大韓環境工學會誌 論文 - Original Paper 665~675, 2010

매립지 복토재로의 활용을 위한 하수슬러지 내 중금속의 고형화/안정화

Solidification/Stabilization of Heavy Metals in Sewage Sludge Prior to Use as a Landfill Cover Material

박연진 · 신원식† · 최상준 · 이훈하*
Younjin Park · Won Sik Shin† · Sang June Choi · Hoon-Ha Lee*

경북대학교 환경공학과 · *포항산업과학연구원
Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University
**Energy & Environment Research Division, Research Institute of Industrial Science and Technology*

(2009년 9월 11일 접수, 2010년 7월 2일 채택)

Abstract : The effects of chemical binders (ladle slag, ordinary portland cement (OPC), hydroxyapatite and calcium hydroxide) on the solidification/stabilization of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in sewage sludge were evaluated by chemical leaching tests such as EDTA extraction, TCLP and sequential extraction. The results of EDTA extraction showed that heavy metal concentrations in sewage sludge were highly reduced after solidification/stabilization with slag, cement or calcium hydroxide. However, EDTA interrupted solidification/stabilization of heavy metals by hydroxyapatite. The TCLP-extracted heavy metal concentrations in sewage sludge after solidification/stabilization with chemical amendments were highly reduced. However, Cu concentration in the sewage sludge solidified/stabilized with slag, cement or calcium hydroxide increased because the pH of TCLP solution was higher than 7. Mixtures of sludge 1 : slag 0.2 : calcium hydroxide 0.1 (wt ratio) showed the least leachability in batch TCLP and EDTA extraction. The results of sequential extraction (SM&T, formaly BCR) indicated that the distribution of heavy metals changed from exchangable and carbonate fractions to strongly bound organic fraction. It was found that maximum leachate concentrations of Ba, Cd, Cr and Pb from sewage sludge amended with slag and calcium hydroxide were far below US EPA TCLP regulations.
Key Words : *Solidification/Stabilization, Sewage Sludge, Heavy Metals, Chemical Binders, Ladle Slag, Ordinary Portland Cement (OPC), Hydroxyapatite, Calcium Hydroxide*

요약 : 본 연구에서는 하수슬러지를 매립지 복토재로 재활용하기 위해 래들슬래그, 시멘트, 인회석, 소석회를 첨가하여 하수슬러지 내 중금속(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)의 용출을 평가하였다. 하수슬러지의 용출 평가는 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) 추출법과 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)를 통해 이루어졌으며, 중금속 결합 기작은 연속추출(sequential extraction)을 통해 평가하였다. EDTA 용출 결과 하수슬러지에 래들슬래그/시멘트/소석회의 투입량이 증가할수록 하수슬러지 내 중금속의 용출이 감소하였다. 그러나 인회석을 투입했을 때는 중금속 용출의 감소 효과가 거의 나타나지 않았으며, 이는 EDTA가 인회석에 의한 중금속 고정화를 방해하였기 때문이다. TCLP 용출 결과 하수슬러지 내 슬래그, 시멘트 또는 소석회의 투입량이 증가하여 용출액의 pH가 7 이상일 때는 Cu의 용출 농도가 원하수슬러지의 용출농도보다 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 인회석은 투입량이 증가할수록 중금속의 용출 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 혼합 고화제를 투입한 하수슬러지의 중금속 용출 결과, 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그 20%와 소석회 10%를 투입한 혼합물이 최적의 고화 혼합 비율이며, 이 때 EDTA 추출법과 TCLP로 용출한 중금속의 농도가 가장 낮게 나타났다. 이러한 결과는 하수슬러지 내 중금속 결합이 약한 결합인 exchangeable fraction과 carbonate fraction에서 강한 결합인 organic fraction으로 이동하였음을 연속추출(SM&T, formaly BCR)을 통해 확인할 수 있었다. 하수슬러지와 고화제를 최적의 비율로 혼합한 혼합물을 폐기물공정시험법으로 중금속 용출을 평가한 결과 Cu가 기준농도 이상으로 검출되었다. 그러나 TCLP에 따른 하수슬러지의 용출시험 결과 Ba, Cd, Cr, Pb의 항목에서 미국 환경보호청의 용출 기준을 만족하였다.
주제어 : 고형화/안정화, 하수슬러지, 중금속, 고화제, 래들슬래그, 시멘트, 인회석, 소석회

1. 서 론

현대의 무분별한 산업 발전으로 인한 결과, 다양한 환경오염으로 자연 생태계가 파괴되고 있다. 산업의 발달과 함께 고도로 성장한 과학으로부터 더 이상의 환경오염을 방지하기 위한 다양한 물리화학적 · 생물학적 하수 및 폐기물 처리기술이 보급되고 있다. 그럼에도 불구하고 물리적인 유입과 유출은 늘 존재하기에, 다양한 하수 처리에서 발생하는 슬러지는 현재의 기술로 처리하기 어려운 난제이다. 2005년을 기준으로 전국의 하수처리장에서 발생하는 하수슬러지는 일평균 7,000톤에 달하며, 이 중 70% 이상이 해양투기 되고 있는 실정이다.[1)] 하지만 「'96 런던협약 의정서」가 발효됨에 따라 2012년부터 해양오염의 방지를 위해 유해성이 있는 넓은 범위의 오염물질의 해양투기가 전 세계적으로 금지될 예정이다.[2)] 이러한 위기 상황을 극복하기 위해서는 슬러지 처리에 대한 연구와 기술의 발전이 가장 중요한 해결 방안이다. 국내의 하수슬러지의 재활용 방안으로는 소각, 고형화, 퇴비화, 건조 등의 다양한 기술이 대두되

† Corresponding author E-mail: wshin@mail.knu.ac.kr Tel: 053-950-7584 Fax: 053-950-6579

고 있다. 여러 가지 기술들이 적용되고 있지만, 하수슬러지의 특성, 처리비용의 경제성, 처리효과, 처리과정의 효율성 등의 다양한 조건에 적합한 기술의 적용이 환경적으로 가장 지속가능한 슬러지 처리방안으로 자리잡을 수 있다.[3)]

하수슬러지 처리 기술 중의 하나로서 고형화/안정화(solidification/stabilization)는 하수슬러지를 위생매립지의 일일 복토재(landfill cover material) 또는 토지개량제(biosolids)로 이용하기 위해서 하수슬러지에 적절한 고화제를 첨가하여 하수슬러지 내 유해한 물질인 중금속, 유기오염물질 등이 토양 생태계 유입되는 용해도(solubility)와 이동성(mobility)을 감소시켜 물리 · 화학적으로 오염물질의 잠재적 확산 위험성을 감소시키는 기술이다.[4)]

국내에서는 다양한 종류의 고화제를 첨가한 슬러지 고화처리 연구가 수행되고 있다. 하지만 대부분의 연구가 하수슬러지와 고화제의 혼합물 자체에 대한 물리적인 특성 변화에 중점을 두고 있으며, 중금속 용출 시험은 국내규정만 초과하지 않으면 되는 실정이다. 하수슬러지에 과량의 고화제를 첨가하면 하수슬러지 내 함유된 중금속이 오히려 수계 및 토양 생태계로 재용출될 가능성이 있다. 그러므로 본 연구에서는 하수슬러지를 고화처리한 후 하수슬러지 내 함유된 중금속의 용출가능성에 대해 연구하였다. 즉, 본 연구에서는 국내 하수슬러지의 적절한 처리를 위한 고형화 기술개발의 기초연구로서 래들슬래그(ladle slag), 시멘트(cement), 인회석(hydroxyapatite), 소석회(calcium hydroxide) 등의 일반적인 고화제의 첨가에 따른 중금속의 고형화/안정화 효과를 알아보기 위해 회분식 실험을 진행하였다. 회분식 실험에서 각각의 고화제에 따른 중금속 용출의 감소 효과를 EDTA 추출법과 TCLP를 통해 알아보았으며, 혼합 고화제의 중금속 고형화/안정화 효율과 반응 기작을 연속 추출을 통해 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 경상북도 ○○시 소재 하수처리장의 하수슬러지를 대상으로 실험하였다. 하수슬러지는 수일간 자연건조한 후, 105℃에서 24시간 이상 두어 수분을 거의 제거시킨 후 막자사발로 갈아 170 mesh (90 μm)와 10 mesh (2 mm)의 표준체를 통과한 슬러지를 105℃의 건조기에서 중량의 변화가 없을 때까지 건조하여 플라스틱 용기에 담아 상온에서 보관하며 사용하였다. 하수슬러지를 매립지 복토재로 사용하기 위해 래들슬래그, 시멘트, 인회석, 소석회 등의 네 가지 종류의 고화제를 사용하였다. 래들 슬래그는 (주)포스코의 제강 공정 중 2차 정련 과정에서 발생하는 산업부산물로서 170 mesh 이하의 크기로 가공된 분말형을 사용하였다. 시멘트 original portland cement(opc), 1종 보통 포틀랜드 시멘트, 한일시멘트도 170 mesh 이하의 크기를 가지는 분말형을 사용하였다. 인회석($Ca_5(PO_4)OH$, 90%)은 Riedel-deHaën로부터 구입하여 사용하였다. 소석회(calcium hydroxide, $Ca(OH)_2$, 68%, 100 mesh)는 백광소재(주)로부터 구입하여 하수슬러지의 고형화/안정화 연구에 적용하였다. Table 1에 각 고화제의 기초 물성과 XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometer, PW2400, PHILIPS) 분석을 통한 화학적 조성을 나타내었다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 기본 물성 실험

본 연구에 사용된 하수슬러지의 물리화학적인 특성을 분석하기 위해 pH, 수분함량, 총유기탄소함량, 총 중금속 농도를 측정하였다. pH는 토양오염공정시험방법에 의거해 측정하였다.[5)] 분석용 시료 5 g을 50 mL의 원심분리 바이알(polypropylene, SPL Co., Korea)에 넣은 다음 증류수 25 mL를 넣고(S:L = 1:5) 교반한 다음 1시간 방치 후 유리전극(Model 720, Orion, Thermo Electron Corp., USA)을 이용하여 현탁액의 pH를 측정하였다. 하수슬러지와 네 가지 고화제의 pH를 측정하였으며, 하수슬러지와 하수슬러지 중량비 100%를 기준으로 고화제 5%, 10%, 20%, 30%, 50%를 혼합한 시료(1 g ≤ 혼합시료 ≤ 1.5 g)의 pH도 측정하였다. TCLP에 따른 중금속 용출액도 pH를 측정하였다. 하수슬러지 내 함유된 수분함량은 폐기물공정시험법에 따라 측정하였다.[6)] 증발접시를 미리 105℃에서 1시간 건조시킨 다음 황산데시케이터 안에서 방냉하고 항량으로 무게를 정밀히 측정하고 여기에 시료 적당량을 취하여 증발접시와 시료의 무게를 정밀히 측정하였다. 그 후, 건조기 안에서 4시간 동안 건조시킨 다음 황산데시케이터 안에 넣어 방냉하고 항량으로 하여 무게를 정밀히 측정하였다. 하수슬러지 내 총유기탄소(total organic carbon, TOC) 측정은 TOC analyzer (SSM-5000A, Shimadzu Co., Japan)를 이용하여 105℃에서

Table 1. Chemical properties of ladle slag, cement, hydroxyapatite and calcium hydroxide

		Ladle slag	Cement	Hydroxy-apatite	Calcium hydroxide
pH		11.8	12.6	7.0	12.7
Chemical Composition (%)	MgO	2.07	1.91	0.40	0.69
	Al_2O_3	**16.49**	2.90	-	0.22
	SiO_2	8.08	**14.03**	-	0.65
	P_2O_5	0.04	0.06	**32.91**	-
	SO_3	0.59	2.61	-	0.11
	K_2O	0.11	1.16	-	0.06
	CaO	**41.30**	**53.25**	**47.48**	**74.20**
	TiO_2	0.17	0.22	-	-
	MnO	0.99	-	-	-
	Fe_2O_3	2.06	3.12	-	0.39
	ZnO	-	0.06	-	-
	SrO	0.05	0.09	-	0.09
	LOI[a]	28.05	20.59	19.21	23.59

[a] LOI : Loss of Ignition

Table 2. Chemical properties and pseudo-total metal contents of sewage sludges

		Sludge
pH		6.6
Moisture content(%)		80.0
TOC(%)		28.3
Pseudo-total metal contents[a] (mg/kg)	Al	**63,490**
	Ba	849.5
	Cd	25.0
	Co	113.4
	Cr	266.8
	Cu	1,061
	Fe	**69,779**
	Mn	3,000
	Ni	350.8
	Pb	127.6
	Se	12.8
	Zn	**5,796**

[a] Pseudo-total metal contents was determined by microwave assisted digestion with aqua regia.[7]

건조된 하수슬러지 내 총 유기탄소를 측정하였다. 하수슬러지 내 함유된 총 중금속 농도(pseudo total heavy metal contents)는 microwave assisted acid digestion 방법으로 측정하였다. 0.5 g의 하수슬러지에 15 mL의 왕수(aqua regia, 질산:염산 = 3:1)를 넣어 microwave (MARS 5, CEM Corp., Matthews, NC, USA)를 이용하여 소화시켰다. 기기는 예열시간 5분, power ramp 1200 W, 온도 210℃, 최대 압력 400 psi 조건으로 10분간 마이크로파 조사 후 cooling 5분으로 설정하였다.[7] Microwave를 이용한 전자파 추출 후, 상등액을 식혀 원심분리하여 0.45 μm 멤브레인 필터(cellulose acetate, Whatman, USA)를 이용하여 필터링하였다. 중금속의 농도는 유도결합플라즈마분광광도기(ICP-OES, Optima 2100 DV, Perkin-Elmer Co., USA)를 이용하여 측정하였다. 하수슬러지의 물리화학적 특성은 Table 2에 요약하여 나타내었다.

2.2.2. 회분식 중금속 용출 실험

각 고화제 별 중금속 고형화/안정화 효과를 알아보기 위해서 각 고화제의 양을 다양하게 변화시켜 고형화/안정화 실험을 수행하였다. 하수슬러지 중량비 100%를 기준으로 각각의 고화제를 5%, 10%, 20%, 30%, 50% 주입하여 교반기를 이용하여 균일하게 혼합한 후 EDTA 추출법과 TCLP로 시료를 추출하였다. 또한, 두 가지 이상의 혼합고화제를 투입하여서 EDTA 추출법과 TCLP로 중금속 용출을 평가하였다. 이를 통해 하수슬러지 내 중금속의 용출을 가장 크게 감소시킨 최적의 혼합고화제를 선정하였다. 선정된 최적의 혼합고화제와 하수슬러지 내 중금속의 결합기작을 평가하기 위해 연속 추출을 실시하였다.

각 고화제의 중금속 고형화/안정화 효과를 평가하기 위해서 EDTA(ethylenediamine tetraacetic acid) 추출법(EUR Report 17127 EN, European Commission, 1997)을 실시하였다.[8] 0.05 mol/L EDTA 추출액은 1 L 둥근바닥 플라스크에 14.61±0.05 g의 EDTA (free acid, Sigma-Aldrich, ACS regent)를 넣고 80±2 mL의 증류수와 13 mL의 암모니아 수를 넣어 EDTA가 모두 용해될 때까지 교반 후, 암모니아 수 또는 염산을 넣어 pH를 7.00±0.05로 조절하여 제조하였다. 하수슬러지 2 g에 네 가지 고화제를 각각 0.1 g, 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 1.0 g을 투입한 후 0.05 mol/L의 EDTA 추출액 20 mL를 혼합하여 실내온도에서 200 rpm으로 1시간 동안 교반하여 상등액을 추출하였다. 추출된 상등액은 3,000 rpm에서 20분 동안 원심분리하고, 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후, ICP-OES를 이용하여 추출액 내 중금속 농도를 측정하였다.

각 고화제의 중금속 고형화/안정화 효과를 평가하기 위해서 TCLP (US EPA, 2003)도 실시하였다.[9] 하수슬러지 1 g에 네 가지 고화제를 각각 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.5 g을 투입한 후 TCLP 용출액 20 mL를 혼합하여 실내온도에서 200 rpm으로 18시간 동안 교반하여 상등액을 추출하였다. 추출된 상등액은 3,000 rpm에서 20분 동안 원심분리하고, 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후, ICP-OES를 이용하여 용출액 내의 중금속 농도를 측정하였다. TCLP 용출액은 시료의 pH에 따라 적용할 수 있는 추출액을 두 가지로 정하고 있으며, 본 연구에서는 시료의 pH가 5.0 이상이므로 추출액(extraction fluid) #2로 실험을 수행하였다. 추출액 #2는 0.1 mol/L의 아세트산을 제조하는 것으로 1 L 둥근바닥 플라스크에 5.7 mL의 아세트산을 넣어 pH를 2.88±0.05로 조절하여 사용하였다.

고화제와 하수슬러지 내 중금속의 결합기작을 평가하기 위해서 연속 추출법인 SM&T (The Standard, Measurements and Testing programme of European Union, formerly BCR)를 적용하였다.[10] 하수슬러지 0.5 g과 하수슬러지 0.5 g에 혼합 고화제를 각 비율별로 투입한 후 3단계 연속 추출을 진행하였다. 각 단계별 추출액은 3,000 rpm에서 20분 동안 원심분리하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 ICP-OES를 이용하여 하수슬러지 혼합물 내의 중금속 농도를 측정하였다. 각 단계별 용출이 끝나고 난 후에는 시료가 들어있는 바이알에 초순수 10 mL를 넣고 15분간 교반하여 이전 단계의 용출액을 세척하는 과정을 실시하였다. 자세한 과정은 다음의 Table 3에 나타내었다.

EDTA 추출과 TCLP에서 최적의 중금속 용출을 나타낸 하수슬러지와 고화제 혼합물을 국내 용출기준인 폐기물공정시험법으로 용출평가하였다.[6] 시료 2 g을 50 mL 바이알(polycarbonate tube)에 넣은 다음 HCl을 이용하여 초기 pH를 5.8~6.3으로 조절한 추출용액 20 mL를 첨가한 다음 상온에서 6시간 동안 200 rpm으로 교반하면서 용출하였다. 중금속 용출 후 3,000 rpm에서 20분간 원심분리하여 상등액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 거른 후 ICP-OES를 이용하여 수용액 상의 중금속 함량을 측정하였다.

Table 3. Summary of sequential extraction method (SM&T, formaly BCR)[10]

Fraction	Definition	Regent & Method
Step A (Exchangeable Carbonate)	Adsorption by ion-exchange Combination with inorganic carbon	An aliquot of 20 mL of acetic acid (0.11 mol/L) were added and then shaken for 16 hrs(overnight) at ambient temperature.
Step B (Reducible)	Combination with metal oxide (iron, manganese oxyhydroxides)	An aliquot of 20 mL of hydroxylammonium chloride (0.1 mol/L) were added to the residue and then shaken for 16 hrs(overnight) at ambient temperature.
Step C (Organic material and sulfides)	Combination with biomass, humic substance or sulfur	An aliquot of 5 mL of hydrogen peroxide (8.8 mol/L) were carefully added in small aliquots to the residue in the centrifuge tube. The tube was covered with a watch glass and left at room temperature for 1 hr with occasional manual shaking. The procedure was continued for 1 hr at 85℃ and the volume reduced to a few mL by further heating of the uncovered tube in a sand bath. A further aliquot of 5 mL of hydrogen peroxide (8.8 mol/L) was added to the residue. The tube was covered again, heated at 85℃ for 1 hr.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하수슬러지와 고화제의 중금속 용출 평가

하수슬러지와 고화제 내에 생이용가능(bioavailable)한 상태로 결합되어 있는 중금속의 용출 가능성을 평가하기 위해 각각의 하수슬러지와 고화제를 회분식 추출법인 EDTA 추출법과 TCLP로 평가하였다.[11] EDTA 용출 결과(Table 4), 하수슬러지에서는 Cu (177.3 mg/kg)와 Zn (788.9 mg/kg)이 다량 용출되었으며 다음으로 Ni (39.1 mg/kg)과 Pb (20.9 mg/kg)이 용출되었다. 분석한 중금속 중에서 Cd (4.1 mg/kg)이 가장 낮은 농도로 용출되었다. 고화제에 대한 EDTA 용출 실험 결과, 시멘트에서 미량의 Cu와 Pb이 검출되었고, hydroxyapatite에서 미량의 Zn이 용출되었다. TCLP의 용출도 EDTA 용출과 동일하게 5가지 항목의 중금속을 측정하였다. Pb의 경우, 하수슬러지와 고화제 모두에서 검출되지 않았다. TCLP에서는 Cu를 제외한 나머지 중금속 항목에서 EDTA 용출보다 높은 용출농도를 나타내었다. 연속추출을 통한 하수슬러지 내 중금속 결합 기작 평가의 결과, 하수슬러지에서 Cd, Ni, Zn은 step A인 exchangeable fraction과 carbonate fraction에서 가장 높은 농도로 용출되었으며, Cu와 Pb은 step C인 organic fraction과 sulfides fraction에서 가장 높은 농도가 용출되었다.

3.2. 단일 고화제 투입에 따른 중금속 용출 평가

단일 고화제를 이용한 하수슬러지 내 중금속의 고형화/안정화 특성을 평가하기 위해 각각의 슬러지를 EDTA 추출법과 TCLP로 평가하였다. 서로 다른 두 가지 용출법을 적용한 이유는 EDTA 추출법은 킬레이트제인 EDTA로 하수슬러지와 고화제 혼합물 내의 중금속을 추출하는 방법이며, TCLP는 약산인 acetic acid를 이용하여 pH에 따른 하수슬러지와 고화제 혼합물 내의 중금속을 용출하는 방법이므로, 두 가지를 동시에 적용하여 비교함으로써 고화제의 투입에 의한 하수슬러지 내 중금속의 고형화/안정화 효과를 확인하였다.

3.2.1. 래들슬래그(ladle slag)를 투입한 하수슬러지의 중금속 용출 평가

래들슬래그는 Table 1에 나타낸 바와 같이 시멘트와 유사

Table 4. Heavy metal concentrations in raw sewage sludge and chemical binders extracted by EDTA, TCLP and sequential extraction (mg/kg)

Leaching Test	Materials	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
EDTA	Raw sludge	[a]4.1±0.1	177.3±17.1	39.1±11.6	20.9±0.9	788.9±30.3
	Ladle slag	[b]N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Cement	N.D.	0.22±0.01	N.D.	0.02±0.02	N.D.
	Hydroxyapatite	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.16±0.08
	Calcium hydroxide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TCLP	Raw sludge	[a]4.4±0.1	15.0±1.2	56.8±5.8	N.D.	974.6±180.0
	Ladle slag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Cement	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Hydroxyapatite	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Calcium hydroxide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sequential extractioin	Sludge(step A)	[a]6.2±0.1	20.0±0.9	108.9±0.7	[b]N.D.	1,767.0±48.4
	Sludge(step B)	4.5±0.0	15.1±0.2	34.9±0.4	N.D.	564.8±1.7
	Sludge(step C)	1.1±0.1	213.8±29.1	32.2±3.0	13.3±0.6	157.2±22.1

[a] Mean±S.D., [b] Not Detected.

한 성분을 가진 산업부산물이다. 래들슬래그는 시멘트와 유사하게 C-S-H gel을 형성하는 수화반응을 진행하며, 이로 인해 하수슬러지 내 중금속을 고정화시키는 특성을 가진다.[12,13] 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그를 5%, 10%, 20%, 30%, 50% 투입하였을 때의 중금속 용출을 평가하였다(Figs. 2, 3). EDTA로 용출시킨 하수슬러지는 래들슬래그의 투입량이 증가할수록 측정된 5가지 항목의 중금속(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) 모두 용출농도가 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 2(a)). Cd의 경우, 래들슬래그를 첨가함으로써 래들슬래그를 투입하지 않았을 때 용출되는 양의 85% 정도만 용출되어 Cd의 용출이 감소되었지만, 래들슬래그 투입량이 증가함에 따라서는 별다른 변화를 보이지 않았다. 반면에, Cu, Pb, Ni, Zn은 래들슬래그의 투입량이 증가할수록 비례적으로 용출농도가 감소하는 경향이 나타났다. 그리고 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그를 50% 투입하였을 때 Cu는 래들슬래그를 투입하지 않았을 때 용출되는 양의 17%, Ni은 48%, Pb은 27%, Zn은 49%까지 감소되었다.

TCLP의 경우(Fig. 3(a)), EDTA 용출과는 다른 경향을 보였다. 고화제인 래들슬래그의 pH가 11.8로 상당히 높아 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그를 50% 투입하였을 때는 Cd과 Cu의 용출이 래들슬래그를 투입하지 않았을 때 용출되는 농도보다 3배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 반면, Ni과 Zn은 래들슬래그의 투입량이 증가하면 용출량이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 래들슬래그의 투입량에 따른 Cd과 Cu의 용출억제가 제한조건이 된다. 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그 20% 투입이 최적의 고화제 투입비율이며 4가지 중금속 항목 모두 용출이 감소하였다.

EDTA 추출과 TCLP에서 래들슬래그를 투입함에 따른 중금속 용출의 감소는 시멘트와 유사한 성분을 가진 래들슬래그가 시멘트와 같이 C-S-H gel 형성을 통한 수화반응을 진행하며 이로 인해 중금속이 고정화됨을 의미한다.[12,13] XRD (High Resolution X-ray Diffractometer, X'pert PRO MRD, Philips)를 이용한 성분 분석에서 래들슬래그 내에 calcium silicate($Ca_2(SiO_4)$), gehlenite($Ca_2(Al(AlSi)O_7)$, mayenite($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) 등의 미네랄 성분이 존재함을 알 수 있었다(Fig. 1). 이러한 분석 결과는 앞서 언급한 래들슬래그에 의한 C-S-H gel의 형성을 의미하며, 아래와 같은 반응식에 의해 하수슬러지 내의 중금속이 고정화되는 것으로 사료된다.[12,13]

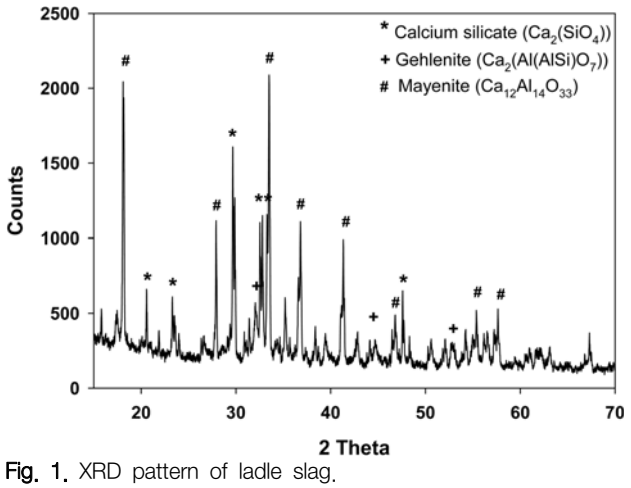

Fig. 1. XRD pattern of ladle slag.

$$3(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$2(2CaO \cdot SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \quad (3)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 12H_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O \quad (4)$$

3.2.2. 시멘트(cement)를 투입한 하수슬러지의 중금속 용출 평가

하수슬러지 중량비 100%를 기준으로 시멘트를 5%, 10%, 20%, 30%, 50% 투입하였을 때의 중금속 용출을 평가하였다. EDTA 추출법의 경우, 시멘트의 투입량이 증가할수록 5가지 중금속의 용출농도가 모두 감소하는 것으로 나타났다. 50%의 시멘트를 첨가함으로써 Cd, Pb, Zn은 용출되지 않았으며, Cu와 Ni은 각 20%, 44%까지 용출농도가 감소되었다(Fig. 2(b)).

하수슬러지에 시멘트를 첨가한 TCLP 용출결과는 고화제인 시멘트의 pH가 래들슬래그(pH 11.9)와 마찬가지로 12.6으로 높기 때문에, 래들슬래그를 첨가하였을 때와 유사하게 나타났다(Fig. 3(b)). 하수슬러지에 투입되는 시멘트는 하수슬러지 내 Cu의 용출은 증가시켰으나, Cd, Ni, Zn의 중금속 용출은 억제시켰다. 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 시멘트를 20% 이상 투입하였을 때, Cu의 용출이 시멘트를 투입하지 않았을 때 용출되는 농도보다 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Fig. 4(b)에서 알 수 있듯이 시멘트의 첨가에 따른 pH의 상승으로 인해 Cu의 용출이 증가한 것이라 볼 수 있다. Lim 등[14]은 하수슬러지와 시멘트 또는 구리 슬래그(copper slag) 혼합물의 중금속 용출을 TCLP로 평가한 결과, 하수슬러지에 시멘트 또는 구리 슬래그를 투입하였을 때 Pb과 Zn의 용출은 현저히 감소하였고 Cu는 원하수슬러지의 용출 농도보다 높게 검출되었다고 보고하였다. Lim 등[14]은 칼럼실험을 통하여 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)와 Cu 용출농도 사이의 높은 상관관계를 바탕으로 용존성 유기물-금속 착물(dissolved organo-metal cpmplexes)의 형성으로 인해 Cu의 용출이 높게 나타난다고 설명하였다. 용존유기탄소는 슬러지 내 함유된 펄빅산(fulvic acid) 및 휴믹산(humic acid)과 같은 염기에서 용해되는 휴믹물질과 깊은 연관성을 가

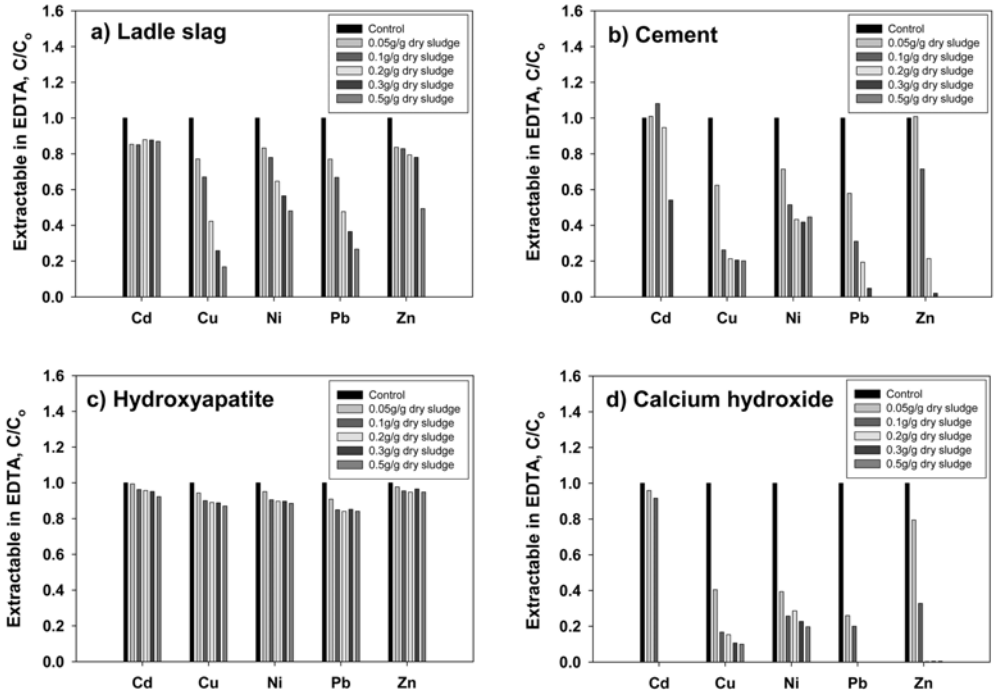

Fig. 2. Heavy metal concentrations extracted by EDTA from sewage sludge before and after solidification/stabilization with different chemical binders(C_0: heavy metal concentration extracted from raw sewage sludge, C: heavy metal concentration extracted from sludge after solidification/stabilization with (a) ladle slag, (b) cement, (c) hydroxyapatite and (d) calcium hydroxide).

지고 있다. 그러므로 높은 pH 조건에서의 Cu와 하수슬러지에 포함된 휴믹물질이 안정한 상태의 유기물-금속 착물을 형성함에 따라 Cu의 용출농도가 증가한다고 보고하였다.[14] 본 연구에서 래들슬래그 또는 소석회를 투입하였을 때, pH의 상승에 따른 Cu의 용출 증가 역시 동일한 기작을 따르기 때문이라고 판단된다. Cd과 Ni은 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 시멘트를 50% 이상 투입하였을 때, 시멘트를 투입하지 않았을 때 용출되는 양의 10%, 30%까지 감소하였으며, Zn은 불검출로 나타났다. 시멘트는 특히 Zn의 용출 억제에 큰 효과가 있는 것으로 나타났다. 최종적으로 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 시멘트 10%를 투입하였을 때가 Cu의 용출 증가를 최소화하면서 나머지 3가지 중금속의 용출이 감소되므로 이 배합비를 최적의 투입비율이라 할 수 있다. EDTA 추출법과 TCLP에서 시멘트를 투입함에 따른 중금속 용출의 감소는 C-S-H gel 형성을 통한 수화반응으로 고형화/안정화에 의해 중금속이 고정화됨을 의미한다.[15,16]

Thevenin 등[17]은 시멘트와 lead nitrate의 상호작용을 연구하여 납의 안정화는 다음의 반응식으로 표현할 수 있다고 하였다.

$$\text{Addition : C-S-H} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb-C-S-H} \quad (5)$$

$$\text{Substitution : C-S-H} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb-C-S} + \text{calcium} \quad (6)$$

$$\text{Precipitation of new compounds : } \text{Pb} + \text{OH} + \text{Ca} + \text{SO}_4 \rightarrow \text{mixed salts} \quad (7)$$

본 연구에서도 시멘트의 첨가에 따른 하수슬러지 내 Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 항목의 용출 감소는 Thevenin[17]의 연구결과와 같이 시멘트의 첨가에 의한 C-S-H gel의 형성, 치환(substitution), 침전(precipitation)에 의한 혼합 염(mixed salts)의 형성에 의한 결과로 사료된다.

3.2.3. 인회석을 투입한 하수슬러지의 중금속 용출 평가

하수슬러지에 인회석을 투입하여 고형화/안정화 처리를 수행한 후, EDTA로 용출시킨 하수슬러지는 다른 3가지 고화제에 비해 중금속의 용출을 감소시키는 능력이 미미한 것으로 나타났다. 인회석의 투입량과 상관없이, 5가지 중금속 항목 모두에서 인회석을 투입하지 않았을 때 용출되는 양의 90% 정도가 용출되었으며, 이는 표준편차를 고려하였을 때, 거의 중금속 용출이 감소하지 않았다고 할 수 있다(Fig. 2(c)).

TCLP의 경우(Fig. 3(c)), EDTA 용출결과와는 다른 경향을 나타내었다. 인회석의 투입량의 증가할수록 4가지 중금속 항목 모두 용출농도가 감소되었다. 이는 EDTA 용출에서는 나타나지 않았던 결과로서 용출용액의 pH의 차이에 의한 것으로 판단된다. 인회석의 첨가에 따른 하수슬러지의 TCLP 용출결과에서는 다른 3가지 고화제의 용출결과와 같이 Cu의 용출 증가가 나타나지 않았으며, 이것 역시 pH에 기인한 것이라 할 수 있다. 원하수슬러지의 pH가 중성이고, 인회석도 역시 중성의 pH (pH 7.0)이기 때문에 Cu의 용출이 증가하지 않았다고 할 수 있다. 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 50%의 인회석을 첨가하였을 때 Cu는 인회석을 투입하지 않았을 때 용출되는 양의 62%가 용출

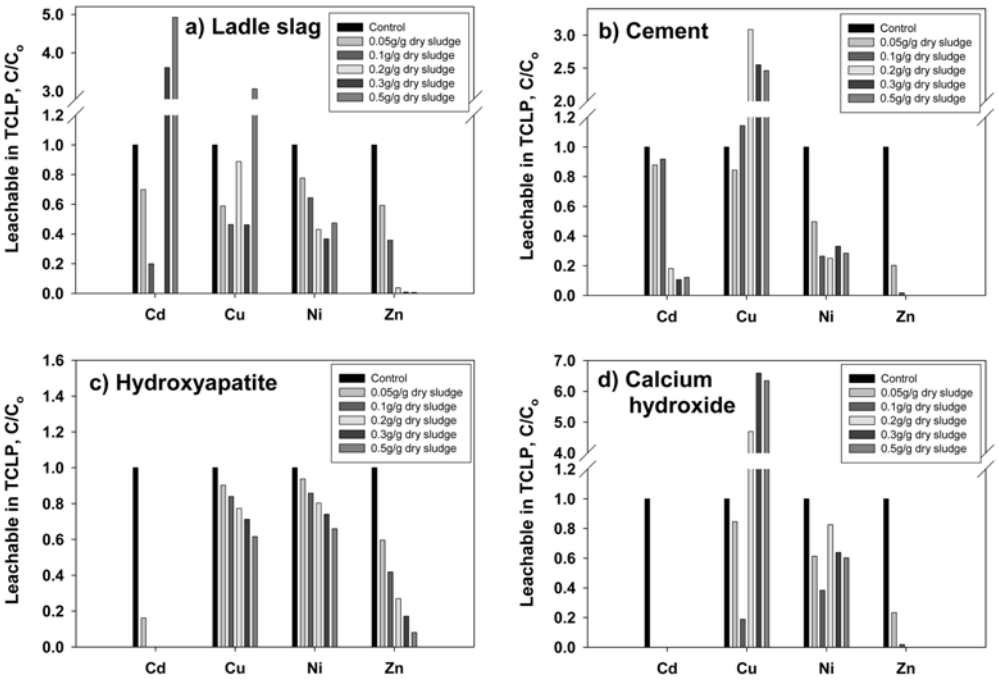

Fig. 3. Heavy metal concentrations extracted by TCLP from sewage sludge before and after solidification/stabilization with different chemical binders(C_0: heavy metal concentration extracted from raw sewage sludge, C: heavy metal concentration extracted from sludge after solidification/stabilization with (a) ladle slag, (b) cement, (c) hydroxyapatite and (d) calcium hydroxide).

되며, Ni은 66%, Zn은 8%가 용출되었다. Cd은 원하수슬러지의 용출량이 미미하여 인회석을 첨가하였을 때, 불검출로 나타났다. 결론적으로 인회석은 중금속 고형화/안정화 능력이 다른 고화제보다 낮다고 할 수 있으며, 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 인회석을 50% 투입하였을 때 중금속 용출이 최소화 되었다.

인회석에 의한 중금속의 고정화는 표면 흡착(surface adsorption), 양이온 치환, 침전 등의 3가지 매커니즘에 의해 이루어진다고 보고되었다.[18] 새로운 화학 결합에 의해 형성된 침전물은 중금속과 결합하여 hydroxypyromorphite ($Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), cadmium phosphate ($Cd_3(PO_4)_2$) 등과 같은 용해도가 매우 낮은 안정한 화합물의 형태로 존재한다.

본 논문에서도 하수슬러지에 인회석을 첨가하여 TCLP 용출을 실시한 결과 인회석이 Cu, Ni, Zn과 결합하여 안정한 형태의 침전물을 형성하여 중금속의 용출이 감소한 것으로 나타났다. TCLP 용출과는 달리, EDTA 용출에서는 중금속의 용출 감소가 거의 나타나지 않았다. 그러나 이러한 결과로부터 인회석이 하수슬러지 내 중금속의 고형화/안정화에 효과적이지 않다고 결론지을 수는 없다. Tõnsuaadu 등[19]은 합성된 인회석을 이용한 Cd의 흡착에 미치는 EDTA의 영향에 대한 연구를 수행한 결과, EDTA는 인회석에 의해 과잉으로 존재하는 Ca의 흡착 능력을 감소시키는 것으로 나타났다. 또한 EDTA는 수용액 상의 2가 양이온과의 착물(complex)을 형성하여 매우 안정한 형태를 유지하며, 인회석 표면의 흡착과 양이온 교환 과정을 방해한다고 나타났다. 따라서 본 연구에서 적용된 하수슬러지 내의 중금속 고형화/안정화제 중 인회석의 중금속 고형화/안정화 효율을 평가할 때 EDTA 추출법은 적절하지 않다고 판단된다.

3.2.4. 소석회를 투입한 하수슬러지의 중금속 용출 평가

하수슬러지 중량비 100%를 기준으로 소석회를 5%, 10%, 20%, 30%, 50% 투입하였을 때의 중금속 용출을 평가하였다. EDTA로 용출시킨 하수슬러지는 래들슬래그와 시멘트를 투입했을 때와 마찬가지로 소석회의 투입량이 증가할수록 5가지 중금속의 용출농도가 모두 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 2(d)). 특히, Cu와 Ni을 제외한 나머지 3가지 중금속 항목(Cd, Pb, Zn)은 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 50%의 소석회를 첨가하였을 때 불검출로 나타났다. Cu와 Ni은 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 20%의 소석회를 첨가하였을 때, 소석회를 투입하지 않았을 때 용출량의 10%와 20%가 용출되었다. 이러한 결과로 보았을 때, 4가지 고화제 중 소석회가 5가지 중금속 항목의 고형화/안정화에 가장 뛰어난 효과를 보였다.

Fig. 3(d)에 나타낸 바와 같이, TCLP의 경우, 소석회는 시멘트의 pH (pH 12.6)와 유사한 pH (pH 12.7)를 나타내기 때문에 다른 고화제와 마찬가지로 Cu의 용출량이 대폭 증가하였다. 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 소석회를 20% 이상 투입하였을 때, Cu의 용출이 소석회를 투입하지 않았을 때의 용출량보다 4배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 이는 소석회의 첨가에 따른 pH의 상승으로 인한 Cu의 용출이 증가한 것이라 볼 수 있다. 원하수슬러지 내의 Cd의 용출이 거의 미량이므로 소석회를 미량 첨가하여도 Cd은 불검출로 나타났다. Ni 또한 Cu와 비슷하게 소석회의 투입량이 증가함에 따라 감소하던 하수슬러지 내의 Ni 농

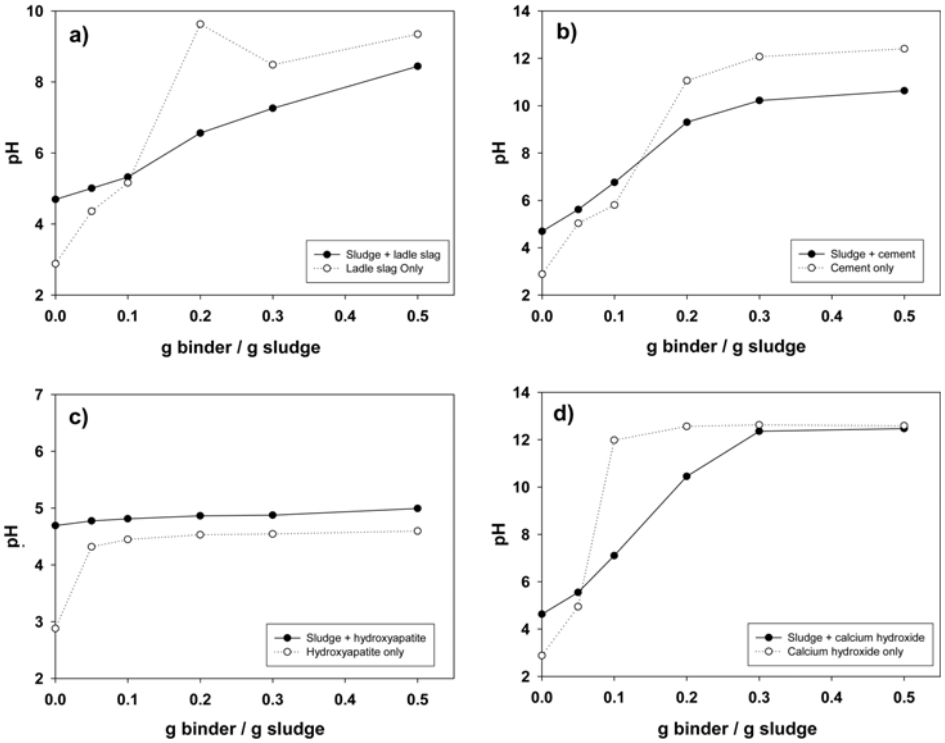

Fig. 4. Change in pH of sewage sludge before and after solidification/stabilization with chemical binders and chemical binders after TCLP extraction. (a) lable slag, (b) cement, (c) hydroxyapatite and (d) calcium hydroxide.

도가 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 소석회 또한 시멘트와 같이 Zn의 용출을 강력히 억제하는 특성을 나타내었으며, 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 소석회를 10% 이상 투입하였을 때, Zn은 거의 용출되지 않았다. 결론적으로, 하수슬러지에 소석회를 첨가하면, Cd과 Zn의 용출이 감소하는 반면, Cu의 용출은 소석회를 투입하지 않았을 때 용출량보다도 더욱 증가하며, Ni은 원하수슬러지의 용출농도보다는 감소하지만, 소석회의 투입량의 증가에 따라 용출이 증가하는 경향을 보였다. 그러므로 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 소석회를 10% 투입하였을 때 중금속 용출이 가장 최소화되는 것으로 나타났다.

하수슬러지에 소석회($Ca(OH)_2$)를 혼합한 하수슬러지 혼합물의 EDTA 추출과 TCLP 용출 결과, 하수슬러지 내 중금속의 용출이 상당히 감소한 것으로 나타났으며, 이는 소석회 내의 수산화 이온(hydroxyl ion, OH^-)이 중금속과 결합하여 $M(OH)_2$ 형태의 침전을 형성하여 용출된 중금속을 고정화하고 아래와 같은 전형적인 포졸란(pozzolanic) 반응으로 인해 형성된 수화물 형태 안에 다양한 중금속을 고정화하기 때문이다.[15,20)]

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (8)$$

$$Ca^{2+} + 2OH^- + SiO_2\ (clay\ silica) \rightarrow CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O\ (C\text{-}S\text{-}H) \quad (9)$$

$$Ca^{2+} + 2OH^- + Al_2O_3\ (clay\ alumina) \rightarrow CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O\ (C\text{-}A\text{-}H) \quad (10)$$

3.3. 혼합 고화제 투입에 따른 중금속 용출

본 연구에서는 하수슬러지에 고화제의 투입량을 감소시키면서 하수슬러지 내 중금속의 고형화/안정화 효율을 증대시키는 최적의 고화제 투입비율을 선정하기 위해 단일 고화제를 대상으로 하는 실험결과를 바탕으로 2가지 이상의 혼합 고화제를 이용하여 5가지 중금속에 대한 용출평가를 실시하였다. 단일 고화제 투입에 따른 하수슬러지 내 중금속 용출 평가 결과, EDTA 용출에서는 인회석을 제외한 3가지 고화제(래들슬래그, 시멘트, 소석회) 모두 투입량이 증가할수록 중금속 고형화/안정화 효과가 큰 것으로 나타났다. 하지만, TCLP 용출 결과, 래들슬래그, 시멘트, 소석회의 경우, 고화제 자체의 pH가 높아 하수슬러지와 고화제 혼합물의 TCLP 용출액의 pH가 7 이상이 되면 Cu의 용출이 원하수슬러지의 Cu 용출 농도 보다 더 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 4). 그러므로 본 연구에서는 하수슬러지와 고화제 혼합물의 TCLP 용출액의 pH가 7 이하이며, Cu의 농도가 원하수슬러지 내 용출 농도보다 증가하지 않는 투입량까지를 최적의 투입 비율로 결정하였다. 따라서 하수슬러지의 중량비 기준으로 래들슬래그 20%, 시멘트 10%, 인회석 50%, 소석회 10%까지 투입하여도 중금속 용출 증가가 나타나지 않는 것으로 판단하였다. 인회석의 경우, TCLP 용출 결과 투입량이 증가하여도 Cu와 Ni의 용출 감소는 적었으며, Zn의 경우 미량만 투입되어도 용출 감소 폭이 크기 때문에 경제성과 중금속 용출 감소 효과를 고려하여 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 20%를 투입하였다. 결론적으로 혼합 고화제의 중금속 용출 평가를 위해, 다음의 혼합비율로

두 가지 용출법을 적용하여 중금속 고형화/안정화 효과를 평가하였다.

- 하수슬러지 1 + 래들슬래그 0.2 + 소석회 0.1
- 하수슬러지 1 + 래들슬래그 0.2 + 인회석 0.2
- 하수슬러지 1 + 시멘트 0.1 + 소석회 0.1
- 하수슬러지 1 + 시멘트 0.1 + 인회석 0.2
- 하수슬러지 1 + 인회석 0.2 + 소석회 0.1

실험 결과(Fig. 5), 래들슬래그와 소석회를 투입한 혼합 고화제에서의 중금속 용출이 가장 낮게 나타났으며, 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그 20%와 소석회 10%를 투입하는 것이 최적의 고화제 혼합 비율이었다. 이러한 결과는 래들슬래그 내 포졸란 반응을 일으키는 CaO, SiO_2, Al_2O_3 성분이 다량으로 포함되어 있어 이들의 수화반응으로 인한 C-S-H, C-A-H gel의 형성에 따라 중금속이 고정화되며, 소석회를 동시에 투입할 경우 $Ca(OH)_2$ 자체 내의 중금속과의 착물형성 뿐만아니라 $Ca(OH)_2$으로 인해 포졸란 반응이 촉진되기 때문인 것으로 사료된다.

3.3.1. EDTA 추출법과 TCLP를 통한 중금속 용출 평가

최적의 고화제 혼합비율로 나타난 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그 20%와 소석회 10%를 투입한 하수슬러지 혼합물의 EDTA 용출 결과, Cd을 제외한 나머지 3가지 중금속 항목에서 원하수슬러지에서 용출되는 농도의 40% 이하로 용출되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 최적의 고화 혼합물의 TCLP 용출 결과, 혼합물의 TCLP 용출액(초기 pH 2.88)의 최종 pH는 6.4로서 pH 7을 넘지 않아 Cu의 용출량이 증가하지 않았다. 그 결과, 하수슬러지에서 Cd과 Ni은 원하수슬러지의 용출 농도의 30%, Cu는 50%, Zn은 10% 정도만 용출되었다.

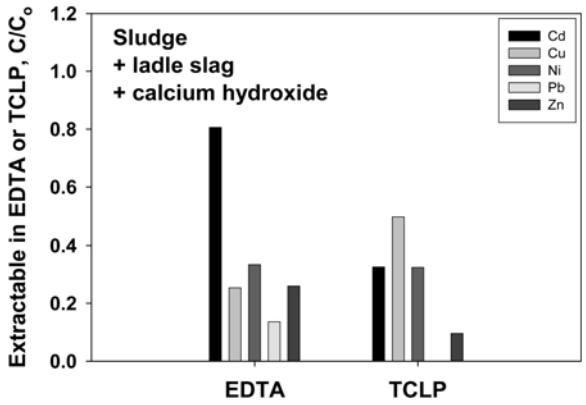

Fig. 5. Heavy metal concentrations extracted by EDTA and TCLP from sewage sludge before and after solidification/stabilization with different chemical binders (C_0: heavy metal concentration extracted from raw sewage sludge, C: heavy metal concentration extracted from sludge after solidification/stabilization).

3.3.2. 연속추출을 통한 중금속 결합 기작 평가

최적의 고화제 혼합비율로 나타난 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그 20%와 소석회 10%를 투입한 하수슬러지 혼합물의 연속추출 결과를 Table 5에 나타내었다. Step A는 원하수슬러지 내 Pb을 제외한 Cd, Cu, Ni, Zn의 용출 농도가 고화제의 혼합 후 감소하였으나, step C는 원하수슬러지보다 하수슬러지와 고화제 혼합물의 중금속 용출 농도가 차지하는 비율이 증가하였다. 이는 고화제의 첨가에 따라 하수슬러지 내 중금속이 약한 결합을 가진 exchangeable fraction과 carbonate fraction에서 강한 결합인 organic fraction으로 이동하였기 때문이며, 이러한 중금속 결합 기작의 변화에 따라 EDTA 추출법과 TCLP에 의한 하수슬러지 내 중금속의 용출 농도가 감소하는 것으로 판단된다.

3.3.3. 최적 고화제의 국내 · 외 용출기준 평가

폐기물용출시험법(Korean Standard Leaching Test, KSLT)에 의한 하수슬러지의 중금속 용출 규제는 폐기물관리법에 의해 규정되며 용출 기준은 Table 6과 같다. 본 연구에서 EDTA 추출법과 TCLP로 평가한 하수슬러지 내 중금속의 용출 감소에 최적의 고형화/안정화 효과를 보인 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그 20%와 소석회 10%를 투입한 혼합물의 폐기물용출시험법의 용출 평가 결과를 나타내었다. Cd, Cu, Pb 항목 중에서 Cd과 Pb은 KSLT에서 거의 용출되지 않았으며, 고화제를 투입한 하수슬러지에서는 더욱 감소된 양으로 나타났다. 반면에 Cu는 하수슬러지 자체에서의 KSLT 용출량이 높은 편이며(1.095 mg/L), 래들슬래그와 소석회의 첨가로 인한 pH의 상승으

Table 5. Sequential extration of heavy metals from sewage sludge before and after solidification/stabilization with different chemical binders (mg/kg)

	Raw sludge					Sludge : ladle slag : $Ca(OH)_2$ = 1 : 0.2 : 0.1				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Step A	6.2±0.5 (45)[a]	21.9±1.0 (7)	55.5±1.4 (57)	2.7±0.1 (13)	836.8±34.2 (68)	2.6±0.6 (22)	10.2±2.7 (4)	20.3±4.4 (23)	2.2±0.0 (29)	197.3±13.4 (10)
Step B	5.1±0.0 (37)	83.2±32.6 (27)	21.3±1.2 (22)	4.1±0.5 (20)	279.9±25.5 (23)	4.9±0.7 (40)	17.4±6.2 (8)	18.9±8.4 (22)	2.8±0.1 (38)	495.2±78.1 (45)
Step C	2.4±0.0 (18)	200.2±13.0 (66)	20.7±1.1 (21)	13.8±1.1 (67)	106.6±4.6 (9)	4.6±0.9 (38)	201.1±0.7 (88)	47.6±12.9 (55)	2.5±0.5 (33)	494.2±227.2 (45)

[a] Number in parenthesis indicates extraction %.

Table 6. pH and heavy metal concentrations in sewage sludge before and after solidification/stabilization with different chemical binders (KSLT and TCLP were used)

		Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	pH
KSLT	Criteria	0.3	3.0	3.0	-
	Raw sludge	0.212±0.13	1.095±0.13	0.088±0.00	5.6
	Sludge : ladle slag : $Ca(OH)_2$ = 1 : 0.2 : 0.1	0.064±0.00	3.397±0.05	0.017±0.01	10.9
		Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Pb (mg/L)
TCLP	Criteria	100.0	5.0	1.0	5.0
	Raw sludge	0.220±0.010	0.195±0.001	0.079±0.001	0.073±0.011
	Sludge : ladle slag : $Ca(OH)_2$ = 1 : 0.2 : 0.1	0.180±0.001	0.071±0.003	0.073±0.001	0.053±0.001

로 용출 기준(3 mg/L)을 초과한 것으로 나타났다. 본 연구는 하수슬러지를 위생 매립지의 일일복토재로 사용하기 위한 하수슬러지 내 중금속의 토양으로의 용출가능성을 평가하기 위해 EDTA 추출법과 TCLP로 용출 실험을 수행하였으나, Cu는 국내 용출법인 KSLT의 용출기준을 초과하였다. 이러한 점은 향후 추가연구를 통해 앞으로 더 보완할 필요가 있으며, 국내 규정을 만족하는 하수슬러지 고화제를 선정하기 위해서는 시멘트, 래들슬래그 또는 소석회 처리 후 pH 상승을 억제할 수 있는 고화제의 선택이 필요한 것으로 사료된다. 최적의 중금속 고형화/안정화 효과를 보인 혼합물을 대상으로 미국의 TCLP로 용출 실험한 결과 및 용출기준은 다음의 Table 6과 같다. Ba, Cd, Cr, Pb 항목 중에서 하수슬러지는 자체적으로도 TCLP 용출 기준을 초과하지 않았으며, 하수슬러지에 최적 고화제 투입 후 용출량이 감소하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 하수슬러지 내 함유된 중금속 항목인 Cd, Cu, Ni, Pb, Zn의 용출을 감소시키기 위해 래들슬래그, 시멘트, 인회석, 소석회의 고화제를 첨가하여 이들의 중금속 고형화/안정화 효율을 평가하였다. 하수슬러지의 용출 평가는 EDTA 추출법과 TCLP를 통해, 중금속 결합 기작은 연속추출을 통해 평가하였다. 본 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EDTA 용출 결과, 하수슬러지에 래들슬래그, 시멘트, 소석회의 투입량이 증가할수록 하수슬러지 내 중금속의 용출이 감소하였으며, 인회석을 투입한 경우에는 중금속 감소 효과가 거의 없었다. 이는 EDTA가 인회석에 의한 중금속 고형화/안정화를 방해하기 때문인 것으로 사료된다. TCLP 용출 결과, 하수슬러지 내 래들슬래그, 시멘트, 소석회의 투입량이 증가하여 용출액의 pH가 7 이상일 때는 Cu의 용출 농도가 원하수슬러지의 용출 농도보다 증가하는 것으로 나타났으나, 인회석은 투입량이 증가할수록 중금속의 용출 농도가 감소하는 것으로 나타났다.

2) 혼합 고화제를 투입한 하수슬러지의 중금속 용출 결과, 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 래들슬래그 20%와 소석회 10%를 투입한 혼합물이 최적의 고화 혼합 비율이며, 그 때 EDTA와 TCLP 용출 결과 중금속 항목의 용출 농도가 가장 낮게 나타났다. 또한 연속추출을 통해 혼합 고화제의 첨가로 하수슬러지 내 중금속 결합이 약한 결합인 exchangeable fraction과 carbonate fraction에서 강한 결합인 organic fraction으로 이동하였음을 확인하였다.

3) 하수슬러지의 폐기물용출시험법에 따른 용출 시험 결과 Cd, Cu, Pb 항목에서 용출 기준을 만족하여 지정폐기물로 정의되지 않았다. 그러나, 하수슬러지에 래들슬래그와 소석회를 첨가하였을 때는 pH의 영향으로 Cu의 용출이 규정보다 증가하였다. 따라서 국내 규정을 만족하기 위해서는 래들슬래그에 소석회를 대신하는 pH 조절이 가능한 고화제를 투입하는 것이 필요하다. TCLP에 따른 하수슬러지의 용출 시험 결과 Ba, Cd, Cr, Pb의 항목에서 용출 기준을 만족하였다. 또한, 하수슬러지에 래들슬래그와 소석회를 첨가하였을 때는 Ba과 Cd의 항목에서 용출이 감소되었다. 결론적으로, 하수슬러지의 고형화/안정화 처리를 위해 래들슬래고와 소석회를 투입하여 TCLP 규정을 만족시키는 결과를 얻었으나 Cu의 경우 국내 기준을 초과하였다. 또한, 하수슬러지의 중량비 100%를 기준으로 고화제를 10~20%의 함량으로 투입한다면 현재 하수슬러지 처리 단가와 비교하였을 때 경제적이지 못한 단점이 있다.

KSEE

사 사

본 연구는 2005년도 청정생산기술개발사업과 2009년도 2단계 두뇌한국(BK21) 사업에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

1. 환경부, 서울시 하수슬러지 처리방향(2006).
2. 해양수산부, 해양오염방지법(2006).
3. 환경관리공단, 하수슬러지의 효율적 처리방안(2004).
4. Spence, R. D. and Shi, C., Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Waste. CRC Press, New York(2005).
5. 환경부, 토양오염공정시험방법(2002).

6. 환경부, 폐기물공정시험방법(2005).
7. Lacal, J., Pilar de Silva, M., Garsía, R., Teresa Sevilla, M., Procopio, J. R. and Hernández, L., "Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment," *Environ. Pollut.*, **124**(2), 291~305(2003).
8. Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gomez, A. and Muntau, H., EUR Report 17127 EN, European Commission(1997).
9. United States Environmental Protection Agency, U.S. EPA Method 1311, Toxicity characteristic leaching procedure, Test Methods for Evaluation of Solid Wastes, Physical / Chemical Methods, SW846, URL: http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf(2003).
10. Mester, Z., Cremisini, C., Ghiara, E. and Morabito, R., "Comparison of two sequential procedures for metal fractionation in sediment samples," *Anal. Chem. Acta*, **359**(1-2), 133~142(1998).
11. Zemberyová, M., Barteková, J., Závadská, M. and Šišoláková, M., "Determination of bioavailable fractions of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd in soils and sludges by atomic absorption spectrometry," *Talanta*, **71**(4), 1661~1668(2007).
12. Rha, C. Y., Kang, S. K. and Kim, C. E., "Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions," *J. Hazard. Mater.*, **73**(3), 255~267(2000).
13. Kim, E-H, Cho, J-K. and Yim, S., "Digested sewage sludge solidification by converter slag for landfill cover," *Chemosphere*, **59**(3), 387~395(2005).
14. Lim, T. T., Chu, J., Goi, N. H., "Effect of cement on redistribution of trace metals and dissolution of organics in sewage sludge and its inorganic waste-amended products," *Waste Manage.*, **26**(11), 1294~1304(2006).
15. Minocha, A. K., Jain, N. and Verma, C. L., "Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge," *Cement Concrete. Res.*, **33**(10), 1695~1701(2003).
16. Palomo, A. and Palacios, M., "Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes Part II. Stabilization of chronium and lead," *Cement Concrete. Res.*, **33**(2), 289~295(2003).
17. Thevenin, G., Pera, J., "Interactions between lead and different binders," *Cement Concrete. Res.*, **29**(10), 1605~1610(1999).
18. Ma, Q. Y., Traina, S. J. and Logan, T. J., "In situ lead immobillization by apatite," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(9), 1803~1810(1993).
19. Tõnsuaadu, K., Viipsi, K. and Trikkel, A., "EDTA impact on Cd^{2+} migration in apatite-water system," *J. Hazard. Mater.*, **154**(1~3), 491~497(2007).
20. Dermatas, D. and Meng, X., "Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils," *Eng. Geol.*, **70**(3~4), 377~394(2003).