

분쇄방법에 따른 석탄재 재활용 콘크리트의 중금속 분석결과 및 용출특성 변화

이진원¹ · 최승현¹ · 김강주^{1*} · 문보경²

¹군산대학교 환경공학과, ²한국서부발전(주)

Variations in Heavy Metal Analytical Results and Leaching Characteristics of Coal Ash Recycled Concretes according to Sample Crushing Methods

Jin Won Lee¹, Seung-Hyun Choi¹, Kangjoo Kim^{1*} and Bo-Kyung Moon²

¹Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 54150, Korea

²Korea Western Power, Co., Ltd., Taean, Chungnam 32140, Korea

(Received: 14 August 2018 / Revised: 3 October 2018 / Accepted: 18 October 2018)

Since concrete is a hardened aggregates of various materials, it needs to be crushed for chemical analyses. However, the effect of sample crushing on the analytical results has not been precisely assessed till today. In this study, we prepared concrete test pieces using Portland cements and fly ashes as binding materials, and ponded ashes and sands as aggregates and analyzed the heavy metals of the test pieces using Standards for Fair Testing of Soil Contamination (SFTSC) and Wastes (SFTW). For this, each test piece was partially crushed at first and sieved for separation of grains of <0.15 mm, 0.15-0.5 mm, and 0.5-5 mm from the same crushed samples (Crushing Method I). Results of those samples using SFTSC showed a clear trend that analyzed heavy metal concentrations are higher in the finer fractions. Particularly, fractions with <0.15 mm indicated much higher concentrations than the theoretical ones, which were calculated based on the concentrations of individual materials and their mixing fractions. In contrast, the analytical results were generally comparable with the theoretical ones when the test pieces were totally pulverized such that all the crushed grains were <0.15 mm in size (Crushing Method II). These results are associated with the fact that cement materials and fly ashes, which are high in heavy metals relative to other materials, are enriched in the fine fractions. The analytical results using the SFTW derived very low concentrations in most of parameters and did not indicate the dependence of concentrations on the crushing methods due to using distilled water as leaching agent.

Key words : concrete, sample preparation, cement, coal ash, heavy metal analysis, Standard for Fair Testing of Soil Contamination

콘크리트는 덩어리이기 때문에 분석을 위해서는 분쇄를 할 수밖에 없다. 그러나, 콘크리트와 같이 여러 재료의 혼합물을 파쇄, 특정 입도를 선별하는 것에 따른 효과는 아직까지 적절하게 평가된 바가 없다. 본 연구에서는 시멘트와 비산재를 고화제로 사용하고, 매립재와 모래는 골재로 사용하여 콘크리트 공시체를 제작한 다음, 토양오염공정시험기준과 폐기물공정시험기준에 따라 중금속분석을 수행하였다. 이를 위하여, 먼저, 공시체를 어느 정도 파쇄한 다음 채질하여 <0.15 mm, 0.15~0.5 mm, 0.5~5 mm를 선별(분쇄방법 1)하여 분석하였다. 토양오염공정시험기준 분석 결과, 작은 입도의 시료가 높은 중금속 농도를 보이는 경향이 뚜렷하였다. 특히, <0.15 mm는 각 개별재료의 농도와 배합비로 계산된 이론값보다도 몇 배 높은 값을 보이기도 하였다. 반면, 시료 전체가 <0.15 mm를 갖도록 완전히 분쇄(분쇄방법 2)하여 분석한 결과는 이론값과 비슷한 농도를 보였다. 이 같은 결과는, 부분 분쇄 시에는 작은 입도에 중금속

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: kangjoo@kunsan.ac.kr

농도가 높은 시멘트와 비산재가 농집되는 것과 관련이 있다. 반면, 폐기물공정시험기준 분석에서는 모든 항목에서 매우 낮은 용출 농도를 보였고, 토양오염공정시험기준에서와 같은 경향도 관찰되지 않았다.

중심어 : 콘크리트, 시멘트, 시료준비, 석탄재, 중금속분석, 토양오염공정시험기준

1. 서 론

석탄은 전 세계적으로 화력발전소의 주요 연료로 사용된다. 석탄 화력발전소 석탄재는 미분탄을 보일러에서 연소시킨 후 발생하는 부산물로 포집되는 위치에 따라 크게 비산재(fly ash)와 바닥재(bottom ash)로 구분된다. 석탄재의 물리화학적 특성은 연료로 사용되는 석탄의 종류, 연소온도, 체류시간 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Ainsworth and Rai, 1987; Ahmaruzzaman, 2010; Kim, 2013). 비산재는 석탄 연소 후 집진기에 포집되는 미분말 입자로 전체 석탄재 발생량 중 약 80% 이상을 차지하고 있다. 비산재는 알루미늄실리카 계열의 구형입자형태를 보이며, 천연 포졸란 특성을 가지고 있어 주로 콘크리트 혼화제로 많이 재활용된다(Park and Kim, 2012). 바닥재는 보일러 바닥으로 떨어지는 석탄재로서 입자는 비산재 보다 크며 모양이 불규칙하고 다공성의 특징을 가지고 있다. 바닥재는 포졸란 활성을 발휘하는 특성이 작아 콘크리트나 시멘트로의 재활용률이 낮다(Cherif *et al.*, 1999; Jaturapitakkul and Cheerarot, 2003).

화력발전소의 증설에 따라 석탄재 발생량도 꾸준히 증가하고 있다. 우리나라에서는 2010년 기준, 약 860만 톤의 석탄재가 발생하였으며 이중 약 720만 톤(80%)은 시멘트 대체제로 사용되고 나머지 20%는 발전소 인근의 매립장에 매립되고 있는 실정이다(Kim, 2013). 최근에는 주민의 반대로 인하여 석탄재 매립장의 신규 허가나 증설허가를 받기 힘든 실정이고, 정부에서도 전량 재활용하는 쪽으로 정책을 시행하고 있어 다량의 재활용방안을 찾는 것이 시급한 실정이다. 일부 석탄재는 어느 정도의 중금속을 포함하고 있는 것으로 알려져 있으며(Eary *et al.*, 1990; Kim *et al.*, 2009, 2010, 2017), 이는 석탄재 재활용에 장애가 되고 있다.

석탄재를 대량으로 소비할 수 있는 방안으로는 관거 또는 건물 뒷채움재, 지반함몰지, 광산 갱도 채움재 활용 등이 제안되고 있다. 그러나, 이러한 장소에 석탄재를 그대로 처리하게 되면, 지하수로의 중금속 용출우려뿐 아니라, 석탄재의 낮은 점착성과 비중으로 인하여 매립재가 매우 느린 지하수 흐름에 의해서도 쉽게

침식되어, 바깥으로 유출되고, 매립 장소에서는 지반침하나 지표함몰이 발생될 가능성도 있다. 소량의 시멘트와 섞어 침식을 방지토록 하는 기술은 이러한 우려를 저감시켜 줄 수 있는 새로운 처리방식이라고 할 수 있다. 특히, 시멘트는 중금속을 안정화하는 효과가 탁월한 것으로 알려져 있어(Chen *et al.*, 2009; Choi *et al.*, 2009; Shi and Kan, 2009; Vyšvaril and Bayer, 2016) 석탄재를 이러한 방식으로 처리하면 중금속 용출에 의한 위험도 감소될 수 있다는 장점도 있다. 특히, 도로의 관거 뒷채움재 등에 이러한 처리방식이 적용될 경우, 저장도이기 때문에 곡괭이나 굴착기에 의하여 쉽게 파쇄하면서 시설을 보수하거나 해체할 수도 있다.

파쇄된 콘크리트, 폐갱도 채움재로 쓰인 콘크리트는 궁극적으로는 그 자리에서 토양화되는 것이기 때문에, 그와 같은 석탄재 처리방식을 실제로 활용하기 위해서는 그에 따른 환경적 안전성도 검증되어야 할 것이다. 아직, 우리나라에는 시멘트나 콘크리트에 대하여 공인된 분석방법과 환경기준은 마련되어 있지 않다. 굳이, 가까운 기준을 찾아보자면 폐기물관리법(법률 제 15103호)에 의한 폐기물공정시험기준(Standards for Fair Testing of Soil Pollution, SFTSP; 국립환경과학원고시 제2017-54호)을 들 수 있을 것이나, 이는 재활용 가능성을 평가하기 위한 것이어서 이미 재활용된 폐기물에 적용하는 것은 엄밀하게는 맞지 않다. 즉, 폐기물이 활용되었다고 하더라도 토양화시킨다면 토양환경보전법(법률 제15658호)의 적용을 받아, 토양오염공정시험기준(Standards for Fair Testing of Wastes, SFTW; 국립환경과학원고시 제2017-22호)에 따라 분석하는 것이 타당할 것이다.

본 연구는 석탄재를 콘크리트로 활용하고 결국은 토양화한다고 했을 때, 이를 평가하는 관점에서 폐기물공정시험기준과 토양오염공정시험기준을 비교 분석하고 그에 대한 문제점을 고찰하기 위하여 수행되었다.

2. 토양오염공정시험기준과 폐기물공정시험기준의 중금속 분석법 비교

토양환경보전법 시행규칙에 의하면 As, Cd, Cu, Ni,

Table 1. Comparison of analytical methods for heavy metals

Analytical method	Standards for Fair Testing of Soil Pollution (SFTSP)	Standards for Fair Testing of Wastes (SFTW)
Reference Korean Law	Soil Environment Conservation Act	Waste Management Act
Heavy metals under control	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, (Cr ⁶⁺ †)	As, Cd, Cu, Pb, Hg, Cr, Cr ⁶⁺
Sample size	<0.15 mm (by sieving‡)	0.5~5.0 mm (by sieving after partial crushing)
Leaching solution	Aqua regia (HNO ₃ 7 mL + HCl 21 mL)	Deionized water
pH	-	Adjusted to pH 6.8-7.3 (before reaction)
Solid Samples	~3 g	>100 g
Solid:solution ratio (during reaction)	3 g:28 mL of aqua regia [¶]	1:100
Heating during reaction	Yes	Not designated
Filtration	Whatman No. 40 (pore size: 8 µm)	Glass fiber filter (pore size: 1 µm)
Treatment after filtration	Not required	Acid digestion

† Not analyzed based on the method described above.

‡ Crushing or pulverization is not allowed.

¶ ~3 ml of initial deionized water not included.

Pb, Zn, Hg, Cr⁶⁺ 등 8개 항목의 중금속에 대하여 기준을 마련하고 있다. 이중, Cr⁶⁺을 제외한 7개 항목은 왕수(질산1:염산3)를 이용하여 추출하여 분석한다(Table 1). 왕수를 이용하여 중금속을 분석하는 경우, 토양에 포함된 중금속이 상당부분 용출되기 때문에, 많은 학자들은 토양오염공정시험기준에 따른 중금속분석을 ‘전함량 분석법’이라고 칭하기도 한다(Table 1). 그러나, 왕수처리이후에도 내산성이 있는 광물들은 잔류물로 남고, 이 때문에 실제 전함량 분석법에 비하여 중금속의 농도가 다소 낮게 나오기도 한다(Lee *et al.*, 2018). 이 때문에, 토양오염공정시험기준 분석이 엄밀한 의미의 ‘전함량 분석법’은 아니다. 반면, 폐기물공정시험기준에서는 고상 또는 반고상폐기물을 pH 6.8~7.3로 조정된 중류수와 반응시켜 준비된 용출용액을 산분해하여 As, Cd, Cu, Pb, Hg, Cr, Cr⁶⁺ 등 7개 항목의 중금속을 분석한다(Table 1).

사용이 종료된 콘크리트는 법적으로는 폐기물이기 때문에 폐기물공정시험기준에 따라 분석하는 것이 맞다. 그러나, 이것이 폐석산 복구, 폐갱도 메움재 등 토양화를 전제로 하는 곳에 사용된다면, 토양오염공정시험법에 따라 분석하여야 할 것이다. 실제, 우리나라 산지관리법도 폐석산 복구재는 토양오염기준을 충족하여야 한다고 정하고 있어, 토양화되는 폐기물은 토양오염공정시험법에 의하여 분석되어야 함을 보여주고 있다. 마찬가지로, 본 연구도 토양화를 전제로 한 뒷채움재로 활용하는 것이기 때문에 토양오염공정시험법에 따

른 분석을 할 필요가 있다.

토양오염공정시험법에는 시료를 분쇄하는 것이 명시되어 있지 않다. 단순히, 0.15 mm체로 체질하여 이를 통과하는 토양을 분석대상으로 하라고 명시하고 있다. 이 때문에, 콘크리트와 같이 큰 덩어리로 있는 고체의 중금속 함량은 토양오염공정시험법으로는 본질적으로 조사를 할 수가 없다. 그러나 연구자에 따라서는 콘크리트와 같은 덩어리의 경우, 통상적으로 적당히 분쇄하고, 0.15 mm체로 체질하는 방법으로 시료를 조제한다.

폐기물공정시험기준에서는 고형폐기물의 직경이 5 mm 이상인 것은 분쇄 후 체로 걸러 입경이 0.5~5 mm만을 선택하여 분석하도록 하고 있다. 반면, 비산재와 같은 소각잔재는 그대로 분석하도록 하고 있다. 콘크리트는 중금속 농도와 경도가 다른 다양한 재료의 혼합물이기 때문에 분쇄하게 되면 경도가 작은 재료로 구성된 부분이 상대적으로 더 잘 분쇄되어 작은 입도에 농집되어 있을 가능성이 있어, 폐기물공정시험기준에서와 같이 이를 체질하여 특정 입도범위를 취하여 분석하게 되면 시료의 전체 특성을 반영하기 힘들 것으로 예상된다. 그러나, 이러한 시료 조제방식에 따른 분석결과에 대한 평가는 이루어진 바가 없는 실정이다.

3. 재료 및 방법

3.1. 재료

본 연구에는 Lee *et al.*(2018)이 사용한 것과 같은

Table 2. Mixing ratios of concrete materials used for test piece preparation

Sample ID	Cement	Fly Ash	Bottom Ash	Sand
	wt% (dry)			
A1	3	3	0	94
A2	3	3	28	66
A3	3	3	56	37
A4	3	3	93	0
B1	6	0	0	94
B2	6	0	28	66
B3	6	0	56	37
B4	6	0	93	0
Control A	50	50	0	0
Control B	100	0	0	0

재료를 사용하였다. 이용된 석탄재는 (주)한국석부발전의 태안화력발전본부에서 생산된 비산재와 회처리장(ash pond)에 매립되어 있는 매립재(ponded ash)이다. 비산재는 물과 반응 시에 표면에 흡착된 중금속이 상당부분 씻겨가기 때문에(Kim, 2013), 물과는 한 번도 접촉하지 아니한 것을 사용하였다. 시멘트는 국내 모 회사가 생산한 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 이용하였고 염분이 제거된 바닷모래와 바닥재를 콘크리트용 골재로 사용하였다.

본 연구를 위하여 이들 콘크리트 재료들에 대하여 습식 입도분석을 시행하였고, 폐기물공정시험기준에 따라 중금속용출농도를 분석하였다.

3.2. 콘크리트 공시체 제작

본 연구에는 Lee *et al.*(2018)가 매립재, 비산재, 시멘트, 모래 등의 재료 배합비를 달리하여 제작한 콘크리트 공시체가 사용되었다(Table 2). 이들 공시체는 시멘트를 비산재로 대체하고, 모래골재를 매립재로 대체함에 따른 중금속의 함량변화를 보기위하여 제작된 것이다. 본 연구를 위하여 시멘트만을 이용한 공시체와 시멘트(control B)와 비산재를 1:1로 혼합한 공시체(control A)를 추가로 제작하였다.

3.3. 공시체에 대한 중금속 분석

3.3.1. 시료 조제

중금속 분석은 공시체를 3등분하고 가운데 부분을 선택하여 수행하였다. 본 연구에서는 다음과 같이 두 가지 방법으로 분쇄하여 시료를 조제하였다.

가. 분쇄방법 I

공시체를 적당히 분쇄한 다음, 눈의 크기가 다른 3

개의 체(0.5~5 mm, 0.15~0.5 mm, 0.15 mm이하)를 이용하여 3개의 입도로 분리하였다. 본 분쇄방법은 '부분분쇄'라 칭한다. 중금속분석은 각각의 입도에 대하여 토양오염공정시험기준과 폐기물공정시험기준에 따라 수행하였다.

나. 분쇄방법 II

분쇄된 시료가 모두 0.15 mm체를 통과하도록 공시체를 분쇄하였다. 본 분쇄방법은 '완전분쇄'라 칭한다. 본 시료는 토양오염공정시험기준에 따라서만 분석하였다.

3.3.2. 토양오염공정시험기준에 따른 용출

위의 방법에 따라 조제된 시료 약 3g을 정량하여 250 mL 반응용기에 넣고 급격한 반응을 막기 위하여 증류수로 시료를 적셨다. 이후, 염산 21 mL와 질산 7 mL을 넣고 유기물이 서서히 분해되도록 약 2시간 정치시켰다. 환류냉각관과 0.5 M 질산이 들어있는 흡수용기를 연결하여 반응용기에 온도를 서서히 올려 환류조건에 도달하도록 하고 2시간 동안 가열·분해시켜 중금속이 모두 용출되도록 하였다. 분해가 끝나면 반응용기를 식힌 후 0.45 µm 주사기 필터로 여과한 다음 0.5 M 질산으로 최종액량을 100 mL로 하여 분석용 시료로 사용하였다.

3.3.3. 폐기물공정시험기준에 따른 용출

폐기물공정시험기준에 의하면, 조제된 시료를 100 g 이상을 정확히 취하여 시료:용매 = 1:10(W:V)의 비로 2,000 mL 삼각 플라스크에 넣어 반응시키도록 하고 있다. 그러나 본 연구에서는 실험의 편의를 위하여 조제된 시료 약 5g을 정량하여 100 mL 삼각 플라스크에 넣고 여기에 사전에 pH를 6.8~7.3으로 조정된 증류수 50 mL를 정량하여 첨가한 다음, 상온·상압에서 200 rpm의 조건으로 6시간 동안 교반, 용출하였다. 용출도중에는 따로 pH를 조절하지 아니하였다. 폐기물공정시험기준에 의하면, 이처럼 반응 시킨 용액을 유리섬유여과지로 여과하거나 3000 rpm에서 20분 이상 원심분리한 다음 다시 산분해하여 분석하도록 하고 있다. 그러나, 본 연구에서는 단순히 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과하여 농질산으로 처리한 다음 분석을 수행하였다.

3.3.4. 화학분석

비록 토양오염공정시험기준과 폐기물공정시험기준에서 분석하는 중금속의 항목이 서로 다르기는 하나, 본 연구에서는 각 시험방법으로 준비된 용액을 As, Cd,

Cu, Ni, Pb, Zn, Hg 등 7개 항목에 대하여 분석하였다. 중금속 분석에는 원자흡광광도계가 이용되었다(Varian AA240FS). 단, 비소는 원자흡광광도계에 수소화물 발생장치(Hydride generator)를 장착하여 분석하였다. 수은은 냉증기법으로 분석하였다.

는 모두가 5 mm이하에 해당하였다. 특히, 0.5~1 mm 크기가 가장 많은 양(76.9%)을 차지하였으며, 0.150 mm 이하의 입도는 소량이었다(0.063-0.150 mm 4.4%, <0.063 mm 1.1%). 시멘트는 0.063 mm 체를 모두 통과하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 개별 재료에 대한 입도분석 결과

본 시험에 이용된 재료들에 대한 입도분석 결과, 비산재는 0.063 mm이하 크기가 전체의 약 90%를 차지하였으며, 나머지는 모두 0.063-0.150 mm에 해당되었다(Fig. 1). 매립재는 전체의 80%가 5 mm이하의 입도를 보였으며, 1~5 mm구간의 입도가 전체의 52.3%, 0.063 mm이하 크기는 19.6%로 분석되었다. 매립재는 비산재와 바닥재가 혼합된 것으로, 0.063 mm이하의 입도를 비산재라고 가정한다면, 비산재는 매립재의 약 20%를 차지하는 것으로 보여진다. 골재로 사용된 모래

4.2. 개별 재료에 대한 중금속 분석결과

본 연구에 이용된 시멘트, 비산재, 매립재, 모래 등 콘크리트 재료들을 토양오염공정시험기준과 폐기물공정시험기준에 따라 분석한 중금속 농도는 Table 3와 같다. 토양오염공정시험기준에 따른 분석을 위해서 각 시료들을 완전히 분쇄하여 0.15 mm를 통과하도록 하였다(Lee *et al.*, 2018). 반면, 폐기물공정시험기준에 따른 분석은 재료들을 분쇄하지 않고 그대로 이용하였다.

본 연구에서 Hg는 어느 시료, 어느 분석결과에서도 검출되지 않았다. 따라서, Hg는 모든 논의에서 제외하기로 한다.

토양오염공정시험기준에 따른 분석결과에 의하면 본 연구에 이용된 비산재는 모든 항목에서 매립재보다 높은 농도를 보인다. 이는 비산재가 연소로를 빠져나온 후, 배기가스의 온도가 낮아짐에 따라 연소로에서 고온에 의해 휘발되었던 중금속이 표면에 침착되는 반면(Eary *et al.*, 1990), 바닥재는 배기가스와 함께 배출되지 않고 연소로에서 곧바로 아래로 침강함에 따라 휘발되었던 중금속이 침착될 수 없는 환경에서 만들어진 것과 관련이 있다. 이러한 바닥재가 매립재의 대부분(80%)을 차지하고 또 일부 포함된 비산재(20%)도 ash pond의 물에 의하여 중금속이 상당부분 씻겼기 때문에 보인다(Jung *et al.*, 2012; Kim, 2013; Kim *et al.*, 2014). 매립재의 As, Zn와 Pb농도는 특히 낮았다. 매립재에서 Zn와 Pb는 골재로 사용된 모래보다도 낮은 농도를 보였으며(Table 3), As는 모래보다는 높았지만, 만경강유역의 답지역에서 채취된 식양토(sily loam)의 농도(3~6 mg/kg; Kim *et al.*, 2012)보다도 낮은 농도를 보였다. 자연환경에서 일반적인 토양의 비소농도는 5~10 mg/kg정도이다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 모래가 매우 낮은 비소농도를 보이는 이유는 모래는 점토를 포함하지 않아 비표면적이 매우 작을 뿐 아니라, 대부분 석영, 장석 등 비소를 흡착할 수 있는 능력이 없는 광물로 구성되어 있기 때문이다.

시멘트는 사용된 재료들 중 토양오염공정시험 기준 가장 높은 Zn, Cu, Pb의 농도를 보였다. 비소(As)의 경우는 시멘트와 비산재에서 비슷한 수준의 농도를 보였으며, Ni은 비산재가 더 높은 농도를 보였다. 골재로

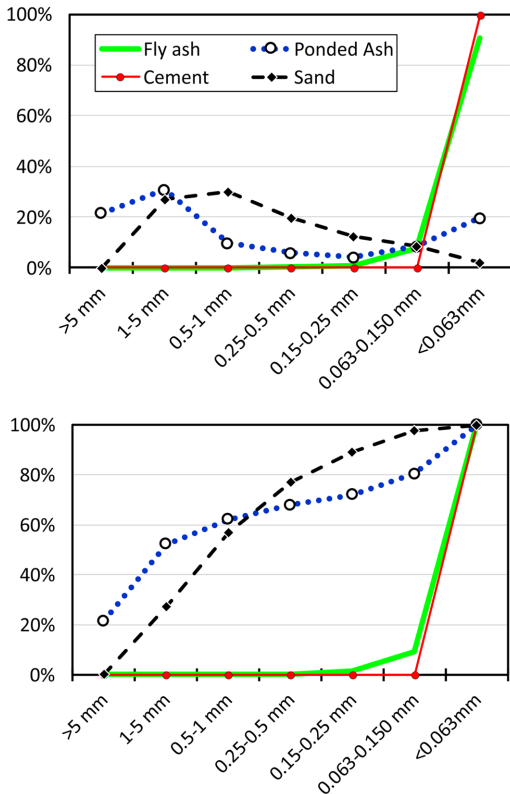


Fig. 1. Size analysis results for the concrete materials used for this study.

Table 3. Heavy metal analysis results (mg/kg) for the materials used for test piece preparation

	ID	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Hg
SFTSP ¹	Ponded Ash [†]	n.d.	17.7	14.8	0.2	25.9	3.05	n.d.
	Fly ash [‡]	0.1	39.6	36.0	13.4	74.0	24.4	n.d.
	Sand [¶]	n.d.	3.3	2.0	9.5	26.4	0.51	n.d.
	Cement	0.3	190	23.6	74.9	786	23.2	n.d.
SFTW ²	Ponded Ash [†]	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.11	n.d.
	Fly ash [‡]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.15	n.d.
	Sand [¶]	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
	Cement	n.d.	0.2	n.d.	0.5	0.1	n.d.	n.d.

SFTSP: Standards for Fair Testing of Soil Pollution

SFTW: Standards for Fair Testing of Wastes

†: Used as a substitute for aggregate, ‡: used as a substitute for cement, ¶: aggregate

¹: Data from Lee *et al.* (companion paper), ²: This study's data

사용된 모래는 전 항목에서 가장 낮은 수준의 중금속 농도를 보였지만, Pb의 경우는 매립재에 비하여 높은 값을 보였다.

폐기물공정시험기준에 따른 분석결과는 토양오염공정시험기준과 비슷한 경향을 보여주지 않았다. 시멘트의 경우 토양오염공정시험기준에 의한 분석에서는 Zn와 Cu가 토양오염우려기준을 초과할 정도로 높았음에도 불구하고, 폐기물공정시험기준에 따른 분석에서는 매우 낮은 농도로 검출되었다. 시멘트의 Cu는 토양오염우려기준분석에서 농도가 낮게 나타난 매립재나 모래보다 같은 수준으로 검출되었으며, 비산재에서는 아예 검출한계 이하로 분석되었다. 시멘트의 As 역시, 토양오염공정시험기준에 따른 분석에서는 시멘트와 비산재에서 거의 비슷한 수준의 농도를 보였지만, 폐기물공정시험기준에 따른 분석에서는 시멘트는 검출한계이하의 농도를 보였다. 반면 매립재나 비산재에서는 어느 정도의 As가 용출되었다. 이는 서론에서 논의한 것처럼 시멘트가 Cu, As, Zn와 같은 중금속을 용출을 억제하는 것(Chen *et al.*, 2009; Choi *et al.*, 2009; Shi and Kan, 2009; Vyšvaril and Bayer, 2016)과 관련이 있을 것으로 보여진다. 그러나, 폐기물공정시험기준이 중금속 용출능력이 낮은 증류수를 용출용액으로 사용하는 것과도 관련이 있을 것으로 생각된다.

4.3. 공시체 부분분쇄(방법 1)시 입자크기에 따른 공시체의 중금속 함량 변화

공시체에 대한 폐기물공정시험기준 분석결과에서는 Cd, Ni, Pb, Zn, Hg 등의 항목은 모든 시료에서 검출되지 않았다(Table 4). 그러나, Cu, As는 분쇄방법 1로 준비된 시료들 중, 작은 입도범위에서 낮은 농도로 검

Table 4. Analytical results (mg/kg) based on SFTW for the samples prepared using crushing method 1

Size (mm)	Cu			As		
	<0.15	0.15-0.5	0.5-5	<0.15	0.15-0.5	0.5-5
A1	0.2	0.1	n.d.	0.03	0.02	n.d.
A2	0.2	0.1	n.d.	0.03	0.01	n.d.
A3	0.2	0.1	n.d.	0.08	0.02	n.d.
A4	0.2	0.1	n.d.	0.06	0.03	n.d.
B1	0.2	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B2	0.2	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B3	0.2	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B4	0.2	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

N.B.: Cd, Ni, Pb, Hg, and Zn were not detected for all the samples.

출되었다. 본 연구에 사용된 재료에서는 As가 시멘트를 제외하고 모두 검출되었던 반면(Table 3), 공시체에서는 시멘트의 반을 비산재로 대체한 A시리즈 공시체의 가장 낮은 입도범위에서만 미량으로 검출되었다(Table 4). 증류수에 대한 시멘트의 As용출억제 효과가 매우 큼을 반영하는 것으로 판단된다.

분쇄방법 1에 따라 준비된 시료를 토양오염공정시험기준에 따라 분석한 결과도 입도별로 다른 농도 값을 보였다. 폐기물공정시험기준 분석에서처럼 가장 작은 입도(<0.15 mm)에서 가장 높은 값을 보였고, 입도가 커질수록 급격히 낮아지는 농도를 보였다(Fig. 2). 이와 같이 입경이 작은 시료에서 높은 농도를 보인 것은 크기가 작을수록 비표면적이 커지기 때문에 나타난 결과(Abouelnasr, 2010; Akpomie *et al.* 2015)라고 생각해 볼 수도 있을 것이다. 그러나, 왕수와 같이 강한 산성 용액을 이용하여 중금속을 용출하는 경우, 비표면적에

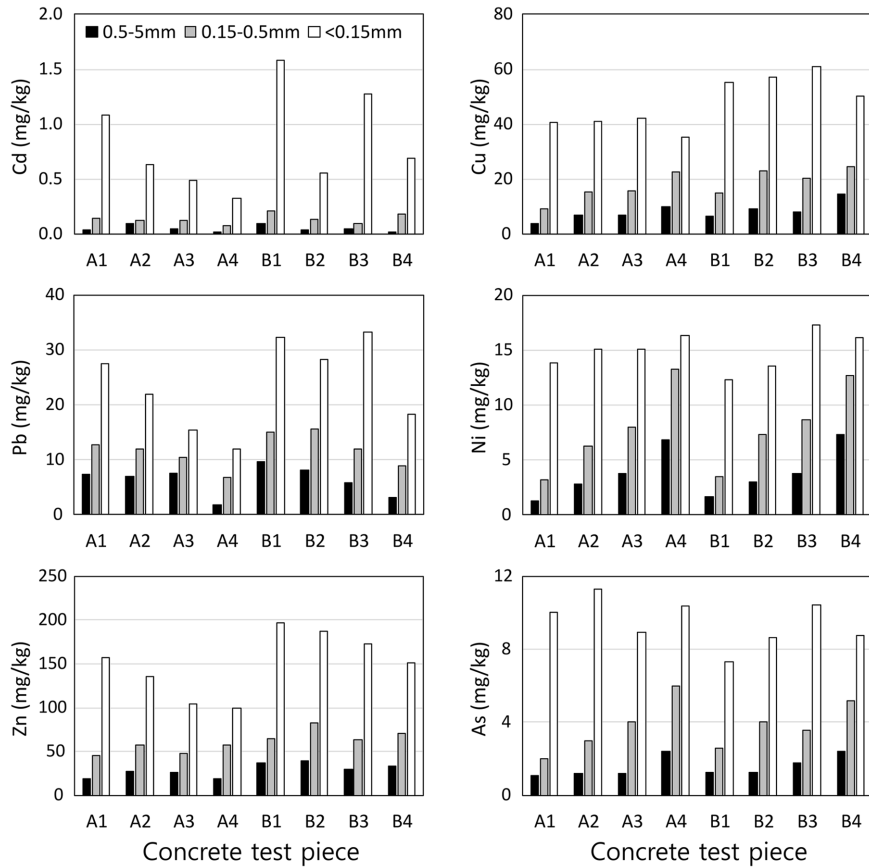


Fig. 2. Heavy metal analysis results for each test piece sample in different size ranges after partial crushing (Crushing method 1).

상관없이 시료에 포함된 대부분의 중금속이 용출되는 점을 감안하면, 비표면적의 증가에 따른 것이라기 보다는 다른 요인에 의한 것일 수 있음을 지시한다.

4.4. 원전분쇄방법(분쇄방법 II)에 따라 준비된 공시체 시료의 중금속함량

콘크리트를 분쇄하였을 때 작은 입도에서 높은 중금속 농도가 관찰되는 현상에 대한 원인을 더 고찰하기 위하여, 공시체를 완전히 분쇄하여 모든 입자가 0.15 mm 체를 통과시키는 방법(분쇄방법 2)으로 시료를 준비하여 분석을 수행하였다. 아울러, Table 3에 제시된 각 재료 내 중금속농도를 바탕으로 콘크리트 공시체 속의 토양오염공정시험기준 농도를 계산하고, 실제 분석결과와 비교하였다(Table 6; Fig. 3). 본 연구에서 제작된 공시체들의 중금속 이론값은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{공시체의 중금속 이론농도}(mg/kg) = \frac{\sum C_i m_i}{\sum m_i} \quad (\text{equation 1})$$

C_i : 재료 i 의 중금속 농도
 m_i : 이용된 재료 i 의 질량

본 계산은 재료에 포함된 중금속을 대부분 용출시키는 토양오염공정시험기준에 따른 분석에 대하여만 이루어졌다. 폐기물공정시험기준에 따른 분석시 중금속 용출은 중성으로 pH를 조절한 증류수를 이용하는 바, 왕수와 같이 중금속을 포함한 광물들을 녹여내지 못한다. 이러한 경우, 용출용액속의 중금속농도는 중금속 포함 광물에 대한 포화상태, 흡착, 등에 의해 좌우되고 이는 용액의 pH와 용액 내 용출된 농도에 크게 영향을 받는다(Eary *et al.*, 1990). 즉, 용액 내 농도가 높

Table 5. Analytical results (mg/kg) based on SFTSP for the samples prepared using crushing method 1

Size (mm)	Cd			Cu			Ni		
	<0.15	0.15~0.5	0.5~5	<0.15	0.15~0.5	0.5~5	<0.15	0.15~0.5	0.5~5
A1	1.1	0.2	n.d.	40.5	9.10	3.7	13.8	3.3	1.3
A2	0.6	0.1	n.d.	41.2	15.3	6.8	15.1	6.3	2.8
A3	0.5	0.1	n.d.	42.3	15.6	7.0	15.1	8.0	3.8
A4	0.3	0.2	n.d.	35.3	22.7	10.0	16.3	13.3	6.9
B1	1.6	0.2	0.1	55.3	15.0	6.7	12.3	3.5	1.6
B2	0.6	0.1	n.d.	57.2	23.2	9.0	13.6	7.4	3.1
B3	1.3	0.1	n.d.	61.1	20.3	8.0	17.3	8.7	3.8
B4	0.7	0.2	n.d.	50.4	24.7	14.4	16.1	12.7	7.3
	Pb			Zn			As		
A1	27.4	12.8	7.3	158	45.6	18.3	10.0	2.01	1.08
A2	22.0	12.1	7.0	135	56.8	27.3	11.3	3.01	1.21
A3	15.4	10.5	7.5	105	48.0	25.9	8.92	4.01	1.18
A4	11.9	6.8	1.8	100	57.5	18.5	10.3	5.97	2.40
B1	32.2	15.1	9.6	197	65.1	36.9	7.30	2.59	1.25
B2	28.2	15.5	8.2	188	82.7	39.3	8.66	4.03	1.25
B3	33.2	12.0	5.8	172	63.4	29.4	10.4	3.57	1.75
B4	18.3	9.0	3.1	151	70.4	33.3	8.78	5.15	2.39

N.B.: Hg was not detected for all the samples.

Table 6. Theoretical concentration (mg/kg) of heavy metals in test pieces

	Cd		Cu		Ni	
	method 2 [†]	cal'd [‡]	method 2	cal'd	method 2	cal'd
Control A	0.1	0.23	115	115	18.9	29.8
Control B	0.2	0.32	190	190	14.3	23.6
A1	n.d.	0.01	9.5	9.45	5.7	3.58
A2	n.d.	0.01	13.9	13.9	5.9	7.30
A3	n.d.	0.01	18.5	18.5	9.2	11.0
A4	n.d.	0.02	24.3	24.3	11.6	15.9
B1	n.d.	0.02	13.6	13.6	5.4	3.23
B2	n.d.	0.02	18.4	18.4	5.7	6.93
B3	n.d.	0.02	23.3	23.3	10.6	10.6
B4	n.d.	0.02	29.3	29.3	9.7	15.4
	Pb		Zn		As	
	method 2	cal'd	method 2	cal'd	method 2	cal'd
Control A	30.4	44.1	185	430	11.7	23.8
Control B	46.6	74.9	400	786	11.0	23.2
A1	6.8	11.5	49.2	48.8	2.52	1.80
A2	6.1	8.95	47.0	50.2	2.87	2.61
A3	2.3	6.52	50.6	52.1	2.71	3.43
A4	3.0	3.21	48.3	53.5	2.74	4.46
B1	9.2	13.1	66.2	68.4	2.53	1.76
B2	6.8	10.8	78.8	71.2	2.78	2.56
B3	6.3	8.46	78.4	74.6	3.30	3.38
B4	2.6	5.27	61.3	77.3	2.86	4.41

[†] Crushing method 2 (<0.15 mm)

[‡] Calculated concentrations using equation 1.

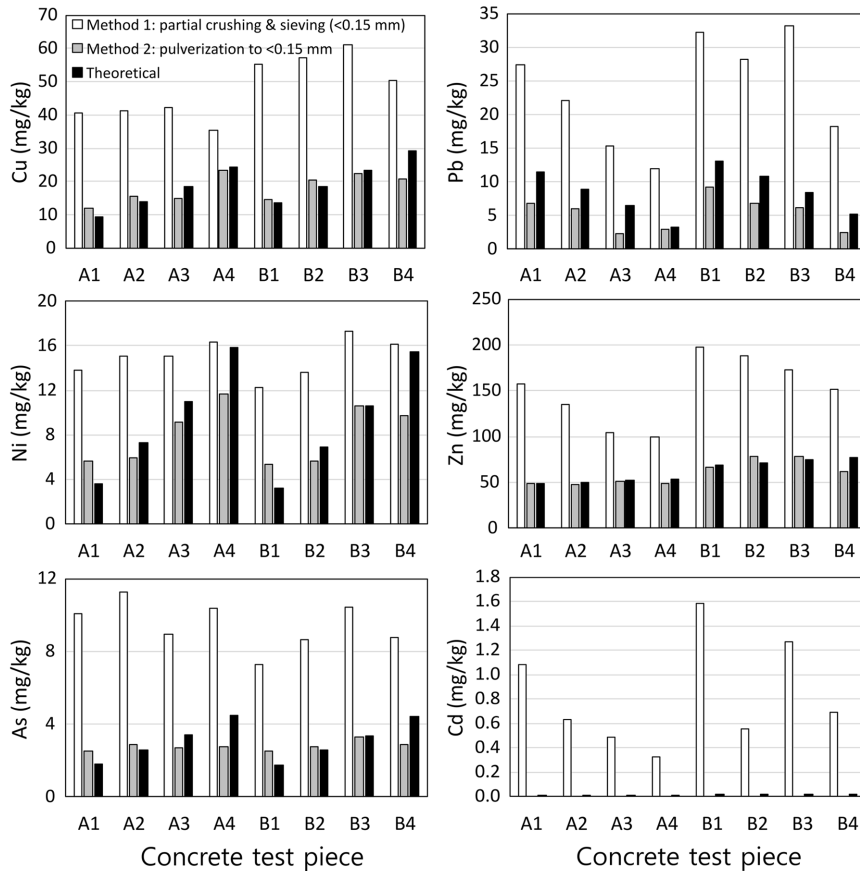


Fig. 3. A comparison of heavy metal concentrations of test pieces prepared using different crushing methods with theoretical concentrations.

을수록 용출양이 줄어드는 경향을 보이고, 반응시 pH도 일정하지 않다. 따라서, 이에 대하여 이론값을 계산하는 것은 무의미한 것으로 보인다.

분쇄방법 II로 준비된 공시체시료를 토양오염공정시험기준 분석한 결과, 분쇄방법 II에 따라 시료를 조제하여 분석한 값들은 공시체의 중금속 이론농도와 매우 유사하게 나타났다(Table 6; Fig. 3). 골재를 이용하지 않고 준비된 공시체들(Control A, B)에 대한 결과에서도 계산된 이론농도와 매우 유사했다(Table 6). 반면, 분쇄방법 I을 이용하여 준비된 <0.15 mm시료는 모든 항목에서 중금속 농도가 이론 농도 값보다 약 2배가 넘는 높은 값을 보였으며 비소(As)의 경우에는 3배가 넘는 값을 보였다(Fig. 3).

이러한 결과는 공시체를 분쇄하여 체질하는 과정에서 모래나 매립회보다 상대적으로 작은 입도를 가지는 시멘트나 비산재가 <0.15 mm 입도범위에 치우치게 되

면서 나타난 결과로 판단된다. 분쇄방법 I로 시료를 준비할 경우 입자가 작고 중금속농도가 높은 시멘트성분이 상대적으로 작은 입자에 농집됨에 따라 나타난 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 석탄재를 저장도 콘크리트 등으로 제작하여 재활용하고 그대로 토양화될 경우를 대비한 중금속 분석법에 대하여 고찰하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구의 폐기물공정시험기준 분석결과는 모든 입도범위에서 중금속이 거의 용출되지 않음을 확인하였다. 이 같은 결과는 폐기물공정시험기준분석이 용출능력이 낮은 증류수를 이용하여 중금속을 용출시켜 분석하는 방법 자체의 문제 때문으로 판단된다.

2. 토양오염공정시험기준 분석을 위하여 콘크리트를 적당히 분쇄한 후, 토양오염공정시험기준에 규정된 입도크기(<0.15 mm)만을 선별하여 분석하게 되면, 상대적으로 입자가 작거나 경도가 낮은 상들이 선택적으로 많이 영향을 주고, 이에 따라, 이 같은 분석결과는 콘크리트 전체의 특성을 반영할 수 없음을 확인하였다. 우리의 결과에서는 중금속농도가 높은 시멘트와 비산재가 작은 입도구간에 농집되어 결과적으로 아주 높은 중금속농도가 관찰되었다.

3. 따라서, 폐기물공정시험기준에서처럼 고품폐기물은 적당히 분쇄, 0.5~5 mm의 입도범위를 선별하여 분석하게 되면, 사람에 따라 또는 분석시마다 파쇄정도가 달라서 다른 물질들이 해당 입도범위에 다른 비율로 농집되어 다른 분석결과를 야기할 수밖에 없는 것으로 보인다.

4. 토양이나 폐기물은 다양한 물질의 혼합물이고, 각 물질마다 경도가 다르기 때문에 분쇄시 특정물질이 더 잘 부서질 수밖에 없다. 이러한 상황에서 특정입도만을 선택하여 분석하는 것은 결과가 크게 왜곡되어 나타날 수 있다. 따라서, 콘크리트 내 중금속농도를 측정하기 위해서는 시료를 완전히 분쇄하여 체질을 하지 않고 분석하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 (주)한국서부발전이 연구비를 지원하여 수행된 “친환경 석탄회 재활용 기술개발: 도로굴착 복구 뒤채움재 활용기술 개발”연구 결과로 작성되었다.

References

- Abouelnasr, D.M. (2010) The relationship between soil particle size and lead concentration. Proceedings of the annual international conference on soil, sediments, water and energy, v.14(8), p.1-86.
- Ahmaruzzaman, M. (2010) A review on the utilization of fly ash. Prog. Energy Combust. Sci., v.36, p.327-363.
- Ainsworth, C.C. and Rai, D. (1987) Chemical characterization of fossil fuel wastes. Rep. EA-5321 Electric Power Res. Inst., Palo Alto, CA.
- Akpomie, K.G., Dawodu, F.A. and Adebowale, K.O. (2015) Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. Alexandria Eng. J., v.54, p.757-767.
- Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M. and Carey, P. (2009) Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review, Waste Manage., v.29, p.390-403.
- Cherif, M., Cavalcante, R.J. and Pera, J. (1999) Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. Cem. Concr. Res., v.34, p.957-693.
- Choi, W.H., Lee, S.R. and Park, J.Y. (2009) Cement based solidification/ stabilization of arsenic-contaminated mine tailings. Waste Manage., v.29, p.1766-1771.
- Eary, L.E., Rai, D., Mattigod, S.V. and Ainsworth, C.C. (1990) Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II. Review of the minor elements. J. Environ. Qual., v.19, p.202-214.
- Jaturapitakkul, C. and Cheerarat, R. (2003) Development of Bottom Ash as Pozzolanic Material. J. Mater. Civil Eng., v.15, p.45-53.
- Jung, B.K., Kim, K. and Kim, S.H. (2012) Environmental assessment for reclamation using coal ash. Academy-Industry Cooperation of Kunsan National University.
- Kim, K. (2013) A study on the possibility of economic metal extraction from coal ash. Academy-Industry Cooperation of Kunsan National University.
- Kim, K., Kim, S.H., Park, S.M., Kim, J. and Choi, M. (2010) Processes controlling the variations of pH, alkalinity, and CO₂ partial pressure in the porewater of coal ash disposal site. J. Hazard. Mater., v.181, p.74-81.
- Kim, K., Park, S.M., Kim, J., Kim, S.H., Kim, Y., Moon, J.T., Hwang, G.S. and Cha, W.S. (2009) Arsenic concentration in porewater of an alkaline coal ash disposal site: Roles of siderite precipitation/dissolution and soil cover. Chemosphere, v.77, p.222-227.
- Kim, S.H., Choi, S.H., Jeong, G.Y., Lee, J.C. and Kim, K. (2014) A geochemical study on the enrichment of trace elements in the saline ash pond of a bituminous-burning power plant in Korea. J. Miner. Soc. Korea, v.27(1), p.31-40.
- Kim, S.H., Kim, K., Ko, K.S., Kim, Y. and Lee, K.S. (2012) Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. Chemosphere, v.87(8), p.851-856.
- Kim, Y., Kim, K. and Jeong, G.Y. (2017) Study of detailed geochemistry of hazardous elements in weathered coal ashes. Fuel, v.193, p.343-350.
- Lee, J.W., Choi, S.H., Kim, K., Kim, S.H. and Moon, B.K. (2018) A study on changes in heavy metal contents in concrete prepared using coal ashes. Econ. Environ. Geol. (submitted)
- Park, S.G. and Kim, J.M. (2012) Present Status and Recycling Technology for Bottom Ash in Korea. J. Rec. Const. Resources, v.7 n.1
- Shi, H.S. and Kan, L.L. (2009) Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete. J. Hazard. Mater., v.164, p.750-754.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem., v. 17, P. 517-568.
- Výšvaril, M. and Bayer, P. (2016) Immobilization of heavy metals in natural zeolite-blended cement pastes. Procedia Eng., v.151, p.162-169.