

토질개선제로서 하수슬러지와 석탄재 혼합물의 적용가능성

오세희 · 최경호* · 정문식

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

*미국 미시간대학교 보건대학원 환경·산업보건학과

The Utility of Mixture of Sewage Sludge and Coal Fly Ash as a Soil Conditioner

Se Hee Oh, Kyung Ho Choi* and Moon Shik Zong

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

*Department of Environmental and Industrial Health, School of Public Health, University of Michigan, USA

ABSTRACT

This study was performed to investigate the possibility of using coal fly ash as a stabilizing agent for anaerobically digested sewage sludge, and the utility of this mixture as a soil conditioner. Sludge and ash were combined with the mixing ratios of 1:0, 1:0.2, 1:0.4, 1:0.6, 1:0.8, 1:1, 0:1 (sludge:ash, dry weight basis). Each mixture was composited with a portion of soil to make a ratio of 1:3 (mixture:soil, dry weight basis), then stabilized for 21 days under laboratory conditions. The results were as follows.

1. Mixtures of sewage sludge and coal fly ash improved the fertility of soil.
2. In leachate from each treatment, heavy metal concentrations were below the regulatory standard through the stabilization period. Nitrate concentrations were decreased during the process of stabilization and were lower than the regulatory limit in groundwater after 14 days.
3. The pH of soil increased after being applied with sludge-ash mixture, then decreased through stabilization process. In soils with smaller portions of coal fly ash (treatment 1 to 3), pH which increased initially, was not maintained as decomposition of sludge led to soil acidification.
4. Available K in soil decreased by reducing the amount of sludge amendment, however concentrations of Mg and Ca were increased as the amount of ash in mixture increased. Available B concentrations were in safe range for plants. Concentration of available elements increased after the stabilization process in most treatments, since decomposition of sludge decreased pH.
5. Cation exchange capacity (CEC) and heavy metal adsorption capacity of soil were enhanced with application of sludge-ash mixture. Distribution coefficient KF was well correlated with CEC and pH ($p < 0.05$).
6. Optimal mixing ratio of sludge and coal fly ash which could protect soil from heavy metal toxicity and acidification was 1:0.8 on the basis of dry weight.

Keywords : Sewage sludge, Coal fly ash, Reutilization, Stabilization, Soil conditioner

I. 서 론

하수처리장의 최종산물인 슬러지는 1997년말 현재 하루 3,580톤이 발생하고 있으며, 하수 톤당 슬러지 발생 비율은 0.0289%에 이르고 있다. 또한 정부에서는 1997년말 현재 가동 중인 93개 하수처리장 이외에 2005년까지 222개의 처리장을 새로 건설하고 154개소의 처리장을 증설할 예정이어서 그 발생량이 급격히 증가할 것으로 예상된다. 하수슬러지 처분방안으로는 해양투기, 육상 매립, 퇴비화, 건조, 고화, 소각, 용융, 열분해 등을 들

수 있는데, 현재 우리나라는 95% 이상을 육상매립 등에 의존하고 있으며, 재활용은 4% 미만에 그치고 있다.¹⁾

한편 석탄을 연료로 하는 화력발전소의 부산물인 석탄재는 주로 발전소 주변에 폐기물로 매립되어 왔는데, 1997년 한해에 340만톤 이상이 발생하여 이 중 65% 이상이 매립처분되었다. 정부는 대량으로 발생하는 부산물의 자원화를 추진하며 부산물로 인한 환경오염을 방지하기 위하여 재활용에 노력하고 있다.¹⁾ 이처럼 정부는 급증하는 폐기물을 적절히 처분하기 위하여 지역 특성, 사회경제적 측면, 환경보호 등을 고려한 최적의 방안을 모

색하고 있으며, 미국, 유럽 등의 선진국에서 이미 활용하고 있는 유기성 폐기물의 토지적용은 감량효과 및 경제성 측면에서 효과적인 방법이라 할 수 있다.

하수슬러지는 일반적으로 더럽고 냄새가 나며 인체에 유해한 물질을 포함하고 있어 재활용 가능성을 제대로 인정받지 못하고 있으나, 영양분 및 유기물질의 공급을 통해 토양의 물리·화학적 성질을 향상시키고 오염토양을 개선하는데 탁월한 효과가 있다.^{2,3)} 그러나 하수슬러지는 다양한 중금속을 함유하고 있으므로 식물 및 인체에 미치는 잠재적인 위해성에 대한 고려가 필요하며, 토지적용시 초기의 높은 함수율 및 유기물 분해로 인하여 악취 및 병원균 번식, 토양의 일시적 산성화에 따른 중금속 용출 등이 우려되므로, 석회질 비료 등에 의한 위생적인 안정화가 선행되어야 한다.^{4,5)}

한편 석탄재는 비중이 작은 실트 또는 세립사 크기의 입자로 구성되어 있으며 규소와 알루미늄이 전체 성분의 약 80% 정도이고 약 10% 내외의 C 성분과 Ca, Mg, K, Fe 등의 필수성분을 함유하고 있기 때문에, 비료물질로써의 실용화에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 토양개량제로의 활용가치도 확인되고 있다.⁶⁾ 특히 농업용 석회질 비료에 비하여 중화능력은 떨어지나 CaO와 MgO가 풍부하여 pH를 상승시키므로 슬러지 내의 병원균을 제거하고 중금속의 가용성(availability)을 감소시키며 냄새를 제거하는 역할도 할 수 있다.⁷⁾

본 연구의 목적은 하수처리장에서 발생하는 혐기성소화 탈수슬러지와 화력발전소에서 발생하는 석탄재의 재활용 방안으로서, 석탄재를 안정화제로 첨가한 슬러지-석탄재 혼합물이 토질개선편제로 사용될 수 있는지 평가하는데 있다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

이 연구를 위해 사용된 토양은 서울대학교 농업생명과학대학 실습용 발토양(표층 30 cm 이내)에서 채취되었으며, 이를 직사광선이 닿지 않는 장소에서 풍건(風乾)시킨 후 2 mm체에 통과시켜 실험에 이용하였다. 슬러지는 가양하수처리장에서 발생한 혐기성소화 탈수슬러지(이하 슬러지)를 이용하였으며, 실험에 이용하기 전까지 냉장보관하였다. 한편 석탄재는 보령화력발전소에서 발생한 유연탄(호주산)재로서 한국탄재개발(주)에서 정제 후 상품화한 것을 이용하였다. 농업진흥공사에서 본 시료를 자체 분석한 결과에 의하면 비중은 1.95-2.10, 비표면적은 2400 이상, SiO₂ 함량은 45% 이상이였다. 각 재료의 물리화학적 성상에 대한 분석 결과는 Table 1과 같다.

2. 실험방법

슬러지와 석탄재를 건조중량비로 1:0, 1:0.2, 1:0.4, 1:0.6, 1:0.8, 1:1, 0:1의 비율로 잘 섞은 후, 이 혼합물과 토양을 건조중량비 1:3의 비율로 혼합하였다. 각각의 슬러지-석탄재 및 토양혼합물마다 9개의 반복구(replicate)를 준비하여 각각 300 g의 혼합물을 채웠다. 반복구로는 직경 12 cm, 높이 11 cm의 플라스틱 pot이 이용되었다. 이렇게 준비된 7개의 실험조들은 슬러지와 석탄재의 혼합비에 따라 각각 1조에서 7조로 명명되었다(1:0-1조, 1:0.2-2조, 1:0.4-3조, 1:0.6-4조, 1:0.8-5조, 1:1-6조, 0:1-7조). 각각의 실험조의 수분함량을 20% 내외로 조정한 다음 온도 25°C 내외의 실내에서 21일 동안 안정화 반응을 시켰다. 안정화 기간 동안 7일 간격

Table 1. Selected physicochemical properties of raw materials

Parameter	Texture	pH	Unit : per cent				Unit : mg/kg								
			Moisture content	TOC	TN	TP	Cu	Zn	Cd	Fe	Cr	Mn	Ni	Pb	As
Soil	Sandy loam														
	Soil														
	Sand 59%	5.63	4.80	0.69	ND	0.03	17.2 (0.60)	81.3 (1.53)	ND	23190.4 (100)	4.0 (0.95)	480.3 (2.08)	23.9 (0.60)	17.6 (0.21)	ND
	Silt 28%														
	Clay 8%														
Dewatered sewage sludge	-	6.46	71.00	14.48	2.35	0.34	366.6 (2.08)	957.3 (6.81)	ND	21237.9 (306)	75.7 (1.91)	847.7 (5.03)	54.6 (0.06)	35.8 (6.09)	ND
Coal fly ash (bituminous)	-	12.69	0.05	0.88	0.05	0.19	17.3 (0.28)	13.9 (0.07)	ND	13090.4 (0)	22.1 (1.06)	245.0 (1.41)	23.4 (0.14)	11.6 (0.14)	1.7 (0.07)

- : Not determined

ND : Not detected

Values in parentheses are standard deviations from triplicates

으로 3개의 반복구를 해체하여 풍건시킨 후 2 mm체에 통과시켜 실험에 이용하였다. 실험재료 및 각 실험조지의 물리·화학적 기본특성을 알아보기 위하여, 토양입도(soil texture), pH, 수분함량, 총유기탄소(TOC), 총질소(TN), 총인(TP), 각종 중금속 등을 분석하였으며, 오염물질 용출실험, 토양의 물리·화학적 특성의 변화 평가 및 토양의 중금속 흡착실험 등을 수행하였다.

(1) 오염물질 용출 실험

유기물의 안정화에 따른 각 실험조의 오염물질 용출 양상을 알아보기 위하여 회분식 용출실험을 7일 간격으로 실시하였다. 폐기물공정시험법⁸⁾상의 표준용출시험법에 준하여 증류수를 pH 5.8-6.3으로 한 후 시료와 증류수를 1:10(w:v)으로 혼합하고, 상온·상압하에서 200회/분의 속도로 6시간 연속교반한 후에 여과하여 그 여액을 분석에 사용하였다. 측정항목은 중금속(Pb, Cd, Cu, Cr) 및 질산성질소였다. 중금속은 ICP/AES(Perkin Elmer Optima 3000DV)를 이용하여 분석되었으며, 질산성질소는 0.2-pore-diam membrane filter로 여과한 시료를 Ion Chromatograph (DIONEX500 series)로 분석하였다.

(2) 토양의 물리·화학적 특성 변화 조사

안정화 기간 동안 7일 간격으로 각 실험조의 토양 pH를 측정하였고, 안정화반응 전후(0일, 21일)의 가용성 성분의 농도 및 양이온치환능(CEC)을 측정하였다. 가용성 K, Mg, Ca, PO₄-P의 분석을 위해 시료 3 g에 추출액(0.2 M CH₃COOH+0.25M NH₄NO₃+0.015M NH₄F+0.013M HNO₃+0.001M EDTA) 30 ml를 첨가하여 120회/분의 속도로 5분간 교반하고 필터(Whatman no. 42)로 여과한 시료를 이용하였다.⁹⁾ K, Mg, Ca는 ICP/AES를 이용하여 측정하였고, PO₄-P는 Ascorbic acid법으로 비색정량하였다. 가용성 B, Cu, Zn, Mn, Ni, Pb 및 Cd의 분석을 위해, 시료 10g에 추출액(pH 7.6의 1M AB(NH₄HCO₃)-0.005M DTPA 용액)을 첨가한 후 180회/분의 속도로 15분간 진탕하고 필터(Whatman no. 42)로 여과하였다.¹⁰⁾ 여과액 2 ml를 취하여 0.25 ml의 진한 황산을 가하고 10분간 진탕한 다음 ICP/AES로 분석하였다. 한편 CEC는 1N-Acetic acid 침출법을 이용하여 분석되었다.¹¹⁾

(3) 토양의 중금속 흡착실험

약산성 조건하의 중금속 폐수에 대한 각 실험조의 흡착능을 살펴보기 위하여 회분식 등온흡착실험을 실시하고, 그 결과를 Freundlich 등온흡착식에 적용하였다. 이를 위해 표준시험법¹²⁾에 준하여 2000 ppm의 구리, 아연, 카드뮴 표준용액을 각각 준비한 후 50, 100, 150, 200, 250, 300 ppm의 혼합용액을 제조하고 pH 5로 조정한 후 실험에 사용하였다. 흡착평형 도달시간을 알

아보기 위하여, 무처리조(control), 슬러지처리조(1조), 석탄재 처리조(7조)로부터 각각 토양 5 g을 취하여 300 ppm의 혼합용액을 30 ml씩 첨가한 후 25°C, 200회/분의 조건으로 24시간 동안 교반하면서 3, 6, 9, 12, 24 시간 간격으로 시료를 분취하였다. 분취한 시료는 원심 분리 한 후 그 상등액을 검액으로 하여 잔류 중금속 농도를 ICP/AES로 측정하였다. 여기서 얻은 흡착평형 도달시간 동안 각 실험조의 토양 5 g에 농도별 혼합용액을 30 ml씩 첨가하여 25°C, 200회/분의 조건으로 교반하였다. 잔류 중금속 농도는 ICP/AES로 측정되었다.

III. 결과 및 고찰

1. 각 실험조의 화학적 특성

실험에서 사용된 토양은 사질 양토로써 유기물질이 매우 부족한 빈영양토였으며, Cu, Pb의 경우 1997년도 토양측정망 결과에 보고된 발토양의 오염도(Cu 6.333 mg/kg, Pb 5.622 mg/kg)를 훨씬 초과하였다.¹⁾ 또한 토양 중금속 농도는 Fe의 경우 슬러지나 석탄재에 비해 높은 수치를 보였고, Zn와 Mn은 석탄재에 비하여 각각 6배, 2배 가량 높게 나타났으며 Cu 및 Ni의 농도는 석탄재와 거의 비슷하였고, Pb의 농도는 석탄재보다 약간 높게 검출되었다. 한편 Cd는 모든 실험재료에서 검출되지 않았으며 As는 석탄재에서만 미량 검출되었다. Table 2는 각 실험조의 화학적 특성을 요약한 것이다.

실험조에 따른 중금속 등의 농도는 슬러지와 석탄재의 첨가량에 따라 영향을 받았으며, 슬러지의 첨가량이 줄어들고, 상대적으로 석탄재의 첨가량이 증가함에 따라 대부분의 중금속 농도가 감소하는 결과가 관찰되었다. 슬러지-석탄재 혼합물로 처리되지 않은 토양의 TOC, TN, TP 함량과 비교할 때, 혼합물을 첨가한 모든 실험조에서 TOC, TN, TP의 양이 증가되었음이 관찰되었다. 한편 각 실험조의 총중금속 농도는 국내 비료관리법(농림부령) 상의 기준치¹⁾를 초과하지 않았다.

2. 슬러지-석탄재 혼합물의 안정화에 따른 오염물질의 용출양상

(1) 중금속의 용출양상

회분식 표준용출실험을 통하여 안정화기간 동안의 오염물질 용출양상을 살펴본 결과, Pb, Cd, As, Cr의 농도(7조 Cr 제외, 0.08 mg/l)는 검출한계 이하였으며, Cu의 농도는 0.04-0.62 mg/l로 침출수 기준치인 3.0 mg/l를 크게 밑도는 수치를 나타내었다. 이처럼 총 중금속량에 비하여 용출액상의 중금속 농도가 낮은 것은 중금속 대부분이 토양 중에 불용성 상태로 존재하기 때

Table 2. Chemical properties of soils amended with mixtures of sewage sludge and coal fly ash in various ratios

Treatment	TOC*	TN*	TP*	Cu	Zn	Fe	Cr	Mn	Ni	Pb
1	5.13	0.58	0.16	106.9 (2.0)	297.7 (2.1)	21357.1 (251.7)	22.5 (7.1)	524.7 (8.1)	30.8 (0.3)	37.4 (1.0)
2	4.63	0.37	0.14	78.1 (1.8)	229.7 (5.0)	20957.1 (115.5)	15.5 (3.5)	503.3 (7.4)	27.9 (0.2)	30.0 (0.5)
3	4.36	0.24	0.12	76.1 (1.8)	220.7 (4.6)	20957.1 (57.7)	14.1 (2.8)	479.0 (7.8)	25.9 (3.3)	27.5 (2.5)
4	3.3	0.17	0.10	65.0 (1.6)	192.0 (5.3)	20757.1 (57.7)	9.2 (0.4)	468.7 (5.7)	26.8 (0.2)	26.9 (0.9)
5	3.61	0.24	0.12	52.3 (0.7)	162.7 (2.1)	21190.4 (173.2)	9.7 (0.7)	462.7 (5.9)	26.1 (0.3)	24.7 (0.4)
6	3.27	0.14	0.12	54.3 (0.9)	164.3 (2.1)	20590.4 (264.6)	7.8 (0.4)	455.3 (8.3)	25.6 (0.6)	23.9 (0.7)
7	0.72	0.01	0.10	17.0 (0.6)	54.1 (1.0)	19257.1 (513.2)	4.6 (0.7)	378.0 (16.4)	22.2 (0.6)	14.3 (0.5)

*Unit : per cent

Units are in mg/l unless otherwise noted

Values in parantheses are standard deviations from triplicates

문이며, 이는 석탄재에 의한 pH 상승으로 중금속의 용해도가 감소하였거나, 혼합물의 첨가에 따른 유기물질의 증가로 토양의 중금속 흡착능력이 증가했기 때문으로 생각된다.¹³⁾

(2) 질산성 질소의 용출양상

하수슬러지를 토지에 적용할 경우 유기질소가 질산화되어 질산성 질소가 생성된다. 과량의 질소가 주입되면 식물 및 미생물에 의해 사용되지 못한 질산성 질소가 환경 중에 고농도로 용출되어 지하수 오염 및 하천의 부영양화를 초래할 수 있다.¹⁴⁾ 특히 지하수를 생활용수로 이용하는 지역에 슬러지를 사용할 경우, 인체에 대한 위해성을 우선적으로 고려하여야 한다. 우리나라는 질산성 질소에 대한 지하수 수질기준(생활용수)을 20 mg/l, 먹는 물의 수질기준을 10 mg/l로 각각 규제하고 있다.¹¹⁾

용출액 중의 질산성 질소 농도는 안정화반응이 진행됨에 따라 모든 실험조에서 급격히 감소하였다. 즉 안정화 반응 초기에는 슬러지 첨가율이 높은 일부 실험조(1, 2, 3조)의 농도가 지하수 수질기준 20 mg/l를 초과하였으나 7-14일 사이에 기준치 이하로 감소하였으며, 21일경에는 모든 실험조에서 먹는 물의 수질기준치 10 mg/l를 만족하였다(Table 3). 따라서 토양 깊이에 따른 회석효과를 감안할 때 본 연구에서의 질산성 질소에 의한 위해성은 우려할 수준이 아닌 것으로 판단된다.

3. 슬러지-석탄재 혼합물의 안정화에 따른 토양의 물리·화학적 특성 변화

(1) pH의 변화

Table 3. Nitrate concentration in leachate of soils amended from mixtures of sewage sludge and coal fly ash in various ratios during the stabilization process of 21 days

Treatment	Day 0	Day 7	Day 14	Day 21
1	20.24 (0.19)	19.87 (0.14)	15.69 (0.28)	1.17 (0.02)
2	21.59 (0.05)	20.49 (0.07)	16.78 (0.15)	3.33 (0.11)
3	21.02 (0.18)	19.80 (0.05)	17.27 (0.03)	5.52 (0.13)
4	17.35 (0.09)	15.79 (0.21)	13.52 (0.22)	3.16 (0.17)
5	19.06 (0.11)	17.60 (0.05)	15.10 (0.07)	2.24 (0.76)
6	17.68 (0.21)	15.59 (0.03)	13.59 (0.19)	1.27 (0.13)
7	0.82 (0.05)	0.58 (0.02)	0.35 (0.02)	0.12 (0.003)
Control	0.76 (0.09)	0.60 (0.05)	0.56 (0.09)	0.17 (0.02)

Units : mg/l

Values in parantheses are standard deviations from triplicates

비처리조와 실험조들을 비교하였을 때 슬러지-석탄재 혼합물의 첨가가 토양의 초기 pH를 상승시켰음을 알 수 있으며, 비율별로 약간의 그룹화 경향(1-3조/4-5조/6조/7조)을 보이기는 하지만 석탄재 함량의 증가에 따라 pH가 증가하고 있음을 알 수 있다(Table 4). 안정화 반응이 진행되면서 모든 실험조에서 pH의 감소경향이 나타났으나, 실험조 4, 5, 6, 7조의 경우에는 안정화 반응 이후에도 원 토양의 pH보다 높은 값이 유지되었다.

Table 4. Changes of pH in soils amended with mixtures of sewage sludge and coal fly ash in various ratios during the stabilization process of 21 days

Treatment	Day 0	Day 7	Day 14	Day 21
1	6.66	5.68	5.31	5.32
2	6.71	5.82	5.47	5.29
3	6.83	5.87	5.73	5.46
4	7.11	6.33	6.14	5.99
5	7.13	6.59	6.34	6.25
6	7.55	6.84	6.69	6.78
7	9.01	8.78	8.82	8.01
Control	5.63	5.45	5.45	5.06

한편 슬러지 함량이 상대적으로 높은 실험조 1, 2, 3조는 안정화반응 14일경부터는 원 토양의 pH(5.63)보다도 낮은 수치로 감소하였다. 따라서 슬러지-석탄재 혼합물을 토지에 적용하여 pH의 상승효과를 보기 위해서는 슬러지-석탄재의 건조 혼합비율을 적어도 1:0.6 이상(실험조 4, 5, 6조)으로 조정하는 것이 적절하다고 판단된다.

(2) 가용성 성분의 변화

Table 5는 식물에 의해 흡수 가능한 형태(가용성)의 염류 농도를 안정화반응 전후에 측정한 결과이다. 각 실험조의 K 농도는 슬러지 첨가율이 낮아지고 상대적으로

로 석탄재의 첨가율이 증가함에 따라 감소하였으며, Mg과 Ca의 농도는 그와는 반대 경향을 보였다. 인산염의 경우 K 농도와 대체로 비슷한 경향을 보였으며 실험조 7조(슬러지: 석탄재 건조혼합비율 0:1)에서 검출한 계 이하의 결과를 보인 것은 pH 7 이상에서 인산의 고정량이 급격히 증가하고 용해도는 감소하였기 때문으로 보인다.¹⁵⁾ 한편 K, Mg, Ca 모두 안정화 반응 이후의 농도가 더 높았으나 그 차이는 크지 않았다.

슬러지-석탄재 혼합물의 토지적용이 중금속의 실질적 거동에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 총중금속량보다 흡수가능한 형태의 농도를 측정하는 것이 중요하다. 이 실험에서 적용한 DTPA 추출실험법의 결과는 식물에 의해 흡수가능한 중금속의 양과 반드시 유의한 상관성을 갖지는 않으나 지표로 사용될 수 있는 것으로 보고되었다.¹⁶⁾ AB-DTPA 추출액에 의한 가용성 미량원소의 분석결과는 Table 6과 같다. 석탄재에 다량 함유되어 있는 붕소(B)는 토양의 필수영양성분이지만 수용성 B가 5 ppm을 초과할 경우 식물독성을 일으키므로, 석탄재를 토지에 투입할 때에는 각별한 주의가 필요하다.^{7,13)} 실험 결과 대부분의 토양에서 측정된 가용성 B 농도는 식물독성을 우려할 만한 수준이 아니었다. 가용성 중금속 중 Cd의 경우 총함량을 분석할 때는 검출되지 않았음에도 불구하고 가용성 상태로 소량 검출되었는데, 이

Table 5. Concentration of Merlich III extractable elements in soils amended with mixtures of sewage sludge and coal fly ash before and after stabilization process

Parameters Treatment	K		Mg		Ca		PO ₄ -P	
	Day 0	Day 21	Day 0	Day 21*	Day 0	Day 21*	Day 0	Day 21
1	92.2 ^c (1.08)	100.0 ^e (1.79)	32.1 ^D (0.87)	40.8 (0.87)	2240 ^D (95.4)	2323 (66.6)	236.1 (8.8)	212.2 (8.0)
2	73.1 ^c (2.57)	94.6 ^T (1.61)	35.0 ^C (1.07)	48.4 (0.56)	2210 ^D (70.0)	2583 (120.6)	148.0 (12.7)	171.7 (5.1)
3	79.6 ^a (3.47)	89.5 ^c (1.10)	43.3 ^c (0.85)	52.4 (0.51)	2563 ^C (40.4)	2800 (20.0)	146.4 (0.0)	169.7 (10.1)
4	72.5 ^C (2.84)	88.1 ^{ac} (2.45)	48.7 ^T (1.36)	54.5 (0.70)	2783 ^D (5.8)	2917 (105.0)	154.8 (6.2)	204.8 (13.0)
5	71.8 ^C (2.66)	83.5 ^C (3.76)	38.6 ^a (1.03)	44.8 (1.29)	2233 ^D (50.3)	2403 (40.4)	118.8 (6.8)	113.1 (2.2)
6	67.1 ^D (1.78)	84.3 ^{ac} (3.19)	48.4 ^T (0.68)	54.7 (2.14)	2733 ^a (5.8)	2977 (170.4)	151.3 (4.4)	175.0 (0.0)
7	55.5 ^a (1.88)	51.0 ^a (2.35)	64.7 ^h (1.77)	70.3 (0.97)	3490 ^T (105.4)	3750 (70.0)	ND	ND
Control	69.8 ^{DC} (2.87)	74.5 ^D (0.49)	14.3 ^a (0.50)	15.4 (0.44)	804 ^a (24.1)	842 (24.2)	ND	ND

Unit: mg/kg

*Because values within the same column have not homogeneous variance, Duncan's test was not available.

ND: Not Detected

Values in parentheses are standard deviations from triplicates

Values followed by the same superscript within the same column were not significantly different (Duncan Multiple Range Test, p=0.05)

Table 6. Concentration of AB-DTPA extractable elements in soils amended with mixtures of sewage sludge and coal fly ash before and after stabilization process

Paramete	B		Cu		Zn		Mn		Ni		Pb		Cd	
Treatment	Day 0	Day 21	Day 0	Day 21	Day 0	Day 21	Day 0	Day 21	Day 0	Day 21	Day 0	Day 21	Day 0	Day 21
1	0.27 ^a (0.01)	0.63 ^D (0.16)	12.57 ^T (1.00)	12.05 ^T (0.43)	57.15 ^T (3.18)	53.70 ^T (1.15)	8.07 ^D (1.32)	67.65 ^a (1.24)	1.41 ^e (0.23)	2.15 ^a (0.03)	3.50 ^T (0.72)	2.54 ^a (0.11)	0.29 ^e (0.020)	0.31 ^a (0.010)
2	0.71 ^a (0.04)	1.35 ^C (0.10)	10.86 ^{ac} (0.91)	10.07 ^e (0.22)	39.60 ^a (2.70)	47.25 ^e (0.98)	1.57 ^a (0.18)	68.10 ^a (0.94)	0.80 ^{BD} (0.06)	1.92 ^a (0.03)	2.90 ^{ac} (0.21)	2.45 ^a (0.02)	0.26 ^a (0.004)	0.30 ^T (0.003)
3	1.42 ^D (0.08)	1.84 ^a (0.15)	8.15 ^C (1.34)	9.11 ^a (0.34)	36.08 ^{ca} (5.20)	42.00 ^a (1.01)	2.87 ^a (0.60)	53.48 ^T (1.60)	0.75 ^{BD} (0.11)	1.66 ^T (0.03)	2.87 ^{ac} (0.44)	2.50 ^a (0.06)	0.26 ^a (0.003)	0.29 ^e (0.003)
4	4.04 ^C (0.62)	2.68 ^e (0.14)	12.03 ^{ac} (0.18)	7.87 ^C (0.45)	46.35 ^e (1.25)	37.43 ^T (0.91)	7.31 ^D (0.51)	25.35 ^a (1.11)	1.06 ^{ca} (0.04)	1.11 ^e (0.04)	3.35 ^{ac} (0.14)	2.87 ^e (0.07)	0.29 ^e (0.001)	0.28 ^a (0.001)
5	1.47 ^D (0.12)	1.62 ^{ca} (0.11)	5.66 ^D (0.23)	6.08 ^D (0.26)	24.38 ^D (0.69)	28.28 ^D (0.91)	2.08 ^a (0.28)	33.68 ^e (1.50)	0.54 ^a (0.01)	1.02 ^a (0.03)	2.22 ^{Dc} (0.10)	2.24 ^C (0.11)	0.24 ^C (0.010)	0.26 ^C (0.002)
6	4.31 ^C (0.24)	2.82 ^e (0.24)	10.65 ^D (1.04)	5.91 ^D (0.17)	33.98 ^C (3.03)	29.18 ^D (0.72)	1.86 ^a (0.23)	7.15 ^D (0.25)	0.79 ^{BD} (0.06)	0.67 ^C (0.02)	2.68 ^{ca} (0.18)	2.50 ^a (0.06)	0.29 ^a (0.010)	0.25 ^C (0.005)
7	7.79 ^a (0.16)	6.18 ^T (0.22)	2.04 ^A (0.09)	1.06 ^A (0.03)	5.18 ^A (0.22)	2.33 ^A (0.22)	12.71 ^c (0.28)	3.37 ^A (0.13)	0.50 ^A (0.03)	0.39 ^D (0.01)	1.81 ^{BD} (0.12)	1.02 ^a (0.00)	0.22 ^D (0.003)	0.21 ^D (0.002)
Control	0.66 ^a (0.09)	0.27 ^a (0.12)	0.70 ^a (0.05)	0.58 ^a (0.02)	1.63 ^a (0.11)	1.30 ^a (0.01)	22.92 ^a (0.82)	18.22 ^C (0.68)	0.70 ^{BD} (0.59)	0.29 ^a (0.01)	1.43 ^a (0.05)	1.24 ^D (0.06)	0.21 ^a (0.002)	0.20 ^a (0.001)

Unit : mg/kg

Values in parentheses are standard deviations from triplicates

Values followed by the same superscript within the same column were not significantly different (Duncan Multiple Range Test, $p=0.05$)

는 본 실험에서 사용된 토양 산분해 방법상의 오차로 판단된다.^{14,17)} Cd는 슬러지의 토지적용시 가장 유해한 중금속으로 알려져 있는데, Cd의 농도는 슬러지의 첨가 비율이 줄어들고 석탄재의 첨가율이 증가함에 따라 유의하게 감소하는 경향을 보였다. 한편 Pb는 대부분의 실험조(5조 제외)에서 안정화 반응 이후에 모두 감소하는 결과를 보였다. 대체적으로 슬러지-석탄재 혼합물로 처리된 실험조에서 측정된 중금속의 농도는 대조군 토양(control)에 비해 높은 수준이었으나, 슬러지만을 토양에 적용한 실험조(1조)에 비해서는 대부분 유의하게 낮은 수준이었다($p<0.05$, Table 6).

(3) 양이온치환능(CEC)의 변화

CEC는 토양입자표면이나 입자층간의 공간에 양이온을 흡착할 수 있는 용량, 혹은 토양표면의 음전하량을 나타내는 것으로 토양의 오염물질 흡착 정도를 결정하는 한 요인이다. 따라서 토양의 중금속흡착능력을 나타내는 간접지표가 될 수 있으며, 이는 토양 내의 유기물질 함량 및 pH, 토성에 따라 영향을 받는다.¹⁸⁾

혼합물을 첨가하지 않은 대조군 토양의 CEC(4.40)에 비해, 토양에 슬러지-석탄재 혼합물을 첨가함에 따라 토양의 CEC가 상승되었음을 알 수 있었다(Table 7). 한편 안정화 반응 종료 후 슬러지가 첨가된 모든 실험조의 CEC가 감소하였으며 특히 슬러지 첨가량이 상대적으로 많을수록 더 많이 감소하였는데, 이는 슬러지를

Table 7. Changes in cation exchange capacity of soils amended with mixtures of sewage sludge and coal fly ash before and after stabilization process

Treatment	1	2	3	4	5	6	7	Control
Day 0	13.20	12.98	12.10	11.44	12.76	12.98	15.18	4.40
Day 21	10.12	9.46	9.68	9.90	11.01	11.44	16.50	4.84

Unit : me/100g

과량 첨가함에 따라 유기물 함량이 증가하였고, pH가 감소하였기 때문이라고 생각된다. 석탄재의 상대적인 첨가율이 증가함에 따라 안정화 반응 후의 CEC 값이 대체로 증가하는 경향이었으나, 실험조 2, 3, 4조의 경우 슬러지만을 첨가한 실험조 1조보다 낮은 값을 나타낸 것은 특기할 만하다. 본 실험결과에 의하면 슬러지-석탄재의 건조혼합비율을 1:0.8 이상으로 유지하여 토양에 적용했을 때, 슬러지만을 첨가한 토양(1조)에서 관찰된 CEC의 상승폭보다 좋은 결과가 나타났다.

4. 슬러지-석탄재 혼합물을 첨가한 토양의 중금속 흡착능

토양의 중금속 흡착능력은 CEC, pH, 유기물함량, 점토함량 등의 영향을 받으며,¹⁹⁾ 회분식 흡착실험의 결과는 이러한 요인들의 영향을 종합적으로 반영한다. 일반적으로 중금속에 대한 등온흡착식에서 고체와 용액 사이의 반응은 Freundlich 등온흡착식이 가장 적합한 것

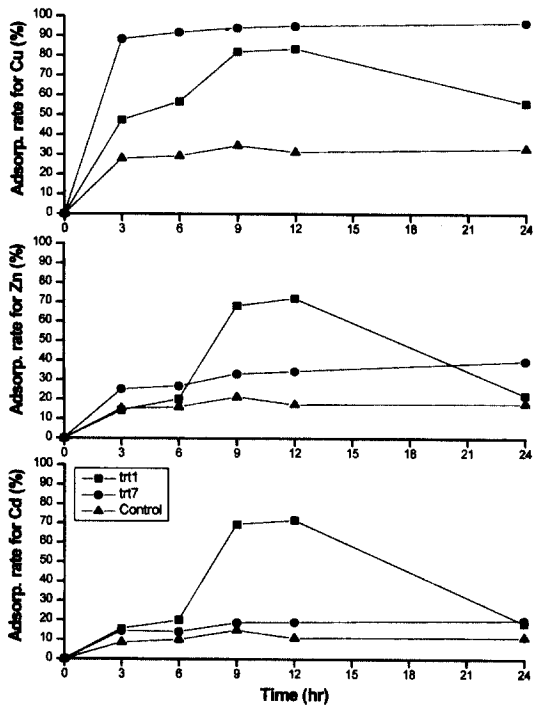


Fig. 1. Changes in Cu, Zn and Cd adsorption rates as a function of shaking time.

으로 알려져 있으며, 이 식은 경험식으로서 제한된 범위의 오염물질농도에 대한 흡착평형을 표현한다.¹³⁾

이 연구에서는 회분식 흡착실험을 통하여 실제 토양에 유입될 수 있는 약산성 중금속 폐수에 대한 슬러지-석탄재 혼합물의 흡착능을 살펴보고, 혼합비율에 따른 흡착능의 변화를 근거로 석탄재의 적정 첨가율을 추정하였다. Cd, Cu, Zn 등 세가지 중금속을 대상으로 농도별 흡착실험의 주요인자인 흡착평형 도달시간을 검토한 결과, 비처리조(Control)와 실험조 7조(trt7)의 흡착율

은 3시간까지 증가경향을 보이다가 이후 별다른 변화를 보이지 않았으나, 실험조 1조(trt1)는 12시간까지 급격히 증가한 후 다시 감소하는 경향을 보였다(Fig. 1). 따라서 본 실험에서는 12시간을 흡착평형에 도달하는 시간으로 설정하였다.

Table 8은 중금속 농도별 흡착실험을 통하여 얻어진 자료를 Freundlich 등온흡착식에 적용한 결과이다. 세가지 중금속에 대한 분배계수 K_F 값이 전체적으로 매우 낮은 경향을 보였으나 혼합물이 첨가됨에 따라 토양의 흡착능력이 향상되었으며, 각 중금속에 대한 2-7조의 변화양상은 석탄재 첨가비율에 좌우되었다. 특히 Zn과 Cd의 경우, 슬러지:석탄재 배합비 1:0.8(5조) 이상에서 K_F 값 증가율이 상대적으로 큰 경향을 보였다. 7조를 제외한 나머지 조에서 $Cu > Cd > Zn$ 순의 흡착친화성이 관찰되었다. 흡착능(K_F)의 비교 결과, 슬러지:석탄재의 건조혼합비율을 1:0.8 이상으로 유지해야만 슬러지 단독 토지적용시에 관찰된 일부 중금속 흡착능보다 큰 흡착효과를 얻을 수 있는 것으로 판단되었다.

한편 각 중금속에 대한 분배계수 K_F 와 CEC(21일) 및 pH(21일)의 상관성을 분석한 결과, 두 토양특성 모두 토양의 중금속 흡착능력과 유의한 양의 상관관계를 나타내었으며($p < 0.05$) 이는 기존의 보고와도 일치하는 것이었다.¹⁹⁾ CEC 및 pH의 변화가 혼합물의 첨가에 기인하므로 토양의 중금속 흡착능력 변화도 혼합물의 직접적인 영향임을 확인할 수 있었다.

IV. 요약 및 결론

하수처리장에서 발생하는 혐기성소화 탈수슬러지와 화력발전소에서 발생하는 석탄재의 재활용방안으로서 슬러지:석탄재 혼합물의 토지적용가능성을 평가하였다. 이 목적을 위해 하수슬러지에 안정화제로 석탄재를 혼합하여 토양에 적용한 후 21일 동안의 안정화 기간동안 유

Table 8. Freundlich constants for Cu, Zn and Cd at pH 5 in soils amended with mixtures of sewage sludge and coal fly ash in various ratios

Treatment	Cu			Zn			Cd		
	1/n	K_F	r_2	1/n	K_F	r_2	1/n	K_F	r_2
1	0.4122	0.2312	0.9980	0.5176	0.0354	0.9125	0.3531	0.1003	0.9424
2	0.4061	0.2171	0.9947	0.6236	0.0215	0.9652	0.3714	0.0844	0.9534
3	0.3906	0.2449	0.9917	0.5266	0.0378	0.9572	0.3630	0.0924	0.9531
4	0.3728	0.2795	0.9914	0.4632	0.0554	0.9412	0.3397	0.0972	0.9095
5	0.4131	0.3171	0.9822	0.3558	0.1109	0.9383	0.2886	0.1547	0.9624
6	0.3428	0.4473	0.9873	0.2965	0.1812	0.9513	0.2341	0.2042	0.9675
7	0.0790	2.1244	0.8461	0.0472	0.9514	0.9883	0.0747	0.5135	0.9381
Control	0.4024	0.1237	0.9666	0.5893	0.0304	0.9596	0.5078	0.0330	0.9269

해물질의 용출양상, 토양의 화학적 변화 및 산성 중금속 흡수에 대한 흡착능력을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 슬러지·석탄재 혼합물의 첨가로 TOC, TN 및 TP의 농도가 상승하였으며, 토양 중에 오염된 중금속 중 한국 비료관리법 기준항목인 Cr, Pb, Cd, Cu의 농도는 모든 실험조에서 기준치 미만이었다.

2. 슬러지·석탄재 혼합물을 첨가한 실험조의 안정화 기간 동안 용출액상의 지하수 수질기준 항목인 Pb, Cd, As, Cr의 농도(7조 Cr 제외)는 검출한계 이하이었으며, 침출수 규제항목인 Cu의 농도는 기준치 이하였다. 용출액 중의 질산성질소 농도는 안정화 반응 14일 이후부터 지하수 수질기준 미만이었고 안정화 반응이 종료된 21일 이후에는 먹는물 수질기준도 만족하였다.

3. 토양에 슬러지·석탄재 혼합물을 첨가함에 따라 모든 실험조의 pH가 초기에는 상승하였으나 안정화 반응이 진행됨에 따라 점차 감소하였다. 슬러지의 첨가량이 많고 석탄재의 첨가량이 상대적으로 적은 실험조 1-3의 경우에는 안정화 반응 이후 무처리토양(대조군)의 최초 pH보다 낮은 값을 보였다.

4. 실험조의 K 농도는 슬러지 첨가율이 낮아지고 상대적으로 석탄재의 첨가율이 증가함에 따라 감소하였으며, Mg과 Ca의 농도는 그외는 반대 경향을 보였다. 한편 슬러지·석탄재 혼합물을 토양에 적용함에 따라 모든 실험조의 양이온치환능력(CEC)이 향상되었으나, 석탄재의 혼합비율이 상대적으로 낮은 실험조에서는 슬러지만을 첨가한 실험조(1조)보다 CEC 상승효과가 적었다.

5. 슬러지·석탄재 혼합물을 첨가함에 따라 토양의 중금속 흡착능력이 향상되었으며, 분배계수 K_F 는 CEC 및 pH와 유의한 상관성을 보였다($p < 0.05$).

6. 슬러지 단독 토지적용시의 단점인 토양산성화와 중금속 다량 유입을 방지하고 토양의 오염물질 흡착능력을 증가시킬 수 있는 적정 슬러지·석탄재의 혼합비율은 1:0.8(건조중량비)이었다.

7. 이 연구는 슬러지·석탄재 혼합물에 의한 단기간의 토양특성 변화만을 관찰하였고, 혼합물의 토양적용비율을 건조중량비 25%로 조정하였다는 제한점을 가지고 있다. 이러한 제한점을 극복하기 위해서 향후 식물재배 실험 및 다양한 비율의 슬러지·석탄재 혼합물 토지적용

실험을 수행할 필요성이 제기된다.

참고문헌

- 1) 환경부 : 환경백서, 453-517, 1998.
- 2) Sabey, B.R., R.L. Pendleton, and B.L. Webb : Effect of Municipal Sewage Sludge Application on Growth of Two Reclamation Shrub Species in Copper Mine Spoils. *J. of Environmental Quality*, **19**, 580-586, 1990.
- 3) Rogers, C.S. and R.C. Anderson : Plant Growth Inhibition by Soluble Salts in Sludge-Amended Mine Spoils. *J. of Environmental Quality*, **24**, 627-630, 1995.
- 4) 이문원, 김영권 : 토양개량법을 이용한 제철산업슬러지의 재이용 방안 연구. 한국토양비료학회지, **15**, 9-15, 1998.
- 5) Krebs, R., S.K. Gupta, G. Furrer, and R. Schulin : Solubility and Plant Uptake of Metals with and without Liming of Sludge-Amended Soils, *J. of Environmental Quality*, **27**, 18-23, 1998.
- 6) 김용웅, 윤정환, 신방섭, 김광식 : 석탄회 사용이 논 토양수중의 중금속성분 용출에 미치는 영향, 한국토양비료학회지, **29**, 236-242, 1996.
- 7) Carlson, C.L. and D.C. Adriano : Environmental Impacts of Coal Combustion Residues. *J. of Environmental Quality*, **22**, 227-247, 1993.
- 8) 환경부 : 폐기물공정시험방법, 동화기술, 1996.
- 9) Carter, M.R. : Soil Sampling and Methods of Analysis. Lewis pub., 1993.
- 10) Page, A.L., R.H. Miller, D.R. Deeney : Methods of Soil Analysis, Part 1, 2. 2nd Edition, Agronomy, No. 9, ASA, SSSA pub., Madison, Wisconsin, USA, 1982.
- 11) 농촌진흥청 : 토양화학분석법, 1988.
- 12) APHA, AWWA, and WPCF : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition, 1995.
- 13) Alloway, B.J. : Heavy Metal in Soils. 2nd Edition. Blackie Academic & Professional. Glasgow. 11-37, 1995.
- 14) 최의소, 박후원, 이호식 : 하수슬러지의 농지주입에 대한 기초조사 연구, 한국 환경과학연구협의회, 1990.
- 15) 조성진 : 삼정 비료학, 향문사, 53-162, 1996.
- 16) Baxter, J.C., M. Aguilar, and K. Brown : Heavy Metals and Persistent Organics at a Sewage Sludge Disposal Site. *J. of Environmental Quality*, **12**, 311-316, 1983.
- 17) Page, A.L., R.H. Miller and D.R. Keeney : Methods of Soil Analysis. Part 1, 2. 2nd Edition, Agronomy, No. 9, ASA, SSSA Pub. Madison, Wisconsin, USA, 1982.
- 18) 정재춘 : 폐기물 처리, 신광문화사, 521-542, 1995.
- 19) Basta, N.T., D.J. Pantone, and M.A. Tabatabai : Path Analysis of Heavy Metal Adsorption by Soil. *Agronomy J.* **85**, 1054-1057, 1993.