

제철소 Slag의 중금속 용출특성에 관한 연구

유재형 · 이한철 · 이영신 · 이동훈 · 박태신* · 이병인**

서울시립대학교 환경공학과

*럭키엔지니어링주식회사

**국립밀양전문대학 환경보호과

(1992년 6월 16일 접수)

A Study on the Leachability of Heavy Metals from Steel Mill Slags

Jae Hyung Yu, Han Chul Lee, Young Sin Lee, Donghoon Lee,
Taesin Park* and Pyong In Yi**

Department of Environmental Engineering, Seoul City University, Seoul,

**Lucky Engineering Inc,*

***Department of Env. Protection, Miryang National Junior College, Miryang, Korea*

(Manuscript received 16 June 1992)

Abstract

In this study, we have investigated leaching characteristics of heavy metals and alkalinity centering around steel mill slags by several extraction methods, for the purpose of risk assessment that exert influence on environment and offer of the foundation data of reuse by slags.

Korean standard method, U.S.EPA Extraction Procedure, alkalinity extraction test and 9 step sequential fractionation experiment by Miller et al. were carried out for investigating leachability of steel mill slags.

As a result of this experiment, heavy metals were little detected and it was considered that alkalinity does not exert a bad effect around environment in slags with large particle size.

By the result of 9 step fractionation experiment, heavy metal contents in slags were not plentiful, in addition, even comparatively plentiful contained heavy metals, for the most part, were likely to be detained or bonded in silica matrix. Therefore, in case of slags with large particle size, it seems that leachability of heavy metals were next to impossible that is existed as a safety condition.

KEY WORDS: leaching characteristics, extraction method, slag, leachability

1. 서 론

60년대 이후 경제발전이 진행되어 오는 과정에서 우리나라의 제철 및 제강산업은 눈부신 발전을 거듭해 왔다. 90년도 현재 철강업소는 단일업종으로는 가장 많은 산업폐기물을 배출하고 있어 약 40%를 점유하고

있다. 제철소에서 배출하는 폐기물로는 폐유, dust, sludge, slag, scrap(고철), scale 등이 있으며 이중 slag는 90년도 말 현재 고로공장에서 566.6만톤, 전로공장에서 247.9만톤이 배출되었으며, 재활용율은 고로slag 100%, 전로slag 46%로 일본의 각각 100%, 79% 보다는 약간 적으나, 매우 높으며 앞으로는 재활용율이 더 높아질

추세이다(표재호,1991).

그러나 이제까지 발생한 slag의 많은 양이 매립되어 왔고, 또 재활용 되었다라든가 토목용,도로용등 주로 지반개량의 목적으로 사용되었거나 사용하고 있는 양이 많은 실정이다. 또 최근의 '쓰레기 처리시설구조 지침 및 해설(환경처,1991)에서는 slag를 폐기물 매립처분시 복토재로서 이용하는 방안을 권장하고 있다.따라서 이와같이 발생하는 slag의 많은 부분이 토양이나 도시폐기물매립장으로 투입될 가능성이 있으나,이러한 slag의 자연상태하에서의 위해성 평가(risk assessment)는 물론 용출특성도 충분히 연구되어 있지 않아 그에 관한 고찰이 필요한 시점에 있다.

더욱 개정된 폐기물관리법에서는 slag뿐 아니라 많은 종류의 산업폐기물을 일반폐기물로 분류하고 있어 산업폐기물의 규제완화로 인해 재활용 방안에 대한 연구개발 의지를 약화시킬 수 있는 시점에 있어, 산업폐기물에 관한 환경 위해성 평가(environmental risk assessment)는 물론 용출실험을 통해 산업폐기물이 갖는 장단점등 그 특성에 관한 것을 명확히 해야 할 필요가 있다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 여러 종류의 산업폐기물 중 용광로로부터 배출되는 고로 slag를 중심으로 각종 용출방법에 대한 중금속 및 slag의 중요성분중의 하나인 알칼리도의 용출특성을 조사하여, 환경에 줄수 있는 위해성 평가 및 slag의 재활용에 필요한 기초자료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

2.재료 및 방법

2-1. 고로 slag의 성분 및 특성

고로 slag는 용광로로부터 배출되어 냉각방식에 따라 수재(水材) slag와 괴재(塊材) slag로 구분 되어진다. (수재Slag은 물로 급격히 냉각시킨 것으로 급냉 slag라 하며 괴재slag는 dry pit에서 서서히 냉각시킨것으로 서냉 slag라 한다.) 고로 slag의 주요 성분은 Table 1에서 보는 것과 같이 석회석의 주성분인 CaO와 철광석 및 코크스 중의 회분에 포함되어 있는 SiO₂가 약 36%, Al₂O₃가 약 15% 등으로 포틀랜드 시멘트와 화학적 성분이 유사하다.(포항제철종합주식회사,1987)

Table 1. Comparison of chemical composition between steel mill slag and others

(Unit : %)

component material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	others
Slag ⁽¹⁾	36.4	14.8	38.8	6.23	0.62	0.67*	0.78
Portland Cement	22.1	5.4	64.6	1.4	-	3.1	0.78
Concrete	62.4	8.9	16.5	1.2	-	-	1.1

(1) 1979 KAIST * as Fe₂O₃

시료는 P종합제철 K공장의 제 1고로공정 slag 약 적장의 괴재 slag를 채취하여 파쇄한 후 입경을 2.38-5.66mm(시료-1), 0.50-2.38mm(시료-2), 0.30-0.50mm(시료-3), 0.30mm이하(시료-4)의 4종류로 분류하여 각 용출실험에 이용하였다.

2.2 실험방법

각 용출실험 방법은 다음과 같다.

1) 폐기물 공정시험법에 의한 용출 실험(환경처,1991)

① 폐기물 공정시험법에 의하여 시료를 입경별로 각각 20g씩 취하여 500mL 삼각플라스크에 넣고 용출액 (증류수에 HCl을 가하여 pH를 6.0으로 맞춘 용액) 200mL를 넣어 항온진탕기 (Culture bath-shaker:MITAMURA RIKEN KOGYO) 200rpm, 25℃서 6시간 동안 진탕한다.

② 진탕 후, 용출액의 pH를 측정하고 0.45μm membrane filter로 상정액(上澄液)을 여과한다.

③ 여과액을 질산으로 전처리하여 최종 부피를 100mL로 맞춘 후 원자흡광 광도기(HITACHI MODEL 170-10)으로 중금속의 양을 측정한다.

2) U.S. EPA.EP법에 의한 용출실험 (U.S.EPA Extraction Procedure ; US E.P.A.,1987)

① 시료를 입경별로 각각 10g씩 취하여 500mL 삼각 플라스크에 넣고 용출액(증류수에 0.5N Acetic Acid를 가하여 pH를 5.0으로 맞춘 용액)을 각각 200mL씩 넣어 항온진탕기 200rpm, 25℃서 24시간 동안 진탕한다.

② 진탕시키는 동안 10-20분 간격으로 pH를 측

- 정하고 0.5N 초산을 사용하여 pH가 5.0±0.2의 범위에 있도록 조정한다.
- ③ 24시간 진탕 후 0.45µm Membrane Filter로 상정액을 여과한다.
 - ④ 여과 후 질산으로 전처리하여 최종 부피를 100 mL로 맞춘 후 원자 흡광 광도기로 중금속의 농도를 측정한다.
- 3) 알칼리도(Alkalinity) 용출실험
- ① 시료-1(입경 2.38-5.66mm)과 시료-4(입경 0.30 mm 이하)의 두가지 시료를 각각 10g씩 취하여 1000mL 비이커에 넣고 증류수 200mL를 가한다.
 - ② Magnetic stirrer를 사용하여 120rpm으로 저어주면서 10분 간격으로 pH를 측정한 후 0.04 M 초산을 첨가하여 pH가 4.5가 되도록 조절한다.
- 4) Miller등에 의한 9단계 연속분류 용출실험(Miller, et al,1986)
- ① 시료-1(입경 2.38-5.66) 10g을 500mL 삼각 플라스크에 취한후 아래에 나타낸 용출액과 용출조건을 순서대로 바꾸어 가며 연속적으로 추출조작을 한다.
- 각 단계에 있어서 진탕속도는 30rpm 정도, 용출온도는 25°C, 용매는 200 mL로 하였다. 단, 제9단계에서는 테프론 비이커를 사용하였다.
- ② 각 단계에 있어서 용출조작이 끝난 후에는 0.45µm membrane filter로 고액분리한 후 고형잔류물은 전량을 다음 용출단계에 이용을 하고 분리액은 원자 흡광 광도기로 중금속 농도를 측정한다. 각 단계별 용출액과 용출 시간은 다음과 같다. (단, 9단계에서는 테프론 비이커를 사용하였다.)
- 가) soluble : Distilled Water , 16hr
 - 나) exchangeable : 0.5M Ca(NO₃)₂, 16hr
 - 다) specially adsorbed Cu-displaceable : 0.05M Cu(NO₃)₂ + 0.1M Ca(NO₃)₂ , 16hr
 - 라) acid soluble : 0.44M CH₃COOH + 0.1M Ca(NO₃)₂, 8hr
 - 마) Mn oxide-occluded : 0.01M NH₂OH.HCl + 0.1M

- HNO₃, 0.5hr
- 바) organically bound : 0.1M K₄P₂O₇, 24hr
- 사) amorphous Fe oxide occluded : 0.175M (NH₄)₂C₂O₄ 0.1M H₂C₂O₄ (oxalate reagent), in darkness , 4hr
- 아) crystalline Fe oxide occluded : oxalate reagent , 85°C under Ultraviolet irradiation , 3hr
- 자) residual : 20mL Aqua regia + 200mL HF(Hydrofluoric acid), 110°C, 2hr digestion

3.결과 및 고찰

3.1 공정시험법과 EPA법에 의한 중금속 용출

slag 시료 입경별 우리나라의 폐기물 공정 시험법과 미국 EPA의 EP법에 의한 용출시험결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 공정 시험법에 의한 용출시험에서는 모든 시료에 대해 분석한 모든 중금속이 검출 한도 이하였으나 동일한 시료의 EPA법에 의한 용출실험에서는 중금속의 종류에 따라 용출 농도의 차이가 큰 것을 알수있다. 양 시험법에 있어 최종 pH값도 함께 나타나고 있는데 양 방법에 의한 결과의 차이는 pH가 중요한 원인의 하나라고 사료된다. 즉 공정시험법에 의한 용출액의 최종 pH는 10.5-11.5 정도를 나타내고 있어 대부분의 중금속이 불용성 상태로 존재하고 있고 EPA법에 의한 용출액은 시험법에 따라 최종 pH를 5 정도로 유지해야 하기 때문에 그에 따라 중금속의 일부가 용존상태로 존재하고 있기 때문이라고 생각된다. 중금속별로 보았을 때 Cd는 검출한도 이하였으나 Fe, Mn은 약 4-15mg/L (400-1500 µg/kg. slag), Pb, Zn은 0.01-0.2mg/L (1-20 µg/kg.slage), Cr은 0.02mg/L (2 µg/kg.slage)이하로 검출되었다. 입경별로 볼때 24시간의 용출시간 동안 용출된 양의 차이는 대체적으로 거의 비슷하나 일부가 차이를 보여 입경이 작은것이 용출량이 많은 것으로 나타나 있으나, 이는 입경에 따라 중금속 함유량의 차이가 있다기 보다도 시료의 불균일성과 입경에 따른 중금속 용출속도의 차이에 의한 것이고 그 중에서도 용출속도의 차이가 주원인이라고 사료된다.

Table. 2. Results of extraction experiments
by Korean standard method and EPA extraction procedure

Sample No. (mm)	Method*	Final pH	Heavy Metal (mg/L)					
			Fe	Pb	Mn	Cr	Cd	Zn
Sample-1 (2.38-5.66)	K.S	10.57	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	EPA	5.11	14.9	0.2	4.25	N.D	N.D	0.18
Sample-2 (0.50-2.38)	K.S	11.12	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	EPA	5.14	3.9	0.12	4.0	N.D	0.01	
Sample-3 (0.30-0.50)	K.S	11.46	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	EPA	5.13	10.1	0.12	7.59	0.02	N.D	0.01
Sample-4 (≤ 0.30)	K.S	11.62	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	EPA	5.16	12.0	0.22	7.73	0.02	N.D	0.08

* K.S : Korean Standard Method, EPA : E.P.A.EP TEST N.D : Not Detectable

3.2 알칼리도 용출

실험에 있어 시간경과에 따른 pH변화와 알칼리도의 누적용출량을 Fig.1에 나타내었다. 실험에는 시료 중 입경이 가장 큰 것(시료1, 2.38 - 5.66mm)과 가장 작은 것(시료4, 0.3mm이하)을 시료로 사용하여 비교하였다.

그림에서 알 수 있듯이 누적알칼리도의 증가속도가 크게 차이가 나고 pH변화곡선도 약간 다른 것을 알 수 있다. 즉 시료4의 경우는 시료1의 경우보다 초기와 전반기의 pH가 클 뿐 아니라 변화속도도 빠르며 후반기에도 전반기보다 변화율은 작으나 시료4의 경우가 약간 더 빠른 속도로 감소하고 있다. 이로 인해 누적알칼리도 곡선도 시료4의 경우가 시료1의 경우보다 빠르게 증가하고 있으나 용출시간 3.5시간 이후에도 계속 증가하는 추세를 나타내었다. 그러나 입경이 큰 시료1(2.38 - 5.66mm)의 경우는 알칼리도의 증가추세가

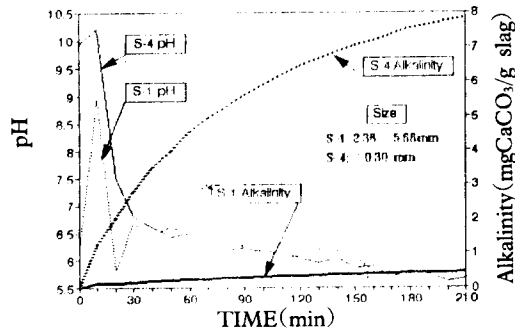


Fig.1. Variation of pH and alkalinity

매우 완만하여 평형에 도달하기까지는 상당시간이 필요할 것으로 사료되어 용출시험에 있어서 용출시간 및 시료크기를 규정하는데 신중한 검토가 요구된다.

입자와 용액사이에서의 알칼리도 반응을 아래와 같이 1차 가역반응으로 가정하였을 때 위 그림의 자료를 가지고 각 입경에 대한 용출속도를 구하여 보면 다음과 같다.



$$\frac{dA_L}{dt} = k_2 A_S + k_1 A_L \quad (2)$$

$$A_T = A_L + A_S \quad (3)$$

여기서, A_L : slag 단위질량당 용존 알칼리도 (mg as $\text{CaCO}_3/\text{g.slag}$), A_S : slag 단위질량당 고형물내의 알칼리도 (mg as $\text{CaCO}_3/\text{g.slag}$), k_1 : 알칼리도의 용출속도 상수 (min^{-1}), k_2 : 알칼리도의 흡착속도 상수 (min^{-1})이다.

(2), (3) 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dA_L}{dt} = (k_1 + k_2) A_L + A_T \quad (4)$$

의 좌변을 $\Delta A_L \Delta t$ 로 하고 그때의 A_L 값에 대하여

그래프를 그리면 그림 2 및 3과 같이 되며, 여기서 기울기 (k_1+k_2)와 절편 (k_1A_T)를 구하면 k_1 값을 구할 수 있다. 이때 A_T 의 값은 24.5 mg/g(김동민외,1982)을 사용하였다.

$$k_1=4.35 \times 10^{-3}/\text{min} \text{ (시료 4 : 0.30 mm 이하)}$$

$$k_1=1.65 \times 10^{-4}/\text{min} \text{ (시료 1 : 2.38-5.66 mm)}$$

다시 말해 입경이 큰 시료1의 알칼리도 용출속도는 입경이 작은 시료4보다 느린 것을 볼 수 있다.

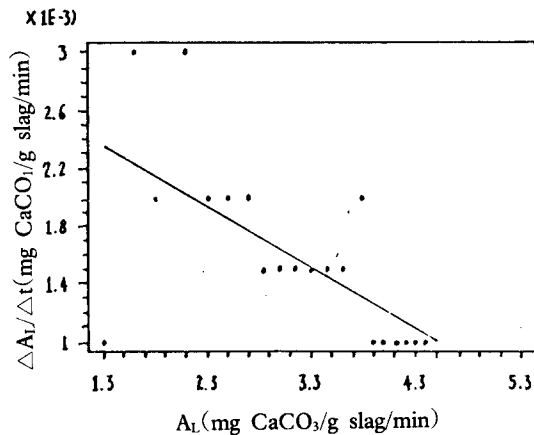


Fig. 2. 시료-1 (입경 2.38-5.66mm이하)의 $\Delta A_L/\Delta t$ 와 A_L 의 관계

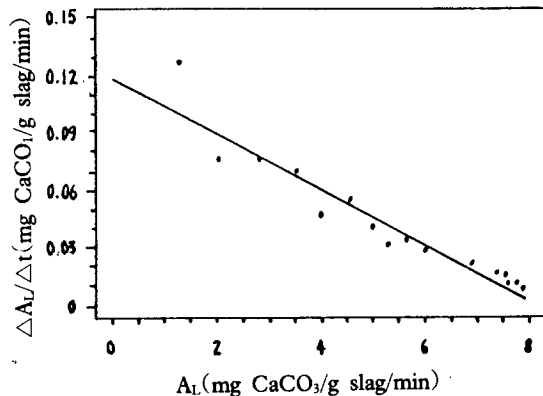


Fig. 3. 시료-4 (입경 0.30mm이하)의 $\Delta A_L/\Delta t$ 의 관계

대략적으로 입경이 20 - 30배 증가함에 따라 용출 속도는 30 - 40배 느려진다고 할 수 있는데 실제 제철소에서 발생하는 slag의 경우는 냉각방식에 따라 입경이 다양하다.괴재 slag의 경우는 직경이 10 - 20 cm 정도 또는 그 이상인 것도 있어 입경과 용출속도

와의 관계가 선형적 관계에 있다고 가정하더라도 이 경우의 알칼리도 용출속도는 10^{-6} /분정도이고, 입경이 작은 수재slag의 경우에는 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ /분정도의 용출속도를 갖을 것으로 사료된다.

따라서 입경이 큰 괴재슬래크의 경우는 매립처분을 하거나, 지반개량재, 도로 노반재 등의 토목공사용재 료로 사용하여도 알칼리도 용출속도가 매우 느릴뿐 아니라 그에 따라 중금속의 용출도 적어져 주변환경에 급성적인 위해를 주지않을 것으로 판단되며 오히려 알칼리도의 완만한 용출로 인해 매립층 및 토양층의 생물학적 및 화학적 환경의 산성화에 대한 완충능력을 함양시킨다는 점에서 유의할 것으로 사료된다.

그러나 입경이 작은 수재슬래크의 경우는 알칼리도의 용출속도가 빠를 뿐아니라 그에 따른 EDTA킬레이트 유발물질도 용출되고 있기 때문에(김동민외,1980 ; 1981)지하수나 상수원이 가까운 지역에서 토양적용 재 활용법은 가능한 피하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

3.3 Miller등에 의한 9단계 연속분류 용출실험(9 step sequential fractionation experiment by Miller et al)

연속분류 용출실험은 오염된 토양이나 농지에 있어 토양속에 있는 미량금속의 존재형태를 파악하여 생물학적인 반응성이나 침출성을 예측하는데 매우 유의한 방법으로 알려져 있다.

연속분류 용출실험에 있어 일차적인 문제는 용매의 종류선정과 그에 따른 추출순서의 결정인데, 여기서는 용매에 따른 용출의 선택성을 고려하여 한번의 용출로 여러 형태로 존재하는 미량 중금속이 혼합되어 용출되는 점을 최소화하였다는 Miller 등에 의해 제안된 9단계 연속분류 용출실험법을 적용하여 보았다. 용출 순서 및 각 단계에 있어서의 용출 대상물질과 그에 대한 용매의 종류는 2.3절의 실험방법에 언급하였고 실험 결과는 Table. 3에 나타내었다.

총 9단계의 용출조작에 있어 용출되는 미량 중금속의 종류를 크게 흡착중금속(adsorbed metals)과 구조적 결합중금속(structural metals)으로 분류된다. 각 단계에 있어 명확한 구별은 어려우나 대개 처음 4단계는 전자에 해당되는 중금속의 용출조작으로 자연상태에서 용출이 가능한 부분이라고 할 수 있는 반면 나머지 5

Table. 3. Result of sequential fractionation experiment by Miller et al

(Unit : $\mu\text{g}/\text{g} \cdot \text{slag}$)

extraction step and solvent	final pH	heavy metal					
		Fe	Pb	Mn	Cr	Cd	Zn
1st step Distilled water	10.86	N.D (0.0)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	N.D (0.0)
2nd step 0.5M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.41	49.7 (0.8)	202.5 (43.2)	25.3 (0.5)	106.0 (72.7)	4.3 (100.0)	36.7 (17.3)
3rd step 0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4.55	N.D (0.0)	N.D (0.0)	N.D (4.6)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	18.7 (8.8)
4th step 0.04M CH_3COOH + 0.1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		486.1 3.45 (7.7)	32.0 (6.8)	1001.5 (21.1)	40.7 (27.8)	N.D (0.0)	4.6 (2.2)
5th step 0.01M NH_2OH + 0.1M HNO_3	1.20	269.4 (4.3)	N.D (0.0)	214.2 (4.5)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	N.D (0.0)
6th step 0.1M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	9.87	18.4 (0.3)	N.D (0.0)	114.6 (2.4)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	34.1 (16.1)
7th step 0.175M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_4$ +0.1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3.18	253.0 (4.0)	N.D (0.0)	131.1 (2.8)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	102.1 (48.1)
8th step 0.1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.58	118.9 (1.9)	N.D (0.0)	137.7 (2.9)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	16.1 (7.6)
9th step Aqua regia + HF	—	5127.6 (81.1)	234.5 (50.0)	2915.3 (61.3)	N.D (0.0)	N.D (0.0)	N.D (0.0)
total	—	6323.1 (100)	470.0 (100)	4757.9 (100)	146.7 (100)	4.3 (100)	212.3 (100)

주) (): %

N.D : Not Detectable

단계는 고형물의 구조적인 분해가 수반되지 않는 한 용출되지 않는 후자에 해당되는 중금속의 용출조작이다. 제 6단계의 경우에 대하여는 의견이 분분하나(Eliot et al, 1957) 본 실험에서 사용한 시료인 slag는 유기물 결합 중금속(organic bound metals)의 존재를 무시하여 제 6단계도 용출 불가능한 부분으로 간주하였다.

흡착중금속을 파악하기 위해 실시한 실험 중 제 1 단계(soluble)는 가장 쉽게 용출될 가능성이 있는 중금속의 양을 파악하기 위한 것으로 앞 절의 공정시험법과 같아 용출실험 결과도 마찬가지로 조사한 모든 중금속류가 검출되지 않았다. 중성염에 의해 이온교환 가능한 양을 파악하기 위한 제 2단계(exchangable)에

서는 중금속 종류별로 총 함유량이 다르고 용출량의 차이는 있으나, 총 함유량에 대한 용출률은 Cd(100%), Cr (72.24%), Pb (43.18%), Zn(17.27%), Fe, Mn순으로 Fe, Mn, Zn을 제외한 나머지는 대부분이 이 단계에서 용출되었다.

제 3단계(Specially absorbed)는 목적상 본 실험에서 큰 의미가 없고 단지 분석항목에 Cu는 없고 Pb가 들어가 있어 Elliot등(Eliot et al : 1989)이 수정한 방법에 따라 Pb(NO₃)₂대신에 Cu(NO₃)₂로 대체하였으나 이 단계에서의 Pb용출은 불수가 없었다. 그러나 이 단계에 있어서 Mn,Zn의 용출은 문헌(Miller et al : 1989,Himes and Barber : 1957)의 결과와 일치한다.

제 4단계(Acid soluble)에서는 거의 대부분의 중금속이 용출되었고 Fe, Mn 등은 양적으로도 앞의 3단계에서 보다 많이 용출되었으나, Pb, Cr, Cd, Zn 등은 제 2단계(exchangeable)보다 적게 용출되었다. 이 결과에서 Fe, Mn은 Miller 등에 의한 토양에 대한 결과와 같이 3단계의 치환에 의한 것보다 초산의 용출력이 더 우수하였다는 것과 일치하고 나머지 중금속들은 그 존재 형태가 대부분 slag표면에 산성상태가 아니라라도 쉽게 이온교환이 가능한 상태로 흡착되어 있다는 것을 알 수 있다.

이상의 단계에 있어서 본 실험에서 분석한 항목중 1-4단계까지 용출된 중금속의 양과 나머지 5-9단계에 있어서 용출된 중금속의 양을 slag에 함유된 중금속의 총량에 대하여 중금속별로 용출률을 비교하여 보면 자연계에서 비교적 쉽게 용출이 가능한 처음 1-4단계까지의 흡착된 중금속(adsorbed metals)은 Cd(100%), Cr (100%), Pb (50%), Zn(28.2%), Mn(26.2%), Fe(8.5%) 순이나 slag내 함유된 중금속의 총량은 용출율순서와 거의 역순에 가까운 Fe(6323.1µg/g.slage), Mn(4757.9 µg/g. slag) Pb(470.0 µg/g.slage), Zn(212.3 µg/g.slage), Cr (146.7 µg/g.slage), Cd(4.3 µg/g.slage)순이었다.

즉 중금속의 함유량과 쉽게 용출이 가능한 양과는 별관계를 찾을 수 없었다.따라서 slag내에 함유된 여러 중금속의 존재형태는 크게 세가지로 나눌 수가 있는데, Fe은 다른 중금속에 비해 상당량이 함유되어 있으나 그 중의 상당 부분은 고형물의 분해 없이는 쉽게 용출이 되지 않는 slag내의 결정구조와 결합되어 있거나 결정내에 억류되어 있는 형태로 존재하고 있고, Cd, Cr은 대부분이 slag표면등에 흡착되어 있는 형태로, Pb, Zn,

Mn은 일부씩이 양형태로 존재하고 있다고 사료된다.

4. 결 론

이상 slag를 중심으로 각종 용출방법에 의한 중금속속의 용출특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 4종류 입경의 slag시료에 있어서 우리나라 공정 시험법의 용출시험법으로 조사한 결과 Fe, Pb, Mn, Cr, Cd, Zn 등은 검출한계 이하였고,용출시험후 용액의 pH는 10.57 - 11.62 정도의 값을 나타냈다.

2. EPA Extraction procedure에 의한 용출결과에서 Cd는 검출되지 않았으나 Fe, Mn은 약 4 - 15 mg/L, Pb, Zn은 0.01 - 0.2 mg/L , Cr은 0 - 0.02 mg/L 정도가 검출되었다.

3. slag의 EDTA킬레이트 물질의 용출특성은 알칼리도 용출특성과 밀접한 관계를 갖고 있다고 하나 알칼리도의 용출속도는 입경에 따라 큰 차이가 있다.즉, 입자가 큰 slag 피재는 지반개량제나 쓰레기 매립지의 복토제로 이용하여도 주변환경에 큰영향을 주지 않고 오히려 알칼리도의 완만한 속도의 유출에 의해 주변환경의 생물학적 및 화학적인 반응에 완충능력을 함양시킬 수 있어 유익한 영향을 줄 수 있을것으로 사료된다.

4. 입경이 작은 slag의 경우는 알칼리도의 용출속도가 빠를뿐 아니라 Ca²⁺, Mg²⁺등의 경도유발물질과 철분 등이 용출될 가능성이 커서 지하수나 상수원이 가까운 지역의 토양에 적용하는 재활용 방법은 가능한 한 피하는 것이 바람직하다고 사료되며,앞으로 이에 대한 자세한 연구가 필요하다.

5. Miller등의 9단계 용출시험 결과에 의하면 slag가 갖는 중금속 함유량은 그리 크지 않을 뿐 아니라 비교적 다량이 함유된 중금속들도 대부분이 결정구조내에 억류 또는 결합되어 있는 구조로 존재하고 있어 입경이 큰 피재슬랙의 경우는 중금속의 용출이 거의 불가능한, 즉 안전한 상태로 존재하고 있고, 용출된다 하더라도 매우 서서히 용출될것이라고 사료된다.

이상으로 개정 폐기물관리법에서 slag의 일반 폐기물로의 분류 및 지침에서의 폐기물 매립장 복토제로서의 이용권장은 본 시험의 시험 범위내에서 볼때 피재 slag에 대해서는 적절한 판단이라고 사료되며, 도로노반재 등 토목공사에 사용되어도 주변환경에 큰 영향은

주지않으리라고 판단된다. 그러나 slag의 높은 알칼리도 물질 함유특성과 다공성으로 인한 자체 중금속 및 주변 중금속의 용출억제가능성은 보다 부가가치 높은 slag재활용연구에 중요한 요소라고 할 수 있는데, 일반폐기물로의 분류로 인한 규제완화로 slag의 재활용에 역효과를 초래할 가능성도 있다고 판단된다.

참고문헌

- 국제환경문제연구소(편),1992,환경관계법규,동화기술
- 김동민,박종용,1982,제철공장 폐slag의 pH완충능력,대한환경공학회지,4(1),56-66
- 김동민,안승구,박종용,1980,슬래그여재에 의한 폐수로 부터의 카드뮴제거에 관한 타당성 연구,대한환경공학회지,2(1),27-35
- 김동민,안승구,이동훈,1981,슬래그여재에 의한 Cr^{+3} 이온의 제거효율,흡착량 및 pH 상승효과에 관한 실험적 연구,대한환경공학회지,3(1),39-47
- 포항종합제철주식회사,1987,광양제철소 Slag처리장 기본계획 보고서
- 표재호,1991,철강공업 폐기물의 자원화 현황 및 전망,환경관리인 연합회보,64,22-27
- 환경처,1991,폐기물공정시험방법
- 환경처,1991,쓰레기 처리시설 구조지침 및 해설
- APHA,AWWA,WPCF,1989,Standard Method for the Examination of Water and Wastewater(17th Edition)
- H.A.Elliott, J.H. Linn and G.A. Shields, 1989, Role of Fe in extractive decontamination of Pb-polluted soils, Hazardous waste and hazardous materials, 6(3), 223-229.
- Himes F and S. Barber,1957,Chelating ability of Soil Organic Matter, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 22, 386 - 373
- W.P.Miller, D.C.Martens and L.W.Zelazny, 1986, Effect of sequence in extraction of trace metals from soils, Soil Sci.Soc.Am.J.,50,598-601
- US E.P.A.,1986,Test methods for the evaluating solid waste,vol.1,1310