

지정부산물의 산중화능력변화에 따른 용출특성 비교연구

A Comparative Study for Leaching Characteristics of Specified By-Products due to Changes in Acid Neutralization Capacities

이현경 · 박주양

한양대학교 토목공학과

e-mail: hkyung2@hymail.hanyang.ac.kr

Abstract

This study presents the leaching characterization of heavy metals according to changes of pH by ANC test on slag produced in electric arc furnace, bottom ash produced in coal-fired plants and their recycling products. Availability test was performed to assess the fraction of the total concentration that under worst environmental conditions could become available for leaching. TCLP, KLT(Korea Leaching Test) and KLTS(Korea Leaching Test of Soil contamination) were carried out to compare the leaching capacity and to estimate the adequacy of regulatory leaching test. Results from regulatory leaching tests could be misleading because the variable ANC of wastes can lead to very different final leachate pHs. The final pH of the regulatory test is not the ambient pH in the disposal environment, the actual solubilities of contaminants in the field may be entirely different from those predicted by these regulatory tests. Leaching behaviour of by-products was changed by recycling processes, therefore acid neutralization capacity and availability of new products, not leaching concentration by one batch regulatory test, are necessary to determine the method of recycling.

key word: Acid Neutralization Capacity(ANC), leaching behaviour, slag, ash

1. 서론

대량으로 발생하는 부산물의 자원화 및 부산물로 인한 환경오염피해를 방지하기 위해 『자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률』에서는 슬래그와 석탄회를 재활용 중점 추진대상 지정부산물로 지정하여 이의 재활용을 촉진하고 있다. 이러한 폐기물의 재활용시에는 환경오염물질의 용출능 파악을 통한 주변 환경에 대한 환경위해성 평가가 필요하며, 대부분의 경우 단기간의 용출규제시험을 통하여 유해물질의 용출거동을 예측하고 있다. 폐기물로부터의 유해성분의 용출거동은 주변환경의 변화에 따른 여러 인자들의 영향을 받게되는데, 이중 pH는 용출거동을 지배하는 중요한 인자로 폐기물 특성에 따른 pH 변화인 산중화능력(Acid Neutralization Capacity, ANC)은 장기간에 걸친 폐기물 용출거동 해석의 지표가 된다. 그러나 폐기물의 ANC를 고려하

지 않는 우리나라의 단일 회분식 용출시험인 국내 용출시험은 시료의 ANC에 따라 용출액의 최종 pH가 변하게 되어 실제 현장에서의 용출거동을 일관적으로 대표하지 못하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 지정부산물인 슬래그와 석탄회를 대상으로, ANC test를 통하여 원시료와 재활용시료의 ANC 변화 및 pH 변화에 따른 중금속 용출거동을 파악하였다. 또한 Availability test를 통해 최악의 자연상태에서 용출 가능한 양을 추정하였으며¹⁾, 토양오염공정시험법, 폐기물 공정시험법 및 TCLP를 통해 용출규제시험 위해성 판단의 적정성을 평가해 보았다.

2. 실험재료 및 방법

제강 전기로 슬래그와 석탄화력발전소의 바닥재를 선정하여, ANC 차이에 따른 용출거동의 변화 및 재활용시 용출거동의 변화를 살펴보았다. 석탄회는 매립지 복토재로서의 활용가능성을 평가하기 위해 석탄회와 폐석회를 1:1, 1:2, 1:4의 비율로 혼합, 고형화하여 14일간 양생 한 시료를 사용하였다. 슬래그는 슬래그의 재활용시 문제가 되는 팽창성 문제를 해결하기 위해 24시간 동안 80℃에서 온수안정화 처리한 슬래그, 온수안정화 슬래그를 염산용액에서 24시간동안 안정화 처리한 염산안정화 슬래그, 온수안정화 슬래그를 CO₂ chamber에서 2주 동안 안정화시킨 CO₂안정화 슬래그를 대상으로 하였다.

시료의 ANC 변화에 따른 용출거동변화를 비교하기 위해 캐나다 Wastewater Technology Center의 *Test Method 11*에 따라 ANC test를 수행하였다. 또한 *NEN 7341*(Netherlands)에 따른 Availability test를 통하여 최악의 자연상태에서 유출 가능한 농도를 추정하였고, 규제시험인 TCLP(US EPA, *method 1311*), 폐기물공정시험법(Korea Leaching Test) 및 토양오염공정시험법(Korea Leaching Test of Soil contamination)에 따라 용출시험을 수행하였다.

본 실험에 사용된 용출시험 인자는 표 1과 같다.

Table 1. Comparison of Leaching Tests

	ANC test	Availability test	TCLP	KLT	KLTS
Max. particle size	150 μ m	125 μ m	9.5mm	5mm	2mm
L/S (L/kg)	6	50	20	10	5
Leaching Medium	HNO ₃	0.1N HNO ₃	Acetate buffer solution	HCl	0.1N HCl
Agitation Apparatus	end-over-end rotation (30rpm)	stirring	end-over-end rotation (30 ± 2rpm)	reciprocal shaking (200rpm)	reciprocal shagking (100rpm)
Leaching hour	48hr	3hr (at pH7) 3hr (at pH4)	18hr	6hr	1hr

모든 용출실험은 2회에 걸쳐 시행하였으며, 용출액은 여과 후 중금속 침전 방지를 위해 pH 2이하로 고정된 뒤, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Mg, Al, As, Ba은 ICP-MS(Varian model Ultramass 700)로 Ca는 AA(5100PC)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

슬래그와 석탄회의 ANC test에 의한 산중화능력을 Fig. 1에 나타내었다. 질산 첨가량 3.6eq/kg까지는 안정화 전·후 슬래그의 산중화능력 차이가 없었다. 안정화 슬래그는 원시료와 비교하여 pH6이하에서 상승된 산중화능력을 나타내었으며, pH4까지의 산중화능력이 약 2배 이상 증가되었다. 석탄회의 경우, 고형화물의 pH4까지 산중화능력이 원시료 보다 50배 이상 상승

되었으며, 특히 pH8과 pH6 근처에서 높은 산중화능력을 나타냈다. 또한 1:1과 1:2 고형화물의 경우 대략 10eq/kg, 1:4 고형화물의 경우 14eq/kg이상의 질산첨가시 pH가 급격히 감소하였으며 이는 산중화능력을 나타내는 화학종이 대부분 소멸되었기 때문으로 판단된다.

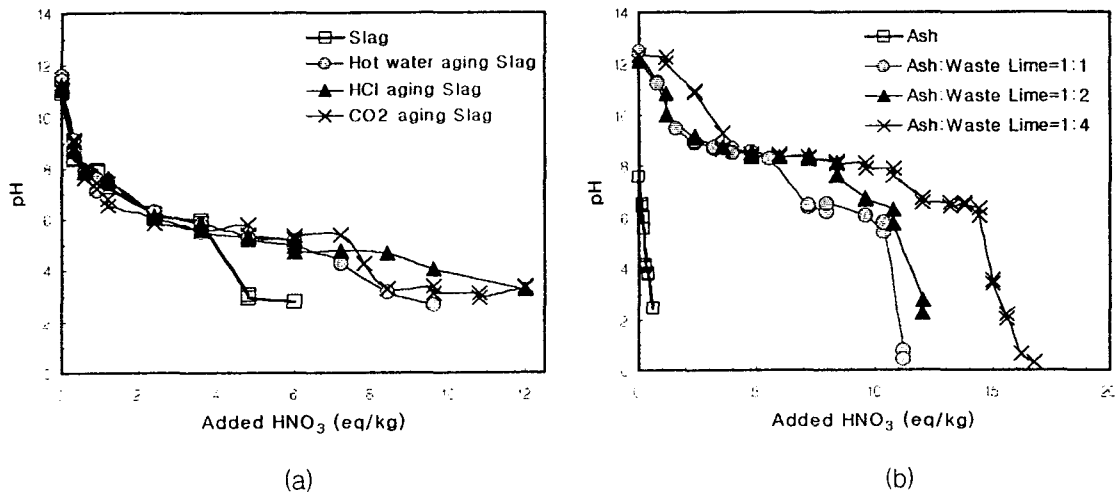


Fig. 1. Acid Neutralization Capacity: (a) Slag; (b) Ash

새가지 용출규제시험에 의한 용출농도는 모두 규제농도 이하로 검출되었으나 원시료와 비교하여 대부분 최대 용출가능량이 증가되었다.

슬래그의 용출시험결과, Availability test의 Zn 용출농도는 원시료, 온수, HCl, CO₂ 슬래그의 순서로 증가하였으나 안정화 슬래그 간의 availability의 큰 차이는 없었다. 원시료와 온수안정화 슬래그의 용출시험 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. Availability test 결과, 온수안정화 슬래그의 용출가능한 Zn의 양이 원시료 보다 약 85배 상승하였다. 이는 인위적인 안정화 처리기간동안 규산질 solid matrix등의 파괴로 자연상태에서 용출되지 않는 유해물질까지 용출되었기 때문으로 판단된다. 이러한 availability의 급격한 증가로 인하여 안정화 시료의 경우, pH8 이하에서 Zn의 용출농도가 용해도 곡선을 따라 급격히 증가하였다. 즉, 2.4eq/kg의 질산첨가시 원시료와 안정화 시료의 최종 pH는 6으로 같았으나 availability가 큰 안정화 슬래그의 용출농도가 용해도의 증가로 약 210배 높게 검출되었다. Zn 용해도 곡선은 availability test의 용출농도를 용출가능한 최대량으로 지정하고 용출액의 Zn이 zincite(ZnO)의 형태로 존재한다는 가정 하에 MINTEQA2으로 Zn의 용해도를 simulation한 결과이다. ANC curve가 MINTEQA2의 용해도 곡선과 일치하므로 Zn이 대부분 zincite의 형태로 존재하며, availability가 곧 용출가능한 최대량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

석탄회와 1:1 고형화물의 순서로 증가하였고, 원시료보다 각각 1.1, 1.5, 2.2배 증가하였다. Fig. 2(b)에 availability가 비슷한 석탄회와 1:1 고형화물의 pH 변화에 따른 Zn 용출농도를 나타내었다. 토양오염공정시험의 경우, ANC가 작은 원시료는 최종 pH가 2이하로 머물러 과다 용출되었으며, 폐석회와 혼합한 고형화물은 ANC 증가로 pH가 9이상으로 상승되어 이 pH영역에서의 중금속 용해도 저하로 원시료보다 1/14배 낮게 용출되었다. 폐기물공정시험에 의한 용출결과는 고형화물의 용출농도가 원시료 보다 2.1배 높게 나타났다. 이는 시료의 ANC로 인해 용출액의 최종 pH가 12.7까지 상승되어 이 pH 구간에서는 중금속의 양쪽성 성질로 용해도가 증가되기 때문에 용출농도가 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한 폐기물 공정시험은 초기 pH가

5.8~6.3이므로 시료가 약간의 산중화능력을 보여도 pH가 약염기성으로 상승하게 되며 이 부근에서는 중금속의 용해도 변화가 심하기 때문에 실제 시료의 용출능을 제대로 파악하기가 어렵게 된다. TCLP의 경우, 비록 ANC 차이에 따라 원시료는 pH4.93의 용출용매를, 고형화물은 pH2.88의 아세트산 용출용매를 사용하여 ANC가 큰 시료의 산중화능력을 고려하였음에도 고형화물의 ANC가 너무 높아 최종 pH가 9이상에 머물러 Zn의 용해도 저하로 낮은 용출률을 보였다. 그러나, TCLP는 시료의 ANC를 고려하였기 때문에 ANC를 고려하지 않는 국내용출시험보다 최종 pH 변화량이 적어 pH 변화에 따른 용해도의 영향을 덜 받는 것으로 나타났다. 따라서, 최악의 상태에서의 용출가능량은 같더라도 단일 회분식 용출규제시험은 시료의 ANC 차이에 따라 용출액의 최종 pH에 큰 차이가 생기게 되며, 최종 pH 변화에 따른 용해도 변화로 용출능을 과대 혹은 과소 판단할 수 있음을 알 수 있었다.

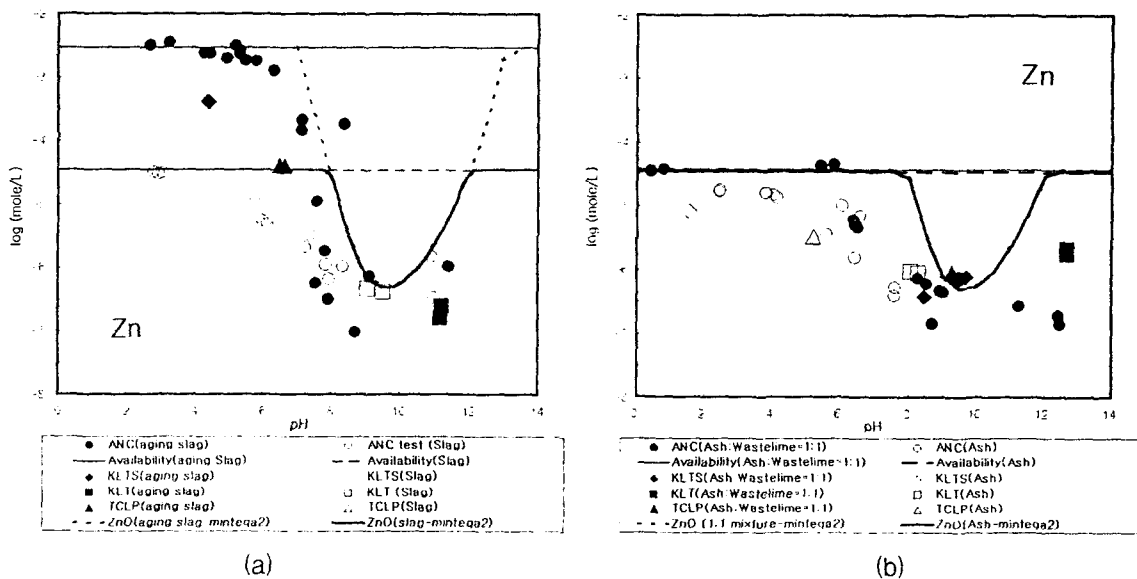


Fig. 2. Zn leachability as function of pH in different tests: (a) Slag and Hot water aging slag; (b) Ash and mixture of ash:waste lime=1:1

본 실험을 통하여 시료의 최종 pH는 용출거동을 결정하는 중요한 인자이며, 시료의 availability 및 ANC는 재활용 방안의 결정 및 장기간의 용출거동을 해석하는데 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 그러나 현재의 용출규제시험은 시료의 ANC에 따라 최종 pH변동이 크며, 실제 처분 환경에서의 pH를 대표하지 못하기 때문에 오염물질의 용출능을 제대로 표현할 수 없다. 또한, 지정부산물의 재활용 시에는 재활용 과정이나 방법에서 ANC의 변화 및 최대 용출가능량이 변화되므로, 단일 회분식 용출규제시험에 의한 용출능이 아닌 최대 용출가능량과 ANC에 대한 고려가 필요하며 이를 통하여 실제 환경에서의 용출거동을 예측해야 한다.

4. 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-2-31100-002-3)지원으로 수행되었음.

5. 참고문헌

- 1) H.A. Van der Sloot, D. Hoede, G.J. De Groot, G.J.L. Van Der Wegen, Ph. Quevauviller, "Intercomparison of Leaching Tests for stabilized waste", ECN-C--94-062 (1994)