

제강분진을 이용한 유해물질 처리기술 적용을 위한 안전성 평가

이상훈[†] · 강성호 · 김지훈* · 장윤석*

가톨릭대학교 생명공학부 환경공학전공 · *포항공과대학교 환경공학부

(2005년 9월 30일 접수, 2006년 3월 2일 채택)

Environmental Leachability of Electric Arc Furnace Dust for Applying as Hazardous Material Treatment

Sang-Hoon Lee[†] · Sung-Ho Kang · Jee-Hoon Kim* · Yoon-Seok Chang*

Environmental Engineering Section, The Catholic University of Korea

*Division of Environmental Engineering, Pohang University of Science and Technology

ABSTRACT : Iron manufacturing process involves production of various by-product including slag, sludge, sintering and EAF(Electric Arc furnace dust). Some of the by-products such as EAF and sintering dust are disposed of as waste due to their high heavy metal contents. It has been notice for many years that the EAF dust also contain about 65% of Fe(0) and Fe(II) and then the possible utilization of the iron. One possibility is to apply the EAF as a lining material in conjunction with clay or HDPE liners, in waste landfill. The probable reaction between the leachate containing toxic elements such as TCE, PCE dioxine and Cr⁶⁺ is reduction of the toxic materials in corresponding to the oxidation of the reduced iron and therefore diminishing the toxicity of the leachate. It is, however, prerequisite to evaluate the leaching characteristics of the EAF dust before application. Amelioration of the leachate would be archived only when the level of toxic elements in the treated leachate is less than that of in the untreated leachate. Several leaching techniques were selected to cover different conditions and variable environments including time, pH and contact method. The testing methods include availability test, pH-stat test and continuous column test. Cr and Zn are potentially leachable elements among the trace metals. The pH of the EAF dust is highly alkaline, recording around 12 and Zn is unlikely to be leached under the condition. On the contrary Cr is more leachable under alkaline environment. However, the released Cr should be reduced to Cr³⁺ and then removed as Cr(OH)₃. Removal of the Cr is observed in the column test and further study on the specific reaction of Cr and EAF dust is underway.

Key Words : Leaching, Heavy Metal, EAF Dust, Recycling, Geochemical Modeling

요약 : 제철부산물인 슬래그, 슬러지 및 분진 등의 다양한 부산물을 함유하며 이중 제강분진은 중금속 함량이 높아 지정폐기물로 버려지고 있다. 그러나 제강분진의 경우 Fe(0), Fe(II) 함량이 60% 이상으로 이의 활용에 대한 많은 연구가 있어왔다. 이중 최근에 제안되는 것이 제강분진을 이용한 독성 물질 함유 침출수의 처리이다. 이는 투수성 반응벽을 매립장 바닥차수재에 적용한 개념으로 침출수와 제강분진을 반응시켜 침출수의 TCE, PCE, 다이옥신 및 Cr⁶⁺ 등의 독성물질을 환원, 무독화 시키고자 하는 것이다. 이를 위해 제강분진의 원소용출 특성규명이 선결되어야 하며 특히 제강분진의 장기적이고 다양한 환경에서의 용출특성을 알아보고자 다양한 용출방법을 택하였다. 즉, 가용용출시험, pH 고정 시험 및 연속주상시험 등을 이용하여 제강분진의 중금속 용출특성을 밝히고자 하였다. 중금속 항목 중 Cr과 Zn가 특정 pH 환경에서 우려수준 이상으로 용출되었으나 다른 원소들의 경우 위해성을 나타내는 농도 이하로 용출된다. 이중 Zn의 경우 제강분진 침출수의 pH가 12내외인 점을 고려할 경우 용출 가능성은 매우 낮을 것으로 판단된다. 그러나 Cr의 경우 반대로 알칼리 환경에서 더 용출된다. 따라서 제강분진 재활용에 앞서 Cr 용출을 제어할 수 있는 방법이 선행되어야 할 것이다. 주상시험에서 Cr 농도는 시간이 경과하면서 빠르게 감소하는 것이 관찰되었으며 이는 입자표면에 주로 분포한 Cr이 용출되거나 환원철과 반응하여 Cr(OH)₃ 등으로 공침, 제거되는 두 가지 가능성을 시사한다. Cr과 다른 중금속들의 용출제어 방법의 선행이 가능하다는 전제에서 중금속 농도가 매우 높은 폐수나 침출수에 제강분진을 제한적으로 적용이 가능하다고 판단된다.

주제어 : 용출시험, 중금속, 제강분진, 재활용, 지구화학 모델링

1. 서론

철 생산과정은 슬래그를 비롯하여 슬러지, 분진 등의 다양한 부산물을 발생한다. 이중 슬래그 같은 경우 건축 재료로

재활용되기도 하나 그 나머지는 폐기물로 지정, 처리되고 있다. 특히 제강분진의 경우 중금속을 비롯한 유해물질의 함량이 높은 이유로 폐기물로 처리되고 있으나 Fe(0), Fe(II)이 다량 함유되어있어 이의 활용 또는 자원회수가 많은 관심을 끌어들였다. 지금까지 철을 이용한 오염처리 기술로는 철을 산화반응 촉매로 이용한 펜톤산화와 반대로 철의 산화시 발생하는 산화환원 전위 변화를 이용한 TCE, PCE 등 난분해

[†] Corresponding author
E-mail: slee@catholic.ac.kr
Tel: 02-2164-4372

Fax: 02-2164-4865

성 물질의 환원 제거, 투수성 반응벽체 그리고 흡착을 이용한 중금속 제거제 등이 있다.¹⁻⁵⁾ 특히 투수성 반응벽체의 경우 기존의 Fe(0) 효율을 증진하고 유기물과의 반응성을 증가시키기 위하여 Nano-scale Fe(0) 또는 Palladium-Fe(0) 화합물을 적용하고 있으며 반응벽체 사용 시간 경과에 따른 막힘 현상, 반응성 감소 등이 이루어지고 있다.⁶⁾ 한편 투수성 반응벽체에 사용되는 철은 매우 고가로 충전재로 사용되는 Fe(0)의 단가를 낮추는 것이 반응성 증가와 함께 투수성 반응벽 적용의 중요한 조건이다. 따라서 제강분진을 투수성 반응벽 충전재로 활용하는 것은 기존의 제강분진을 폐기물로 처리하는 비용을 줄이고 충전 재료의 경제성을 획기적으로 개선할 수 있는 좋은 대안이 될 수 있을 것이다.

그러나 이러한 제강분진의 투수성 반응벽 충전재 활용에 앞서 우선 고려되어야 할 것은 제강분진의 용출특성 규명과 이에 따른 환경위해성 여부이다. 즉, 제강분진은 중금속의 함량이 높고 난분해성 유기화물 원소들이 함유되어있어 이미 국내 공정시험법의 기준에 따라 지정폐기물로 분류되어있는 상황이다. 따라서 제강분진을 재활용하기 위해서는 포괄적 연구를 통해 다양한 지표환경 변화에 따른 원소용출 특성을 정량, 정성적으로 판단할 필요가 있다. 즉, 매우 제한적인 범위에서 이루어지는 공정시험방법 또는 미국 EPA의 TCLP, SPLP 등의 경우 단기간에 일어나는 용출특성을 경제적이고 빠른 시간에 알아낼 수 있는 장점이 있으나 다양한 자연 용출환경을 반영하여 장기간에 일어나는 용출특성과 실질적이고 포괄적인 위해성을 평가하지 못하는 제한이 있다.⁷⁾ 따라서 제강분진의 투수성 반응벽 또는 다른 용도로의 재활용 가능성 여부는 좀 더 다양한 환경을 반영하는 용출방법에 의한 위해성 판단을 통해 가능할 것으로 판단된다. 이 경우 제강분진보다 원소함유량이 높거나 더 많은 유해물질을 함유한 침출수를 처리하는 경우라면 제강분진을 이용한 처리가 가능할 것으로 예상되며 지정폐기물 매립장의 차수벽 보조재로 활용할 경우 TCE, PCE, 다이옥신 및 Cr⁶⁺ 같은 오염물질 농도를 낮추어 침출수 처리비용을 감소할 수 있을 것이다.

본 연구는 다양한 용출방법을 통해 제강분진의 중금속 용출특성을 규명하여 제강분진을 산화환원 반응매체로 활용이 가능한지를 판단하고자 한다. 제강분진과 같은 고형물질의 용출특성과 안전성을 판단하기 위하여 물리적, 화학적 특성을 고려한 다양한 용출방법이 제시되고 있으며⁸⁻¹²⁾ 이중 국내 폐기물 공정시험법과 TCLP 방법 등이 널리 활용되고 있다. 그러나 투수성 반응벽의 경우 수년에서 수십년 이상의 장기간에 걸쳐 운영되므로 공정시험법이나 TCLP 같은 단기용출특성 실험으로는 정확한 용출특성 평가가 이루어지기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 이를 위해 가용용출시험(Availability leaching test, NEN 7341), 유럽연합 표준방법으로 제안되고 있는 pH 고정시험(pH-stat test, CEN TC 292) 그리고 연속 주상용출시험(Continuous column leaching test, CEN TC 292/wg6, NEN 7343) 등의 다양한 방법을 적용하여 제강분진의 중금속 장기용출특성을 규명하고자 하였다.¹³⁻¹⁵⁾ 장기간에 걸쳐 일어나는 물-고체 반응은 궁극적으로 평형상태 반응으로 고려되어야 하며 이는 열역학적 인자들에 의해 제어

된다. 이러한 열역학적 평형 관계를 지구화학평형 모델링 프로그램인 PHREEQC¹⁶⁾를 이용하여 제강분진이 장기간 물과 접촉할 경우 발생하는 원소용출과 침전반응을 예측하고자 하였으며 이를 통해 단순한 원소농도 변화 뿐 아니라 변화를 제어하는 열역학적 인자를 정량적으로 도출하고자 하였다.

2. 실험 및 분석방법

2.1. 시료채취

본 연구에 사용된 시료는 국내 P 제철소에서 채취하였다. 제강분진은 제강공장의 정전기 집진기에 포집된 것을 직접 채취하였으며 2003년과 2004년에 걸쳐 약 3차례에 걸쳐 실시하였으며 매회 평균 100 kg 정도를 채취하였다. 이 중 본 실험에 사용한 것은 2004년 7월 경 채취한 것을 사용하였다.

2.2. 용출시험

2.2.1. 가용용출시험(Availability leaching test NEN 7341)

이 시험은 고형폐기물에서 발생할 수 있는 최대 원소 용출 잠재량을 평가하기 위한 방법이다. 제강 분진 5 g을 증류수 500 mL와 혼합하여 1000 mL 삼각 플라스크에 넣은 후 0.1 N 질산과 0.1 N 수산화나트륨을 사용하여 pH를 7로 유지하면서 4시간 동안 자석교반기로 교반하였다. 4시간의 교반이 끝난 후 진공펌프를 이용하여 용액을 추출 한 다음 용액시료를 별도 보관하고 다시 제강분진이 그대로 있는 삼각 플라스크에 증류수 500 mL를 투입한 후 pH를 4로 조정하여 18시간 동안 같은 방법으로 교반하였다. 전자의 경우 Oxynion과 결합하고 있는 중금속을 포함한 양이온을 최대한 용출시키기 위한 것이며 후자는 주로 중금속 이온을 용출시키기 위한 설정이다. 두 차례의 다른 pH 조건에서 행한 용출 시험 결과 용액을 혼합한 후 0.45 μ m 필터로 여과 한 뒤 원소 분석을 실시하였다. 이 방법은 네덜란드에서 고형폐기물의 용출정도를 평가하기 위하여 사용하는 방법으로 현재 유럽연합의 고형폐기물 독성평가를 위한 용출시험법의 하나로 표준화 작업이 진행 중이다.

2.2.2. pH 고정용출시험(pH-stat leaching test CEN/TC 292/WG6, EU standard method of pH dependence test)

본 시험은 산성에서 알칼리성에 이르는 다양한 pH 환경에서의 용출특성을 비교하기 위한 시험방법이다. 제강분진 30 g과 증류수 300 mL을 1000 mL 비이커에 혼합한 후 자석 교반기를 이용하여 24시간 교반한다. 용출이 끝난 후 용액시료는 0.45 μ m 필터로 여과 한 뒤 분석하였다. 선택된 pH 값은 각각 4, 5, 5.5, 7, 8, 9, 10, 11, 12이었으며 각 pH 값의 조정은 0.1 N 질산과 0.1 N 수산화나트륨을 정량펌프와 controller를 이용하여 주입하여 유지하였다.

2.2.3. 주상용출시험(Column leaching test NEN 7343, standardised as CEN-TC292/wg6, prEN 14405)

주상용출시험은 용출대상 고형물질로 충전된 컬럼에 용액

을 하향 또는 상향으로 연속으로 흘러 용출시키는 방법으로 회분식 방법에 비하여 좀 더 자연용출 조건에 가까운 용출 조건을 재현할 수 있다. 실험에 사용된 컬럼의 크기는 직경 5 cm, 높이 30 cm로 아크릴 재질로 제작하였으며 제강분진을 채워넣기 전 내부를 묽은 산으로 세척, 건조한 후 제강분진을 하부부터 조금씩 다져가면서 충전 하였다. 충진이 끝난 후 초기 24시간 동안 정량펌프를 이용하여 컬럼내부의 제강분진을 증류수로 완전 포화시켰으며 포화된 이후 3 mL/h의 유속으로 증류수를 상향으로 주입하였다. 시료채취는 자동분주기를 이용하여 3시간, 18 mL씩 채취하였으며 원소농도 변화에 따라 분석주기를 조정하였다.

2.3. 원소 및 광물분석

2.3.1. 제강분진 원소분석

제강분진을 아계이트 불탈과 페스텔을 이용하여 200 μm 이하로 분쇄한 후 200 mg을 분취하여 왕수(염산: 질산=3:1) 1 mL과 함께 테프론용기(Teflon bomb)에 넣은 뒤 밀봉하였다. 상온에서 6시간 동안 교반한 후 다시 가열판에서 80°C로 2시간 가열한 후 24시간 식혔다. 완전히 식힌 후 증류수 10 mL과 포화붕산액 39 mL으로 희석하여 다시 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 분석시 까지 보관하였다. 원소 분석의 경우 Al은 흑연로가 부착된 원자흡광분석기(Aanalytikjena AAS vario6)를 이용하였으며 Al을 제외한 다른 금속양이온들은 분석농도에 따라 흑연로 부착 원자흡광분석기 또는 불꽃을 이용한 원자흡광분석기(Shimadzu AF 6601F)를 이용하였다.

2.3.2. 수질시료 원소분석

용출시험에서 얻은 수질시료는 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 중금속을 포함한 양이온은 원자흡광분석기(Aanalytikjena AAS Vario 6)과 불꽃을 이용한 원자흡광분석기(Shimadzu AF 6601F)를 이용하여 분석하였다. 음이온은 이온크로마토그래피(Dionex DX-120)를 이용하였으며 pH(Orion 407A), 전기전도도(Istek 47C)는 시료 채취 즉시 측정하였다.

2.3.3. 제강분진 광물분석

제강 분진의 광물학적 특성을 확인하기 위해 X선 회절 분석기(Siemens D5005)를 이용 분석하였다. 흑연단색화 장치(graphite monochromator)를 이용하였으며 X선은 Cu target과 Ni filter에 의한 Cu-Kα(1.5405 Å)를 사용하였다. 운전조건은 가속 전압전류 40 kV/30 mA, 발산 slit 1mm, 산란 slit 1 mm, 회절선 간격 0.02°, 주사속도 2°/min이었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 제강분진의 광물, 화학특성

3.1.1. 화학조성

제강분진의 화학조성은 Table 1과 같다. 제강분진의 특성상 Fe가 주성분이며 그 다음으로는 Zn의 함량이 높았다. Fe

Table 1. Chemical composition of EAF dust

(unit: mg/Kg, *μg/Kg)			
Cd	29	Cr	103
Pb	198	Ni	5245
Zn	28160	As*	1
Cu	1090	Hg*	13
Fe	603000	Al	55
Mn	4306	TC	5590

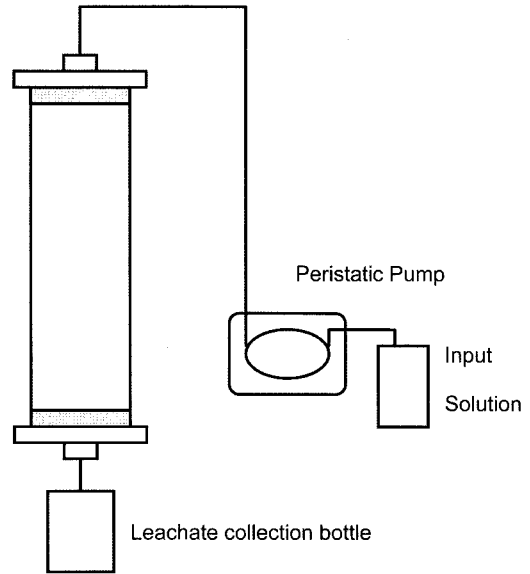


Fig. 1. Set-up for column leaching test in downflow configuration.

와 Zn 함량이 높은 것은 국외 시료 결과와도 유사하여 일반적인 제강분진의 특성으로 생각된다.¹⁷⁾ Cr, Ni, Cu도 비교적 높은 함량을 보인다. Cd 함량 역시 29 mg/Kg으로 지각 평균인 0.15 mg/Kg에 비해 높은 등 전반적으로 중금속 함량이 높은 것으로 나타났다.

3.1.2. 광물특성

X선 회절 분석 결과 제강분진의 주요 광물상은 Fe₂O₃, CaCO₃, PbO, NiO 및 MgFe₂O₄ 등이다(Fig. 1).

3.1.3. 입도분석

제강분진의 입도분석결과 중 입자평균은 22.4 mm이며 중간값은 1.098 mm이다.

3.2. 용출 시험결과

3.2.1. 가용용출시험

제강분진에 대한 가용용출시험결과를 Table 2에 나타내었다. 가용용출시험의 경우 용출된 원소농도에 대해 특별히 설정된 기준은 없으며 다만 용출농도와 고형폐기물이 사용되는 환경의 물리, 화학적 특성 등을 종합적으로 고려하여 위해성 여부를 판단하게 된다. Zn의 농도가 28.17 mg/L로 미량

Table 2. Availability test for EAF dust(unit: mg/L, *µg/L)

Ca	378.96	Ni	1.09
Mg	23.44	Zn	28.17
Na	30.29	Cu	1.17
K	0.99	As*	<1
Cd	0.05	Hg*	2.43
Pb	1.63	Fe	0.24
Cr	1.97	Mn	3.25

원소 중에는 가장 높은 값을 기록하며 Pb, Cr, Ni 등은 1-2 mg/L 사이의 값을 나타낸다. Cd은 0.05 mg/L의 중금속 원소 중 가장 낮은 농도를 보인다. 가용용출시험의 경우 정해진 기준이 없으므로 직접적인 위해성 판단을 할 수 없으나 같은 회분식 용출방법을 사용하는 TCLP와 간접적으로 비교할 경우 가용용출시험이 더 긴 용출시간, 낮은 용출 pH 등의 더 가혹한 조건에서 시행되었음에도 불구하고 Cd, Pb 그리고 Cr 등이 TCLP 기준 이하로 용출되는 것이 관찰되었다(Table 2).

3.2.2. pH 고정용출시험(CEN/TC 292/WG6, EU standard method of pH dependence test)

pH는 중금속의 용출정도를 조절하는 가장 중요한 인자중의 하나이다. 본 시험에서는 pH가 각각 4, 5, 5.5, 7, 8, 9, 10, 11, 12의 9단계로 변화하며 강산에서 강알칼리를 포함하는 자연 상태에서 일어날 수 있는 거의 모든 범위를 포함한다.

pH 고정용출시험 결과를 Table 3에 나타내었다. Hg, Cr을 제외한 모든 중금속원소들은 산성 pH 범위에서 더 많이 용출되었으며 pH가 증가하면서 용출량이 급격히 감소하였다. 이들 원소들은 특히 pH가 5에서 4로 떨어지면서 용출정도가 급격히 증가하여 적게는 5배에서 많게는 20배 이상의 농도 변화를 보인다. 반면 Cr의 경우 산성범위보다 알칼리범위에서 더 농도가 높아지며 특히 pH 8과 12 범위에서 많이 용출된다. 제강분진의 경우 용출초기 pH는 12 내외로 강알칼리 특성을 나타내며 이는 Cr과 Hg의 경우 용출가능성이 높아지나 다른 중금속들의 제어에는 유리한 환경이다.

Table 3. Result of pH-stat test for EAF dust(unit: mg/L)

pH	Ca	Mg	Na	K	Cd	Pb	Cr
4	5561.8	394.8	559.4	563.4	1.21	24.71	0.26
5	6768.2	492.5	270.5	635.3	1.35	2.56	0.00
5.5	6499.1	453.9	292.8	598.2	1.20	0.77	0.00
7	5492.7	328.4	430.9	637.2	0.08	0.35	1.55
8	5253.2	239.3	481.5	553.5	0.05	0.32	24.20
9	5563.3	84.4	292.2	538.6	0.01	0.32	50.39
10	3902.1	35.4	529.6	358.3	0.01	0.23	37.10
11	4809.6	35.6	141.5	521.7	0.02	0.25	49.38
12	4502.7	0.4	121.3	220.0	0.01	0.74	41.65

	Ni	Zn	Cu	As	Hg	Fe	Mn
4	66.68	513.70	13.79	<0.05	0.00	77.95	66.05
5	68.60	596.10	1.70	<0.05	0.00	2.04	73.08
5.5	52.04	417.10	0.33	<0.05	0.00	0.12	67.67
7	56.78	11.46	0.07	<0.05	0.01	0.05	7.98
8	59.51	0.19	0.06	<0.05	0.01	0.07	1.15
9	21.07	0.08	0.06	<0.05	0.00	0.07	0.00
10	19.21	0.06	0.06	<0.05	0.01	0.06	0.00
11	19.15	0.08	0.06	<0.05	0.05	0.03	0.00
12	19.92	0.23	0.06	<0.05	0.06	0.04	0.00

3.2.3. 주상용출시험

주상용출시험은 회분식시험에 비해 자연용출조건에 더 가까우며 보다 장기적인 용출과정을 관찰할 수 있다. 분취기로 채취한 시료의 pH와 전기전도도는 현장에서 바로 측정하였으며 이를 다시 0.45 µm 시린지 필터로 여과 한 뒤 원소를 분석하였다. 주상용출시험은 약 30주간 동안 가동되었으며 제강분진을 통과한 용출액의 화학조성 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 용출액의 pH는 전 실험가동기간 내내 12 전후의 강알칼리 값을 유지하였으며 전체 기간 동안 pH값도 11이상을 유지하였다. 전기전도도는 반응 초기의 83.50 mS/cm을 보이며 약 4 pore volume까지 급격히 감소하며 그 이후 일정 수준을 유지한다.

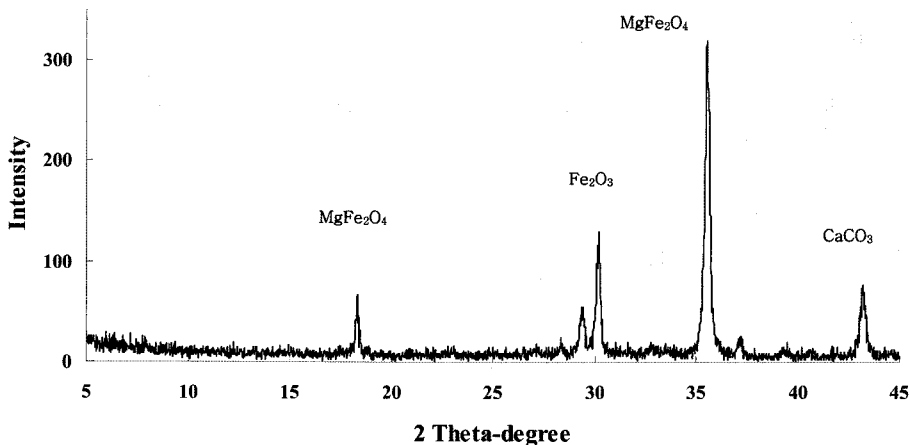


Fig. 2. X-ray diffractogram of EAF dust.

증금속의 경우 대부분 초기에 높은 농도로 용출되다가 용출횟수가 지속되면서 농도가 급격히 감소하는 특징을 보인다. 특히 Cr의 경우 9 pore volume 정도까지 30 mg/L 내외의 높은 농도로 용출되다가 이후부터 급격히 감소하기 시작하여 가동 종료 직전에는 1.79 mg/L까지 감소하였다. Ni, Cu, Zn와 Hg 등도 초기 높은 농도로 용출된 이후 급격히 감소하면서 매우 낮은 농도로 유지되었다. 반면 Cd와 Pb는 앞서 기술한 다른 원소들과 유사한 경향을 보이다가 다시 농도가 증가하는 용출특성을 나타낸다. 즉, 초기 40 mg/L 내외의 농도로 용출되다가 5 pore volume 경과 후 1.42 mg/L까지 감소하다가 다시 16 mg/L 정도로 증가하여 실험 종료 시까지 유지된다. 용출과정에서 나타나는 농도변화를 통하여 제강분진 입자내 원소가 어떻게 분포하는지에 대한 정보를 추측할 수 있다. 즉, 제강분진은 1000℃ 이상의 고온환경을 거치면서 휘발성이 있는 원소들이 증발 및 입자 표면 점착 과정을 거치게 된다. 이 때 일부 원소들은 휘발성 정도에 따라 선택적으로 입자 표면에 분포하며 이들은 용출 초기 물과 반응을 쉽게 할 수 있으며 용출가능성이 높아진다. 반면 휘발성이 적은 원소들의 경우 제강분진 표면보다는 입자내부 결정에 위치하여 물과 접촉하더라도 바로 용출되기보다는 어느 정도의 표면 반응이 진행된 후 입자 바깥으로 용출되 나올 것으로 예상된다. 이런 가정을 바탕으로 원소의 위치를 예측하면 Ni, Cu, Zn 및 Hg의 경우 대부분 제강분진 입자 표면에 선택적으로 분포하며 반면 Cd와 Pb의 경우 일부 표면 증착도 되나 많은 부분이 입자 내부 격자에 위치하고 있을 것으로 생각된다. 한편 Cr이 용출횟수 증가에 따라 농도가 감소하는 것은 Cr이 입자 표면에 주로 분포하였을 뿐 아니라 제강분진내 Fe(0)와 Fe(II)의 산화에 의해 Cr³⁺로 환원, 제거되었을 가능성도 동시에 고려되어야 한다. Fe에 의한 Cr의 제거는 많은 연구자들에 의해 이미 밝혀진 바 있으며 특히 수용액에서의 Fe²⁺와 Cr⁶⁺의 반응은 매우 빠른 반응으로 보고된다.¹⁸⁾ 유기물 함량의 간접적인 지표로 측정된 총유기탄소는 용출 초기인 2 pore volume 정도까지 90 mg/L 이상의 높은 농도를 기록하다가 급격히 감소하여 약 4 pore volume 경과 후부터는 검출한계 이하로 고갈된다. 제강분진의 유기물은 거의 대부분 표면에 분포하며 용출초기에 대부분이 제거되어 주상용출시험의 경우 Cr 환원에 전자수용체로 이용될 가능성이 적다고 판단된다.

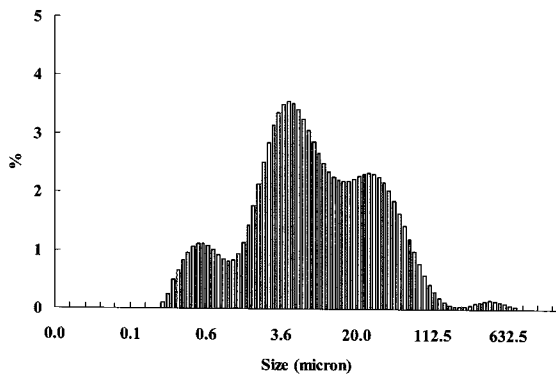


Fig. 3. Size distribution of EAF dust.

3.3. 제강분진의 용출특성과 환경안전성 평가

다양한 용출방법을 통한 제강분진 침출수의 증금속 최대 용출농도를 중심으로 제강분진 용출에 따른 안전성을 살펴 보았다. 우선 제강분진 증금속 용출농도 변화는 pH에 따라 큰 차이를 보이는 것을 확인하였으며 이는 전술한 바와 같이 pH 4에서 5.5. 범위에서 Pb 24.71 mg/L, Cd 1.21 mg/L 등, 높은 농도를 나타낸다. 그러나 대부분의 원소들은 5.5 이상의 pH 범위에서 Pb, Cd, Cu 및 Zn의 1 mg/L 이하 농도로 급감한다. Ni 역시 산성에서 많이 용출되어 pH 4에서 7의 범위에서 60 mg/L 내외의 높은 농도로 용출되나 pH 8에서 12사이의 알칼리 범위에서도 20 mg/L 내외로 감소한다. 이들 원소들의 용출경향과는 반대로 Cr의 경우 pH 7 이상의 알칼리 환경에서 더 많이 용출되며 반면 산성에서는 거의 용출되지 않는 특성을 나타낸다. pH를 조정하지 않고 증류수를 통과시킨 주상용출시험에서 킨럼을 통과한 침출수의 pH가 약 60 pore volume이 통과한 이후에도 12이상의 강알칼리성을 지속적으로 유지한다. 따라서 제강분진을 이용하여 유해폐기물이 함유된 폐수나 침출수를 처리하고자 하는 경우 가장 주목되는 원소는 Cr으로 생각된다. 또한 Pb의 경우 초기 41.68 mg/L의 농도에서 지속적으로 감소하여 10 pore volume 이후 최저 1 mg/L 이하까지 감소하나 40 pore volume 전후 15 mg/L 내외까지 다시 상승하다가 50 pore volume이 지나면서 10 mg/L 이하로 감소한다. 따라서 제강분진과 같은 고형물의 활용이나 매립은 장기간에 걸쳐 일어나는 용출특성이 반드시 고려되어야 할 것이다.

원소용출 한계, 즉 수용액에서의 원소 최대농도는 열역학 조건에 의해 제어된다. 제강분진이 물과 접촉할 경우 원소가 용출되기 시작하여 수용액내 원소농도가 증가하며 특정 광물에 대해 포화지수 이상의 농도에 도달하는 경우 광물이 침전되면서 수용액의 농도는 더 이상 증가하지 않게 된다. 그러므로 제강분진이 물과 접촉하면서 원소가 어느 정도나 용출되는지 예측은 원소의 활동도로부터 계산한 포화지수와 원소 화학형태(chemical speciation)를 통한 포화지수를 통해 정량적으로 구할 수 있다. pH 고정시험과 주상시험결과 자료를 PHREEQC¹⁶⁾ 지구화학모델링 프로그램을 이용하여 특정광물에 대해 포화지수와 평형을 이루는지 확인하였다. PHREEQC는 미국지질조사소에서 다양한 저온 수질지구화학 계산을 하기 위해 개발된 컴퓨터 프로그램이다.¹⁶⁾ 이 프로그램은 이온결합 수질 모형을 바탕으로 1) 원소화학형태(chemical speciation)와 포화지수(saturation indices) 계산(평형농도와 이온활동도 곱과의 비율에 따라 과포화, 저포화 및 평형 상태로 나뉨) 2) batch-reaction과 1차원 이동, 액상, 기상, 광물, solid-solution, 표면결합 및 이온교환평형 등을 포함하는 가역반응과 반응물간의 물 전달, 동역학적으로 조정되는 반응들, 용액혼합 및 온도변화 등을 포함하는 비가역반응 등에 수반되는 이동 계산 등을 수행할 수 있다. 즉, 정지된 상태에서의 수질화학특성과 이동시에 물-암석 반응에 따른 수질변화과정을 모사 또는 예측 하는 크게 두 가지 기능을 가진다. 이 모형프로그램의 입력자료는 mg/L 또는 mol/L 등으로 표기되는 이온

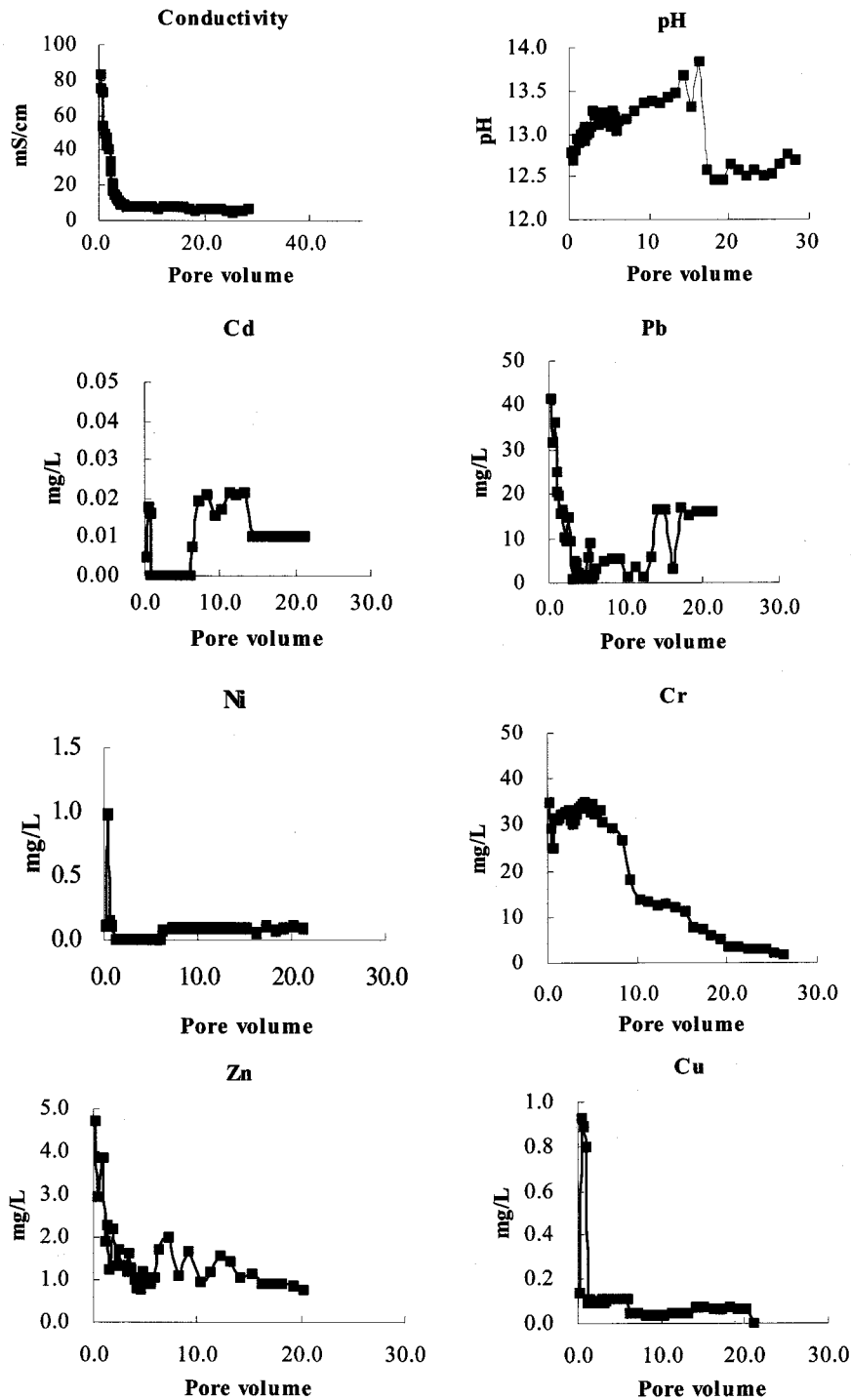


Fig. 4. Variation of elements with number of pore volumes in column leaching test.

농도와 pH, 산화/환원 전위(직접 입력 또는 Fe^{2+}/Fe^{3+} 비와 같은 간접입력), 온도 등이며 이를 통해 활동도와 활동도 계수, 평형농도 및 이온활동도곱 등을 계산하며 이를 바탕으로 원소화학적 형태 구성을 포함한 용출-침전 반응에 따른 광물의 용해 및 침전, 용액화학의 변화 및 용액내 이온 최대 농도 제어 등의 다양한 결과를 얻을 수 있다.¹⁶⁾ 이의 입력자료 구성과 출력자료 일부를 Table 4a, b, c에 나타내었다.

PHREEQC 계산결과 분석된 증급속 중 일부에 대해 원소

농도를 조정하는 잠재적 농도조정 고형물질이 존재할 것으로 생각된다. 즉, 특정원소를 포함하는 고형물질에 대해 포화지수 이상을 나타낼 경우 고형물질이 침전되기 시작하는 시점에서 용액내 원소농도는 더 이상 증가하지 않으며 원소들은 모두 새로운 침전물 형성에 사용될 것으로 예상되어 이러한 농도조정물질의 존재 여부는 물-폐기물 반응시 최대 용출농도의 예측에 유용하게 쓰일 수 있다. 본 실험에서 Pb의 경우 pH 7 이상에서는 $Pb(OH)_2$, Zn의 경우도 유사한 pH

범위에서 ZnO 그리고 Fe의 경우 전 pH 범위에서 Fe(OH)₃가 이들 원소의 평형농도를 결정하는 잠재적 침전물인 것으로 밝혀졌다. 따라서 pH 7 이상의 범위에서 Pb, Zn, Fe의 최대 용출농도는 다른 지구화학적 변수(pH, 산화/환원전위)의 변화에 따라 예측이 가능할 것이다. 반면 pH가 중성 내지 산성 범위에서는 비포화 상태로 용출/침전이 아닌 흡, 탈착에 의해 원소 거동이 제어될 것으로 판단된다. 반면 원소조정물질이 존재하지 않는 다른 원소들의 경우 흡, 탈착에 의해 농도가 제어될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4. Selected example of PHREEQC calculation(Input and Output - aquatic speciation and saturation Indices)

a. Input data(selected)

Temp(°C)	25.00		
pH	8.00		
Eh(mv)	0.250		
Elemental concentration(mg/L)			
	Ca	5253.20	
	Mg	239.30	
	Na	481.50	
	K	553.50	
	Cd	0.05	
	Pb	0.32	
	Cr	24.20	
	Ni	59.51	
	Zn	0.19	
	Cu	0.06	
	Fe	0.07	
	Mn	1.15	
	Al	0.00	
	Cl	373.0	
	SO4	2.28	

b. Aquatic speciation(for pH 8, block)

species	pH									
	%	4	5	5.5	7	8	9	10	11	12
Pb	Pb ²⁺	92	89	90	84	52	9			
	Pb(OH) ₂					40		22		90
	PbSO ₄									
	Pb(OH)				6		70	65	90	
	PbCl	7	9	9	8	5	1			

c. Saturation indices

Solid Phses	SI	log IAP	log KT
PbSO ₄	-4.54	-12.33	-7.79
Anhydrite	-2.76	-7.12	-4.36
Cd(OH) ₂	-4.65	9.00	13.65
CdSO ₄	-12.60	-12.70	-0.10
Fe(OH) ₃ (a)	1.70	6.59	4.89
Goethite	7.59	6.59	-1.00
Gypsum	-2.54	-7.13	-4.58
Jarosite-K	-8.44	-17.65	-9.21
Pb(OH) ₂	1.22	9.37	8.15
Zn(OH) ₂ (e)	-1.66	9.84	11.50

4. 결론

제강분진은 다량의 중금속 물질이 함유되어있으며 물과 접촉할 경우 이 중금속들이 수계로 방출될 수 있다. 그러나 제강분진은 pH가 12 이상인 강한 알칼리성 환경을 생성하며 산성에서 급격히 용출이 증가하는 대부분의 중금속 원소들(Pb, Zn, Cd, Cu, As)은 이런 알칼리 환경에서 매우 적은 농도로 용출된다. 이와는 반대로 Cr의 경우 다른 대부분의 중금속들과는 상이하게 알칼리 환경으로 가면서 용출량이 급격히 증가하며 제강분진을 재활용할 경우 특히 주목해야할 원소이며 제강분진을 이용한 유해중금속 제거 적용 시에는 Cr의 용출을 제어하는 것이 선행되어야 할 것이다.

한 가지 가능성으로는 제강분진에 포함된 Fe(0)나 Fe(II)의 산화에 따른 Cr⁶⁺의 Cr³⁺ 환원 및 Cr(OH)₃으로 침전 제거이다. 그러나 강한 알칼리 환경에서 Fe의 용해도가 급격히 감소하며 결과적으로 Cr⁶⁺의 환원작용 역시 제한될 것으로 예상된다. 그러나 일반적으로 pH가 증가할수록 산화/환원전위는 감소하며 산화/환원전위가 감소할 경우 Fe의 용해도는 급격히 증가한다. 본 연구에서 실시한 주상용출시험결과에서 용출횟수가 증가하면서 Cr 농도가 감소하는 현상은 표면에 흡착된 Cr의 용출 및 고갈 현상과 함께 제강분진에 함유된 Fe(0) 또는 Fe(II)의 용출에 의한 환원 및 공침 제거 가능성으로 설명될 수 있어 산화/환원 전위의 조정을 통해 제어가 가능할 것으로 예측되며 이 경우 제강분진을 이용한 유해물질 처리는 제한적으로 사용될 수 있을 것이다.

TCLP나 폐기물 공정시험방법 및 다양한 용출시험방법을 통해 알아본 제강분진의 용출특성을 바탕으로 제강분진을 유해물질 처리에 제한적으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, Cr, Pb, Zn 등의 중금속들의 효과적 용출제어가 가능하다는 것을 전제로 중금속을 포함한 유해물질의 농도가 매우 높은 폐수나 침출수 전처리 공정에 제강분진을 적용할 수 있을 것이다. 특히 지정폐기물 매립장의 기존 차수층의 점토 또는 HDPE 상부에 추가로 설치하여 침출수와 반응 시킬 경우 침출수 유해물질 원소 농도를 감소시켜 침출수 처리비용을 크게 감소시킬 수 있으며 아울러 지정폐기물의 효율적인 처리도 가능하게 할 수 있다. 그러나 제강분진에 함유된 Cr을 포함한 각종 중금속들은 pH 변화에 따라 용출특성이 달라지며 특히 제강분진이 야기하는 강알칼리 환경에서 Cr의 용출 가능성이 크므로 지구화학변수의 조정, 전처리 및 적용 대상 물질 또는 장소의 세부적인 제한 등의 제어대책의 선행이 필요하다.

사 사

본 연구는 가톨릭대학교 2005년도 교비연구비의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 배범한, 정재훈, 이성재, 장윤영, 박규홍, 장윤석, "제강

- 분진을 촉매로 활용한 펜톤유사산화에 의한 고농도 para-Nitrophenol의 처리,” 대한환경공학회지, **23**(10), 1749~1790(2001).
2. 조현희, 박재우, “Zero-valent Iron(ZVI)에 의한 TCE 탈염소화 반응에 계면활성제와 자연용존 유기물이 미치는 영향에 관한 연구,” 대한환경공학회지, **24**(4), 689~696(2002).
 3. Lopez, F. A., martin, M. I., Perez, C., Lopez-Delgado, A., Alguacil, F. J., “Removal of copper ions from aqueous solutions by a steel-making by-product,” *Water Res.*, **37**, 3883~3890(2003).
 4. Bergendahl, J. A., Thies, T. P., “Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron,” *Water Res.*, **38**, 327~334(2004).
 5. Gandhi, S., Oh, B-T., Schnoor, J. L., Alvarez, P. J. J., “Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate and nitrate mixtures by granular iron in flow-thorough columns under different microbial conditions,” *Water Res.*, **36**, 1973~1982(2002).
 6. Ponder, S. M., Darab, J. G., Mallouk, T. E., “Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2564~2569(2000).
 7. 강성호, 이상훈, 콕기석, 이주형, 정문경, 용출특성규명을 통한 채생골재 환경성 평가, 대한환경공학회지, **27**(3), 293~301(2005).
 8. Hage, J. L. T., Mulder, E., “Preliminary assessment of three new European leaching tests,” *Waste Management*, **24**, 165~172(2004).
 9. Hohberg, I., de Groot, G. J., van der Veen, A. M. H., Wassing, W., “Development of a leaching protocol for concrete,” *Waste Management*, **20**, 177~184(2000).
 10. Todorovic, J. and Ecke, H., “Leaching tests for assessment of mobility of inorganic contaminants from solidified incineration residues - Literature review,” Report No. 2004:01, Division of Waste science and technology, Lulea University of Technology, Sweden(2004).
 11. Tiruta-Barna, L., Imyim, A., and Barna, R., “Long-term prediction of the leaching behaviour of pollutants from solidified wastes,” *Adv. Environ. Res.*, **8**, 697~711(2004).
 12. van der Sloot, H. A., “Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long-term environmental assessment,” *Waste Management*, **22**, 181~186(2002).
 13. European Committee for Standardization, EN 12457: *Compliance Test for Leaching of Granular Materials and Sludges*. CEN/TC 292/WG 2. Brussel(2002).
 14. European Committee for Standardization, Prestandard WI 292015: *Characterization of Waste-Influence of Imposed pH on release of constituent from a waste material*, CEN/TC 292/WG 6, Brussels(2000)
 15. NNI(Nederlands Normalisatie Instituut), NEN 7341: *Leaching characteristics of solid soil and stonelike construction and waste materials leaching tests - measurement of the availability of inorganic compounds*, The Netherlands (1995).
 16. Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J., *User's guide to PHREEQC(v.2) a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, Water Resources investigations Report 99-4259, USGS, Denver, Colorado(1999).
 17. Sofilic, T., Rastovcan-Mioc, A., Cerjan-Stefanovic, S., Novosel-Radovic, V., Jenko, M., “Characterization of steel mill electric-arc furnace,” *J. Hazard. Mater.*, **B109**, 59~70(2004).
 18. Sedlak, D. L., chan, P. G., “Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron,” *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **61**, 2185~2192(1997).