

정수슬러지로부터 중금속 용출 억제를 위한 최적 고화조건

이병대[†] · 김영찬* · 이진식**

[†] 위덕대학교 보건학부

*중부대학교 화장품과학과

**위덕대학교 의식산업학부

(2005년 8월 8일 접수 ; 2005년 10월 25일 채택)

Optimal Solidification Conditions for Suppression of Heavy Metal Elution from Water Treatment Sludge

Byung-Dae Lee[†] · Yeoung-Chan Kim* · Jin-Shik Lee**

[†] Division of Health, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

*Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea

**Division of Food Service Industry, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

(Received August 8, 2005 ; Accepted October 25, 2005)

Abstract : In general, water treatment sludge (WTS) had high concentration of heavy metal, thus it made the reuse or recycling of WTS difficult. The optimal solidification conditions for maximum suppression of heavy metal elution from WTS were decided in this study. Under the optimal solidification conditions (i.e., temperature, 320°C; ratio of WTS and MgO, 9:1; solidification time, 1 hr), all of heavy metal including aluminum were not detected. Therefore there are no problems for reuse or recycling of WTS which was solidified under the optimal solidification conditions found in the study.

Keywords: heavy metal elution, optimal solidification conditions, water treatment sludge, magnesium oxide.

1. 서론

우리나라의 일일 정수슬러지 발생량이 1,462톤이고 정수슬러지 발생량이 매년 급격히 증가하는 이유는 상수원의 수질이 악화되고 급속여과와 고도 정수 처리시설의 도입으로 인해 다량의 약품이 투입되고 있기 때문이다. 수질관리에 대한 국민건강에 대한 관심증대로 정부가 1994

년부터 2006년까지 전국 21개 정수장에 대하여 약 2,366억원을 투자하여 고도 정수 처리사업을 추진하고 있다[1]. 특히 1996년부터 2005년까지 지방 상수도시설 81개소에 대하여 9,165억원, 노후 취·정수시설 개선사업으로 1,624개소의 정수장에 대하여 1997년부터 2011년까지 26,644억원을 연차별로 수질개선을 위하여 정수장의 신설과 시설개선을 시작하였고 2005년까지 상수도 보급률을 대도시는 100%수준으로 놓여온, 도서 지역 포함한 전국은 평균 93% 수준으로 상수

[†]주저자 (e-mail : bdlee@uu.ac.kr)

공급계획을 추진하고 있어 정수슬러지의 발생량은 더욱 증가될 것으로 예상된다[2]. 그러나 이러한 막대한 양이 발생하는 정수슬러지에는 중금속과 유해 화학물질이 함유되어 퇴비화[3], 토지환원[4-5], 토양개량제[6], 경량골재[7], 요업재료[8], 무기질 비료[9]로 재활용하기가 어려운 실정이다. 본 연구의 목적은 정수슬러지의 재활용에 장애가 되고 있는 정수슬러지 중의 중금속 용출을 최대한 억제하기 위한 최적 고화조건을 제시하는 것으로 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 시약으로 CaO(97%, 일본 Wako사), MgO(97%, 일본 Wako사)를 사용하였다. 모든 실험에 사용한 물은 증류수를 이용하였다. 또한 용출 실험에 이용된 용기는 흡착성이 없는 테플론 재질이며, 용량 100 mL를 사용하였다.

2.2. 분석 및 실험 방법

2.2.1. 이화학적 성분 및 무기물 분석

정수슬러지 채취는 시료조성을 균질하게 하기 위하여 대상 슬러지를 원추사분법에 의해 축소 한 후 실시하였으며 일반적인 이화학적 성분분석 및 무기물 함유량을 조사하였다. 수질항목에 따른 분석과 무기물 함량분석은 폐기물 공정시험법[10]에 준하여 실시하였다. 정수슬러지의 중금속 함량분석을 위한 전처리에는 슬러지의 수분함량을 측정 한 후 건조 슬러지를 막대사발로 분쇄 후 1g을 취하여 질산 5mL를 넣고 전자파 분해장치(Pro Labo 401)를 이용하여 전 처리하였으며 증류수를 가해 전체량을 50mL가 되게 한 후 유도결합 플라즈마 분광광도계(Jovinyon 138)와 원자 흡광광도계(Varian Techtron AA300A)로 분석하였다. 그리고 슬러지 열적 성질은 열 중량분석(TGA, Rigaku/Dmax-2500)를 이용하였다. 정수슬러지 표면분석은 X선 형광분석기(XRF, Elvax Ed-XRF), 입도분석은 입도분석기(Horiba La-300), 진탕기는 수평진탕기(한백과학 HB-203s)를 사용하여 분석하였다.

2.2.2. 고화실험

정수슬러지의 균일한 고화를 위해 정수슬러지와 고화제의 비를 9:1로 하여 혼합하여 500g을 작성하고, 650g(500g의 120%에 해당)의 증류수를 첨가하여 잘 혼합한 후, 건조기에서 수분을 제거한 후, 진기로서 고화를 실시하였다.

2.2.3. 중금속 용출 시험

고화 슬러지 100g 이상을 정밀히 달아 막대사발로 분쇄 후 정제수에 염산을 넣어 pH를 5.8~6.3으로 한 용매(mL)를 시료:용매 = 1:10(W:V)의 비로 2,000mL 삼각플라스크에 넣어 혼합한다. 시료액의 조제가 끝난 혼합액을 상온, 상압에서 진탕회수가 매분 당 약 200회, 진폭이 4~5cm의 진탕기를 사용하여 6시간 연속 진탕한 다음 1.0 μ m의 유리섬유 여지로 여과하고 여과액을 적당량 취하여 용출시험용 검액으로 한다. 다만, 여과가 어려운 경우에는 원심분리기를 사용하여 매분 당 3,000회전 이상으로 20분 이상 원심분리 한 다음 상등액을 적당량 취하여 용출시험용 검액으로 하였다. 또한 슬러지 중의 부유물질, 유기물, 중금속 등의 분석과 용출액의 분석은 수질오염공정시험법[11]과 Standard Methods[12]에 준하여 실시하였다. 각 중금속의 검출 한계는 As 0.005mg/L, Pb 0.005mg/L, Cd 0.01mg/L, Cr⁶⁺ 0.02mg/L, CN 0.01mg/L, Cu 0.01mg/L, Hg 0.0001mg/L, Al 0.1mg/L이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무기물 성분 분석

정수슬러지는 포항시 소재의 A 정수장에서 2004년 4월 7일부터 2004년 6월 30일까지 탈수 시설을 거쳐 배출된 슬러지를 3회에 걸쳐 채취하여 시료의 수분, 유기물 등 함유 성분의 변화가 일어나지 않도록 냉장 보관하여 사용하였다. XRF 등을 이용한 정수슬러지 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 정수슬러지의 pH는 6.9(국내평균[13]: 6.8-7.3), 함수율은 73.6%(국내평균[13]: 70.4%-87.1%)이었고, 강열감량은 16.6%(국내평균[13]: 15%-30%)로 비교적 낮았고, 총 탄소량 3.23%(국내평균[13]: 2.7%-14.1%), 총 질소량 0.64%(국내평균[13]: 0.28%-1.23%)로 조사되었다.

Table 1. Composition analysis of water treatment sludge

parameters		water treatment sludge			
		average	1st	2nd	3th
pH		6.8	6.6	6.9	7.1
water content(%)		73.6	75.4	76.8	68.6
ignition loss(%)		16.5	11.7	18.7	19.3
specific gravity		2.4	-	-	2.4
total carbon(%)		3.23	4.0	2.9	2.8
total nitrogen(%)		0.63	0.50	0.64	0.77
inorganic ingredient(%)	SiO ₂	6.71	46.60	50.60	19.74
	Al ₂ O ₃	4.46	35.43	37.70	38.41
	Fe ₂ O ₃	1.81	8.04	5.42	6.69
	K ₂ O	1.33	4.15	1.76	5.37
	MgO	1.06	2.22	1.65	3.60
	Na ₂ O	0.82	0.31	0.47	1.25
	CaO	0.84	1.34	0.40	0.40
	P ₂ O ₅	0.79	1.11	1.24	0.27
	MnO	0.76	0.17	0.11	0.99
TiO ₂	0.71	0.63	0.65	0.85	

안정화에 중요한 변수로 작용하는 무기질조성은 SiO₂ 38.98%, Al₂O₃ 37.18%, Fe₂O₃ 6.72%, K₂O 3.76%, MgO 2.49%, Na₂O 0.68%, CaO 0.71%, P₂O₅ 0.87%, MnO 0.42% 및 TiO₂ 0.71%인 것으로 나타났다.

3.2. 유기물 열적 감량

점토광물의 판별은 주로 열중량 분석방법인 시차 열분석법(DTA: differential thermal analysis)이 있고 그 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 300℃부근에서 강한 발열이 나타나고 있으며, 1165℃에서도 완만한 발열을 나타내고 있다.

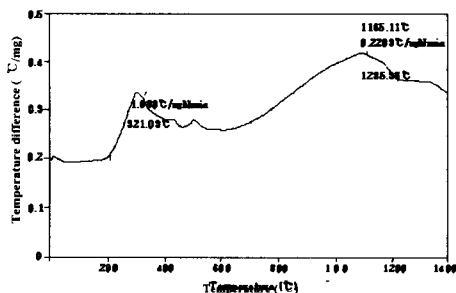


Fig. 1. DTA analysis of water treatment sludge.

3.3. 고화 온도 및 고화제 종류에 따른 중금속 용출량 검토

고화온도는 앞에서 서술한 DTA분석 결과를 참고로 하여 320℃를 중심으로 하고 경제성을 고려하여 420℃, 520℃에서 정수슬러지를 고화시켰다. 또한 정수슬러지의 고화제로서 경제성, 안전성 중금속 용출 억제능력 등을 고려하여 CaO와 MgO를 선정하여 평가하였다. CaO 또는 MgO를 슬러지와 혼합하고 각 온도에서 고화시킨 후 중금속 용출시험 결과를 각각 Fig. 2과 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2과 Fig. 3에서 나타난 것처럼 CaO, MgO의 경우 모두 Al를 제외한 중금속의 용출은 검출한계 이하로 나타났다. Fig. 2에 보이는 바와 같이 CaO의 경우 고화온도가 320℃일때 Al 용출량이 가장 낮아 0.5mg/L로 조사되었고 520℃에서 1.3mg/L, 420℃에서 가장 높은 1.6mg/L의 Al이 용출되는 것으로 조사되었다.

Fig. 3에 나타낸 것처럼 MgO의 경우 CaO와 마찬가지로 Al을 제외한 다른 중금속은 검출되지 않았다. 320℃와 520℃에서 Al의 검출한계인 0.1mg/L 이하로 용출되었고 420℃ 0.75mg/L의 Al이 용출되었다.

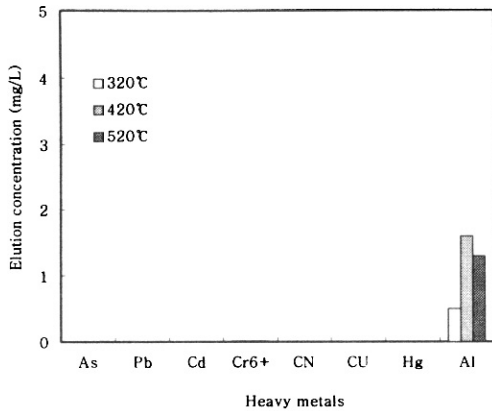


Fig. 2. Heavy metal elution in various solidification temperatures with CaO addition.

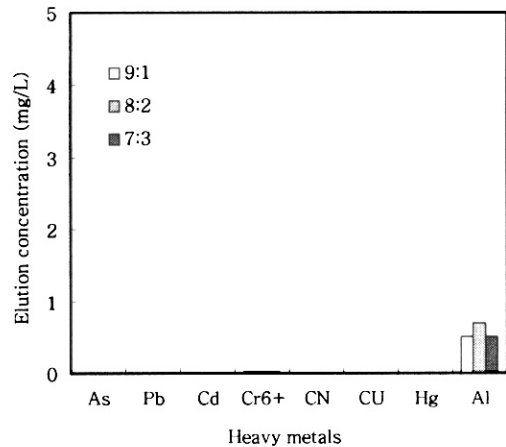


Fig. 4. Heavy metal elution in various mixing ratio between CaO and sludge.

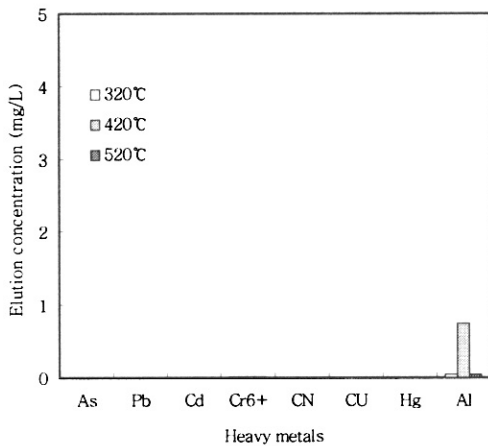


Fig. 3. Heavy metal elution in various solidification temperatures with MgO addition.

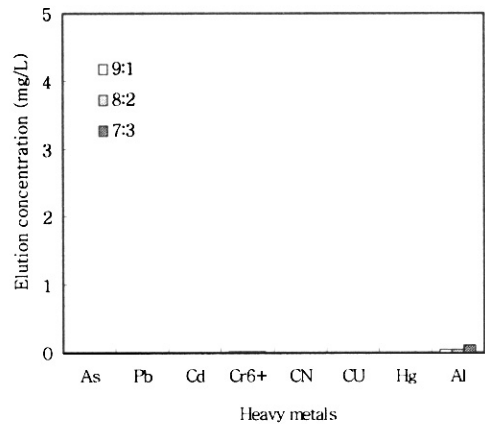


Fig. 5. Heavy metal elution in various mixing ratios between MgO and sludge.

이상의 용출시험 결과로부터 고화온도는 CaO(10% 첨가), MgO(10% 첨가) 모두 320°C로 하였다.

3.3. 슬러지와 고화제 혼합비율 및 고화시간에 따른 중금속 용출량 검토

정수슬러지와 첨가제(CaO, MgO) 비율은 기존 문헌[13-14]를 참고하여 9:1, 8:2, 7:3으로 하였고 중금속 용출 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에 나타난 것처럼 슬러지와 CaO의 혼합 비율이 9:1 그리고 7:3의 경우에는 Al이 0.5mg/L로 용출되었고 비율이 8:2인 경우 Al이 0.7mg/L로 검출되었다. MgO 혼합의 경우 Fig. 5에 나타난 것처럼 슬러지와 MgO의 혼합 비율이 9:1 그리고 8:2의 경우에는 Al이 검출한계 이하로 용출되었고 비율이 7:3인 경우 Al이 1.1mg/L로 검출되었다. 이상의 결과로부터 슬러지와 고화제 혼합 비율은 CaO와 MgO 모두 경제성을 고려하여 9:1로 하였다.

고화온도를 320°C, 슬러지와 CaO 또는 MgO의 혼합 비율을 9:1로 혼합한 후, 고화시간에 따

른 중금속 용출량을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 고화시간은 30분, 1시간, 2시간으로 하였고 고화시간이 2시간 이상인 경우에 슬러지의 물리화학적 성상이 크게 변하지 않는 것으로 알려져 [15-16] 최대 2시간으로 하였다. CaO 첨가의 경우에는 Fig. 6에 나타난 것처럼 고화시간을 30분으로 한 경우에 As와 Al이 각각 0.032mg/L, 1.2mg/L 나타났고 나머지 항목은 검출 한계 미만으로 조사되었다. 한편 1시간과 2시간인 경우에는 Al만 각각 0.5mg/L, 0.4mg/L로 조사되어 고화시간이 1시간과 2시간인 경우 중금속 용출량에 차이를 보이지 않았다. 한편 Fig. 7에 나타낸 것처럼 MgO 첨가의 경우 고화시간을

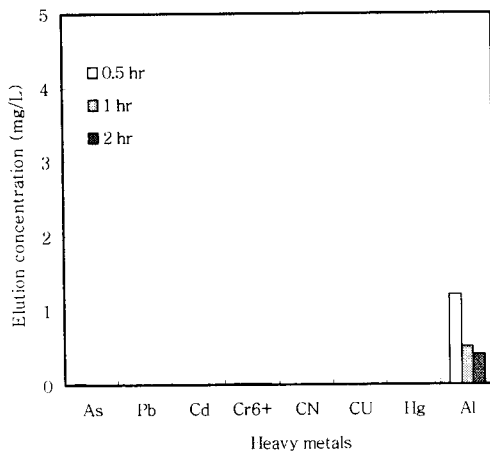


Fig. 6. Heavy metal elution in various solidification times after CaO addition.

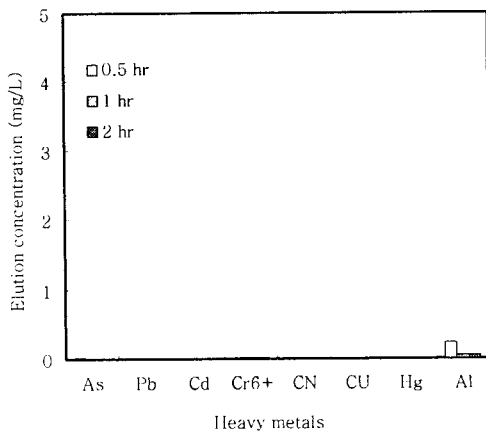


Fig. 7. Heavy metal elution in various solidification times after MgO addition.

30분으로 한 경우에 As와 Al이 각각 0.015mg/L, 0.23mg/L 나타났고 나머지 항목은 검출 한계 미만으로 조사되었다. 한편 1시간과 2시간인 경우에는 중금속 전 항목이 검출 한계 미만으로 조사 되었다. 그러므로 CaO, MgO 첨가의 경우 모두 고화시간을 1시간으로 하였다.

이상의 고화온도, 고화제-슬러지 첨가비, 고화시간에 따른 중금속 용출의 결과로부터 고화제는 CaO 보다 MgO가 Al 용출량 측면에서 다소 유리한 것으로 조사되었다.

3.4. 고화 슬러지의 성분 분석

CaO 및 MgO 첨가 후 최적 고화조건에서 고화시킨 슬러지의 성분분석 결과를 Table 2에 나타내었다. CaO 및 MgO 첨가에 따른 성분변화는 고화슬러지 중 CaO 및 MgO 함량의 증가를 보였고, 고화 시 온도(320℃)영향으로 인한 수분 및 강열감량의 감소를 보였다.

Table 2. Composition analysis of solidated water treatment sludge

parameters	CaO addition	MgO addition	
pH	7.2	7.7	
water content(%)	11.5	12.8	
ignition loss(%)	7.1	6.2	
specific gravity	2.6	2.7	
total carbon(%)	3.5	2.9	
total nitrogen(%)	0.67	0.63	
inorganic ingredient (%)	SiO ₂	38.0	34.3
	Al ₂ O ₃	33.4	30.1
	Fe ₂ O ₃	3.5	3.7
	K ₂ O	3.7	3.0
	MgO	2.3	16.8
	Na ₂ O	0.7	0.4
	CaO	8.1	0.8
	P ₂ O ₅	1.8	1.8
	MnO	0.3	0.4
	TiO ₂	0.4	0.2

4. 결론

포항시 A정수장 슬러지를 대상으로 하여 고화 온도, 고화제와 슬러지 첨가비율, 첨가제 종

류(CaO 또는 MgO)에 따른 고화 슬러지로부터의 중금속 용출량 및 최적 고화조건을 조사하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 정수슬러지는 pH 6.9, 함수율은 73.6%, 강열감량은 16.6%로 비교적 낮았고, 총 탄소량 3.23%, 총 질소량 0.64%로 조사되었다. 한편 무기질 성분분석 결과 SiO₂ 38.98%, Al₂O₃ 37.18%, Fe₂O₃ 6.72%, K₂O 3.76%, MgO 2.49%, Na₂O 0.68%, CaO 0.71%, P₂O₅ 0.87%, MnO 0.42% 및 TiO₂ 0.71%인 것으로 나타나 일반 토양의 조성과 크게 다르지 않음을 알 수 있었다.
2. 정수슬러지에 CaO를 첨가하여 고화 시키는 경우 고화온도가 320℃, 슬러지와 CaO의 첨가 비율이 9:1, 고화시간 1시간 일때 Al 용출농도가 가장 낮아 0.5mg/L로 조사되었고, MgO 첨가의 경우 CaO 첨가와 같은 고화조건에서 Al이 검출한계인 0.1mg/L 이하로 용출되어 Al 용출면에서는 MgO 첨가 고화슬러지가 CaO 첨가 고화슬러지 보다 우수하였다.
3. 고화 후 슬러지 무기물 조성은 첨가제에 따라 CaO 또는 MgO성분이 높게 검출되었고 유기물 함량이 낮아진 점을 제외하면 고화 전후의 무기물 조성변화는 거의 없었다.

참고문헌

1. <http://www.kowaco.or.kr/>
2. S. H. Lee and Y. G. Ha, A Study on Recycling of Water Treatment Plant Residuals Sludge, *J. Nakdonggang Environmental Research Institute*, 7(1), 147-154 (2002).
3. K. W. Lee, J. S. Lim, I. B. Lee, and Y. H. Kim, Composting of Sewage Sludge and Alum Sludge, *J. Korea Organic Resource Recycling Association*, 3(1), 61-71 (1995).
4. Y. H. Kim and K. W. Chang, A Feasibility Study on the Using of W.T.P.'s Alum Sludge with Agricultural Materials, *J. Korea Technological Society of Water and Waste Water Treatment*, 3(2), 43-56 (1995).
5. J. K. Koo, J. S. Lim, Y. T. Moon, and I. B. Lee, A Study on the Artificial Culture Soil Using Alum Sludge, *J. Korea Organic Resource Recycling Association*, 7(1), 1-12 (1999).
6. S. J. Kim, J. J. Cho, and J. B. Lee, Loess and Lime Treatment for Modification of Waterworks Sludges, *J. Korean Society of Water and Wastewater*, 14(4), 318-327 (2000).
7. Y. I. Chung and D. W. Jeon, A Study on the Usage of Dewatered Water Treatment Sludge by Vacuum Pressure II (Recycling of Sludge as a Construction Material), *J. Korea Technological Society of Water and Waste Water Treatment*, 9(1), 21-31 (2001).
8. Y. H. Kim, Prosperities and Reuse of Ceramics from W.T.P.'s Sludge, *Pro. Kor. Soc. Env. Eng.*, Nov., 189-192 (1994).
9. J. K. Lee, S. G. Beak, Z. C. Kim, J. I. Lee, B. S. Pyo, J. G. Choi, P. C. Kim, and G. H. Park, A Study on Producing Inorganic Fertilizer from the Sludge of Water Supply Plant, *J. Korea Organic Resource Recycling Association*, 8(1), 103-108 (2000).
10. Ministry of Environment, "Standard Methods for Waste Examination" (2000).
11. Ministry of Environment, "Standard Methods for Water and wastewater Examination" (2000).
12. American Public Health Association : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. (1999).
13. Seoul Development Institute, "Treatment and Disposal of Water Treatment Sludge" (1997).
14. Korea Water Resources Corporation, "Disposal and Reuse of Water Treatment Plant Sludge" (1993).
15. American Water Association, "Recent Advances in Sludge Treatment and Disposal", Seminar Proceedings (1985).
16. U. S. Environmental Protection Agency, "Process Design Manual for Sludge Treatment and Disposal" (1989).