

PA41)

Low - Z EPMA 단일 입자 분석법을 이용한 도시 소각재 입자의 특성 분석

Characterization of Municipal Solid Waste (MSW) Ash Particles Using Low - Z Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA)

황희진 · 김혜경¹⁾ · 노철언 · 이우근²⁾ · 박용광³⁾

한림대학교 화학과, ¹⁾한림대학교 자연과학연구소, ²⁾강원대학교 환경공학과,

³⁾강원대학교 화학과

1. 서 론

우리나라의 폐기물 발생총량은 꾸준히 증가추세를 보이는 가운데, 최근 생활폐기물의 처리현황을 보면 재활용이나 소각이 매년 증가하고 있다. 쓰레기 소각율이 높아지고 대형 소각시설이 증가하면서부터 소각 후에 발생하는 도시 소각재의 처리 및 재활용의 문제가 중요한 관심사가 되고 있다. 소각재의 효과적이고 안전한 취급을 위해서는 그것의 화학적 성질에 관한 지식이 중요하다. Kirby and Rimstidt⁽¹⁾는 Charlotte (USA)에 소재하는 두 곳의 소각로에서 나온 Municipal Solid Waste (MSW) ash를 체계적으로 분석하여 화학적 조성에 대한 연구를 행한 바 있다. 이들 ash는 바닥재와 비산재를 혼합한 것인데, 약 70%는 무결정의 유리질로 되어 있고, 나머지 30%는 결정형의 mineral 입자들로 구성되어 있음을 밝혀 냈다. 무결정의 유리질 혼합물을 분석하기 위하여 ICP(Inductively coupled Plasma), AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer), neutron activation, titration 등의 방법을 이용하여, SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, Na₂O, SO₄, K₂O, TiO₂, MgO, ZnO, P₂O₅, PbO, Cl 등의 화학종들이 주된 화학종임을 밝혔다. 또한 XRD를 사용하여 결정형 화학종을 분석한 바, Fe₂O₃(hematite), CaCO₃(calcite), NaCl(halite), SiO₂(quartz), TiO₂(rutile), CaSO₄·2H₂O(gypsum), CaSO₄(anhydrite), FeO(wustite), KCl(sylvite), CaO(lime), CaTiO₃(perovskite), Na₂HPO₄, Na₂SO₄, Al₂O₃, K₂ZnCl₄, (Fe,Mn,Ca)₃(PO₄)₂ 등의 화학종이 있었다. 이러한 전량분석방법(bulk analysis)은 MSW ash의 전반적인 화학적 조성을 연구하기 위하여 여러 다양한 분석방법을 활용함을 알 수 있다. 본 연구에서는 주사형 전자현미경(SEM)에 ultrathin window를 장착한 energy dispersive X-ray (EDX) 검출기를 사용하여 C, N, O와 같은 low-Z 원소까지 분석할 수 있는 새로운 low-Z EPMA 방법을 소각재 분석에 활용시켰다. 이 분석 방법은 유리질과 결정형 화학종에 제한을 두지 않고 모두 분석할 수 있다. 시료당 수 백여개의 개개입자를 자동적으로 분석함으로써, 한 번의 분석으로 MSW ash에 대한 전반적인 화학 분석을 수행할 수 있는 장점을 가지고 있다.

2. 연구 방법

이번 분석에 사용된 소각재는 총 4종류로서 국내의 두 소각장(소각장A, 소각장B)에서 채취한 각각의 비산재와 바닥재이다. 각 시료마다 100개의 입자들을 분석하였는데, 이는 각 시료의 화학조성에 대한 예비적 연구이다. 각 입자의 X-ray 데이터 측정에는 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX 검출기를 장착한 Hidachi S-3500N SEM을 사용하였다. 검출기의 분해능은 Mn-Kα X-ray에 대해서 133 eV이고, 각 입자의 X-선 스펙트럼은 EMAX로 기록하였고 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였다. 또 10 keV의 가속전압과 1 nA의 beam current, 60초의 X-ray data acquisition time을 사용하였다. 개개 입자로부터 얻은 X-선 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-선 세기를 구하고, X-선 세기데이터로부터 Monte Carlo 계산법^(2, 3)을 이용하여 개개입자에 존재하는 각 원소의 농도를 구했다. 이로부터 개개 입자의 화학 조성에 대한 정량 분석이 가능하고 이를 바탕으로 각 입자의 화학종을 결정할 수 있다.

3.결과 및 고찰

소각장A와 소각장B의 비산재와 바닥재, 총 4개의 소각재를 low-Z EPMA 방법으로 분석한 결과 CaCO₃, NaCl, Fe oxide와 같은 개개 입자들을 확인할 수 있었다. 소각장A 바닥재의 주된 화학종은 Ca-P-O에 주로 C, Cl이 혼재되어 있는 화합물과 CaCO₃에 aluminosilicate로 혼재되어 있는 화합물들이었다. 그리고 소각장A 비산재에서의 주된 화학종은 NaCl에 C, O가 혼재 되어있으면서 소량으로 Ca, Si, S, K들이 혼재된 화합물이었다. 이와 비교하여 소각장B의 바닥재는 주로 Ca-Al-O에 C가 혼재되어 있는 화합물에 미량의 Zn이 함유되어 있는 화합물과 Ca-P-O에 C, Al, Cl이 혼재되어 있는 화합물들이었다. 또한 소각장B의 비산재는 주로 NaCl과 C, O가 혼재되어 있는 화합물과 이에 K, S가 소량 혼재되어 있는 화합물들이었다. 또한 각 소각재에서의 중금속 성분 분석 결과 소각장A의 바닥재에서 Fe, Ti, Cu oxides, 비산재에서는 미량의 Zn을 확인할 수 있었다. 그리고 소각장B 바닥재와 비산재에서 Fe oxide를, 그리고 앞서 말한바와 같이 바닥재에서는 Zn이 미량으로 혼재되어 있는 화합물들을 확인할 수 있었다. SEM image에서 시료 수집기질로 사용한 Ag foil 위에 미세한 입자들이 덮고 있음을 볼 수 있었는데 mapping 분석 결과 carbon 입자임을 확인할 수 있었다. 이는 대부분의 입자들에서 C를 볼 수 있었던 이유라고 사료된다.

Table. 1. 화학종 분포

| 화학종 | 바닥재 | | 비산재 | |
|--|------|------|------|------|
| | 소각장A | 소각장B | 소각장A | 소각장B |
| Ca-P-O // C, Cl | 11 | - | - | - |
| Ca-P-O // C, Al, Cl (Zn) | 13 | - | 11 | - |
| Ca-Al-O // C, Zn | - | 39 | - | - |
| Ca-Al-Cl // C, O | 13 | - | - | - |
| CaCO ₃ - AlSi | 20 | 9 | - | - |
| Ca(CO ₃ , Cl ₂) // Na, Mg, Si, S, K | - | - | 23 | - |
| NaCl - C, O // Ca and/or Si, S, K | - | - | 51 | 66 |
| FeOx | 8 | 11 | 1 | 3 |
| others* | 35 | 41 | 14 | 31 |
| total | 100 | 100 | 100 | 100 |

*others : Al₂O₃, KCl, (Ca,Mg)CO₃, MgCO₃, Ti oxide, Zn oxide, Cu oxide 등

국내의 두 소각장의 바닥재와 비산재 시료를 low-Z EPMA로 분석한 결과, 비록 분석한 입자의 개수는 작았으나, 네 개의 시료가 매우 다른 화학 조성을 가지고 있음을 <Table 1>에 보인 결과로부터 명확하게 알 수 있다. 이러한 화학 조성의 차이가 어디에서 기인하는지에 대한 연구가 더욱 진행되어야 한다.

참고 문헌

- Kirby, C. S. and J. D. Rimstidt (1993) Environ. Sci. Technol., vol. 27, pp. 652~660.
 Ro, C.-U., J. Osan, and R. Van Grieken (1999) Anal. Chem., vol. 71, pp. 1521~1528.
 Ro, C.-U., J. Osan, I. Szaloki, J. de Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2003) Anal. Chem. vol. 75, pp. 851-859.