콜로이드 입자와의 응집현상으로 인해 중량이 증가하여 침강속도가 증가하고 재부상이 억제되는 효과를 가질 것으로 기대된다. Diagram of electric double layer (Park and Seo, 2011)



Fig. 2.2. The structure of electric double layer (Park and Seo, 2011).

2.1.1.3. 퇴적물 침식의 원인과 종류

침식을 유발하는 외부 힘과 침식에 저항하는 힘이 평형상태를 유지하여 점착성 퇴적물의 재부상은 억제되고 있지만, 침식을 유발하는 힘이 점착성 퇴적물의 한계전단응력을 초과하면 침식이 발생한다. 대부분의 침식은 점착성 퇴적물의 조건과 현장의 주변 환경과, 수리학적 힘의 복합적인 작용에 의해 발생한다 (Grabowski, 2011). Grabowski (2011)는 이전 연구자들의 연구 자료를 정리하여 점착성 퇴적물의 침식을 유발하는 메커니즘은 유체의 Entrainment (비말동반 현상), Surface Erosion 및 Mass Erosion 등이 대표적이라고 보고하였다.

1) Entrainment of fluid mud (비말동반) : 퇴적물이 충분한 물로 포화되었을 때, 이를 fluid mud라고 하며 점성 유체처럼 유동한다. 침식에 저항하는 힘을 가지고 있지만, fluid mud 상부에 난류가 발생하면 fluid mud는 난류의 흐름장 내로 끌려들어간다. Fluid mud는 주로 퇴적물의 표면에 형성되며 직상수 혹은 간극수의 수압의 영향으로 인해 형성된다.

2) Surface erosion : 물의 흐름에 의해 발생한 저면 전단응력이 점착성 퇴적물 내의 입자 간 응집력을 초과할 때, 점착성 퇴적물의 표면에서 응집된 입자가 침식되는 현상을 말한다. Winterwerp and Van Kesteren (2004)는 surface erosion을 세분화하여 floc erosion과 surface erosion으로 분류했다. Floc erosion은 시공간적 측면에서 작은 규모의 침식을 의미하며, surface erosion은 광범위한 범위에서 간극수의 흐름으로 인해 발생한 높은 전단응력에 의한 현상을 의미한다.

3) Mass erosion : 물의 흐름, 파랑 등에 의한 유체력이 점착성 퇴적물의 한계전단응력을 초과할 때 발생하며, 이는 많은 양의 침식을 동반한다. Simon and Collison (2001)은 이를 홍수와 결부시켜 퇴적물의 독특한 분리 현상으로 설명하였다. 홍수로 인해 수위가 증가하면서 퇴적물

- 13 -

내외의 정수압과 간극수압이 증가한다. 하지만 수위가 낮아지면서 간극수압과 정수압의 경사를 형성한다. 이는 수압차를 형성하여 퇴적물 표면의 점착성 퇴적물의 분리를 유발한다.

이 외에도 점착성 퇴적물 내외의 생화학적 특성과 입자간의 응집력으로 인한 영향이 복합적으로 작용하여 침식을 유발하는 여러 가지 메커니즘이 있다.



2.2. 실험 방법

2.2.1. 실험 장치 및 구성

Choi and Kim (2015)에서 보고한 소형 환형수조를 참고하여 투명 아크릴 로 동일한 규격의 소형 환형수조를 제작하였다.



Fig. 2.3. The scheme of experimental case.

소형 환형수조의 내경은 15 cm, 높이는 17 cm의 규격으로 제작되었다. 중앙의 원형 실린더는 스테인리스 재질로 직경 3 cm로 제작되었다. 편의상 원형 스테인리스 실린더를 이하, 실린더로 표현하였다. 실린더를 회전시키는 전자식 교반기 (OS1-10, LABTron)는 0 - 2000 RPM 범위를 가지고 있으며 1 RPM 단위로 조절이 가능하다.

2.2.2. 실험방법 및 분석

2.2.2.1. 실험 방법

실험에 사용되는 퇴적물은 균질한 상태로 만든 후, 소형 환형수조 내부에 3 cm (약 0.53 L) 높이로 채웠다. 매적 작용 (Aggradation)을 고려하여 퇴적물은 24시간 동안 환형수조 내에서 압밀되었으며, 압밀로 인해 유출된 직상수는 주사기를 이용하여 제거하였다. 직상수는 0.45 µm 실린지 필터로 여과된 해수 (약 2.3 L)가 사용되었으며, 직상수 유입 간에 퇴적물이 재부상되는 것을 방지하였다. 소형 환형수조 상부 1 cm는 직상수가 소형 환형수조 외부로 유출되는 것을 방지하기 위해 공백으로 남겨두었다 (Fig. 2.3).

실린더를 전자식 교반기에 연결하고, 소형 환형수조의 중앙에 위치시키고, 직상수의 수심 1 cm까지 잠기도록 하였다. 실린더의 RPM은 0 ~ 2000 RPM까지 200 RPM 단위로 증가시켜 소형 환형수조 내에 유속을 발생시켰다.

2.2.2.2. 측정 및 분석 항목

유속을 발생시키기 전에 직상수의 초기 탁도를 측정하였으며, 직상수를 채취하여 pH, OPR, PO₄-P를 3회 반복 측정하였다. 각 RPM에서 3분간 실린더를 회전시키고 탁도를 측정하였으며, 탁도 측정기계로 인해 유속이 교란되는 현상을 방지하기 위해 실린더의 회전이 멈춘 후 1분 뒤에 측정을 실시하였다 (Fig. 2.4).

2000 RPM 이후에는 실린더의 작동을 중지시키고, 직상수를 채취하여 pH, OPR, PO₄-P를 3회 반복 측정하였다. 재부상된 입자들이 침강하기 전, 직상수를 제거하여 퇴적물의 pH, OPR, PO₄-P를 3회 반복 측정하였다. 직상수는 속도조절형 튜브연동식 정량 펌프 (BT600-2J, LongerPump)에 펌프헤드 (YZ1515x, LongerPump) 2개를 부착하여, 실험 후 재부상된 입자들이 침강하기 전에 3000 mL/min의 속도로 제거하였다.

직상수의 pH 및 ORP 측정은 pH/ION meter (LAQUA F-73, Horiba)로 측정하였으며, 퇴적물의 pH 및 ORP 측정은 (D-53, Horiba)를 이용하여 측정하였다. 직상수는 0.45 µm 실린지 필터로 여과하고, 퇴적물의 간극수는 원심분리 후 0.45 µm 실린지 필터로 여과하여 영양염 자동 분석장치 (DR 3900, HACH)로 PO₄-P 의 농도를 분석하였다. 탁도 측정 기계는 종합수질측정장치 (CTD, AAQ-RINKO, JFE-ADVANTECH CO., LTD)를 사용하였으며, 직상수 상부의 3 cm 높이에서 탁도를 측정하였다.



Fig. 2.4. Experiment image using stirrer and turbidity sensor.

탁도는 「2.4. 탁도 및 부유물질 농도 상관관계 실험」에서 구한 부유물질 농도 환산식을 이용하여 부유물질 농도로 나타냈다. 부유물질 농도를 이용하여 퇴적물로부터 수층으로의 부유물질 용출 플럭스를 계산하였으며 이는 다음 식(1)과 같다.

$$Flux (mg m^{-2}s^{-1})$$

$$= \frac{Concentration of suspended solid material (mg/L) \times 0.53 L}{Area (m^{2}) \times time (s)}$$
(1)

Area : Area of sediment surface in small annular flume. Time : The duration of water flow occurrence (= 3 min)

실험 종료 후에는 퇴적물의 상층 1.5 cm 부분을 채취하여 75 µm로 체거 름하고, 레오미터 (Rheometer, HR-2, TA Instruments)를 활용하여 시료의 점성과 전단률의 상관관계를 측정하였다. 점성 분석은 25℃에서 수행되었 으며, 20 mm의 parallel plate를 사용하였으며, 전단률은 0.01 ~ 100 1/s의 범위를 적용하였다.

퇴적물의 상층과 하층의 간극수를 추출하여 ICP 분석을 실시하였다. ICP 분석은 부경대학교 공동실험실습관에서 ICP (PERKIN ELMER, Optima 7300DV) 장비를 이용하여 수행하였다. 분석은 통해 Ca, Na, Mg, K의 농도를 확인하였다.

ICP 분석을 통해 얻은 원소의 함량을 이용하여 CEC (Cation exchange capacity)및 SAR (Sodium adsorption ratio) 분석을 하였다. CEC 및 SAR 은 입자의 응집 및 분산을 설명할 수 있는 지표이다. DLVO 이론에 나타 냈듯이, 점착성 퇴적물은 주로 음전하로 하전되어 있어서 양이온을 끌어당 기는데, 흡착하여 교환 가능한 양이온의 용량을 CEC 라고 한다. 교환 가능 한 양이온의 종류는 Ca, Mg, K, Na, NH, Fe, Mn 등이 존재하며, 양이온 의 치환능력은 이온의 상대적 농도, 전하수, 활성도 등에 따라 차이가 있다. CEC에 영향을 미치는 순서는 다음과 같다 (Table 2.3). 전하량이 높은 이온이 우선하며, 같은 전하에서는 원자량이 높은 이온이 우선하고, 가수도

가 낮은 이온이 쉽게 치환된다 (KSGE, 2001). 따라서 CEC가 높으면 오염 된 중금속이 흡착이 잘 되어 중금속의 이동이 감소할 수 있으며, 퇴적물의 재부상도 낮아질 수 있다. CEC를 식으로 표현한 것은 식 (2)와 같다.

Table 2.3 The classification of cation exchange capacity (KSGE, 2001)

	Cation exchange capacity
Valence	$\mathrm{Al}^{3^{+}} > \mathrm{Ca}^{2^{+}} > \mathrm{Na}^{+}$
Atomic weight	${ m Mg}^{2^{_+}}>{ m Ca}^{2^{_+}}>{ m Na}^{_+}>{ m K}^{_+}$
Hydration degree	${ m Al}^{3^{_{+}}} > { m Ca}^{2^{_{+}}} > { m Mg}^{2^{_{+}}} > { m K}^{_{+}} > { m Na}^{_{+}}$
INTIONAL D	

$$CEC = \frac{\frac{[K]}{39.0983} + \frac{[Ca]}{20.039} + \frac{[Mg]}{12.1525} + \frac{[Na]}{22.9897}}{10}$$

(2)

SAR은 CEC와 유사한 개념으로 칼슘, 나트륨, 마그네슘의 비를 수치화한 지표이다. 양이온인 Na⁺는 연안 점착성 퇴적물에 지배적인 요소이지만, 비 율이 높아지면 퇴적물의 응집력이 약해지고, 점토 입자를 분산시킨다 (Wang et al., 2012) 하지만, 2가 양이온이 공급되면 1가 양이온 2개가 분 리되고 2가 양이온이 결합될 수 있다. 즉, 칼슘은 Ca2+로 2가 양이온이기 때문에 입자의 분산을 약화시킬 수 있다.

따라서 SAR을 통해 나트륨의 영향을 파악하면 점착성 퇴적물의 응집력 또한 파악 할 수 있을 것으로 추측된다. SAR의 식은 식 (3)과 같다.

$$SAR = \frac{Na^{+}}{\sqrt{\frac{Mg^{2^{+}} + Ca^{2^{+}}}{2}}}$$
(3)

2.3. PIV를 활용한 환형수조 유속 및 전단응력 측정 실험2.3.1. PIV의 정의

PIV (Particle Image velocimetry)는 유속을 측정하는 여러 가지 기술들 중의 하나로서, 입자 영상 유속계를 지칭한다. 그리고 Seeding particle은 통해 물 입자를 좀 더 쉽게 추적할 수 있게 하며 정확한 유속 측정을 가능하게 하며 (Kim, 2019), 입자의 변위를 가시화하여 흐름장 내의 시간 당 입자 변위 해석을 통해 유속장 및 벡터장으로 표현 할 수 있다. 따라서 PIV는 측정의 신뢰성 및 정확성으로 인해 많은 연구에서 사용 중이다.

본 실험에서는 소형 환형수조를 사용하기 때문에 ADV (Acoustic doppler velocimeters), ADCP (Acousite doppler current profiler)와 같은 규격이 큰 장비들을 사용하게 되면 유속 측정 간에 왜곡현상을 방지하고자 PIV 실험을 선택하였으며, 실험 장치 외부에서 센서를 이용하여 유속을 측정하는 PIV를 통해 상대적으로 정밀도가 높은 유속을 얻고, 정확한 전단응력 분포를 구할 수 있을 것이라고 판단된다 (Raffel et al., 1998).

2.3.2. PIV 실험 장비 및 소프트웨어

PIV 실험 장비는 여러 가지의 하드웨어와 분석 소프트웨어로 구성된다. 하드웨어는 High-power pulse laser, Laser generator, Charge coupled divecd camera (CCD), Seeding particle, Synchronizer, Host computer로 구성된다. 소프트웨어는 Host computer에 설치되며, 캡처한 이미지를 분석한다. 각 장비의 자세한 설명은 다음과 같다.

1) High-power pulse laser and laser generator

: pulse laser는 두께 1 mm의 2차원 레이저를 출력한다. 레이저는 CCD가 소형 환형 수조 내의 유속장을 측정할 때, 외부의 교란행위가 없도록 CCD 촬영 시점과 동시에 출력된다. 2) Charge coupled device camera

: CCD 카메라는 디지털 신호를 얻기 위해 이미지에 들어 있는 빛의 강도를 전기 신호로 변환한다.

3) Seeding particle

: Seeding particle은 추적 입자로서, 유속장 내에서 물 입자들과 유사한 거동을 나타낸다. 물 입자의 추적을 용이하게 하기 위해 pulse laser에 반사되며, CCD 카메라가 입자 변위를 쉽게 캡쳐 할 수 있도록 한다.

4) Synchronizer

: Synchronizer는 pulse laser, laser generator, CCD camera, host computer를 동기화하는 장치이다. Synchronizer를 활용하여 장비들을 동시에 조절 할 수 있다.

5) Host computer

: Host computer는 싱크로나이저를 통해 pulse laser, laser generator, CCD camera에 신호를 전달한다.

6) Soft ware

: INSIGHT 4 GTM 프로그램을 사용하였다. 프로그램을 통해 CCD 카메라의 촬영 시간, 촬영 이미지 수, 레이저의 작동과 정지를 조절 할 수 있으며, 촬영된 다량의 이미지를 활용하여 벡터장 및 유속장 등을 수치화 및 시각화 할 수 있다.

2.3.3. 유속 측정 실험 방법

소형 환형수조 내의 퇴적물을 재부상 시키는 전단응력을 도출하기 위해서 수심에 따른 유속분포 측정이 선행되어야 한다. 본 실험과 같은

- 21 -

실험 조건을 형성하기 위해 케이스의 저면에는 점착성 퇴적물을 채우지 않고, 수심 13 cm 높이로 해수를 채운 후 실린더가 1 cm 잠기게 하였다. CCD 카메라는 환형수조의 하부에 설치하여 CCD 카메라가 환형수조의 하단을 투과하여 촬영하도록 하였다. CCD 카메라를 환형수조 상부가 아닌 하부에 설치한 이유는 상부에 설치하면, 실린더의 회전 효과와 환형수조 내의 자유수면의 거동, 그리고 빛의 산란 등 외부 요인에 의해 유속 분포 측정에 왜곡 현상이 발생하기 때문이다. PIV 실험 디자인은 Fig. 2.5에 나타냈다.

CCD 카메라는 케이스의 하단으로부터 60 cm 지점에 삼각대를 이용하여 설치하였고, 레이저는 케이스로부터 150 cm 이격된 곳에 설치하였다.

CCD 카메라는 레이저가 소형 환형수조를 투과하는 부분의 아크릴 벽의 후면이 촬영되도록 하였으며, 이는 CCD 카메라가 실린더에 의해 발생하는 소형 환형수조의 중앙부분의 유속 집중 현상으로 인한 이미지의 왜곡현상을 방지하기 위해서이다.

환형 수조 내의 유속 분포 측정은 저면으로부터의 수심이 1, 3, 5, 7, 9, 11 cm에서 실시하였다. 각 수심에서 카메라의 초점은 자를 이용하여 카메라의 초점을 보정하고 1 픽셀 당 길이를 측정하였다. 각 수심마다 RPM은 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 2000 RPM으로 조정하였다. 각 RPM에서 3분간 유지하여 케이스 내부의 유속분포가 평형상태가 된 후에 레이저와 CCD 카메라로 유속분포를 측정하였다. 조사되는 레이저의 출력은 Low, Middle, High 3단계로 조정하고, CCD 카메라로 Delta t (= 30 s) 동안 이미지를 200장씩 촬영하도록 설정하였다. 촬영 간 물의 입자를 추적하기 위해 Seeding particles (Silver Coated Hollow Glass Sphere, Mean Size 40 microns)를 사용하였다.


Fig. 2.5. The scheme of Particle Image velocimetry (PIV) experiment.

PIV 실험은 광량의 영향을 최소화하기 위해일몰 이후 실시하였다(Fig. 2.6). 실험 장치의 상부에는 검은색 무광 천을 활용하여 빛의 영향을최소화하였다. PIV 실험에 적용한 조건들을 Table 2.4에 나타냈다.

CH OL M



Fig. 2.6. The picture of experiment in low light intensity condition.

T

ot

Height from	Calibration	DDM	Laser	Delta	Image
Bottom (cm)	(µm/pixel)		Power	t	Pairs
		200	Low	10,000	200
		400	Low	5,000	200
		600	Low	3,000	200
		800	Middle	3,000	200
1	66	1000	Middle	1,500	200
	00	1200	Low	1,000	200
		1400	Low	1,000	200
	TIO	1600	Low	1,000	200
/	NAIIO	1800	Low	1,000	200
6		2000	Low	1,000	200
		200	Low	10,000	200
0		400	Low	5,000	200
		600	Low	3,000	200
X	68	800	Middle	3,000	200
2 5		1000	Middle	1,500	200
3		1200	Middle	1,000	200
		1400	Middle	1,000	200
1		1600	Middle	1,000	200
		1800	Middle	1,000	200
		2000	Middle	1,000	200
		200	Low	10,000	200
		400	Low	5,000	200
		600	Low	3,000	200
		800	Middle	3,000	200
5	70	1000	Middle	1,500	200
	10	1200	Middle	1,000	200
		1400	Middle	1,000	200
		1600	Middle	1,000	200
		1800	Middle	1,000	200
		2000	Middle	1,000	200

Table 2.4 The condition of PIV experiment

Height from	Calibration		Laser	Delta	Image
Bottom (cm)	(µm/pixel)	RPM	Power	t	Pairs
		200	Low	10,000	200
		400	Low	5,000	200
		600	Low	3,000	200
		800	Middle	3,000	200
7	79	1000	Middle	1,500	200
1	12	1200	Low	1,000	200
/	JATIO	1400	Low	1,000	200
6	1	1600	Low	1,000	200
		1800	Low	1,000	200
19/	9		Low	1,000	200
		200	Low	10,000	200
X		400	Low	5,000	200
10		600	Low	3,000	200
1a		800	Middle	3,000	200
0	77.4	1000	Middle	1,500	200
9	14	1200	Middle	1,000	200
	21	1400	Middle	1,000	200
	91		Middle	1,000	200
		1800	Middle	1,000	200
		2000	Middle	1,000	200
		200	Low	10,000	200
		400	Low	5,000	200
		600	Low	3,000	200
		800	Middle	3,000	200
11	70	1000	Middle	1,500	200
		1200	Middle	1,000	200
		1400	Middle	1,000	200
		1600	Middle	1,000	200
		1800	Middle	1,000	200
		2000	Middle	1,000	200

Table 2.5 The condition of PIV experiment (Continued)

2.3.4. PIV 이미지 분석

촬영된 이미지 내의 전 영역의 유속분포 분석은 불필요하기 때문에, 유속분포를 구할 영역에 Processing mask (Fig. 2.7)를 적용하였다. 각 수심에서 유속분포는 촬영한 이미지에서 실린더의 외경으로부터 케이스의 내벽으로 5 cm가 되는 곳까지 범위를 설정하여 유속분포를 구하였다.



Fig. 2.7. The image of processing mask; White blur area: processing mask. Green arrow: Symbol of vector.

수심 1, 3, 5, 7, 9, 11 cm 마다 다른 RPM에서 각기 200장의 이미지에 Processing mask가 적용되었으며, 이는 Insight 4G 프로그램의 이미지 보정 과정인 pre-processing, processing, post-processing을 거쳐 하나의 벡터장을 도출한다. 보정 과정이 종료되면 tecplot를 통해 processing mask가 적용된 이미지 내의 벡터 유속장을 얻을 수 있다 (Fig. 2.8). 벡터 유속장을 통해 실린더로부터 환형수조 내벽 사이의 유속 분포도를 구하였다.



Fig. 2.8. The image of tecplot after image treatment; This picture described vector in processing mask.

2.3.5. 저면 전단응력 도출

환형 수조 내의 물의 흐름은 상부는 자유 수면이 존재하지만, 하부는 실린더의 회전으로 인해 층류와 난류가 복합적으로 작용하기 때문에 환형수조 내의 저면 전단응력을 구하기 위해 난류의 유속 분포식 (y≤0.2h, 식(4))을 적용하였다 (Choi and Kim, 2015).

$$\frac{u}{u^*} = \frac{1}{k} \times \ln\left(\frac{y \times u^*}{v}\right) + C_1 \tag{4}$$

- u^* : Friction velocity $(=\sqrt{\tau_b/\rho})$
- u: Water velocity
- k: Karman coefficient (= 0.4)
- y: Water depth from bottom
- C_1 : 5.5
- v : Kinematic viscosity (= $10.50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)
- τ_b : Bottom shear stress
- ρ : Sea water density (= 1020 kg/m³)

2.3.3.에서 얻은 유속분포를 이용하여 *u**를 역산하여, 이를 통해 저면으로부터 1 cm 일 때, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 2000 RPM 일 때의 전단응력을 구하였다.

2.4. 탁도 및 부유물질 농도 상관관계 실험

저면 전단응력의 변화에 따른 부유물질 농도 변화를 관측하기 위해서 퇴적물 재부상 실험 도중 직상수를 일정량 채취해야 한다. 하지만 지속적으로 유속이 변화하는 실험에서 부유물질을 측정하기 위해 유속 발생을 일시적으로 중지하고, 샘플을 채취하는 것은 실험의 연속성 저해와 오류를 유발하기 때문에, 탁도를 통해 부유물질의 농도로 환산해야 한다. 탁도 측정 시, 수층 내에 존재하는 물질의 종류, 크기, 형태 등이 영향을 주기 때문에 탁도와 부유물질 농도의 정확한 환산식은 존재하지 않는다. 따라서 본 실험에서 사용하는 종합 수질 측정장치에 부착된 탁도 센서와 부유물질의 상관관계를 구하는 실험을 통해, 탁도로부터 부유물질의 농도를 도출하였다.

2.2에 소개한 실험 장치 및 실험 방법을 사용하였다. 각 RPM에서 실린더의 회전 후 탁도를 측정하고, 30 mL의 직상수를 채취하여 부유물질 농도를 분석하였다.

부유물질 농도 분석은 유리섬유여과지 (GF/C-47 µm, Whatman)를 이용하여 10 mL씩 3회 나누어 분석하였다. 부유물질 농도 분석 식은 식 (5)와 같다.

$$Suspended solid material = (B-A) \times \frac{1,000}{V} (mg/L)$$
(5)

A: Weight of glass microfiber filter before sample filtration.

- B: Weight of glass microfiber filter after sample filtration.
- V: Volume of sample (= 10 mL)

2.5. 수산화칼슘의 혼합에 따른 퇴적물 거동

2.5.1. 실험 방법 및 분석

소성 굴 패각을 실험에 사용하기 전, 칼슘 농도의 영향을 확인하기 위해 수산화칼슘을 이용하여 퇴적물의 재부상 억제 실험을 수행하였다.

수산화칼슘 (H₂CaO₂, ACS reagent, ≥95.0%, Sigma-Aldrich)를 1.0, 5.0, 10.0 g을 해수에 용해하여, 퇴적물 400 g과 각각 혼합하여 소형 환형수조 내에 3 cm 높이로 침강시키고, 상부는 해수로 16 cm까지 채웠다. 동일한 방법으로 수산화칼슘을 사용하지 않은 케이스도 대조구로 활용하기 위해 제작하였다. 전자식 교반기의 RPM은 0, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600 RPM 순으로 증가시켰다. 이후 종합 수질 측정 장치의 탁도 센 서로 수심 3 cm 지점에서 탁도를 측정하였다.

측정된 탁도를 활용하여 2.4의 실험결과로 얻은 탁도와 부유물질 농도 관 계식을 이용하여 부유물질 농도로 환산하였다. 기타 분석 항목은 2.2.2에서 pH, ORP, PO₄-P를 제외한 항목을 실시하였다.

2.6. 굴 패각의 소성 온도 및 피복 두께에 따른 퇴적물 거동 변화2.6.1. 굴 패각 재료의 특징 및 소성

본 논문에서 사용한 굴 패각은 한국의 남해안에서 생산된 굴 패각을 채취 하였다. 실험에 사용하기 전, 굴 패각의 잔여물과 불순물, 코팅사 등을 최 대한 제거하고 세척하였다. 굴 패각을 분쇄하여 2 ~ 3 mm의 입경으로 체 거름 하였다. 체거름된 굴 패각을 100℃ (POS100), 600℃ (POS600), 800℃ (POS800)에서 6시간 동안 소성하였다. 소성 온도는 종래의 굴 패각 TG-DTA 결과 분석을 바탕으로 결정하였다. TGA (Thermo-gravimetry analysis)는 산화가 발생하는 온도를 측정하고, DTA (Differential thermal analysis)는 질량 손실이 없는 상변화에 해당하는 온도를 측정한다.

Woo (2019)의 TG-DTA 분석에 의하면 100℃에서 600℃까지 소성 온도 가 증가하여도 굴 패각의 무게 감소는 큰 변화가 나타나지 않는다고 보고 하였다 (Fig. 2.11). 하지만, 약 600℃ 이후에는 급격히 감소하는 것을 알 수 있는데 굴 패각의 전형적인 소성 과정으로서, 국외의 사례와 유사하다. 이는 탄산칼슘 (CaCO₃)이 열과 반응하면서 산화칼슘 (CaO)과 이산화탄소 (CO₂) 형태로 분해 (식 (6))되면서 발생한 현상이다 (Silva et al., 2019). 이 후, 굴 패각은 800℃로 소성되면 평행상태에 도달한다.

따라서 위의 현상을 바탕으로 굴 패각의 소성 온도를 100℃, 600℃, 800℃ 로 설정하였다.

 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

(6)



ot n

L

2

2.6.2. 소성 굴 패각의 XRF, XRD 분석

100℃, 600℃, 800℃로 소성된 굴 패각의 구성 성분을 확인하기 위해 XRF 및 XRD 분석을 수행하였다.

XRF (X-ray Fluorescence)는 형광선 조사 시, 발생하는 시료의 발광시간 차이를 이용하여 시료 속의 원소를 정성 분석한다. 하지만 정량분석과 원 소의 결합 형태는 알 수 없다. 따라서 XRD (X-ray diffraction) 분석도 동 시에 수행하였다. X선을 시료에 조사하면, 일부가 회절하며, 물질마다 고유 의 회절각과 강도가 있기 때문에 이를 분석하면 시료의 결합 형태와 정량 을 알 수 있다.

2.6.3. 실험 퇴적물의 성상

실험에 사용한 퇴적물은 울산 장생포에서 채취한 퇴적물로서 성상은 다음 표 (Table. 2.6)와 같다. pH는 7.76으로 나타났으며, 이는 해수의 일반적인 수치인 8.4 보다 낮게 측정되어 산성화된 것으로 판단된다. ORP는 약 -203 mV로 측정되어 퇴적물은 환원 환경에 해당하는 것을 알 수 있다. 인 산인 (PO₄-P) 농도는 약 0.8 mg/L로, 이는 적조 발생 기준인 0.15 mg/L보 다 높은 고농도상태를 나타내고 있다. 오염퇴적물의 강열감량 기준은 국내 외로 나뉘며, 국내의 경우 10% 이상 (하천공사표준시방서), 13%이상 (국립 환경과학원), 국외의 경우 5% 이상 (USEPA, United states environmental protection agency) 등의 기준이 있다. 본 실험에서 사용한 퇴적물의 강열 감량 (Loss on ignition)은 10.9%로 측정되었으며, 이는 오염퇴적물로 판단 할 수 있다 (김문일 외, 2013).

Table 2.6 The properties of sediment in the experiment

Contents	pН	ORP (mV)	PO_4 -P (mg/L)	Loss on ignition (%)
Value	7.76	-203	0.8	10.9

2.6.4. 실험 방법 및 분석 항목

환형 수조 내에 퇴적물을 채운 후, 상부에 소성 굴 패각을 피복하였다. 소 성 굴 패각의 단위면적당 중량으로 인한 퇴적물의 압밀을 고려하기 위해, 소형 환형수조 내에 퇴적물을 채운 후 24시간 이후 다시 소성 굴 패각을 피복하여 24시간 동안 압밀여부를 관측하였다. 소성 굴 패각에 의한 압밀 현상은 피복두께를 1.0 cm 및 0.5 cm로 적용하여도 나타나지 않았다. 따라 서 압밀에 의한 시료의 부피 차이는 유의미한 차이를 발생하지 않는 것으 로 고려된다.

실험 간에는 전단응력의 변화에 따른 직상수의 탁도 변화를 측정하였다. 실험 종료 후, 직상수를 제거하였으며 목차 「2.2.2」에 나타낸 분석항목을 분석하였다.

Control은 소성 굴 패각이 피복되지 않은 대조구, POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0은 각각 POS100, POS600, POS800을 퇴적물 상부 에 1.0 cm로 피복한 실험구로 표현하였다. 동일하게 POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5는 각각 POS100, POS600, POS800을 퇴적물 상부 에 0.5 cm로 피복한 실험구로 표현하였다 (Fig. 2.10, 2.11). 실험에 적용된 퇴적물 및 굴 패각 조건은 다음과 같다 (Table 2.7).

		Experimental cases			
Content	Control	Thickness of POS	Thickness of POS		
		- 1.0 cm	- 0.5 cm		
Sediment (g)	400	350	300		
POS (mL, g)	_	200, 165	100, 85		
POS (g/cm ²)		0.93	0.48		

Table 2.7 The condition of experimental samples

* POS : Pyrolyzed oyster shells



Fig. 2.10. The images of experimental cases; Left is sediment with pyrolyzed oyster shell and right is without pyrolyzed oyster shells.





Fig. 2.11. The all experimental cases covered with pyrolyzed oyster shells. POS100 (Left), POS600 (Middle), and POS800 (Right), respectively.

3. 결과 및 고찰

3.1. PIV를 활용한 환형수조 유속 및 전단응력 분포 결과

3.1.1. 환형수조 내 횡방향 유속분포

실린더를 기준으로 소형 환형수조 내벽까지, 수심에 대한 RPM 별 유속 분포를 1400 RPM에서 얻은 결과를 예시로 Fig. 3.1에 나타냈다. 환형수조 내에 6.23 ~ 15.78 cm/s의 유속을 형성하는 것을 알 수 있다. 실린더와 근 접한 지점과 환형수조 벽에 가까운 지점의 유속 차이는 약 9.5 cm/s이며, 이러한 차이는 전형적인 유체의 특징이다.

TIONAT

Table 3.1 Water velocity distribution in small annular flume

RPM	Water velocity range (cm/s)	RPM	Water velocity range (cm/s)
200	0.74 ~ 1.76	1200	5.48 ~ 13.25
400	$1.65 \sim 4.38$	1400	$6.23 \sim 15.78$
600	$2.41 \sim 6.58$	1600	7.10 ~ 18.41
800	3.53 ~ 8.98	1800	8.07 ~ 20.78
1000	4.29 ~ 11.23	2000	8.92 ~ 22.70

각 RPM에서 얻은 Fig. 3.1와 같은 횡방향 유속 분포를 수심별로 통합하 여 Fig. 3.2에 횡방향 평균 유속분포로 나타냈다. Table 3.1에 나타냈듯이, RPM이 증가할수록 실린더 측과 환형수조 측의 유속 차이가 증가하는 것 을 알 수 있다.



Fig. 3.1. The example of horizontal water velocity distribution at 1400 RPM. Legend means the height from bottom.



Fig. 3.2. The horizontal average water velocity distribution from cylinder to inner-wall of small annular flume.

3.1.2. 환형수조 내 종방향 유속분포

저면으로부터 수심에 대한 RPM 별 유속 분포를 200 및 400 RPM에서 얻은 결과를 예시로 Fig. 3.3에 나타냈다. 200 및 400 RPM에서 측정된 수 심별 유속 분포는 각각 표준편차가 0.13 ~ 0.038 cm/s 및 0.45 ~ 0.82 cm/s를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 3.1에 표현된 유속 분포와 같이 실린더 측과 환형수조 내벽 측의 유속의 차이가 크기 때문에 발생한 편차이다.

Fig. 3.3의 200 RPM에서의 유속분포는 저면으로부터 수심이 증가할수록 유속이 증가하는 것으로 측정되었다. 이는 실린더가 환형수조 상부에서 회 전하고 있기 때문에, 환형수조 내 상부에서 발생하는 유속은 하부보다 상 대적으로 높아 발생하는 유속의 변화이다. 하지만 400 RPM에서의 유속분 포는 200 RPM과는 다른 경향을 나타내고 있다. 저면으로부터 수심이 증가 할수록 유속이 높아지는 경향은 나타나지만, 저면으로부터 수심이 5 cm이 상 되면서 유속이 다시 감소하는 분포를 나타냈다. 이는 수심에 종방향 유 속 분포를 통합한 Fig. 3.4에서도 확인할 수 있다.

Fig. 3.4에서 RPM이 높을수록 환형수조 내 상부의 유속분포가 저면보다 낮아지는 것으로 측정되었다. 이는 200 RPM 일 때에는 상부의 실린더 회 전이 상부 유속분포에 왜곡현상을 발생시키는 영향이 없었지만, RPM이 증 가하면서 유속이 증가하여 실린더와 환형수조 내벽 사이의 상대적으로 짧 은 거리 (약 6 cm)로 인해 발생한 왜곡현상으로 추측된다.



Fig. 3.3. The example of vertical water velocity distribution at 200 and 400 RPM.



Fig. 3.4. The average vertical water velocity distribution.

3.1.3. 환형수조 내 저면 전단응력 분포

2.3.5에 나타낸 난류 (Turbulence)의 유속분포식과 마찰속도 (Friction velocity, u^{*})와 전단응력 (Shear stress) 관계식을 이용하여 환형수조 저면 0.01 m에 작용하는 횡방향 마찰속도 및 전단응력 분포를 Fig. 3.5 및 Fig. 3.6에 나타냈다. 마찰속도 및 전단응력은 RPM이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈다. 200 RPM에서 마찰속도는 최저 범위로 0.0012 ~ 0.0023 m/s의 범위를 나타냈으나, RPM 속도가 10배로 증가한 2000 RPM에서 0.46 ~ 1.00 m/s로 평균 약 377배 증가한 것으로 확인되었다. 200 RPM에서 전단응력은 212.63 ~ 1024.35 Pa의 범위를 나타내며 평균 약 146150배 증가한 것으로 나타났다 (Table 3.2). 이는 전단응력이 마찰속도의 제곱에 비 례하는 영향에서 기인한다. 따라서 유속의 낮은 변화라도 전단응력에는 높 은 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 3.7 및 Fig. 3.8에 RPM과 마찰속도, 전단응력의 상관관계를 나타냈다. Fig. 3.7의 RPM과 마찰속도의 상관관계 계수는 0.9896로 나타났으며, Fig. 3.8의 RPM과 전단응력의 상관관계는 0.9625로 나타났다.

A CH OF IN

RPM	200	400	600	800	1000
Friction					
velocity	0.0012	0.098	0.14	0.19	0.23
range	~	~	~	~	~
(u*)	0.0023	0.23	0.33	0.44	0.53
(m/s)					
Shear	0.0016	9.83	19.00	37.05	53.64
stress	~	~	~	~	~
range	0.0050	E404	111.00	104 45	000.00
(Pa)	0.0056	54.24	111.66	194.45	289.60
Average	AN			In	
shear	0.0033	23.81	49.18	87.88	130.65
stress (Pa)	(0.0010)	(12.00)	(00.02)	(47.96)	(04.40)
(standard	(0.0013)	(13.06)	(28.23)	(47.80)	(94.49)
error)					
RPM	1200	1400	1600	1800	2000
Friction				171	
velocity	0.29	0.33	0.38	0.43	0.46
range	1~1	~	~/	2~	~
(u*)					
	0.62	0.72	0.83	0.92	1.00
(m/s)	0.62	0.72	0.83	0.92	1.00
(m/s) Shear	0.62 85.63	0.72	0.83	0.92	1.00 212.63
(m/s) Shear stress	0.62 85.63 ~	0.72 111.50 ~	0.83 143.94 ~	0.92 185.83 ~	1.00 212.63 ~
(m/s) Shear stress range	0.62 85.63 ~	0.72	0.83	0.92	1.00 212.63 ~
(m/s) Shear stress range (Pa)	0.62 85.63 ~ 388.85	0.72 111.50 ~ 532.47	0.83 143.94 ~ 702.28	0.92 185.83 ~ 873.30	1.00 212.63 ~ 1024.35
(m/s) Shear stress range (Pa) Average	0.62 85.63 ~ 388.85	0.72 111.50 ~ 532.47	0.83 143.94 ~ 702.28	0.92 185.83 ~ 873.30	1.00 212.63 ~ 1024.35
(m/s) Shear stress range (Pa) Average shear	0.62 85.63 ~ 388.85	0.72 111.50 ~ 532.47 256.03	0.83 143.94 ~ 702.28	0.92 185.83 ~ 873.30	1.00 212.63 ~ 1024.35 488.58
(m/s) Shear stress range (Pa) Average shear stress (Pa)	0.62 85.63 ~ 388.85 188.48	0.72 111.50 ~ 532.47 256.03 (121.25)	0.83 143.94 ~ 702.28 333.84 (174.67)	0.92 185.83 ~ 873.30 419.02 (216.05)	1.00 212.63 \sim 1024.35 488.58 (252.21)
(m/s) Shear stress range (Pa) Average shear stress (Pa) (standard	0.62 85.63 ~ 388.85 188.48 (94.50)	0.72 111.50 ~ 532.47 256.03 (131.35)	0.83 143.94 ~ 702.28 333.84 (174.67)	0.92 185.83 ~ 873.30 419.02 (216.95)	1.00 212.63 ~ 1024.35 488.58 (252.31)

Table 3.2 Friction velocity and shear stress at 1 cm from bottom



Fig. 3.5. The horizontal friction velocity distribution at 0.01 m from bottom of annular flume.



Fig. 3.6. The horizontal shear stress distribution at 0.01 m from bottom of annular flume.



Fig. 3.7. The correlation with RPM and friction velocity at 0.01 m from bottom in annular flume.



Fig. 3.8. The correlation with RPM and shear stress at 0.01 m from bottom in annular flume.

3.2. 탁도 및 부유물질 농도 상관관계 결과

탁도와 부유물질 농도의 상관관계 결과를 Fig. 3.9에 나타냈다. 탁도가 증 가하면서 부유물질의 농도도 선형적으로 증가하는 것을 나타내고 있으며 상관관계 계수는 0.95로 확인되었다. 따라서 탁도와 부유물질 농도의 상관 관계 식으로서 다음과 같은 식을 도출하였다.

y = 2.25x + 53.55

(6)

- x: Value of turbidity (FTU, Formazine turbidity unit)
- y: Suspended solid material concentration (mg/L)



Fig. 3.9. The correlation diagram between turbidity and suspended solid material.

3.3. 수산화칼슘의 혼합에 따른 퇴적물 거동

3.3.1. 탁도 변화

수산화칼슘을 활용한 재부상 억제 실험 결과를 Fig. 3.10에 나타냈다. RPM과 전단응력 분포는 3.1.3에 결과로 나타냈으며, 이를 다시 전단응력에 따른 탁도의 변화로 Fig. 3.11에 나타냈다.

저면 전단응력이 50 Pa로 증가하기 전에는 대조구 및 실험구 모두 탁도 가 일정하게 유지되고 있었으나, 전단응력이 50 Pa로 증가하면서 탁도가 증가한 것으로 나타났다. 이는 저면 전단응력이 대조구 및 실험구 퇴적물 의 한계침식값 보다 커짐에 따라 surface erosion이 발생하기 시작한 것으 로 추측할 수 있다.

탁도는 저면 전단응력의 증가에 따라 증가하고 있지만, 800 RPM인 약 88 Pa까지 실험구들 간의 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다. 하지만, 1000 RPM, 즉 약 130 Pa가 되면서 수산화칼슘이 혼합되지 않은 대조구 (Ca(OH)₂-0 g)의 탁도가 가장 높게 나타났으며, Ca(OH)₂-5.0 g의 탁도가 가장 낮게 나타난 것을 알 수 있다.

이후로 Ca(OH)₂-5.0 g 및 Ca(OH)₂-10.0 g의 탁도는 Ca(OH)₂-0 g보다 낮 게 유지되었으며, 1400 RPM (약 256 Pa)부터는 뚜렷한 차이가 나타났다. Ca(OH)₂-0 g 및 Ca(OH)₂-1.0의 탁도는 각각 약 198 및 169 FTU를 나타 냈지만, Ca(OH)₂-5.0 g 및 Ca(OH)₂-10.0 g은 각각 약 77 및 99 FTU로 상 대적으로 낮은 수치를 나타냈다. 실험이 종료되는 1600 RPM에서 Ca(OH)₂-10.0 g을 제외하고 기하급수적으로 탁도가 증가하였다. 이는 약 256 ~ 334 Pa의 전단응력 내에서 mass erosion이 발생한 것이라고 판단된 다.

이상의 결과를 토대로 칼슘의 농도가 증가할수록 재부상되는 퇴적물의 입 자가 감소하는 것을 확인하였다.



Fig. 3.10. The turbidity change with different weight of calcium hydroxide.



Fig. 3.11. The turbidity change with increase of average shear stress.

3.3.2. 퇴적물 재부상 입자의 플럭스 변화

3.2의 식 (6)을 활용하여 탁도를 부유물질 농도로 환산하여 Fig. 3.12에 나 타냈다. Fig. 3.12를 바탕으로 부유물질 용출 플럭스를 계산하여 Fig. 3.13 에 나타냈다.

재부상된 퇴적물 입자의 플럭스는 전단응력이 약 0 ~ 334 Pa로 증가하는 동안 지속적으로 증가하여 Ca(OH)₂-0 g, Ca(OH)₂-1.0 g, Ca(OH)₂-5.0 g, Ca(OH)₂-10.0 g은 각각 약 651 mg·m⁻²s⁻¹, 671 mg·m⁻²s⁻¹, 568 mg·m⁻²s⁻¹, 233 mg·m⁻²s⁻¹까지 증가하였다. 특히, 전단응력이 약 256 Pa에 서 334 Pa로 증가하면서 용출 플럭스는 Ca(OH)₂-0 g, Ca(OH)₂-1.0 g, Ca(OH)₂-5.0 g, Ca(OH)₂-10.0 g의 순으로 약 113%, 161%, 406%, 56% 증 가한 것으로 나타났다. Ca(OH)₂이 0 g, 1.0 g, 5.0 g 혼합된 경우, 전단응 력이 333 Pa이 되면서 침식이 완전히 진행되었으며, Ca(OH)₂이 10.0 g 혼 합된 경우. 다른 실험구들과 달리 침식이 완만하게 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 Ca(OH)₂의 혼합량이 증가할수록 퇴적물의 용출 플럭스가 감소하는 것으로 판단 할 수 있으며, 이는 Ca(OH)₂의 영향으로 퇴적물 내 Ca 농도의 증가로 응집현상이 발생한 영향으로 판단된다.

W ZI CH DI M



Fig. 3.12. The change of suspended solid material concentration.



Fig. 3.13. The change of suspended solid material fluxes.

3.3.3. 점성 및 전단률 관계

Fig. 3.14에는 2.5의 실험 후, 수산화칼슘 (Ca(OH)₂)의 혼합량에 따른 점 성 및 전단률의 관계를 나타냈다. Shear rate가 증가할수록, Ca(OH)₂-0 g, Ca(OH)₂-1.0 g, Ca(OH)₂-5.0 g, Ca(OH)₂-10.0 g의 viscosity의 격차가 증가하는 경향을 나타냈으며, 수산화칼슘의 혼합량이 증가할수록 점성도 높은 것으로 나타났다. 모든 케이스에서 Shear thinning 거동 특성이 나타 났는데, Shear thinning는 전단률의 증가에 따라 점성이 감소하는 유변학 적 현상을 의미한다. Shear thinning 분석의 특징은 그 자체의 결과로 독 립적인 결과를 나타내기 어렵지만 재료의 특징을 이해하는데 도움을 준다 (Paxton et al., 2017).

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

η: Viscosity (=Pa·s)
· γ: Shear rate (=1/s)
K: Viscosity constant
n: Power law exponent

(7)

시료의 Shear thinning 거동은 전단률과 점성의 선형 관계에 위의 거듭제 곱식을 적용 할 수 있다. *n*은 Newtonian 유체를 결정하는 계수로 *n*=1이 면 Newtonian fluid이고, *n*>1이면 Non-newtonian의 성질로 shear-thickening (Dilatant fluids) 특성을 가지고 있으며, *n*<1이면 Non-newtonian의 성질로 Shear-thinning (Pseudo-plastics)로 나뉜다. 그 리고 *n*<1의 조건에서, *n*=0.6이면 Weakly shear thinning, 그리고 *n*=0.2이 면 Highly shear thinning의 특성으로 분류된다 (Paxton et al., 2017).

수산화칼슘의 혼합량에 따른 n 계수는 Table 3.3과 같다. Ca(OH)₂-0 g, Ca(OH)₂-1.0 g, Ca(OH)₂-5.0 g, Ca(OH)₂-10.0 g의 순서로 각각의 n 값 은 0.02, 0.08, 0.16, 0.10으로 나타났다. 이를 통해, Ca(OH)₂-0 g, Ca(OH)₂ -1.0 g, Ca(OH)₂-5.0 g, Ca(OH)₂-10.0 g에서 Shear thinning 특성이 나 타나는 것을 알 수 있다.

측정 종료 시, Ca(OH)₂-0 g 대비, Ca(OH)₂-1.0 g, Ca(OH)₂-5.0 g, Ca(OH)₂-10.0 g의 점성은 각각 38.6%, 71.1%, 194.7% 높은 것으로 나타 났으며 이는 수산화칼슘이 점성에 영향을 미친 것을 알 수 있다.



Table 3.3 Values of shear thinning coefficients for Ca(OH)₂

Fig. 3.14. Rheological assessment of viscosity on mixture with sediment and $Ca(OH)_2$.

3.3.4. CEC 및 SAR 분석 결과

Table 3.4와 Fig. 3.15에 2.5의 실험 후, 퇴적물 상층의 간극수를 추출하여 Na, Ca, K, Mg의 농도를 분석한 결과를 나타냈다. Na 농도는 모든 퇴적 물에서 약 8514 ~ 8677 mg/L의 농도로 측정되었으며, 이는 실험에 사용한 해수 및 퇴적물의 영향으로 판단된다. Ca 농도는 325 ~ 2893 mg/L로 측 정되었다. Ca(OH)₂이 혼합되지 않은 Ca(OH)₂ - 0 g은 최저 농도로 측정 되었으며, Ca(OH)₂의 혼합량이 증가할수록 간극수 내의 Ca 농도는 Control 대비 Ca(OH)₂ - 1.0 g에서는 약 30%, Ca(OH)₂ - 5.00 g에서는 598%, Ca(OH)₂ - 10.0 g에서는 약 790% 증가한 것으로 나타났다. K 농도 는 342 ~ 389 mg/L로 측정되었으며, Control과 최대 10% 차이로 나타났 다. Mg 농도는 Ca(OH)₂ - 5.0 g과 Ca(OH)₂의 - 10.0 g에서 측정되지 않았 으며 Ca(OH)₂-0 g과 Ca(OH)₂ - 1.0 g에서 각각 1267 mg/L와 1152 mg/L 로 측정되었다. Ca(OH)₂ - 5.0 g과 Ca(OH)₂ - 10.0 g에서 Mg이 측정되지 않은 이유는 Ca의 농도가 높아 Na이 방출된 곳에 Ca가 흡착되면서 Mg은 직상수로 용출된 것으로 판단된다.

Table 3.4 ICP analysis results in mixture of sediment and calcium hydroxide

			the second se	and the second s		and the second sec		
$C_{\alpha}(OII)$	Na (r	ng/L)	Ca (n	ng/L)	K (m	ng/L)	Mg (r	ng/L)
	Ave.	SD.	Ave.	SD.	Ave.	SD.	Ave.	SD.
0 g	8514	136	325	5	342	6	1267	64
1.0 g	8622	204	421	8	347	1	1152	30
5.0 g	8607	76	2269	69	375	6	-	-
10.0 g	8677	346	2893	93	379	10	_	_

*Ave. : Average. SD. : Standard deviation.

ICP 결과 분석을 바탕으로 CEC 및 SAR을 Table 3.5에 나타냈다.

Ca(OH) ₂	$CEC (cmol_{(+)}/kg)$	SAR
0 g	500.79	301.77
1.0 g	500.86	307.36
5.0 g	497.29	255.53
10.0 g	531.63	228.14
	NATIONAL	Un

Table 3.5 The calculation of CEC and SAR based on ICP results in mixture of sediment and calcium hydroxide

CEC는 모든 시료에서 약 501 ~ 532 cmol₍₊₎/kg 의 범위로 계산되었으며, Ca(OH)₂ - 0 g과 Ca(OH)₂ - 10.0 g의 차이는 약 6%에 불과했다. 이는 Na가 지배적인 요인으로 작용하여 CEC의 차이는 크지 않은 것으로 판단된다. 다만, Ca(OH)₂ 혼합량 증가에 따라 Ca 농도가 증가한 영향으로 CEC가 증 가한 것으로 판단된다.

SAR은 Ca(OH)₂ 혼합량이 증가할수록 낮아지는 경향을 나타냈다. Ca(OH)₂-0 g에 비해 Ca(OH)₂-1.0 g은 1.8% 증가, Ca(OH)₂-5.0 g은 15.3% 감소, 그리고 Ca(OH)₂-10.0 g은 24.4% 감소한 것으로 계산되었다. 이는 Na 농도에 대한 Ca 및 Mg 농도 중, Ca의 농도가 Ca(OH)₂의 혼합량 에 따라 급격히 증가한 영향으로 판단된다 (Fig. 3.16).

- 58 -


Fig. 3.15. The concentration of Na, Ca, K, Mg in mixture of sediment and calcium hydroxide.



Fig. 3.16. The ratio of Na, Ca, K, Mg in mixture of sediment and calcium hydroxide.

3.4. 굴 패각의 소성 온도 및 피복 두께에 따른 퇴적물 거동 3.4.1. 소성 굴 패각의 XRF, XRD 분석 결과

100℃, 600℃, 800℃에서 소성된 굴 패각의 XRF 분석 결과를 Table 3.6에 나타냈다. 편의상, 100℃에서 소성된 굴 패각을 POS100 (Pyrolyzed oyster shell at 100℃), 600℃에서 소성된 굴 패각을 POS600 (Pyrolyzed oyster shell at 600℃), 그리고 800℃에서 소성된 굴 패각을 POS800 (Pyrolyzed oyster shell at 800℃)이라고 표현하였다.

Contents	POS100 (%)	POS600 (%)	POS800 (%)
Са	96.25	99.62	99.63
Na	1.07		2 -
Mg	0.61	-	- [11]
Cl	0.58	-	
S	0.47	0.26	0.28
Si	0.37	-	-
Sr	0.21	-	
Fe	0.13		V -
Al	0.12		/ -
Р	0.12	0.12	0.09
K	0.06	41	_

Table 3.6 The XRF results of pyrolyzed oyster shell

* POS : Initial alphabet of Pyrolyzed Oyster Shell.

굴 패각을 구성하는 Ca는 POS100, POS600, 그리고 POS800에서 각 96.25%, 99.62%, 99.63%로 검출되었으며, 소성 온도가 높을수록 Ca의 함량 이 높아지는 것을 알 수 있다.

POS100의 원소종류는 11가지 (Ca, Na, Mg, Cl, S, Si, Sr, Fe, Al, P, K) 가 검출되었으나, POS600 및 POS800은 3가지 종류 (Ca, S, P)만 검출된 것으로 분석되었다. 이는 굴 패각의 무기화합물성분의 일종인 탄산칼슘 (CaCO₃)이 소성 온도 의 영향으로 탄산염으로 분해되면서 Ca의 함량 비율이 높아지고, 검출한계 미만인 원소들이 발생한 영향으로 판단된다 (Konen et al., 2002; Lee et al., 2009).

100℃, 600℃, 800℃에서 소성된 굴 패각의 XRD 분석 결과를 Fig. 3.17에 나타냈다. 소성 굴 패각의 주 결정형태는 탄산칼슘(CaCO₃)인 것으로 확인 되었으며, 다음으로 높은 결정형태는 CaMg(CO₃)₂로 확인되었다.

소성온도에 따라 POS100, POS600, POS800의 Intensity의 차이가 나타났 다. CaCO₃ Intensity는 POS600, POS800, POS100의 순서로 높게 나타났으 며, CaMg(CO₃)₂ Intensity는 POS800, POS600, POS100의 순서로 높게 나 타났다. 따라서 POS100의 CaCO₃ 및 CaMg(CO₃)₂의 결정성은 낮은 것으로 판단된다.

CaMg(CO₃)₂는 탄산염 광물의 일종으로, 낮은 온도에서는 무기적으로 합 성되기 어려운 것으로 알려져 있으며, 약 700℃에서 결정성이 안정화되는 것 으로 알려져 있다 (Bertram et al., 1991; Tong et al., 2019). 또한, CaMg(CO₃)₂는 pH가 높을수록, 그리고 75℃이상의 온도에서 화학 반응(식 (8))을 통해 CaCO₃로 분해되는 것으로 보고된 바 있다(Hadley, 1964; García et al., 2003).

 $CaMg(CO_3)_2 + 2MOH \rightarrow M_2CO_3 + Mg(OH)_2 + CaCO_3$ * M = Na, K, or Li. (8)

- 61 -



Fig. 3.17. The XRD results analysis for POS. (a): POS100, (b): POS600, (c): POS800

3.4.2. 탁도 변화

3.4.2.1. 소성 굴 패각 1.0 cm 피복 후의 결과

Fig. 3.18에 100℃, 600℃, 800℃로 소성된 굴 패각을 점착성 퇴적물 상부 에 1.0 두께로 피복 시, 탁도의 변화를 나타냈다. 이를 바탕으로 하여 Fig. 3.19에 전단응력의 변화에 따른 탁도의 변화를 나타냈다.

Control 탁도 초기값은 약 7 FTU로 POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0에 비해 최저값을 나타냈다. 하지만 전단응력이 88 Pa(800 RPM)을 초과하면, 탁도는 증가하여 약 333 Pa (1600 RPM)에서는 약 207 FTU로 측정되었다. 이는 Control에서 저면 전단응력의 범위가 약 188 ~ 256 Pa로 증가하면 mass erosion이 발생하여 탁도가 급격히 증가한 것으 로 판단된다.

POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0의 초기 탁도는 POS100-1.0, POS800-1.0, POS600-1.0 순서로 높게 나타난 것을 알 수 있다. POS100-1.0의 탁도는 약 25 FTU에서 지속적으로 증가하여 약 34 FTU까 지 증가하였으며, POS600-1.0의 탁도는 약 9 FTU에서 약 13 FTU로 증가 하였고, POS800-1.0의 탁도는 약 14 FTU에서 20 FTU까지 증가한 것으로 나타났다.

POS100-1.0의 초기 탁도가 높은 이유는 100℃에서 굴 패각이 소성된 경 우 수분만 건조되는 조건이기 때문에 굴 패각의 표면에는 잔여물들이 잔류 한 영향으로 판단된다. POS800-1.0의 초기 탁도가 두 번째로 높은 이유는 표면에 100℃에서 소성된 굴 패각보다 Ca의 함량이 높게 생성된 것으로 판단된다. 3.4.8.1에서 POS8001-.0의 Ca 농도가 POS100-1.0, POS600-1.0보 다 약 2배 이상 높은 것으로 분석되었듯이, 수층의 Ca 입자가 용출된 영향 이 수층의 탁도 증가에 영향을 준 것으로 판단된다. POS600-1.0의 탁도는 소성 굴 패각이 적용된 케이스 중에서 가장 낮게 나타났다. 이는 Fig. 2.11 에 나타나듯이 TGA의 그래프가 감소하는 과정의 온도에서, 굴 패각 표면 의 이물질 및 수분은 제거되었지만, 표면에 칼슘이 생성되는 함량이 POS800보다 낮은 것에서 기인한 것으로 판단된다.



Fig. 3.18. The change of turbidity with increase of RPM in POS covering thickness of 1.0 cm.



Fig. 3.19. The change of turbidity with increase of shear stress in POS covering thickness of 1.0 cm.

3.4.2.2. 소성 굴 패각 0.5 cm 피복 후의 결과

Fig. 3.20에 100℃, 600℃, 800℃로 소성된 굴 패각을 점착성 퇴적물 상부 에 0.5 두께로 피복 시, 탁도의 변화를 나타냈다. 이를 바탕으로 하여 Fig. 3.21에 전단응력의 변화에 따른 탁도의 변화를 나타냈다. Control의 탁도 변화는 3.4.3.1과 동일하다.

POS100-0.5의 탁도는 약 11 FTU에서 지속적으로 증가하여 약 16 FTU 까지 증가하였으며, POS600-0.5의 탁도는 약 6 FTU에서 증가하여 8 FTU 까지 증가하였고, POS800-0.5의 탁도는 약 9 FTU에서 14 FTU까지 증가 한 것으로 나타났다.

POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5의 초기 탁도는 POS100-1.0, POS800-1.0, POS600-1.0의 초기 탁도와 같은 순서로 높게 나타난 것을 알 수 있다. 따라서 소성 온도에 따라 굴 패각의 표면에 남는 잔여물과, 생성 되는 Ca의 양이 초기 탁도에 영향을 주는 것으로 판단 할 수 있다.





Fig. 3.20. The change of turbidity with increase of RPM in POS covering thickness of 0.5 cm.



Fig. 3.21. The change of turbidity with increase of shear stress in POS covering thickness of 0.5 cm.

3.4.3. 부유물질 농도 및 플럭스 변화

3.4.3.1. 소성 굴 패각 1.0 cm 피복 후의 결과

Fig. 3.22 및 Fig. 3.23에 3.4.3.1의 탁도 변화를 바탕으로, 3.2의 탁도 및 부유물질 농도 상관관계 실험 결과에서 도출한 환산식을 이용하여 부유물 질의 농도 변화와 플럭스 변화를 나타냈다.

모든 실험 간, Control의 부유물질 농도는 약 69 ~ 520 mg/L의 범위를 나타냈다. 소성 굴 패각이 피복된 실험케이스인 POS100-1.0에서 약 101 ~ 130 mg/L의 범위를, POS600-1.0은 72 ~ 84 mg/L의 범위를, 그리고 POS800-1.0은 80 ~ 98 mg/L의 범위를 나타냈다. 이를 통해 전단응력이 0 Pa에서 약 334 Pa까지 증가하는 동안 Control에서 증가한 부유물질의 농 도는 약 450 mg/L (652% 증가), POS100-1.0에서 증가한 부유물질의 농도 는 약 21 mg/L (29% 증가), POS600-1.0에서 증가한 부유물질의 농도는 약 10 mg/L (17% 증가), 그리고 POS800-1.0에서 증가한 부유물질의 농도 는 약 14 mg/L (23% 증가)인 것으로 알 수 있다.

Control의 용출 플럭스는 약 326 mg·m⁻²s⁻¹까지 증가한 것으로 나타났다. 소성 굴 패각이 피복된 실험케이스인 POS100-1.0에서 약 15 mg·m⁻²s⁻¹, POS600-1.0은 7 mg·m⁻²s⁻¹, 그리고 POS800-1.0은 10 mg·m⁻²s⁻¹ 까지 증가 하였다. Control의 용출 플럭스는 전단응력의 증가에 따라 지속적으로 증 가하였으며, 전단응력이 약 250 Pa에서 334 Pa로 증가하는 구간에서 급격 히 증가하였다. 반면, 소성 굴 패각이 피복된 경우 전단응력이 약 50 Pa로 증가하더라도 용출 플럭스는 증가하지 않았으며, 전반적으로 완만하게 증 가하고 있는 것을 알 수 있다.

소성 굴 패각 피복 시, Control보다 부유물질 용출이 낮게 측정되는 이유 는 물리적 및 화학적인 원인을 고려 할 수 있다. 물리적 요인은 사용된 소 성 굴 패각의 입경을 고려 할 수 있다. 2 ~ 3 mm 입경분포를 가진 소성 굴 패각은 점착성 퇴적물의 상부를 피복하여 점착성 퇴적물이 수층과 맞닿 는 경계면을 차단하여 유속에 의해 발생한 저면 전단응력의 영향을 차단한 다. 화학적 요인은 ICP 분석에서 Contorl의 Ca의 농도가 POS800-1.0보다 약 2배 이상으로 낮은 결과를 바탕으로, 소성 굴 패각에서 용출되는 Ca를 고 려 할 수 있다. 이는 양이온인 Ca이 음전하로 하전 된 클로이드 입자와 응 집하면서 점착성 퇴적물의 클로이드 입자의 재부상이 억제된 것으로 판단 할 수 있다.





Fig. 3.22. The suspended solid material concentration changes in POS covering thickness of 1.0 cm.



Fig. 3.23. The suspended solid material flux changes in POS covering thickness of 1.0 cm.

3.4.3.2. 소성 굴 패각 0.5 cm 피복 후의 결과

Fig. 3.24 및 Fig. 3.25에 탁도 및 부유물질 농도의 상관관계 실험 결과에 서 도출한 환산식을 이용하여 부유물질의 농도 변화와 플럭스 변화를 나타 냈다.

Control의 부유물질 농도 및 용출 플럭스 변화는 3.4.3.1에 나타냈다.

POS100-0.5에서 약 75 ~ 89 mg/L의 범위를, POS600-0.5은 약 67 ~ 71 mg/L의 범위를, 그리고 POS800-0.5은 약 74 ~ 84 mg/L의 범위를 나타냈다. 이를 통해 전단응력이 0 Pa에서 약 333 Pa까지 증가하는 동안, 부유물 질의 농도는 POS100-0.5에서 약 13 mg/L (18% 증가), POS600-0.5에서 약 5 mg/L (7% 증가), POS800-0.5에서 약 11 mg/L (14% 증가)증가한 것으로 알 수 있다.

용출 플럭스 변화는 POS100-0.5에서 약 8 mg·m⁻²s⁻¹, POS600-0.5은 2 mg·m⁻²s⁻¹, 그리고 POS800-0.5은 8 mg·m⁻²s⁻¹까지 증가한 것으로 나타났다. 이는 3.4.3.1에서 소성 굴 패각이 1.0 cm 피복된 결과와 유사하게 나타났다. 또한 Control에 비해 소성 굴 패각이 피복된 실험구들의 용출 플럭 스가 낮은 원인도 3.4.3.1에 나타냈다.

A 2

CH 24 11



Fig. 3.24. The suspended solid material concentration changes in POS covering thickness of 0.5 cm.



Fig. 3.25. The suspended solid material flux changes in POS covering thickness of 0.5 cm.

3.4.3.3. 피복 두께에 따른 부유물질 농도 변화 비교

Fig. 3.26에 3.4.3.1과 3.4.3.2에 소성 굴 패각의 피복 두께에 따른 부유물질 농도를 비교하였다. 전반적으로 소성 굴 패각이 1.0 cm 두께로 퇴적물 상 부에 피복 될 때, 부유물질 농도 차이는 POS100은 24 ~ 42 mg/L, POS600은 4 ~ 13 mg/L, POS800은 2 ~ 14 mg/L의 범위 차이로 더 높게 나타났다. 따라서 소성 굴 패각의 두께가 1.0 cm보다 0.5 cm일 경우, 부유 물질 농도가 낮게 나타나는 것으로 확인된다.

소성 굴 패각을 1.0 cm (200 mL)를 피복 시, 0.5 cm (100 mL)를 피복한 경우보다 100 mL의 소성 굴 패각을 사용했기 때문에, 소성 굴 패각 표면 의 잔류물, Ca 입자들이 상대적으로 많이 용출된 영향으로 판단된다.

또한, 0.5 cm로 소성 굴 패각을 피복하였을 경우에도 소성 굴 패각의 입 경으로 인해 퇴적물의 상부가 충분히 피복되어 퇴적물의 재부상이 발생하 지 않은 것으로 판단된다.



Fig. 3.26. Comparison of suspended solid material concentration changes in different cover thickness of POS.

3.4.4. 점성 및 전단률 관계

Fig. 3.27에는 2.6의 소성 굴 패각의 피복두께에 따른 점성을 비교하였다. 소성 굴 패각이 1.0 cm 피복된 경우에는 점성은 POS100-1.0, Control, POS800-1.0, POS600-1.0 순서로 낮은 것을 알 수 있다. POS600-1.0과, POS800-1.0은 특히, 유사하게 나타나는 것으로 측정되었다. 소성 굴 패각 이 0.5 cm 피복된 경우에는 점성은 Control, POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5 순서로 낮은 것으로 측정되었다.

모든 케이스에서 shear thinning 거동 특성이 나타났다. 소성 굴 패각의 피복 두께와 소성 온도에 따른 *n* 계수는 다음 (Table 3.7)과 같다. POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0의 *n*은 각각 0.05, 0.08, 0.14로 나타 났다. POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5의 *n*은 각각 0.14, 0.12, 0.18로 나타났다.

측정 종료 후의 점성은 Control 대비, POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0에서 각각 63.08% 감소, 723.61% 증가, 597.97% 증가로 나타났으며, POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5는 각각 Control 대비, 88.98% 증가, 16.55% 증가, 520.34% 증가로 나타났다. 따라서 피복되는 굴 패각의 소성 온도가 높을수록, 그리고 피복양이 많을수록 점성이 높은 것으로 나타났다.

Samples	K	n	\mathbb{R}^2
Control	24.16	0.05	0.99
POS100-1.0	6.85	0.05	0.98
POS600-1.0	241.06	0.08	1.00
POS800-1.0	196.20	0.14	1.00
POS100-0.5	48.46	0.14	1.00
POS600-0.5	70.64	0.12	1.00
POS800-0.5	164.10	0.18	1.00

Table 3.7 Coefficients of shear thinning for POS



Fig. 3.27. Rheological characteristics of POS with different covering thicknesses.

3.4.5. 직상수의 pH, ORP, PO₄-P 분석 결과

Fig. 3.28에는 소성 굴 패각을 각각 1.0 cm, 0.5 cm로 피복한 실험 케이스 의 직상수 pH 변화를 실험 전 (Before)과 후 (After)로 나타냈으며, 자세한 수치는 Table 3.8에 나타냈다.

Table 3.8 pH changes in overlying water

pН	Before	After	pН	Before	After
Sea water	8.20 (Initial)		POS800-1.0	7.91	9.22
Control	8.06	7.90	POS100-0.5	7.75	7.67
POS100-1.0	7.65	7.78	POS600-0.5	7.65	7.96
POS600-1.0	7.59	8.15	POS800-0.5	7.72	8.62

직상수의 실험 전 pH는 해수의 pH 값보다 낮은 경향을 나타냈으며, 소성 굴 패각의 피복 두께에 상관없이 소성 온도가 높을수록 pH가 낮은 경향을 나타냈다. 하지만 800℃가 피복된 경우, Control보다 낮았으나 100℃ 및 600℃의 소성 굴 패각이 피복된 경우보다 높게 pH가 측정되었다.

실험 전 단계에서 전반적으로 pH가 감소한 이유는 퇴적물 내의 유기물이 해수와 반응하여 분해되는 과정에서 수소이온이 수층으로 용출된 영향으로 판단된다.

실험 후, Control의 직상수 pH는 0.16의 차이로 감소한 것으로 나타났다. 이는 퇴적물의 상부에 침식이 발생하면서 해수가 퇴적물 내로 침투하면서 접촉 면적이 증가하여 유기물 분해가 증가한 영향으로 판단된다.

POS100-1.0과 POS100-0.5는 다른 실험케이스들과는 달리, POS100-1.0에 서는 0.13 증가하였으며, POS100-0.5에서는 0.08 감소한 것으로 나타났다. 이는 POS100-1.0이 더 많은 양의 소성 굴 패각을 사용한 영향이라고 판단 된다. 반면 POS100-0.5에서 pH가 감소한 이유는, 칼슘의 용출에 의한 가 수분해 영향보다 유기물 분해에 의한 영향이 더 높은 것으로 사료된다.

POS600과 POS800은 피복 두께에 상관없이 실험 후, POS100보다 pH가

높은 수치로 증가한 것을 알 수 있으며, 특히 POS800의 증가폭은 1.31 (피 복두께: 1.0 cm), 0.9 (피복두께: 0.5 cm)로 나타났다. 이에 따라 소성 온도 가 높을수록 소성 굴 패각의 표면에 생성되는 칼슘이 증가하여, 가수분해 로 이어진 것으로 판단 할 수 있다. 가수분해는 다음과 같은 식으로 설명 할 수 있다.

 $CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$







Fig. 3.28. pH changes in overlying water. Before: Initial value of experiment. After: After experiment.

Fig. 3.29에는 소성 굴 패각을 각각 1.0 cm, 0.5 cm로 피복한 실험 케이스 의 직상수 ORP 변화를 실험 전 (Before)과 후 (After)로 나타냈으며, 수치 는 Table 3.9에 나타냈다.

직상수의 실험 전 ORP는 해수의 초기 값인 약 140.45 mV보다 낮은 값을 나타냈다. Control은 약 125.20 mV로 소성 굴 패각이 있는 실험케이스보다 높게 나타났지만, POS100, POS600, POS800은 피복 두께에 상관없이 ORP 가 60 - 95 mV의 범위를 나타냈다. 소성 굴 패각의 온도가 높을수록 ORP는 높은 값을 나타냈으며, 이는 직상수 pH의 증가로 인한 영향으로 판단된다.

Table 3.9 ORP changes in overlying water

ORP (mV)	Before	After	ORP (mV)	Before	After
Sea water	140.45	(Initial)	POS800-1.0	83.45	-32.45
Control	125.20	145.35	POS100-0.5	89.20	94.50
POS100-1.0	64.10	76.25	POS600-0.5	95.40	93.20
POS600-1.0	80.00	71.15	POS800-0.5	96.35	68.10

실험 후, Control ORP는 20.15 mV 증가하였으며, POS100 ORP는 12.15 mV (피복두께: 1.0 cm), 5.3 mV (피복두께: 0.5 cm) 증가한 것으로 나타났다. Control과 POS100의 ORP는 pH의 증가에도 불구하고, 같이 증가한 경향을 나타냈는데, 이는 직상수 내의 유속 증가로 인해 산소의 유입이 증가한 것으로 판단된다. 반면 POS600과 POS800은 감소하는 경향을 나타냈다. POS600의 경우 8.85 mV (피복두께: 1.0 cm), 2.2 mV (피복두께: 0.5 cm) 감소하였으며, POS800의 경우 115.90 mV (피복두께: 1.0 cm), 28.25 mV (피복두께: 0.5 cm) 감소하였으며, 이는 pH의 영향을 받은 것으로 판단된다.



Fig. 3.29. ORP changes in overlying water. Before: Initial value of experiment. After: After experiment.

Fig. 3.30에는 소성 굴 패각을 각각 1.0 cm, 0.5 cm로 피복한 실험 케이스 의 직상수 PO₄-P의 농도 변화를 실험 전 (Before)과 후 (After)로 나타냈 으며, 수치는 Table 3.9에 나타냈다.

직상수의 PO₄-P 농도는 해수는 약 0.08 mg/L로 나타났다. Control은 해 수의 PO₄-P 농도보다 증가하여 실험 전에는 약 0.02 증가하여 0.10 mg/L 를 나타났다. 소성 굴 패각을 1.0 cm 피복한 POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0은 각각 0.15 mg/L, 0.15 mg/L, 0.10 mg/L로 나타났다.

PO ₄ -P (mg/L)	Before	After	PO ₄ -P (mg/L)	Before	After
Sea water	0.08 (In	itial)	POS600-1.0	0.15	0.13
Control	0.10	0.13	POS600-0.5	0.06	0.07
POS100-1.0	0.15	0.27	POS800-1.0	0.10	0.07
POS100-0.5	0.12	0.17	POS800-0.5	0.05	0.04
1-					

Table 3.10 PO₄-P concentration changes in overlying water

실험 후에는 Control과 POS100-1.0은 PO₄-P 농도가 증가하여, 0.13 mg/L (31.6% 증가) 및 0.27 mg/L (86.2% 증가)로 측정되었다. 반면, POS600-1.0 과 POS800-1.0의 PO₄-P 농도는 감소하여 각각 0.13 mg/L (13.8% 감소) 및 0.07 mg/L (35.0% 감소)로 측정되었다.

소성 굴 패각을 0.5 cm로 피복 시, 실험 전 POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5는 각 0.12 mg/L, 0.06 mg/L, 0.05 mg/L로 측정되었다. 실험 후에는 POS100-0.5 및 POS600-0.5의 PO₄-P 농도는 Control에 비해 증가 하여 0.17 mg/L (43.5% 증가) 및 0.07 mg/L (83% 증가)로 측정되었으며, POS800-0.5는 Control PO₄-P 농도에 비해 감소한 0.04 mg/L (22.2% 감 소)로 측정되었다.

실험 전후를 비교하였을 시, Control과 POS100-1.0, POS100-0.5의 PO4-P

농도 증가는 각각 저면 전단응력에 의해 점착성 퇴적물로부터 PO₄-P이 용 출된 영향과, POS100의 표면에 있는 PO₄-P 입자태들이 칼슘에 의해 안정 화 되지 않고 전단응력의 영향으로 수층으로 재부상된 것으로 판단된다. POS600-1.0, 0.5와 POS800-1.0, 0.5의 PO₄-P 농도가 감소한 이유는 소성 굴 패각에서 용출된 Ca의 화학 반응을 통한 침전을 고려 할 수 있다. 화학 반응은 다음과 같이 표현된다 (식 (10) ~ (13)).

$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow CaHPO_4 \downarrow$	(10)
$Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca(PO_4)_2$	(11)
$Ca^{2+} + 2H_2PO_4^- \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2^{\downarrow}$	(12)
$Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 3H_2O$	(13)
OVAU A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	



Fig. 3.30. PO₄–P changes in overlying water. Before: Initial value of experiment. After: After experiment.

3.4.6. 간극수의 pH, ORP, PO4-P 분석 결과

Fig. 3.31에는 소성 굴 패각을 각각 1.0 cm, 0.5 cm로 피복한 실험 케이스 의 실험 후 점착성 퇴적물 상층 및 하층 간극수의 pH를 나타냈다. 수치는 Table 3.11에 나타냈다.

퇴적물 Control 상층의 pH는 대비. POS100-1.0. POS600-1.0. POS800-1.0, POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5에서 각각 7.30% 감소, 2.34% 감소, 9.26% 증가, 7.94% 감소, 6.72% 감소, 1.52% 증가로 나타났다. 퇴적물 하층의 Control 대비, POS100-1.0, pH는 POS600-1.0, POS800-1.0, POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5에서 각각 1.90% 증가, 0.37% 증가, 4.88% 증가, 1.20% 감소, 2.43% 감소, 2.70% 감소로 나타났다. Control은 상층과 하층의 차이가 약 0.09 차이로 나타났다. pH가 감소한 이유는 실험 간, 산소가 공급되어 유기물이 분해된 영향으로 판단된다.

간극수 pH는 상층에서 POS100-1.0은 7.54, POS600-1.0은 7.90, POS800-1.0은 8.91로 소성 온도에 따라 증가하는 모습을 나타냈다. 하층 pH는 상층에 비해 뚜렷한 증가 현상은 나타나지 않았으나, POS100-1.0은 8.16, POS600-1.0은 8.03, POS800-1.0은 8.41로 나타나면서 pH가 상층과 유사하게 증가하는 현상으로 나타났다.

소성 굴 패각이 0.5 cm 피복 시, 간극수 pH는 상층에서 POS100-0.5는 7.49, POS600-0.5는 7.58, POS800-0.5는 8.21로 나타났으며, 소성 굴 패각 이 1.0 cm 피복된 케이스보다 낮은 pH로 나타났지만, 유사한 경향을 나타 내고 있다. 하층에서는 POS100-0.5는 7.91, POS600-0.5는 7.81, POS800-0.5는 7.79로 나타났으며, 퇴적물 하층에서는 상부에 피복된 굴 패 각의 소성 온도가 높을수록 감소하는 경향으로 나타났다.

상층 퇴적물의 pH가 증가하는 이유는 소성 굴 패각의 소성 온도가 높을 수록 Ca의 생성이 증가하기 때문에 이로 인해 가수분해 반응도 증가한 영 향으로 판단된다. 하지만 POS100-1.0과 POS600-1.0은 퇴적물 상층의 pH 가 Control보다 낮게 측정된 이유는 소성 굴 패각의 Ca에 의한 가수분해 보다 유기물 분해 영향이 더 높아 발생한 현상으로 판단된다. 하층 퇴적물의 pH는 소성 굴 패각이 1.0 cm 피복되었을 때, 소성 굴 패 각의 Ca의 영향이 하층까지 영향을 준 것으로 판단된다. 반면 소성 굴 패 각이 0.5 cm 피복되었을 때, 피복 두께가 1.0 cm보다 얇기 때문에, 하층까 지 해수가 침투하여 유기물이 분해되면서 수소 이온이 용출된 영향으로 판 단된다.

тЦ	Upper Lower		ьIJ	Upper	Lower
pH layer la		layer	рп	layer	layer
Jangsaeng-	7.76 (Initial)	POS600-1.0	7.90	8.03
Po	10 S		10	A	
Control	8.09	8.00	POS600-0.5	7.58	7.81
POS100-1.0	7.54	8.16	POS800-1.0	8.91	8.41
POS100-0.5	7.49	7.91	POS800-0.5	8.21	7.79
	the pure			ISI77	

Table 3.11 pH changes in sediment layer



Fig. 3.31. pH of upper layer and lower layer in sediment after experiment.

Fig. 3.32에는 실험 후, 퇴적물 상층 및 하층의 간극수의 ORP를 나타냈 다. 수치는 Table 3.11에 나타냈다.

Control은 상층과 하층의 차이가 약 4 mV 차이로 큰 차이를 나타내고 있 지는 않다.

소성 굴 패각이 1.0 cm 피복 시, 간극수 ORP는 상층에서 POS100-1.0은 - 322.5 mV, POS600-1.0은 - 355.5 mV, POS800-1.0은 - 340.5 mV로 소 성 온도에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 하층 ORP는 상층에 비해 굴 패각의 소성 온도에 따라 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타냈다. POS100-1.0은 - 359 mV, POS600-1.0은 - 400 mV, POS800-1.0은 - 429 mV로 나타났다. 상층에 비해 하층 퇴적물의 ORP가 낮게 나타나는 것은 소성 굴 패각이 퇴적물 상부를 피복하여 수층과 퇴적물의 경계면을 형성하 여, 하층 퇴적물까지 산소가 공급되는 것을 차단하여 하층 퇴적물의 환원 환경이 심화된 것으로 판단된다.

	Upper Lower			Upper	Lower	
ORP (mV)	layer	layer	ORP (mV)	layer	layer	
Jangsaeng-	-203 (Initial)		POS600-1.0	-355.5	-400	
Po	200 (initiai)	100000 1.0	000.0	100	
Control	-354	-358	POS600-0.5	-369.5	-363	
POS100-1.0	-322.5	-359	POS800-1.0	-340.5	-429	
POS100-0.5	-272.5	-358.5	POS800-0.5	-396	-362	

Table 3.12 ORP changes in sediment layer

소성 굴 패각이 0.5 cm 피복 시, 간극수 ORP는 상층에서 POS100-0.5는 272.5 mV, POS600-0.5는 - 369.5 mV, POS800-0.5는 - 396 mV로 나타났 다. 이는 pH와 ORP의 관계에 의해 발생한 현상으로 판단된다.

하층에서는 POS100-0.5는 - 358.5 mV, POS600-0.5는 - 363 mV, POS800-0.5는 - 362 mV로 나타났으며, 퇴적물 하층은 소성 굴 패각이

0.5 cm만 피복되었기 때문에 소성 굴 패각에서 용출되는 Ca의 영향이 하 층까지 미치지 못한 것으로 판단된다.



Fig. 3.32. ORP of upper layer and lower layer in sediment after experiment.

Fig. 3.33에는 소성 굴 패각을 각각 1.0 cm, 0.5 cm로 피복한 실험 케이스 의 실험 후 점착성 퇴적물 상층 및 하층의 간극수의 PO₄-P 농도를 나타냈 다. 수치는 Table 3.13에 나타냈다.

Control은 상층과 하층의 PO₄-P 농도는 각각 0.78 mg/L 및 1.00 mg/L로 측정되었으며, 상층과 하층의 차이가 약 0.22 mg/L 차이를 나타냈다.

소성 굴 패각 1.0 cm 피복 시, 상층 퇴적물의 PO₄-P 농도는 POS100-1.0 은 0.88 mg/L, POS600-1.0은 0.53 mg/L, POS800-1.0은 0.21 mg/L로 측정 됐다. 상층 퇴적물의 PO₄-P 농도는 굴 패각의 소성 온도가 높을수록 낮아 지는 경향을 나타냈다. 하층 퇴적물의 PO₄-P 농도는 POS100-1.0은 0.78 mg/L, POS600-1.0은 0.83 mg/L, POS900-1.0은 0.65 mg/L로 Control보다 낮은 PO₄-P 농도를 나타내고 있지만, 상부 퇴적물의 PO₄-P 농도에 비해 높은 것으로 나타났다. 이는 소성 굴 패각에서 용출된 Ca이 하층까지 영향 을 미치지 못한 것으로 판단된다.

				1	/	
PO ₄ -P	Upper	Lower	PO ₄ -P	Upper	Lower	
(mg/L)	layer	layer	(mg/L)	layer	layer	
Jangsaeng-	0.8 (1	nitial)	POS600-1.0	0.53	0.83	
Ро	0.0 (1	illual)	103000 1.0	0.00	0.00	
Control	0.78	1.00	POS600-0.5	0.70	0.63	
POS100-1.0	0.88	0.78	POS800-1.0	0.21	0.65	
POS100-0.5	0.70	0.70	POS800-0.5	0.43	0.45	

Table 3.13 PO₄-P changes in sediment layer

소성 굴 패각 0.5 cm 피복 시, 상층 퇴적물의 PO₄-P 농도는 POS100-0.5 는 0.7 mg/L, POS600-0.5는 0.7 mg/L, POS800-0.5는 0.43 mg/L로 측정됐 다. 소성 굴 패각이 1.0 cm 피복된 것과 유사하게 피복된 굴 패각의 소성 온도가 높을수록 PO₄-P 농도는 감소하는 것으로 나타났지만, POS100-0.5 및 POS600-0.5의 PO₄-P 농도가 같기 때문에 소성 굴 패각을 0.5 cm로 피 복했을 때의 인산인 제거 효과는 1.0 cm로 피복하였을 때보다 낮은 것으 로 판단된다. 하층 퇴적물은 POS100-0.5는 0.70 mg/L, POS600-0.5는 0.63 mg/L, POS800-0.5는 0.45 mg/L로 측정되었다. 소성 굴 패각이 0.5 cm로 피복된 경우 굴 패각의 소성 온도에 상관없이 상층 및 하층 퇴적물의 PO₄-P 농도는 유사한 농도로 나타난 것을 알 수 있다.

따라서 퇴적물 내의 PO₄-P 농도를 감소시키기 위해서는 소성 굴 패각의 피복 두께가 0.5 cm보다 1.0 cm가 높은 효과를 가지는 것을 알 수 있다.





Fig. 3.33 PO_4 -P concentrations of upper layer and lower layer in sediment after experiment.

3.4.7. CEC 및 SAR 분석 결과

3.4.7.1. 소성 굴 패각 1.0 cm 피복 후의 결과

Table 3.14와 Fig. 3.34에 3.4의 실험 후, 퇴적물 상층의 간극수를 추출하 여 Na, Ca, K, Mg의 농도를 분석한 결과를 나타냈다. Na 농도는 모든 퇴 적물에서 약 8777 ~ 9608 mg/L의 농도로 측정되었으며, 이는 실험에 사용 한 해수 및 퇴적물의 영향으로 판단된다. Ca 농도는 266 ~ 647 mg/L로 측정되었다. Ca 농도는 Control에서 최저 농도인 266 mg/L로 측정되었으 며, 600℃에서 소성된 굴 패각을 제외하고, 굴 패각의 소성 온도가 증가할 수록 간극수 내의 Ca 농도가 증가하는 것으로 나타났다. K 농도는 395~405 mg/L로 측정되었으며 Contol에 비해 약 8 ~ 10 mg/L 증가한 것 으로 나타났다. Mg 농도는 687 ~ 1283 mg/L의 범위로 측정되었으며, Control, POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0 순으로 낮게 측정되었다. Mg 농도는 Ca 농도와 반대의 경향을 나타냈으며, 이는 Mg이 Na와 양이 온 교환되면서 농도가 낮아진 것으로 판단된다.

ICP 결과 분석을 바탕으로 CEC 및 SAR을 Table 3.15에 나타냈다.

CEC는 모든 시료에서 약 513 ~ 533 cmol₍₊₎/kg 의 범위로 계산되었으며, POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0 순으로 각각 Control에 비해 3.45%, 3.60%, 0.82% 증가한 것으로 나타났다. 이는 Na 농도가 지배적인 요소로 작용하고 있어 CEC의 차이에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

SAR은 굴 패각의 소성 온도가 높을수록 증가하는 경향을 나타냈다. Control, POS100-1.0, POS600-1.0, POS800-1.0 순으로 각각 321.34, 329.75, 337.30, 372.03의 값으로 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 굴 패각이 높은 온도에서 소성될수록 Na의 비율이 증가한 영향과 Mg의 비중이 감소 한 영향으로 판단된다 (Fig. 3.35).

Table 3.14 ICP analysis results in sediment covered with POS-1.0

DOC	Na (mg/L)		Ca (mg/L)		K (mg/L)		Mg (mg/L)	
F05	Ave.	SD.	Ave.	SD.	Ave.	SD.	Ave.	SD.
Control	8777	47	296	5	395	9	1283	40
POS100-1.0	9223	17	299	4	405	7	1266	40
POS600-1.0	9302	32	266	6	403	4	1255	32
POS800-1.0	9608	12	647	6	405	4	687	22

*Ave. : Average. SD. : Standard deviation.

Table 3.15 The calculation of CEC and SAR based on ICP results in sediment covered with POS-1.0

POS	CEC (cmol ₍₊₎ /kg)	SAR
Control	513.47	312.34
POS100-1.0	531.83	329.75
POS600-1.0	532.67	337.30
POS800-1.0	517.73	372.03
1		ot il







Fig. 3.35. The ratio of Na, Ca, K, Mg in sediment covered with POS-1.0.

3.4.7.2. 소성 굴 패각 0.5 cm 피복 후의 결과

Table. 3.15와 Fig. 3.6에 3.4의 실험 후, 퇴적물 상층의 간극수를 추출하 여 Na, Ca, K, Mg의 농도를 분석한 결과를 나타냈다. Na 농도는 모든 퇴 적물에서 약 8777 ~ 9299 mg/L의 농도로 측정되었으며, 이는 실험에 사용 한 해수 및 퇴적물의 영향으로 판단된다. Ca 농도는 289 ~ 622 mg/L로 측정되었다. 굴 패각의 소성 온도가 높을수록 Ca 농도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 소성 굴 패각을 1.0 cm 피복한 경우와 유사하다. K 농 도는 395 ~ 431 mg/L로 측정되었다. Mg 농도는 808 ~ 1283 mg/L의 농 도로 측정되었으며, POS600-0.5를 제외하면, 굴 패각의 소성 온도가 높을 수록 Mg 농도가 낮아지는 것으로 측정되었다. 이는 Mg이 Na와 양이온 교환되면서 농도가 낮아진 것으로 판단된다.

ICP 결과 분석을 바탕으로 CEC 및 SAR을 Table 3.16에 나타냈다. CEC 는 모든 시료에서 약 510 ~ 530 cmol₍₊₎/kg 의 범위로 환산되었으며, 소성 굴 패각이 1.0 cm 피복된 케이스와 달리 CEC 간의 차이는 뚜렷하지 않으 며, 이는 Na의 농도가 지배적이기 때문에 발생한 영향으로 판단된다.

SAR은 굴 패각의 소성 온도가 높을수록 증가하는 경향으로 나타났다. Control, POS100-0.5, POS600-0.5, POS800-0.5 순으로 각각 312.34, 316.09, 334.66, 347.75의 값으로 증가하였으며, 이는 소성 굴 패각이 1.0 cm 피복된 경우와 유사한 경향을 나타냈다. 양이온 교환으로 인해 Na의 농도가 증가하였지만 Mg 농도가 감소한 영향으로 판단된다.

DOC	Na (mg/L)		Ca (mg/L)		K (mg/L)		Mg (mg/L)	
	Ave.	SD.	Ave.	SD.	Ave.	SD.	Ave.	SD.
Control	8777	47	296	5	395	9	1283	40
POS100-0.5	8764	18	315	5	431	7	1223	36
POS600-0.5	9239	45	289	3	427	7	1235	42
POS800-0.5	9299	2	622	14	419	7	808	25

Table 3.16 ICP analysis results in sediment covered with POS-0.5

*Ave. : Average. SD. : Standard deviation.
Table 3.17 The calculation of CEC and SAR based on ICP results in sediment covered with POS-0.5

POS	$CEC (cmol_{(+)}/kg)$	SAR
Control	513.47	312.34
POS100-0.5	509.78	316.09
POS600-0.5	530.02	334.66
POS800-0.5	513.53	347.75



Fig. 3.36. The concentration of Na, Ca, K, Mg in sediment covered with POS-0.5.







4. 요약 및 결론

본 연구에서는 소성 굴 패각이 퇴적물의 재부상과 인산인 용출을 억제하는 영향을 평가하기 위하여, 수산화칼슘 및 소성 굴 패각을 퇴적물에 적용하여 퇴적물에서 발생하는 물리화학적 거동을 확인하였다. 따라서 본 연구의 주요 요소는 물리적 거동과 화학적 거동으로 나눌 수 있다. 물리적 거동으로는 칼슘에 의한 퇴적물의 재부상의 변화 및 점성 변화, 화학적 거동으로는 칼슘 농도에 의한 CEC 및 SAR의 변화와 PO₄-P 농도 변화가 있다. 본 연구를 통해 얻어진 결과를 다음과 같이 요약하였다.

가) 물리적 거동

1) 퇴적물의 칼슘과 재부상의 관계

퇴적물 내 칼슘 농도의 증가에 따라 퇴적물 재부상은 감소하는 경향을 나타냈다.

저면 전단응력의 증가에 따른 부유물질 농도 변화는 Ca(OH)₂-1.0 g, Ca(OH)₂-0 g, Ca(OH)₂-5.0 g, 및 Ca(OH)₂-10.0 g 순으로 1194%, 1170%, 1090%, 448% 증가한 것으로 나타났다. 따라서 Ca(OH)₂-5.0 g, 및 Ca(OH)₂-10.0 g 순으로 각각 6.8% 및 61.7%의 재부상 억제효율을 가지고 있는 것으로 판단된다. 따라서 칼슘의 함량이 높을수록 재부상률이 감소하는 것을 알 수 있다.

또한 소성 굴 패각이 1 cm 피복된 경우, Control과 POS100, POS800, 및 POS600 순으로 부유물질 농도는 각각 652%와 29%, 23%, 및 17% 증가하였다. 반면 소성 굴 패각이 0.5 cm 피복된 경우, POS100, POS800, 및 POS600 순으로 부유물질 농도는 각각 18%, 14%, 및 7% 증가하였다.

즉, POS600-1.0, POS800-1.0, 및 POS100-1.0 순으로 각각 97.4%, 96.5%, 95.6%의 재부상 억제효율을 가지고 있으며 POS600-0.5, POS800-0.5, POS100-0.5는 각각 98.9%, 97.9%, 97.2%의 재부상

억제효율을 가지고 있는 것으로 나타났다.

수산화칼슘을 통해 칼슘이 퇴적물의 재부상에 미치는 영향을 확인하였으며, 이를 통해 소성된 굴 패각에서 칼슘이 용출되어 재부상율이 감소하는 것으로 나타났다. 특히, 소성 굴 패각의 피복 두께에 관계없이 600℃로 소성된 굴 패각이 가장 높은 재부상 억제율을 가지는 것으로 확인되었다.

2) 칼슘과 퇴적물 shear thinning 거동

퇴적물 내의 칼슘 농도가 증가하면, 퇴적물은 Shear thinning 거동 특성을 나타내는 것으로 확인되었다.

Ca(OH)₂ - 1.0 g, Ca(OH)₂ - 5.0 g, 및 Ca(OH)₂ - 10.0 g 순으로 퇴적물의 점성은 각각 약 38.6%, 71.1%, 및 194.7% 증가한 것으로 나타났다. 또한, 전단률과 점성 사이의 회귀방정식 *n* 계수가 0.02 ~ 0.18 범위로 나타났으며, Highly shear thinning (*n*<0.2) 특성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

소성 굴 패각을 피복한 경우에도, 회귀방정식의 n 계수는 0.05 ~ 0.18의 범위로 나타났다. 점성은 POS600-1.0, 및 POS800-1.0 순으로 각각 723.61%, 및 597.97% 증가하였으며, POS600-0.5, POS100-0.5 및 POS800-0.5 순으로 각각 16.55%, 88.98%, 및 520.34% 증가한 것으로 나타 났다.

이를 통해 피복된 소성 굴 패각에서 용출되는 칼슘에 의해 퇴적물 점성이 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 고온에서 소성된 굴 패각이 퇴적물의 점성 증가에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

나) 화학적 거동

1) 칼슘에 따른 퇴적물의 CEC 및 SAR의 변화

퇴적물 내의 칼슘 농도가 증가하면, CEC는 퇴적물의 Na의 영향으로 큰 변화가 나타나지 않았다. 하지만, Ca(OH)2이 혼합된 경우, 혼합량이 증가할 수록 SAR은 감소하였지만, 소성 굴 패각이 피복된 경우, 소성 온도가 증 가할수록 SAR도 증가하는 경향을 나타냈다.

Ca(OH)₂이 혼합된 경우 CEC는 유의미한 차이를 나타내지는 않지만, SAR은 Ca(OH)₂ - 5.0 g, Ca(OH)₂ - 10.0 g 순으로 각각 15.3% 및 24.4% 감 소한 것으로 나타났다. Ca(OH)₂이 혼합된 경우, 소성 굴 패각과 달리 SAR 이 증가한 것은 Mg의 차이로 인한 영향으로 판단된다.

POS800-1.0은 SAR이 약 20% 증가하였으며, POS800-0.5는 약 11% 증가하여, 다른 소성 굴 패각을 적용한 퇴적물보다 3.4배, 9.4배 높은 SAR 증가율을 나타냈다. 이는 오히려 소성 굴 패각에서 용출된 Ca이 양이온 교환을 통해 퇴적물의 Na 및 Mg를 수층으로 용출시키면서 Na에 대한 Ca 및 Mg의 비가 감소된 것으로 확인되었다.

2) 직상수 및 퇴적물의 PO₄-P 농도 변화

직상수의 PO₄-P 농도는, 고온으로 소성한 굴 패각을 피복 한 경우에 감소하는 경향을 나타냈으며, 저온 소성한 굴 패각은 오히려 직상수의 PO₄-P 농도를 증가시키는 것으로 나타났다. 그리고 간극수의 PO₄-P 농도는 소성 굴 패각의 피복 두께에 관계없이 감소하는 경향으로 나타났다.

직상수의 PO₄-P 농도는 Control, POS100-1.0, 및 POS100-0.5는 실험 후 각각 31.6%, 86.2%, 및 43.5% 증가하였으며, 이는 재부상으로 인해 퇴적물 내의 PO₄-P가 용출된 영향으로 확인되었다. POS600-1.0과 POS600-0.5는 각각 13.8% 감소 및 8.3% 증가한 것으로 나타났다. POS800-1.0과 POS800-0.5는 각각 35.0% 및 22.2% 감소한 것으로 나타났다.

이를 통해 100℃ 소성 굴 패각은 PO₄-P 제거 효과가 없고, 800℃ 소성 굴 패각은 PO₄-P 제거 효과가 있으며, 600℃로 소성한 굴 패각은 피복 두께에 따라 직상수의 PO₄-P의 감소 여부를 판단하는 기준으로 작용할 것으로 판단된다.

간극수 PO4-P 농도는 POS100-1.0의 상층 퇴적물을 제외하고 감소하는

경향을 보였으며, 감소 범위는 9.7% ~ 72.9%의 범위로 나타났다. 특히, 굴 패각의 소성 온도가 높을수록 PO₄-P의 제거율은 증가하였다. 소성 굴 패각을 1.0 cm로 피복 시, 상층 퇴적물의 PO₄-P 제거율이 높은 반면, 0.5 cm로 피복 시, 하층 퇴적물의 제거율이 높은 것으로 확인되었다. 이는 소성 굴 패각이 0.5 cm로 상대적으로 얇게 피복되어, 저면 전단응력 증가로 인해 시료의 중심부가 강하게 침식된 결과의 영향으로 판단된다.

이상의 결과를 종합하였을 때, 굴 패각의 재활용률을 증가시키기 위한 목적으로 수행된 본 실험을 통해, 칼슘 계열의 재료인 소성 굴 패각은 퇴적물 내 칼슘의 농도를 증가시킴으로서, 퇴적물의 재부상을 억제하고, PO₄-P의 농도도 감소시킬 수 있는 효과를 보유하고 있는 것을 확인하였다.

본 연구 결과를 바탕으로 소성 굴 패각을 연안 오염 해역의 해양 환경 개선에 적용하기 위한 기초 자료로 활용하기 위해서 다음과 같은 후속 과제가 수행되어 할 것으로 판단된다. 먼저 상업용 개선제들과의 경제성에서 우위를 차지하기 위해 소성 굴 패각이 효과를 발휘하기 위한 최적의 입경과 소성 온도를 구하는 연구가 수행되어야 할 것이다. 또한, 면적 당 소성 굴 패각의 최적 무게 혹은 피복 두께를 구하여 소성 굴 패각의 영향이 유지되는 기간을 파악하는 연구가 요구 될 것이다.

5. 참고문헌

- Adair, J.H., Suvaci, E., Sindel, J., 2001. Surface and Colloid Chemistry.
 in: Buschow, K.H.J., Cahn, R.W., Flemings, M.C., Ilschner, B.,
 Kramer, E.J., Mahajan, S., Veyssière, P. (Eds.). Encyclopedia of
 Materials: Science and Technology. Elsevier, Oxford, pp. 1–10.
- Ali, A., Lemckert, C.J., 2009. A traversing system to measure bottom boundary layer hydraulic properties. Estuarine, Coastal and Shelf Science 83, 425–433.
- Amos, C.L., Li, M.Z., Sutherland, T.E., 1998. The Contribution of Ballistic Momentum Flux to the Erosion of Cohesive Beds by Flowing Water. Journal of Coastal Research 14, 564–569.
- Brown, E.J., Vasconcelos, R.P., Wennhage, H., Bergström, U., Støttrup, J.G., van de Wolfshaar, K., Millisenda, G., Colloca, F., Le Pape, O., 2018. Conflicts in the coastal zone: human impacts on commercially important fish species utilizing coastal habitat. ICES Journal of Marine Science 75, 1203–1213.
- Cheng, Z., Yu, X., Hsu, T.-J., Balachandar, S., 2015. A numerical investigation of fine sediment resuspension in the wave boundary layer-Uncertainties in particle inertia and hindered settling. Computers & Geosciences 83, 176-192.
- Choi, I.H., Kim, J.W., 2015. Depositional behavior of fine-grained particles with varying cohesiveness. Korean society of hazard mitigation 15, 251–259.
- Christine, L.M., Jeffrey, R.K., Lisa, V.L., James, E.C., David, H.S., 2003. Effects of spatial and temporal variability of turbidity on phytoplankton blooms. Marine Ecology Progress Series 254, 111–128. Cloern, J.E., 1987. Turbidity as a control on phytoplankton biomass and

- 101 -

productivity in estuaries. Continental Shelf Research 7, 1367-1381.

- Cozzoli, F., Bouma, T.J., Ysebaert, T., Herman a, P.M.J., 2013. Application of non-linear quantile regression to macrozoobenthic species distribution modelling: comparing two contrasting basins. Marine Ecology Progress Series 475, 119–133.
- Crossland, C.J., Baird, D., Ducrotoy, J.-P., Lindeboom, H., Buddemeier, R.W., Dennison, W.C., Maxwell, B.A., Smith, S.V., Swaney, D.P., 2005. The coastal zone-a domain of global interactions. Coastal fluxes in the Anthropocene. Springer, pp. 1-37.
- Dennison, W., Orth, R., Moore, K., Stevenson, J., Carter, V., Kollar, S., Bergstrom, P., Batiuk, R., 1993. Assessing Water Quality with Submersed Aquatic Vegetation. BioScience 43, 86–94.
- Dethier, M.N., Harper, J., 2011. 1.04 Classes of Nearshore Coasts. in: Wolanski, E., McLusky, D. (Eds.). Treatise on Estuarine and Coastal Science. Academic Press, Waltham, pp. 61–74.
- Droppo, I.G., 2009. Biofilm structure and bed stability of five contrasting freshwater sediments. Marine and Freshwater Research 60, 690–699.
- Fan, D., Tu, J., Shang, S., Cai, G., 2014. Characteristics of tidal-bore deposits and facies associations in the Qiantang Estuary, China. Marine Geology 348, 1–14.
- Flemer, D., Ruth, B., Bundrick, C., 2002. Effects of sediment type on macrobenthic infaunal colonization of laboratory microcosms. Hydrobiologia 485, 83–96.
- Flemming, B.W., 2000. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. Continental Shelf Research 20, 1125–1137.
- Flores, F., Hoogenboom, M.O., Smith, L.D., Cooper, T.F., Abrego, D., Negri, A.P., 2012. Chronic Exposure of Corals to Fine Sediments:

Lethal and Sub-Lethal Impacts. PLOS ONE 7, e37795.

- Gbah, M., Rao, Y., Murthy, R., 2001. Turbulent Exchange Characteristics in the Hypolimnion Layer of Lake Ontario. Hydrology Research 32, 13–28.
- Gibson, R., Atkinson, R., Gordon, J., Editors, T., In, F., Airoldi, L., Beck, M., 2007. Loss, Status and Trends for Coastal Marine Habitats of Europe. An Annual Review 45, 345–405.
- Grabowski, R.C., Droppo, I.G., Wharton, G., 2011. Erodibility of cohesive sediment: The importance of sediment properties. Earth-Science Reviews 105, 101–120.
- Hellen, T., Mesquita-Guimarães, J., Henriques, B., Silva, F., Fredel, M.,2019. The Potential Use of Oyster Shell Waste in New Value-Added By-Product. Resources 8, 1–15.
- Hu, Z., Lenting, W., van der Wal, D., Bouma, T.J., 2015. Continuous monitoring bed-level dynamics on an intertidal flat: Introducing novel, stand-alone high-resolution SED-sensors. Geomorphology 245, 223-230.
- Hydes, D.J., Kelly-Gerreyn, B.A., Le Gall, A.C., Proctor, R., 1999. The balance of supply of nutrients and demands of biological production and denitrification in a temperate latitude shelf sea – a treatment of the southern North Sea as an extended estuary. Marine Chemistry 68, 117-131.
- Jafer, H., Atherton, W., Sadique, M., Ruddock, F., Loffill, E., 2018. Stabilisation of soft soil using binary blending of high calcium fly ash and palm oil fuel ash. Applied Clay Science 152, 323–332.
- Jia, J., Wang, Y., Gao, S., Wang, A., Li, Z., 2006. Interpreting grain-size trends associated with bedload transport on the intertidal flats at Dafeng, central Jiangsu coast. Chinese Science Bulletin 51, 341–351.

- Jones, R., Bessell-Browne, P., Fisher, R., Klonowski, W., Slivkoff, M., 2016. Assessing the impacts of sediments from dredging on corals. Marine Pollution Bulletin 102, 9–29.
- Kalnejais, L.H., Martin, W.R., Bothner, M.H., 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. Marine Chemistry 121, 224–235.
- Keller, A.A., Coleman, H.M., 2011. 8.03 Chemical Introductions to Estuarine and Coastal Systems: Biodegradable Organic Chemicals.
 in: Wolanski, E., McLusky, D. (Eds.). Treatise on Estuarine and Coastal Science. Academic Press, Waltham, pp. 43–70.
- Kim, D., 2019. Evaluation of Turbulence Models for Computational Fluid Dynamics of Artificial Reef.
- Kim, D.H., 2018. Experimental study on erosional features of undisturbed bottom sediments. Chonbuk National Univversity Graduate School, Jeonju.
- Kim, H.-C., Woo, H.-E., Jeong, I., Oh, S.-J., Lee, S.-H., Kim, K., 2019. Changes in Sediment Properties Caused by a Covering of Oyster Shells Pyrolyzed at a Low Temperature. Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety 25, 74–80.
- KSGE, 2001. Soil environmental engineering. 향문사.
- Leeder, M.R., 2011. Sedimentology and Sedimentary Basins: From Turbulence to Tectonics.
- Liu, Y., Chang, C.-W., Namdar, A., She, Y., Lin, C.-H., Yuan, X., Yang, Q., 2019. Stabilization of expansive soil using cementing material from rice husk ash and calcium carbide residue. Construction and Building Materials 221, 1–11.
- Manoli, F., Dalas, E., 2000. Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene

glycol. Journal of Crystal Growth 218, 359-364.

- Mayer, L.M., Keil, R.G., Macko, S.A., Joye, S.B., Ruttenberg, K.C., Aller, R.C., 1998. Importance of suspended participates in riverine delivery of bioavailable nitrogen to coastal zones. Global Biogeochemical Cycles 12, 573–579.
- Mays, D., 2007. Using the Quirk–Schofield Diagram to Explain Environmental Colloid Dispersion Phenomena. Natural Sciences Education 36.
- McLaughlin, C.J., Smith, C.A., Buddemeier, R.W., Bartley, J.D., Maxwell, B.A., 2003. Rivers, runoff, and reefs. Global and Planetary Change 39, 191–199.
- Mehta Ashish, J., Hayter Earl, J., Parker, W.R., Krone Ray, B., Teeter Allen, M., 1989. Cohesive Sediment Transport. I: Process Description. Journal of Hydraulic Engineering 115, 1076–1093.
- MOE(Ministry of Environment), 2013. 생대하천 복원을 위한 오염퇴적물 최적관리 및 제도개선 방안연구. 세종 : 환경부
- Ohshima, H., 2014. Chapter 1 Interaction of colloidal particles. in: Ohshima, H., Makino, K. (Eds.). Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development. Elsevier, Amsterdam, pp. 1–28.
- Park, J.-B., Lee, B.-C., Min-Ho., J., Na, H.-H., 2012. Environmental Characteristics of Leachates from Steel Slag. Journal of Korean Geosynthetics Society 11, 31–38.
- Park, K.-S., 2011. Application of steel-making slag for in-situ remediation of subaqueous contaminated sediments. Magazine of the Korean Society of Agricultural Engineers 53, 22–33.
- Park, S.-J., Seo, M.-K., 2011. Chapter 1 Intermolecular Force. in: Park, S.-J., Seo, M.-K. (Eds.). Interface Science and Technology.

Elsevier, pp. 1-57.

- Paxton, N., Smolan, W., Böck, T., Melchels, F., Groll, J., Jungst, T., 2017. Proposal to Assess Printability of Bioinks for Extrusion-Based Bioprinting and Evaluation of Rheological Properties Governing Bioprintability. Biofabrication 9.
- Raffel, M., Willert, C., Kompenhans, J., 1998. Particle Image Velocimetry: A Practical Guide.
- Rajaram, R., Ganeshkumar, A., 2019. Chapter 16 Anthropogenic Influence of Heavy Metal Pollution on the Southeast Coast of India.
 in: Ramkumar, M., James, R.A., Menier, D., Kumaraswamy, K. (Eds.). Coastal Zone Management. Elsevier, pp. 381–399.
- Ribberink, J.S., 1998. Bed-load transport for steady flows and unsteady oscillatory flows. Coastal Engineering 34, 59-82.
- Rogers, K., Mogensen, L.A., Davies, P., Kelleway, J., Saintilan, N., Withycombe, G., 2019. Impacts and adaptation options for estuarine vegetation in a large city. Landscape and Urban Planning 182, 1–11.
- Tipping, E., 2009. METAL CONTAMINATION IN AQUATIC ENVIRONMENTS. SCIENCE AND LATERAL MANAGEMENT. – By Samuel N. Luoma and Philip S. Rainbow. Journal of Fish Biology 75, 1911–1912.
- Tu, C., Guan, F., Sun, Y., Guo, P., Liu, Y., Li, L., Scheckel, K.G., Luo, Y., 2018. Stabilizing effects on a Cd polluted coastal wetland soil using calcium polysulphide. Geoderma 332, 190–197.
- Wang, D., Cao, A., Zhang, J., Fan, D., Liu, Y., Zhang, Y., 2018. A three-dimensional cohesive sediment transport model with data assimilation: Model development, sensitivity analysis and parameter estimation. Estuarine, Coastal and Shelf Science 206, 87–100.
- Williams, J.J., Rose, C.P., Thorne, P.D., O'Connor, B.A., Humphery, J.D.,

Hardcastle, P.J., Moores, S.P., Cooke, J.A., Wilson, D.J., 1999. Field observations and predictions of bed shear stressesand vertical suspended sediment concentration profiles in wave-current conditions. Continental Shelf Research 19, 507–536.

- Winterwerp, J.C., van Kesteren, W.G.M., 2004. Introduction to the physics of cohesive sediment in the marine environment.
- Xu, Y., 2019. Approach to the erosion threshold of cohesive sediments. Ocean Engineering 172, 183–190.
- Yang, S.L., Li, H., Ysebaert, T., Bouma, T.J., Zhang, W.X., Wang, Y.Y., Li, P., Li, M., Ding, P.X., 2008. Spatial and temporal variations in sediment grain size in tidal wetlands, Yangtze Delta: On the role of physical and biotic controls. Estuarine, Coastal and Shelf Science 77, 657–671.
- Zuo, L., Roelvink, D., Lu, Y., 2019. The mean suspended sediment concentration profile of silty sediments under wave-dominant conditions. Continental Shelf Research 186, 111–126.

ot il

A 10