

# 高爐 슬래그 浸出水的 特性과 環境에 미치는 影響

## Characteristics of Leachate from Blast Furnace Slag and Its Impacts on Environment

崔	義	昭*
Choi,	Eui	So
權	洙	烈**
Kwon,	Soo	Youl
李	應	祚***
Lee,	E.	C.
朴	元	穆****
Park,	W.	M.

### Abstract

Impacts on ground water quality, growth of crops, and degree of corrosion due to the leachate produced from the contact of rain water with blast furnace slag as an aggregate used for roadway pavement were evaluated.

Results from slag and soil leaching tests indicated pH,  $SO_4$ ,  $Ca^{++}$  and  $Mg^{++}$  concentrations of ground water could be increased due to the use of slag, and pot test suggested slag would not adversely affect growth of *Raphanus Satius L niger*. Accelerated corrosion test revealed that slag leachate had a tendency to increase corrosion on cast iron at the beginning, however the degree of corrosion became similar to that experienced in soil after about 50 days at 50 degrees in centigrade.

### 要 約

道路鋪裝用 骨材로 슬래그를 사용할 때에 雨水와의 접촉에 의하여 생성되는 浸出수에 의한 地下水와 농작물에 대한 영향과 鋼材의 腐蝕여부를 검토하였다.

슬래그만의 浸出實驗結果와 浸出수의 土壤透過에 의한 정상변화를 볼 때에 슬래그는 地下水의 pH와  $SO_4$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  등의 농도를 높여줄 가능성이 있는 것으로 나타났으며 pot 實驗을 통하여 볼때에 알타리무우의 生育에는 나쁜 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 腐蝕促進實驗結果에 따르면 浸出수와 鋼材의 접촉 초기에는 腐蝕速度가 매우 빠르나 50°C에서 약 50 일후에는 부식정도가 一般土壤의 경우와 유사하게 되었다.

\* 正會員 · 고려대학교 공과대학 교수, 토목공학과

\*\* 正會員 · 고려대학교 생산기술연구소 연구원

\*\*\* 고려대학교 공과대학 교수, 금속공학과

\*\*\*\* 고려대학교 농과대학 교수, 식물보호학과

## 1. 結 論

高爐 슬래그를 道路鋪裝用 骨材로 사용할 때에 있어서 降雨에 의한 슬래그 浸出水가 地下水에 미치는 영향, 슬래그 또는 슬래그 下層의 土壤에 埋設되는 鋼材의 腐蝕에 미치는 영향과 농작물의 生長에 대한 영향 등을 調査하였다.

高爐 슬래그에는  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ , Fe 및 硫黃分등이 많아 높은 pH를 나타내며 특히 硫黃分이 그대로 자연계에 流出되던 급격한 酸素缺乏 현상의 문제가 있기 때문에 骨材로 사용하기 이전에 어느 정도 養生을 시키는 것으로 알려져 있다<sup>(1)</sup>.

## 2. 實驗裝置 및 方法

슬래그를 道路基層으로 사용할 때에 降雨와의 접촉에 의해 浸出水가 생성되며 생성된 浸出水는 土壤을 透過하여 이동된다. 따라서 浸出水의 성질의 파악하기 위하여 養生期間(0, 1, 2, 3 및 6 개월)別로 채취한 슬래그와 浸出水가 透過될 土壤에 대하여 浸出實驗을 수행하였다. 분쇄시킨 일정량의 시료와 溶媒(여기서는 降雨이기 때문에 증류수를 사용함)와의 혼합접촉후의 浸出水의 농도를 分析하였는데 美國의 EP(Extraction Procedure) test<sup>(2)</sup>의 경우에는 시료의 16 배의 증류수와 24 시간 혼합접촉시켰으며 國內 浸出法<sup>(3)</sup>의 경우에는 시료의 10 배의 증류수와 6 시간 혼합접촉시켰다. 이러한 batch test에 의한 浸出水의 性狀과 실제의 현장조건에서의 浸出水의 性狀을 비교하기 위한 連續實驗裝置로 슬래그 column과 土壤 column을 제작 사용하였다. 슬래그 column은 직경 18cm의 아크릴 원통에 道路基層과 같이 직경 20mm 이상의 슬래그를 20cm 높이로 쌓고 그 위에 직경 9.51~20mm의 슬래그를 10cm 높이로, 직경 5.65~9.52mm의 슬래그를 다시 10cm의 높이로 쌓고 그 위에 1일 1회씩 증류수를 주입하였다. 증류수 주입량은 SCS(US soil conservation service)方法<sup>(4)</sup>과 우리나라 年最大降雨量인 2,270mm/yr에 해당되는 158ml/d로 하였다<sup>(5)</sup>. 土壤 column은 8번체(2.38m/m)를 통과한 土壤으로 채운후 슬래그 浸出水를 158ml/d와 250ml/d로 注入시킨

후 표면으로부터 60cm 및 120cm에서의 浸出水의 水質을 分析하였다. 사용된 土壤은 S.M(silty sand)였으며 透水係數는  $1.6 \times 10^{-4}$ cm/sec, CEC(Cation Exchange Capacity)는 13me/100gr이었다.

슬래그를 사용한 道路基層 주위에 埋設되는 鋼材의 腐蝕程度를 단시간내에 측정하기 위하여  $50 \pm 0.5^{\circ}C$ 에서 腐蝕促進實驗<sup>(6)</sup>을 수행하였다. 직경이 14.5cm, 높이가 22cm인 2개의 아크릴 원통에 각각 슬래그 浸出水와 土壤 浸出水를 채운 후  $0.74 \times 0.39 \times 4$ cm의 鑄鐵管 시편을 12개씩 넣고 일정한 속도로 교반시켜주며 1~2주간격으로 시편내의 부식량을 측정하였다.

슬래그 浸出水의 농작물의 生育에 대한 영향을  $\frac{a}{5000}$  크기의 와그너 pot를 이용하여 알아 보았는데 a당 50, 100, 1000kg씩 분쇄된 슬래그를 施用하여 無肥區(標準區) 및 石灰區(10a당 石灰 100kg)와의 作況을 비교하여 보았다.

실험기간이 冬節期인 관계로 알타리무무를 溫室에서 재배하였다.

모든 水質分析은  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^{-}$ 인 경우에는 IC(Ion Chromatography),  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Cd^{2+}$  및 As인 경우에는 ICP(Inductively Coupled Plasma), Pb인 경우에는 AA(Atomic Absorption spectroscopy)를 그리고  $F^{-}$ 의 경우에는 specific ion meter를 이용하였다.

## 3. 結果 및 結果分析

### 3.1 슬래그 浸出水의 性狀

슬래그 浸出水의 毒性여부를 결정짓는 EP test<sup>(2)</sup> 浸出결과가 표 1에 주어져 있는데 슬래그의 주성분인  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , Si 등이 높게 나타난 반면에  $SO_4^{2-}$ 는 그리 높지 않았으며 pH는 상당히 높았다. 한편 슬래그의 養生期間에 따라 침출 정도에는 특별한 상관관계를 보여주지 않고 있다.

EP test에 있어서 許容濃度인 표 2와 비교할 때 슬래그는 有害物質이 아닌 것으로 나타나고 있다. 즉, 표 2는 3개월 養生된 슬래그를 EP test와 國內방법<sup>(3)</sup>에 의하여 浸出し킨 량과 許容濃度를 비교하고 있는데 重金屬의 허용농도는 EP test가 國內방법에 비해 5~10배에 반하

표 1. EP test 에 의한 슬래그의 浸出實驗結果(mg/l)

항 목	양 생 기 간(개월)				
	0	1	2	3	6
pH	11.0	11.4	11.5	11.4	10.6
Cl <sup>-</sup>	14	137	25	64	107
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	41	99	43	152	132
Ca <sup>#</sup>	409	2,722	756	2,034	2,561
Mg <sup>#</sup>	14	335	46	118	358
Si <sup>++</sup>	40	173	31	65	157
As <sup>+</sup>	0.440	0.766	0.172	0.594	0.76
Cd <sup>++</sup>	0.024	0.045	0.021	0.036	0.039
Pb <sup>++</sup>	—	1.946	0.189	0.703	0.351
Zn <sup>++</sup>	0.014	0.252	0.328	0.098	1.089
Cu <sup>++</sup>	—	0.146	0.025	0.025	0.209
Ni <sup>++</sup>	0.192	0.178	—	0.082	0.205

\* pH는 단위없음.

여 浸出量은 58 배 이상이나 되어 두 방법에 따르는 毒性여부 또는 埋立여부의 판단에 차이가 발생될 수 있음을 알 수 있다. 즉 EP test가 重金屬에 대해서는 더 엄격한데 비하여 pH의 경우에는 2.5~12.5로서 국내매립 허용 pH인 5~9보다 높아 국내법이 더 엄격하게 되어 이에 대한 조정이 필요할지도 모른다.

국내방법에 의한 重金屬 浸出量이 적은 이유는 혼합점촉시간이 EP test를 비롯한 일반적인 방법<sup>(9)</sup>들의 1/4~1/6 밖에 안되기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 그림 1에서와 같이 시료무게 당 증류수의 양을 변화시켜 가면서 10분간 혼합점촉한 후의 SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 浸出濃도가 대체로 실제적인 현장조건과 유사하게 連續的으로 浸出し켰을

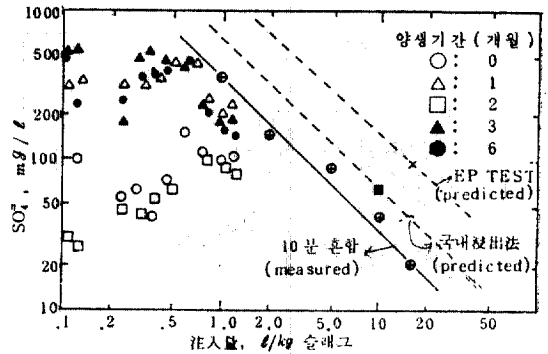


그림 1. 슬래그 浸出水の SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 농도변화

때의 농도보다 連續運轉 범위내에서는 높으므로 혼합점촉시간을 길게 하여야 할 필요는 없을 것 같으나 혼합점촉시간과 許容濃度를 함께 조정하여 결정하여야 되리라 생각된다.

또한 그림 1에서 降雨量이 증대될수록 浸出水내의 SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 농도가 감소되고 있는데 浸出程度가 표 1의 batch test의 경우와 같이 슬래그 養生期間과는 특별한 상관관계가 없는 것 같았다. 1, 3 및 6개월 양생된 슬래그 浸出水の SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 농도가 0 및 2개월 양생시킨 경우보다는 높은 것으로 나타나고 있다.

그림 2는 降雨量에 따르는 pH의 변화를 보여주고 있는데 본 實驗에 사용된 降雨量(年平均降雨量에 대해 0.51年分)에 대해서는 거의 pH의 변화가 없는 것으로 나타나고 있다. 만약 pH를 9.0까지 저하시키기 위해서 김등<sup>(10)</sup>에 의한 계산방법에 의하면 약 210년이 소요될 것으로 추정된다.

표 2. 3개월 養生된 슬래그에 있어서 浸出方法에 따르는 浸出量과 許容濃度

항 목	구 분	浸 出 量(mg/kg)			許 容 濃 度(mg/l)		
		EP test	국 내	EP test/국내	EP test <sup>(7)</sup>	국 내 <sup>(8)</sup>	EP/국내
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>		2,429	650	3.7			
Ca <sup>#</sup>		32,540	640	51			
Mg <sup>#</sup>		1,880	28	67			
As <sup>+3</sup>		9.5	0.12	79	5.0	0.5	10
Cd <sup>++</sup>		0.58	0.01이하	58이상	1.0	0.1	10
Pb <sup>++</sup>		11.3	0.1이하	113이상	5.0	1.0	5
pH*					2.5~12.5	5~9	

\* pH는 단위없음.

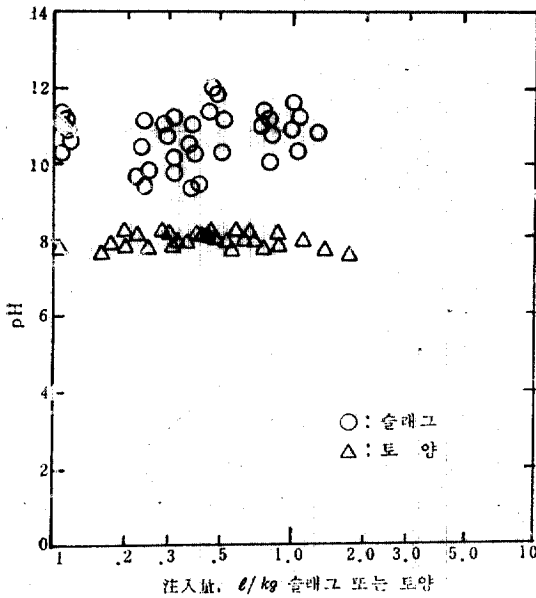


그림 2. 슬래그 및 토양 浸出水の pH 변화

3.2 슬래그 浸出水の 土壤透過에 의한 性狀변화와 地下水에 대한 영향

증류수를 이용한 土壤의 浸出實驗을 수행한 결과는 표 3 과 같은데 슬래그와 마찬가지로 EP test의 경우가 대체로 높은 농도를 나타내고 있다. 표 3에서 증류수에 의한 pH가 6.7인데 반해 pH가 10.8인 슬래그 浸出水を 투과시킨 土壤 column에 있어서의 pH는 그림 2에서와 같이 약 8内外로 저하되고 있다.

표 3. 土壤의 浸出實驗結果(mg/l)

침출법	pH	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Ca <sup>#</sup>	Mg <sup>#</sup>
EP test	6.7	1.22	3.6	120	71	19
국내침출법	6.7	0.161	7.9	68	55	13

\* pH는 단위없음.

그림 3은 土壤 column으로부터의 SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 浸出濃度를 나타내고 있는데 초기 2000mg/l부터 점차 감소하고 있으며 EP test와 10분 접촉후의 분석치를 유량對比例로 조정한 실선의 농도를 상회하는 경향을 보여주고 있다. 이 사실은 토양자체로부터 SO<sub>4</sub><sup>=</sup>가 溶解되어 浸出된다는 사실을 말해주고 있는데 이를 확인하기 위해 注入液인 슬래그 浸出水の pH를 7.0으로 조정하

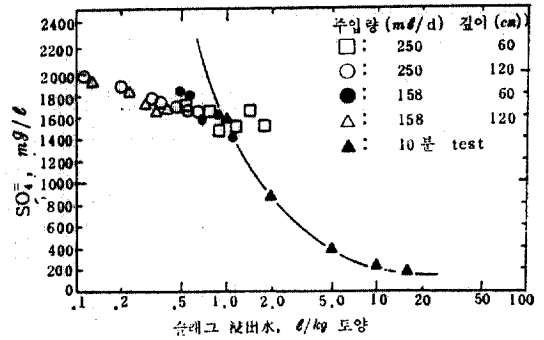


그림 3. 토양 浸出水の SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 농도변화

표 4. pH가 土壤 column에 미치는 영향(158ml/d 주입, 주입후 24시간 경과시)

注 入 物 質	투과액의 농도(mg/l)				
	pH	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Ca <sup>#</sup>	Mg <sup>#</sup>
증류수 <sup>1)</sup>	11.0	320	670	494	60
증류수 <sup>2)</sup>	11.0	294	649	440	43
슬래그 침출수	7.0	367	414	380	18

- 1) 60cm 깊이의 토양 column에 주입한 경우
- 2) 120cm 깊이의 토양 column에 주입한 경우

고 또한 증류수의 pH를 11.0으로 조정하여 土壤 column을 透過시킨후 농도변화를 분석하였는데 그 결과가 표 4에 나타나 있다. 注入液(슬래그 浸出水)의 농도(Cl<sup>-</sup> 300, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 321, Ca<sup>#</sup> 400, Mg<sup>#</sup> 20mg/l)와 표 4의 투과후의 농도를 비교하여 볼때에 Ca<sup>#</sup>은 비교적 pH에 의하여 영향을 받지 않으나 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 및 Mg<sup>#</sup>는 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이 사실은 슬래그 浸出水の pH가 슬래그내의 SO<sub>4</sub><sup>=</sup>보다 地下水水質에 더 큰 영향을 줄 수 있는 요소라고 말할 수 있을 것 같다.

또한 EPA는 pH가 6.5 이상의 토양에서 CEC의 10%에 해당되는 중금속의 土地注入을 허용하고 있다. Kenney<sup>(11)</sup>에 의한 슬래그 許容注入量을 계산해 보면 약 5.2ton/m<sup>2</sup>이 된다.

$$\frac{\text{dry ton slag}}{\text{acre}} =$$

$$A = \frac{32000 \times \text{CEC}}{(\text{Zn}^{2+} \mu\text{g/g}) + 2(\text{Cu}^{2+} \mu\text{g/g}) + 4(\text{Ni}^{2+} \mu\text{g/g})}$$

여기서 A는 슬래그주입양( $\frac{\text{dry ton slag}}{\text{acre}}$ )이며 표 1로부터 Zn<sup>2+</sup>는 4.032, Cu<sup>2+</sup>는 2.336, Ni<sup>2+</sup>는

2. 848 $\mu\text{g/g}$  이므로

$$A = \frac{32000 \times 13}{4.032 + 2 \times 2.336 + 4 \times 2.848} = 20,000$$

$$\frac{\text{tons}}{\text{acre}} \approx 5 \frac{\text{tons}}{\text{m}^2}$$

로 계산된다. 여기서 32000은 허용가능한 ZE (Zinc Equivalent)의 부하가 CEC의 10%까지 가능하다 하였을 때의 계수이다. 計算된 슬래그 許容注入量은 實際의 道路鋪裝用 骨材 使用量의 약 10 배에 해당되는 양이다. 실제적으로 우리나라의 土壤의 pH는 5.0 정도(표 5 참조)에 불과하나 土壤 column 浸出水的 농도를 보면 土壤에 중금속이 吸着되어 감소되고 있어<sup>(3)</sup> 地下水에 있어서  $\text{SO}_4^{2-}$  보다는 중금속이 그리 큰 문제를 유발할 것 같지는 않다.

### 3.3 鋼材에 대한 영향

일반적으로 鐵의 腐蝕은 鐵의 양극반응에 의해 일어나는데 氣孔度가 크고 溶解된 鹽類나 습기가 많거나 電氣傳導度가 큰 흙에 埋設된 鋼材의 腐蝕速度는 증가되며 때로는 局部電池에 의한 孔蝕효과로 속도가 증가되기도 한다<sup>(12,13)</sup>.

그림 4는 腐蝕促進實驗의 운전결과를 보여주고 있는데 초기 5주까지는 슬래그 浸出水 중에서의 腐蝕速度가 土壤 浸出水에서 보다 높았는데 점점 前者의 속도가 둔화되어 7주후에는 비슷한 결과를 나타냈다. 초기의 腐蝕速度 증가는 電氣傳導度가 크기 때문으로 보이며 7주후에 腐蝕된 鑄鐵의 부식생성물은 슬래그 浸出水내에서 더 치밀한 산화피막이 덮여 내부로의 腐蝕速度가 둔화된 것으로 보여진다. 결과적으로 슬래그 浸出水에 의한 鋼材腐蝕은 어느 일정기간 이후에는 土壤 浸出水에 의한 경우와 비슷하게 되는 것으로 보아 슬래그 浸出水的 鋼材에 대한 영향은 크지 않다고 볼 수 있다.

또한 EPA<sup>(2)</sup>에 의하면 55°C에서 年間 鐵을 6.35mm 이상 腐蝕시키는 경우를 有害物質로 규정하고 있는데 鑄鐵의 밀도가 7.55g/cm<sup>3</sup> 이므로 그림 4를 이용한 年間最大腐蝕量이 0.58mm로 계산되어 슬래그는 有害物質이 아니라는 이미 언급한 EP test의 결과와 일치됨을 알 수 있다.

### 3.4 농작물에 대한 영향

슬래그를 施用한 土壤의 pH와 알타리무우의 生育에 관한 자료가 표 5에 나타나 있는데 土

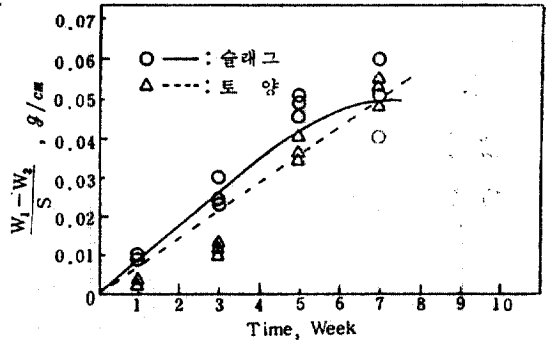


그림 4. 슬래그 및 土壤 浸出水 중에서 鑄鐵의 腐蝕速度 곡선 ( $W_1$ : 시편 원무게,  $W_2$ : 시편부식후 무게,  $S$ : 시편 단면적)

표 5. 슬래그 施用에 따르는 pH와 알타리무우의 生育現況

슬래그 종류	10a당 슬래그 施用量 (kg)	토양의 pH	알 타 리 무 우			
			발아율 (%)	뿌리무게 (g)	잎길이 (cm)	잎 폭 (cm)
0개월 양생 슬래그	50	5.0	70	4.3	14.1	4.1
	100	5.1	74	5.0	13.4	4.0
	1,000	5.3	81	4.4	14.1	3.7
2개월 양생 슬래그	50	5.1	89	2.9	12.1	3.6
	100	5.2	78	4.4	13.6	3.8
	1,000	5.4	81	5.0	12.9	3.7
6개월 양생 슬래그	50	5.2	74	5.5	13.3	3.7
	100	5.3	85	3.6	13.7	4.0
	1,000	5.4	78	5.0	14.2	4.0
石灰區	100	5.9	74	4.2	14.1	4.2
標準區(無肥區)		5.0	74	4.3	12.9	3.6

壤의 pH는 石灰區보다는 낮았지만 養生期間이 긴 슬래그일수록 또한 施用量이 클수록 pH가 높았다. 알타리 무우의 發芽率은 石灰區나 標準區가 74%인데 비해 슬래그 處理區는 施用量이 클수록 증가하여 70~89% 정도였고 뿌리무게도 증가되는 경향이였다. 그의 잎길이, 잎폭도 石灰區보다는 못하지만 標準區보다는 양호하였다. 또한 알타리무우의 중금속 축적상태도 석회사용량의 10 배의 슬래그를 사용한 경우를 제외하고는 문제가 되지 않았으며 잎색깔과 모양에서도

어떠한 이상도 발견할 수 없었다<sup>(14)</sup>. 즉 슬래그를 경작지에 사용하더라도 큰 장애증상을 발견할 수 없었고 경우에 따라서는 促進효과도 볼 수 있었으므로 농작물에 큰 피해가 없으리라고 생각된다.

#### 4. 結 論

(1) 슬래그의 浸出實驗結果 pH와  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  등의 농도는 높은 반면  $SO_4^{2-}$ 의 농도는 그리 높지 않은 것이 특성이었다. 슬래그의 養生期間과 浸出水的 性狀에는 특별한 상관관계는 발견하지 못하였다. 또한 續連浸出法인 column test와 EP test 및 국내浸出法 사이에는 상관관계가 없었으나 EP test에 의해서 슬래그는 有害物質이 아닌 것으로 판단된다.

(2) 土壤을 透過한 슬래그 浸出水的 pH는 쉽게 저하되나  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  등의 농도는 오히려 注入濃度보다 높아지는 것으로 나타났는데 이는 슬래그 浸出水的 높은 pH에 의해 土壤내의  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  등이 溶解되어 浸出되는 것으로 생각된다. 따라서 高爐슬래그의 地下水에 대한 가장 큰 영향은 pH에 의한 것으로 사려되며 重金屬은 土壤에 吸着되어 그리 문제가 없을 것으로 보인다.

(3) 슬래그 浸出水和 土壤 浸出수에 의한 腐蝕促進實驗結果 鋼材의 腐蝕速度는 시간이 경과함에 따라 둔화되어 50°C에서 7주후에 土壤 浸出수에 있어서의 腐蝕速度와 같아졌다.

(4) 슬래그는 土壤의 pH를 증대시켜 주며 作物의 發芽率, 뿌리무게, 잎길이 및 잎폭등을 증가시켜 주어 나쁜 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. 코로 슬래그 기층 및 보조 기능 설계 시공 지침, 대한토목학회, (1982).
2. EPA, *Regulations on the Identification and Listing of Hazardous Waste* 1980.
3. 환경 오염 공정 시험법, 환경청 1983.
4. *SCS National Eng. Handbook*, Section 4, Hydrology; Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture 1972.
5. 권수열, "산업 폐기물의 침출 특성," 고려대학교 토목공학과 석사학위논문 1986.
6. 三吉康彦 등, "高爐슬래그와 鋼材腐蝕과의 關係에 대해서", 제철연구, 제301호, p.29~36 1980.
7. 최의소, "폐기물 처리와 자원화", 청문각 1985.
8. 산업 폐기물의 보관, 운반 및 처리의 방법과 기준 환경보존법 시행규칙, 보사부령 제733호 1983.
9. Perket, C.L. and Webster, W.C., "Literature Review of Batch Laboratory Leaching and Extraction Procedures," *Hazardous and Industrial Solid Waste Testing*, First Conference, ASTM STP 760, R.A., Conway, ASTM 1981.
10. 김동민 외, "슬래그 여재에 의한 Cr 이온의 제거 효율, 흡착량 및 pH 상승 효과에 관한 연구", 대한환경공학회지 제 1 호 1981.
11. Kenney, D.R., et al, *Guidelines for the Application of Wastewater Sludges to Agricultural Land in Wisconsin*, Tech Bull, No. 88, Dept of Natural Resources 1975.
12. Leckie, M. and Uhlig, H., *Journal of Electrochemical Soc.*, 113, 1262 1966.
13. Uhlig, H., Tradis, D. and Stern, M., *Journal of Electrochemical Soc.*, 102, 59 1955.
14. 대한토목학회, "코로 슬래그 활용에 따른 환경오염 여부에 관한 연구", 동서개발주식회사 1985.

(接受 : 1987. 7. 29)