

Rice Straw Ash 및 Pine Needles Ash를 이용한 폐주물사내 중금속 제거에 관한 연구

정경원[†] · 서윤하 · 김봉기 · 빈재훈 · 박호국

폐기물 분석과

Study on Reduction of Heavy Metals in Waste Foundry Sand for Rice Straw Ash and Pine Needles Ash

Kyung-Won Jung[†], Yun-Ha Seo, Bong-Gi Kim, Jae-Hoon Bin and Ho-Guk Park

Industrial waste analysis division

Abstract

The WFS (Waste Foundry Sand) from casting iron as non-designated waste for recycling fill and cover materials must be conformed with Waste Control Act and Soil Environment Conservation Act. But as it was recycled, most of WFS was not conformed with Soil Environment Conservation Act especially Zn item. This study was performed to investigate the pre-treatment method of heavy metals(Cu, Pb, Cd, Zn, Ni) by Rice straw ash and Pine needles ash before recycling and conducted to improve soil fertility. As a results of the experiment, Rice straw ash was made 52% removal efficiency of Zn item, Pine needles ash was made 54% removal efficiency of Zn item. And so natural washing agents will be possibility to field application.

Key Words : Waste foundry sand, Recycle, Rice straw ash, Pine needles ash, Soil fertility, Wasting agent, Waste control Act, soil environment Conservation act

서 론

급격한 경제 성장과 산업구조의 변화로 다양한 유해폐기물이 다량 발생되고 있으며, 이에 대한 처리·처분 및 발생폐기물의 효율적인 재활용 문제가 사회적인 문제로 대두되고 있다. 자원의 효율적인 이용이란 측면에서 산업폐기물의 재활용에 대한 연구는 세계적으로 환경 보존과 자원 재활용이란 측면에서 활발히 수행되고 있으며 산업화에 이미 응용되고 있는 실정이다.

폐주물사의 경우 우리나라 전체적으로 주물생산 업체수는 2002년 기준 전국에 약 700업체로서 이는 한국주물공업협동조합이 중심이 되어 협동화, 공동화, 집단화 등의 공장형태로 주물전문공단 조성을 추진하여 일차적으로 인천시 서구 경서동에 '85년부터 44개 업체가 입주를 시작하였으며, 부산 사상 지역은 '84년도에 주물단지 추진위원회를 구성하여 1990년부터 입주를 시작하였다.

위와 같은 주물공단 외에도 경기도 김포시, 부천시, 화성군, 안산공단 등 공단에 입주하지 않은 주물공단 업체 등을 포함하여 이들 업체에서 발생하는 폐주물사는 2004년 현재 년간 약 4,000ton이 발생되고 있으며 이중 75%는 재활용되며 나머지

25%는 매립되고 있는 실정이다¹⁾.

사업장에서 발생하는 주물사는 Fe과 다른 비금속을 함유하여 주물을 일정형태로 만들고 난 뒤 발생하는 폐기물로 구리(Cu) 및 아연(Zn) 등의 중금속이 함유된 폐기물이다. 그러나 주물사의 주성분은 모래성분이 무수규사(SiO₂)성분으로 일반 폐기물로 매립되고 있는 실정이다. 또한 폐주물사의 처리비용은 12,000~20,000원/ton으로 주물사의 원사 가격 대비 처리비용이 30% 이상을 차지하여 재활용이 많이 이루어지고 있으나 일부는 아직 매립되고 있는 실정이다. 또한 지정폐기물로 판정이 난 폐주물사는 전량 매립 처리되고 있어 토양성토재의 부족현상을 겪고 있는 전국의 토목현장에서 폐기물 발생량의 감소 및 재이용 측면에서 부가가치가 높을 것으로 사료된다²⁾.

그러나 재활용할 수 있는 일반폐기물(폐주물사, 광재 등)이라 할지라도 토양으로 재활용 시 토양환경보전법을 준수해 성토(일반토양(오염되지 않는 토양)과 50%이상 혼합 : 환경부예규 제245호(2004. 9. 16) 『폐기물재활용신고업무처리지침, 환경부』)가 이루어지도록 하고 있다. 따라서 폐기물관리법과 토양환경보전법상의 시험법의 차이로(용출과 함유시험) 일부 중금속 항목(특히 Zn의 경우는 자연함유량이 약 100 mg/kg)에

[†] Corresponding author. E-Mail: jkw1187@hanmail.net
Phone: 051-758-6123, Fax: 051-757-2879

Table 1. Use and section by WFS(Waste Foundry Sand)³⁾

Items	Name	Application material and use	Mixing material and ratio	Classification method			
				Color after molding	Color after molding	Gloss	Moisture
Clay coking - WFS	Green sand mold	Using mold of cast iron	Silica sand : 93% Bentonite : 5% Coal powder : 2%	Black	Black	None	Done
Chemistry coking - WFS	Gas hardening cast	Using mold of cast iron, cast steel	Silica sand : 91% Silicic acid soda : 9% CO ₂ : little amount	Yellow / White	Yellow / White	None	None
	Self-hardening cast	Using mold of cast iron, cast steel	Silica sand : 96% Furan resin : 3% Hardening material : 1%	Black	Black	Done	None
	Thermosetting mold	Using mold of cast iron, cast steel	Silica sand : 98% Penol resin : 2% Hardening material (hexamine) : micro	Yellow	Black	Done	None

서 기준을 초과하고 있어 그 대책이 시급한 실정이다. 또한 폐주물사의 경우 주물형성과정에서 구리, 납 및 아연 첨가량이 많아 토양 성토재로 재이용 시 토양환경보전법상 우려기준을 초과하는 경우가 많다.

또한 주물사는 약 90% 이상이 모래 성분(SiO₂)으로 구성되어 있으며 또한 주물의 일정형태를 유지시키기 위하여 주물사의 점도유지를 위해 약 5%의 벤토나이트(bentonite)와 주물과 주물사의 이형재(異型材)역할을 하는 석탄가루가 약 2%로 구성되어 있다³⁾. 이 이형재 역할을 하는 석탄가루의 색깔이 검정색으로서 주물사와 혼합되었을 때 검정색을 띠게 된다. 이러한 이유로 성토재로 재활용되었을 경우 색깔로 인한 민원인의 거부감이 생겨 다수의 민원을 발생시키는 원인이 되기도 한다.

따라서 본 연구에서는 사업장에서 발생하는 폐주물사를 토양으로 재활용되기 전에 천연세정제(벚짚 및 솔잎재)를 이용한 중금속의 물리적 처리(세정) 및 토양 비옥도를 증가시켜 주변 토양오염 방지 및 친환경적인 폐기물 재활용 방법을 연구하고 성토재로 재활용할 경우 토질역학적 시험을 통해 지반안정도에 미치는 영향을 검토해 보았다.

폐주물사의 일반적인 특성

주철소 주물공장의 경우 생형사, 중대형물의 경우 후란주형사를 거의 대부분의 공장에서 사용하고 있고 일부 업체에서만 주철대형물에는 공장이 대부분이다. 주철공장의 경우 대부분 자동조형설비 및 자경성 조형설비를 갖추고 있는 편이어서 주물사를 회수하여 재사용하고 있다.

생형주형의 경우, 중자는 대부분 Shell, 펄셋, 콜드박스 등으로 만들어지기 때문에 모래의 회수 순환시스템에서 중자사만큼이 배출되고 각 업체에 따라서 순환주물사의 관리를 위하여 5% 정도의 신사(新砂)를 첨가하는 곳도 있으므로 추가되는

모래는 주물공장 밖으로 배출된다. 후란주형사의 경우, 중자도 후란중자를 쓰기 때문에 추가되는 모래가 없어서 회수사의 분진만 폐사로 배출되는 편이다.

우리나라의 경우 진해 마천주물단지에서 생형주형의 폐주물사가 8개 업체로부터 30,360톤/년으로 가장 많이 발생되었고, 다음으로 후란주형 폐주물사가 5,700톤/년, 이산화탄소(CO₂) 주형 폐주물사가 3,320톤/년 발생되었다. 주형종류별, 재생처리용도별 매립방법별로 주물사가 분리 처리되지 않는 업체별로 사용하고 있는 모든 종류의 폐주물사를 함께 섞어 폐기하고 있다.

60여만톤 중 75% 정도는 위탁 매립되고 나머지 25% 정도는 자가 처리되는 것으로 알려져 있으나 그 처리방법이 불투명한 실정이다. 위탁처리 시 처리비용은 다산주물공단의 경우 공단을 조성할 때 전용주물사 매립장을 확보하여 비교적 저렴한 처리비로 매립하고 있고, 경인주물공단의 경우 수도권 매립지에서 반입을 시켜주지 않아 단순매립 보다 도로 기층재 및 벽돌 재료 등 타 용도로의 활용율이 높기 때문에 위탁업체를 통한 처리비가 가장 저렴하다. 마천주물공단의 경우 전용매립장이나 타 용도로의 활용율이 낮은 편이다.

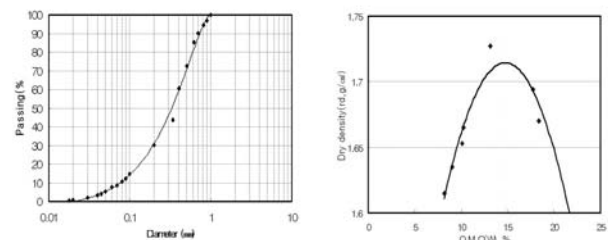


Fig. 1. Particle size distribution curve and optimum density for moisture content.

폐주물사 등 일반폐기물(재활용 가능 폐기물에 한정)을 성토재나 도로기층재로 재활용 할 경우 일반토양을 50%이상 혼합하여 토양오염우려기준에 적합한 지 여부를 검토(환경부예규 제245호(2004.09.16) 『폐기물재활용신고업무처리지침, 환경부』)하도록 되어 있다. 또한 폐주물사 중에서도 점토점결폐주물사(이하 “점토사”)는 재활용이 가능하나 화학점결폐주물사(이하 “화학사”)는 재활용이 불가능하다.

이는 Table 1과 같이 주물사의 사용용도 및 방법에 따라 성분내용물 및 배합비율이 변화하여 주물사의 색깔 및 함수율의 차이가 있으며, 화학사의 경우 유해물질(페놀 등)의 함유 등을 이유로 재활용이 불가능하다. 한편 점토사는 주형 cast의 점도를 높이기 위해 벤토나이트(bentonite)와 주물작업이 끝난 이후 제품과 주물사의 이형작업을 돕기 위해 석탄가루를 사용한다. 따라서 점토사가 폐기되어 재활용될 시 그 색깔과 성상이 검정색을 띠며 우수에 의해 침출수가 발생할 경우 검정색 폐수가 발생하여 민원의 대상이 되기도 한다.

본 연구에서는 사업장 폐기물로 발생하는 점토사를 토양 성토재로 재활용할 경우 중금속으로 인한 토양에 미치는 영향을 최소화할 수 있는 방안을 천연세정제를 통해 중금속의 물리적 세척 및 비옥도를 증가하여 주변토양에 미치는 영향을 최소화하는 동시에 성토재료로서의 토질역학적 적합성 여부를 검토하여 점토사의 재활용에 기초 자료를 제공하는 것에 그 목적이 있다.

실험재료 및 방법

폐기물 실험

용출대상 폐기물 : 본 연구에서 사용한 점토사는 부산 사상구에 위치한 폐주물사 재활용 사업장으로 Fig. 1과 같이 입도분석 결과 토양의 분류(USCS : Unified Soil Classification System)¹³⁾ 방법에 의해 SP-SM으로 Silt를 함유한 Sand로 분

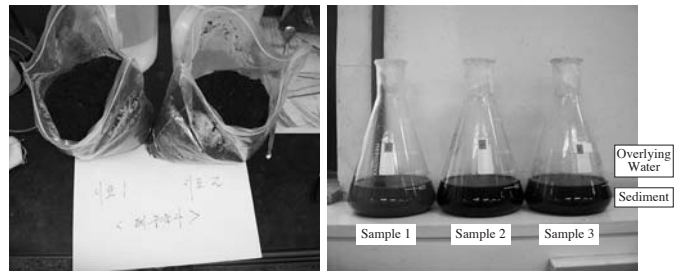


Fig. 2. Picture of sample (Waste Foundry Sand)

류되었으며 최적함수비(Optimum moisture content (O.M.C),%) 14%일 때 최대 건조 밀도(Maximum dry density(r_{dmax} , g/cm³))는 1.73으로 나타났다. 그리고 토질역학적 물성분석 결과 비중(Specific gravity, KS F2308) 2.55, 액·소성한계시험(Liquidity·Plasticity limit, KS F2303/ KS F2304)¹⁴⁾에서 비소성(Non-plasticity)으로 나타났으며, 균등계수(Uniformity coefficient, C_u) 12.55, 곡률계수(Curvature coefficient, C_g) 4.9로 입도분포가 균일하며 성토재료로서의 안정화에 도움이 될 것으로 판단된다. Table 2는 점토사의 물리적 특성을 나타내었다.

천연세정제 I (벼짚재 : Rice straw ash)

벼짚은 김해시 일원의 일반미를 생산하고 있는 논에서 생산된 것을 수거하여 대기 중에서 건조 후 약 2cm 크기로 절단시켜 전기로(Si-EMFM)에서 탄화(약 200℃)시킨 다음 HOMOGENIZER WARING 31BL91로 파쇄 후 #100(150 μ m)채를 이용하여 시료를 균질화 시켰다. Table 3에 나타난 바와 같이 벼짚재의 물리적 성상은 pH 10.9, 함수율(MC) 1.0%, 휘발성고형물(VS) 14.4%, 유기물함량(OC) 14.6%로 약 알칼리성에 유기물 함량이 낮은 것으로 나타났다.

Table 2. Physical specification of waste foundry sand

Test items		Results	Soil texture(USCS)
	Specific gravity	2.55	
	Liquidity limit	Non-plasticity	
	Plasticity limit	Non-plasticity	
	Permeability coefficient k [cm/sec]	1.81×10^{-5}	
Rod tamping	Maximum dry density(r_{dmax}) [g/cm ³]	1.73	
	Optimum moisture content(O.M.C), [%]	14	SM
	Passing #4sieve [%]	96.25	
	Passing #200sieve [%]	15.46	
Mechanical analysis	D ₁₅ , mm	0.0075	
	D ₈₅ , mm	0.4435	
	Uniformity coefficient, C_u	12.55	
	Curvature coefficient, C_g	4.9	

Table 3. Physical characteristics of rice straw ash and pine needles ash

Item	Rice straw ash	Rice straw ash	Pine needles ash
pH	-	10.9	5.9
Mositure Content(MC)	%	1.0	2.0
Volatile Soilde (VS)	%	14.4	91.5
Organic Content(OC)	%	14.6	93.4



Fig. 3. Picture of washing agents (pine needles and rice straw).

천연세정제 II (솔잎재 : Pine needles ash)

솔잎은 수영구 금련산 일원의 야산에서 솔잎을 수집하여 벗짚의 전처리 과정과 동일한 방법으로 처리 후 시료를 전기로에서 탄화 후 HOMOANIZER WARING 31BL91로 파쇄 후 시료를 균질화 시켰다. 솔잎재의 물리적 성상은 Table 3.에 나타

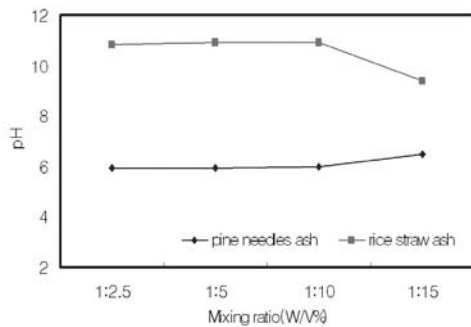


Fig. 4. pH variation of rice straw and pine needles ash.

낸 바와 같이 pH 5.9,함수율(MC) 2.0%, 휘발성고형물(VS) 91.5%, 유기물함량(OC) 93.6%로 벗짚재와는 다르게 휘발성고형물 및 유기물함량이 높으며 약 산성을 띠는 것으로 나타났다.

중금속 탈착 실험

벗짚 및 솔잎재에 대한 폐주물사의 중금속 용출정도를 알아보기 위하여 벗짚 및 솔잎재와 증류수의 비율을 각기 달리하여 pH변화를 조사한 결과(Fig. 3 참조) 세정제와 증류수의 비율이 1 : 10(W/V%)까지 변화가 없어 본 실험에서 적정혼합비율을 1 : 10(W/V%)으로 설정하여 재(Ash) 40 g에 증류수(Distilled water)를 100℃로 가열한 후 400 ml를 혼합한 후 5A여지(110mm)로 여과한 상등수를 용출용매로 사용하였다. 이때의 각각의 pH는 10.9와 5.9로 나타났다. 중금속의 탈착정도를 알아보기 위한 전처리 작업으로 점토사를 충분히 각 세정액에 침적시켜 24시간 완속교반(35±5회/분)하여 -70℃로 동결건조 후 폐기물관리법과 토양환경보전법에 준하여 용출시험 및 함유시험(Cu, Pb, Cd), 전함량법(Zn, Ni)에 의한 분석을 실시하였다.

벗짚재 및 솔잎재의 화학적 특성

벗짚재의 성분분석 및 중금속 분석결과(Table 4 참조) K 2,060.000ppm, Si 5.968ppm, Ca 1.091ppm, Mg 0.940ppm과 Cu 0.008ppm, Cd 0.011ppm, Zn 0.092ppm, Ni 0.031ppm였으며, 솔잎재의 경우 K 139.750ppm, Si 0.620ppm, Ca 14.200ppm, Mg 46.820ppm과 Cu 0.008ppm, Cd 0.005ppm, Zn 0.182ppm, Ni 0.008ppm으로 벗짚재와 솔잎재의 중금속 농도 또한 다르게 나타났다.

Table 4. Chemical characteristics of rice straw ash and pine needles ash

Item	Unit	Rice straw ash	Pine needles ash
Component analysis	Si	5.968	0.620
	Ca	1.091	14.200
	K	2,060.000	139.750
	Mg	0.940	46.820
Heavy metals concentration	Cu	0.008	0.008
	Pb	0.000	0.000
	Cd	0.011	0.005
	Zn	0.092	0.182
	Ni	0.031	0.008

Table 5. Comparison of KSLT⁷⁾ and KSST⁸⁾

Item	KSLT*	KSST** ⁸⁾
Application	As classifying waste	Analysis of contaminants in soil
Sample amount(g)	50	10
Partical size(mm)	<5	<2
Agitation solvents	DW+Hcl	0.1N Hcl
Instrument	Horizon round shaker	Thermo-horizon shaker
Agitation pH	5.8~6.3	<1.0
Sample & solvents ratio	1:10	1:5
Temperature()	Room temperture	Room temperture
Agitation time(hr)	6	1
Agitation condition	200rpm	100rpm

* KSLT : Korean Standard Leching Test
 ** KSST : Korean Standard Soil Test

실험방법

조사 대상 폐기물의 시료는 우리나라 폐기물 공정시험방법에 준하여 채취하였으며, 용출 및 함유시험방법은 각각 폐기물 공정시험법과 토양환경보전법상의 KSLT(Korean Standard Leching Test)와 KSST(Korean Standard Soil Test)를 기초로 하여 pH변화와 진탕시간에 따른 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn, Ni)과 양·음이온(Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)의 농도변화를 각각 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometry, SpectraAA 220FS, Varian) 및 IC(Ion Chromatography, DX-12, DIONEX)로 분석하였다.

폐기물관리법과 토양환경보전법의 비교실험

동일 시료에 대한 비교실험을 통해 폐기물관리법과 토양환경보전법상의 폐기물에 대한 용출농도를 비교함으로써 일반폐기물의 성토재로 재활용 시 토양환경보전법에 어느 정도 기준을 초과하는 지를 알아보기 위한 실험을 실시하였다.

Table 5는 폐기물관리법과 토양환경보전법의 실험법을 비교한 표로서 두 법의 큰 차이는 용출용매가 각각 증류수(Distilled water, pH 5.8~6.3)와 0.1N HCl으로 폐기물관리법은 경우에 의한 중금속의 용출정도를 알아보는 실험인 반면 토양환경보전법은 토양으로 성토된 이후 여러 가지 조건에 의해 지속적인 중금속의 용출정도를 알아보는 실험이다.

결과 및 고찰

본 실험결과 2가지 시료에서 폐기물공정시험법 제2장의 폐기물분석방법에 준하여 실험한 결과 Fig. 5와 같이 지정폐기물 유해물질 함유기준을 초과하지 않아 일반폐기물로 판정이었다. 또한 동일 시료에 대해 토양환경보전법에 의한 분석을 실시한 결과 일반폐기물로 판정이 난 경우라도 토양오염공정시험법으로 분석할 경우 토양오염우려기준을 초과하는 경우가

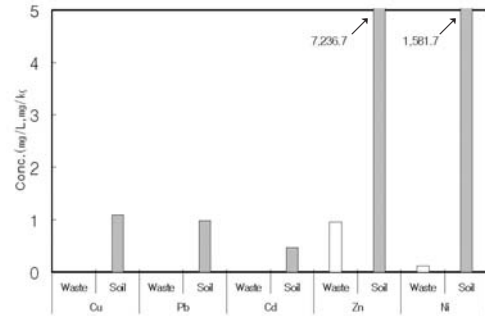


Fig. 5. Concentration of heavy metals in waste foundry sands by Waste Control and Soil Environment Conservation Act.

있어 본 연구에서는 사업장 일반폐기물로 분류된 점토사를 폐기물관리법과 토양환경보전법으로 동시에 분석을 실시하여 그 오염도 비교 및 중금속 제거 방안을 검토하였다.

점토사의 재활용 전·후의 유해중금속 농도변화

본 실험에서는 폐기물로서의 점토사 및 토양으로의 재활용 개념에 관한 2가지 관점에서 시험분석을 실시하였다. 즉 점토사는 사업장에서 배출 당시 사업장 폐기물로 배출되므로 토양으로 재활용할 때 유해중금속의 용출농도 및 그 유해성이 정확하게 규명되지 않아 재활용에 따른 주민인식 부족 및 막연한 폐기물에 대한 불신감을 해소하는 차원에서 이번 연구사업을 실시하였다.

Fig. 5는 재활용하기 전의 대상 폐주물사에 대해 각각 폐기물과 토양환경보전법에 준하여 시험한 결과로 Zn > Ni > Cu > Pb > Cd의 순으로 폐기물관리법보다 토양환경보전법에 의한 결과 값이 높게 나타났다. 또한 Zn, Ni 순으로 폐기물관리법에 의한 용출시험보다 토양환경보전법의 함유시험결과 그 농도가 각각 약 7,500배, 13,000배 정도 높게 나타났다.

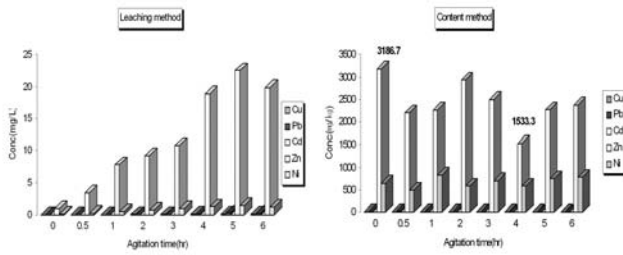


Fig. 6. Variation of heavy metal concentration in agitation time by rice straw ash.

진탕시간별 pH 및 중금속 농도 변화

폐기물관리법에 의한 용출용매의 pH는 진탕 전 5.8~6.3으로 조정 후 1 : 10(W/V%)의 비율로 폐기물과 용출용매를 혼합한 후 6시간 진탕을 하며, 토양환경보전법은 0.1N HCl의 용출용매를 이용하여 1시간 항온수조에서 진탕을 한다. 그러나 Cu, Cd, Pb는 용출시간에 따른 중금속 탈착농도를 비교할 수 있지만 Zn, Ni의 경우 폐기물관리법은 용출법, 토양환경보전법은 전함량법으로 측정하게 되어 있어 비교가 힘든 실정이다. 따라서 본 실험에서는 Cu, Pb, Cd는 폐기물관리법과 토양환경보전법의 용출시험과 함량시험으로 비교 분석하였으며, Zn, Ni의 경우 용출시험(폐기물관리법)과 전함량법(토양환경보전법)을 이용한 시간대별 농도변화를 검토하였으며, 벚지재와 슬릿재의 현상작용을 위해 24시간 완속교반(35±5회/분) 이후 점토사의 농도변화를 검토하였다.

벚지재(Rice straw ash)

벚지재를 이용한 점토사 내 중금속의 탈착정도를 알아보기 위해 진탕시간대별 용출시험과 함유시험을 통한 중금속별(Cu, Pb, Cd) 농도변화와 이에 따른 양·음이온의 농도변화를 각각 분석하였다. 한편 Zn, Ni의 경우 토양환경보전법상 건(乾)시료를 왕수(염산 및 질산을 3 : 1로 혼합)에 녹이는 전함량 시험법으로 시간대별 농도변화를 알아보기 위해 항온수평진탕기(100회/분, 진폭 10cm, 30℃)에서 벚지젓물(벚지재 : 증류수

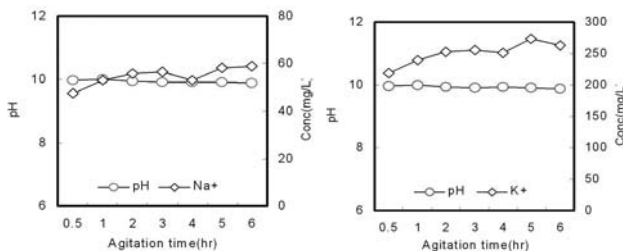


Fig. 7. Variation of cation concentration in agitation time by rice straw ash.

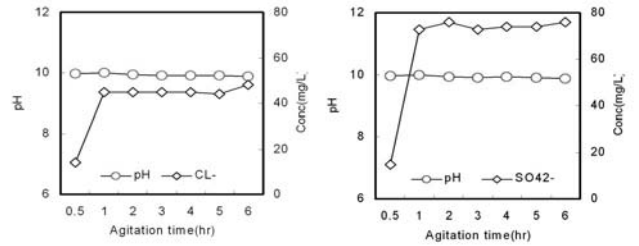


Fig. 8. Variation of anion concentration in agitation time by rice straw ash.

= 1 : 10(W/V%)을 용출용매로 사용하였다. 그리고 이에 따른 pH 및 양·음이온 변화도 분석하였다.

Fig. 6과 같이 용출시험(Leaching method)에서는 용출시간 5시간대에 가장 많은 중금속 용출농도를 나타내었으며, 특히 Zn의 용출농도(22.5mg/L)가 가장 높은 것으로 나타났다. 한편 토양환경보전법상 함량시험(Content method)에 의한 시간대별 중금속 농도변화를 보면 용출시험의 경우 4시간에서 가장 낮은 중금속 농도를 나타내었다. 특히 Zn의 경우 점토사내 함유된 초기농도(3,186.7mg/L)에서 4시간이 지난 후 농도(1,533.3mg/L)를 감안하여 제거율은 약 52%로 나타나 벚지재의 Zn 제거율이 우수한 것으로 조사되었다. 한편 Ni의 경우에는 4시간 이후 약 10%(649.3 → 586.7mg/L)의 제거율을 나타내었다. 중금속 농도변화 및 그에 따른 양이온(Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) 및 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)농도변화와 상관성을 조사하였으며 또한 두 법의 농도차이를 조사하였다.

먼저 증류수를 약산(pH 5.8~6.3)으로 조정한 후 중금속을 용출하는 폐기물공정시험법의 경우 칼륨 이온(K⁺), 나트륨 이온(Na⁺)의 순으로 농도가 높은 것으로 나타났으며 시간대별 농도변화를 보면 4~5시간대에 가장 높은 농도를 나타내어 중금속의 용출농도와 유사한 경향을 나타내었다. 벚지의 경우 칼륨이온이 높은 이유는 농가에서 사용하는 비료의 영향인 것으로 사료되며, 마그네슘(Mg²⁺)과 칼슘 이온(Ca²⁺)은 검출농도가 낮아 본 검토에서 제외하였다.

음이온의 경우 황산염 이온(SO₄²⁻)과 염소 이온(Cl⁻)은 농도의 변화가 심하였으나 대체적으로 진탕 1시간이후 그 농도가 증가하였으며, 그 이후 농도변화를 크게 발생하지 않는 것으로 나타났다.

슬릿재(Pine needles ash)

슬릿재의 경우 벚지재와 동일한 방법으로 각 중금속에 대한 탈착정도를 알아보기 위해 용출과 함유시험을 통한 중금속별(Cu, Pb, Cd) 농도변화와 이에 따른 양·음이온의 농도변화를 각각 분석하였다. 한편 Zn, Ni의 경우 각 시간대별 농도변화를 알아보기 위해 항온수평진탕기(100회/분, 진폭 10cm, 30℃)에서 슬릿젓물(슬릿재 : 증류수 = 1 : 10(W/V%))을 용출용

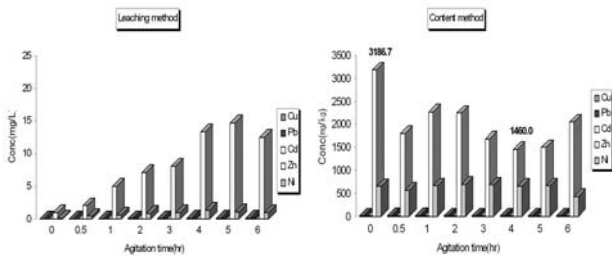


Fig. 9. Variation of heavy metal concentration in agitation time by pine needles ash.

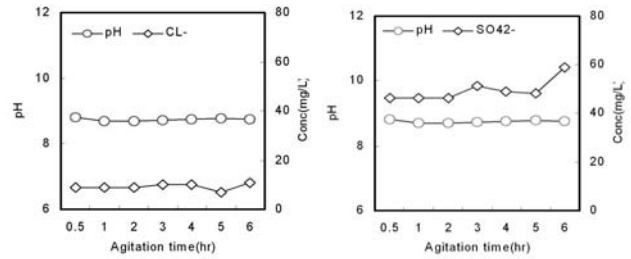


Fig. 11. Variation of anion concentration in agitation time by pine needles ash.

매로 사용하였다. 그리고 이에 따른 pH 및 양·음이온 변화도 분석하였다.

Fig. 9와 같이 용출시험(Leaching method)에서는 용출시간 5시간대에 가장 많은 중금속 용출농도를 나타내었으며, 특히 Zn의 용출농도(14.7 mg/L)가 가장 높은 것으로 나타나 벚짚재와 동일한 결과를 나타내었다. 한편 토양환경보전법상 함량시험(Content method)에 의한 시간대별 중금속 농도변화를 보면 용출시험의 경우 4시간에서 가장 낮은 중금속 농도를 나타내었다. 특히 Zn의 경우 폐주물사 내 함유된 초기농도(3,186.7 mg/L)에서 4시간이 지난 후 농도(1,460.0 mg/L)를 감안하여 제거율은 약 54%로 나타나 솔잎재도 벚짚재와 마찬가지로 Zn 제거율이 우수한 것으로 조사되었다. 한편 Ni의 경우에는 6시간 이후 약 34%(649.3 → 430.0 mg/L)의 제거율을 나타내었다.

중금속 농도변화 및 그에 따른 양이온(Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) 및 음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)농도변화와 상관성을 조사하였으며 또한 두 법의 농도차이를 조사하였다.

솔잎재의 경우 나트륨 이온(Na^+), 칼슘 이온(Ca^{2+}), 칼륨 이온(K^+) 순으로 높은 농도를 나타내었는데 이는 벚짚재와 다른 경향을 나타내었다. 이는 솔잎의 경우 모든 영양소를 토양을 통해 얻지만 벼의 경우 사람의 손으로 키우는 작물이다 보니 비료의 영향을 많이 받는 것으로 사료된다.

음이온의 경우 황산염 이온(SO_4^{2-})과 염소 이온(Cl^-)은 농도

의 변화가 진탕 5시간 이후 나타났으며, 염소 이온(Cl^-)보다 황산염 이온(SO_4^{2-})의 농도변화가 큰 것으로 나타났다.

벚짚재 및 솔잎재를 이용한 점토사의 재활용 가능성 검토

폐기물관리법에 일반폐기물로 판정이 난 점토사가 성토용으로 사용될 경우 현행 법률상 토양환경보전법의 우려기준을 만족해야 하는데 일반적으로 Zn의 농도가 기준을 초과하는 경우가 많다. 따라서 본 연구에서는 벚짚 및 솔잎재의 현장적용을 위해 강우가 토양 내 통과시간을 감안한 완속교반(35 ± 5 회/분)을 통해 현장에서 직접 적용할 수 있는 방법을 모색하기 위하여 폐기물관리법에 준하여 폐주물사와 잿물(1 : 10(W/V))을 24시간동안 완속교반(35 ± 5 회/분)한 결과 Fig. 13과 같이 벚짚재의 경우 Zn 35.9%, Ni 5.0%의 제거율을 보였으며, 솔잎재의 경우 Zn 37.4%, Ni 4.7%의 제거율을 보여 성토 전·후에 사용이 가능할 것으로 판단되며, 벚짚재와 솔잎재를 같이 사용할 경우 pH가 낮은 솔잎재부터 사용하는 것이 중금속 제거에 유리할 것으로 판단된다.

점토사의 재활용 시 문제점

점토사를 성토재로 재활용할 경우 가장 곤란한 점이 점토사 자체의 색깔과 강우 시 유출되는 침출수의 색도로 인한 민원이 많이 발생하고 있는 실정이다.

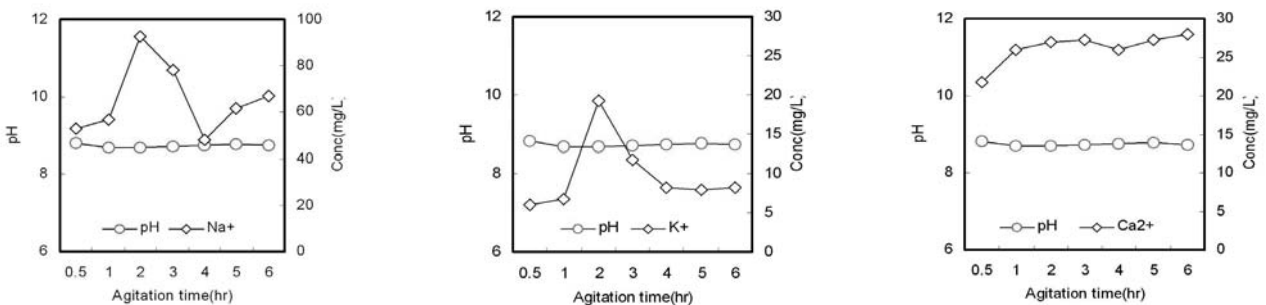


Fig. 10. Variation of cation concentration in agitation time by pine needles ash.

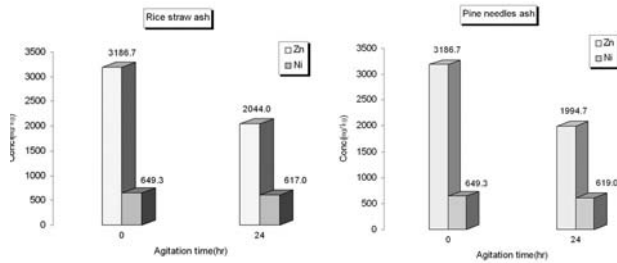


Fig. 13. Variation of Zn, Ni concentration after 24hr agitation.

주물사는 약 92%의 모래와 5%의 벤토나이트(Bentonite)와 3%의 석탄가루로 이루어져 있다. 여기서 주물사의 색깔을 좌우하는 석탄가루는 현장에서 주물을 만들 경우 모래와 주물사이의 이형재로써의 역할을 하는 것으로서 입도 및 경제성면에서 석탄가루가 가장 적합한 것으로 알려지고 있다.⁹⁾

그러나 석탄가루 자체의 색깔 때문에 주물사를 재활용 할 경우 색깔로 인한 일반인들이 느끼는 거부감은 상당히 큰 것으로 나타났다. 또한 강우 시 그 침출수의 색깔이 검은색을 띄고 있어 인근 토양 및 농경지로 흘러갈 경우 이로 인한 분쟁 및 민원을 야기 하고 있다. 따라서 석탄가루를 대용할 수 있는 재료 개발이 시급한 것으로 나타났다. 입도 및 이형재로써 경제성이 있는 재료개발이 있어야 할 것으로 사료된다.

결 론

1. 점토사에 대한 입도분석 결과 비중 2.55, #4번(4.75mm)체 걸음 통과율 96.25%, #200번(0.075mm) 체 걸음 통과율 15.46% 균등계수(Uniformity coefficient, C_u) 12.55, 곡률계수(Curvature coefficient, C_g) 4.9로 토양분류(USCS : Unified Soil Classification System) 방법에 의해 SP-SM으로 실트(Silt)를 함유한 모래(Sand)로 분류되었다.

2. 천연세정제로 사용한 벚짚재와 솔잎재의 물리적 성상 분석결과 pH는 10.9, 5.9, 휘발성고형물(VS : Volatile Soilde) 14.4%, 91.5%, 유기물함량(OC : Organic Content) 14.6%, 93.4%로 두 세정제간 물리적 성상이 매우 다른 것으로 나타났으며, 중금속 탈착정도를 알아보기 위한 시험에서 벚짚(솔잎)

재와 증류수의 적정비율(W/V%)은 1 : 10으로 조사되었다.

3. 벚짚 및 솔잎재를 용출용매로 사용한 중금속 탈착시험에서 LM(Leaching method)은 5시간 이후, CM(Content method)은 4시간 이후 제거율이 가장 높았다. 특히 CM에서 Zn의 경우 벚짚재 52%, 솔잎재 54%의 제거율을 나타내어 추후 천연세정제로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 현장적용을 위한 실험에서 벚짚재와 솔잎재를 증류수와 1 : 10으로 혼합한 세정액에 점토사를 24시간 완속교반(35 ± 5 회/분) 이후 Zn의 제거율은 35.9%, 37.4%로 점토사를 성토재로 사용전 Zn의 제거가 용이하며 칼륨 이온(K^+)과 황산염 이온(SO_4^{2-})의 증가로 토양비옥도에도 도움을 줄 것으로 판단되며 친환경적 재료를 세정액으로 사용하므로 2차 오염 또한 없을 것으로 판단된다.

5. 폐주물사를 성토재로 재사용할 경우 가장 많은 민원을 야기하는 원인 중 폐주물사 자체 색깔과 우수에 의한 침출수의 색깔이 검정색을 띄어 일반인들이 느끼는 거부감은 상당히 큰 것으로 나타나고 있다. 따라서 이형재(異型材)로 혼합되는 석탄가루를 대체할 수 있는 재료 개발이 시급한 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

1. "2004 전국 폐기물 발생 및 처리현황", 환경부·국립환경과학원(2005)
2. "점토점결주물사의 성분특성", 주) S.A.G(1998)
3. "주물사 재활용 기술개발에 관한 연구", 한국자원재생공사(1995)
4. "토양환경공학", 한국지하수토양환경학회 편, 향문사(2000)
5. "토질시험법", 이송·김태훈·이재현, 구미서관(2002)
6. "토목공사 표준일반시방서(건설교통부제정)", 대한토목학회(2005)
7. "폐기물공정시험방법", 환경부(2000)
8. "토양오염공정시험방법", 환경부(2002)
9. "폐기물매립시설 유지관리실무", 환경관리공단(1994)
10. "도시고형폐기물 소각바닥재 용출액의 납, 구리, 카드뮴 및 크롬 회합물 평가", 이한국·이동훈, 한국폐기물학회지, Vol. 21, NO. 8, pp791~801(2004)