

점토를 이용한 중금속 함유 폐기물의 고형화

배해룡, 조순행

아주대학교 공과대학 환경공학과
(1992년 6월 12일 접수, 1992년 7월 24일 채택)

Solidification of Heavy Metal Wastes using Clay

Bae Hae R. and Cho Soon H.*

Graduate Student, Department of Environmental Engineering, Ajou University, Suwon, Korea

** Associate Professor, Department of Environmental Engineering, Ajou University, Suwon, Korea*

ABSTRACT

The possibility of using solidified heavy metal bearing wastes : sludge from zinc plating shop, dust from steel industry and synthetic heavy metal waste, as a building brick was tested. Various amount of each waste, sodium silicate and clay were mixed and fired at 1000 °C for 24 hours. Physical properties of solidified waste forms such as compressive strength, water absorption, specific gravity, weight loss on ignition were tested to evaluate the compatibility of solidified wastes as a building brick. Korean Standard Leaching Test & U.S Multiple Extraction Procedure (Method 1320) were also conducted to evaluate the environmental safety of the solidified waste.

Results of leaching test showed that the leaching amount of heavy metals (Cu, Cr, Pb, Zn) was decreased to the average of 92% after solidification. Addition of sodium silicate greatly enhanced the solidification efficiency. It was also found that up to 50% (weight basis) of heavy metal waste could be added to produce the building brick.

요 약

본 실험은 아연도금 공장에서 배출된 탈수슬러지, 제철공장의 분진폐기물 및 실험실에서 제조된 고농도 중금속 인공슬러지를 고형화하였을 경우 건축자재로서의 사용 가능성 여부에 대하여 조사하였다. 점토(Clay)와 규산소다(sodium silicate)에 각각의 폐기물의 양을 변화시켜 혼합하였으며, 1000 °C 에서 24시간 동안 소성 시킴으로써 고형화시켰다. 고화처리된 시료가 건축자재로서 규격적합 여부를 평가하기 위하여 압축강도, 수분 흡수율, 비중, 소성시 무게손실 등과 같은 물성실험을 하였다. 또한 고화처리된 시료를 건축자재로 사용할 경우 산성비와 기타 환경조건에서 안전성을 평가하기 위한 용출실험으로 환경오염공정시험과 MEP Test (Multiple Extraction Procedure, Method 1320)를 시행하였다.

용출실험 결과 중금속의 용출량은 고형화 후 평균 92% 정도 감소하였다. 또한 화학적 고화제의 첨가로서

중금속의 용출량은 현저히 감소하는 경향을 보였다. 결론적으로, 폐기물을 전체 무게비로 50%까지 첨가하여도 건축자재로 사용할 수 있는 벽돌을 제조할 수 있음이 판명되었다.

1. 서 론

산업의 팽창, 인구증가 등 여러가지 요인으로 인한 폐기물의 발생량은 급격히 증가하고 있는 반면 이들 물질의 적절한 처리 방법이나 매립지는 매우 부족한 실정이다. 특히 산업폐기물의 경우 지역 주민의 반대로 매립지 확보에 많은 어려움을 겪고 있으며 사회적 문제로 심각성을 더해가고 있으므로 이에 대한 적절한 처리 방법의 개발이 시급하다.

현행법상 폐기물은 일반폐기물과 특정폐기물로 나누어지며, 일반폐기물은 재활용이나 처리 및 매립이 비교적 용이하지만 특정폐기물의 경우는 독성이나 기타 유해물질로 인하여 처리 또는 매립시에 많은 어려움이 있다. 특정폐기물 중 유기물질의 경우는 소각, 습식산화, 초임계수산화(Super Critical Water Oxidation)와 생물학적 처리 방법 등에 의하여 독성을 저감시키거나 분해시키는 방법들이 있으나 무기물질은 물질의 특성상 완전한 처리가 불가능하다. 즉 특정폐기물 중 무기물질은 중금속이 대부분이며 중금속은 일반적인 처리방법으로 더이상 분해되지 않으므로 회수하여 재사용이 불가능하다면 매립에 의존하는 방법이 유일하다 할 수 있다. 따라서 중금속이 함유된 폐기물은 고형화 시킨 후 안전매립을 시행하게 되는 데, 고형화 방법으로는 portland 시멘트와 pozzolan 시멘트를 이용한 시멘트화법, bitumen, paraffin, polyethylene 등과 혼합한 후 가열하여 고형화 시키는 thermoplastic 첨가법, polymer를 이용한 autopolymerization과 monomer 첨가법, encapsulation 법, 소다, 석회와 혼합한 후 열을 가하여 고형화 시키는 유리질화법 등 크게 7가지 방법을 들 수 있다.¹⁾

고화처리에 대한 실험적 연구로는 포틀랜드시멘트를 이용한 하수슬러지의 고화처리,²⁾ 시멘트 kiln dust를 이용한 기름 슬러지의 고화³⁾ 등이 있으며 하수슬러지와 슬러지 ash를 점토를 이용하여 고형화 시킨 후 건축자재로서의 사용여부에 관한 연구가 진행되고 있다.⁴⁾ 이 밖에도 여러가지 고화처리 방법이 연구되고 있으며, 근자에 가장 널리 사용되는 방법은 시멘트 고형화(Cementation)이다. 그러나 이 방법은 산성비나 기타 특정환경 조건에서 중금속이 용출될 우려가 있고,⁵⁾ 중금속폐기물 중에 oil, grease 또는 아연, 납, 구리 등 금속이온이 존재하는 경우 시멘트 수화반응을 지연시켜서 고화체가 경화되는 시간이 지연되는 것으로 알려져 있으며 이로 인하여 성형모듈드의 해체시간이 지연되고, 해체시 모듈드의 형상이 파괴되는 결과를

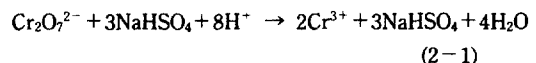
초래할 수 있다.^{2, 6, 7)} 또한 고형화 방법의 단점으로는 고형화된 고화체의 부피가 증가하게 되므로 매립지가 부족한 우리나라의 현실에는 부적합하다.

이러한 문제들을 해결할 수 있는 최적의 처리방법으로는 폐기물을 재사용함으로써 매립에 의한 문제 발생을 저감시키는 방법을 고려하여 볼 수 있다. 재사용을 위한 방법 중의 한가지로 중금속이 함유된 슬러지를 벽돌의 제작시에 사용되는 점토 및 기타 화학적 고형체를 첨가하여 건축자재로서 재사용하는 방법을 들 수 있다.^{1, 4, 8)} 이 방법은 매립지가 부족한 현실점에서 매립의 필요성을 배제하여 그 결과 특정폐기물의 최종처분 비용을 감소시키고 폐기물의 재사용 차원에서 절약효과를 기대할 수 있다. 이러한 관점에서 본 실험에서는 점토(Clay)와 화학적 고형체에 고농도 중금속 폐기물을 혼합제로 첨가하여 1000℃에서 소성(Sintering)시켜 고화처리를 함에 따른 제반 사항에 대하여 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용된 특정 폐기물로는 아연 도금공장에서 폐수처리 후 발생된 슬러지를 탈수시킨 상태의 cake, 제강공장에서부터의 분진폐기물 및 실험실에서 제조된 고농도 중금속 인공슬러지를 사용하였다. 인공슬러지의 제조 목적은 고농도의 혼합 중금속 슬러지를 제조하여 이를 고형화 시킨 후 이들로부터의 중금속 용출량을 조사하고 소성시 감소되는 양을 측정하여 대기로 방출되는 중금속의 양을 측정하기 위함이었다.

인공슬러지의 제조 방법은 1L의 증류수에 $Pb(NO_3)_2$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ 를 녹인 후 1N NaOH를 사용하여 pH 9 내외가 되도록 하여 hydroxide 형태로 침전물을 형성시켰다. 3시간 반응 후 상등액을 제거하고 침전물만을 water bath를 이용하여 건조하여 슬러지를 제조하였다. 크롬의 경우는 6가 상태를 3가 상태로 환원하기 위하여 $NaHSO_4$ 를 첨가하고 pH를 2-3으로 유지하여 1차 처리를 한 후 침전시켰다. 이에 대한 반응식은 (2-1)과 같다.



각 시료의 고형화 전후의 중금속 함량을 측정하기 위하여 nitric acid digestion 방법을 사용하였으며,⁹⁾ 그 과

정은 다음과 같다. 농질산(HNO_3) 5 ml와 증류수를 일정한 시료와 혼합하여 혼합 용액의 전체 부피가 50 ml로 조성시킨 후 이 용액의 전체 부피가 약 15~20 ml가 될 때까지 hot plate에서 1차 소화시킨다. 1차 소화 후 계속적으로 농질산을 첨가하여 용액중의 시료의 색이 옅은 색

을 띄거나 완전히 용액상태가 될 때까지 소화시켜 시료에 함유된 중금속 함량을 측정하는 것이다.

시료의 고화처리 공정 및 물성실험 개요도는 그림 1과 같다.

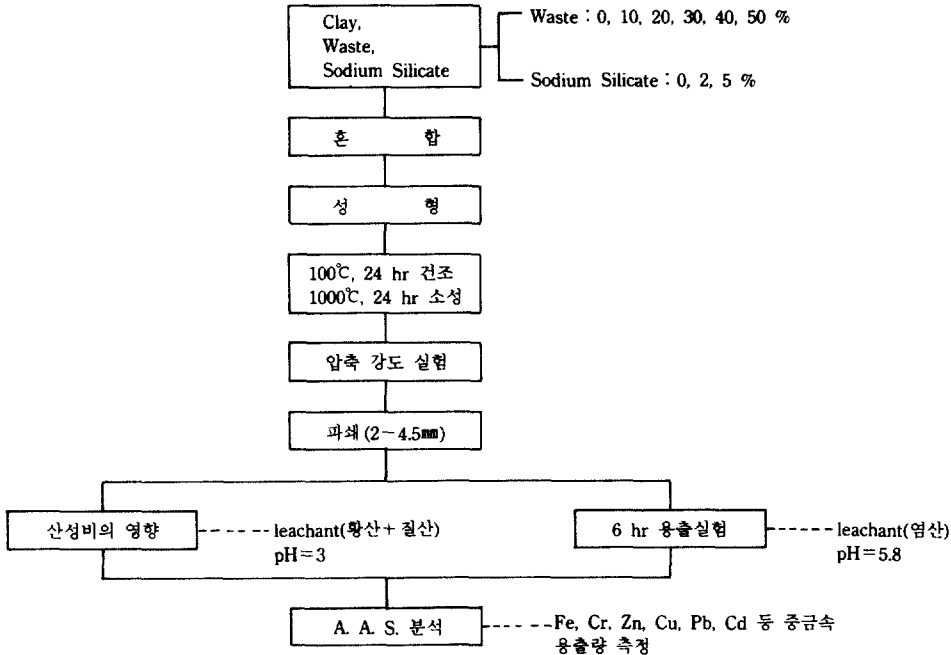


그림 1. 고화처리 공정 및 물성실험 개요도

그림 1에서 보는 바와 같이 중금속 폐기물을 clay와 무게비로 0~50%의 함량별로 첨가하였으며, 화학적 고형제로 사용된 sodium silicate는 clay와 무게비로 0, 2, 5% 첨가하였다. 각각의 물질은 물과 함께 충분히 혼합한 후 pellet press를 이용하여 일정압력으로 성형시켰다. 성형된 혼합물은 drying oven을 이용하여 24시간 동안 건조시킨 후 muffle furnace를 사용하여 1000 °C에서 24시간 동안 소성시킴으로서 중금속 폐기물을 고형화시켰다. 고형화된 시료는 KS 규정에 준하여 압축강도등 물성실험을 거친 다음, 산성비 및 기타 환경조건에 의한 안전성을 평가하기 위한 방법으로 환경오염공정시험법 및 MEP Test (Method 1320)에 의거 중금속용출 정도를 조사하였다. 환경오염공정시험법에 의한 용출실험 방법은 시료를 2~4.5mm 정도로 파쇄하여 pH 5.8인 약산성용액에 넣고 6시간 200 rpm으로 교반시킨 후 용출정도를 조사하였다. 용출량의 환산식은 식 (2-2)와 같다.

$$\text{Metal Concentration(mg/kg)} = \frac{A \times B}{\text{g sample}} \times \frac{100}{D} \quad (2-2)$$

A : Conc. of metal in digested solution (mg/L)

B : Final volume of digested solution (mL)

D : Total solids (%)

MEP Test (Method 1320)는 산성비에 의한 중금속의 용출량을 조사하기 위한 실험이다. 실험 방법은 고화처리된 시료를 2~9.5 mm로 파쇄한 후 황산과 질산을 무게비로 60 : 40으로 하여 pH를 3.0 ± 0.2 로 맞춘 용액 속에 넣어 24시간 동안 200 rpm에서 용출실험을 한 후 용출액을 원자흡광기를 사용하여 중금속량을 분석하였고, 여과된 시료는 다시 동일한 조건에서 24시간씩, 8회 연속 용출실험을 하여 용출된 중금속량을 조사하였다.

고형화된 시료의 분석에 사용된 실험 방법은 표 1과

같다.

표 1. 고화처리후 시료분석에 사용된 실험방법

실험 항목	사용된 실험방법
Weight loss on Ignition	Ignition at 1000 °C
Specific Gravity	Standard Methods 2710 F
Absorption of Water	KS. L 4201
Compressive Strength	KS. L 4201
Leaching of Heavy Metal	환경오염공정시험법
Chemical Composition	A. A. Spectrophotometer
Acid Rain Influence	MEP Method 1320

표 1에 표시된 시료분석 방법은 특정폐기물을 고형화시킨 후 건축자재로서의 사용 여부를 판단하기 위한 물성 실험으로서 1000 °C 에서의 소성시 손실된 무게감량, 수분 흡수도, 비중, 압축강도를 측정하여 건설자재로서 규격 적합여부를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고화처리 전 시료의 중금속 함량 및 용출특성

고화처리 전 시료의 중금속 함량 실험결과는 표 2와 같다. 이 표에서 보는 바와 같이 아연 도금공장의 탈수 cake 의 경우 Zn 이외의 크로메이트 공정에서 발생하는 Cr 이 과량 존재하고 있었으며, 분진폐기물의 경우도 Zn 이 가장 많이 존재하였으며 그 이외에 Pb, Cu, Cd 등이 존재하였다. 또 인공슬릿지의 경우 중금속 함량 순위는 Pb, Cr, Cu, Zn 이었다.

표 2. 고형화 전 시료의 중금속 함량

단위 : mg/kg

	Fe	Cr	Pb	Zn	Cu	Cd
cake	660	10,691	1,686	213,707	2,806	-
dust	36,166	820	16,972	373,000	1,989	321
인공슬릿지	-	39,130	42,242	2,287	12,974	-

우리나라 폐기물 관리법상 환경오염공정시험법에 의하여 용출실험한 결과가 Pb 와 Cu 는 3 mg/L 이상, Cd 는 0.3 mg/L 이상이 용출되는 경우 특정폐기물로 분류된다. 표 3은 고화처리 전 각 폐기물의 용출실험 결과 및 환경오염 허용기준치를 mg/kg 으로 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 중금속이 규정치를 상회하고 있으므로 적정처리를 하지 않을 경우 특정폐기물에 해당됨을 알 수 있다. Fe 와 Zn 의 경우는 특정폐기물 조항에 속하지 않으나 상당량이 유출됨으로써 지하수 오염이나 토양 오염을 일으킬 수 있는 여지가 있고 특히 Zn 의 경우는 유출의 정도가 심각하였다. 일본에서는 아연의 경우 규정치 조항에 포함되어

있으며 무해한 물질로 간주할 수 없으므로 적정처리가 필요하다고 사료된다. 또한 각 폐기물의 중금속 함량과 용출량의 관계를 비교해 보면 도금공장의 탈수 cake 경우 중금속 함량과 비교해 상대적으로 높은 용출량을 보여주고 있다. 이는 탈수 cake 의 경우 수분을 67.9% 함유하고 있는 침전물이기 때문에 용출실험시 약산성 용액에 의하여 용해가 용이하기 때문이다.

표 3. 고형화 전 시료의 중금속 용출량

단위 : mg/kg

	Fe	Cr	Pb	Zn	Cu	Cd
cake	24.8	24.5	18.9	753.9	0.64	-
dust	13.3	-	22.8	526.2	1.64	49.28
인공슬릿지	-	2.5	104.6	162.2	29.3	-
허용기준치	-	15	30	-	30	3

3-2. 도금공장의 탈수 cake 첨가시 특성변화

고화처리 후 고형화 된 시료의 색상은 옅은 분홍색을 띄었다. 각 물성변화에 대한 조사결과는 다음과 같다. 연소에 의한 무게 감량은 유기물질이 연소시 휘발되는 양과 중금속이 고온에서 산화염을 형성하는 과정에서 C 와 S 가 산소가 결합하여 CO₂ 와 SO₂ 를 형성하여 대기중으로 방출되는 것이다.^{10, 11)} 도금공장의 탈수 cake 의 경우는 그림 2에서 보는 바와 같이 sodium silicate 의 조성에 관계없이 cake 의 함량이 증가 할수록 연소손실이 6.4~8.1%로 증가하였다. 이는 처리공정에서 중금속을 침전시키기 위해 alum 을 사용하였고 또 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위해 NaHSO₄ 를 투입함으로써 cake 의 조성상 상당량이 연소시 SO₂ 상태로 방출되기 때문이다. 또한 각 경우의 비중의 변화를 보면 그림 3에서 보는 바와 같이 cake 의 함량이 증가할수록 비중은 감소하는 것으로 나타났다. 즉 cake 의 투입량을 50%에서 0%로 변화를 주었을 경우를 비교해 보면 20~29%의 감소를 보이고 있다. 이는 고형화된 시료의 무게감량을 나타냄으로 그 만큼 시공이 편리할 수 있음을 시사한다. 수분흡수도의 변화는 그림 4에서 보는 바와 같이 cake 의 함량이 증가할수록 수분흡수도도 증가하는 경향을 보였다. 이는 연소손실로 인한 입자간의 공극의 발생이 주 원인이며⁴⁾ 그 양은 cake 를 첨가 하지 않은 경우에서 50%까지 첨가량을 증가시켰을 경우 19.65~30.25%로 변화되는 것으로 나타났다. 수분흡수도는 화학적 고형제인 sodium silicate 를 일정량 첨가함으로써 13.32~23.25%로 감소시킬 수 있었다. 이 결과로 sodium silicate 가 혼합공정에서 공극을 감소시켜 수분흡수를 억제시키는 작용을 하여 용매와 접할 수 있는 면적을 적게함으로 중금속의 유출이 적어질 것임을 예상할 수 있다. 또한 Alleman 과 Berman 은 고화처리 후 시료의 강

도만 유지될 수 있다면 이 공극은 해빙시 완충작용을 함으로써 시료의 내구성을 증가시키며, 고형화된 시료를 mortar로 접착시킬 때 표면적을 증가시켜 접착력을 향상시킬 수 있다고 하였으므로 공극의 증가는 강도가 기준치에 부합된다면 더 효율적일 수 있을 것이다.⁸⁾

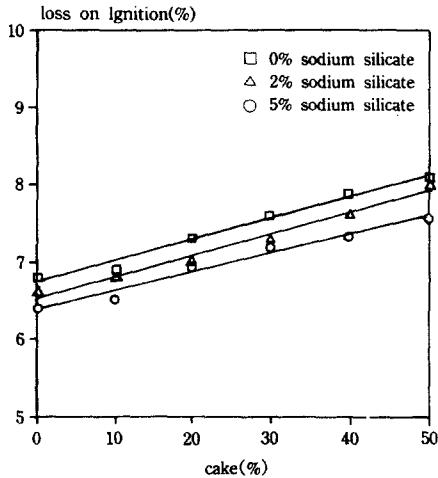


Figure 2. Weight loss on ignition of bricks made of zinc plating cake

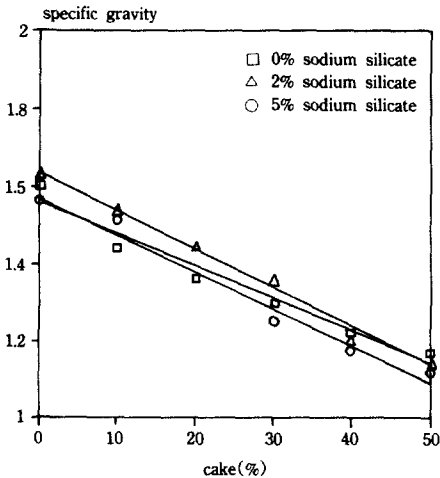


Figure 3. Specific gravity of bricks made of zinc plating cake

조성별 압축 강도의 변화는 그림 5에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 cake를 첨가하지 않은 상태에서, sodium silicate를 첨가하지 않은 경우 압축강도는 213.9 kg/cm²에서 sodium silicate를 2% 첨가함으로써 347 kg/cm²로 62%의 강도 증가를 보였다. 이는 sodium silicate가 강도를 증가시키는 작용을 하는 것으로 판단되며

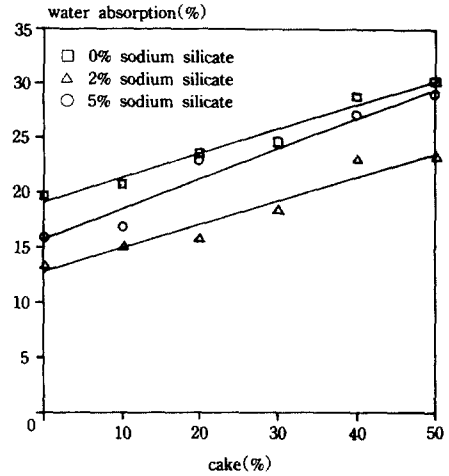


Figure 4. Water absorption of bricks made of zinc plating cake

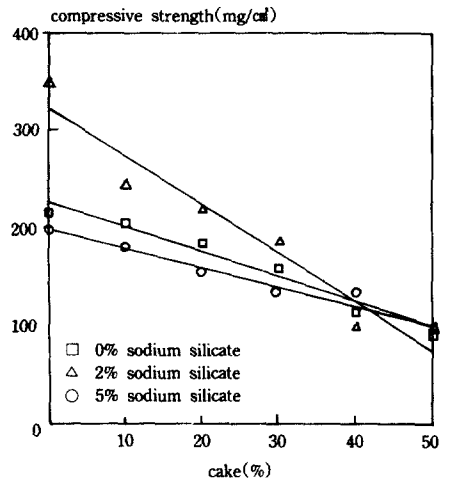


Figure 5. Compressive strength of bricks made of zinc plating cake

전체적인 강도의 변화는 cake의 함량을 증가시킬수록 감소함을 보이고 있다. 그러나 sodium silicate를 첨가하지 않은 경우에도 cake의 함량을 30%까지 첨가하여도 건축 자재로서의 재사용이 가능하였으며, sodium silicate를 첨가할 경우 cake를 40%까지 첨가하여도 재사용이 가능한 것으로 조사되었다. 재사용 여부에 대한 판단기준은 우리나라 1급 점토벽돌의 압축강도 기준이 cm² 당 150 kg 이상이므로 이에 근거한 것이다. 또한 벽돌의 압축강도는 성형압이 클수록 증가하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 실제 현장에서 성형공정시 성형압은 일반적인 시료인 경우 300~500 kg/cm²를 사용한다. 그러나 본 실험은 시험실 규모임으로 15 kg/cm²로 가압하였으며, 이를 감안하면 압

축강도 측면에서 화학적 고형제 첨가없이 cake 의 함량을 30% 이상까지 투여하여도 충분히 실용화가 가능 하다고 판단된다.

중금속 용출특성은 pH 변화를 보면 6.5~7.4로 0.7~1.5 정도 증가 하였다. 이는 식 (3-1) 에서 보는 바와 같이, 결정화된 중금속의 산화염이 약산성 용액속에서 이온화 되어 산소가 수소와 결합하여 물을 형성하기 때문이다.^{10,11)}

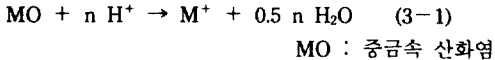


그림 6은 cake 을 함량별로 첨가하여 고화처리한 후 시료 1kg 당 용출된 중금속량이며, 막대 위의 숫자는 고형화 효율을 나타낸 것이다. 고형화 효율은 고화처리 전후의 중금속 용출량을 비교하여 고형화 함으로써 용출되지 않은 중금속량을 퍼센트로 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 sodium silicate 를 첨가하지 않은 경우에 Pb와 Cu는 전혀 검출되지 않았으며 Zn은 96.1~98.7%, Fe는 92.2~96.3%, Cr은 81.5~100%의 용출감소를 보였다. 또한 sodium silicate 를 2% 첨가하였을 경우 그림 7과 같이 Pb, Cu, Fe, Cr은 전혀 검출되지 않았으며 Zn은 고형화된

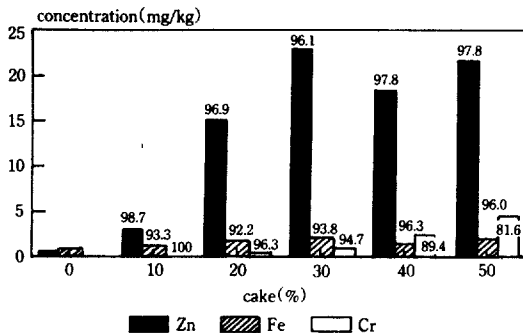


Figure 6. Results of leaching test for clay + cake

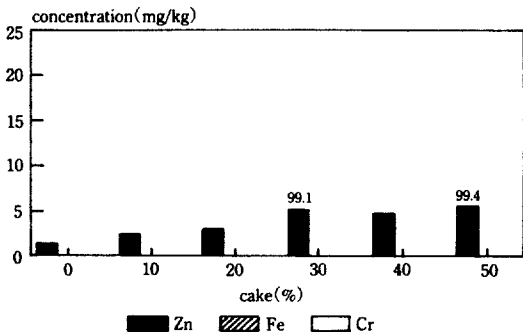


Figure 7. Results of leaching test for clay + cake + 2% sodium silicate

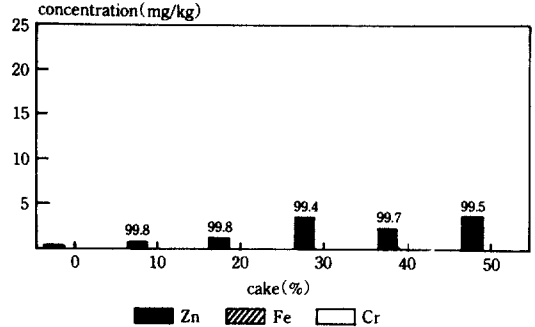


Figure 8. Results of leaching test for clay + cake + 5% sodium silicate

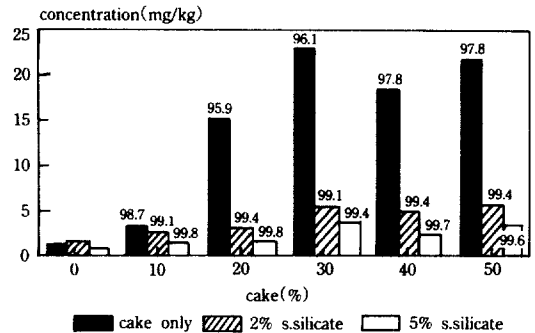


Figure 9. Zinc extraction from clay + cake + various sodium silicate

시료 1kg 당 5.53 mg 검출되었으므로 99.1~99.4%까지 용출이 감소하였으며, sodium silicate 를 5% 첨가하였을 경우는 그림 8과 같이 Zn만 0.04% 이하로 검출되었다.

이상의 결과를 종합하면, sodium silicate 가 중금속 용출을 억제하는 작용을 함이 그림 9의 아연이 예로 잘 나타나 있으며 수분흡수도 및 압축 강도와 같은 물리적 성질의 개선에도 많은 기여를 함이 증명되었다. 또한 2%의 sodium silicate 첨가시 물성 및 중금속 용출 측면에서 현저한 개선을 보이고 있으며 cake 첨가량도 40%까지 증가시킬 수 있으므로 경제적인 면에서도 효율적이다. clay와 무게비로 5%의 sodium silicate 를 첨가할 경우 중금속 용출 감소 측면에선 유리 하지만 물리적인 성질 개선 측면에서는 오히려 저해 작용을 할 뿐 아니라 경제적인 면에서도 실용성이 없다. 또 경제적인 면을 최대한 고려하여 화학적 고형제를 주입하지 않을 경우에도 도금 공장의 탈수 cake 의 경우 clay와 무게비로 30%까지 첨가하여도 실용화가 가능한 것은 것으로 조사되었다.

산성비에 의한 중금속 용출량의 조사를 위하여 MEP Test (Method 1320)에 의한 중금속의 용출량을 조사하였다. MEP Test는 유해폐기물이 일반폐기물 매립지에

처분되었을 경우 오염물질의 용출정도를 예측하기 위한 실험이나 용출제로 사용되는 산도가 pH 2~3 정도가 낮았으므로 가장 극심한 산성비의 산도보다 약 100배 정도 높다고 판단되어 이 방법을 채택 사용하였다. 또한 용출 실험을 9회 행하여 중금속의 용출여부를 조사 하였다.

그 결과로 화학적 고형제를 첨가하지 않은 상태에서 Pb 은 전혀 용출되지 않았으며, Cu 와 Cr 은 5일까지는 미량이 용출되었으나 6일 부터는 전혀 용출되지 않았다. 또한 Zn 의 경우는 5.64 mg/l 까지 용출이 되었으며, 이는 되는 우리나라의 폐·하수방류 기준치인 5 mg/l 에 근접하는 값이다. 미국 EPA 의 EP Toxicity Test 기준에 아연은 포함되어 있지 않지만 유해성 여부의 기준값들이 식용수 수질의 100배로 정한 값이므로 아연을 추가시키면 500 mg/l 가 기준치가 된다. 이 값에 비하면 5.64 mg/l 이하의 검출은 극히 미량임을 알 수 있다. 이 결과와 실제 자연 상태에서 강우량과 강에 유입되었을때 희석비율을 감안한다면 고화처리된 시료는 산성비에 의한 영향이 미미하다고 판단된다.

3-3. 제강공장의 분진폐기물 첨가시 특성변화

고화처리 후 고형화된 시료의 색상은 분진폐기물의 함량이 증가할수록 짙은 붉은색을 띄었다. 그림 10은 분진폐기물을 50%까지 첨가하였을 경우 연소 손실을 나타낸 것으로 sodium silicate 의 조성에 관계없이 거의 일정한 수치를 보여주고 있다. 이는 제강공장 분진폐기물의 경우는 고온에서 일종의 열처리를 거친 물질이기 때문이라 사료된다. 비중의 변화는 그림 11과 같이 함량을 증가 시킬수록 전체적으로 증가하는 경향을 보여주고 있으며 분진폐기물의 혼합량을 50%까지 증가시켰을 경우 10% 정도의 비중 증가를 보여 주고 있다. 또한 수분흡수도의 변화는

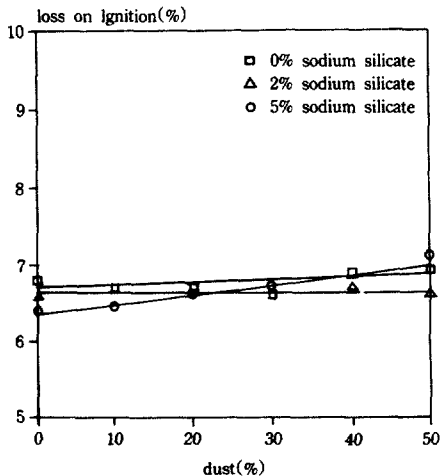


Figure 10. Weight loss on ignition of bricks made of steel-making dust

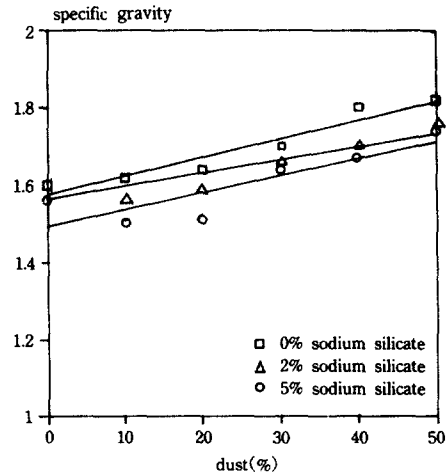


Figure 11. Specific gravity of bricks made of steel-making dust

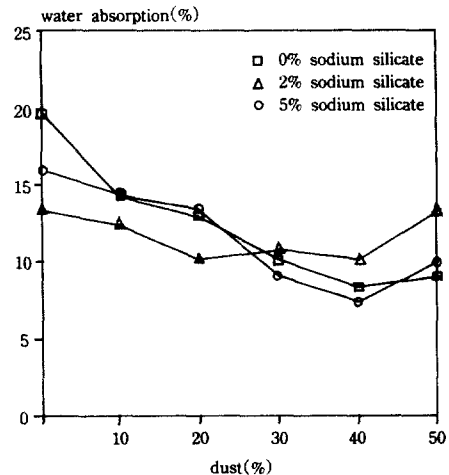


Figure 12. Water absorption of bricks made of steel-making dust

그림 12에 표시된 바와 같이 분진폐기물의 함량이 증가할수록 감소하다가 50% 첨가시에는 증가하였다. 이는 고농도의 중금속이 소성시 재결정체를 이루면서 공극을 감소시키기 때문이며, 50% 첨가시는 고화처리된 시료의 표면에 균열이 생기기 때문이었다.

그림 13은 조성별 압축 강도의 변화를 나타낸 것으로서 제강분진 폐기물의 함량이 증가할수록 sodium silicate 조성에 관계없이 압축강도는 증가함을 보이고 있으며 오히려 화학적 고형제를 첨가함으로써 강도가 저하되는 현상을 나타내었다. 이 경우 제강폐기물의 함량을 50%까지 첨가하여도 압축강도는 cm² 당 210 kg 이상을 보여 주고 있으므로 일반벽돌보다 더 높은 압축강도를 보여 주고 있다. 이는 제강공장 분진폐기물의 경우는 폐기물의 특성상

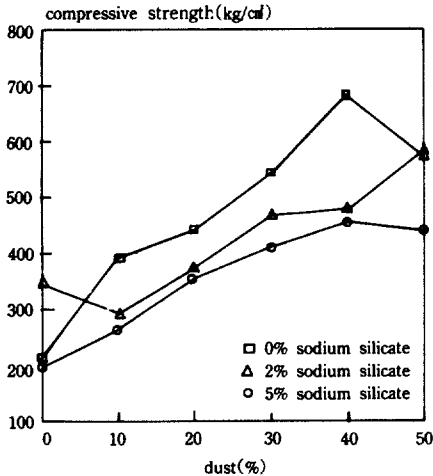


Figure 13. Compressive strength of bricks made of steel-making dust

광물질이 많아 고온에서 소결이 더욱 잘 일어남으로써 강도를 증가시키는 것으로 판단된다.

제강분진 폐기물 첨가시 고형화된 시료의 용출실험에서 pH 변화는 6.6~6.8로 0.8 정도 증가 하였으며 각 중금속의 용출정도는 그림 14, 15, 16에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 sodium silicate 첨가와 관계없이 Cr, Pb, Cu, Cd 은 전혀 검출되지 않았으며, Zn 와 Fe 의 경우는 sodium silicate 를 첨가하지 않은 경우 각각 97.9%, 78.6% 이상 유출감소 되었으며 2% sodium silicate 를 첨가 하였을 경우는 98.8%, 86.1% 의 유출감소를 나타내었다. 또한 5%의 sodium silicate 를 첨가했을 때는 Fe 은 극히 미량 검출되었으며 Zn 은 0.05% 이하로 검출되었다. 따라서 제강분진 폐기물의 경우 대부분의 중금속을 거의 완전하게 고형화 시킬수 있으며, 압축강도나 기타 물성실험에서 증명되었듯이 화학적 고형체의 첨가 없이 50%까지 첨가하여도 건축자재로서 충분히 사용이 가능함이 입증되었다. Cd 의 경우는 비등점이 765 °C 이므로 1000 °C 에서 소성공정에서 휘발된 것으로 판단된다. 이는 Cd 를 함유한 슬러지 열분해실험 결과와 일치 되는 것으로^{13, 14)} Cd 과 같이 비교적 저온에서 휘발되는 물질에 대한 적정처리가 병행되어야 할 것으로 판단된다.

제강공장의 분진폐기물을 첨가하여 고화처리한 시료를 MEP Test (Method 1320) 에 의한 중금속의 용출량을 조사한 결과, 화학적 고형제를 첨가하지 않은 상태에서 Cr 은 전혀 용출되지 않았으며, Cu, Pb, Zn 의 경우는 최대 용출량이 각각 0.08 mg/l, 0.3 mg/l, 0.46 mg/l 이었으므로 우리나라의 폐·하수방류 기준치보다 현저히 낮은 값을 보여주고 있다. 이 결과와 실제 자연상태에서 강우량과 강에 유입되었을때 희석비율을 감안한다면 제강분진의 고

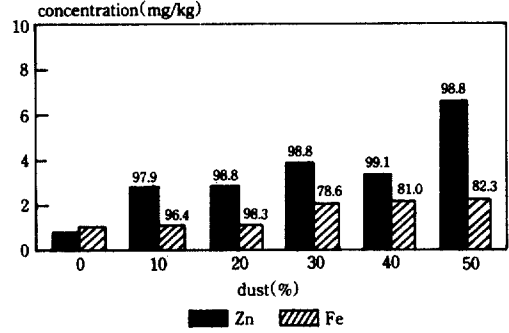


Figure 14. Results of leaching test for clay + dust

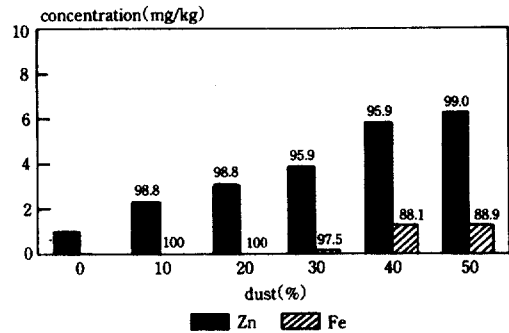


Figure 15. Results of leaching test for clay + dust + 2% sodium silicate

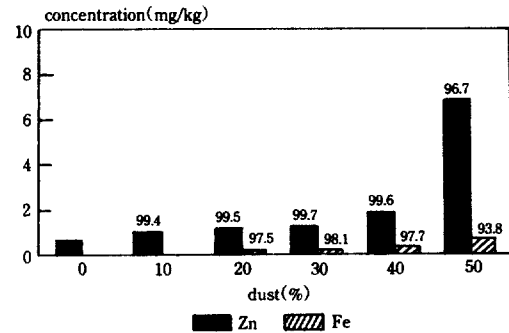


Figure 16. Results of leaching test for clay + dust + 5% sodium silicate

화처리 후 생산된 물질은 산성비에 안전하다고 판단된다.

3-4. 인공슬러지 첨가시 대기로 방출되는 중금속량

고농도 중금속 인공슬러지를 고화처리 후 고형화된 시료내부에 존재하는 중금속 함량은 Cu, Pb, Zn, Cr 의 경우 각각 13,164 mg/kg, 9,268 mg/kg, 2,348 mg/kg, 34,096 mg/kg 로 분석되었다. 이를 중금속함량(표 2) 와 비교하면

Cu와 Zn은 소성시 대기로 방출되는 양이 전혀 없이 고형화된 시료에 그대로 존재하고 있으며 Cr의 경우는 13%, Pb은 78%의 무게손실을 보여 Pb은 대기중으로 방출된 것으로 추정할 수 있다. 그러나 Cr의 경우는 비등점이 2672 °C 이므로 소성시 대기중으로 방출되었다고 생각할 수 없으며 clay의 주성분인 Na₂O, CaO, SiO₂ 등과 고형화되어 시료내부에 존재하는 양이 소화시 모두 유출되지 않았기 때문이다.¹⁵⁾ Shoto와 Hattori의 연구에 의하면 Cr의 경우는 Na₂O, CaO, SiO₂와 혼합하여 1000 °C에는 2시간 동안 반응시킴으로서 화학적 고형화를 이루어 pH 1인 산성용액으로 용출실험을 실시하여도 Cr은 용출되지 않았다. Pb은 800 °C 이상에서 PbO의 상태로 증발하기 때문에 Pb을 포함하고 있는 특정폐기물의 고화처리하는 대기오염을 유발시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3-5. 경제성 평가

특정폐기물인 아연 도금공장의 탈수 cake의 처리시 우리나라의 경우 ton 당 50만원의 처리비를 산업체에 부담시키고 있으며 수집된 폐기물도 적당한 처리 방법이 없어 산업폐기물 처리장 근처에 야적하거나 cement로 고화 후 매립하고 있는 실정이므로 이로 인한 처리비용과 매립지 사용 및 환경오염을 고려하는 경우 마이너스적 효과는 막대하다고 볼 수 있다. 이러한 관점에서 이들 폐기물을 산업체에서 안정화/고형화시켜 일반폐기물로 분류시켜 매립할 경우와 본 연구 결과를 토대로 고화처리된 시료를 건축자재로 재사용할 경우 개략적인 경제성을 비교해 보면 다음과 같다.

Cementation 방법을 사용하여 고형화 시킨다면, 고형화시키는 경우 ton 당 20만원의 경비가 소요된다. 이 경비에는 매립비용 및 운송료가 포함되어 있지 않으며 매립비용과 운송료를 계산하면 산업폐기물 처리장에 의뢰하는 비용보다 더 많은 경비를 산업체가 부담하여야 한다. 한편 clay를 이용하여 고형화 시킬 경우 clay와의 무게비로 cake를 30% 첨가할때 소요되는 에너지 비용 및 원자재 비용을 포함한 모든 비용은 ton 20만원이 소요된다. 고형화된 시료를 건축자재로 사용할 수 있을 뿐 아니라 일반 건축재료 보다 원자재 비용이 줄어들기 때문에 보다 저렴한 가격에 판매할 수 있다. 따라서, 고형화에 소요된 비용을 충분히 회수할 수 있을 것으로 사료된다. 즉, ton 당 50만원의 처리 비용을 절감할 수 있으며 벽돌의 판매를 통하여 수익도 올릴수 있을 것으로 기대된다. 이보다 더 기대되는 효과로는 매립지의 절약과 아울러 환경보존 차원에서 오염물질의 자연환경으로 유입방지를 할 수 있다.

4. 결 론

본 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Clay 만을 이용하여 중금속 함유폐기물을 고형화 시킬 경우 중금속의 종류에 따라 차이가 있으나 대개의 경우 92% 이상의 고형효율을 보였으며, 중금속 용출량은 환경오염기준치 이하로 조사되었다. 또한 화학적 고형제인 sodium silicate 첨가시 모든 중금속의 고형효율이 98% 이상으로 향상되었다. 그러나 Cd, Pb가 함유된 특정폐기물의 경우 Cd은 대부분이 소성시 증발하며, Pb은 78%까지 증발함으로 이차오염에 주의하여야 한다.
- 2) 아연 도금공장의 탈수 cake의 경우 본 실험조건에서 탈수 cake의 함량을 30%까지 첨가하여 실용화가 가능하며, 화학적 고형제인 sodium silicate를 2% 첨가했을 경우는 40%까지 실용화가 가능하다. 또한 제강공장의 분진폐기물의 경우는 50%까지 첨가하여 실용화가 가능한 것으로 나타났다.
- 3) 도금공장의 cake와 제강공장의 분진폐기물을 고형화시켜 소성시킨 고형물의 산성비에 의한 중금속 용출량은 하·폐수방류 기준치 이하로 조사되었다. 따라서 이 고형물은 산도가 높은 산성비에도 안전한 것으로 판명되었다.
- 4) 이상의 결과로 고화처리후 고형화된 시료는 건축자재로서 사용이 가능한 것으로 결론지을 수 있다.

사 의

이 논문은 1992년도 아주대학교 연구비 지원에 의하여 연구 되었음.

참고문헌

1. Gidley J. S., and Sack W. A., "Environmental aspects of Waste Utilization in Construction", Journal of Environmental Engineering, Vol.110, No.6, 1984.
2. Cassell E. A., and Thomas W. W., "Solidification of sludges with portland cement", Journal of Sanitary Engineering Division, Vol.96, No. SAL, pp 17-26, 1970.
3. Morgan D. S., Novoa J. I., and Half A. H., "Oil Sludge Solidification using Cement Kiln Dust", Journal of Environmental Engineering, Vol.110, No.5, pp. 935-948, 1984.

4. Tay J. H., "Bricks manufactured from Sludge", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.113, No.2, pp. 278-284, 1987.
5. Shively W., Bishop P., Gress D., and Brown T., "Leaching tests of heavy metals stabilized with Portland cement", *Journal WPCF*, Vol.58, No.3, pp. 234-241, 1986.
6. Joo-Hwa Tay, "Sludge Ash as Filler for Portland Cement Concrete", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.113, No.2, pp. 345-351, 1987.
7. Kim J. O., "Solidification and Ultimate Disposal Options of Heavy Metal Sludge", Ph. D. thesis in Korea Advanced Institute of Science and Technology, 1990.
8. Alleman, J. E., and Berman N. A., "Constructive Sludge Management : Biobrick", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.110, No.2, pp. 301-311, 1984.
9. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 17th Ed, APHA-AWWA-WPCF, 1989.
10. Anthony R. W., Solid state Chemistry and Its Application, John Wiley & sons Ltd, 1984.
11. Schmalzried H., Solid States Reactions, Verlag Chemie, 1981.
12. 이경희, 세라믹 유전체 공학, 대광문화사, 1991.
13. Hiraoke M., and Takeda N., "Behavior of Hazardous Substance in Stabilization and Solidification Processes of Industrial Wastes", "Toxic and Hazardous Waste Disposal", pp. 107-124, (Ed. Pojasek R. B.), Vol. 3, Ann Arbor Science, 1980.
14. Kistler R. C., Widmer F., and Brunner P. H., "Behavior of Chromium, Nickel, Copper, Zinc, Cadmium, Mercury, and Lead during the Pyrolysis of Sewage Sludge", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.21, No. 7, pp. 704-708, 1987.
15. Hattori M., Shoto E., and Nagaya K., "Solidification of Heavy Metal-Containing Sludges by Heating with Silicates", "Toxic and Hazardous Waste Disposal", pp. 141-154, (Ed. Pojasek R. B.), Vol.3, Ann Arbor Science, 1980.
16. Robert M. C., Richard O. T., and Thomas W. B., "Management of Solid Waste-The Utility Concept", *Journal of Sanitary Engineering Division*, Vol.96, No. SA 1, pp.535-40, 1971.
17. Benson R. E., Chandler H. W., and Chacey K. A., "Hazardous Waste Disposal as Concrete Admixture", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 110, No.4, 1984.
18. Ghassemi Masood, and Haro Michael, "Hazardous Waste Surface Impoundment Technology", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.111, No.5, 1984.