

폐기물 용출시험의 고액분리방법에 따른 중금속 특성 연구

김정운 · 이해근 · 장태권 · 김신희 · 나채근

폐기물분석과

A Study on the Characteristics of Heavy Metals by Solid-liquid Separation Method in Waste Leaching Test

J. U. Kim, H. G. Lee, T. K. Jang, S. H. Kim, C. G. Na

Waste Analysis Division

Abstract

This study was conducted to evaluate the Leaching characteristics of heavy metals according to the solid-liquid separation method in the waste Leaching test. Samples diluted with standard solution and samples leached with waste were tested. The pH and heavy metals concentration were analyzed by Centrifugal separation and glass fiber filtration. In the case of solid-liquid separation by filtration, the concentration of heavy metals decreased, the pH increased, and the concentration of lead among heavy metals showed the largest loss amount. The concentration of heavy metals was lowered without any difference between manufacturers. In addition, the higher the concentration of heavy metals, the higher the recovery rate of heavy metals. In most samples, the centrifugation method showed higher measurements than the filtration method. In the case of samples that are difficult to centrifuge, the opposite results were also found.

It is advantageous to use the centrifugation method to analyze the exact concentration of heavy metals, and if centrifugation is difficult, it is considered desirable to filter and discard 300 mL of the initial filtrate and filter the entire amount.

Key Words : Waste Leaching test, Solid-liquid separation method, Glass Fiber Filter, pH, Lead

1. 서 론

최근 산업과 기술이 급속도로 발달함에 따라 폐기물의 종류와 양은 꾸준히 증가하고 있으며, 이로 인하여 폐기물의 발생억제와 안전한 처리 및 자원의 효율적 이용과 재활용 등 자원순환사회로의 전환에 관심이 커지고 있다. 폐기물관리법에 따르면, 폐기물이란 쓰레기, 연소재, 오니, 폐유, 폐산, 폐알칼리 및 동물의 사체 등으로서 사람의 생활이나 사업활동에 필요하지 아니하게 된 물질을 말하며, 폐기물의 발생을 최대한 억제하고 발생한 폐기물을 친환경적으로 처리함으로써 환경보전과 국민생활의 질적 향상에 이바지하는 것을 목적으로 제정되었다.¹⁾ 폐기물은 발생원에 따라 크게 생활폐기물과 사업장폐기물로 구분되며, 사업장폐기물 중 폐유·폐산 등 주변 환경을 오염시킬 수 있거나 의료폐기물 등 인체에 위해를 줄 수 있는 해로운 물질을 지정폐기물로 정하고 있다.¹⁾ 폐기물공정시험기준에 따라 용출시험을 하여, 사업장폐기물에 포함된 납, 구리, 카드뮴 등 중금속과 유해물질이 용출액에 일정한 기준 이상으로 함유된 폐기물은 지정폐기물로 분류된다. 따라서 용출시험의 목적은 지정폐기물 여부를 판정하여 지정폐기물의 중간 처리방법 및 매립 방법을 결정하거나 폐기물이 매립되었을 경우 침출수에 포함되어 있는 배출될 수 있는 오염물질의 양을 예측하는 것이라 할 수 있다.²⁾ 또한 재활용의 유형 및 방법 등의 판단기준으로 사용된다. 기존의 문헌 등을 조사해보면 용출시험 시료 : 용매의 비율, 용출액의 pH, 용출시간, 미국의 TCLP(Toxicity Characteristics Leaching

Procedure) 법과의 비교 등 용출시험 조건변화에 관한 연구는 많이 진행되어 있으나 원심분리 및 유리섬유여지의 사용 유무 등 고액분리방법에 대한 연구는 거의 다루어지지 않았다. 선행연구를 살펴보면, 원심 분리하는 경우는 납의 용출량이 더 높은 것으로 나타나 이는 원심분리의 경우 완전한 입자제거가 어렵기 때문인 것으로 사료된다.⁴⁾ 고 하였으나 원심분리인 경우 고액분리가 더 잘 이루어지는 경우도 있으며, 특히 pH가 큰 인자로 고려되어진다.

본 연구에서는 중금속 표준용액으로 조제한 용출액 및 경북도에서 배출되는 사업장폐기물 중 중금속함유량이 높은 폐기물을 대상으로 하여, 폐기물공정시험기준 ES 06150.e의 용출시험방법 중 용출액의 고액분리 방법에 따른 중금속의 농도변화를 비교 분석하고 이를 토대로 용출시험방법의 신뢰성 있는 데이터 확보를 통한 폐기물 재활용 및 자원화와 유해 폐기물 관리의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 시험방법

2.1.2. 시험대상시료

용출시험에서 용출액의 고액분리방법에 따른 중금속의 농도변화를 알아보기 위해 시험대상시료를 여과 및 원심분리를 하여 비교하였다. 표준액(Instrument Calibration Standard 100 ug/mL, Accustandard)으로 용출액을 조제하여 시험대상시료로 사용하였으며, 폐기물 처분을 위한 검

사를 위해 우리 원에 의뢰되는 경북 도내 사업장 폐기물 중에 예비실험을 통하여 납, 구리, 카드뮴 등의 함유량이 높은 분진, 비산재, 소각재, 무기성오니를 선별하였다. 선별된 시료는 폐기물공정시험기준 ES 06150.e의 용출시험방법에 따라 용출 후 용출액을 시험대상시료로 하여 조제한 용출액과 실제 폐기물에서 용출한 용출액의 중금속 농도 특성을 비교하였다.

2.1.2. 유리섬유여지

폐기물과 용매를 혼합한 시료 혼합액은 6시간 동안 진탕한 다음 1.0 μm 의 유리섬유여과지로 여과하거나 여과가 어려운 경우 원심분리한 다음 상등액을 용출액으로 사용한다.³⁾ 유리섬유여지의 제조사별로 차이를 알아보기 위하여 Watman, ADVANTEC, HYUNDAI Micro 사의 GF/B 150 mm(1.0 μm)를 사용하여 여과한 후 중금속 농도를 분석하였다.

2.1.3. 용출시험방법

선별된 폐기물시료의 용출 시험은 시료 100g을 pH 5.8~6.3으로 조절한 증류수를 이용하여 시료 : 용매 = 1 : 10(W:V)의 비로 혼합하여 시료를 준비하였으며, 상온, 상압에서 진탕횟수 200회/분, 진폭 4~5cm인 진탕기(SK-71, Lab Companion)를 사용하여 6시간 동안 연속 진탕한 다음 일부는 원심분리기(UNION 32R, 한일과학)를 이용하여 원심분리 하였으며 나머지 시료는 3개사의 1.0 μm 의 유리 섬유 여과지로 여과하였다. 여과된 용출시료의 중금속 전처리 는 산 분해법, 회화법, 마이크로파 산 분해법 등 여러

가지가 있으나 고온 고압조건으로 짧은 시간에 효과적으로 유기물을 분해하며 재현성 있는 결과를 얻을 수 있는 Microwave oven(US/MARS 5, CEM)을 이용하여 전처리 하였다.

전처리 된 시험용액과 표준액을 이용하여 조제한 용출액은 유도결합플라즈마(ICP)분광계(Avio 500, Perkinelmer)를 이용하여 납, 구리, 크롬, 카드뮴 항목을 분석하였고 여과전후 및 원심 분리한 용출액의 pH를 pHmeter (Seven Compact S210, Mettler ToLEDO)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 여과에 따른 pH 변화

증류수와 표준용액(Instrument Calibration Standard 100 ug/ml, Accustandard)으로 제조한 용출액을 유리섬유여지 GF/B 150mm(1.0 μm)에 100 mL씩 1,000 mL를 여과하고 각각 pH를 측정하였다. 증류수의 여과 전 pH는 6.78에서 초기 100 mL를 여과하면 9.38까지 상승하였다가 7.82까지 하강하였다. 표준용액으로 조제한 용출액은 pH 2.78에서 2.91까지 상승하였다가 마지막은 2.75로 측정되었다. 두 시료 모두 여과 초기에 pH가 상승하다가 점차 내려가는 것을 알 수 있었다. 여과 시 pH 변화는 Fig. 1~2에 나타내었다. 용출시험은 폐기물에 포함된 유해물질이 용매로 용해되는 과정이다. 금속의 용해도는 pH의 저하에 따라 지수함수적인 증가를 보이며⁴⁾ 따라서 pH가 중금속 용출 특성의 중요한 인자인 것을 알 수 있다.

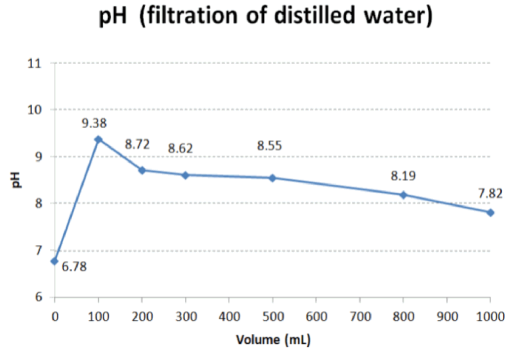


fig. 1. pH in the filtration of distilled water

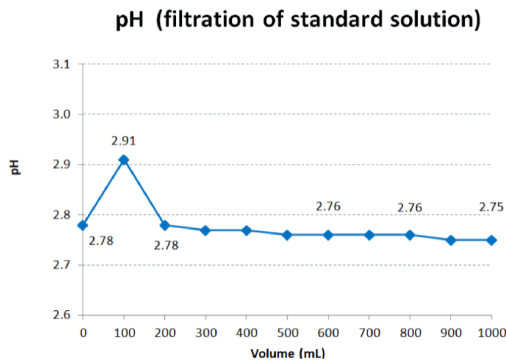


fig. 2. pH in the filtration of diluted with standard solution

3.2. 여과에 따른 중금속 농도변화

표준액을 이용하여 납, 구리, 카드뮴의 농도를 0.1, 1, 3 mg/L로 용출액을 각각 1,000 mL 조제한 후, 유리섬유여지에 100 mL 단위로 여과하면서 각각 pH와 중금속 농도를 분석하였다. 0.1 mg/L로 조제한 용출액은 초기 100 mL 여과에서 납의 농도가 0.102 mg/L에서 0.008 mg/L로 낮아졌으며 점차 상승하여 여과 마지막은 0.089 mg/L로 측정되었다. 구리의 농도도 0.107 mg/L에서 초기 100 mL 여과 시료에서는 0.08 mg/L로 낮아지다가 200 mL 여과 시료부터는 원래 농도인 0.1 mg/L로 분석되었다. 중금속의 농도는

초기 여과액 100 mL에서 소실되는 경향을 보였으며, 이 때 pH가 2.78에서 2.91로 상승하였다. 1 mg/L 농도로 조제한 용출액 실험에서는 납의 농도는 1.050 mg/L에서 0.439 mg/L로 낮아졌다가 400 mL 여과 후 0.904 mg/L까지 올라갔으며, 구리의 농도는 1.126 mg/L → 100 mL 여과 후 0.892 mg/L → 200 mL 여과 후 1.026 mg/L, 카드뮴의 농도도 1.101 mg/L → 100 mL 여과 후 0.891 mg/L → 300 mL 여과 후 1.002 mg/L로 분석되었다. pH는 3.09에서 초기 100 mL 여과 후 3.42로 상승하였다가 200 mL 여과 후는 3.19로 낮아지는 것을 알 수 있었다. 3 mg/L 농도로 조제한 용출액 실험에서도 납의 농도는 3.14 mg/L → 100 mL 여과 후 1.054 mg/L → 400 mL 여과 후 2.901 mg/L, 구리의 농도는 3.411 mg/L → 100 mL 여과 후 2.697 mg/L → 200 mL 여과 후 3.296 mg/L, 카드뮴의 농도는 3.389 mg/L → 100 mL 여과 후 2.785 mg/L → 200 mL 여과 후 3.196 mg/L로 분석되었다. pH 역시 3.09에서 초기 100 mL 여과 후 3.59로 상승하는 것을 알 수 있었다. 여지에 농도별 용출액을 여과 시에 pH와 중금속 농도의 변화는 Fig. 3~5에 나타내었다.

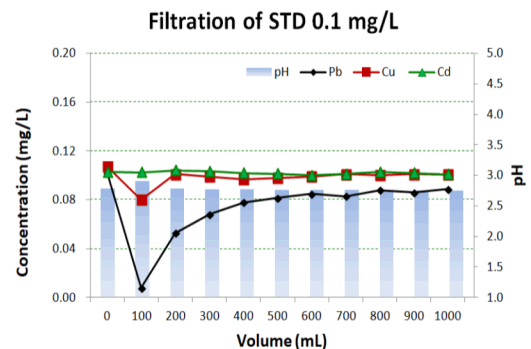


fig. 3. 0.1 mg/L leaching Concentration of filtration

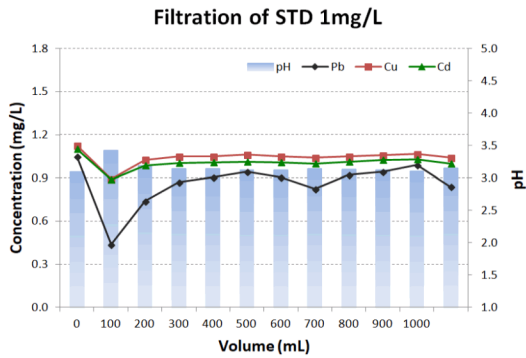


fig. 4. 1 mg/L leaching Concentration of filtration

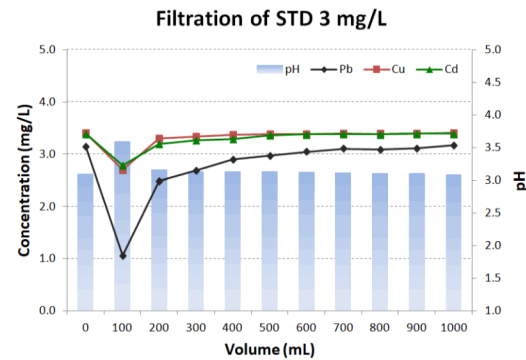


fig. 5. 3 mg/L leaching Concentration of filtration

1 mg/L와 3 mg/L로 조제한 용출액의 여과 전 후 중금속 농도에 대하여 회수율을 알아보았다. Fig. 6에 나타내었으며, 1 mg/L 용출액의 납, 구리, 카드뮴의 유리섬유여지 여과 후 회수율은 80.0%, 92.4%, 90.6%이며, 3 mg/L 용출액의 납, 구리, 카드뮴의 여과 전 후 회수율은 90.8%, 97.7%, 96.7% 이었다. 여과 전 보다 여과 후 중금속의 농도는 낮아지는 경향을 보였으며, 중금속 농도 회수율은 납 > 카드뮴 ≥ 구리 순으로 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. pH는 여과 전보다 여과 후 조금 증가하였다.

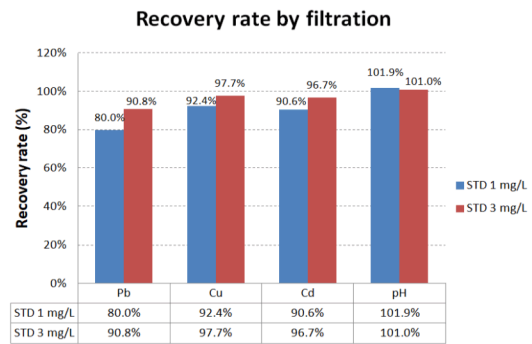


fig. 6. Recovery rate of heavy metals by filtration

3.3. 유리섬유여지 제조사 별 특성

앞에서 실험한 결과에 따르면, GF/B 유리섬유여지에 용출액을 여과할 경우 pH가 상승하면서 중금속의 농도가 소실되는 것을 알 수 있다. 여지 제조사의 특성 유무를 판단하기 위해 3개사의 동일한 규격의 여지를 이용하여 조제 용출액 1 mg/L를 여과하면서 실험하였다. Fig. 7~9를 살펴보면, 여지의 제조사와 무관하게 초기 여과 시 중금속이 소실되면서 pH가 상승하는 등 같은 경향을 보였다. 따라서 위의 경향은 제조사와는 무관하다는 것을 알 수 있다. 제조사 별로 보이는 농도의 차이는 여지의 특성이라기보다는 시험, 분석 및 여지 제조공정상 편차로 발생하는 특징이라고 판단된다.

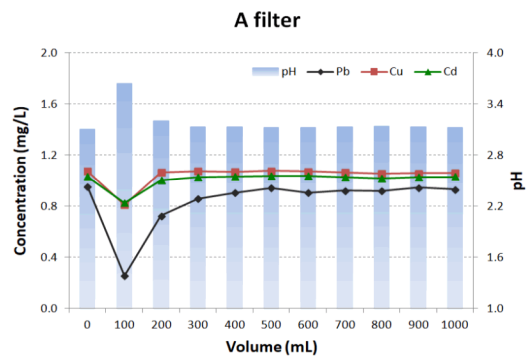


fig. 7. Characteristics of leaching concentration of filter A

I . 연구사업

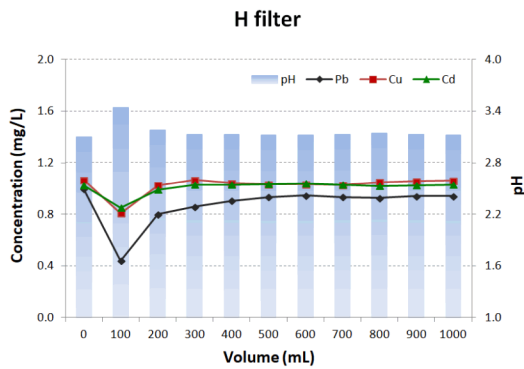


fig. 8. Characteristics of leaching concentration of filter H

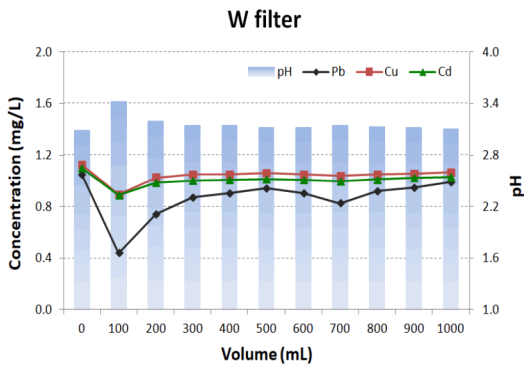


fig. 9. Characteristics of leaching concentration of filter W

3.4. 폐기물 시료의 여지여과 특성

중금속 함유량이 높은 폐기물 시료를 대상으로 여지 여과 특성을 실험해 보았다. 표준액을 이용하여 조제한 용출액과 비교해 보고, 용출이 끝난 용출액의 중금속 농도에 따른 특성을 알아보기 위하여, 용출액을 폐기물 공정 시험기준 ES 06150.e에 따라 실험한 후 용출액을 1배, 2배, 4배 희석하여 실험대상시료로 준비하였다. 준비된 용출액의 100 mL는 원심 분리하였고 나머지 900 mL는 여지에 여과한 후, 폐기물공정시험기

준 ES 06400.2 유도결합플라즈마-원자발광분광법으로 납, 구리, 카드뮴을 분석하였다. 용출 후 원심 분리한 시료의 농도는 납 1.781 mg/L, 구리 0.882 mg/L, 카드뮴 1.545 mg/L 이었으며, 여과 시 중금속 농도는 낮아졌다가 서서히 올라가는 경향을 보였다. Table 1.에 100 mL씩 여과 시 중금속의 농도 변화를 나타내었다.

Table 1. Leaching Concentration of waste materials

Filtration Volume (mL)	Leaching Concentration (mg/L)			
	Pb	Cu	Cd	pH
centrifugation	1.781	0.882	1.545	4.88
100	0.002	0.005	0.486	6.05
200	0.012	0.154	1.215	6.18
300	0.210	0.521	1.544	5.96
400	0.595	0.806	1.575	6.09
500	0.849	0.899	1.604	6.05
600	1.079	0.923	1.560	6.03
700	1.275	0.953	1.579	6.03
800	1.329	0.963	1.565	5.88
900	1.278	0.945	1.590	6.21

원심 분리한 시료보다 여과 시에 중금속의 농도는 전체적으로 낮아졌으며, 납은 가장 큰 소실량을 보였고, 마지막 900 mL 여과 시료도 원심 분리한 시료보다 농도가 낮게 나타났다. 구리와 카드뮴도 초기 여과 시에는 농도가 낮아졌다가 400 mL, 300 mL 여과 후 부터는 원심 분리한 농도 수준으로 상승하였으며 납과 카드뮴의 농도 특성 차이는 초기 농도의 차이로 인해 구리보다 카드뮴이 먼저 원심 분리한 농도까지 상승한 것으로 판단된다.

초기농도와 중금속별 소실량을 살펴보기 위하

여 용출액을 2배, 4배 희석하여 같은 실험을 실시하였다. Fig. 10~12에 나타내었으며 중금속의 농도가 낮을수록 원심 분리한 시료와 여지를 통과한 시료의 차이가 큰 것을 알 수 있었다. 2배 희석한 시료의 납의 농도는 원심 분리시에 0.735 mg/L 이었으나 900 mL여과가 끝난 후 0.269 mg/L 이었으며, 4배 희석한 시료의 납의 농도는 원심 분리 0.370 mg/L, 900 mL여과가 끝난 후 0.013 mg/L 으로 여과가 끝날 때까지 거의 검출이 되지 않고 소실되었다. pH도 원심 분리한 시료보다 여과 시에 상승하였다가 내려오는 경향을 보였다.

용출시험에서 중금속의 용해도를 증가시키는 반응들 중 가장 중요한 것은 착염(complex salt)의 형성을 들 수 있는데 착염반응은 OH, Cl, 유기산 등과 결합하여 주로 이온상태의 용존 화합물을 형성한다.⁴⁾ 납은 양쪽성 금속으로 아주 낮거나 높은 pH에서 많이 용출하는 특성을 보이므로 중성 및 약알칼리성 환경에서 흡착되거나 착화물을 형성한다.⁴⁾ 따라서 여지 여과 시 pH가 상승하면서 착화합물로 인한 중금속의 손실이 발생한 것으로 사료된다.

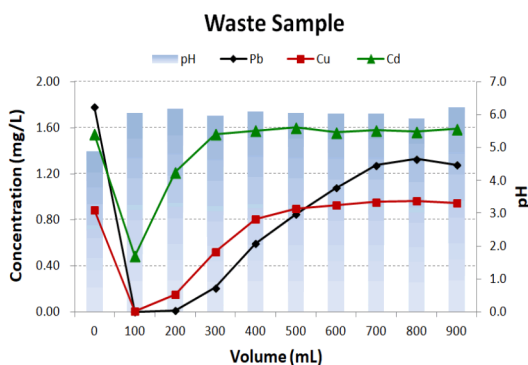


fig. 10. Leaching Concentration of waste materials (1X)

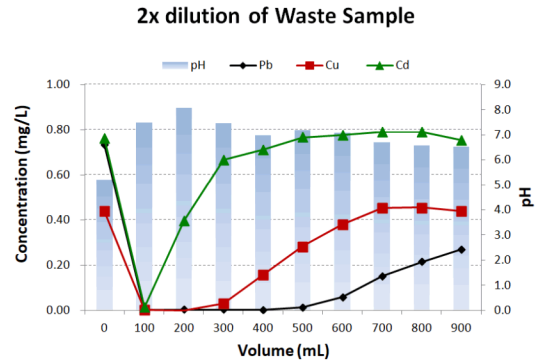


fig. 11. Leaching Concentration of waste materials (2X)

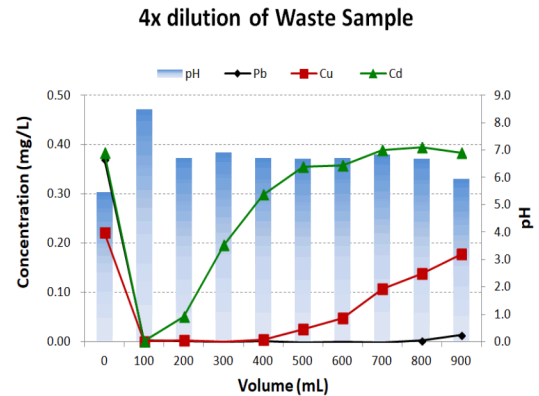


fig. 12. Leaching Concentration of waste materials (4X)

다양한 시료의 특성을 살펴보기 위하여 우리 원에 처분을 목적으로 의뢰되는 폐기물 중 중금속, 특히 납이 높은 시료를 선별하여 용출한 후 원심 분리와 여과의 중금속 농도 차이를 알아보았다. 대부분의 시료는 분진, 비산재, 바닥재, 오토였으며, 납, 구리, 카드뮴, 크롬의 농도와 pH를 분석하였다. 총 8개의 시료를 선정하였으며, 샘플 A ~ H는 원심 분리 시료의 농도를 기준으로 pH : 6.11~12.72, 납 : 1.160~14.308 mg/L, 구리 : 0.025~0.392 mg/L, 카드뮴 : 0~11.574 mg/L, 크롬 : 0.007~0.093 mg/L 의 분포를 보였다.

I . 연구사업

대부분의 시료가 원심 분리한 경우가 여과한 경우보다 농도가 높게 측정되었으며, 반대로 여과 여과가 높게 측정된 결과도 나타났다. 이는 샘플 E 분진의 경우처럼 입자가 작아서 원심 분리법으로 고액분리가 잘 되지 않았거나, 샘플 F의 경우 원심 분리를 하면 상층에 스킴 같은 부유물이 생기고 원심 분리도 잘 되지 않아서 나타난 결

과라고 판단된다. 참고문헌에 따르면 여과까지의 정치시간 없이 원심분리 후 여과하여 분석액으로 하는 것이 여과지 위에서 발생할 수 있는 재응집, 흡착현상 등의 외부영향을 적게 받는 것으로 판단되므로 원심분리 후 즉시 여과하는 방법도 고려할만하다⁶⁾라고 하였다. 분석한 폐기물 시료의 실험 결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. The results of the leaching test in Several Industrial Wastes.

Item			Result (mg/L)				
			Pb	Cu	Cd	Cr	pH
Sample A	Dust	Filtration	0.662	0.265	12.341	0.005	6.11
		Centrifugation	1.160	0.255	11.574	0.011	6.10
		Amount of loss	0.498	-0.01	-0.767	0.006	
Sample B	fly ash	Filtration	5.452	0.042	0.002	0.094	11.78
		centrifugation	5.937	0.075	0.003	0.093	11.80
		amount of loss	0.485	0.033	0.001	-0.001	
Sample C	Bottom ash	Filtration	2.317	0.031	0.001	0.044	11.62
		centrifugation	2.641	0.057	0.004	0.045	11.64
		amount of loss	0.324	0.026	0.003	0.001	
Sample D	Fly ash	Filtration	2.185	0.069	0.000	0.006	11.87
		centrifugation	2.654	0.039	0.000	0.01	11.86
		amount of loss	0.469	-0.03	0	0.004	
Sample E	Dust	Filtration	4.161	0.019	0.001	0.024	12.72
		centrifugation	4.093	0.025	0.001	0.028	12.71
		amount of loss	-0.068	0.006	0.000	0.004	
Sample F	Fly ash	Filtration	12.413	0.041	-0.001	0.072	12.82
		centrifugation	13.658	0.126	0.005	0.092	12.79
		amount of loss	1.245	0.085	0.006	0.019	
Sample G	Sludge	Filtration	14.328	0.439	-0.001	0.007	12.43
		centrifugation	14.308	0.277	0.000	0.007	12.39
		amount of loss	-0.020	-0.162	0.001	0.000	
Sample H	Cinder	Filtration	1.148	0.334	3.640	0.006	7.86
		centrifugation	1.388	0.392	3.675	0.008	7.86
		amount of loss	0.240	0.059	0.035	0.002	

4. 결 론

폐기물의 용출시험은 폐기물 매립 처분시 유해물질이 강우나 지하수 등에 의하여 용출되어 외부로 유출될 수 있는 가능성을 짧은 시간 안에 시험하여 폐기물의 유해성을 판정하기 위한 시험 방법이다.⁷⁾ 측정값은 정확성과 재현성을 있어야 한다. 본 연구에서는 고액분리방법에 따라 발생하는 중금속 농도의 차이를 최소화하기 위해서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 여지에 여과하여 고액 분리한 경우 중금속의 농도는 낮아지고, pH는 상승하거나 비슷하였으며, 중금속의 손실량은 납, 구리, 카드뮴, 크롬 중에 납이 가장 높았고, 시료의 농도가 저농도일 경우 오차가 더 크게 나타났다.
- ② 여지 여과 시 유리섬유여지 제조사와는 무관하게 중금속 농도가 낮아지는 동일한 경향을 나타냈다.
- ③ 용출액의 고액분리 방법 중에 원심 분리방법이 여지 여과방법에 비해 높은 측정값을 나타냈으며, 이는 원심 분리방법이 중금속 농도 측정에 유리한 것으로 판단된다. 다만 시료의 종류와 특성이 다양하고, 원심 분리가 어려운 시료가 존재하므로 한 가지 방법으로 규정하기는 어렵다.
- ④ 다양한 폐기물 시료를 분석한 결과, 정확성과 재현성 있는 중금속의 농도를 분석하기 위해서는 원심분리방법을 이용하여 상등액을 취하여 실험하거나, 유리섬유여과지로 여과할 경우 초기 여과액은 300 mL 정도 버리고 전량

을 여과하여 용출 실험용 시료 용액으로 하며, 여러 장의 유리섬유여지에 나누어 여과하지 않고 한 장의 여지를 사용해야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 폐기물관리법 시행령 및 시행규칙, 환경부, 2022
2. 폐기물 용출시험 방법의 비교, 대한환경공학회지 Vol 17, 1995
3. 폐기물공정시험기준, 환경부, 2022
4. 바닥재에서 pH변화에 따른 납 용출특성에 관한 연구, 서울시립대학교 도시과학대학원 환경공학부, 1999
5. 소각재 고형화시 용출시험 후의 pH와 중금속 농도의 상관성, 한국폐기물학회 추계학술연구회 발표논문집 (2000-11)
6. 폐기물 용출시험 방법의 개선 방안, 대한환경공학회 추계학술연구발표회, 1995
7. 정숙녀 외, 사업장폐기물의 종류에 따른 중금속의 용출 및 함량 특성, 서울특별시 보건환경연구원보 제43호, 2007.
8. 사업장폐기물 종류별 금속농도분포 특성 평가 경상북도 보건환경연구원보, 2019
9. 사업장폐기물 수은 함량 및 용출특성에 관한 연구, 경상북도 보건환경연구원보, 2021
10. EPA, SW846, Test Method 1311 : Toxicity characteristic leaching procedure, Method 1311, <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure>
11. 용출액의 pH변화가 토양 내 중금속 용출에

I . 연구사업

- 미치는 영향과 그에 따른 국내 토양오염 공정
시험방법의 문제점, 자원환경지질 제36권 제
3호, 2003
12. 제철소의 Slag의 중금속 용출특성에 관한 연구,
한국환경과학회지 제1권, 1992
13. 비철광재류의 안전관리를 위한 용출시험특성
연구, J. of Korea Society of waste Management,
Vol. 34, 2017