

안정화 처리 전·후 전기로슬래그의 용출 특성 평가

강완협 · 박주양

한양대학교 토목공학과

I. 서론

강을 제조하는 과정에서 생기는 부산물인 제강슬래그는 유리석회(free CaO)에 의한 팽창붕괴성이 있어 건설재료, 콘크리트용 골재 등과 같은 고부가가치 상품으로 재활용되지 못하고 대부분이 성토 및 복토 등 매립용으로 사용되고 있는 실정이다. 따라서 안정화(Aging)처리에 의해 제강슬래그 중에 내재하고 있는 팽창성 물질을 제거한 후 건설자원으로 안전하게 사용하기 위해서는 환경안전성판단을 위한 화학적 용출특성에 관한 연구가 필요하다. 이러한 폐기물의 재활용시에는 폐기물 자체의 용출능을 파악하여 실제 재활용 현장에서의 주변 환경에 대한 화학적 용출특성의 규명이 필요하다.

본 연구에서는 제강슬래그중 전기로슬래그를 대상으로 국내외 주요 용출실험을 하고, EPA의 화학 평형모델인 MINTEQA2에 의하여 모사하여 비교, 분석함으로써 전기로슬래그 자체의 중금속류 오염물질 총량(Availability)과 산중화능 및 중금속 용해도와 pH의 관계를 규명하였다. 또한 안정화 처리 후 Availability와 산중화능을 분석하여 원시료와 안정화 처리 시료의 오염물질 용출 가능량과 산중화능의 변화 및 pH 변화에 따른 중금속 용출 거동을 파악하여, 실제 현장에 적용시 전기로슬래그의 화학적 용출특성을 규명하였다.

II. 실험재료 및 방법

본 연구에 사용된 시료는 인천제철소의 제강공정에서 발생한 슬래그 야적장의 입경 120mm 미만의 전기로슬래그를 채취하여 파쇄한 후 각 용출실험방법의 시료의 입경에 적합하도록 체가름하여 5종류로 분류한 후 각 용출실험에 사용하였다. 또한 재활용시 문제가 되는 팽창붕괴성을 해결하기 위하여 24시간 동안 $80 \pm 3^\circ\text{C}$ 에서 온수 안정화 처리한 슬래그, 온수 안정화 처리한 슬래그를 염산 용액에서 24시간 동안 안정화 처리한 염산 안정화 슬래그, 온수 안정화 처리한 슬래그를 CO_2 Chamber에서 2주 동안 안정화시킨 CO_2 안정화 슬래그를 대상으로 각 용출실험을 하였다.

본 연구에서는 전기로슬래그의 유해성 판단을 위하여 폐기물공정시험법과 토양오염공정시험법, TCLP test로 중금속의 용출실험을 하였고 현장에서 용출가능한 오염물질의 총량을 구하기 위해 Availability test를 하였으며, 산중화능과 여러 pH조건에서 오염물질의 용해도를 측정하기 위하여 ANC(Acid Neutralization Capacity) test¹⁾를 한 후, MINTEQA2에 의하여 모사하여 비교, 분석하였다. 각 용출실험방법은 Table 1에 비교하여 나타내었다. 모든 실험은 2회에 걸쳐 시행하였고, 용출액은 여과 후 중금속 성분 분석을 위하여 pH<2가 되도록 질산을 첨가하여 As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mg, Pb, Se, Zn은 ICP-MS(Varian Model Ultramass 700), Ca은 AA(Perkin-Elmer. Model 5100PC)를 사용하여 분석하였다.

【연락처】 (우) 133-791 서울특별시 성동구 행당동 17 한양대학교 토목공학과 환경공학연구소
강완협, Tel: 02-2296-7536, Fax: 02-2293-9977, E-mail: whkang@hanmail.net

Table 1. Summary of Leaching Tests

parameter	폐기물공정 시험법	TCLP test	토양오염공정 시험법	Availability test	ANC test
Leachant	HCl	Acetate buffered solution	HCl	HNO ₃	HNO ₃
Liquid-to-Solid ratio	10:1	20:1	5:1	50:1	6:1
Maximum particle size	5mm	9.5mm	2mm	125 μm	150 μm
Time of extraction	6hr	18hr	1hr	3hr (at pH 7) 3hr (at pH 4)	48h

III. 결과 및 고찰

안정화 처리 전·후 전기로슬래그의 각 용출시험 방법에 의한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Experimental Results from Various Leaching Tests of EAF Slag Before and After Aging Treatments

시험 성분	폐기물공정 시험법 (mg/l)				TCLP test (mg/l)				토양오염공정 시험법 (mg/l)				Availability test (mg/l)			
	안정화 전시료	온수 안정화 처리	염산 안정화 처리	CO ₂ 안정화 처리	안정화 전시료	온수 안정화 처리	염산 안정화 처리	CO ₂ 안정화 처리	안정화 전시료	온수 안정화 처리	염산 안정화 처리	CO ₂ 안정화 처리	안정화 전시료	온수 안정화 처리	염산 안정화 처리	CO ₂ 안정화 처리
As	0.003	0.002	0.042	N.D.	0.006	0.002	0.117	N.D.	0.013	0.011	0.128	0.016	0.043	0.036	0.544	N.D.
Ba	0.669	0.437	0.335	0.412	5.765	3.099	3.349	3.138	7.765	4.918	7.472	7.264	19.04	53.96	41.76	45.90
Ca	22.35	36.26	23.11	12.62	635.4	289.7	292.2	379.7	503.6	708.1	599.8	797.7	2531	7001	5106	6132
Cd	0.001	0.001	0.001	N.D.	0.002	0.002	0.002	0.010	0.001	0.060	0.013	0.079	0.017	0.404	0.353	0.414
Cr	0.008	0.002	0.004	N.D.	0.183	0.076	0.032	0.021	0.031	0.087	0.151	0.040	0.293	0.073	0.121	0.098
Cu	0.012	0.030	0.040	0.019	0.025	0.091	0.028	0.020	0.016	0.617	0.135	0.240	0.543	3.084	3.801	2.297
Mg	5.288	0.416	0.958	2.606	288.0	57.18	65.83	73.04	268.5	205.5	184.0	179.3	854.2	1797	1392	1326
Pb	0.012	0.002	0.002	N.D.	0.009	0.037	0.025	0.008	0.004	0.843	0.210	0.909	0.216	1.877	0.945	3.403
Se	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn	0.029	0.013	0.041	0.059	1.026	2.647	3.466	15.69	0.408	27.05	7.138	44.33	2.240	191.3	186.3	310.4

전기로슬래그는 석회(CaO) 및 실리카(SiO₂)를 주 성분으로 하고 기타 산화마그네슘(MgO), 산화철(FeO, Fe₂O₃) 및 산화망간(MnO) 등을 함유하고 있어 Ca, Mg 성분이 높게 검출되었다. 각 시험법에 의한 중금속 용출농도는 안정화 처리 전·후 모두 Availability test, 토양오염공정시험법, TCLP test, 폐기물공정시험법 순으로 높게 나타났고, 안정화 처리 전·후에 따른 중금속 용출농도는 유해성을 판단하는 용출규제시험인 폐기물공정시험법, 토양오염공정시험법, TCLP test에 의한 경우는 안정화 처리 전·후 큰 차이가 없었고 모든 성분이 각 시험법의 용출기준 규제치 이하로 검출되었다. Availability test의 경우는 안정화 처리한 경우가 안정화 처리 전 시료보다 높게 나타났는데 이는 안정화 과정에서 자연상태에서는 용출되지 않는 silicate solid matrix 등이 파괴되면서 그와 결합되어 있던 중금속이 용출되었기 때문으로 판단된다. 안정화 처리 방법에 따른 용출농도는 큰 차이가 없었다.

타 시험법에 비해 Availability test에 의한 중금속 용출농도가 가장 높게 나타난 것은 용출실험시 입자크기가 매우 작고, 높은 고액비(L/S ratio)를 사용하여 용해도 제한을 최소화 시켰기 때문이다. 따라서 Availability test에 의한 전기로슬래그의 용출농도는 pH 4이하의 현장 환경조건의 형성이 아주 힘들다는 점을 볼 때, 발생가능한 최악의 현장조건에서 용출 가능한 오염물질의 총량이라 할 수 있다.

Fig. 1은 ANC test에 의한 산중화능과 pH의 관계를 나타내었다. 3.6meq of HNO₃/g을 첨가할 때까지는 안정화 처리 전·후 슬래그의 산중화능 차이가 없었다. pH 12이하에서는 portlandite(Ca(OH)₂)가 존재하지 않고, CSH(Calcium Silicate Hydrate)의 낮은 Ca/Si ratio로 인해 초기 pH 11에서 산중화능이 급격히 떨어지다가 중성부근에서는 산을 중화할 수 있는 CSH, MSH(Magnesium Silicate Hydrate) 등으로 인해 pH의 감소가 둔화되고 있다. 안정화 처리 전 시료에서 3.6~4.8 meq of HNO₃/g을 첨가하였을 때 급격히 pH가 떨어진 것은 산을 중화할 수 있는 CSH, MSH 등이 전부 소모되었기 때문이며, 안정화 처리한 슬래그는 안정화 처리 전 시료와 비교하여 pH 6이하에서도 높은 산중화능을 나타내었는데, 이는 안정화 과정에서 염산 및 CO₂를 반응시켜 중성화 처리를 하면서 silicate solid matrix 등이 파괴되어 불활성(inert)물질이 calcite(CaCO₃) 등 산을 중화시킬수 있는 새로운 mineral로 생성된 것으로 판단된다.

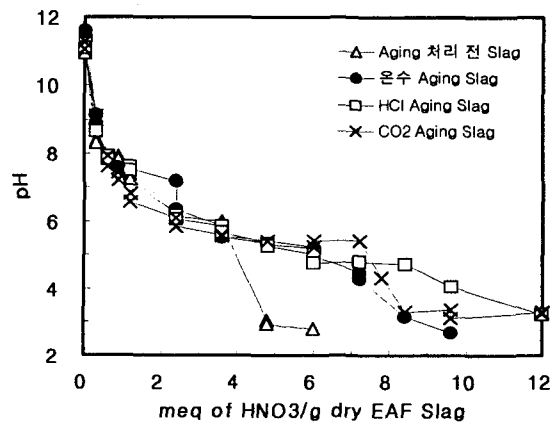


Fig. 1. Acid Neutralization Capacity of EAF Slag Before and After Aging Treatments

Fig. 2는 중금속 용해도와 pH의 관계가 두드러지게 나타난 Zn와 Pb에 대하여 실험치와 함께 Availability test의 용출농도를 용출 가능한 최대량으로 보고 예상되는 용해도를 지배하는 침전물(controlling solid)을 zincite(ZnO)와 lead hydroxide(Pb(OH)₂)로 가정하여 MINTEQA2으로 모사하였다.

Fig. 2(a) Zn의 Availability test에 의한 용출농도는 다른 성분에 비해 안정화 처리한 시료가 안정화 처리 전 시료보다 약 85배 이상으로 높게 나타났는데, 이는 안정화 처리로 인하여 pH 6이하에서도 높은 산중화능을 나타내므로 Availability test에 의한 pH 4 고정시 안정화 전 시료보다 질산 첨가량이 2 배 이상 첨가 됨으로 인해 zinc ferrite와 같은 난용성 산화물까지 용출된 것으로 판단된다. 이러한 Availability의 급격한 증가로 인하여 안정화 처리한 시료의 경우, pH 8 이하에서 Zn의 용출농도가 용해도 곡선을 따라 급격히 증가하였다.

Fig. 2(b) Pb의 경우, ANC test에 의한 용출농도는 중금속의 약쪽성 성질로 인해 염기성 부근에서는 MINTEQA2에 의한 용해도 곡선보다 상승하였고, 중성 및 약산성 부근에서는 ANC test의 입자가 너무 작아 비표면적이 매우 커서 중성부근에서 미세입자의 흡착이 일어났거나 carbonate solid 또는 silicate

solid의 생성으로 인해 용해도 곡선보다 낮게 나타나고 있어, 전반적으로 MINTEQA2에 의한 용해도 곡선이 ANC test에 의한 용해도보다 오른쪽으로 치우치고 있는 것으로 판단된다.

이와같이 ANC test에 의한 용해도와 MINTEQA2에 의한 용해도 곡선이 거의 일치하므로 Availability test의 용출농도가 용출 가능한 최대량을 확인할 수 있었고, 안정화 처리 전·후 시료의 산중화능에 따라 중금속 용해도가 변하고 있음을 볼 때 pH 변화에 따른 중금속 용출거동을 고려해야함을 알 수 있었다. 또한 안정화 처리 전·후 Availability에 따른 용해도 곡선의 형태가 변하지 않는 것으로 보아 전기로슬래그의 중금속 항목별 mineral 성분은 다르지 않음을 확인할 수 있었으며, 안정화 처리 전·후 전기로슬래그의 Availability와 산중화능 및 중금속 용해도의 비교를 통하여 실제 현장에 적용시 전기로슬래그의 용출특성은 ANC test에 의한 용해도와 Availability에 근거한 MINTEQA2으로 파악할 수 있었다.

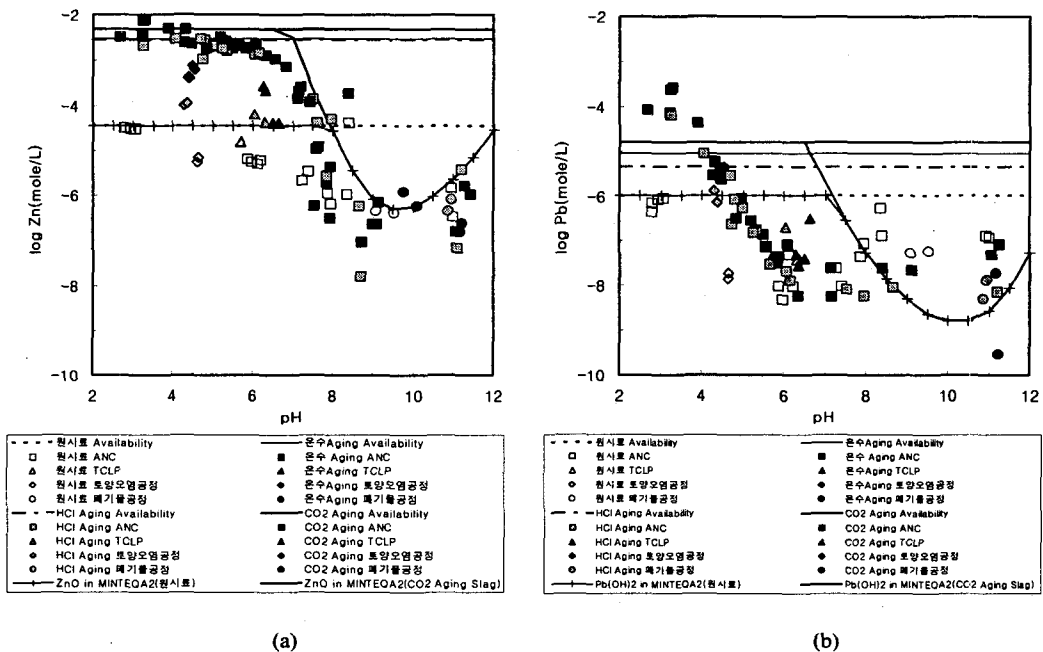


Fig. 2. pH-Solubility Relationships of Zinc and Lead from Various Leaching Tests and MINTEQA2: (a) Zinc; (b) Lead

IV. 감사의 글

본 연구는 2000년도 한국과학재단 목적기초연구(과제번호:2000-2-31100-002-3)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

V. 참고문헌

1) Stegemann, J.A., and Cote, P.L., "Investigation of Test Methods for Solidified Waste Evaluation - Appendix B: Test Methods for Solidified Waste Evaluation", Environment Canada Manuscript Series, Document TS-15, Burlington, Ontario, Canada, 1991