

무기질 다공체를 활용한 토양오염 예방 및 복원기술 개발

글 _ 한 기 석 || (주)하이셈텍
kshan5726@hanmail.net

1. 서론

산업의 발전과 국민생활 패턴의 변화에 따라 자연으로부터 필요한 자원을 얻는 과정에서 환경파괴가 심각한 수준으로 증가하고 있고, 여러가지 유·무기 환경 오염 물질의 부적절한 처리에 따라 토양, 수질오염의 정도가 크게 우려할만한 수준에 이르렀다.

또한 하천에 유입되어 부영양화의 원인이 되는 축산폐수의 경우, 2003년도 축산폐수 발생량은 150,483m³/일 발생되나 그중 약 5%만이 축산폐수 공공처리시설에서 처리되며, 축산폐수 공공처리시설에서 처리 후 발생하는 슬러지도 약 28%는 매립, 또는 해양투기 되고 있어 토양오염과 해양의 부영양화의 원인이 되고 있다.

그리고 농약의 과다사용, 주유소 등에서 유류의 누출, 유독성 물질의 부적절한 처리에 의한 매립 등으로 인하여 토양환경의 오염이 심각한 수준이다.

한국토양환경학회가 환경부에 제출한 보고서에 따르면 전국의 토양 오염량은 약 1천7백80만m³로 5트럭 5백 69만6천대분이기도 하다. 이를 복원하려면 최소 1조2백 50억원의 비용이 들 것으로 분석됐다.

오염된 토양, 수질, 천연자원 채취를 위해 파괴된 자연환경의 복원이 절실한 실정이나 이를 위해서는 막대한 예산이 소요되고, 이를 처리할 수 있는 기술이 요구된다.

본 과제에서는 중금속, 농약, 유기물질 등으로 오염된 토양을 복원하고, 수중의 질소, 인 등 부영양화 물질을 제거하고, 토양의 산성화 등 악화된 토질을 개선하며, 파괴

된 자연환경을 복원하는 데 필요한 소재를 각종 산업에서 발생하는 부산물과 저급으로 활용되는 천연자원을 사용하여 개발하고자 한다. 이의 효과로는 부산물의 폐기에 따른 처리비용을 절감하고, 폐기 후 예상되는 환경오염을 없애고 천연자원의 절감에 따라 환경파괴를 최소화할 수 있어 친환경적인 자원 활용이 될 수 있을 것이다.

2. 토양오염의 현황

2.1 토양오염 물질의 분류

오염물질의 종류 및 특성은 오염토양 복원기술 선정에 있어 가장 중요한 영향인자이지만 모든 오염 성분에 대해 일일이 처리 기술을 나열하기는 어려우므로 성질별로 나누는 것이 필요하다. 오염된 토양 내에서 발견되는 오염물의 종류는 ① 휘발성 유기화합물, ② 준휘발성 유기화합물, ③ 연료유, ④ 무기물, ⑤ 폭발성 물질과 같이 크게 다섯 그룹으로 구분될 수 있다.

토양오염원은 토양에 오래 잔존하며, 식물의 성장을 저해할 뿐만 아니라 생물체에 축적되는 경향이 있다. 토양오염원은 무기와 유기로 구분하며 무기형태의 중요 오염물질은 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 납(Pb), 니켈(Ni), 아연(Zn) 등이 있으며, 유기오염물질은 Halogenated and nonhalogenated volatile organic compounds (SVOCs, VOCs), Halogenated and Nonhalogenated semivolatile organic compounds, Halogenated semivolatile organic compounds, 그리고 Fuels (BTEX, TPH)로 구분

되며 주요 유기오염물질로 Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE), Perchlorate, Trichloroethylene (TCE), Persistent Organic Pollutants (POPs), Polychlorinated Biphenyls (PCBs) 등의 유기화합물이 있다. 그리고 이외 방사능(Radionuclides)과 폭발물(Explosives)이 있다.

2.2 토양오염의 경로 및 영향

토양오염은 오염 배출원으로부터 공기나 물의 경로를 거쳐 토양에 유입되어 오염되거나, 비위생 매립된 폐기물 매립지로부터 침출수, 유독물 저장시설의 부적절한 관리로 인한 유독물의 누출 및 흘림에 의해 토양이 직접 오염되기도 한다.

오염토양 중 농경지의 경우 오염 농·축산물의 생산으로 먹이 연쇄 과정을 통해 인체에 피해를 주며, 생활주거지 내에 토양오염은 어린이의 경우 섭취를 통하거나, 해당지역에서 배출되는 유해가스 등의 흡입에 의해서도 영향을 미친다. 또한 토양 오염은 지하수 오염과 연결되어 오염 지하수를 음용수로 사용할 경우에도 피해를 주며, 이외에도 지하수의 오염은 지표수의 오염과 연결되어 상수원을 오염시키는 요인이 되기도 한다.

2.3 토양오염의 현황 및 특성

우리나라 토양오염은 주로 비료의 과다 사용에 의한 염류집적, 유류의 유출에 의한 오염, 유독물질에 의한 오염, 광산 폐기물에 의한 오염, 대기 및 수질오염 물질에 의한 오염, 폐기물에 의한 오염, 매립장 침출수에 의한 오염 등에 의해서 발생되고 있다. 2005년 환경통계연감의 토지 용도별 오염도 측정결과에서 알 수 있듯이 용도별로 다양한 중금속에 오염되어 있음을 알 수 있다.

특히 주유소, 송유관에서 유출되는 유류에 의한 오염과 비료와 농약의 과다 사용에 의한 염류집적, 폐광의 중금속 오염 등이 심각한 수준이다.

2000년 자료에 의하면 오염 원인별 토양 오염량은 주유소 등 석유류 저장, 제조시설 부근이 약 52만8천m³, 휴·폐업 금속광산 주변이 약 1천7백27만m³, 유독물질 저장시설 주변 2천4백m³ 등이다. 석유류 저장탱크의 누수율은 16.5%, 폐광(2백90곳)은 17%, 유독물 시설(93

곳)은 1%가 토양오염에 노출돼 있는 것으로 파악됐으며, 특히 오염실태가 파악되지 않은 군사시설, 공단지역 등과 불법매립 쓰레기 등을 포함하면 오염면적과 복원비용은 겉으로 드러난 실태의 몇 배에 이를 것으로 추산된다.

토양오염물질의 토양내 존재 형태를 살펴보면 대부분의 오염물질은

- 1) 토양입자 표면에 흡착 (Immobilized solid type)
- 2) 토양공극에 수용성상태 (Mobilized soluble type)
- 3) 토양수분의 이동에 따라 지하수로 이동 (Transport in soil)으로 나눌 수 있다.

토양에 흡착된 오염물질은 오염물질의 전기음성도 (Electronegativity)와 이온강도(Ionic strength)에 따라 토양입자 표면에 흡착 정도가 결정되며 무기물질은 토양 pH와 존재 물질의 화학적 반응에 따라 침전반응 등이 일어나며 유기화합물은 생물학적 반응에 의해 분해되어 휘발되기도 한다. 또한 지하수로 이동된 물질의 경우 모세관을 따라 토양으로 상승작용을 통해 토양으로 유입되어 2차 오염의 원인으로 작용한다.

3. 오염토양 복원기술

3.1 개요

오염토양 복원기술은 1980년대 이후 미국을 중심으로 크게 발전되고 있는 분야이다. 1978년의 Love Canal 사건 이후 오염 토양 및 지하수에 의한 환경 이해가 새롭게 인식되면서 정화를 위한 제도와 기술이 활발히 개발되어 왔다. 오염토양 복원기술들은 대체로 기존의 환경오염 처리기술에 기반을 두고 있다. 오염토양 특성 또는 이들이 위치한 부지 특성에 맞게 변형·개선된 것이 많기 때문에 복원기술들은 많은 경우 적용대상 부지조건에 따라 적절히 적용되어야 한다. 오염토양 복원과정은 오염물질의 종류, 오염의 범위와 정도, 오염부지 특성 등을 파악하는 조사단계와 조사결과를 토대로 오염물질을 제거하는 복원기술 시행단계로 크게 나눌 수 있으며, 복원기술의 평가는 이 두 단계를 이상적으로 연결시키기 위해 필요하다.

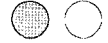


Table 1. 오염토양 복원기술

	기술명	처리위치	공정개요
생물학적처리방법	생물학적분해법 (Biodegradation)	in-situ	water-based solution을 오염토양내로 순환시킴으로써 토착미생물의 활성을 자극하여 유기물 분해기능을 증대시키는 기술
	생물주입배출법 (Bioventing)	in-situ	오염된 토양에 대하여 강제적으로 공기를 주입하여 산소농도를 증대시킴으로써, 미생물의 생분해능을 증진시키는 기술
	토양경작법 (Landfarming)	ex-situ	오염토양을 굴착하여 지표면에 깔아 놓고 정기적으로 뒤집어줌으로써 공기를 공급해 주는 호기성 생분해공정
	식물재배 정화법 (Phytoremediation)	in-situ	식물체의 성장에 따라 토양내의 오염물질을 분해·흡착·침전 등을 통하여 오염토양을 정화하는 방법
	퇴비화법 (Composting)	in-situ	오염토양을 굴착하여 팽화제(bulking agent)로 나뭇조각, 동식물 폐기물과 같은 유기성 물질을 혼합하여 공극과 유기물 함량을 증대시킨 후 공기를 주입하여 오염물질을 분해시키는 방법
	자연분해법 (Natural Attenuation)	in-situ	토양 또는 지중에서 자연적으로 일어나는 희석, 휘발, 생분해, 흡착 그리고 지중물질과의 화학반응 등에 의해 오염물질 농도가 허용 가능한 수준으로 저감되도록 유도하는 방법
물리·화학적처리방법	토양수세법 (Soil Flushing)	in-situ	오염물 용해도를 증대시키기 위한 첨가제를 함유한 물 또는 순수한 물을 토양 및 지하수에 주입하여 침출하여 처리
	토양증기추출법 (Soil Vapor Extraction)	in-situ	압력 및 농도구배를 형성하기 위하여 추출정을 굴착하여 진공상태로 만들어 줌으로써 토양내의 휘발성 오염물질을 휘발·추출하는 기술
	토양세척법 (Soil Washing)	ex-situ	오염토양을 굴착하여 토양입자 표면에 부착된 유·무기성 오염물질을 세척액으로 분리시켜 이를 토양내에서 농축·처분하거나, 재래식 폐수처리방법으로 처리
	용제추출법 (Solvent Extraction)	ex-situ	오염토양을 추출기내에서 solvent와 혼합시켜 용해시킨 후 분리기에서 분리하여 처리하는 방법
	고형화/안정화법 (Solidification/Stabilization)	in & ex-situ	오염토양에 첨가제(시멘트, 석회, 슬래그 등)를 혼합하여 오염성분의 이동성을 물리적으로 저하시키거나, 화학적으로 용해도를 낮추거나 무해한 형태로 변화시키는 방법
열처리방법	동전기 공법 (Electrokinetic)	in-situ	투수계수가 낮은 포화토양에서 이온상태의 오염물(음이온·양이온·중금속 등)을 양극과 음극의 전기장에 의하여 Separation) 이동속도를 촉진시켜 포화오염토양을 처리하는 방법
	열탈착법 (Thermal Desorption)	ex-situ	폐기물내의 수분 및 유기오염물질을 휘발시키기 위하여 315-538°C로 가열하며, 가스처리 시스템으로 이송하여 처리하는 방법
	소각법 (Incineration)	ex-situ	산소가 존재하는 상태에서 871-1204°C의 고온으로 유해성 폐기물 내의 유기오염물질을 소각 분해
	유리화법 (Vitrification)	ex-situ	굴착된 오염토양 및 슬러지를 전기적으로 용융시킴으로써 용출특성이 매우 적은 결정구조로 만드는 방법
	열분해법 (Pyrolysis)	ex-situ	산소가 없는 혐기성 상태에서 열을 가하여 오염토양중의 유기물을 분해시키는 방법

3.2 오염토양 복원기술의 분류

처리위치별 오염토양 복원기술은 오염토양 내에서 처리하는 in-situ 처리기술과 오염토양 밖에서 처리하는 ex-situ 처리기술로 구분되며, ex-situ 처리는 오염토양 위에서 처리하는 on-site 처리와 오염토양을 운반 후 별도 장소에서 처리하는 off-site 처리로 구분하고 있다.

처리방법별 오염토양 복원기술은 토양중의 오염물질을 어떻게 처리하는지에 따라 다음 3종류로 분류할 수 있다.

- (1) 토양중의 오염물질을 분해·무해화시키는 기술
- (2) 토양으로부터 오염물질을 분리·추출하는 처리기술
- (3) 오염물질을 고정화하는 처리기술

이들 중 분해·무해화 처리기술은 오염물질의 화학구조를 분해하여 무해화 하는 것으로 여기에 해당되는 처리방

법에는 열처리, 생물학적 처리 및 화학적 처리 등 3가지가 있다. 이들 처리기술은 원위치에서도 오염토양을 굴착, 반출한 후에도 활용할 수 있다. 분리·추출 처리기술은 추출과 분리에 의해서 오염물질을 제거시켜 오염물질을 함유하지 않는 토양을 얻는 것으로 여기에 해당되는 처리방법에는 열탈착, 토양세정, 용매추출, 토양가스의 흡인 등이 있다. 오염물질의 고정화 처리기술은 오염된 토양을 고형화, 안정화하여 봉입하는 기술이다. 그러나 해당기술은 영구적인 대책은 아니며 처리 후에도 일정기간 유지관리가 필요하다. 그러나 오염복원부지에서는 오염물질과 수리지질의 특성 등으로 인해 단일기술보다는 처리기술을 복합적으로 조합하는 것이 효과적일 경우가 많다.

오염부지복원기술의 개발이 가장 활성화되어 있는 미국의 경우 SARA(1986)법에서 규정한 슈퍼펀드 혁신기

슬평가(SITE) 프로그램에 의거 약 100개의 관련회사가 본 프로그램에 참여하여 현장에서의 신기술이 입증되거나 기술의 개발이 완료된 것이 70종이며, 이들 기술 중 처리기술의 원리별로 구분하여 많이 사용되는 기술에 대해 소개하면 Table 1과 같다.

3.3 토양오염원 처리제 종류와 사용현황

오염된 토양에 적용할 수 있는 토양환경 복원 처리제는 오염물질의 종류에 따라 중금속을 포함하는 무기화합물과 BTEX와 TCE 등의 탄화수소화합물로 구분하며 처리제 형태는 액상(계면활성제, 치환용액), 고상(Granule-영가철) 그리고 기상(Gas, 공기)형태가 있으며 처리방법은 처리 대상물질의 토양내 존재 위치에 따라 결정된다. 처리 방법은 토양입자표면이나 토양공극으로부터 치환 분리 후 지상으로 추출하여 처리한다. 그리고 NAPL과 같은 유기화합물은 화학적 처리기술을 이용하며 토양오염원 이동경로에 H₂O₂, Ozone, KMnO₄ 등과 같은 산화제, 또는 영가철(Fe0)을 처리한 투과성 반응벽체를 설치

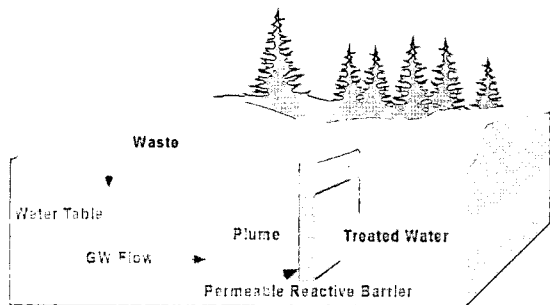


Fig. 1. Schematic diagram of PRB installed in NAPL contaminated soil.

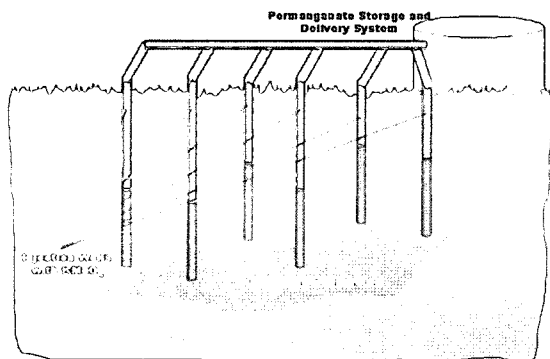


Fig. 2. Chemical oxidation system.

하여 토양을 통하여 이동되는 유기물질을 토양 내에서 처리한다(Fig. 1 및 2).

상기와 같은 투과성 벽체에 적용하는 처리제의 일종인 영가철(Zero valent iron)은 Powder 형태의 소재로 반응성 벽체의 충전제로 사용하며 처리된 영가철은 TCE와 같은 물질을 분해하여 Ethane과 같은 물질로 전환시켜 무해한 화합물의 형태로 대기로 배출하는 것이다. 그러나 토양오염은 복합 형태이며 경우에 따라 2가지 이상의 오염물질이 존재하며 NAPL과 같은 유기오염원을 가진 토양은 계면활성제와 영가철과 같은 산화환원제가 필요하므로 토양복원효율을 높이기 위해서는 이러한 소재로 동시에 처리할 수 있는 처리제 또는 처리 중간소재 개발이 필요하다. 따라서 오염된 토양에 적용하는 광물소재는 다음과 같은 필수 기능을 가지고 있어야 한다.

- 치환흡착능 : 중금속 등과 반응하여 토양입자 표면에 흡착시키는 기능
- 산화환원능 : 전자 수용체로 작용하며 유기물 분해 기능, 불용화
- 공극 특성 : 저장 (인산이온, 치환물질 ZVI 등) 및 여과(반응성 투과 벽체) 차수 기능

3.4 오염토양 복원 소재 개발의 이론적 배경

토양 내 존재하는 오염물질은 3차원 적으로 토양에 흡착, 수용화, 침전물의 형태, 유기물과 무기물간의 킬레이트화, 유기물의 경우 미생물에 의한 분해에 따른 성상 변화, 기화, 그리고 토양 내 수분 조건에 따라 지하수로의 이동 등 다양한 성상을 가지고 있다. 이러한 다양한 성상

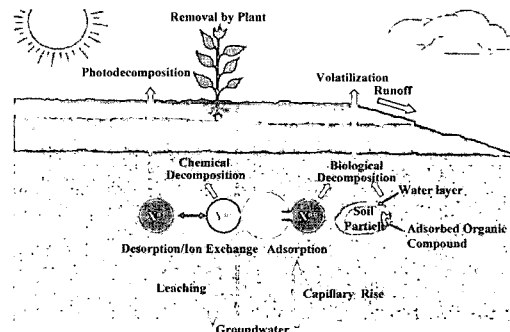


Fig. 3. Pathways and residual characteristics of contaminants in soils.

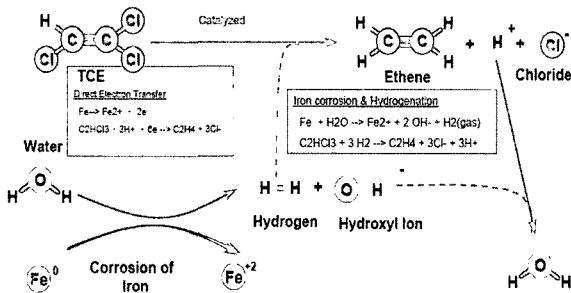


Fig. 4. 영가철을 충전한 PRB의 TCE 분해기작.

을 가진 토양 내 오염물질을 처리하는 방법은 각각 다르다(Fig. 3). 따라서 토양 내 오염물질을 처리하는 방법은 불용화(흡착 또는 침전)와 분해의 두가지 기능을 가진 소재 개발로 한정한다. 불용화의 경우 수용성 상태로 존재하는 오염물질의 흡착과 침전으로, 침전은 토양에 인위적으로 중금속과 반응하여 용존도가 낮은 분자화합물을 만드는 인산이온과 같은 소재를 공급하는 것이다.

또는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 산화환원반응을 이용한 유기오염물질 제거기작으로 영가철을 사용하여 유기물을 분해하여 저분자화합물로 전환할 뿐만 아니라 최종적으로 이산화탄소와 물로 전환할 수 있도록 하는 것이다.

4. 무기질 다공체를 활용한 토양오염 예방 및 복원

4.1 소재의 활용 모델

전술한 바와 같이 토양과 수질을 직·간접적으로 오염시키는 주요 오염원은 다양하며, 특히 비료와 농약은 비점 오염원으로서 사용량과 방법의 개선이 없는 경우 지속적으로 수계 및 토양환경을 악화시키게 된다. 그리고 축산분뇨와 각종 유기성 오니류 등 고농도 유기성 물질도 지속적으로 증가되는 발생량에 비해 비적절한 처리, 매립, 해양투기 등으로 토양환경 및 수질환경을 악화시키고 있다.

이 밖에 각종 폐기물, 유류, 중금속 등에 의해서 토양환경과 수질환경은 이미 상당히 오염되어 있어 특단의 대책이 없는 경우 환경오염은 더욱 악화될 것으로 예상된다.

따라서 본 과제가 목적하는바 토양 및 수질 오염물질의 사전처리에 의한 오염예방과 이미 오염된 토양과 수

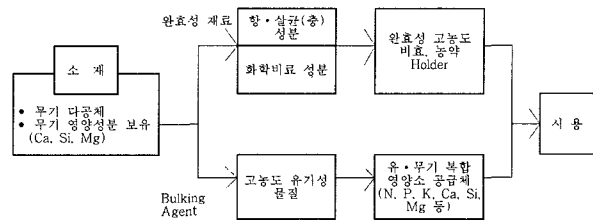


Fig. 5. 무기질 다공체의 친환경 농업용 재료로 활용 model.

질환경을 개선할 수 있는 기초 소재를 개발하고 적용하기 위한 용도별 소재 활용 모델을 설계하였다.

4.1.1 친환경 농업용

무기 다공체에 농약과 비료를 동시에 담지시켜 사용하는 것은 현행법상 농약과 비료의 복합체제의 사용을 허용하지 않으므로 적용할 수 없으며, 작물에 대한 농약의 지속적인 영향은 잔류농약에 영향을 미칠 가능성이 있으므로 무기 다공체를 농약의 완효성 소재로 사용하는 경우에는 농약의 종류, 독성 및 성분의 지속성 등에 대한 고려가 필요하다.

무기 다공체를 비효성분 담지체로 사용할 경우, 소재의 pH에 따른 AEC(Anion Exchange Capacity)에 대한 검증이 필요하고, 비효성분의 Holding Capacity에 대한 설계가 필요하며, 무기 다공체에 담지된 비효성분의 확산속도에 따른 완효성 평가와 작물별 생육, 연용에 대한 영향은 장기간에 대한 반복실험이 필요하다(Fig. 5).

4.1.2 고농도 유기물질 처리용

Calcium-Silicate계 무기질 원료를 사용하여 제조된 무기 다공체는 축분과 같은 고농도 유기성 물질을 퇴비화 하는데 필요한 Bulking Agent로서의 기능을 가지며, 톱밥, 수피, 왕겨와 같은 기존 Bulking Agent로 퇴비화 할 때 요구되는 장기간의 부숙기간이 불필요하며, 다회 반복사용 가능한 점 등 Bulking Agent로서의 우수성이 확인되었다.

현재 축산폐수와 같은 고농도 유기성 물질을 퇴비화 하는데 톱밥, 수피, 왕겨와 같은 Bulking Agent가 대량으로 필요하지만 퇴비화에 필요한 Bulking Agent의 공급이 충분하지 않으며, 가격 또한 계속 상승하여 저가 대

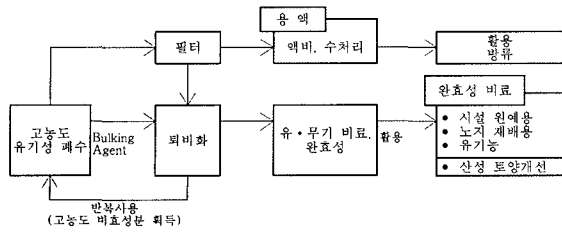


Fig. 6. 무기질 다공체의 고농도 유기물질 처리용 재료로 활용 model.

체 Bulking Agent의 안정적 공급이 요구되고 있다. 또한 해양투기되고 있는 유기성 폐수와 오니류는 해양투기가 금지될 경우 처리방법으로 퇴비화를 고려할 수 있으며, 이 경우 Bulking Agent의 수요는 더욱 증가될 것이다.

이때 얻어진 퇴비는 유·무기 복합비료로서 시설 원예용, 노지 재배용, 유기농, 농토의 산성토양 개선에 사용할 수 있다(Fig. 6).

4.1.3 오염토양 복원용

오염토양의 생물학적 복원방법 중 미생물의 작용을 이용하는 생분해법(Bio-remediation)은 원위치(In-situ) 토양 정화기술로 휘발성 및 준휘발성 유기화합물, 연료, 탄화수소류에 오염된 토양의 복원에 널리 활용되고 있다. 생분해법에 무기 다공체의 적용은 대상 미생물이 필요로 하는 영양성분을 무기 다공체에 담지시켜 토양 중에 혼입하고, 토착 미생물의 주입 및 미생물 활동성을 강화하기 위해 산소를 주입하는 방법으로 활용이 가능하다.

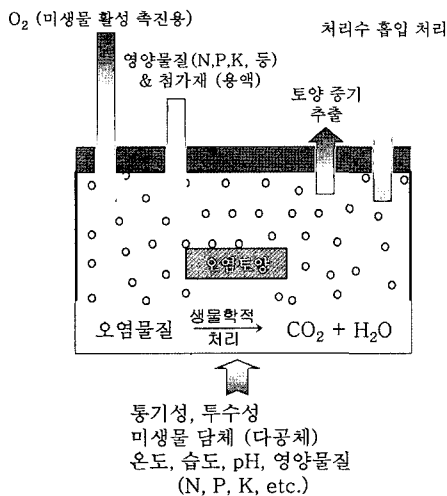


Fig. 7. 무기질 다공체의 오염토양 복원용 재료로 활용 model.

생물학적 처리방법의 특징은 지반의 불균질성에 따라 처리효율이 크게 영향을 받으며, 정화속도가 느리다. 또한 효과 파악과 적정 활용기술 개발에 장기간 소요된다.

그리고 고농도 유기물질의 퇴비화로 얻어진 다공체는 영양성분과 미생물이 풍부하고 영양성분을 서서히 방출하므로 다양한 방법에 의한 오염 토양 정화 후 토양 생태계의 안정성 회복에 기여할 수 있다(Fig. 7).

4.1.4 수질오염 방지(처리)용

수산물에 피해를 주는 녹·적조의 원인은 수중 영양염류의 집적이 가장 큰 요인으로 알려져 있으며, 영양염류에 의한 부영양화를 방지함으로써 녹·적조를 예방할 수 있다. 이를 위해 영양염류가 유입되는 하천에 무기 다공체를 설치함으로써 미생물에 의해 생물학적으로 질소를 제거할 수 있다. 또한 Calcium-Silicate와 반응에 의해 인의 제거가 가능한 것으로 알려져 있다.

Fig. 8은 하천에 무기 다공성 소재를 활용한 사례를 나타낸 것이다.

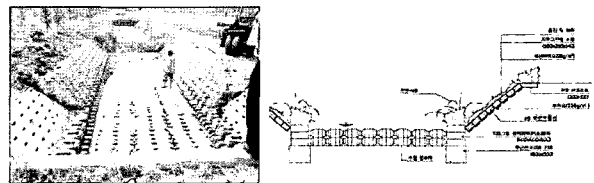


Fig. 8. 무기질 다공성 소재를 활용한 생태 하천.

4.2 기초 소재의 요구기능

이상에서 살펴본 바와 같이 무기 다공체는 토양 복원용 소재 뿐 아니라 예방용 소재로도 활용 가치가 높다. 그러나 용도에 따라 요구되는 소재 성질이 다르므로 적용하고자 하는 용도에 맞게 특성을 조절할 필요가 있다.

용도별 무기 다공체의 요구기능은 다음 Table 2와 같으며, 요구기능 중 가장 핵심이 되는 기능 중 공통적으로 적용 가능한 부분에 대하여 다공성 소재의 Spec.을 Table 3과 같이 선정하였다.

4.3 기초 소재 합성 기술

토양오염원의 처리 및 오염토양의 복원에 필요한 소재

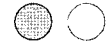


Table 2. 소재의 요구기능

적용부문	물리적 특성				화학적 특성			기능		
	다공성	압축강도	흡수율	비중	CEC(AEC)	pH	화학성분	투수성 통기성	미생물 담체	서방형
친환경 농업용	◎	△	◎	△	◎	◎	◎	△	△	◎
고농도 유기질 처리용	◎	○	◎	○	△	△	○	◎	○	△
오염토양 복원용	◎	○	○	△	◎	◎	○	◎	◎	○
수질오염 예방용	○	◎	○	△	◎	△	○	△	◎	△

(◎ : 중요, ○ : 필요, △ : 제한적 필요)

Table 3. 소재의 목표 Spec.

기공률 (%)	압축강도 (kg/cm ²)	pH	기능성	화학성분
40~80	20~80	7~9	흡수율, 통기성, 토양몰리·화학적, CEC, AEC	환경 규제치 이하 (중금속, 유해 화학물질)

의 요구기능은 4.2장에서 검토한 바와 같으며, 전술한 기능성 소재의 활용을 위해서는 소재자체의 성능은 물론 경제성이 뒷받침되어야 실용적으로 사용가능할 것이다.

또한 다양한 부문에 필요한 소재를 한가지 기능을 갖는 소재를 이용하여 범용적으로 활용할 수는 없으며 그러한 배경으로 수열합성과 소결방법에 의한 기초소재 합성기술을 동시에 개발코자 하였다.

4.3.1 수열합성에 의한 다공체 제조

석회와 실리카 또는 포틀랜드 시멘트를 주원료로 오토클레이브를 사용하여 170~250°C 포화수증기압으로 처리하여 얻은 재료를 오토클레이브 처리 규산칼슘제품 (Autoclaved Calcium Silicate Products)라고 한다. 수열 화학반응으로 생성하는 규산칼슘수화물은 주로 tobermorite의 결정으로 구성되며 결정이 성장시 세공경이 생기며 임의로 다공체를 제조할 목적으로 예비양생시 (오토클레이브 전 단계) 발포를 시켜 다공체를 제조할 수 있다.

소재개발에 있어 제조 경제성을 제고하기 위하여 규산칼슘계 산업부산자원의 활용을 시도하여 두가지 원료를 확보하였으며, 이들 원료를 활용한 기초소재로서의 다공체 제조기술을 확보코자 하였다.

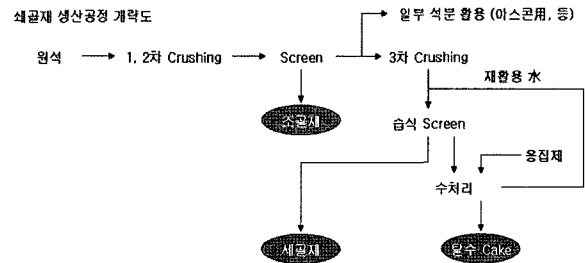


Fig. 9. 석산 골재의 생산과정.

1) 주·부원료 Sourcing

① 석분

석분은 천연골재의 구독난이 심화됨에 따라 산림의 암석을 파쇄하여 골재를 생산하는 과정에서 부산되는 미분으로 산립골재(석산골재)의 채취량이 증가함에 따라 그 부산되는 양이 기하급수적으로 증가하고 있는 반면에 부산 미분은 블록제조나 아스콘의 제조시 극히 일부만이 활용되고 있다.

Fig. 9은 석산골재 생산공정을 보여주고 있으며, 특히 세골재 생산시 수세에 의해서 미분을 제거하고 수처리 및 고품 미분분리 공정에서 부산되는 탈수 케익은 재활용되지 못하고 있는 실정이다.

조골재는 이미 거의 전량을 석산골재로 충당하고 있으며 세골재도 석산골재의 점유율이 급격히 증가하는 추세로, 현재 발생되어 대부분 재활용되지 못하고 있는 미분의 양은 약 250만m³/년(350만톤/년)수준으로 추정되며 향후 그 발생량은 석산골재 공급량의 증가에 따라 급격한 증가가 예상된다.

이와 같이 대량 부산, 미활용 되고 있는 석분의 화학조

성은 암석의 종류에 따라 차이가 있으나 국내에서 생산되는 석산골재는 화강암 25%, 편마암 20%, 사암과 안산암이 각각 10%의 분포를 보이고 있으며 SiO₂ 성분이 58~67% 함유하고 있어 규산질 원료로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 특히 Al₂O₃ 성분이 풍부하여 수열합성에 의한 Tobermorite 광물 생성시 부가적인 효과가 기대된다.

또한 석분의 입도는 평균입경 40 μm 내외로 별도의 분쇄가 불필요하여 원료 분쇄비용의 대폭적인 절감으로 기초소재의 제조원가 절감을 기할 수 있을 것이다.

② 폐 콘크리트 미분

최근 노후 콘크리트구조물의 해체 등으로 폐콘크리트의 발생량은 급격한 증가 추세를 보이고 있다.

폐콘크리트 발생량 기준으로 1996년도 15,000톤/일 수준에서 2003년 93,000톤/일 수준으로 7년간 무려 600% 이상 증가하고 있고 향후 그 발생량은 더욱 증가할 추세이다.

폐콘크리트는 조골재, 세골재 및 시멘트로 구성되어있어 폐콘크리트 중 시멘트 페이스트를 잘 분리해낼 수만 있다면 최근의 골재 수급난의 해소는 물론 산림골재의 채취량감소로 천연자원보호 및 토양환경보존에도 기여할 수 있을 것이다.

폐콘크리트로부터 재생골재를 회수, 활용하는데 필요한 기술은 일부 개발되어 Fig. 10와 같은 공정구성으로 재생골재가 생산되고 있다.

그림에서 보는 바와 같이 복잡한 공정구성이나 실제로 구조용으로 활용키 위한 재생골재의 품질수준에는 부족한 것이 현실이며, 부산되는 슬러지 케익도 재활용 대책

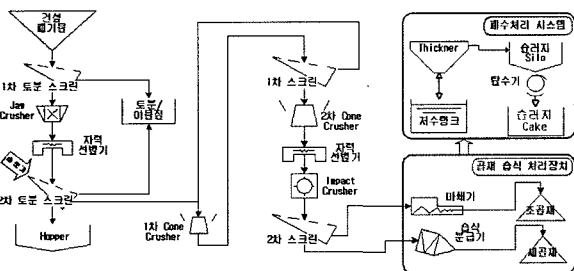


Fig. 10. 폐콘크리트로부터 재생골재 회수 기술

없이 대부분 방치, 매립되고 있는 실정이다.

폐콘크리트로부터 재생골재를 회수하는 과정에서 조골재 및 세골재 회수 과정에서 미분 발생량을 추정하면, 개략적으로 폐콘크리트 3,400만톤/년(2003년 기준) 처리의 경우 조, 세골재 회수시 부산되는 미분의 양은 약 350만톤/년 수준이 예상되며 폐콘크리트로부터 재생골재 생산시 발생하는 폐콘크리트 미분은 CaO(시멘트 페이스트) 성분이 12~20% 및 SiO₂(골재) 성분이 50~60% 정도를 함유하고 있어 칼슘-실리카원료로의 활용을 기대할 수 있어 수열합성에 의한 다공체 제조시 규석, 시멘트의 원료비절감 및 부산미분의 활용으로 분쇄에 따른 에너지 비용도 대폭 절감할 수 있을 것으로 기대된다.

4.3.2 소결방법에 의한 다공체 제조

광무기물이고 결정질의 속성을 가진 광물은 현재 3,500 종 이상 존재하는 것으로 알려져 있으며 이러한 광물은 산출상태, 결정화학적 차이 등에 의해서 수많은 변종이 존재한다. 다양한 광물이 다양한 분야에 활용되는데 광물의 광물학적 제반성질이나 물성이 관련 산업에 응용되고 있다. 그러나 산업적으로 활용될 수 있는 광물 소재는 개발 소재의 생산에 있어 목적에 부합하는 고기능성을 지니고 있어야 하며 제조 시 원·부재료의 비용 및 제조비용 절감이 필수적으로 달성되어야만 실제 상용화 소재로 활용될 수 있다.

따라서 본 연구는 상기와 같은 소재 광물을 활용하여 소결법에 의한 에너지 절감형 다공체 소재를 개발하고자 하는 것이다.

1) 주·부원료 Sourcing

선정한 소재광물은 기존의 자료와 문헌 등을 통하여 흡착능, 산화환원능, 물질 보유 기능을 비교 검토하여 선정 후 각각의 선정된 광물의 pH, EC, CEC 그리고 수분함유량을 조사하였다.

Table 4는 대상 광물의 이화학적 특성 및 수분 보유력을 나타낸 것이다.

일반적으로 오염된 토양의 pH는 중성이하의 범위로 조사되고 있으며 농경지 토양의 pH는 중성보다 낮은



Table 4. Chemical Properties and Water Holding Capacity of various Minerals

Sample	pH (1:5)	EC (ds/m)	CEC (cmol/kg)	Water-holding capacity(% w/w)				
				1/3bar	1bar	3bar	5bar	10bar
Bentonite	9.20	1.78	53.2	422.9	316.1	272.9	256.8	243.2
Perlite	7.65	0.38	1.60	-	-	-	-	-
Vermiculite	7.51	0.21	37.2	-	-	-	-	-
Zeolite	6.52	0.59	85.1	38.20	24.84	22.93	20.73	19.49
Talc	9.14	0.39	0.45	57.86	45.69	45.46	43.67	39.94
Kaolinite	4.76	0.16	15.8	54.06	47.72	43.77	42.26	38.90
Clay loam	4.76	0.16	10.4	54.06	47.42	43.77	42.26	38.90
Stone Powder	9.10	0.75	5.50	26.02	6.02	4.443	2.123	1.626

약산성 범위인 5.5-6.2 정도로 조사되고 있다. 그러나 원료광물의 경우 벤토나이트나 Talc의 경우 pH가 9 이상인 것으로 조사되었으며 이외의 대상 광물의 pH는 중성 범위인 것으로 조사되었다. 그리고 본 연구에서 중요 고려 요인인 양이온 치환능력을 조사한 결과 지오라이트 및 벤토나이트가 각각 85 및 53cmol/kg 이상으로 가장 높은 양이온 치환용량을 가지고 있는 것으로 조사되었다.

그리고 수분보유력은 Matric potential을 기준할 때 10 bar에서 벤토나이트가 243%로 가장 높았으며, 지오라이트는 상대적으로 매우 낮은 19 % 정도로 조사되었다.

따라서 이와 같은 조사 결과를 기준하여 불 때 토양환경 보전 및 복원용 소재를 제조하기 위한 소재는 CEC와 수분보유력을 기준으로 선정하였다.

2) 기능성 원료를 활용한 다공성 소재 제조

상기에서 조사된 소재 광물의 특성과 처리에 따른 변화를 기준하여 오염토양복원과 보존제 제형설계와 제조 방법은 다음과 같은 기준에서 설정하였다.

CEC와 내재공극을 기준하여 벤토나이트와 지오라이트를 사용하였으며 질석과 퍼라이트는 증량제, 그리고 CaO와 Al powder는 발포제, 그리고 silica는 용융연결제 로 사용하였다.

각각의 선정된 소재를 혼합 후 양생한 소재를 전기로에서 저온 소성하여 소결된 소재를 냉각 후 분쇄기로 분쇄한 다음 소결 다공체의 특성치 변화를 확인하여 원료의 배합비율, 양생방법, 소결조건에 따라 다공체 소재의 기능적 특성 조절 기초 기술을 확보하였다.

5. 향후 연구방향

전술한 바와 같이 다공성 기초소재의 용도별 요구기능을 설계하기 위한 오염원 종류별 무기 다공체의 적용모델을 설계하여, 요구 목표 spec.을 도출하였다.

또한 수열합성 및 소결방법에 의한 다공성 소재를 개발하기 위한 주·부원료를 확보하였으며, 이를 이용한 다공체의 기초 소재 합성 및 제반 물리·화학적, 기능적 특성을 검토함으로써 다공체의 물성에 미치는 여러 인자들에 대한 요소기술들을 확보할 수 있었다.

이후 지속적인 연구를 통하여 획득된 기초소재 합성기술을 기반으로 기능성 다공체 제조기술을 확립하고, 기 설정된 적용 Model에 따라 적절한 활용기술을 개발, 보완하고, 동시에 소재의 경제성 있는 생산기술 개발을 추진하여 실용적 토양환경 보전 및 복원기술을 완성코자 한다.

감사의 글

본 개발과제는 산업자원부 에너지·자원 기술개발의 일환으로 지원, 수행되고 있습니다.

한 기 석



- 1981. 인하대학교 무기재료공학과 공학석사
- 1981-2001. 쌍용기술연구소 수석연구원
- 2001-2004. 한국지질자원연구원 위촉연구원
- 2005-현재. (주)하이셀텍 기술이사