

## 컬럼실험을 통한 바텀애쉬 및 페타이어의 용출특성 평가

### Evaluation of Leaching Characteristics of Bottom Ash and Waste Tire

이제근 · 고태훈\* · 사공명\* · 이성진\* · 이태윤<sup>†</sup>

Jaekun Lee · Taehoon Koh\* · Kongmyong Sa\* · Sungjin Lee\* · Taeyoon Lee<sup>†</sup>

부경대학교 환경공학과 · \*한국철도기술연구원

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

\*Korea Railroad Research Institute, Railroad Structure Research Department

(2010년 2월 7일 접수, 2010년 7월 8일 채택)

**Abstract :** The purpose of this study was to determine any detrimental effects on surrounding environments by using bottom ash, waste tire, and mixture as a fill material to raise the ground level. Three different initial pHs (4, 6, 8) were applied to bottom ash and initial pH of 4 was used to waste tire and mixture. Among 7 heavy metals, Pb and Zn were exceeded drinking water standards but their concentrations decreased below drinking water standards within 1 PVE. Among 5 anions, sulfate exceeded 10 times of drinking water standards and further higher partition coefficients resulted in increased PVE of 8.21. For the mixture of bottom ash and waste tire, its concentrations of heavy metals and anions were decreased due to the dilution effect and lowered PVE from 8.21 (BA) to 5.89.

**Key Words :** Bottom Ash, Waste Tire, Heavy Metals, Anions, Partitoning Coefficient, Pore Volume of Effluent

**요약 :** 본 연구는 화력발전소에서 발생한 바텀애쉬와 페타이어를 성토재로 사용하기 전 환경에 미치는 영향을 파악하기 위해 수행되었다. 바텀애쉬에 대해서는 3가지 초기 pH 4, 6, and 8 조건에서 실험하였고, 페타이어와 바텀애쉬·페타이어 혼합물은 pH 4 조건에서 실험하였다. 7가지 중금속 중 Pb와 Zn이 먹는물 수질기준을 초과하였으나 1 PVE안에 모두 기준을 만족하였다. 5가지 음이온 중 황산염의 농도만 기준치의 최대 10배 정도로 크게 검출이 되었으며 높은 분배계수로 인해 수질기준치 이하로 낮아지는 데 걸리는 시간도 최대 8.21 PVE에 달하였다. 혼합물의 경우 바텀애쉬와 비교 시 중금속 및 음이온의 농도를 낮추었으며 요구되는 PVE도 8.21에서 5.89로 낮추는 효과가 있었다.

**주제어 :** 바텀애쉬, 페타이어, 중금속, 음이온, 분배계수, 통과공극수량

## 1. 서론

석탄회 중 약 15~25%를 차지하는 바텀애쉬는 다양한 용도로 재활용되는 플라이애쉬와는 다르게 대부분 매립처리되고 있다. 이러한 바텀애쉬를 재활용하기 위한 연구는 세계 각국의 다양한 연구자들에 의해 수행이 되고 있다. 재활용 관련 대부분의 연구는 경량 및 기공 콘크리트용 골재, 채움재, 도로공사용 골재 등과 관련된 내용이다.<sup>1-9)</sup>

바텀애쉬를 구조용 골재 및 성토재로 재활용하기 위해서는 현장에 적용하기 전 바텀애쉬로부터 용출될 수 있는 환경오염물질을 측정하여 환경에 미치는 영향을 파악하여야 한다. 재활용 시 오염물질의 용출량을 규제하는 법률이 각국에서 제정되어 바텀애쉬의 재활용 가능여부를 명시하고 있다. 바텀애쉬는 주로 실리카(SiO<sub>2</sub>), 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 석회(CaO), 철산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 구성되어 있으나, 미량의 중금속도 함유하고 있다.<sup>10-16)</sup> 바텀애쉬 구성성분의 변화는 석탄의 광물적 특성, 연소에 사용된 석탄의 입자크기 및 연소방법에 기인하며,<sup>17)</sup> 실제 용출특성은 pH, 이온강도, 용출액과 바텀애쉬의 함량비 등을 변화시켜 다양한 환경에서 연구되었다.<sup>18-20)</sup>

자동차 산업의 발달과 자동차 보유대수의 증가는 필연적으로 페타이어의 지속적 증가를 가져와 페타이어의 재활용 대책 마련이 시급히 요구되고 있는 실정이다. 2008년도 국내 페타이어 발생량은 307,926톤으로 2005년도 발생량 275,072톤에 비하면 연평균 3.8%의 증가율을 나타내고 있으나 재활용량은 2007년 98.1%를 정점으로 증가하였다가 2008년 91.7%로 급격히 감소하였다.<sup>21)</sup> 이는 시멘트 킬른에 사용되는 페타이어의 양이 63%에서 53.5%로 감소하였기 때문이며 전체 발생량 중 미확인량도 1.9%에서 8.3%로 증가하였기 때문이다. 재활용율의 감소는 무단투기, 적치장 확보문제, 환경문제 등을 유발시키므로 환경친화적 재활용 기술 및 방안을 수립할 필요성이 대두되고 있다. 페타이어 재활용방법은 다양한 방법이 있는데, 이중 시멘트킬른 보조용 연료의 사용이 53.5%로 현재 한국에서의 주된 재활용 방법이다. 하지만, 보조용 연료의 사용은 대기오염 및 악취유발로 인해 사용에 어려움이 있으며, 그 외 다른 재활용 방법들은 처리비용이 많이 드는 단점이 있다.<sup>22)</sup> 많은 양의 페타이어를 경제적으로 처리할 수 있는 방법은 아스팔트 첨가제, 채움재, 성토재 등이 있다.<sup>23-27)</sup> 페타이어는 여러 화학물질들로 구성되어 있으므로 이들 물질들의 유출가능성을 평

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: badger74w@pknu.ac.kr Tel: 051-629-6530 Fax: 051-629-6523

가할 필요가 있으며, 주 구성성분은 타이어용 고무, 고무의 마모에 대한 저항성을 증가시키기 위한 카본블랙, 고무를 경화시키기 위한 유황(sulphur), 고무의 물리적 성질을 향상시키기 위한 산화아연(zinc oxide) 등이다.<sup>28)</sup>

본 연구에서는 페타이어를 칩으로 가공한 후 바텀애쉬와 혼합하여 철도노반용 성토재로 사용하고자 한다. 페타이어의 경우 산업부산물 재활용 도로 포장 잠정지침에 분말형태로 가공 후 아스팔트 혼합물에 사용될 수 있다고 명시되어 있으나 성토재로의 재활용 용도는 명시되어 있지 않다. 바텀애쉬의 경우는 토사와 혼합하여 재활용 함량이 50%를 넘지 못하도록 명시하고 있어 재활용에 있어 제한요인이 되고 있다. 본 연구는 페타이어와 바텀애쉬를 50:50(부피비)로 혼합하여 철도노반용 성토재로 사용 시 환경에 미치는 영향을 정량적으로 평가하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 바텀애쉬는 한국 충청남도 태안군에 위치한 태안화력발전소 인근 적치장에서 채취하였다. 바텀애쉬의 물리·화학적 조성을 알기 위해 공업 분석(approximate analysis), 원소분석(elemental analysis)과 X-ray fluorescence spectrometry (XRF) 분석을 실시하였으며, 광물조성을 알아보기 위해 XRD 회절분석을 실시하였다. 공업분석을 통해 바텀애쉬의 96.7%가 회분, 휘발분 2.07%, 고정탄소 0.77%로 구성되어 있으며, 원소분석을 통해 미량의 C, H, O, N, S로 구성되어 있음을 알았으며, XRF분석 결과  $SiO_2 > Al_2O_3 >$

Table 1. Fundamental data of the bottom ash sample

Proximate analysis	Contents (%)
Moisture content	0.47
Volatile matter	2.07
Fixed carbon	0.77
Ash content	96.70
Elemental analysis	
N	1,161
C	1,136
S	0,286
H	0,185
O	0,0786
Chemical composition	
SiO <sub>2</sub>	63,2155
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,9522
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8265
CaO	3,5125
MgO	1,4541
K <sub>2</sub> O	1,3101
TiO <sub>2</sub>	1,2544
SO <sub>3</sub>	1,2192

Table 2. Composition of Tire rubber and Tire

Tire rubber <sup>28)</sup>		Tire	
Compound	Weight (%)	Compound	Weight (%)
Rubber polymer	62.1	Natural & synthetic rubber	49
Carbon black	31.0	Rubber compound	37
Extender oil	1.9	Other compound	13
Zinc oxide	1.9	Bead wire	4
Stearic acid	1.2	Cord fabric	10
Sulphur	1.1		
Accelerator	0.7		

$Fe_2O_3 > CaO > MgO$  순으로  $SiO_2$ 와  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ 의 성분이 각각 63.2%, 18.9%, 7.8%로 전체의 90% 이상을 구성하고 있음을 알 수 있다(Table 1). XRD 분석을 통해 바텀애쉬는 주로 quartz, hematite, kaolinite, mullite, illite, magnetite, siderite, feldspar 등의 광물로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

본 연구에 사용된 페타이어는 페타이어 재활용업체인 보광타이어(주)에서 입수하여 사용하였다. 입수된 페타이어의 크기는 평균 20 cm × 10 cm였으나 실험에 사용하기 전 2 cm × 2 cm로 자른 후 전처리없이 실험에 사용하였고 페타이어의 구성성분은 Table 2에 요약되어 있다.

실험에 사용된 모든 화학약품은 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, USA에서 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

바텀애쉬에 포함된 중금속의 총합량을 측정하기 위해 0.5 g의 바텀애쉬를 10 mL의 농질산과 혼합한 후 fluorocarbon 용기에 넣은 후 마이크로파로 574 W의 출력으로 10분간 소

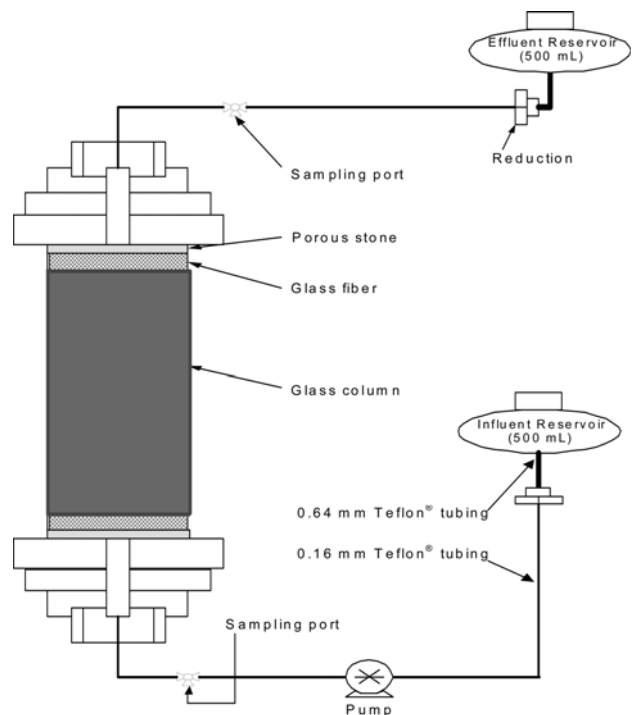


Fig. 1. Schematic of column test apparatus.

화시켰다.<sup>29)</sup> 고체 및 부유성분은 0.45 μm 유리섬유필터로 걸러낸 후 중금속 농도를 측정하였다.

실제 현장에서의 상황을 모사하기 위해 컬럼 용출실험 (column leaching test, CLT)을 실시하였으며, CLT에 사용된 실험장치의 모식도는 Fig. 1에 나타나 있다. 유리컬럼 (length = 30 cm, diameter = 10 cm)의 유입구와 유출구는 테플론 어댑터로 연결되었으며, 나머지 튜브와 샘플링백도 테플론 재질을 사용하여 흡착에 의한 손실을 방지하였다. 용액은 펌프를 이용하여 컬럼 아래쪽에서 유입이 되었으며, 유속은 분당 1 mL (1 × 10<sup>-3</sup> L/min)로 일정하게 유지하였다. 유입용액은 산성비의 침투를 모사하기 위해 일반적 산성비의 pH 범위인 pH 4와 6으로 조정하였으며, 또한 일반적 지표수의 pH 범위에 해당하는 pH 8로 조정하여 사용하였다. pH의 조정은 증류수에 HCl과 NaOH를 첨가하였다. 유출수는 컬럼 유출구에 설치된 테플론 백에 포집되었으며 정해진 시간에 일정량의 시료를 채취하여 대상 오염물질을 분석하였다. 컬럼실험에서의 대상 오염물질은 7개의 중금속 (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Hg)과 6개의 음이온(F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이었다.

컬럼실험에서의 용출결과는 van Genuchten (1981)에 의해 제안된 해석모델(analytical model)로 해석이 되었으며, 이 모델은 대류-확산-반응을 고려한 방정식을 기초로 하여 유도되었다. 제시된 해석모델은 다음과 같다.

$$\frac{C_c}{C_{c0}} = 1 - \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{R - T}{2(TR/RL)^{1/2}} \right) + \exp(P_L) \operatorname{erfc} \left( \frac{R + T}{2(TR/RL)^{1/2}} \right) \right\} \quad (1)$$

여기서, C<sub>c</sub>는 유출농도, C<sub>c0</sub>는 초기 유출농도, T는 무차원 시간(= 공극을 통과한 유출수의 양을 공극부피로 나눈 값), R은 지체계수(retardation factor), P<sub>L</sub>은 컬럼 pecllet 수(column pecllet number)를 의미한다. 초기 유출농도는 컬럼에 유입수를 채워 포화시킨 후 24시간 동안 방치하여 평형상태에 도달한 후 펌프를 이용하여 유입수를 유입시킨 후 유출수를 포집하여 측정된 농도로 산정되었다. 식 (1)에 포함된 R은 분배계수 K<sub>p</sub>와 다음과 같은 관계를 가진다.

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_p \quad (2)$$

여기서, ρ<sub>d</sub>는 건조밀도, n은 공극율을 의미하며, 컬럼 pecllet 수는 다음과 같이 정의된다.

$$P_L = \frac{V L}{D} \quad (3)$$

여기서, V는 유입수의 컬럼내 침투속도, L은 컬럼의 길이, D는 수리동역학적 확산계수를 의미한다. D는 기계적 확산계수(D<sub>m</sub>)와 분자 확산계수(D<sup>\*</sup>)의 합으로 아래와 같이

표현된다.

$$D = D_m + D^* \quad (4)$$

컬럼실험에서는 D ≈ D<sub>m</sub>과 같은 값을 가지는데, 이는 오염물질의 이송이 주로 대류(advection)에 의해 이루어지기 때문이다.<sup>30)</sup> 모델적용은 nonlinear least-squares regression 방법을 사용하여 모델(1)을 용출데이터에 fitting하였다. 여기서 사용된 fitting 변수는 D와 R이며, R값이 구해지면 식 (2)를 이용하여 분배계수를 구할 수 있다. 여러 오염물질이 동시에 유출되는 컬럼실험에서의 fitting 방법은 D를 고정시킨 후(식 (3))을 통해 구할 수 있음 각 물질의 R값을 구하는 방법과 D와 R을 동시에 fitting하는 방법이 있는데, 두 방법의 차이는 <10%였으며 본질적으로 두 방법을 통한 D와 R의 차이는 없었다.<sup>31)</sup> 본 연구에서는 후자의 방법에 따라(D와 R을 fitting 변수로 사용) 결과를 해석하였다.

### 2.3. 분석방법

컬럼 용출실험의 중금속 성분들(As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)은 Elan 6100 inductively coupled plasma mass spectrometer(ICP-MS)을 이용하여 분석하였다. 플라즈마 파워는 2.0 kW, 냉각수 유속은 15 L/min, 분무(nebulizer) 가스 유속은 1.0 L/min, 압력은 22 kPa로 고정시킨 후 분석하였다. 검량선을 작성하기 위한 표준용액은 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI)에서 구입하여 사용하였다. 분석 시 시료에 포함된 불순물에 의한 간섭효과를 배제하기 위해 표준첨가법 (standard addition)을 사용하였다.<sup>32)</sup> 수은(Hg)의 경우 수은 분석기(flow injection mercury system)를 사용하여 별도로 분석하였다(FIMS 400, Perkin elmer).

컬럼 용출실험 시료에 대해 6개의 음이온(F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)은 Ion-chromatograph을 이용하여 분석하였다. 사용된 Ion-chromatograph는 Alltech Model 651, 641 Series 200 (Perkin-Elmer)이며, 검량선을 작성하기 위한 표준용액은 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI)에서 구입하여 사용하였다. 사용된 컬럼은 IonPac AS-16 이며 100 mM의 sodium hydroxide를 eluent로 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 해석

### 3.1. 총합량 분석(total elemental analysis)

바탕애쉬에 대한 총합량 분석 결과는 Table 3에 요약되어 있다. As과 Cd은 검출되지 않았고, Zn이 가장 높은 농도를 나타냈으며 Cu, Pb, Cr의 순으로 점차 감소하였다.

Table 3. Results of Total Elemental Analysis

Element	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Con. (mg/kg)	ND <sup>a</sup>	ND	22.4	44.9	32.7	820.4

<sup>a</sup> Non-detectable.

Table 4. Results of the leachate concentrations from CLTs

Material	pH	Leachate concentration (µg/L)											
		As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Hg	F <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
BA	4	<0.1	<0.1	30.0	65.0	<b>80.0</b>	<b>2,000.0</b>	<0.1	298.5	67.4	1,289.0	<50.0	<b>1,940,000</b>
BA	6	<0.1	<0.1	20.0	80.0	<b>71.0</b>	<b>1,500.0</b>	<0.1	340.0	99.8	1,527.0	<50.0	<b>2,066,000</b>
BA	8	<0.1	<0.1	21.0	42.0	<b>76.8</b>	<b>1,249.0</b>	<0.1	374.0	74.0	2,034.0	<50.0	<b>2,391,000</b>
WT	4	<0.1	<0.1	41.0	35.0	<0.1	<b>1,632.0</b>	<0.1	261.7	15.0	221.4	<50.0	22,743
BWT	4	<0.1	<0.1	17.0	31.0	<b>46.0</b>	<b>1,431.0</b>	<0.1	447.8	21.3	213.0	<50.0	<b>1,619,451</b>
Korea <sup>b</sup>	-	50.0	10.0	50.0	1,000.0	50.0	1,000.0	1.0	2,000.0	-	10,000.0	-	200,000
U.S. EPA <sup>d</sup>	-	10.0	5.0	100.0	1,300.0	150.0	5,000.0	2.0	4,000.0	1,000.0	10,000.0	-	250,000
WHO <sup>e</sup>	-	10.0	3.0	50.0	2,000.0	10.0	3,000.0	6.0	1,500.0	200.0	50,000.0	-	500,000

<sup>a</sup> Numbers in bold exceed the DWSs of any regulatory agencies.  
<sup>b</sup> DWSs defined by Korea Ministry of Environment.  
<sup>c</sup> No standards defined, < represents below detection limit.  
<sup>d</sup> DWSs defined by US Environmental Protection Agency.  
<sup>e</sup> DWSs defined by World Health Organization.  
<sup>f</sup> DWSs for bromate, which is a byproduct of ozone treatment.

### 3.2. 중금속과 음이온 농도 및 수질기준

컬럼실험에서 얻어진 용출수에 포함된 오염물질의 농도는 한국, 미국 EPA와 세계보건기구(WHO)의 먹는물 수질기준과 비교하였다. 측정된 중금속과 음이온의 농도는 각국의 수질기준과 같이 Table 4에 정리하였다. As, Cd, Hg의 경우 검출한도(MDL) 이내로 측정이 되었고 Cr과 Cu의 경우 검출한도 이상의 농도로 측정이 되었으나 수질기준 이하이기 때문에 수질에 영향을 주지는 않는 것으로 판명되었다. Pb의 경우는 페타이어(waste tire, WT)에서는 검출이 되지 않았으나 초기 pH를 달리한 바텀애쉬(bottom ash, BA)의 경우와 페타이어와 BA를 혼합한(bottom ash + waste tire) BWT의 경우 한국(50 µg/L) 및 WHO (10 µg/L)의 기준을 초과하였다. Zn의 경우 5가지 실험 모두에서 기준치 이상의 농도가 검출되었다. 음이온 분석결과 PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 검출한도 이내였으며, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 기준치 이내로 검출되었다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우는 페타이어(WT)를 제외한 모든 실험에서 수질기준을 크게 초과하였다. 한국 기준(200,000 µg/L)과 비교 시 BA의 경우 10배 이상 초과하였으며, BWT는 WT의 희석효과에 의해 BA의 경우보다 약간 감소하였으나 수질기준보다 약 8배 이상 높은 농도 값을 나타내었다.

#### 3.2.1. 용출특성 및 용출모델 적용

Pb과 Zn의 용출농도는 각국의 먹는 물 수질기준과 같이 Fig. 2에 표시되었다. 한국의 Pb와 Zn의 수질기준이 US EPA와 WHO의 수질기준보다 훨씬 엄격함을 알 수 있으며, 그림에 표시되지 않은 수질기준은 용출농도보다 훨씬 높으므로 그림에 나타나지 않았다(Table 4 참조). 초기에 용출된 Pb와 Zn의 농도는 모두 한국의 먹는 물 수질기준을 초과하였으나, 대부분이 1 pore volume의 시간 안에 수질기준을 만족하였다. 용출모델을 용출농도 측정값에 fitting하여 각 오염물질에 대한 분배계수를 구하였고 수질기준을 만족하기 위해 걸리는 시간(pore volume of effluent required to meet MCL, PVER)도 계산하여 Table 5에 요약하였다.

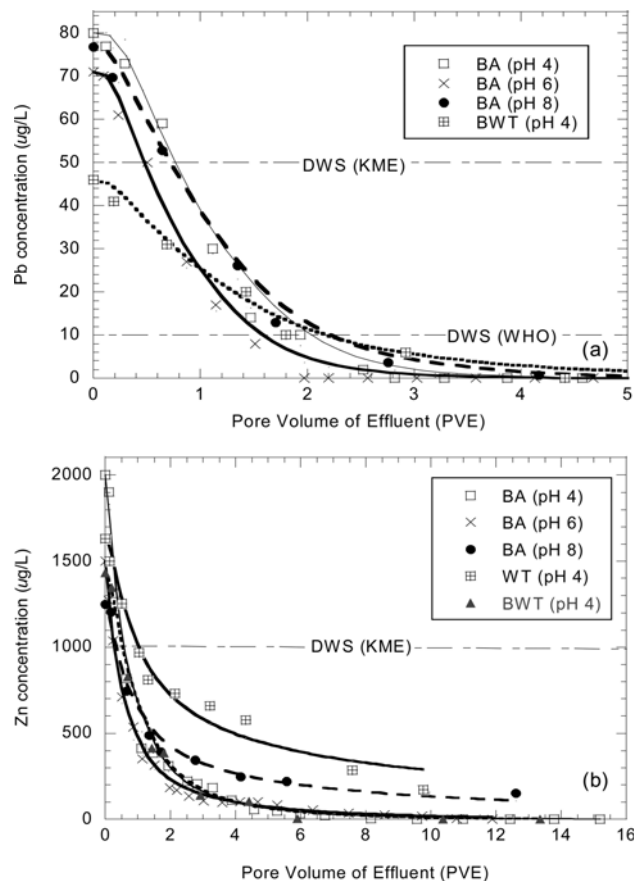


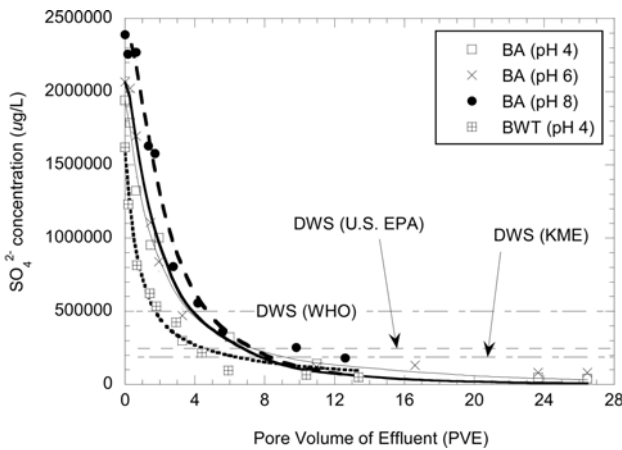
Fig. 2. Effluent concentrations of (a) Pb and (b) Zn in the leachates from the CLTs as a function of the pore volumes of effluent (PVE) (DWS: drinking water standard).

황산염이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 용출농도와 용출모델 fitting 결과는 각국의 먹는물 수질기준과 같이 Fig. 3에 나타나 있다. 황산염 먹는 물 수질기준은 500 mg/L (WHO), 250 mg/L (U.S. EPA), 200 mg/L (KME)인데 반해 BA 시료에서는 초기 농도 2,000 mg/L를 초과하는 많은 양의 황산염이 검출되었다. WT의 경우 22.7 mg/L의 초기농도를 보여주었으나 기준보

**Table 5.** Partition coefficients, maximum concentrations, and pore volumes of effluent required (PVER) to meet DWSs for Pb, Zn, and  $SO_4^{2-}$  for BA (bottom ash) and BWT (mixture of bottom ash and waste tire)

Medium	Vs (cm/sec)	Pb (50 µg/L) <sup>a</sup>			Zn (1,000 µg/L)			$SO_4^{2-}$ (200,000 µg/L)		
		$K_p$ <sup>b</sup>	$C_{max}$ <sup>c</sup>	PVER <sup>d</sup>	$K_p$	$C_{max}$	PVER	$K_p$	$C_{max}$	PVER
BA (pH 4)	$4.89 \times 10^{-4}$	0.027	80.0	0.85	0.02	2,000.0	0.47	1.00	1,940,330	8.21
BA (pH 6)	$4.89 \times 10^{-4}$	0.034	71.0	0.51	0.20	1500.0	0.23	0.73	2,066,210	6.75
BA (pH 8)	$4.89 \times 10^{-4}$	0.072	76.8	0.70	1.56	1249.0	0.29	0.90	2,391,000	7.92
WT (pH 4)	$3.78 \times 10^{-4}$	N.A.	<0.1	N.A.	11.07	1632.0	0.95	N.A.	22,743	N.A.
BWT (pH 4)	$5.18 \times 10^{-4}$	0.2	46.0	N.A.	0.17	1431.0	0.49	0.99	1,619,451	5.89

<sup>a</sup> DWL, <sup>b</sup> Partition coefficient (L/kg), <sup>c</sup> Maximum effluent concentration (µg/L), <sup>d</sup> Required pore volume of effluent to meet DWL, <sup>e</sup> N.A. = Not applicable.

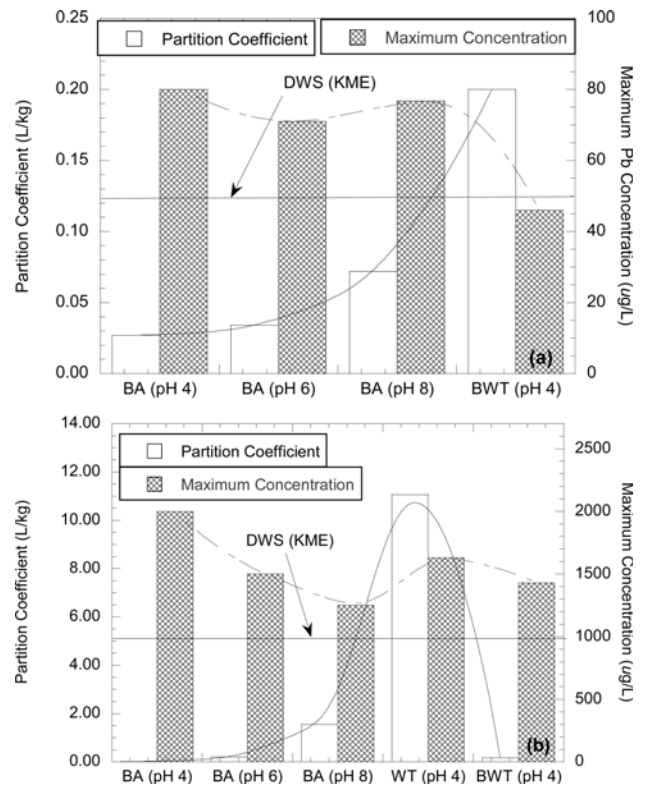


**Fig. 3.** Effluent concentrations of sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) in the leachates from the CLTs as a function of the pore volumes of effluent (PVE) (DWS: drinking water standard).

다 작은 농도이므로 수질에 영향을 주지 않는다. BA와 WT를 혼합한 BWT의 경우 희석효과에 의해 BA보다는 작은 농도(1,619 mg/L)로 검출이 되었으나 기준치 이상이었다. 초기 농도가 높기 때문에 Pb와 Zn의 경우와는 다르게 수질 기준을 만족하기 위해서는 보다 긴 시간(PVER)이 필요하였다(Table 5). BA의 경우 6.75~8.21의 PVER (pore volume of effluent required to meet maximum contaminant level)이 요구되며 BWT의 경우 5.89의 PVER이 필요하였다. 여기서, 5.89 PVER은 컬럼내의 공극을 V라고 할 때  $5.89 \times V$  만큼의 물이 컬럼을 통과하는 시간을 의미한다.

### 3.2.2. 이송 계수(transport parameters)

Pb, Zn와  $SO_4^{2-}$ 의 분배계수(partition coefficient)는 용출모델을 이용하여 용출자료에 분배계수를 fitting하여 구하였다(Table 5). BA에서의 Pb의 분배계수는 pH의 증가와 더불어 증가하였으며 최대농도(<1 PVE에서 측정된 초기농도)는 3가지 pH 실험 모두에서 기준치를 초과하였다. 최대농도의 경우 초기 pH와는 연관성이 없는 것으로 판명되었으나, 분배계수는 pH 증가와 더불어 같이 증가하였다(Fig. 4). 일반적으로 분배계수가 크면 흡착으로 인해 오염물질이 서서히 유출되어 기준치를 초과 시 기준치이하의 농도로 내려가는데 시간이 많이 걸리지만, 본 연구에서는 기준치이하



**Fig. 4.** Partition coefficient and maximum concentrations of (a) Pb and (b) Zn from the CLTs (DWS: drinking water standard).

로 내려가는 데 걸리는 시간인 PVER의 값이 초기 pH와는 큰 연관성이 없는 것으로 판명되었다. PVER 값은 0.85(초기 pH 4), 0.51(초기 pH 6), 0.70(초기 pH 8)이었으며, 이는 주어진 초기 pH의 조건에서 Pb의 초기 유출농도는 기준치를 초과하지만 BA 성토체의 공극부피의 0.85 만큼의 우수가 침투하여 유출되면 그 이후의 유출 Pb의 농도는 기준치 이하인 것을 의미한다. WT의 경우 유출수에서 Pb이 검출되지 않았으며, BWT(바탕애쉬와 페타이어의 혼합체)의 경우 WT가 혼합됨으로써 Pb의 분배계수가 0.2 L/kg으로 급격히 증가하였으나 최대농도는 희석효과에 의해 기준치이하로 검출되었다.

용출실험에서 중금속 흡착능력이 높은 물질을 혼합하면 분배계수 혹은 지체계수(retardation factor)가 증가하는 경향

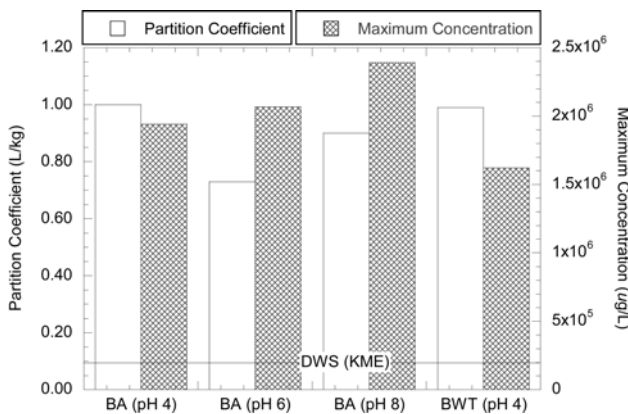


Fig. 5. Partition coefficient and maximum concentrations of  $SO_4^{2-}$  from the CLTs (DWS: drinking water standard).

을 보이는데, 플라이애쉬에 벤토나이트를 혼합하여 용출실험을 실시한 결과 벤토나이트 혼합전과 비교하면 Cd, Pb, Zn의 분배계수가 2배 이상 증가하였다.<sup>33)</sup> 본 연구의 경우에는 WT를 혼합하였을 때 Pb의 분배계수가 약 7.8배 증가하였는데, 이는 WT가 증금속에 대해 흡착능력이 월등히 뛰어난 것을 의미한다. Zn의 경우에도 pH가 4에서 8까지 증가함에 따라 분배계수는 0.02, 0.20, 1.56 L/kg으로 급격히 증가하였다. WT의 경우 11.07 L/kg으로 가장 높은 값을 보였지만, BWT의 경우에는 희석효과에 의해 0.17 L/kg으로 감소하였지만, 동일 조건인 pH 4에서는 BA의 0.02 L/kg 보다 약 8배 정도 증가한 것을 알 수가 있다(Fig. 4). BA, WT, BWT의 모든 용출수에서 기준치 이상의 Zn이 검출되었고 기준치이하로 되기까지 걸리는 시간(PVER)은 0.23에서 0.49의 범위에 포함되어 있으나, 초기 pH와 사용재료와는 상관관계가 없는 것으로 판명되었다.

황산염의 경우 분배계수는 Pb, Zn의 경우보다 크게 나왔으며 사용재료 및 초기 pH와는 특별한 연관성이 없는 것으로 생각된다(Fig. 5). 또한 초기 농도도 WT를 제외한 나머지 실험에서 기준치를 8~10배 정도 초과하였다. BA의 경우 pH 4일 때 PVER은 8.21이며, WT가 함유된 BWT의 경우 약간 감소한 5.89였다. 이는 증금속의 경우와는 다르게 황산염의 유출은 고농도로 장기간 지속됨을 의미하므로 수질 관리에 특별히 주의해야 할 요소임을 의미한다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 바텀애쉬와 페타이어를 성토재로 사용하고자 바텀애쉬, 페타이어, 그리고 바텀애쉬와 페타이어 혼합물을 대상으로 실제 흐름상태를 모사한 컬럼 용출실험을 통해 보다 현실적인 상황에서의 용출특성을 파악하였다. 본 연구의 결과를 통해 바텀애쉬와 페타이어의 재활용 관리기준 수립의 근거와 관리의 기초자료로 활용하고자 하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 총합량 분석을 통해 As과 Cd은 검출한도 이내였으나,

Zn은 820 mg/kg으로 제일 높은 농도로 검출되었고 Cu (44.9 mg/kg), Pb (32.7 mg/kg), Cr (22.4 mg/kg) 순으로 검출되었다. 이는 컬럼실험을 통해 용출된 증금속의 최대 농도 순서와 일치하였는데, As과 Cd은 검출되지 않았고 Zn은 최대 2,000  $\mu\text{g/L}$ , Cu 80  $\mu\text{g/L}$ , Pb 80  $\mu\text{g/L}$ , Cr 30  $\mu\text{g/L}$  순으로 검출되었다. 먹는물 수질기준과 비교 시 Zn와 Pb은 기준치를 초과하였으며 Cr과 Cu는 기준치 이내였다.

2) 증금속 중 기준치를 초과하는 항목은 Pb과 Zn이었으나 모든 실험에서 1 PVE 이내에서 기준치 이하로 감소되는 것을 확인하였으므로 실제 현장에 적용 시 주변 수질을 오염시킬 가능성은 작다고 할 수 있다. 다만, 바텀애쉬 용출액에 포함된 황산염의 경우 기준치의 10배 정도의 농도로 용출이 되어 먹는물 기준치 이하로 감소되는 데 걸리는 시간이 최대 8.21 PVE로 수질오염의 가능성이 크다고 할 수 있다. 먹는물 수질기준을 적용한 것은 최대한 보수적 접근으로 환경위해성을 평가하고자 한 것으로 본 실험결과와 해석에 논란이 있을 수 있으나 최소한 황산염의 경우 과도한 양이 유출된다는 것은 확인되었으므로 사용에 주의를 요한다.

3) 초기 pH의 감소에 따른 바텀애쉬 실험의 증금속의 용출농도 변화는 Zn의 경우 급격히 증가하는 양상을 보였으나, Pb은 76.8  $\mu\text{g/L}$ (pH 8)에서 80.0  $\mu\text{g/L}$  (pH 4)로 약간 증가하였다. 페타이어 실험에서는 Pb이 검출되지 않았으므로 바텀애쉬와 페타이어를 혼합한 실험에서는 초기농도가 한국의 먹는물 기준치 이내였으나 WHO 기준은 초과하였다. 아연은 페타이어 실험에서는 1,632  $\mu\text{g/L}$ 가 용출되었으나 혼합물에서는 오히려 1,431  $\mu\text{g/L}$ 로 감소하였다. 이 경우에도 한국의 먹는물 기준치를 초과하였다.

4) Pb과 Zn의 분배계수는 pH가 증가함에 따라 모두 증가하였으며, 증가율은 Zn이 더 크게 나타났으며 분배계수 값 자체도 Zn이 훨씬 큰 값을 보여주었다. BWT의 경우 동일한 초기 pH에서 실험한 BA와 비교했을 때 Pb의 경우 10배가 증가하였고, Zn의 경우 약 8배가 증가하여 WT의 혼합이 증금속의 흡착을 증가시키는 것으로 확인되었다. 초기농도의 경우 BWT의 경우 Pb과 Zn의 초기농도가 모두 감소하였는데, 이는 WT의 Zn과 Pb의 함유량이 적어서 희석효과가 발생했기 때문이다. Pb의 경우 BWT의 경우 기준치 이하였으며 Zn은 0.49 PVE로 BA의 경우와 차이가 없었다.

5) 황산염의 분배계수는 세가지 pH 조건에서 0.73~1.00 L/kg의 값을 보여주었으며 초기 pH 조건에 크게 영향을 받지 않았으나, 초기농도는 pH가 증가함에 따라 1,940 mg/L (pH 4), 2,066 mg/L (pH 6), 그리고 2,391 mg/L (pH 8)로 지속적으로 증가하는 것으로 확인되었다. BWT의 경우 분배계수는 0.99 L/kg으로 BA의 경우와 차이가 거의 없었으나 초기농도는 1619 mg/L로 크게 감소하였으며 기준치를 만족하기 위한 PVER은 5.89로 BA의 8.21보다 감소한 것을 확인하였다.

6) BA의 경우 Pb과 Zn이 먹는물 기준치를 초과하였으나 1 PVE이내에 모두 기준치를 만족시켰으며, 황산염은 기준

치를 최대 10배 이상 초과하는 농도로 유출이 되었고 높은 분배계수로 인해 기준치를 만족시키기 위한 PVE의 값이 8을 초과하였다. BWT의 경우 희석효과로 인해 Pb, Zn, 황산염의 초기농도를 크게 감소시켰고 황산염의 경우 PVER 값을 8.21에서 5.89로 감소시켰다. 이는 BA 단독으로 성토재를 사용하는 것 보다는 WT를 같이 혼합하여 사용하는 것이 환경적 측면에서 훨씬 유리하다는 것을 의미한다.

KSEE

## 사 사

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-4110)의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Cheriaf, M., Rocha, J. and Pera, J., "Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash," *Cem. Concr. Res.*, **29**(9), 1387~1391(1999).
2. Churchill, E. V. and Amirhanian, S. N., "Coal ash utilization in asphalt concrete mixtures," *J. Mater. Civil Eng.*, **11**(4), 295~301(1999).
3. Kayabali, K. and Bulus, G., "The usability of bottom ash as an engineering material when amended with different matrices," *Eng. Geol.*, **56**(3-4), 293~303(2000).
4. Kim, B. and Prezzi, M., "Compaction characteristics and corrosivity of Indiana class-F fly and bottom ash mixtures," *Construction and Building Materials*, **22**(4), 694~702(2008).
5. Kurama, H. and Kaya, M., "Usage of coal combustion bottom ash in concrete mixture," *Construction and Building Materials*, **22**(9), 1922~1928(2008).
6. Andrade, L. B., Rocha, J. C. and Cheriaf, M., "Influence of coal bottom ash as fine aggregate on fresh properties of concrete," *Construction and Building Materials*, **23**(2), 609~614(2009).
7. Kurama, H., Topcu, I. B. and Karakurt, C., "Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash," *J. Mater. Proc. Technol.*, **209**(2), 767~ 773(2009).
8. Park, S., Jang, Y., Lee, J. and Lee, B., "An experimental study on the hazard assessment and mechanical properties of porous concrete utilizing coal bottom ash coarse aggregate in Korea," *J. Hazard. Mater.*, **166**(1), 348~355(2009).
9. Trifunovic, P. D., Marinkovic, S. R., and Tokalic, R. D., "Matijasevic, S. D., The effect of the content of unburned carbon in bottom ash on its applicability for road construction," *Thermochim. Acta*, **498**(1-2), 1~6(2010).
10. Fytianos, K. and Schroder, H., "Determination of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in fly ash," *Chromatographia*, **46**(4), 280~284(1997).
11. Wang, Y., Ren, D. and Zhao, F., "Comparative leaching experiments for trace elements in raw coal, laboratory ash, fly ash and bottom ash," *Int. J. Coal Geology*, **40**(2-3), 103~108(1999).
12. Hansen, Y., Notten, P. and Petrie, J., "The environmental impact of ash management in coal-based power generation," *Appl. Geochem.*, **17**(8), 1131~1141(2002).
13. Jin, H., Kang, Y. and Park, J., "Leaching characteristics of coal-fired bottom ash and its stabilization/solidification products using waste lime," *KSEE*, **24**(3), 389-399(2002).
14. Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., Karayigit, A. I., Bulut, Y., Alastuey, A. and Querol, X., "Phase-mineral and chemical composition of composite samples from feed coals, bottom ashes and fly ashes at the Soma power station, Turkey," *Int. J. Coal Geology*, **61**(1-2), 35~63(2005).
15. Shah, P., Strezov, V., Prince, K. and Nelson, P., "Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions," *FUEL*, **87**(10-11), 1859~1869(2008).
16. Wang, W., Qin, Y., Song, D. and Wang, K., "Column leaching of coal and its combustion residues," *Int. J. Coal Geology*, **75**(2), 81~87(2008).
17. Skodras, G., Grammelis, P., Prokopidou, M., Kakaras, E. and Sakellaropoulos, G., "Chemical, leaching and toxicity characteristics of CFB combustion residues," *FUEL*, **88**(3), 1201~1209(2009).
18. Eisenberg, S., Tittlebaum, M., Eaton, H. and Soroczak, M., "Chemical characteristics of selected fly ash leachates," *J. Environ. Sci. Health*, **21**(3), 383~402(1986).
19. Gutierrez, B., Pazos, C. and Coca, J., "Characterization and leaching of coal fly ash," *Waste Manage. Res.*, **11**(2), 279~286(1993).
20. Fytianos, K., Tsaniklidi, E. and Voudrias, E., "Leachability of heavy metals in Greek fly ash from coal combustion," *Environ. Int.*, **24**, 477~486(1998).
21. 대한타이어공업협회 : <http://www.kotma.or.kr/tire>(2009).
22. Yoon, Y., Heo, S. and Kim, K., "Geotechnical performance of waste tires for soil reinforcement from chamber tests," *Geotextiles and Geomembrances*, **26**(1), 100~107(2008).
23. Humphrey, D. and Manion, W., "Properties of tire chips for light weight fill, Grouting, Soil Improvement and Geosynthetics," *Geotechnical Special Publication*, **2**(30), ASCE, New York, NY, pp. 1345~1355(1992).
24. Foose, G., Benson, C. and Boscher, P., "Sand reinforced with shredded waste tire," *J. Geotech. Eng., ASCE*, **122**, 760~767(1996).
25. Humphrey, D., Whetten, N., Weaver, J. and Recker, K., Cosgrove, T., "Tire shreds as lightweight fill for embankments and retaining walls, Recycled Materials in Geotechnical Applications," *Geotechnical Special Publications*, **79**, 51~65(1998).
26. Reid, R., Soupir, S. and Schaefer, V., "Mitigation of void development under bridge approach slabs using rubber tire chips, Recycled Materials in Geotechnical Applications," *Geotechnical Special Publications*, **79**, 37~50(1998).
27. Yoon, Y., Moon, C. and Kim, G., "Utilization of Waste Tires as Soil Reinforcement; (2) Environmental Effects," *Journal of Korean Geotechnical Engineering*, **20**(3), 119~

- 128(2004).
28. Williams. P., Besler, S. and Taylor, D., "The pyrolysis of scrap automotive tyres: the influence of temperature and heating rate on product composition," *Fuel*, **69**, 1474~1482 (1990).
  29. U.S. EPA Method 3051A, Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, sludges, soils, and oils, Test methods for evaluating soild waste, physical/chemical Methods, SW-846, 3rd ed., *Environmental Protection Agency*, Washington, DC(1994).
  30. Lee, T., Park, J. and Lee, J., "Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water," *Chemosphere*, **56**(9), 571~581(2004).
  31. Lee, T. and Benson, C., "Leaching Behavior of Green Sands from Gray-Iron Foundries Used for Reactive Barrier Applications," *Environ. Eng. Sci.*, **23**(1), 156~170(2006).
  32. Lee, T., Benson, C. and Eykholt, G., "Waste green sands as reactive media for groundwater contaminated with trichloroethylene (TCE)," *J. Hazard. Mater.*, **B109**(1), 25~36(2004).
  33. Shackelford, C. and Glade, M., "Analytical Mass Leaching Model for Contaminated Soil and Soil Stabilized Waste," *Ground Water*, **35**(2), 233~242(1997).