

有害슬러지 固形化에 따른 重金屬 溶出防止劑의 影響

이 성 호

계명대학교 환경과학과

The Effect of Unleached Agents on the Stabilization/Solidification of Hazardous Sludge Containing Heavy Metals

Sung-Ho Lee

Department of Environmental Science, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

ABSTRACT

This study was carried out on the stabilized/solidified treatment for the reducing leachability of hazardous heavy metals copper, lead, chromium and cadmium in the hazardous sludge which treated to be unleached heavy metals by sodium diethyl dithiocarbamate. Cement matrix was analyzed for the leachability of 24 hrs and dynamic leaching test, structure and the optimum condition for the stabilization and solidification of the hazardous sludge.

In 28 days of curing time the unconfined compressive strength was 21.5 kg/cm² at the ratio of portland cement (0.5)+fly ash (0.25) and 23.5 kg/cm² at the ratio of portland cement (0.5)+fly ash (0.25)+cake (0.25).

High concentration of Pb, Cr and Cd in the sea water and Cu in the distilled water were leached at the dynamic leaching test. The concentration of leaching heavy metals for specimens which were tested 24 hrs were found low leachability with decreasing pH of leachant.

According to dynamic leaching test, the low level of copper, lead, cadmium and chromium were leached in the cement matrix with sodium diethyl dithiocarbamate. But the effective diffusion coefficient of unleached cement matrix which was treated sodium diethyl dithiocarbamate was decreased above 2 times than that of cement matrix.

The relation of leachant renewal period (Y) and cumulative fraction ion leached (X) was the following regression equations. Solidification with unleached agent.

$$Y_{Cu} = 1413752X + 247, Y_{Pb} = 2235011X + 214, Y_{Cr} = 8310601X - 472, Y_{Cd} = 168787X + 1061$$

The structure of solidified matrix with X-ray diffraction analysis was composed more Ca(OH)₂, Si, Mg(OH)₂ and Al in the unleached cement matrix than those in cement matrix.

Keywords : Hazardous sludge containing heavy metals, leachability, stabilization/solidification, unleached agents.

I. 서 론

폐기물은 현행법상 일반폐기물과 특정폐기물로 나누어 관리되는데 특정폐기물은 슬러지, 폐유, 폐산, 폐알카리 및 폐합성수지 등으로 1991년말 2,633톤/일 발생되며, 매년 17.5%씩 증가하고 있는 실정인데 이 중 슬러지는 산업폐수의 영향으로 각종 유해

중금속을 함유하고 있는 것이 일반적이다.^{1, 3)}

유해 중금속을 함유하고 있는 슬러지의 처리, 처분은 현재 환경관리공단의 화성사업소나 온산사업소에 위탁처리하거나 특정폐기물 처리업소에 위탁처리하도록 규정하고 있다. 그러나 대부분의 슬러지를 비위생적인 처리를 하여 공공 매립장에 단순 매립함으로써 유해 중금속의 용출로 인한 지하수의

Table 1. Chemical composition of portland cement, fly ash and sodium diethyl dithiocarbamate

Material	Composition (%)					
	Portland cement	SiO ₂ 22.0	Al ₂ O ₃ 5.0	Fe ₂ O ₃ 2.5	CaO 63.0	MgO 1.8
Fly ash	SiO ₂ 56.04	Al ₂ O ₃ 25.90	Fe ₂ O ₃ 1.26	CaO 2.22	MgO 0.94	VS 13.64
Cake	MgO 20.92	SiO ₂ 2.57	Al ₂ O ₃ 0.85	CaO 37.44	Fe ₂ O ₃ 0.23	VS 37.99
Sodium diethyl dithiocarbamate	C 35.06	H 5.89	N 8.17	Na 13.43	S 37.45	Mole.wt 171.27

Table 2. Composition of the synthetic sludge & sewage sludge for experiment

Sample	Nature			Heavy metals (mg/l)			
	Moisture content (%)	Volatile matter (%)	pH	Cu	Pb	Cr	Cd
Sewage sludge	61.4	45.5	8.0	262.6	352.2	57.2	32.5
Synthetic sludge	65	40	8.0	500±5	500±5	500±5	500±5

오염과 2차 환경오염의 문제점이 제기되고 있는 실정이다.^{3,4)}

유해 중금속을 함유한 슬러지를 처리할 때는 중간처리 단계로 시멘트고화법, 아스팔트고화법, 플라스틱고화법, 소결고화법 및 열분해 용융고화법으로 처리하여 최종 매립처분 하도록 정해져 있는데 이들 방법중 국내 실정에서 경제적인면을 고려할 때 현실적으로 가장 적절한 방법은 시멘트 고형화방법이라고 생각된다.^{5,6)}

시멘트 고형화방법은 石井⁷⁾, 有馬⁸⁾, 猪狩⁹⁾에 의하여 고화재료의 종류, 고화처리방법, 고화시 시멘트의 최소량 및 시멘트 고화체의 중금속 용출에 관한 연구보고가 있었다. 그리고 Thomas¹⁰⁾는 슬러지 고형화효과와 Warren¹¹⁾와 Pandy¹²⁾는 알카리 중금속 용출에 대한 보고를 하였다.

한편 국내에서는 이^{13,14)} 및 신 등^{15,16)}이 중금속 함유 슬러지의 고형화와 고화체의 압축강도 및 중금속 용출성에 대한 연구가 보고되었다. 그러나 시멘트 고화체의 유해 중금속 용출을 방지하는 방법에 관한 연구는 되어있지 않는 실정이다.

그래서 본 연구에서는 유해 중금속의 용출을 방지하기 위하여 디에틸 디티오카바민산 나트륨으로 중금속이온을 불용출 처리하여 시멘트 고형화한 슬러지 고화체를 사용하여 24시간 용출량과 장기 용출량 및 고화체의 성상을 조사분석하여 용출방지제

의 중금속 용출방지 효과를 비교분석하고 중금속 성분의 안정화와 상호관계를 규명하고자 실험한 결과 몇 가지 결과를 얻었으므로 이를 발표코자 한다.

II. 실험

1. 실험재료

(1) 고화재료

본 실험에 사용된 고화재료는 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 고화보조재료로는 플라이 애쉬 및 마그네시아 크링카 공장의 폐기물로 발생하는 케익을 사용하였다.^{17,18)} 그리고 중금속 용출방지제는 디에틸 디티오카바민산 나트륨(C₂H₅)₂NCSSNa를 사용하였는데 그 성상은 Table 1과 같았다.

(2) 합성슬러지

본 실험에 사용한 슬러지는 D도시 하수처리장의 탈수슬러지를 채취한 것으로서 그 성상과 중금속 함유량 및 합성슬러지의 조성은 Table 2와 같았다. 즉 슬러지를 물로 희석하여 함수율, 강열감량 및 수소이온농도를 조정하였으며 또한 중금속 용출시험을 하기 위하여 이 슬러지에 CuSO₄, Pb(NO₃)₂, CrCl₃·6H₂O 및 Cd(N₃)₂·4H₂O를 첨가하여 중금속 농도를 조정하였다.

또한 합성 슬러지를 가지고 고화재료와 고화보조재료 및 중금속 용출방지제의 배합비를 설정하였는

Table 3. Composition of synthetic sea water

Ion	Concentration (ppm)	Ion	Concentration (ppm)
Na ²⁺	10748	HCO ₃	140
Mg ²⁺	1290	Cl	19338
Ca ²⁺	413	SO ₄ ²⁻	2712
K ⁺	399		

데 고화재료와 고화보조재료 및 중금속 용출방지제의 배합비는 슬러지 중량비로 첨가하여 잘 혼합시킨 후 사용하였다.

2. 실험방법

(1) 일축 압축강도 시험

합성 슬러지에 고화보조재료인 플라이 애쉬와 케익을 먼저 혼합하면서 디에틸 디티오카바미딘산 나트륨을 넣고 시멘트를 혼합하여 모르타르 믹서로 약 5분간 150 rpm 회전하였다. 공기제 제작과 양생은 KSF 1403의 규정절차²⁰⁾에 따라 고화체를 5 cm 정방형으로 성형하여 제작한 다음 20~24시간 후에 탈형하고 20±2°C 에서 습윤상태로 저장하여 28일 동안 양생시킨다.

양생시킨 공기제를 변형제어형 일축 압축강도 시험기(soil tester, AP-170, Chicago Co.)를 사용하여 KSF 2405의 규정절차²⁰⁾와 KSF 2214의 규정절차²¹⁾에 따라 일축 압축강도 시험을 하였다.

(2) 단기 용출시험

단기 용출시험은 Standard Method^{22, 23)}에 따라 시멘트 고화체를 2~9 mm 크기로 파쇄한 후 0.5 N 초산을 200 ml// 넣은 산성수(pH 4.8)와 증류수(pH 7.3) 및 해수(pH 8.2)에 침적하여 24시간 동안 진탕기를 사용하여 200 rpm 속도로 진탕시킨 후 용출액의 중금속을 측정하였다. 이 때 사용한 인공해수의 조성은 Table 3과 같았다.

중금속 측정은 시료를 Standard Method²³⁾에 의거 전처리하여 여과한 후 ICAP(Inductively Coupled Argon Plasma excitation) Atomcomp system(Jarrell-Ash Division Fisher Scientific Co., LTD, USA)를 사용하여 각 중금속을 정량 분석하였다.²⁴⁾

(3) 장기 용출시험

장기 용출시험은 Standard Method²³⁾에 따라 시멘트 고화체를 파쇄하지 않은 것은 5 cm 정방형 상태로 용출시켰는데 이 때 고화체 표면적과 용출액 체적과의 비는 1/10로 계산하여 용출액 1.5 l에 침적하여 용출하였다. 그리고 시멘트 고화체를 파쇄한

것은 2~9 mm 크기로 만들어 무게비로 계산하여 고화체 무게의 1/3인 75 g을 용출액 0.5 l에 침적하여 용출하였다. 용출액은 증류수(pH 7.3)와 해수(pH 8.2)에 침적하여 2개월간 3일 간격으로 용출액을 교대하면서 20회 측정하였다.

장기 용출 전후의 고화체 성상을 알아보기 위하여 시료가 공기에 의한 자연산화를 방지하도록 진공건조기로 약 50°C 에서 건조시켜 잘 분쇄하여 얻은 분말을 X-ray Diffractometer(Geiger Flex Rad-IIA, Rigaku, Japan)로 분석하였다.²⁵⁾

정성분석을 하기 위하여 JCPDS(Joining Committee on Powder Diffraction Standard)의 Powder Diffraction Data File for Mineral 중 Standard Card를 사용하여 확인하였다.²⁶⁾ 이 때 사용한 diffractometer의 분석조건은 Geiger flex rad 2A, Target Fe K α , Filter monochro Ni, Range of 2 10° ~80 $^{\circ}$ 및 slit DS/SS 1 deg RS 0.3 min이었다.

III. 결과 및 고찰

1. 고화재료에 따른 일축 압축강도의 영향

시료의 함수율과 고화재료의 배합비 및 양생기간이 시멘트 고화체의 일축 압축강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 함수율을 65%, 75% 및 85%로 조절하고 고화재료의 배합비를 슬러지 중량에 대한 비율로 포틀랜드 시멘트(0.5)+fly ash(0.25)와 포틀랜드 시멘트(0.5)+fly ash(0.25)+cake(0.25) 비율로 고형화 처리하였을 때 고화체의 일축 압축강도와 관계는 Fig. 1과 같았다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 시료의 함수율이 낮을수록 양생기간이 길수록 일축 압축강도는 증가하는 경향을 보였다. 그리고 고화체의 양생기간이 28일 때의 일축 압축강도는 포틀랜드 시멘트(0.5)+fly ash(0.25)로 고화시킨 고화체는 21.5 kg/cm²이었고 포틀랜드 시멘트(0.5)+fly ash(0.25)+cake(0.25)로 고화시킨 고화체는 23.5 kg/cm²이었다.

이러한 결과는 고화보조재료로 사용된 fly ash와 cake 성분 중 Si와 Al 성분이 시멘트 수화반응에 관여하여 3CaO·SiO₂와 3CaO·Al₂O₃ 형태로 석화되고 Mg 성분이 고화체의 일축 압축강도에 영향을 주기 때문이라고 생각된다.^{11, 18)}

이처럼 fly ash와 cake 성분 중 SiO₂와 Al₂O₃ 및 MgO가 시멘트 수화반응과 일축 압축강도에 좋은 영향을 주므로 산업장 집진장치에서 발생하는 fly ash와 마그네시아 크링카 공장의 폐기물로 발생하는 cake를 이용한 동시처리가 효과적임을 알 수 있었

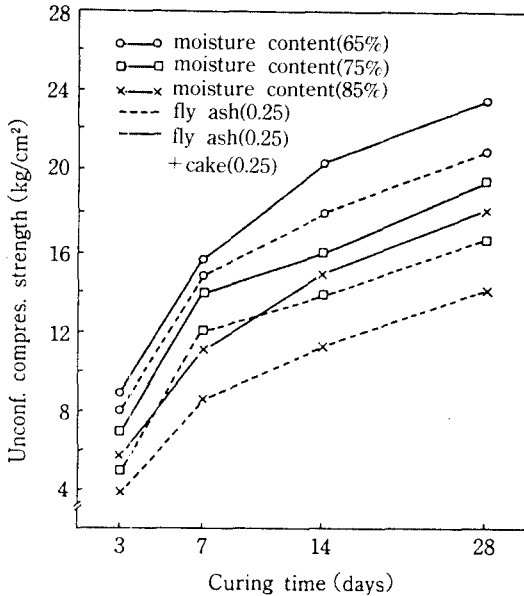


Fig. 1. Unconfined compressive strength on the curing time of cement solidification including moisture content in the sludge, portland cement, fly ash and cake.

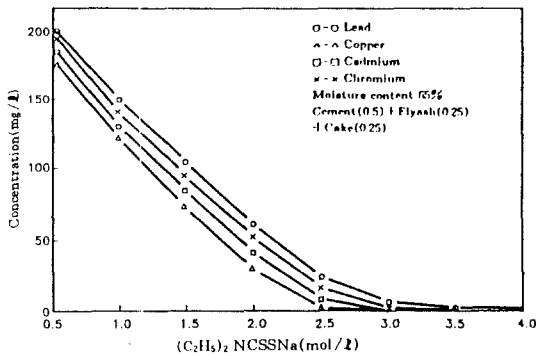


Fig. 2. Leachability of heavy metal ions in the cement solidification of synthetic sludge added sodium diethyl dithiocarbamate.

다.^{10, 14, 18)}

2. 용출방지제에 따른 단기 용출량의 영향

중금속 용출방지제인 디에틸 디티오카바민산 나트륨이 시멘트 고화체의 중금속 용출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시료의 함수율을 65%로 조절한 후 포틀랜드 시멘트(0.5) + 플라이 애쉬(0.25) + 케익(0.25)로 혼합한 후 디에틸 디티오카바민산 나트륨을 0.5 mol//에서 4.0 mol//까지 단계별로 첨가

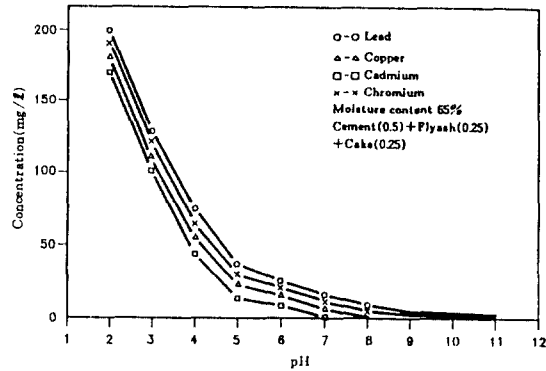
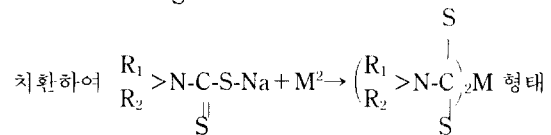


Fig. 3. Leachability of heavy metal ions on the each pH in the cement solidification of synthetic sludge added sodium diethyl dithiocarbamate.

하여 잘 혼합시킨 후 고형화하여 양생기간 28일간 양생시킨 후 고화체의 일축 압축강도를 측정된 결과 23.5 kg/cm²이었다. 이 고화체를 2~9 mm 크기로 파쇄한 후 24시간 용출량을 조사한 결과는 Fig. 2와 같았다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 디에틸 디티오카바민산 나트륨의 첨가량이 증가할수록 중금속 용출량은 점차 감소하여 3.0 mol// 이상 첨가하였을 때 중금속 이온의 용출량이 현저히 감소하여서 용출이 방지되는 것을 알 수 있었다.

이러한 사실은 액체 킬레이트제인 알킬 카바민산 나트륨($\begin{matrix} R_1 \\ | \\ R_2 > N-C-S-Na \end{matrix}$) 중의 Na가 중금속 이온과



로 착물(complex)이 되므로써 중금속 이온이 용출되지 않는 것으로 생각된다.²⁷⁻³¹⁾

그리고 중금속 용출방지제를 3.0 mol// 첨가하였을 때 수소이온농도에 따른 중금속 이온의 용출영향을 알아보기 위하여 수소이온의 농도를 pH 2에서 pH 11까지 단계별로 조절하여 고형화하여 28일 양생시킨 후 중금속 이온의 24시간 용출량을 조사한 결과는 Fig. 3과 같았다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 수소이온농도가 7이상의 영역에서는 중금속 이온의 용출량이 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다.

이러한 사실은 디에틸 디티오카바민산 나트륨 중

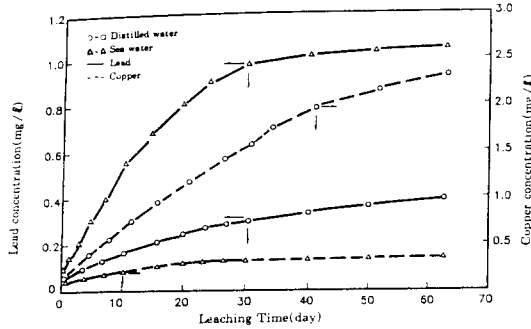


Fig. 4. Cumulative leaching concentration of copper & lead in fractured cement matrix.

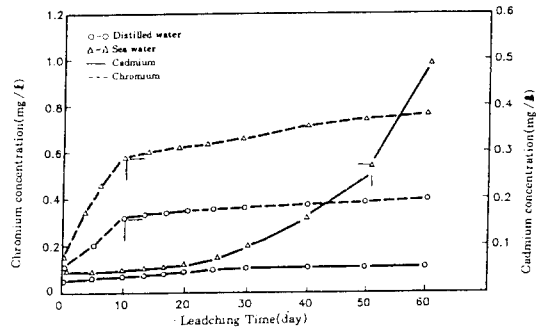


Fig. 6. Cumulative leaching concentration of cadmium & chromium in fractured cement matrix.

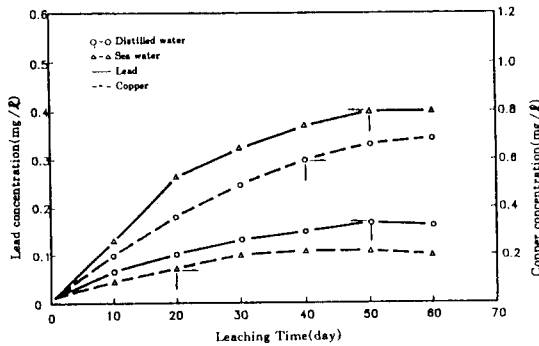


Fig. 5. Cumulative leaching concentration of copper & lead in fractured unleached cement matrix.

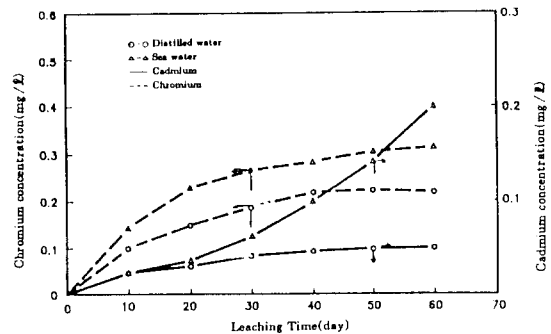


Fig. 7. Cumulative leaching concentration of cadmium & chromium in fractured unleached cement matrix.

의 Na가 중금속 이온과 치환하여 착물이 되는 반응은 수소이온농도가 6이상에서 효과적으로 반응하여 잔류 중금속 이온이 착물로 되기 때문이라고 생각된다.²⁷⁻³⁰⁾

3. 용출방지제에 의한 장기 용출량의 변화

시멘트 고화체를 육상매립하거나 해양매립 하였을 때 고화체로부터 용출되는 중금속의 용출량을 간접적으로 고찰할 목적으로 시료인 합성 슬러지를 함수율 65%로 조절한 후 고형화 재료인 포틀랜드 시멘트(0.5) + 플라이 애쉬(0.25) + 케익(0.25)를 혼합한 후 디에틸 디티오카바민산 나트륨 3.0 mol/l 첨가하여 고형화하여 양생기간 28일간 양생시킨 후 고화체의 일축 압축강도를 측정된 결과 23.2 kg/cm²이었다. 이 고화체를 2~9 mm 크기로 파쇄한 상태로 증류수와 해수에 장기용출 시켜 중금속 용출량을 조사한 결과는 Fig. 4~7과 같았다.

Fig. 4, 5에서 보는 바와 같이 납과 구리의 누적 용출곡선을 볼 때 납의 용출량은 증류수에서 보다

해수에서 더욱 높게 나타나는 반면 구리의 용출량은 반대로 해수에서 보다 증류수에서 더욱 높게 나오는 것을 알 수 있었는데 2개월 후 용출방지제를 사용하지 않았을 때의 누적용출량은 Fig. 4와 같이 납과 구리는 증류수에서 0.40 mg/l, 0.90 mg/l이었고, 해수에서는 1.00 mg/l, 0.40 mg/l인데 비해 용출방지제를 사용하였을 때는 Fig. 5와 같이 납과 구리의 누적용출량은 증류수에서 0.30 mg/l, 0.70 mg/l이었으며 해수에서는 0.35 mg/l, 0.20 mg/l로서 용출방지제를 사용하였을 때는 중금속 용출량이 현저히 감소되었다.

그리고 카드뮴과 크롬의 누적용출곡선은 Fig. 6, 7에서 보는 바와 같이 카드뮴과 크롬의 용출량은 증류수보다 해수에서 높게 나타났는데 2개월 후 용출방지제를 사용하지 않았을 때의 누적용출량은 Fig. 6과 같이 카드뮴과 크롬은 증류수에서 0.40 mg/l, 0.07 mg/l이었고 해수에서는 1.00 mg/l, 0.38 mg/l인데 비해 용출방지제를 사용하였을 때는 Fig. 7

Table 4. Cumulative leaching concentration and De on the dynamic leaching test of synthetic sludge

End of leaching period (hrs)	Cumulative conc. (mg/l)				De (cm ² /sec)×10 ⁻¹⁴			
	Cu	Pb	Cr	Cd	Cu	Pb	Cr	Cd
24	0.3	0.21	0.3	0.09	233.4	125.0	103.3	15.9
240	0.8	0.39	0.4	0.09	126.5	41.8	23.3	1.9
480	1.4	0.81	0.33	0.12	219.9	87.5	13.3	1.7
720	1.7	0.93	0.35	0.21	221.0	75.6	9.9	3.6
960	2.1	0.99	0.37	0.38	259.4	64.9	8.3	8.8
1200	2.3	1.04	0.38	0.57	251.0	56.3	7.2	16.2
1440	2.5	1.09	0.40	1.01	248.8	53.4	8.5	42.3

Table 5. Cumulative leaching concentration and De on the dynamic leaching test of synthetic sludge added sodium diethyl dithiocarbamate

End of leaching period (hrs)	Cumulative conc. (mg/l)				De (cm ² /sec)×10 ⁻¹⁴			
	Cu	Pb	Cr	Cd	Cu	Pb	Cr	Cd
24	0.21	0.20	0.19	0.09	124.4	70.8	15.3	16.6
240	0.25	0.15	0.09	0.09	149.0	52.2	12.6	16.6
480	0.41	0.28	0.13	0.09	207.3	76.0	18.9	8.2
720	0.53	0.34	0.14	0.13	233.7	95.7	14.8	12.4
960	0.61	0.38	0.15	0.19	233.4	89.3	12.8	21.0
1200	0.65	0.41	0.16	0.28	212.9	84.4	11.8	37.8
1440	0.70	0.41	0.17	0.41	205.8	69.6	11.2	69.3

과 같이 증류수에서 0.20 mg/l, 0.05 mg/l이었으며 해수에서는 0.40 mg/l, 0.15 mg/l로서 용출방지제를 사용하였을 때 누적용출량이 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과를 종합하여 볼 때 중금속 용출방지제에 사용한 디에틸 디티오카바민산 나트륨이 중금속 용출량 감소에 효과적으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

4. 고화체의 용출인자별 상관관계

시멘트 고형화시 중금속 용출방지제인 디에틸 디티오카바민산 나트륨의 사용 전후의 중금속 용출방지효과를 알아보기 위하여 용출방지제를 사용하지 않는 고화체와 사용한 고화체의 용출경향에 대해 고찰하였다.

고화체내의 중금속 용출은 확산이 주된 요소로 작용하게 되므로 확산모델은 Fick 제2 법칙을 Laplace 변환하여 풀면 다음과 같다.^{28) 30)}

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

초기조건 : t=0, 0<X<∞ : C=C₀

(X>0 : 고화체 내부, X<0 : leachant)

경계조건 : t>0, X=0 : C=0, X=∞ : C=C₀

$$\left(\frac{\sum a_n}{A_0}\right)\left(\frac{V}{S}\right) = 2\left(\frac{De}{\pi}\right)^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

위 식에서 유효확산계수 De를 구하는 방법은 누적 용출분율 $\sum a_n/A_0$ 과 시간의 제곱근 t^{1/2}의 기울기로 부터 계산된다.

따라서 각 변수 A₀는 각 시료의 크기에 따라 변하고 a_n는 용출액의 양과 농도의 함수이며 V/S는 시료의 기하학적 함수이므로 결국 초기의 경계조건에 접근하는 각 시험조건으로 고화체와 오염물질간의 유효확산계수 De의 값을 구할 수가 있는데 중금속 용출방지제를 사용하지 않는 고화체와 사용한 고화체의 유효확산계수 De는 Table 4, 5와 같았다.

Table 4, 5의 유효확산계수 De는 시료의 용적과 표면적의 비(V/S)로 시료제작시 Standard Method²³⁾에 정하여진 규격의 수치로서 본 연구에서는 그 값이 0.8467이었고 용출액의 농도(a_n)와 초기오염물질량(A₀)은 측정에 의해 결정된다. 따라서 침적액의 교체 시기(t)에 의하여 확산계수(D)는 정하여지며, 유효 확산계수(De)는 용출된 누적분율($\sum a_n/A_0$)과 시간의

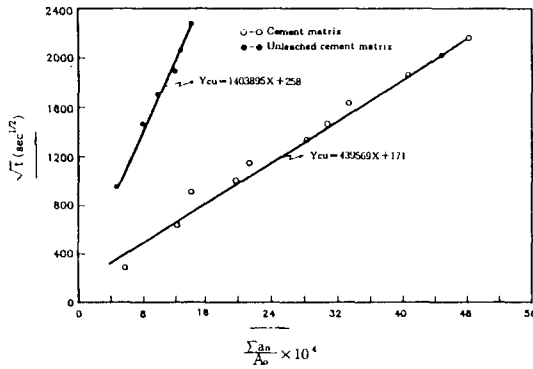


Fig. 8. A simple diffusion model of leached copper.

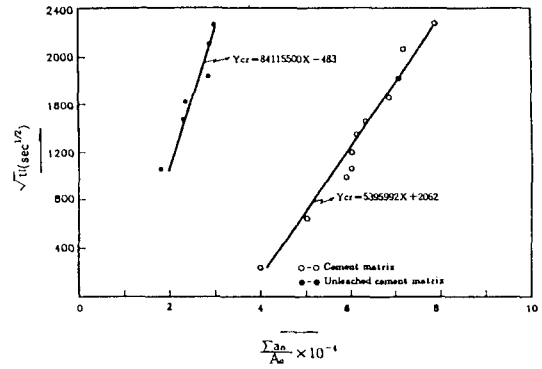


Fig. 10. A simple diffusion model of leached chromium.

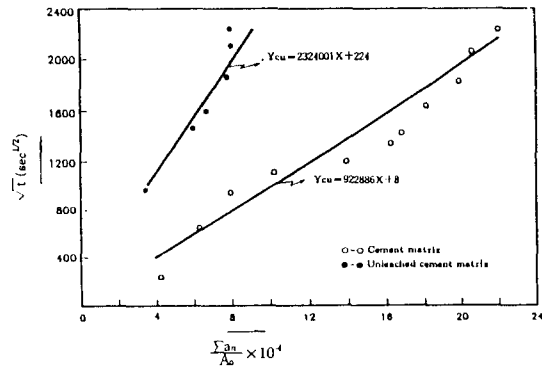


Fig. 9. A simple diffusion model of leached lead.

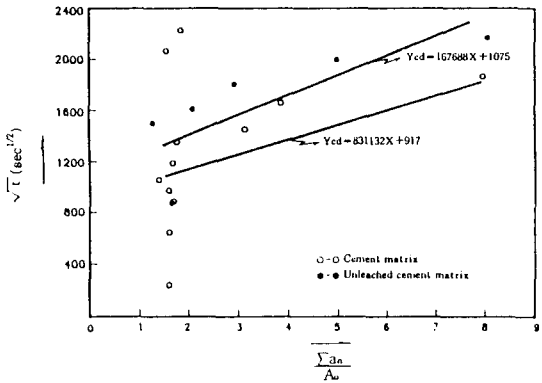


Fig. 11. A simple diffusion model of leached cadmium.

제공근($t^{1/2}$)의 기울기로부터 구해지는데 각 중금속의 경우 용출누적분율을 시간제공근에 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 유효확산계수(D_e)는 누적용출분율($\sum a_n/A_0$)과 용출시간의 제공근의 함수이므로 이 결과를 회귀방정식으로 정리하여 보면 중금속 용출방지제 사용전과 사용후의 각 중금속의 용출에 대한 방지효과는 Fig. 8~11과 같았다.

Fig. 8, 9에서 보는 바와 같이 구리와 납의 누적 용출량을 용출방지제 사용 전후로 비교해 볼때 사용 후에는 현저히 감소하는 것을 볼 수 있었으며 크롬과 카드뮴의 누적용출량은 Fig. 10, 11에서 보는 바와 같이 크롬은 용출방지제 사용 후 현저히 감소하였으나 카드뮴의 용출량은 완만한 감소를 가져오는 것을 볼 수 있었다.

이러한 결과를 볼때 중금속 용출방지제를 사용한 고화체의 중금속 용출량이 사용하지 않은 고화체의 중금속 용출량보다 현저히 적어짐을 알 수가 있었다. 그래서 중금속 용출방지제 사용 전후의 고화체의 중금속 용출인자별 상관관계를 비교해 보기 위하여

장기 용출시험에서 용출액 교체시간($t^{1/2}$)을 Y로 하고 중금속 누적분율($\sum a_n/A_0$)을 X로 하였을 때의 상관관계를 회귀방정식으로 풀어보면 Cu의 경우는 각각 $Y_{Cu} = 441652X + 182$, $Y_{Cu} = 1413752X + 247$ 로 나타났고 Pb의 경우는 각각 $Y_{Pb} = 931987X + 121$, $Y_{Pb} = 2235011X + 214$ 이었으며 Cr의 경우는 각각 $Y_{Cr} = 5279512X - 2126$, $Y_{Cr} = 831061X - 472$ 과 Cd의 경우는 각각 $Y_{Cd} = 831132X + 917$, $Y_{Cd} = 168787X + 1061$ 로 나타나 중금속 용출방지제를 사용한 고화체의 중금속 용출이 현저히 감소하는 경향을 볼 수 있었다.

5. 용출방지제에 의한 고화체의 성상변화

용출시험 전후 고화체의 화학적변화를 관찰하기 위하여 합성 슬러지 함수율을 65%로 조절한 후 포틀랜드 시멘트(0.5)+플라이 애쉬(0.25)+케이(0.25)로 고형화하여 양생기간 28일간 양생시킨 고화체와

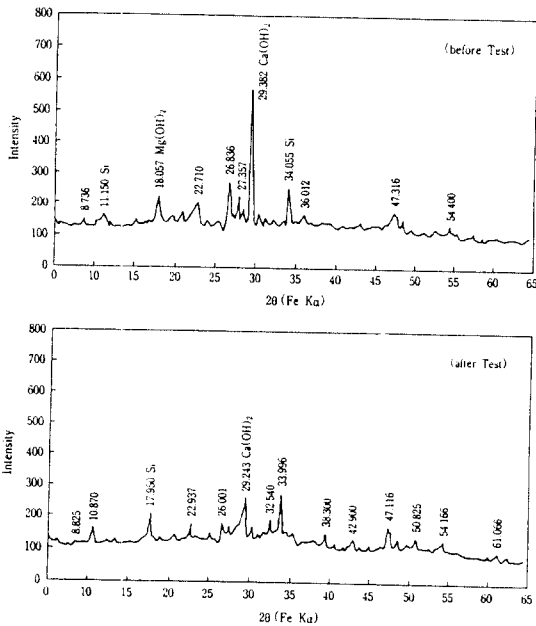


Fig. 12. X-ray diffraction patterns on the cement solidified with synthetic sludge.

이 고화체를 용출액에서 장기 용출시킨 후의 고화체를 각각 X-선 회절기를 사용하여 분석한 결과는 Fig. 12와 같았다.

Fig. 12에서 보는 바와 같이 용출시험 전 고화체의 성상은 시멘트 고화체중 Ca(OH)₂가 다량 존재하고 있음에 비하여 용출시험 후에는 Ca(OH)₂가 용해되어서 그 양이 상당히 줄어듦을 볼 수 있었다.

그리고 상기 고화체를 고형화할 때 중금속 용출 방지제인 디에틸 디티오카바민산 나트륨 3.0 mg/l 첨가하여 고형화한 고화체의 용출 전후의 고화체를 X-선 회절분석한 결과는 Fig. 13과 같았다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 용출시험 전 고화체의 성상은 수화반응과 알루미늄과 실리카에 의해 생성된 C-S-H와 Ettingite^{27, 28)}의 성분이 시멘트에만 의존한 고형화보다는 용출이 적게 일어나 Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Al 및 Si성분이 많이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 용출시험 후에는 고화체의 성상에 Ca(OH)₂와 수화반응에 의한 화합물과 Al 및 Si성분의 미분말에 의한 포졸란 반응^{17, 30)}으로 응결고착이 일어나는 화학물질이 다소 감소하였으나 중금속 용출방지제 사용 전보다는 비교적 많이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

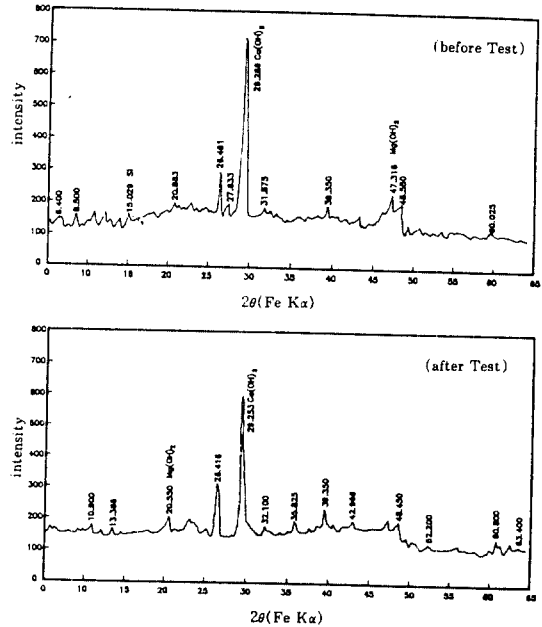


Fig. 13. X-ray diffraction patterns on the cement solidified with synthetic sludge added sodium diethyl dithiocarbamate.

유해 중금속을 함유한 유해 슬러지를 매립처분 하였고 유해 중금속의 용출을 방지하기 위하여 디에틸 디티오카바민산 나트륨으로 중금속이온을 불용출 처리한 후 시멘트 고형화한 슬러지 고화체 중의 Cu, Pb, Cr 및 Cd의 용출농도를 조사하는 실험을 시행하였다. 고형화 실험에서 사용된 고화체 재료는 포틀랜드 시멘트이며 고화보조재료로는 플라이 애쉬와 마그네시아 크링카공장의 폐기물로 발생하는 케익을 사용하였으며 고형화한 슬러지 고화체를 장기용출량, 24시간 용출량 및 고화체의 성상을 비교분석하여 유해슬러지 중의 중금속성분의 안정화 및 용출성을 검토한 결과는 다음과 같았다.

- 고화체의 양생기간이 28일 때의 일축 압축강도는 포틀랜드 시멘트(0.5)+fly ash(0.25)로 고화시킨 고화체는 21.5 kg/cm²이었고, 포틀랜드 시멘트(0.5)+fly ash(0.25)+cake(0.25)로 고화시킨 고화체는 23.5 kg/cm²이었다.
- 장기 용출실험에서 해수에서는 Pb, Cr 및 Cd의 용출농도가 증가되었고 증류수에서는 Cu의 용출농도가 증가하였으며 24시간 용출실험결과 중금속 용출농도는 용출액의 pH가 낮을수록 낮은 용출성을 나타내었다.

- ③ 디에틸 디티오카바민산 나트륨을 사용한 고화체의 장기 용출실험결과 사용하지 않은 것보다 Cu, Pb, Cr 및 Cd의 용출농도가 현저하게 낮았으며 유효확산계수도 2배 이상 감소하였다.
- ④ 디에틸 디티오카바민산 나트륨을 사용한 고화체의 장기 용출량 실험에서 용출액 교체시간(Y)과 중금속 용출누적분율(X)은 $Y_{Cu} = 1413752X + 247$, $Y_{Pb} = 2235011X + 214$, $Y_{Cr} = 8310601X - 472$ 및 $Y_{Cd} = 168787X + 1061$ 의 상관관계를 나타내었다.
- ⑤ 디에틸 디티오카바민산 나트륨을 사용한 고화체의 성상을 확인한 결과 중금속 성분은(R, NSC, S)₂M 형태로 존재하였으며 사용 전보다 Ca(OH)₂, Si, Mg(OH)₂ 및 Al 성분이 결정조직에 많이 남아 있었다.

참고문헌

- 1) 환경처 : 폐기물 관리법. 1991.
- 2) 환경처 : 전국 산업폐기물 처리실적 및 계획. 1991.
- 3) Lee, Sung-Ho : Removal of Heavy Metals in the Municipal Sewage Sludge by the Ferrite Process. *DEPCI Report*, **9**(3), 199, 1986.
- 4) Lee, Seung-Moo, etc. : A Study on the Binding of Waste Sludges Including Toxic Heavy Metals with Cement Binders. *Yonsei Engineering Report*, 15, 2919, 105, 1983.
- 5) 川原浩, 土用念, 遠藤都夫 : 汚泥處理に關する研究. *公害研究所年報*, **5**, 109, 1974.
- 6) Mindess, Sindy and Young, J. Francis : Concrete. Prentice-Hall, Inc., 1981.
- 7) 古井戸良雄 等 : 汚泥處理に關する研究. *公害研究所年報*, **3**, 108, 1972.
- 8) 有馬雄輔 等 : 有害汚泥固型化の基本的考察. *PPM*, **4**, 45, 1977.
- 9) 猪狩叙將 : 有害産業廢棄の處理と利用. *産業公害*, **21**(18), 658, 1985.
- 10) Thomas, L. etc. : Factors Affecting the Release of Trace Metals from Municipal Sludge Ashes. *Journal WPCF*, **55**(10), 1271, 1983.
- 11) Warren, C. J. etc. : Weathering Processes in Relation to Leachate Properties of Alkaline Fly Ash. *J. Environ. Qual.* **13**(4), 530, 1984.
- 12) Pandey, K. K. etc. : Cooper (II) Removal from Aqueous Solution by Fly Ash. *Water Res.* **19**(7), 869, 1985.
- 13) 이성호, 기문봉 : 도시하수 슬러지의 시멘트 고형화에 관한 연구. *한국폐기물학회지*, **4**(1), 37, 1987.
- 14) 이성호, 마용석 : 유해폐기물의 시멘트 고형화처리 인자에 관한 연구. *계명대, 기초과학연구소 논문집*, **9**(2), 155, 1990.
- 15) Shin, H. S. and Koo, J. K. : Design Optimization for Solidification of Hazardous Wastes. *Hazardous Wastes & Hazardous Materials*, **5**(3), 239, 1988.
- 16) 신항식, 수지와타나 : 유해성 폐기물 고형화의 영향인자에 관한 연구. *한국폐기물학회지*, **5**(1), 21, 1988.
- 17) 대한양회공업협회 : 포틀랜드 시멘트의 수화화 특성에 미치는 알칼리의 영향. *시멘트 기술정보*, **7**(4), 31, 1981.
- 18) Willian Shively, etc. : Journal Tests of Heavy Metal Stabilized with Portland Cement. *Journal WPCF*, **58**(3), 234, 1986.
- 19) KSF 1403 (실험실에서 콘크리트의 압축강도 및 휨강도용 공시체를 제작하고 양생하는 방법). *공업진흥청*.
- 20) KSF 2405 (콘크리트의 압축강도 시험법). *공업진흥청*.
- 21) KSF 2314 (흙의 압축강도 시험법). *공업진흥청*.
- 22) 폐기물 공정시험방법. *환경처 고시 제91-97호*, 1991, 12.
- 23) APHA, AWWA, WPCF : Standard Method for the Examination of Water and Waste Water. 17th Ed., 1989.
- 24) Stover, R. C., Sommers, L. E. and Siliviers, D. J. : Evaluation of Metals in Waste Sludge. *Journal WPCF*, **48**(9), 2165, 1976.
- 25) Arthur, H. Compton : X-rays in Theory and Experiment. D. Van Nostrand Co., 1960.
- 26) Joint Committee on Powder Diffraction Standards : Selected Powder Diffraction Data for Minerals. Philadelphia, Pa., 1974.
- 27) Wener Stumm and James, J. Morgan : Aquatic Chemistry. 2nd Ed. p. 230, John Wiley & Sons, 1981.
- 28) Cote, P. L. : Contaminant Leaching from Cement-Based Waste Forms under Acidic Conditions. Ph. D. Thesis, McMaste University, 1986.
- 29) Patterson, J. W. *et al.* : Carbonate Precipitation for Heavy Metals Pollutan. *Journal WPCF*, **49**(12), 157, 1977.
- 30) Cote, P. L. and Constable, T. W. : An Evaluation of Cement-Based Waste Forms Using the Results of Approximately Two Years of Dynamic Leaching. *Nuclear and Chemical Waste Management*, **7**, 129, 1987.