

매립지 환경조건을 고려한 소각재와 도금슬러지의 중금속 용출특성

손희정 · 김은호 · 이용희*
동아대학교 · 양산대학*

Leaching Characteristics of Heavy Metals of Bottom Ash and Plating Sludge with Enviromental Conditions in Landfill

Hee-Jeong Son · Eun-Ho Kim · Yong-Heui Lee*

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Hadan-dong, Saha-gu, Pusan 604-714, Korea
*Department of Civil Engineering, Yangsan College, Myunggok-dong, Yangsan, Kyungnam 626-800, Korea**

Abstract

This study was to understand leaching characteristics with pH controlling agents and Temp. control, and investigate leaching characteristics with pH control from opening a leaching test to an end for reassessing leaching test of heavy metals with enviromental conditions in landfill. Because leaching of heavy metals was increased in low pH, pH must control for leaching in existing leaching test. Generally, regulation time(6hr) of leaching was confirmed reasonably, except for Cu in plating sludge. In pH controlling solution, there was nearly not difference between Acetic acid and HCl, and if considering Cu, the former was appropriate. In a part of heavy metal, leaching rate was increased in high Temp., and normal Temp. in existing leaching test would be reevaluated.

I. 서 론

환경 및 국민보건에 악영향을 미칠 가능성이 있는 지정폐기물의 발생량이 매년 약 10% 정도씩 증가하고¹⁾ 있으며 이들의 적절한 관리대책이 시급한 실정이다.

특히, 중금속 등을 함유하고 있는 지정폐기물의 부적절한 처분은 토양 및 수질 등의 2차 환경오염을 유발하고 자연생태계 및 인체에 직접적인 영향을 미친다는 점을 감안하면 적정처리는 시급히 해결해야할 과제이다.

외국에서는 실험실과 현장 등에서 지정폐기물의 용출특성에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있

지만, 국내의 경우 최근에 용출시험이 다소 이루어지고 있을 뿐^{2,3)} 명확한 방법도 제시되어 있지 않는 실정이다.

EPA의 EP(Extraction Procedure) Method⁴⁾에서는 폐기물과 pH 조정액을 혼합하여 진탕하는 동안에도 pH를 5 이하로 조정하도록 규정되어 있는 반면에, KOEP(Korea Extraction Procedure; 이하, 현행 용출시험법이라고 칭함.)⁵⁾의 경우 용매의 pH 조정을 육상매립은 5.8~6.3, 공유수면 매립 및 해양배출은 7.8~9.3으로 설정되어 있다.

그러나, 현행 용출시험법에서는 폐기물과 pH 조정액과의 혼합 이후에 pH 변화에 대한 조정에는 전혀 언급이 없어서 폐기물 자체의 pH에 따라

용출과정에 pH 변화로 인하여 용출율의 차이가 아주 클 것으로 판단된다.

그리고, 초기 침출수의 pH가 산성을 나타내는 점을 감안하다면 현행 용출시험법에서 규정하고 있는 용매의 pH를 현재보다 낮추는 것이 타당할 것이며, 또한 현행 용출시험법에서는 용매의 pH 조정액으로 HCl을 이용하고 있는 반면에 EPA에서는 실제 매립지에서 생성되는 유기산과 유사하게 해주기 위하여 HCl 보다 Acetic Acid를 이용하고 있어, 현행 용출시험법에서도 폐기물 매립지에서의 혐기성 분해에 의하여 생성되는 유기산을 고려하여야 할 것으로 여겨진다.

또한, 현행 용출시험법에서는 진탕시간을 6hr으로 규정되어 있으나 EPA의 EP⁴⁾에서는 24hr, TCLP⁶⁾는 18 ± 2hr 용출시키도록 되어 있다.

국내의 경우 폐기물관리법(1987년 실시)이 제정되어 실시된 것은 불과 10여년도 채 못되기 때문에 아직까지 확실한 체계가 세워져 있지 않으며 현행 용출시험법은 거의 일본의 용출시험법에 의거·제정되어 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 현행 용출시험법에서 위와 같은 문제점 등을 개선하기 위하여 국내에서 소각장 설치에 따라 다량으로 배출 예상되는 소각재 및 다량의 중금속을 함유하고 있는 도금슬러지를 대상시료로 선택하여 우선적으로 용출인자를 용매의 pH 조정액 및 온도제어에 따른 용출특성을 파악하고, 또한 진탕개시부터 종료까지 pH를 일정하게 조정하여 용출농도변화 등을 파악하여 보다 안전하고 효율적인 용출시험방법에 대한 개선책을 찾고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시료채취

본 실험에서 통계적인 정밀도를 향상시키기 위하여 다양한 시료를 선정하려고 하였으나 폐기물 처리업체들이 제한적으로 제공으로 인하여 장래 국내에서 소각장 설치의 증가에 따라 다량으로 배출 예상되는 소각재와 도금슬러지를 선정하였다. 조사대상 폐기물은 D. 소각장에서 발생하는 소각

재와 J. 도금폐수처리장에서 발생하는 도금슬러지를 1996년 10월 10일부터 10월 20일 사이에 2회에 걸쳐 폐기물공정시험법⁵⁾에서 규정하고 있는 원추 4분법으로 각각 약 10kg 씩 채취하였다.

그리고, 채취시료를 충분히 건조시켜 조대물질을 분쇄하거나 제거한 후에 입경 5mm 이하를 사용하였다.

2. 용출시험방법

폐기물의 성상에 적합한 매립지의 선정과 관리를 위해서는 폐기물의 종류에 따라 중금속의 용출특성을 파악하는 것이 무엇보다도 중요한 과제이다.

이⁷⁾에 의하면 용출에 영향을 미치는 인자로서는 크게 용매의 pH, 용출시간, 진탕강도, 용출시험용 용기, 용출용매의 비, 시료의 입경, 여과방법, 폐기물의 성상 및 특성 등이 있다고 한다.

본 연구에서는 우리나라 폐기물공정시험법에 준하여 용출시험을 행할 경우에 소각재와 도금슬러지의 용출시간경과에 따른 pH 변화 특성을 우선적으로 파악하고, 또한 현행 용출시험법에서 규정하고 있는 용출시간(6hr)의 타당성을 검토하기 위하여 2, 3, 4, 5, 6 및 8hr으로 변화시켜 실험을 행하였다.

그리고, 매립 폐기물의 혐기성 분해초기 acid phase에서 발생하는 유기산과 CO₂의 영향으로 침출수의 pH가 산성을 나타내는 실제 매립지 환경조건을 고려한다면 현행 용출시험법의 pH 5.8~6.3은 중금속의 용출 가능성을 정확하게 설명하기는 부적합할 것으로 사료되어 진탕개시부터 진탕 완료까지 pH를 5 이하로 유지시켜 용출시험을 행하고 현행 용출시험법과 비교·검토하였다.

또한, 매립지 내부온도를 고려하여 현행 용출시험법에 규정하고 있는 온도와 비교하여 용출시험을 행하였다.

3. 분석

분석항목은 가능한 국내 현행 용출기준에 규정되어 있는 Cd, Pb, Cu, Zn, Cr 및 Ni과 비교적 고농도로 존재할 것으로 생각되는 Fe 및 Mn 등을 선정하였으며, 중금속 분석은 용출 후 여액을 약

Table 1. Metal contents in bottom ash and plating sludge (Unit: mg/kg)

Items	Bottom ash	Sludge
Cr	316	21,600
Cu	2,795	10,100
Zn	3,299	8,700
Fe	-	5,600
Ni	128	10,900
Pb	1,182	187
Cd	45	210

50ml 정도 취하여 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 측정하였으며, pH는 pH meter를 이용하였다.

4. 대상시료의 특성

조사 대상시료는 연구의 목적상 지정폐기물로 분류될 수 있는 비교적 중금속 함유량이 높고 용출경향이 뚜렷할 것으로 예상되는 소각재와 도금슬러지를 선정하였다.

Table 1.에 나타난 바와 같이 대상시료의 성상을 보면 소각재의 경우에는 Zn이 3,299 mg/kg으로 가장 높으며 Cu, Pb 및 Cr 등의 순서로 나타난 반면에 도금슬러지의 경우에는 Cr이 21,600 mg/kg으로 가장 많은 양이 존재하며 그의 Ni, Cu, Fe 및 Zn 등의 순으로 존재하였다.

이상의 결과에 의하면 소각재와 도금슬러지는 각종 중금속을 다량으로 함유하고 있어 용출기준치를 초과하는 경우가 많을 뿐만 아니라 중금속을 회수하여 재사용하거나 회수가 불가능할 경우 주로 매립처분에 의존하고 있는 점을 생각해볼 때, 중금속의 용출될 가능성이 높아 2차 환경오염을 야기할 수도 있어 적정관리를 위하여 성상 및 중금속 등의 용출특성을 파악하는 것이 무엇보다 중요한 과제라고 생각된다.

III. 결과 및 고찰

1. 진탕시간에 따른 pH 변화

현행 용출시험법에서는 진탕개시전에 HCl로 pH 5.8~6.3으로 조정하여 진탕완료시까지 그대로

사용하기 때문에 혼합 후의 pH는 관계가 없는 것으로 되어있다.

그러나, pH 변화에 중금속의 용출에 아주 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 진탕 중에 pH를 변화시킬 경우에 중금속 용출농도는 크게 좌우될 것이다.

따라서, 본 연구에서는 대상시료인 소각재와 도금슬러지를 진탕개시전 약 pH 5.8로 조정하여 진탕시간에 따른 pH 변화를 조사하였다.

Fig. 1.에 나타난 바와같이 진탕개시전 조정된 pH 5.8~6.3은 진탕개시 2분 후에 소각재와 도금슬러지의 경우 각각 pH 12.9과 pH 8.5를 나타내었으며 그 이후 종료까지 pH는 거의 일정하게 유지하였다.

소각재와 도금슬러지는 알칼리성 물질로 다량으로 함유하고 있어^{8,9)} 각각 pH 10.5~11.2와 11.0~13.0의 범위를 나타내고 있다고 한다.

따라서, 이¹⁰⁾의 연구결과와 pH를 비교해보면 소각재의 경우에는 거의 비슷한 영역을 보이고 있는 반면에 도금슬러지는 낮은 영역을 나타내고 있다.

그러나, 용출개시전의 pH 5.8~6.3을 감안한다면 높은 pH를 나타내고 있는데, 이러한 현상은 소각재의 경우 연소유해가스(특히 HCl 등)를 제거하기 위해 투입한 소석회의 영향으로 여겨지며, 도금슬러지의 경우는 탈수과정에서 사용한 탈수제, 즉 생석회 및 보조응집제 등의 영향이라고 추측되어진다.

현행 용출시험법을 사용할 경우 진탕개시와 더불어 강알칼리성을 나타냄으로써 낮은 pH에서 중금속 용출이 커지는 특성을 고려한다면 실제 중금속 용출량은 아주 낮을 것으로 생각되어진다.

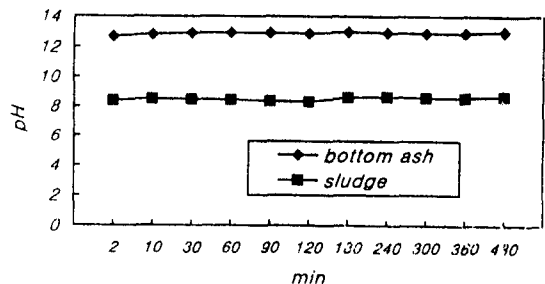


Fig. 1. pH change with leaching time, KOEP.

따라서, 현행 용출시험법에 있어 진탕이 진행되는 과정에도 pH 조절이 필요할 것으로 판단되어진다.

2. 진탕시간에 따른 용출특성

본 연구에서는 현행 실시되고 있는 용출시험에서는 그 용출시간 6hr으로 규정하고 있지만 현행 용출시간의 적합성 여부를 확인하기 위하여 용출시간을 2, 3, 4, 5, 6 및 8hr으로 변화시켜 용출시험을 행한 결과, Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 바와 같다.

Fig. 2.에서 알 수 있듯이 전반적으로 Cu, As, Cd, Pb 및 Cr은 농도변화가 그다지 심하지 않지만 Zn의 경우 진탕시간이 경과함에 따라 크게 변화향상을 보이고 있으며 현행 용출시험법에서 규정하고 있는 진탕시간(6hr)부터는 용출농도의 변화

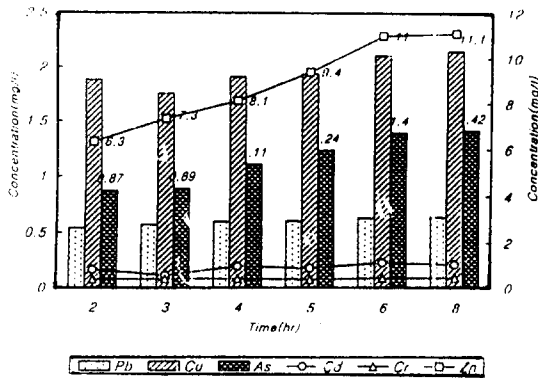


Fig. 2. Leaching characteristics with leaching time, KOEP, bottom ash.

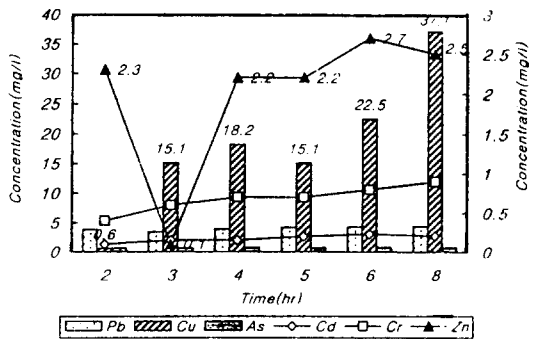


Fig. 3. Leaching characteristics with leaching time, KOEP, plating sludge.

가 완만하게 되었다. Cd(용출시험기준 0.3mg/L)을 제외한 항목에서는 용출시험기준 이하를 나타내었다.

Fig. 3.의 슬러지의 경우, Cu가 진탕 초기인 2hr부터 크게 증가하여 6hr 이후에 용출시험기준 3mg/L보다 매우 높은 농도 37.1mg/L을 나타내고 있으며, 그 외의 중금속은 소각재의 경우와 비슷한 양상을 보이고 있다.

진탕시간에 따른 용출특성은 폐기물의 성상, 중금속의 존재형태 및 그의 금속과의 공존형태 등에 따라 상이할 수도 있으며, 특히 용해, 흡착 및 침전 등의 반응이 동시에 일어날 경우에 시간이 경과함에 따라 용출농도의 차이가 심할 수도 있다⁸⁾ 고 하는 이의 연구결과와 전반적으로 일치하는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로 부터, 슬러지의 Cu 용출을 제외하고는 용출 규정시간(6hr)이 타당한 것으로 나타났으나, 이 용출시간은 대상시료와 대상 중금속에 따라 용출특성이 다르기 때문에 보다 많은 시료를 대상으로 구체적인 연구가 필요할 것으로 생각되어진다.

3. pH 제어에 따른 용출특성

Fig. 4와 Fig. 5.는 현행 용출시험법에 준하여 매립지 침출수의 pH를 고려하여 용출시험 종료까지 pH를 5 이하로 유지시키고, 또한 pH 5.8~6.3으로 조정된 후에 진탕시 pH 조절을 하지않는 현행 용출시험법과 비교한 결과이다. 그 결과, pH 5 이하로 유지시킬 경우에 훨씬 높은 용출농도를 보이고 있어, 현행 용출시험법에서 규정하고 있는 pH 조절은 적합하지 않을 것으로 판단된다.

여⁹⁾에 의하면 현행 용출시험법은 용매의 pH를 진탕개시전에 일정하게 조정된 후에 진탕동안에는 pH 변화에 대한 조정이 전혀 언급이 없어서 폐기물 자체의 pH에 따라 용출동안에 pH의 변화로 용출율의 차이가 아주 클 것으로 사료된다.

또한, Ching-Tzone Tien 등¹¹⁾에 의하면 pH는 중금속의 용해도에 직접적으로 영향을 미치므로 상대적으로 낮은 pH 영역에서 중금속의 용출량이 많아지게 된다고 한다.

이러한 결과를 미루어 볼 때, 낮은 pH에서 높

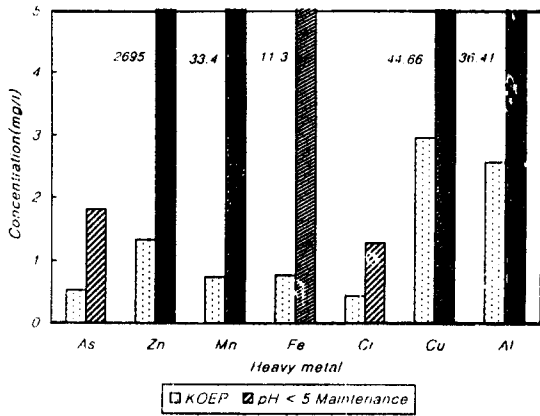


Fig. 4. Leaching characteristics with pH control, KOEP, bottom ash

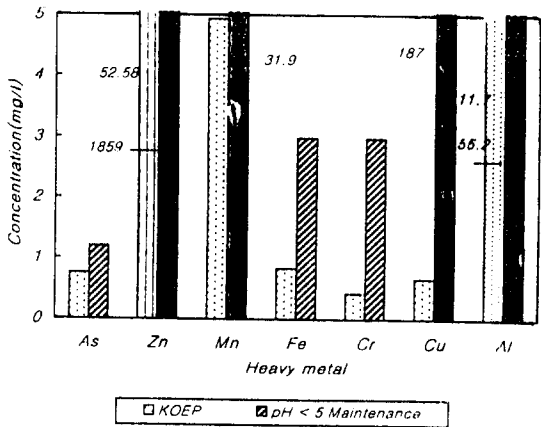


Fig. 5. Leaching characteristics with pH control, KOEP, plating sludge

은 용출농도를 보이고 있는 점을 고려하면 현행 용출시험법은 이전에 언급하였던 여러인자보다 pH에 아주 영향을 많이 받는 것을 알 수 있다.

4. Acetic Acid와 HCl에 의한 용출특성

Fig. 6과 Fig. 7은 실제 매립지에서 매립스레기중 유기물이 혐기성 분해되는 과정에 생성되는 유기산 중에 많은 부분을 차지하고 있는 acetic acid에 의한 용출농도를 비교할 필요가 있을 것으로 생각되어 현행 용출시험법에 규정하고 있는 acetic acid와 HCl에 의한 용출특성을 파악하기 위하여 pH 조정액을 제외한 다른 실험조건은 현

행 용출시험법과 동일하게 실험을 한후에 용출특성을 비교·검토해보았다.

Fig. 6과 Fig. 7에서 알 수 있듯이, 전반적으로 용출농도는 pH 조정액의 변화에 그다지 뚜렷한 차이를 나타내지는 않지만 Cu의 경우 소각재와 슬러지의 경우 HCl보다 acetic acid가 훨씬 높은 것을 알 수 있으며, 특히 슬러지의 경우 약 2배 정도 높게 용출농도를 보이고 있다.

이상의 결과로 보면, Cu를 제외하고는 전반적으로 현행 용출시험기준에서 규정하고 있는 중금속에 대하여 Acetic Acid와 HCl 모두 적용 가능함을 알 수 있지만, Cu를 고려할 경우에 HCl보다 Acetic Acid를 이용하는 것이 타당한 것으로 판단된다.

5. 온도변화에 따른 용출특성

Mere와 Stone¹²⁾에 의하면 통상적으로 매립지

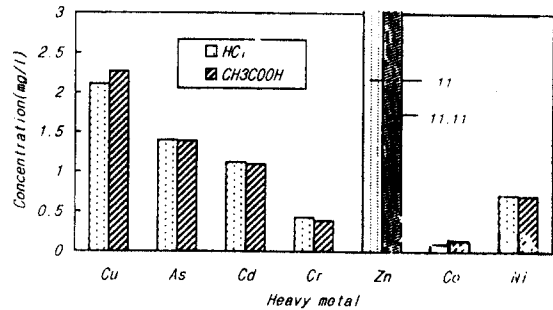


Fig. 6. Leaching characteristics with leaching solvent, KOEP, bottom ash.

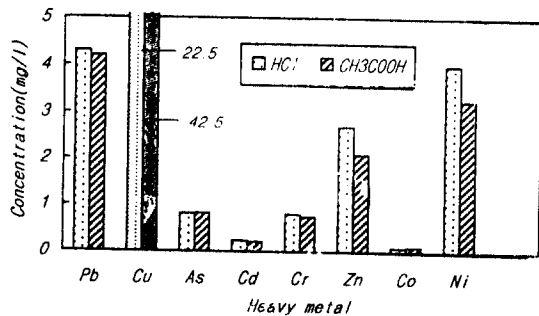


Fig. 7. Leaching characteristics with leaching solvent, KOEP, plating sludge.

내부온도는 대부분 40~50℃ 이상에 있다고 한다. 그러나, 현행 용출시험법에서 규정하고 있는 상온은 매립지 내부환경조건을 잘 묘사하지 못하고 있어 실제적으로 매립지에서의 중금속 용출량은 월등하게 높을 것으로 여겨진다.

따라서, 본 연구에서는 대상시료를 소각재와 도금슬러지로 하고 현행 용출시험법에서 규정하고 있는 상온과 매립지 내부온도를 고려하여 다른 실험조건은 현행 용출시험법과 동일하게 실험을 한 후에 용출특성을 비교·검토해보았다.

그 결과, Fig. 8.과 Fig. 9.에 나타난 바와 같으며, 도금슬러지의 경우 매립지 내부온도를 고려한 52℃에서 As와 Cu는 다소 높은 용출농도를 보이

지만 소각재의 경우 낮은 용출농도를 보이고 있으며 오히려 Cr이 약 2.5배 정도 높은 용출농도를 나타내었다.

이상의 결과에 의하면 매립지 내부온도와 상온에서의 용출시험 중에 어떤 방법이 타당한지 명확하게 규정짓기는 어려운 실정이지만 일부 중금속의 경우 매립지 내부온도에서도 높은 용출량을 나타내고 있는 점을 감안한다면 현행 용출시험법에서 규정하고 있는 상온에 대하여 재조명하여야 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 매립지 환경조건을 고려한 중금속의 용출시험을 재평가하기 위하여 pH 조정액 및 온도제어에 따른 용출특성을 파악하고, 또한 진탕개시부터 종료까지 pH를 일정하게 조정하여 용출농도변화 등을 조사검토해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 낮은 pH에서 중금속 용출이 커지는 특성을 고려한다면 현행 용출시험법에 있어 진탕이 진행되는 과정에도 pH 조정이 필요할 것으로 판단되어진다.
2. 슬러지의 Cu를 제외하고는 전반적으로 용출 규정시간(6hr)이 타당한 것으로 나타났다.
3. Cu를 제외하고는 전반적으로 현행 용출시험기준에서 규정하고 있는 중금속에 대하여 acetic acid와 HCl 모두 적용 가능함을 알 수 있지만, Cu를 고려할 경우에 HCl보다 acetic acid를 이용하는 것이 타당한 것으로 판단된다.
4. 낮은 pH에서 높은 용출농도를 보이고 있는 점을 고려하면 다른 인자에 비하여 pH에 아주 영향을 많이 받는 것을 알 수 있다.
5. 일부 중금속의 경우 높은 온도에서 많은 용출량을 나타내고 있어 현행 용출시험법에서 규정하고 있는 상온에 대하여 재조명하여야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 환경부 : 환경백서, 1996.

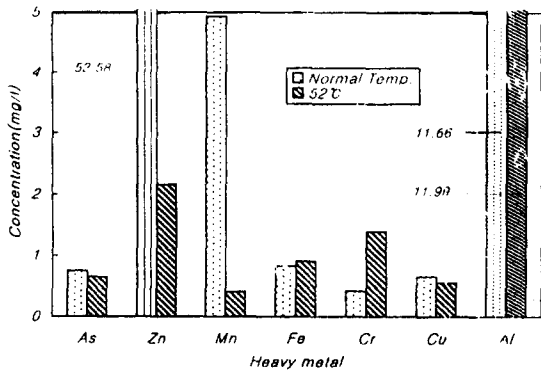


Fig. 8. Leaching concentration with Temp. control, KOEP, bottom ash.

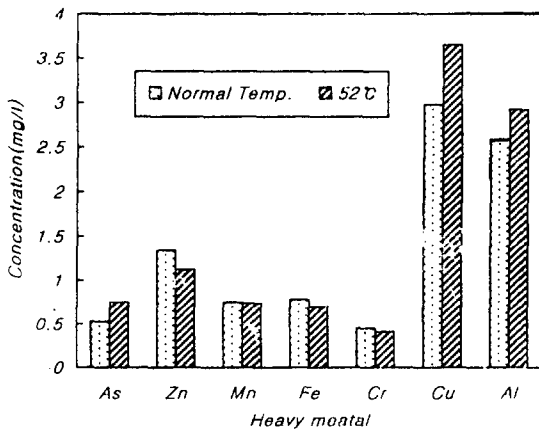


Fig. 9. Leaching concentration with Temp. control, KOEP, plating sludge.

2. 성낙창 : 산업폐기물의 용출, 한국환경과학회 학술발표회 초록집, 45~46, 1996.
3. 성낙창 : 산업폐기물 용출시험의 문제점 및 개선방안에 관한 연구, 한국폐기물학회지 제 13권 제 6호, 775~782, 1996.
4. J.R. Conner : Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York, N. Y., 1990.
5. 환경부고시 1994-57호, 폐기물공정시험법, 1994.
6. USA, EPA, : Comparison of three waste leaching tests, EPA-600/2-79-071, 1979.
7. 이길철 : 산업폐기물 매립지 관리의 최적화 방안에 관한 연구(1), 국립환경연구원보 제 13권, Vol. 13, 255~264, 1991.
8. 배성근 : 도시 쓰레기 소각잔사의 중금속 용출시험, 한국폐기물 춘계 학술 연구발표회 요약집, 145~148, 1996.
9. 어수미 : 폐기물 용출시험법에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 제 20권 제 4호, 72~79, 1994.
10. 이영동 : 하수처리장 폐슬러지에 포함된 중금속 용출특성과 열분해시 중금속 거동에 관한 연구, 연강재단 지원 제 2회 환경학술 논문집, 307~378, 1995.
11. Ching-Tzone Tien and Chin Pao Hung : Adsorption behavior of Cu(II) onto sludge particulate surfaces, J. Env. Eng., Vol. 113, No. 2, 285~298, 1987.
12. Mere, R. C. and Stone, R. : Quantitative study of gas produced by decomposing refuse, Public works, Nov., 1968.