

폐기물 매립지 침출수에 의한 중금속 용출에 관한 연구

정종관, 장 원*, 박영숙

배달환경연구소

*대전대학교 환경공학과

A Study on the Leaching of Heavy Metals by Municipal Solid Waste Landfill Leachate

Jong-Gwan Jung, Won Jang,* Young-Suk Park

Korean Institute for Sustainable Society

*Dept. of Environmental Engineering, Taejon University

Abstract

Sanitary landfill is a general method as a final disposal of municipal solid waste (MSW), therefore leachate characteristics are very various as time goes by because of highly concentrated organic acids are contained nonbiodegradable COD. So it is hard to abide by the mandatory standards of discharge even though applying the physicochemical and biological processes to treat the leachate. The process of treating leachate are determined by the degree of removal and components, but they are highly contained organic materials. It is a removal method to use jointly with the physicochemical process if the hard and fast rule is needed.

The critical components of material are COD, ammonia, salts and heavy metals in the case of treating biologically. Biological process is to use metabolism of microorganism, therefore it is a desirable condition which heavy metals are not contained, because they acting as an inhibitor of enzyme. Of these are contained, organic decomposition and synthetic function of microorganisms decrease significantly.

Consequently, this research paper lays emphasis on the concentration of heavy metals in leachate and for the purpose of forecasting the factors which are affecting the leaching of metallic waste in some degree, experimented the various reacting conditions.

- When the concentration of heavy metals in leachate is in comparison with the level eluted after reaction, at pH 7.9 the result of reaction for PCB to CCL scrap showed that Zn, Mn, Cu was more eluted 11.6 times, 340.3 times, and 2,705.5 times respectively than the leachate undiluted solution.
- At the condition of strong acid pH 4.7, the concentration of heavy metals in EM undiluted solution

showed that Zn, Mn, Cu was more eluted 26.5 times, 147.3 times, and 3,656.3 times respectively than leachate undiluted solution.

3. When the ratio leachate to EM was 50 vs 50(V/V%), Mn was more eluted 198.7 times than leachate undiluted solution, but Zn and Cu do not show the meaningful results.
4. The color of landfill leachate was black-brown. And fulvic acid that is main ingredient of NBD COD contained oxygen of 44~50%. For that reason, I estimated that the level of Zn, Mn, Cu was higher than the case of leachate.
5. COD of leachate from general landfill is difficult to remove. Because the solution of heavy metals is improved by the character of leachate (pH & ingredient of oxygen etc.) hence the Mn, Cu, Zn act as disturbing factor, the biochemical treatment is hard. Therefore the type of PCB & CCL scrap, iron, aluminum contained metals need to previously separate from general wastes as much as possible.

keywords: landfill, leachate, heavy metals

I. 서 론

도시 고형폐기물의 가장 일반적인 처리 방법은 매립법이며 이로부터 발생하는 침출수의 성상은 경시적 변화가 크고 미분해의 유기산 농도가 높아 생물학적으로 분해가 어려운 물질(NBD COD)을 다량 함유하고 있다.¹⁾ 이에 따라 침출수를 물리화학적으로 처리하거나 생물학적 공정을 적용하여 처리하더라도 환경기준치 이내로 방류하기가 쉽지 않다. 침출수 처리공정은 제거 대상 물질 및 제거 정도에 따라 정해지는 것이지만 침출수의 주성분이 유기물이므로 생물학적 처리공정이 효과적이지만, 고도처리를 할 경우는 물리·화학적 처리를 병용하고 있는 것이 통상적인 방법이다. 침출수를 생물학적으로 처리할 경우 문제가 되는 물질은 COD, NH₃-N, 염류 및 중금속인 것으로 알려져 있다.²⁾ 생물학적 처리공정은 미생물의 대사 공정을 이용한 것이므로, 미생물의 효소계를 저해하는 중금속류를 포함하지 않는 것이 생물학적 처리공정을 적용하는 전제조건이 된다. 이것들이 포함되어 있으면 미생물의 유기성 분해기능 및 합성기능이 현저하게 감소된다. 즉, 고농도의 중금속류는

침출수의 생물학적 처리시 처리효율을 저해시키는 요인이 된다.^{5), 6)} 이에 따라 본 연구는 매립진행중인 침출수 내 중금속 농도를 조사 분석하고 매립된 고형 폐기물에서 중금속의 용출조건에 영향을 주는 요소를 예측하기 위해 다양한 조건을 변화시켰을 때 어느 정도 영향이 있는지를 연구한 것이다.

II. 실험

1. 시료

(1) 침출수

일반 폐기물 매립지 침출수가 중금속의 용출에 어느 정도 영향을 주는지를 판단하기 위해 매립 작업중인 T 시의 SS매립지 침출수를 채수하여 시료로 사용하였다. 그리고 침출수내 부유물질에 의한 방해 작용을 막기 위해 하루 동안 정치시켜 침전 물질을 제거하였다.

(2) 반응 금속 스크랩

일반폐기물 매립지에 반입되고 있는 주석 도금된 철 캔과 알루미늄캔을 작은 크기($2 \times 2\text{cm}$)의 스크랩으로

만들어 잘 섞인 상태로 준비하였다. 또한 전자제품 회로생산 공정에서 폐기되는 인쇄회로판가공잔류물(PCB) 스크랩 및 구리피막(CCL) 스크랩을 역시 2×2cm 크기로 파쇄하여 침출수에 침적한 상태로 반응시켰다. 현재 이들은 일반폐기물로서 I시의 SD 매립지에 반입되고 있어서 시료로 채택하였다.

2. 실험방법

매립된 쓰레기내의 금속함유 물질이 침출수와 장기적으로 반응하여 부식된 결과 중금속이 어느 정도 용출되는지를 판단하기 위해 먼저 침출수의 성상을 분석하였다. 금속을 함유하고 있는 폐기물과 침출수는 중력하강작용에 의해 금속과 반응하여 부식되고 용출될 것이므로 그 반응시간을 짧게하여 예측하기 위해 금속판 시료를 침출수에 완전히 침적시키고 정치된 상태에서 15일간 상온조건 20°C로 하여 흔들어 줌으로써 반응시켰다.

또한, 중금속의 용출조건을 비교하기 위해 용출용매로서 침출수 원수 이외에 수돗물, 하천수, 자동차세척제원액, 미생물 발효제인 EM원액, 침출수와 EM원액과의 혼합액(50:50 V/V %)을 사용하였다. 침출수의 COD분석은 환경오염 공정시험법에 따라 Mn법으로 하였고

기타 항목은 그에 준용하여 측정하였다. 중금속의 용출된 농도를 정량하는 데에는 원자 흡광 광도법(AAS, Atomic Absorption Spectrophotometric)을 써서 분석하였다.

Table 2에서 시료 1은 침출수 원수, 시료 2는 수돗물에 PCB와 CCL을 반응시킨 것, 시료 3은 하천수에 PCB와 CCL을 반응시킨 것, 시료 4는 자동차 세척제원액에 PCB와 CCL을 반응시킨 것, 시료 5는 침출수에 PCB와 CCL을 반응시킨 것, 시료 6은 침출수에 철캔, 알루미늄캔 금속판을 반응시킨 것, 시료 7은 EM원액에 PCB, CCL을 반응시킨 것, 시료 8은 침출수와 EM원액과의 혼합액(50:50 V/V)으로 되어 있다.

III. 결과 및 고찰

침출수의 일반적 항목 분석결과는 pH 7.8, COD_{Mn} 2,945.9mg/L, SS 418.0mg/L, 전기전도도 1,6110 μg/cm²를 나타내어 매립중인 일반 폐기물 침출수와 커다란 차이점은 없었다. 그 외에 중금속 농도 등 국내 다른 매립지와 침출수의 성상을 비교한 표는 다음 Table 1과 같다.⁴⁾

Table 1. Characteristics of Leachate

parameter \ site	SS Landfill	Myungji	Hwamyung	Sukdae	SD Landfill	KG Landfill
pH	7.8	6.2~7.5	6.0~7.5	6.5	7.6	6.6
COD _{Mn} (mg/L)	2,945.9	4,500~44,000	650~16,000	53,053	920	4,275
SS(mg/L)	418	36~670	40~1,000	968	468	710
Hg(mg/L)	ND	0.012~0.016	NA	NA	0.001	ND
Cd(mg/L)	0.112	0.05~1.1	0.025~0.035	0.014	0.007	0.011
Cr(mg/L)	0.093	1.5~5.5	0.143~0.475	0.075	0.068	0.539
Pb(mg/L)	0.483	0.40~070	0.250~0.452	0.375	0.099	0.055
Zn(mg/L)	0.673	0.4~1.50	0.720~0.920	1.342	1.28	0.275
Fe(mg/L)	27.564	NA	NA	NA	38.7	NA
Mn(mg/L)	0.012	NA	NA	NA	6.67	NA
Al(mg/L)	1.140	NA	NA	NA	NA	NA
Cu(mg/L)	0.227	NA	NA	NA	0.061	0.090

ND : Not Detected, NA : Not Available

Table 2. Concentration of Heavy Metals in Various Leaching Conditions

(unit : mg/L)

parameter sample no.	pH	Cd	Fe	Zn	Pb	Cr	Mn	Al	Cu
1	7.8	0.112	27.564	0.673	0.483	0.093	0.012	1.140	0.227
2	7.2	ND	2.982	0.704	ND	ND	ND	0.896	3.227
3	8.0	0.009	1.592	0.506	0.056	0.004	0.136	0.985	4.722
4	7.7	0.012	0.729	0.138	0.074	0.010	ND	0.727	2.775
5	7.9	0.083	67.615	7.835	0.781	0.114	4.083	2.941	614.140
6	7.5	0.082	45.225	1.495	0.676	0.112	8.968	3.915	1.332
7	4.7	0.031	7.991	17.865	0.293	0.090	1.767	2.247	829.980
8	5.1	0.034	34.685	0.518	0.116	0.047	2.384	3.052	0.414

다양한 용출조건 상태에서 반응후 나타난 농도는 다음과 Table 2와 같다.

용출농도 결과를 침출수와 비교하면 수돗물, 하천수, 자동차 세척제 등에서는 유의한 결과가 보이지 않았으나 시료 5, 6, 7, 8에서는 유의한 결과를 도출할 수 있는데 그 비교표는 다음 Table 3과 같다.

Table 3에서 고려할 수 있는 것은 중금속의 종류에 따라 용출농도가 다르게 나타난다는 것이다. 시료의 조건에 의해 Cd, Fe, Pb, Cr, Al 등은 시료별 농도의 변

화가 유의할 만 하지 않았으나 Zn, Mn, Cu 등은 농도의 변화가 크게 나타났다.

(1) Zn

시료 5와 7에서 침출수에 의한 Zn의 용출은 시료 5의 경우 11.6배 증가했으며, 시료 7의 산성상태의 EM 원액을 사용했을 때는 침출수 원수 농도보다 26.5배 증가하였다. 그에 비해 침출수가 EM원액을 혼합했을 경우(시료 8)는 오히려 용출농도가 감소하여 약간의 침전물이 형성되고 있음을 알 수 있다.

Table 3. Ratio of Heavy Metals Concentration in Comparison with Leachate

parameter sample no.	pH	Cd	Fe	Zn	Pb	Cr	Mn	Al	Cu
5	7.9	0.7	2.5	11.6	1.6	1.2	340.3	2.6	2705.5
6	7.5	0.7	1.6	2.2	1.4	1.2	747.3	3.4	5.9
7	4.7	0.3	0.3	26.5	0.6	1.0	147.3	2.0	3656.3
8	5.1	0.3	1.3	0.8	0.2	0.5	198.7	2.7	1.8

(2) Mn

시료 5, 6, 7, 8 모두 침출수보다 147.3~747.3 배 정도로 높게 용출되어 상당한 유의수준에 이르고 있는 것으로 나타났다. 매립지 침출수의 생물학적 처리가 곤란한 이유도 이와 같이 과다 용출되는 망간 이온이 미생물 대사에도 영향을 주었기 때문인 것으로 추정할 수 있다.

(3) Cu

침출수와 구리함유 금속시료가 반응한 시료 5의 경우는 용출농도가 2700배 이상으로 증가했으며, 산성조건의 EM 원액을 구리함유 금속시료와 반응시킨 시료 7의 경우는 용출농도가 침출수 원수의 경우보다 3600배 이상이나 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

망간(Mn)은 용출원액의 액성에 관계없이 높은 용출조건을 나타내고 있으며, 구리(Cu)와 아연(Zn)은 액성이 산성으로 변화될 때 용출농도가 크게 증가하고 있음을²⁾ 알 수 있다. Table 3으로부터 침출수와의 반응으로 용해도가 증가하는 것은 Cu > Mn > Zn의 순서를 보였으며, EM원액과의 반응에 의한 용해도도 같은 순서를 보였다. 철과 알루미늄캔 스크랩을 침출수에 반응시켰을 경우 Fe, Al은 침출수 원수내의 농도에 비해 1.6~3.4 배의 낮은 용해도 증가를 보였다. 그러나 침출수와 EM원액을 혼합한 용액상태에서 금속의 용해도는 Zn, Cu는 0.8~1.8배로 유의할 만한 변화는 없었으나 Mn은 198.7배 증가로 나타났다.

Figure 1은 물의 액성에 따른 침출상태를 나타낸 것으로 pH 4이하의 강산성일수록 금속이 크게 용출되며, 동일한 액성인 경우는 용존산소(DO)농도가 높을수록 금속의 용출이 더 크게 나타난다는 것을 제시하고 있다. 대체로 Cu, Mn, Zn은 hydrogen evolution type의 용출특성을 보이는데 비해 Fe, Al은 oxygen diffusion type의 용출특성을 보인다고 할 수 있다.

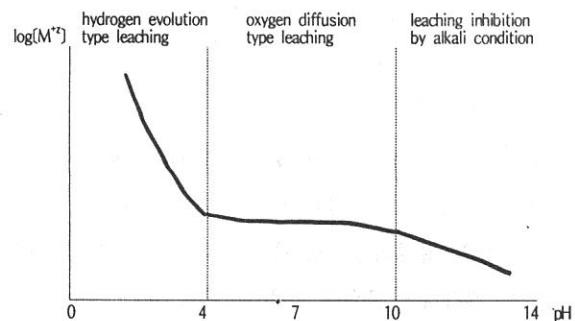


Figure 1. Type leaching by the character of water

IV. 결 론

매립지 침출수 및 EM원액과 금속편류를 장기간 침윤상태로 반응시켜 용출된 중금속의 특성을 조사 연구한 결과 다음과 같은 성과를 얻을 수 있었다.

- 침출수 원액에 포함된 중금속 농도와 반응후 용출된 중금속의 농도를 비교할 때 pH 7.9의 침출수에서 PCB와 CCL스크랩을 반응시키면 Zn은 침출수 원액보다 11.6배, Mn은 340.3배, Cu는 2705.5배 더 용출되었다.
- 강산성 상태인 pH 4.7의 EM원액에서는 침출수 원액에서의 농도보다 각각 Zn 26.5배, Mn 147.3배, Cu 3656.3배가 더 용출되었다.
- 침출수와 EM원액을 50:50(V/V %) 비율로 했을 경우 Mn은 198.7 배 더 용출되었을 뿐 Cu, Zn은 유의한 결과를 나타내지 않았다.
- 매립지 침출수는 흑갈색을 띠고 있으며 생물학적 난분해성 물질(NBDCOD)의 주성분인 fulvic acid는 통상 산소성분이 44~50%로 높은편이므로^{8), 9)} 중금속과 친화합물을 잘 형성하는 Mn, Cu, Zn 등이 침출수보다 용출농도가 높게 나타났다⁷⁾고 판단된다.

5. 대부분의 일반 매립지에서 침출수의 COD 제거가 어려운 이유는 이렇게 침출수의 액성(pH와 산소성분 등)에 의해 중금속의 용해가 증가하고 그 결과 Mn, Cu, Zn 등이 미생물대사의 방해요소로 작용하여 생물학적 처리가 잘 되지 않기 때문이다. 따라서 침출수의 액성을 중금속의 용해도가 크게 감소하는 pH 10이상의 알칼리성으로 유지하기 어려운 만큼 가능한 한 매립지내 금속이 함유된 PCB, CCL 스크랩, 철, 알루미늄캔 종류 등이 매립되지 않도록 사전 분리 제거가 필요하다.
- 538-545.
3. 조순행, 최영수, 권철영, 윤제용, 1996, 침출수의 화학적처리, 폐기물매립기준 개발방향 심포지움 자료집, 125-143.
4. 한국환경사회정책연구소, 1996, 수도권매립지 시설운영 관리 개선방안 환경영책자료, 10-16.
5. 홍정선, 1996, 도시쓰레기매립지 침출수의 화학 및 전기적 산화처리공정에 관한 연구, 박사학위논문, 136.
6. 환경부, 1996, 쓰레기 매립지 침출수 적정관리대책에 관한 공청회 개최 결과보고서, 27-81.
7. 伊藤倍郎, 1994, 腐食科學と防食技術, コロナ社, 94~98.
8. Snoeyink V.L., 1980, Water Chemistry, John Wiley & Sons, 231-236.
9. Sawyer C.N. et.al., 1995, Chemistry for Environmental Engineering, Mc-Graw Hill, 157-159.

참 고 문 헌

1. 김성호, 1995, 침출수 처리현황과 문제점 및 대책, 우리나라 수질환경기초시설의 현재와 미래, 133-168.
2. 맹성민, 박수영, 서형준, 조광명, 1996, 도금폐수 슬러지의 중금속 용출특성, 한국폐기물학회지, 13(4),