

오염토양의 고형화에 따른 오염물질 용출제어

Control of Contaminants Elution by Solidification of Contaminated Soil

정하익¹⁾, Ha-Ik Chung, 조진우²⁾, Jin-Woo Cho, 유준²⁾, Jun Yu, 이용수³⁾, Yong-Su Lee

¹⁾ 한국건설기술연구원 토목연구부 수석연구원, Research Fellow, Dept. of Civil Eng., KICT

²⁾ 한국건설기술연구원 토목연구부 연구원, Researcher, Dept. of Civil Eng., KICT

³⁾ 한국건설기술연구원 토목연구부 선임연구원, Senior Researcher, Dept. of Civil Eng., KICT

SYNOPSIS : Immobilization of contaminants in contaminated soils by solidification processes is an attractive potential remediation process. In this study, the treatability of lead, copper, toluene, and COD was investigated by leaching test. Industrial sand was adopted as the test material and was contaminated with lead, copper, and toluene to 1000mg/kg, 500mg/kg, 200mg/kg respectively. P solidifying agent was used as the binder(20% by weight of contaminated soil) in the solidification treatment. The leachability of contaminants from the solidified soil was evaluated using column test. The percentage of contaminants leached from the solidified soil was significantly reduced by the reaction of waste species with cement components and encapsulation reaction of binder. Based on the tests, it is ascertained solidification process can be a very effective method to control the elution of contaminants from the contaminated soil.

Key word : Contaminant, Contaminated soil, Solidification, Binder, Cement

1. 서론

전세계적으로 각종 환경오염물질의 종류 및 발생량이 급증하고 있는 추세이며, 국내의 경우에도 폐기물 매립지, 유류 및 유해화학물질 저장시설, 공장폐수, 농약, 폐광, 군부대 주둔지역 등에서 발생한 오염물에 의한 지반환경문제는 점차 심각한 사회문제가 되고 있다(정하익, 1998). 이러한 지반오염은 지하수 및 토질의 오염을 통하여 인간을 비롯한 생물 전체에 심각한 위협을 초래 할 수 있어 환경 기준치 이내로 오염도를 저감할 수 있는 정화기술의 개발이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 P고화제를 이용한 오염토양 고형화 기술을 제시하고자 하였다. P고화제는 무기성 고형화를 응용하면서 유기성 고형화를 함께 적용시킨 고화제이다. 즉 무기성 고화제인 시멘트의 여러 장점을 그대로 이용하는 동시에 시멘트의 단점을 보완하기 위하여 화학약제를 이용하여 유기성 고형화로 오염물질을 고형화 시키는 방법이다. 오염 대상토로는 자체 흡착능이 없는 모래를 사용하였는데, 이는 점토 등의 흡착에 의한 오염물질의 고정을 배제하고 P고화제에 의한 고형화 정도를 파악하기 위함이며, 오염물질의 농도는 토양오염기준의 토양오염 대책기준에 상응하는 농도로 납 1000mg/kg, 구리 500mg/kg, 톨루엔 200mg/kg, 김포수도권 매립지의 침출수로 오염시켜 48시간 양생한 후 용출실험을 실시하였다.

2. 오염토양 고형화기술

오염토양 고형화기술이란 처리하기 어려운 다양한 오염물질들을 처리하기에 효과적인 방법으로 RCRA(Resource Conservation and Recovery Act)가 지정하는 다양한 비수용성 폐기물 및 특정폐기물을 처리함에 있어 BDAT(Best Demonstrated Available Technology)로 인식되고 있으며, 1994년도 Superfund Site에 시행된 오염지반 처리방법의 29%를 차지하고 있다(US EPA, 1994). 유해폐기물 및 오염토양에 대한 안정화/고형화 기술은 오염물질을 함유하고 있는 폐기물을 고정(immobilizing)시키거나 취급이 어려운 폐기물을 처리할 때, 또는 다른 방법으로는 처리하기 어려운 대량의 폐기물을 처리할 때 주로 사용되는데, 일반적으로 안정화/고형화 처리과정은 오염물질의 이동성(Mobility)이나 용해도(Solubility)를 감소시키거나, 오염물질의 이동이 발생할 수 있는 노출된 표면적을 감소시킬 목적으로 계획되고 실행된다(Means et al., 1995). 요약하자면, 고형화 기술은 중금속 등의 오염물질을 함유하는 오염토양을 안정화시키는 방법으로 최종적으로 고체상의 매트릭스(Matrix)로 고정시키거나 일정한 피막을 형성하여 외부로의 중금속 용출을 억제 및 차단시키는 처리방법이라 할 수 있다.

고형화 기술은 사용되는 혼합재에 따라 무기성공정(Inorganic Process : cement and pozzolanic)과 유기성공정(Organic Process : thermoplastic and thermosetting)로 분류된다. 무기성 재료는 대개 시멘트 반응성을 가지고 있는 물질로서 취급, 혼합, 경화 등의 시멘트 관련 기술이 잘 알려져 있고 여러 건설현장에서 광범위하게 사용되고 있으며, 결과적으로 비용이 상대적으로 낮고 장비나 인력을 쉽게 이용할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 시멘트와 친화성이 좋은 포졸란(pozzolan)은 시멘트 대체 고화보조제로 이용할 수 있고, 비용이 비교적 저렴하다는 장점 등으로 가장 많이 이용되고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 무기성 재료로는 portland cement, lime/fly ash, kiln dust(lime and cement), portland cement/fly ash, portland cement/lime, portland cement/sodium silicate 등이 있다(Means et al., 1995).

유기성공정은 높은 비용과 적용상의 문제점 때문에 무기성공정에 비해 제한적으로 사용되고 있으며 특정 방사성 폐기물이나 유기성 오염물질을 처리하는데 이용되고 있으며 열가소성(thermoplastic) 공정과 열경화성(thermosetting) 공정으로 분류된다. 열가소성(thermoplastic) 공정은 폐기물을 플라스틱성 재료(asphalt bitumen, paraffin, polyethylene 등)와 혼합시키는 방법으로 냉각시 고형화되어 폐기물 입자가 플라스틱으로 싸이게 된다. 특히 포졸란 및 시멘트 고형화로는 처리할 수 없는 용해성이 높은 독성 물질을 효과적으로 고형화할 수 있는 장점이 있다. 그러나 특별한 장비와 숙련된 기술이 필요하고 폐기물 건조와 플라스틱 용융에 에너지가 많이 소요되는 단점이 있다. 현재 널리 사용되고 있는 재료로는 Asphalt, Polyethylene, Polypropylene, Sulfur, Paraffin(Wax) 등이 있다(Means et al., 1995). 열경화성(thermosetting) 공정은 포름알데히드(formaldehyde)와 같은 열경화성 합성수지 이용하여 중합체(polymer)를 형성함으로써 오염물질을 고정화하는 방법이다. 이 공정은 유해폐기물을 독성을 제거하거나 용해도를 감소시키는 것이 아니라 고분자물질을 이용하여 폐기물을 물리적으로 둘러싸는 방법으로 다양한 종류의 폐기물에 적용 가능하다. 그러나 고분자 물질의 재료비용이 비싸고 에너지가 많이 소요되며 초기 시설투자과 숙련된 기술이 필요하다는 단점이 있다.

3. 실험

3.1 사용시료

오염 대상토로는 자체 흡착능이 없는 모래를 사용하였는데, 이는 점토 등의 흡착에 의한 오염물질의 고정을 배제하고 P 고화제에 의한 고형화 정도를 파악하기 위함이다. 실험에 사용된 모래는 주문진 표준사로 비중은 약 2.64 ± 2 이다.

오염물질로는 구리, 납, 툴루엔 그리고 침출수를 사용하였다. 구리와 납은 대표적 유해 중금속으로 지반에 유입되는 구리 및 납의 원인은 주로 도료, 유연가솔린, 폐기물매립지, 광산 광미장 등을 들 수 있

다. 유기오염물질에 대한 고형화 효과를 분석하기 위하여 BTEX 물질 중 국내 폐기물 매립장에서 가장 높은 농도를 나타내는 톨루엔을 대상으로 실험을 수행하였다. 또한 김포수도권 매립지의 침출수를 이용하여 실험을 실시하였다. 오염물질의 농도는 토양오염기준의 토양오염 대책기준에 상응하는 농도로 납 1000mg/kg, 구리 500mg/kg, 톨루엔 200mg/kg으로 오염시킨 후 48시간 이상 양생한 후 용출실험을 실시하였다.

본 연구에서 사용된 P고화제는 무기성 고형화를 응용하면서 유기성 고형화를 함께 적용시킨 고화제이다. 즉 무기성 고화제인 시멘트의 여러 장점을 그대로 이용하는 동시에 시멘트의 단점을 보완하기 위하여 특정 화학약품을 이용하여 유기성 고형화로 오염물질을 고형화 시키는 방법이다. 이를 위하여 고형 파라핀을 수용성으로 포화시켜 에멀전화하여 시멘트와 함께 사용함으로써 시멘트의 물리적 및 화학적 반응 외에 파라핀의 작용으로 시멘트의 반응을 촉진 및 지속화하며 피막을 형성하여 조직이 치밀해지고 중합체(Polymer)를 형성함으로써 오염물질의 용출을 억제하게 된다.

3.2 실험방법

pH는 수소이온농도를 표시하는 지표로 KS F 2103의 방법으로 시행하였다. 시료 5g과 증류수 25ml를 50ml 비이커에 취하고 혼합한 후 유리전극을 이용한 전위차 측정법을 이용하였다.

P 고화제로 고형화된 오염토양의 용출특성을 분석하고자 연속식 용출실험을 실시하였다. 연속식 용출 실험의 문제점으로 지적되고 있는 벽면누수를 최소화하기 위하여 원통 내부에 링(ring)을 부착하였으며 용출장치 하부에는 입경이 각기 다른 glass bid와 유리구슬을 섞어 10cm 두께로 설치하였다. 농도의 분석은 먼저 원심분리기를 사용하여 고액분리를 시킨 후 상등액만을 뽑아내어 AAS(Atomic Absorption Spectrometry)를 사용하여 분석을 실시하였다.

4. 실험결과

본 실험에서는 P고화제의 오염토양 고형화 효과를 분석하기 위하여 연속식 용출실험을 실시하였으며 실험결과를 표 1과 표 2에 제시하였다

표 1. 용출수의 pH

오염물질 \ 시료	무처리	고형화
납(Pb)	5.2	12.7
구리(Cu)	4.8	12.3
톨루엔(Toluene)	7.3	13.1
침출수(COD)	8.9	12.8

표 2. 연속식 용출실험 결과(mg/l)

오염물질 \ 시료	무처리	고형화
납(Pb)	354	3.59
구리(Cu)	326	2.58
톨루엔(Toluene)	검출안됨	검출안됨
침출수(COD)	367	169

시멘트의 수화반응에 의한 알카리 상태에서 중금속은 OH^- 와 결합하여 불용성 침전물을 형성하는데 그 결과 폐기물 내 중금속 이온들은 물질구조의 일부분으로서 안정화된 물체 내에 존재하게 되어 용해도가 낮아져 용출이 억제된다(Yong, 1992). pH 실험결과 표 1에 제시한 바와 같이 오염토양의 pH는 4.8~8.9의 범위를 보였으나 P 고화제로 고형화한 경우에는 12.3~13.1로 증가함을 알 수 있다. 이러한 알카리 조건은 중금속의 용출억제에 큰 효과가 있을 것으로 판단된다. 또한 시멘트의 수화반응에 의해 생성되는 주요 수화물들인 C-S-H($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), C-A-H($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Monosulfate($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Ettringite($(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$)에 의해 오염물질이 흡착 또는 치환되는데 C-S-H의 경우 주로 결정표면에서의 흡착에 의해 중금속의 고정화 이루어지며, Al 원자는 이온반경이 비슷한 Cr, Mn, Ti 등과 교환되며, SO_4^{2-} 는 CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} 등과 교환하는 성질이 있어 중금속 고정에 효과적이다(Yousuf et al., 1995).

용출수의 오염물질 농도를 살펴보면 표 2와 같다. 납의 경우 오염시료의 용출농도가 354mg/l 였으나 P고화제로 고형화한 경우에는 3.59mg/l로 감소하였으며, 구리의 경우도 오염시료 326mg/l, 고형화 시료 2.58mg/l로 용출수의 농도가 감소됨을 확인할 수 있었다. 톨루엔의 경우에는 두 시료 모두에서 용출되지 않았으며, 침출수로 오염시킨 경우에는 COD의 용출농도가 오염시료 367mg/l, 고형화 시료 169mg/l로 COD 농도가 감소됨을 알 수 있다. 이러한 용출농도의 감소는 시멘트 첨가에 따른 시료의 pH 증가로 인한 침전, 시멘트 반응생성물에 의한 오염물질의 흡착, 고화제의 포집작용 등에 의한 것으로 판단된다.

5. 결론

P고화제를 이용한 오염토양 고형화에 대한 용출실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) P고화제를 이용한 오염토양 고형화는 오염토양의 pH를 증가시켜 중금속의 용출억제에 큰 효과가 있을 것으로 판단된다.
- 2) 시멘트의 수화반응에 의해 생성되는 주요 수화물들인 C-S-H($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), C-A-H($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Monosulfate($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Ettringite($(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$)들은 오염물질의 흡착 또는 치환에 효과적인 것으로 판단된다.
- 3) P고화제의 피막작용(encapsulation)은 오염토양의 조직을 치밀하게 하고 중합체(Polymer)를 형성함으로써 오염물질의 용출을 억제하는 것으로 판단된다.
- 4) 이상의 실험결과 P고화제를 이용한 고형화 기술은 오염토양의 용출억제에 효과적인 방법으로 판단된다.

참고문헌

1. 정하익(1998), "지반환경공학", 도서출판 유림.
2. Means, Jeffrey L. et al.(1995), "The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials", Lewis Publishers.
3. M. Yousuf, A. Mollah et al.(1995), "The Interfacial Chemistry of Solidification/Stabilization of Metals in Cement and Pozzolanic Material Systems", Journal of Waste Management, Vol. 15, No. 2, pp 137~148.
4. U.S EPA(1994), "Solidification/Stabilization Vol. 4", EPA 542-B-94-001.
5. Yong R. N. et al.(1992), "Principles of Contaminant Transport in Soils", Elsevier.