

사업장폐기물의 종류에 따른 중금속의 용출 및 함량 특성

폐기물공학팀

정숙녀 · 배일상 · 최금숙 · 김진아 · 이승주 · 윤종섭

Heavy Metal Contents of Several Industrial Wastes

Waste Engineering Team

**Sook-nye Chung, Il-sang Bae, Gum-sook Choi, Jin-a Kim,
Sung-joo Lee and Joong-seop Yun**

Abstract

This study investigated the emission characteristics of heavy metals from numerous industrial wastes. Leaching tests, using the Korea standard leaching procedure(KSLP) method, were carried out for wasted adsorbents, waste soils, ashes and sewage sludges to estimate the leaching properties of heavy metals. The heavy metal concentrations in 28 wasted adsorbent samples ranged from 0 to 0.23 mg/L for Pb, 0 to 0.199 mg/L for Cu, and 0 to 0.021 mg/L for both As and Hg; Cd and Cr⁶⁺ were not detected. The heavy metal concentrations(mg/L) in 65 wasted soil samples ranged from 0 to 0.47 mg/L for Pb, 0 to 0.156 mg/L for Cu, and 0 to 0.098 mg/L for both As and Hg ; Cd and Cr⁶⁺ were not detected. The heavy metal concentrations for both bottom ash and fly ash generated from a sewage sludge incinerator were very low, those from municipal solid waste incinerators were also low, but the Pb or Cd levels in fly ash generated from municipal solid exceeded the regulatory limits. The concentrations of Pb in fly ash generated from municipal solid waste incinerators B, C and D were 91.94 mg/L, 44.94 mg/L, 3.97 mg/L, respectively. The concentration of Cd in the fly ash of the D incinerator was 19.043 mg/L. Municipal sewage sludge was examined with respect to the heavy metal contents to determine its suitability for ocean dumping. The heavy metal contents were 95.7 mg/kg · dry weight for Pb, 483.3 mg/kg · dry weight for Cu, 3.6 mg/kg · dry weight for As, 3.3 mg/kg · dry weight for Hg, 3.3 mg/kg · dry weight for Cd, 91.8 mg/kg · dry weight for Cr and 1,209.3 mg/kg · dry weight for Zn, Cu and Hg were detected above the level allowable for ocean dumping.

Key words : industrial waste, heavy metal content, leaching test, sewage sludge, ash

서 론

「대기환경보전법」, 「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」 또는 「소음·진동규제법」에 따라 배출 시설을 설치·운영하는 사업장에서 배출된 폐기물이나 그 밖의 대통령령으로 정한 사업장에서 배출된 폐기물을 사업장 폐기물이라고 한다(1). 사업장폐기물의 종류에는 폐흡착제, 폐토사, 소각재, 슬러지 등이 있으며 그 특징은 다음과 같다.

공기나 물 속 오염물질을 흡착시켜 정화시키는 고체를 흡착제라고 하고 사용 후 버려질 때 폐흡착제라고 한다. 환경산업에서 주된 발생 폐흡착제는 맛과 냄새 유발물질 및 미량 유기오염물질의 제거 그리고 산업폐수 및 유해물질 등의 처리 후에 버려지는 폐활성탄이다(2). 폐토사는 건설현장에서 배출되는 건설폐토사와 하천준설토로 분류되고, 도시의 팽창으로 아파트의 신축, 지하철 및 도로 건설 등의 건설 활동이 가속화됨에 따라 발생량은 증가하는 추세이다.

소각재는 소각시설의 연소과정에서 타고 남은 바닥재(bottom ash)와 배기가스와 함께 배출되어 집진시설에서 포집되는 비산재(fly ash)로 구분된다. 소각은 폐기물의 부피를 감소시켜 매립지 사용기한을 연장할 수 있고, 처리 중 발생하는 폐열을 재이용할 있다는 장점이 있어 처리비중이 높아짐에 따라 소각재의 발생량은 증가하고 있다.

2006년 3월 유기성오니의 해양배출을 규제하는 '96 의정서가 국제적으로 발효되어 하수슬러지 처리에 대한 관심이 높아지고 있다. 전국 268개 물재생센터에서 발생된 하수처리슬러지의 양은 2004년 기준 연간 2,426톤이고, 서울시의 4군데 물재생센터에서 발생되는 하수슬러지 발생량은 연간 669천 톤으로 전국 하수슬러지 발생량의 약 28%에 달하고 이중 약 60% 정도를 해양투기로 처리하고 있다(3). 우리나라는 2012년 내에 하수슬러지의 해양배출을 전면 금지할 방침이고, 2008년 2월부터 해양배출처리 기준이 용출시험법에서 함량시험법으로 변경되어 규제가 강화된다. 따라서 슬러지의 해양배출 적정여부 판단 및 향후 처리방법 결정을 위해서 슬러지성분에 대한 정확한 정보가 필요하다.

인간의 활동 영역이 넓어지면서 폐기물의 종류도 증가하고 그 성상도 다양해지고 있다. 국내에서 발생하는 사업장폐기물의 양은 2002년 22만8천 톤/일, 2003년 25만2천 톤/일, 2004년 26만2천 톤/일, 2005년에는 25만1천 톤/일로 매년 증가하다가 2005년부터 감소하고 있다(4). 사업장폐기물은 유해중금속을 비롯한 오염물질을 함유하고 있어 환경오염의 우려가 있으므로 이에 대한 적정 관리가 요구된다.

본 연구는 폐흡착제, 폐토사, 소각재, 슬러지 등 폐기물의 종류에 따른 중금속 분포 특성을 조사하여 폐기물 종류별 적정 처리 및 처분방법 결정에 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

사업장폐기물을 대상으로 폐흡착제, 폐토사, 소각재, 슬러지로 구분하였으며, 폐흡착제는 병원, 학교, 공단 등에서 배출된 것이고, 폐토사는 지하철 공사, 아파트건설 현장 등에서 발생된 것이다. 소각재는 강남, 노원, 서남 및 양천 소각시설에서 배출된 것이고 하수슬러지는 난지, 중랑, 서남 및 탄천 물재생센터에서 배출된 것이다.

본 연구에서 중금속의 용출시험은 우리나라 폐기물공정시험방법(KSLP) 제2장 제5항 용출시험 방법에 따라 전처리하고 용출용액을 검액으로 하였다. 용출시험은 폐기물 매립 처분시 유해물질이 강우나 지하수 등에 의하여 용출되어 외부로 유출될 수 있는 가능성을 짧은 시간 안에 시험하여 폐기물의 유해성 여부를 판정하기 위한 방법이다. 하수슬러지 중금속 함량분석은 건조시킨 시료를 EPA 3051A법에 따라 마이크로파로 분해한 후 그 여액을 검액으로 하였다. 용출시험의 경우 분석대상 항목은 현행 폐기물관리법의 중금속 규제항목인 Cu, Pb, Cd, As, Hg 및 Cr⁺⁶이고, 하수슬러지 함량시험의 경우 해양오염방지법 중금속 규제항목인 Cu, Pb, Cd, As, Hg, Cr 및 Zn이다.

Hg은 US EPA METHOD 7473(열분해아말감법)에 따라 수은분석기(NIC MA-2)로 분석하였다. Cr⁺⁶은 폐기물공정시험법 제4장 제7항 흡광광

도법(디페닐카르바지드법)에 따라 UV-Vis spectrometer(DU-800, Beckman)를 이용하여 분석하였다. 나머지 중금속의 경우 전처리 과정을 거쳐 ICP(ICP-OES, spectro cirus CCD)로 중금속 농도를 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 폐흡착제의 용출실험 결과

그림 1은 병원, 학교, 공단 등에서 배출된 폐흡착제 28건을 용출 실험한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 유해성이 높은 Hg, Cd 및 Cr⁶⁺의 경우 거의 불검출 되었고, 나머지 중금속은 Pb 불검출~0.23 mg/L, Cu 불검출~0.199 mg/L, As 불검출~0.021 mg/L의 범위로 미량 검출되었으므로 일반폐기물로의 처리가 가능할 것으로 판단된다.

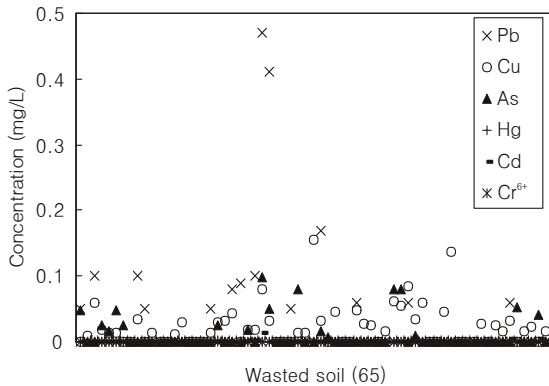


Fig. 1. Result of leaching test of wasted adsorbents.

2. 폐토사의 용출실험 결과

그림 2는 건설현장에서 배출되는 건설폐토사와 하천건설현장에서 배출된 준설토를 폐토사로 분류하여 65건을 용출 실험한 결과이다. 폐축매와 마찬가지로 유해성이 높은 Hg, Cd 및 Cr⁶⁺의 경우 거의 불검출 되었고, 나머지 중금속은 Pb 불검출~0.47 mg/L, Cu 불검출~0.156 mg/L, As 불검출~0.098 mg/L의 범위로 미량 검출되었다. 폐토사는 대부분 성토·매립용으로 재활용되고 있는데, 본 조사결과 중금속 오염물질의 함유량이 적은 것으로 나타났다. 하지만 건설수요의 증가와 더불어 발생량이 꾸준히 증가할 것으로 예상되므로 보다 적극적인 재활용 방안모색과 지속적인 조사연구를 추진해야할 것으로 판단된다.

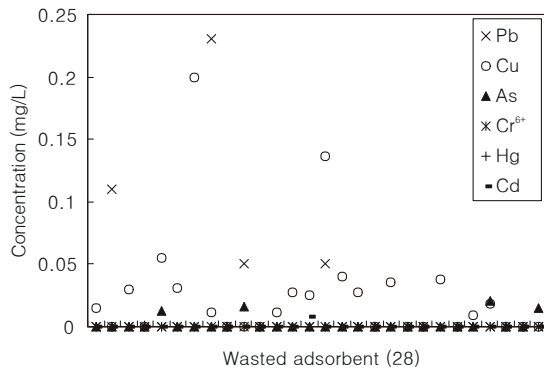


Fig. 2. Result of leaching test of wasted soils.

3. 소각재의 용출실험 결과

표 1은 2007년 한 해 동안 강남, 노원, 서남 및 양천 소각시설에서 발생된 소각재를 분기별로 분

Table 1. Result of Leaching test of ashes

Incinerator		Pb	Cu	As	Hg	Cd	Cr ⁶⁺
Bottom ash	A	0.00	0.023	0.000	0.0006	0.000	0.00
	B	0.04	0.008	0.000	0.0013	0.000	0.00
	C	0.11	0.000	0.000	0.0003	0.000	0.00
	D	0.38	0.152	0.005	0.0003	0.000	0.05
Fly ash	A	0.01	0.094	0.111	0.0007	0.000	0.00
	B	91.94	0.471	0.028	0.0013	0.001	0.02
	C	44.94	0.199	0.015	0.0012	0.000	0.02
	D	3.97	0.022	0.009	0.0021	19.043	1.36

석한 결과로 중금속 용출 평균 농도를 바닥재와 비산재로 나누어 나타낸 것이다. 바닥재의 경우 모든 항목이 현행폐기물관리법의 지정폐기물 규제 기준 이내로 검출되었고, 비산재의 경우 일부 소각시설에서 Pb 또는 Cd이 지정폐기물 기준을 초과했다.

A소각시설 소각재의 경우 물재생센터에서 발생된 하수슬러지를 소각한 것으로 생활폐기물을 소각한 다른 소각시설에서 발생한 소각재와 비교하여 유해성이 낮게 나타났고 월평균 390여 톤 발생되는 소각재는 바닥재와 비산재를 분리하지 않고 전량 시멘트의 원료로 재이용되고 있다. B, C 및 D소각시설의 경우 생활폐기물을 소각하는 곳으로 표 2에 이들 소각시설의 소각방식과 집진시설, 소각로내 평균 온도 및 투입쓰레기의 물리적 조성을 나타내었다.

A소각시설의 경우 바닥재에서 Cu와 Hg의 평균 농도가 각각 0.023 mg/L와 0.0006 mg/L로 미량 검출되고, 비산재에서 중금속의 평균농도는 Pb 0.01 mg/L, Cu 0.094 mg/L, As 0.111 mg/L, Hg 0.0007 mg/L로 검출되고 나머지 항목은 불검출 되었다.

B소각시설의 경우 바닥재에서 Pb, Cu 및 Hg등이 미량 검출되는데 비해, 비산재중 Pb의 평균농도가 91.94 mg/L로 검출되었다. 다른 소각시설과 비교해서도 높은 값을 보였다. C소각시설의 경우도 바닥재에서 Pb와 Hg이 미량 검출되고 비산재에서 Pb의 평균농도가 44.94 mg/L로 검출되었다. D소각시설의 경우, 비산재에서 Pb보다 Cd이 높게 검출되었는데 평균농도가 각각 Pb 3.97 mg/L, Cd 19.043 mg/L로 나타났다.

실험결과 바닥재의 경우 Pb, Cu 및 Hg이 미량

검출되고 나머지 중금속은 불검출된 반면 생활폐기물 소각시설에서 발생한 비산재의 경우는 세 곳 모두 Pb이 지정폐기물기준을 초과하여 검출되었고 D소각시설에서 Cd이 지정폐기물 기준을 초과하였다. 바닥재보다 비산재에서 용출되는 중금속 농도가 높은 것은 바닥재의 경우 소각로 내에서 휘발되고 남은 중금속이 매우 안정한 상태로 존재하기 때문에 용출되기 어렵고, 비산재의 경우 고온에서 휘발되어 다시 냉각되는 과정에서 미연탄소분의 표면 등에 비교적 약하게 결합되어 있어 쉽게 용출되기 때문이다(5).

도시폐기물 소각시설에서 배출되는 비산재를 대상으로 용출조건에 따른 중금속의 용출특성에 관한 이(6)의 연구에 따르면 pH가 중금속 용출량에 가장 큰 영향인자로 작용하는 것으로 나타났다. 소각재중 비산재의 pH는 배출가스 처리시설 중 소석회의 주입유무에 따라 영향을 받는다. B와 C 시설의 비산재는 슬러리 상태의 소석회를 분사하여 산성가스를 제거하는 반건식 세정탑을 거쳐 백필터에서 포집된 것으로 비산재 용출액의 pH가 12이상의 강알칼리였고 전기집진기를 사용하는 D 시설의 비산재는 용출액의 pH가 9정도의 약알칼리성이었다. B와 C시설의 비산재에서 높게 배출된 Pb은 양쪽성 물질로 강산성과 강알칼리성에서 모두 높은 용해도를 보이고 중성에서 용출율이 낮은 반면, D시설에서 배출된 비산재에서 다량 용출된 Cd은 pH가 증가함에 따라 용출율이 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다(6, 7). B, C 및 D시설로 투입되는 폐기물의 성상에 큰 차이가 없는 점을 감안하면 B와 C시설에서 Pb이 많이 검출된 반면 D시설에서 Cd이 많이 검출된 것은 비산재의 pH 차이가 용출율에 영향을 미친 것으로 판단된다.

Table 2. Characteristics of municipal solid waste incinerators

Incinerator	Type	Dust collector	Combustion temperature (°C)	Physical composition (%)					
				Food	Paper	Plastic, Vinyl	Textile	Wood	Others
B	Stocker	Bag filter	910	11.89	43.85	20.92	6.67	8.49	8.18
C	Stocker	Bag filter	1,030	6.48	48.62	27.55	5.74	5.57	6.07
D	Stocker	Electrostatic precipitator	955	17.05	40.46	23.87	8.86	2.70	7.06

4. 하수슬러지 중 중금속 함량 및 용출시험 결과

개정 해양오염방지법에 의하면 폐기물의 해양투기 기준이 용출시험에서 함유량시험으로 바뀌었다. 하수슬러지의 경우 폐기물의 해양배출처리기준(2008.2)에 따라 제1기준을 초과하면 해양에 배

출할 수 없고, 제1기준 이하 제2기준 이상이면 생물독성시험을 거쳐 해양투기 허가여부를 판정하도록 규정하고 있다(8). 서울시의 4군데 물재생센터의 하수슬러지 중금속 함량 조사결과는 그림 3과 같다.

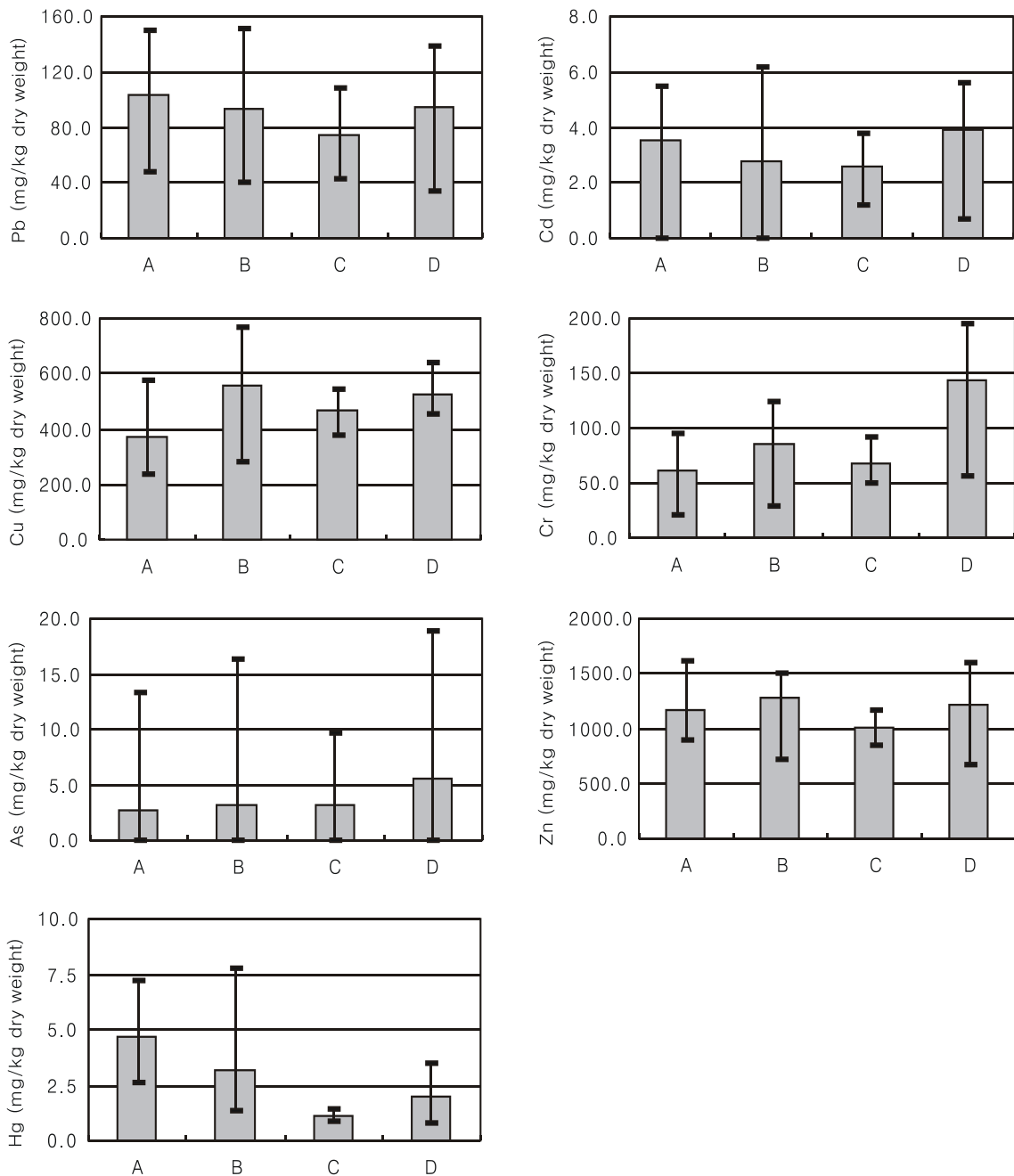


Fig. 3. Result of content test of sewage sludges.

A, B재생센터는 33건, C재생센터는 6건, D재생센터는 26건의 시료를 분석한 결과로 분석평균값, 최대값과 최소값을 표시하였다. Pb의 해양배출처리기준은 220 mg/kg 이하로 해양배출 적정성 여부를 판단하기 위해 조사한 하수오니에 포함된 Pb의 전체평균함량은 95.7 mg/kg이고, 함량범위는 34.5~150.6 mg/kg으로 기준보다 낮게 나타났다. 재생센터별로 비교해보며 A재생센터의 Pb함량이 평균 103.4 mg/kg으로 가장 높고, C재생센터의 Pb함량이 평균 74.4 mg/kg으로 가장 낮았다.

Cu의 평균함량은 483.3 mg/kg으로 폐기물 해양배출처리 제2기준인 400 mg/kg을 초과하였다. 물재생센터별로 비교하면 A재생센터에서 372.6 mg/kg로 가장 낮은 값을 보였고, B재생센터에서 557.0 mg/kg로 가장 높은 값을 보였다. Cu의 평균함량이 4군데 재생센터 모두 기준보다 조금 낮거나 초과하는 것으로 나타나 해양배출시 제한인자로 작용할 것으로 판단된다.

As의 평균함량은 3.6 mg/kg으로 폐기물 해양배출처리 제2기준인 29 mg/kg보다 훨씬 낮은 값이다. 함량범위도 검출한계 이하에서 최고값이 19.0 mg/kg으로 해양배출시 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.

Hg의 경우 폐기물 해양배출처리 제1기준이 5 mg/kg 이하, 제2기준이 1 mg/kg 이하로 설정되어 있다. 조사된 하수슬러지의 Hg의 평균함량은 3.3 mg/kg이고, 4군데 물재생센터 가운데 평균함량이 제일 낮은 C재생센터에서 발생된 슬러지의 경우도 평균함량이 1.1 mg/kg으로 제2기준을 초과하는 것으로 나타났다. A, B재생센터의 경우 최고치가 각각 7.2 mg/kg 과 7.8 mg/kg으로 제1기준을 초과하기도 하는 것으로 나타나 해양배출시 Hg가 가장 큰 제한인자로 작용할 것으로 판단되므로 발생원을 파악하고 줄이기 위한 대한 대책이 필요할 것으로 생각된다.

Cd의 평균함량은 3.3 mg/kg으로 해양배출처리 제2기준인 4 mg/kg보다 낮으나 분포범위가 검출한계이하에서부터 6.2 mg/kg로 시료간의 편차가 크고 A, D처리장의 경우 평균함량이 각각 3.5 mg/kg과 3.9 mg/kg으로 기준에 근접하므로 주의할 필요가 있다.

하수오니에 함유된 Cr의 평균함량은 91.8 mg/kg으로 해양배출처리 제2기준인 370 mg/kg보다 훨씬 낮게 나타나 해양배출시 Cr함량은 제한인자로 작용하지 않을 것으로 생각된다. A, B와 C재생센터의 Cr 평균함량이 61.0~85.5 mg/kg의 범위로 나타난 반면, D재생센터 경우 Cr 평균함량이 144.1 mg/kg로 유난히 높게 나타났다. 비록 기준을 초과하는 값은 아니지만 D재생센터의 Cr 발생원에 대한 조사가 필요할 것으로 생각된다.

Zn의 경우 폐기물 해양배출처리 제2기준이 1,800 mg/kg 이하로 설정되어 있으며 조사된 하수슬러지의 평균함량은 1,209.3 mg/kg으로 기준보다 낮다. 함량범위는 889.5~1,622.1 mg/kg으로 기준치를 초과하는 시료가 없었고, 재생센터별 평균값도 1,173.9~1,273.6 mg/kg으로 비슷한 범위로 나타났다.

하수슬러지 함량 실험결과 대부분 해양배출처리 1기준을 만족시켜 해양배출이 가능하기는 하나 Cu와 Hg의 평균함량은 해양배출처리 2기준을 초과하고 Cd의 경우 기준에 근접하므로 이에 대한 대책이 필요하다.

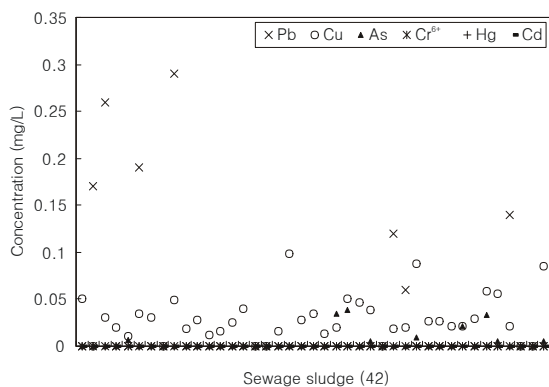


Fig. 4. Result of leaching test of sewage sludge.

그림 4은 하수슬러지 42건의 용출시험결과로서 Pb는 불검출~0.29 mg/L, Cu는 불검출~0.098 mg/L 그리고 As는 불검출~0.039 mg/L의 범위로 나타났고 기타 중금속은 불검출되었다. 용출시험결과는 함유량시험의 결과와는 달리 미량 검출되었다. 중금속 함유량이 높음에도 불구하고 용출시험 결과가 낮은 원인은 용출용매의 pH, 용출용

매의 비, 고액분리 방법 및 정치시간 등이 중금속의 용출율에 영향을 미치기 때문이라고 보고되고 있다(9, 10).

결 론

서울시내 하수슬러지와 소각장 대상으로 사업장 폐기물을 조사한 결과 폐흡착제, 폐토사, 소각재, 슬러지 종류별 중금속 배출 특성은 다음과 같다.

- 1) 폐흡착제 조사결과에서 Pb, Cu 및 As가 각각 불검출~0.23 mg/L, 불검출~0.199 mg/L, 불검출~0.021 mg/L의 범위로 미량 검출되고 나머지 항목은 거의 불검출 되었다.
- 2) 폐토사의 Pb, Cu 및 As가 각각 불검출~0.47 mg/L, 불검출~0.156 mg/L, 불검출~0.098 mg/L의 범위로 미량 검출되고 나머지 항목은 거의 불검출 되었다.
- 3) 하수슬러지 소각시설에서 발생된 바닥재와 비산재의 중금속 함량은 현행폐기물 관리법의 지정폐기물 기준 이내로 낮은 농도로 검출되었다. 생활폐기물 소각시설에서 발생된 소각재 중 바닥재의 경우 중금속이 낮은 농도로 검출된 반면 비산재는 B와 C소각시설에서 Pb의 평균용출농도가 각각 91.94 mg/L, 44.94 mg/L으로 높게 검출되었고 D 소각시설의 Pb과 Cd의 평균농도가 각각 3.97 mg/L와 19.043 mg/L로 높게 검출되었다. B와 C시설에서 Pb과 D시설에서 Cd 이 많이 검출된 것은 비산재의 pH 차이가 용출율에 영향을 미친 것으로 판단된다.
- 4) 하수슬러지 함량 실험결과 전체 분석시료의 각 중금속별 평균함량은 Pb 95.7 mg/kg, Cu 483.3 mg/kg, As 3.6 mg/kg, Hg 3.3

mg/kg, Cd 3.3 mg/kg, Cr 91.8 mg/kg, Zn 1209.3 mg/kg이었다. Cu와 Hg의 경우 해양배출처리 2기준을 초과하여 해양배출 규제 강화에 대비하여 이에 대한 대책이 필요하다.

참고문헌

1. 폐기물관리법, 환경부, 2007.
2. Clair NS, Perry LM and Gene FP : Chemistry for environmental engineering. McGraw-Hill, New York, p92~98, 1994
3. 하수도통계, 환경부, 2005.
4. 환경백서, 환경부, 2007.
5. 정현태, 김기현, 유종익, 최용철, 윤기섭, 서용철 : 도시폐기물 소각재의 물리·화학적 특성 및 용출 방법에 따른 중금속 용출 특성 평가 연구. 한국폐기물공학회지, 4:407~417, 2002.
6. 이우근, 김진범, 김은미 : 비산재 중에 함유된 중금속의 용출 특성에 관한 연구 (1). 한국폐기물공학회지, 3:257~260, 1997.
7. 허해준, 서정인, 김영재, 박노삼 : 매립처분장에서 소각잔사로부터 유래된 납의 용출특성과 납의 흡착제로서 복토층의 역할. 대한환경공학회지, 2:225~233, 1999.
8. 해양수산부, 해양오염방지법 시행규칙, 2006
9. 김정권, 성낙창 : 산업폐기물 용출시험의 문제점 및 개선방안에 관한 연구. 한국폐기물학회지, 6:775~782, 1996.
10. 최영수, 조순행, 김요용 : 폐기물 용출시험 방법의 개선 방안. 대한환경공학회지, 2:211~221, 1996.