

산업폐기물의 발생원에 따른 물리화학적 특성

-오니류를 중심으로 -



song
송실대 화학공학과 교수

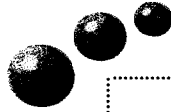
1. 서론

1970년대 이후 급격한 인구증가에 따른 산업화와 도시화로 경제규모가 확대되고 소비경향이 증가되어 대량생산, 대량소비의 산업구조로 변화됨에 따라 1994년 우리나라의 유해폐기물 발생량은 연간 약 135톤에 이르고 있다. 정부에서는 폐기물관리법 1차개정(1991)에서 폐기물을 일반폐기물과 특정폐기물로 분류하였으며 이

과정에서 동식물성 폐식용유나 난분해성인 폐합성 고분자 화합물, 오니의 일부, 폐석고, 폐석회 및 동물성 잔재물은 폐기물관리법 2차개정(1993)에서 특정폐기물에서 제외시켜 1994년 4월부터 시행하여 왔으나 1995년 8월에는 다시 사업장에서 배출되는 사업장폐기물인 생활 폐기물, 각 사업장에서 배출되는 사업장폐기물 그리고 사업장 폐기물 중 유해한 물질을 포함하고 있는 지정 폐기물로 재분류 되었지만 현재에도 이들 대상물의 관리가 매우 어려운 처지에 있다. 1991년 폐기물관리법상 분류에 의하면 사업장 일반폐기물의 발생량이 1992년 48,058톤/일에서 1993년 55,969톤/일로 18.5% 증가하였으며, 특정 폐기물의 연간 발생량은 1992년 6,714,905톤에서 1993년 9,178,404톤으로 36.7% 증가하였다. 이러한 사업장의 폐기물 중 오니류가 차지하는 비율은 다른 폐기물에 비하여 매우 많은 양을 차지

[표1. Kinds of product by each industry]

Sample	Textile Industry	Hide · Rubber Industry	Coke · Petroleum Industry	Chemical Plant Industry	1st Metal Industry	Framing Metal Industry
1	Spinning	Hide	Oil refining	Acid & Alkali	Iron manufacture	Electric home appliance
2	Spinning	Hide	Oil refining	Acid & Alkali	Steel tube	Semiconductor
3	Dyeing & Finishing	Hide	Oil refining	Dyestuff	Steel manufacture	Wire rope
4	Dyeing	Hide	Oil refining	Plastic	Steel tube	Bolt & Nut
5	Cloth	Hide	Oil refining	Paint	Steel	Dinnerware
6	Nylon cloth	Hide	Refined oil	Phenol & Acetone	Zinic plating line	Refrigerator & Washer
7	Sewing	Hide		Butadiene	Aluminum sash	Nail & Wire
8	Printing	Hide		Fertilizer		Plating
9	Spinning	Hide		Subsistence goods		Plating
10	Synthetic fiber	Hide		Cleaner		Plating
11	Spinning	Hide		BTX		Melting zinc plating
12	Wool spinning	Hide		Foaming agent		Bolts
13	Textile	Hide		Paint		Bolt & Nut
14	Dyeing & Finishing			Plastic		Wire rope
15	Textile & Finishing			Fertilizer		Dry battery
16				Acid & Alkali		Printing circuit plate
17				Cleaner		Printing circuit plate
18				Cleaner		Storage battery
19				Cosmetic		Shipbuilding
20				Soap		Casting



하고 있는 것으로 보고 된 바 있으나 이들의 효율적인 처리 및 관리에 필요한 물리화학적 성질에 대한 조사연구가 이루어지지않고 있는 것이 사실이다.

사업장에서 발생하는 오니의 많은 양이 지정폐기물로 분류되고 있기 때문에 이의 부적정관리시에는 수질, 대기, 토양 등 각종 자연환경에 위해를 끼칠 뿐만아니라 국민의 건강이나 생태계의 파괴에 까지 그 영향이 지대함으로 이에 대한 적절한 처리대책이 요청된다.

따라서 본 연구에서는 우리 나라의 산업체 중 폐기물 문제가 심각한 대표적인 업종을 선정하여 당해 업체에서 발생하는 오니류의 삼성분 분석, 발열량 분석 및 용출시험 등의 물리화학적 특성을 조사연구함으로써 장래 산업체 폐기물 중 오니류의 적정관리에 도움을 주고자 한다.

II. 실험

시료는 폐기물관리법 시행규칙 제2조에 의하여 용출 시험결과에 따라 지정폐기물과 일반폐기물로 분류되는 주요 업종중에서 산업폐기물 문제로 곤란을 겪고 있는 6개 업종을 선정하였다.

업종에 따른 시료의 채취는 표 1에서 나타낸 바와 같이 다양한 제품을 생산하는 업체의 폐수처리장에서 발생하는 탈수오니를 대상으로 오니더미에서 5개 이상의 지점으로부터 시료를 끌고루 채취하였다. 업종별로 생산제품에 따른 시료채취 공장의 수를 보면 섬유산업에서는 방직 등 15개 업체, 가죽·가방·마구류 및 신발 제조업에서는 모든 업체가 피혁을 제조하는 업체로 13개 업체이고, 코크스·석유제품제조업에서는 석유정제 등 6개 업체, 화학물 및 화학제품제조업에서는 산·알카리 등 20개 업체, 1차 금속제조업에서는 제철 등 7개 업체 그리고 조립금속제품제조업에서는 가전제품 등 20개업체에서 시료를 채취하였다.

사업장에서 발생하는 오니류는 발생원에 따라 상당한 차이가 있다. 이들의 물성은 수분, 가연분(VS), 회분(FS)으로 측정하는 삼성분 분석과 소각가능성을 조사하기 위한 발열량측정 및 유해성여부를 조사하여 지정 폐기물로 분류하기 위한 용출시험을 실시하였다. 시험 방법은 폐기물공정시험방법에 따라 행하였으며 이를 요약정리하면 다음과 같다.

1. 삼성분 분석

실험결과와 동일시료에 대하여 각각 3회측정 평균값으로 나타내었다. 삼성분분석에는 수분, 회분(FS) 및 가연분(VS)으로 측정방법은 다음과 같다.

(1) 수분함량

현장에서 채취한 시료1kg을 유리병에 밀봉하여 실험실에 운반하여 곧바로 잘 섞은 후 약 10g을 자도가니에 정평하여 105~110℃에서 항량이 될 때까지(보통 5시간이 소요됨) 충분히 건조시킨 후 이를 냉각시켜 평량하였다. 이때 수분함량은 (1)식을 사용하여 산출하였다.

$$\text{수분(\%)} = \frac{\text{건조전 도가니와 시료무게(g)} - \text{건조후 도가니와 시료무게(g)}}{\text{건조전 도가니와 시료무게(g)}} \times 100$$

.....(1)

(2) 회분함량

수분측정 후의 건조시료를 800-900℃의 전기로속에 넣어 약 2시간 강열하여 완전연소시킨 후 냉각시켜 평량한다. 이때 회분함량은 (2)식으로 계산할 수 있다.

$$\text{회분(\%)} = \frac{\text{강열연소후 도가니와 재의 무게(g)} - \text{도가니의 무게(g)}}{\text{건조전 시료의 무게(g)}} \times 100$$

.....(2)

(3) 가연분의 함량

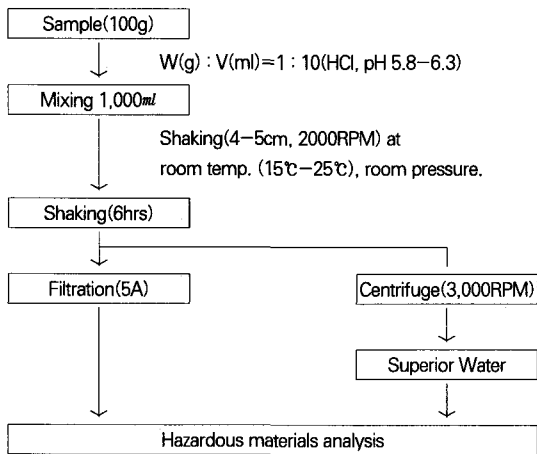
가연분 함량은 수분과 회분 시험결과를 이용하여 (3) 식으로 계산하였다.

$$\text{가연분}(\%) = 100 - \text{수분백분율}(\%) - \text{회분백분율}(\%) \dots\dots\dots (3)$$

2. 발열량 측정

발열량은 폐기물을 소각처리하거나 소각열회수를 할 경우에 가장 중요한 인자이다. 잿은 오니류를 사용하여 발열량을 측정하기는 곤란하므로 완전건조시킨 건조오니를 사용하였다. 건조오니 1-2g을 정평하여 Parr Bomb Calorimeter(Parr Serial No. 2608. USA)를 이용하여 측정하여 건량기준 고위발열량을 계산하였다. 이를 이용하여 습량기준 고위발열량을 (4)식으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} &\text{습량기준고위발열량} = \text{건량기준 고위발열량} \\ &(\text{kcal/kg습윤오니}) \quad (\text{kcal/kg 건조오니}) \\ &\times \frac{100 - \text{수분백분율}(\%)}{100} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$



{ 그림 1. Diagram by the Korean standard leaching procedure(KSLP) }

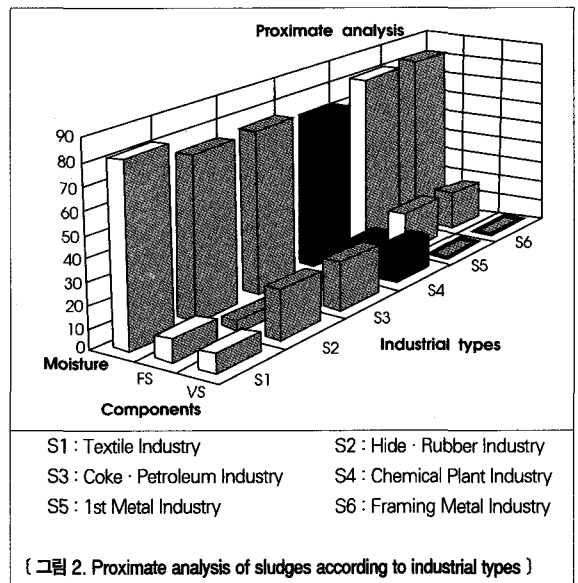
3. 용출시험

유해용출시험방법은 각국마다 다소 차이가 있다. 그러나 어느 방법이 절대적으로 우수하다고 단정하기는 어렵다. 본 연구에서는 국내 폐기물공정시험방법에 의거 실험을 하였으며 그 과정은 그림 1과 같다. 1994년 7월 폐기물공정시험방법 중 일부가 개정되었기 때문에 이에 따라 일부 검정을 하였으나 큰 차이가 없어 이전에 측정한 시료는 그대로 인정하였다.

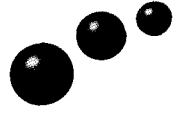
Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 폐기물의 삼성분 분석

각종 업종별 사업장에서 발생한 오니류에 대한 폐기물의 평균 삼성분 분석을 실시한 결과를 그림 2에 나타내었다. 오니류의 함유율을 보면 섬유제품제조업, 조립 금속제품제조업 및 제1차 금속제품제조업이 각각 81.5%, 81.4% 및 80.7%로서 80%이상을 나타내었고 그의 코크스·석유제품제조업, 가죽·가방·마구류 및 신발제조업 그리고 화합물 및 화학제품제조업등은 80%이하



{ 그림 2. Proximate analysis of sludges according to industrial types }



를 나타내었다.

또한 각 업종별 오폐수의 휘발성 유기물질의 함량을 보면 가죽·가방·마구류 및 신발제조업, 코크스·석유제품제조업, 화합물 및 화학제품제조업에서 각각 22.1%, 21.9% 및 15.3%를 보였으며, 그외 섬유제품제조업에서 8.1%, 조립금속제조업에서 0.9%, 제1차 금속제조업에서 0.8%로 조사되었다.

그리고 회분의 함량을 보면 제1차 금속제조업에서 18.5%, 조립금속제품제조업에서 17.7%, 화합물 및 화학제품제조업에서 13.3%, 섬유제품제조업에서 10.4% 그외 가죽·가방·마구류 및 신발제조업, 코크스·석유제품제조업에서는 각각 4.5%, 3.7%로 나타났다.

2. 발열량 분석

오폐수에 대한 발열량은 표 2에서 나타낸 바와 같이 코크스·석유제품제조업이 1,850kcal/kg젖은폐기물로 가장 높았고 가죽·가방·신발제조업의 경우가 1,220kcal/kg젖은폐기물이었으며 섬유제품제조업이나 화합물 및 화학제품제조업의 경우는 모두 500kcal/kg 젖은폐기물이었다. 제1차 금속제조업이나 조립금속제조업의 오폐수는 대부분 무기오폐수로 열량측정이 불필요하였다. 일반적으로 어떤 물질에 대한 소각가능 여부는 저위발열량으로 설명될 수 있으나 여기서는 실험여건에 따라 실제 calorimeter에서 측정한 고위발열량으로 대신하였다.

따라서 가죽·가방·신발제조업이나 코크스·석유정

[표 2. Average heating values of sludge according to industrial types]

Industrial types	HHV(kcal/kg wet wastes)
Textile Industry(S1)	259
Hide · Rubber Industry(S2)	1,220
Coke · Petroleum Industry(S3)	1,850
Chemical Plant Industry(S4)	314
1st Metal Industry(S5)	-
Framing Metal Industry(S6)	-

제품제조업의 오폐수는 소각처리가 가능하나 그외는 소각처리가 불가능함을 예측할 수 있었다.

3. 오폐수의 용출시험

유해폐기물 또는 지정폐기물을 분류하는 방법으로 가장 흔한 시험방법은 용출시험에 의해 나타나는 유해물질의 농도에 근거하여 분류하는 방법이다.

이러한 용출시험방법은 주로 산업폐기물이 위생매립지에서 처분될 경우 침출되는 것을 예측하기 위하여 고안된 방법이다. 미국 캘리포니아주에서는 용출시험 이외에도 전량시험결과를 같이 적용시키고 있다. 최근에는 우리나라의 유해물질의 정도를 판정하는 용출방법의 문제점을 개선하고자 하는 노력이 많은 연구자들에 의해 연구되었다.

[표 3. Criteria for design specified wastes in Korea]

Items	Pb	Cu	As	Hg	Cr(VI)
Leaching threshold limit(mg/l)	3	3	1.5	0.005	1.5
Items	Cd	CN	Orgp	TCE	TeCE
Leaching threshold limit(mg/l)	0.3	1	1	0.3	0.1

본 연구에서는 산업장에서 발생하는 폐기물 가운데 오폐수를 대상으로 하여 폐기물공정시험방법에 따라 용출시험을 실시하여 표3.에서 나타낸 지정폐기물의 판정기준에 따라 평가하였다.

다양한 오폐수에 대한 유해물질의 검출율과 평균농도와 표준편차를 표4과 표5에 나타내었다. 섬유제품제조업에서 발생하는 오폐수에 대한 용출실험결과 Cu가 93%의 검출빈도를 나타내었으며, 유해물질의 농도도 Cu가 표준편차는 크지만 0.191mg/l로 높게 검출되었다. 지정폐기물 용출기준항목인 Pb등 10가지 항목중에서 Pb, Cu, As, Cd 및 Cr⁺⁶등이 미량 검출되었고, 그외의 유해물질은 검출한계 이하로 분석되어 섬유제품제조업에

서 발생하는 오니류는 모두 지정폐기물의 판정기준치 이하로 나타났다.

가죽·가방·신발제조업에서 발생하는 오니는 Cu, Cr⁺⁶ 및 CN이 100%의 검출빈도를 나타내었으며 그중 Cr⁺⁶은 23%가 기준을 초과하는 것으로 분석되었다. 또한 검출농도를 보면 Cr⁺⁶이 평균 0.551mg/l으로 높은 값을 나타내었다. 그외의 Cd, Pb 및 As등도 높은 검출율을 나타내었으나 검출농도는 낮았다. 하지만 가죽·가방·신발제조업에서 발생하는 오니의 경우 일부는 지정폐기물의 판정기준이 되는 유해물질의 농도가 초과하여 지정폐기물로 구분된다.

코르크·석유정제품제조업의 오니는 Cu, As, Cd, CN, TCE 및 TeCE 등의 유해물질이 100%의 검출율을 나타내었고 Pb와 Cr⁺⁶이 83%, Hg도 조금 검출되었으나 기준을 초과하는 물질은 없었다. 그리고 검출농도를 보면 전체 10가지 항목중에서 TeCE가 0.018mg/l로 조금 높은 값을 보였다. 따라서 코르크·석유정제품제조업의 오니는 모두 지정폐기물의 판정기준 이하의 농도를 나타내었다.

화학제품제조업에서 발생하는 오니의 경우는 용출시험대상항목 10가지가 모두 검출되었고 그중에서 Pb, Cu가 100%, 그리고 Cr⁺⁶이 85%의 검출율을 나타내

었으며 이들 세가지 모두 검출오니중 5%가 지정폐기물의 판정기준을 초과하는 값을 나타내어 화학제품제조업에서 발생하는 오니류의 다양함과 관리상의 중요성을 알 수 있었다.

또한 검출농도는 Pb, Cu 및 Cr⁺⁶이 각각 0.411mg/l, 0.256mg/l 및 0.180mg/l 등이 다른 항목에 비하여 높은 값을 나타내었으며 그외의 항목들은 낮은 농도를 보였으나 화학제품제조업에서 발생하는 오니류중 일부는 지정폐기물로 분류됨을 알 수 있었다.

제1차 금속제조업에서 발생하는 오니의 경우는 용출시험대상 항목중 Pb와 Cu가 각각 100%와 86%의 높은 검출율을 나타내었으며 그외 As, Cd 및 Cr⁺⁶이 낮은 검출율을 보였다. 용출농도를 보면 Pb와 Cu가 각각 0.092mg/l 및 0.072mg/l로 낮은 값을 보였고 그외의 항목들은 더욱 낮은 값을 보였고 그외의 항목들은 더욱 낮은 값을 나타내어 제1차 금속제조업에서 발생하는 모든 오니류는 지정폐기물의 판정기준 이하의 농도로 분석되었다.

조립금속제품제조업에서 발생하는 오니의 경우 Hg와 유기인을 제외한 모든 항목이 검출되었고 그중 Cu, Pb 및 Cd가 각각 100%, 90% 및 70%의 검출율을 나타내었으며 그외는 낮은 검출율을 보였다. 검출된 항목중

에서 Cu, Cr⁺⁶ 및 CN은 각각 15%, 15%, 10%의 오니가 지정폐기물의 판정기준을 초과하는 농도로 검출되었다. 평균농도를 보면 Cu가 1.066mg/l로 분석되었으며 그외의 항목들은 낮은 농도를 보였다. 따라서 조립금속제품제조업에서 발생하는 오니류의 경우도 다른 업종에 비하여 많은 폐기물이 저장폐기물로 판정되었다.

[표4. Hazardous material detection of sludges by the KSLP]

Items	(Units : %)					
	Textile Industry	Hide · Rubber Industry	Coke · Petroleum Industry	Chemical plant Industry	1st Metal Industry	Framing Metal Industry
Pb	47	85	83	100(5)	100	90
Cu	93	100	100	100(5)	86	100(15)
As	40	85	100	75	29	40
Hg	-	-	17	40	-	-
Cd	40	92	100	85	29	70
Cr ⁺⁶	33	100(23)*	83	85(5)	43	55(15)
CN	-	100	100	30	-	40(10)
O-P	-	-	-	20	-	-
TCE	-	-	100	25	-	50
TeCE	-	-	100	30	-	45

: not detected, * : above threshold limit



IV. 결론

본 연구에서는 우리 나라의 산업체 중 폐기물 문제가 심각한 대표적인 업종을 선정하여 당해 업체에서 발생하는 오폐수의 삼성분 분석, 발열량 분석 및 용출시험 등의 물리화학적 특성을 조사연구함으로써 장래 산업체 폐기물중 오폐수의 적정관리에 도움을 주고자 하였다.

1. 오폐수중의 수분함량은 섬유제품 제조업에서 81.5%, 조립금속제품제조업에서 81.4%, 제1차 금속제품제조업에서 80.7%를 나타내었고, 휘발성분은 가죽.가방.마구류 및 신발제조업에서 22.1%, 코크스.석유제품 제조업에서 21.9%, 그리고 회분은 제1차 금속제조업과 조립금속제품제조업에서 각각 18.5%와 17.7%를 나타내었다.

2. 슬랑기준 고위발열량은 코크스.석유제품제조업에서 1,850kcal/kg젓은 폐기물로 가장 높았고, 가죽.가방.신발제조업에서 1,220kcal/kg젓은 폐기물이었으며, 제1차 금속제조업이나 조립금속제조업의 오폐수는 대부분 무기오염으로 소각처리가 불가능함을 알 수 있었다.

3. 각종 오폐수의 용출시험결과 코크스.석유제품제조업, 화합물 및 화학제품제조업, 조립금속제조업 등이 대부분의 오폐수에서 거의 전항목이 검출되었고, 섬유제품 제조업, 가죽.가방.마구류 및 신발제조업, 제1차 금속제조업등에서 발생하는 오폐수에서도 일부 항목이 검출되었다.

4. 용출기준과 비교할 경우 가죽.가방.마구류 및 신발제조업, 화합물 및 화학제품제조업, 조립금속제조업에서 발생하는 오폐수중 일부가 용출기준을 초과하여 지정폐기물로 분류되었으며 그외의 업종에서는 용출기준 이하였다.

이상에서와 같이 업종별 혹은 동일한 업태라고 할지라도 발생하는 오폐수의 성질에 따라 다양한 용출농도 범위를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 따라서 현행 우리나라의 용출시험조건에 의한 결과만으로 지정폐기물, 일반폐기물로 분류하여 일반폐기물의 경우 간단히 취급할 수 있다고 생각하는 것은 무리한 판단이며 예를 들어 용출시험조건에서 용출액의 PH를 더 낮추고, 용출시간을 연장하는 등 법적인 보완조치가 필요할 것으로 사료된다. ◀

[표5. Hazardous material detection of sludges by the KSLP]

(Units : %)

Items	Textile Industry (n=15)*	Hide · Rubber Industry (n=13)	Coke · Petrol-eum Industry (n=6)	Chemical plant Industry (n=20)	1st Metal Industry (n=7)	Framin Metal Industry (n=20)
	AVG±STD	AVG±STD	AVG±STD	AVG±STD	AVG±STD	AVG±STD
Pb	0.013±0.020	0.088±0.263	0.004±0.004	0.411±0.811	0.092±0.109	0.189±0.219
Cu	0.191±0.500	0.030±0.077	0.014±0.009	0.256±0.790	0.072±0.061	0.066±0.888
As	0.002±0.004	0.004±0.006	0.003±0.002	0.011±0.020	0.002±0.004	0.002±0.004
Hg	-#	-	-	0.001±0.001	-	-
Cd	0.009±0.019	0.011±0.012	0.009±0.006	0.019±0.026	0.002±0.003	0.013±0.014
Cr+6	0.017±0.041	0.551±0.000	0.005±0.005	0.180±0.476	0.036±0.050	0.409±0.931
CN	-	0.005±0.004	0.011±0.007	0.007±0.013	-	0.225±0.423
O-P	-	-	-	0.001±0.001	-	-
TCE	-	-	0.008±0.004	0.007±0.027	-	0.007±0.008
TeCE	-	-	0.018±0.007	0.005±0.010	-	0.014±0.018

* : sample number, + : average±standard deviation, # : not detected