

産業廢棄物 燒却場에서 발생된 燒却飛散灰의 浸出特性

梁鍾奎 · *金鍾和* · 徐明教* · 高泰奎**

釜山情報大學 環境化學系列, 昌原大學校 工業化學科*, 朝洋化學工業(株)**

Characteristic of Leaching with Incineration Fly Ash of Industrial Solid Wastes

Jong-Gyu Yang, *Jong-Hwa Kim*, Myung-Gyo Seo* and Tae-Gyu Go**

Group Department of Environ. & Chem., Pusan College of Information Technology

*Department of Chem. Tech., Changwon National University

**Choyang Chemistrial Co., LTD., Shihung-City

요 약: 본 연구에서는 산업폐기물 소각비산재를 2차 자원으로 이용하기 위하여 침출법으로 금속의 존재와 그 양을 확인하여 분리 회수에 대한 기초자료를 제시하였다. 소각 비산재의 침출액에는 다량의 Cu, Pb, Zn과 다양한 유해 중금속이 미량 함유되어 있었으며, 이들 소각재에 함유된 성분의 농도는 소각로에 도입되는 폐기물의 종류에 따라 차이가 있음을 알 수 있었다. 침출제로서 물, 황산, 탄산암모늄 및 수산화나트륨을 이용하여 여러단계의 침출조작을 시도하여 하였다. 골침출에 의하여 구리를, 수산화나트륨의 침출액에 의하여 아연과 납을 분리하고, 3차침출제인 탄산암모늄의 침출액에 의하여 물에 미용해된 구리를 착이온의 형태로 선택적으로 침출할 수 있었다. 각 단계별에 의한 무게 감량을 보면, 황산 및 탄산암모늄에 의한 각 단계의 침출에 의하여 77%의 감량을 확인하였으며, 그 외의 각 방법에서는 60% 이상의 무게 감량을 나타내었다.

주제어: 산업폐기물, 소각비산재, 선택적 침출, 다단 침출, 중금속의 자원화.

ABSTRACT: In order to utilize incineration fly ash of industrial wastes as resources, we present the recovery and separation of metals included in the fly ash by leaching with aqueous solution. A great quantity of Cu, Pb, and Zn as well as a small amount of toxic heavy metals are contained in the leach liquor of the fly ash, and the concentration of the ingredients of the fly ash depends on the industrial wastes which are fed into incinerators. In this paper, sequential leaching operations are conducted using H₂O, H₂SO₄, (NH₄)₂CO₃ and NaOH as leachants. Water soluble copper salt was leached by H₂O, Zn and Pb were separated by the NaOH leach liquor, and water insoluble copper was selectively leached as chelate ion with the (NH₄)₂CO₃ leach liquor of the third leachant. Results show that the reduction percent of the fly ash in the leaching steps using H₂O, H₂SO₄ and (NH₄)₂CO₃ is 77%, and the other leaching procedures lose the weight of fly ash by above 60%.

Key words: Industrial solid wastes, incineration fly ash, selective leaching, stepwise leaching, resource of toxic heavy metals.

1. 서 론

고형의 산업폐기물을 소각처리하는 시설에서 발생하는 소각비산재에는 다양한 중금속이 함유되어 있기 때문에 환경적인 측면에서 이를 안정화 처리하는 기술은 중요하다.^{1,5)} 이 소각비산재를 시료로 하여 여러가지 침출제에 의하여

세정, 다량 침출, 선택적 침출 등의 방법으로 금속 또는 그의 화합물을 수용액 중의 금속이온의 상태로 용해시키고, 그 잔사를 2차, 3차 침출법에 의하여 선택적 침출을 꾀하였으며, 최종 잔사의 무해화를 위한 침출특성을 실험 조사하였다.

현재까지 연구 검토된 목적 금속을 회수하는 방법으로는 산침출법, 소결법, 나트륨소결법, 산-알칼리법, Calsinter법, 加壓消化 酸抽出法 및 플루오르화수소산법 등 여러 가지

* 1998년 9월 26일 접수, 11월 25일 수리

* E-mail: jongkim@sarim.changwon.ac.kr

방법이 알려져 있다.¹⁻¹⁰⁾ 그러나 여러가지 금속이 공존해 있을 때, 저농도로 함유된 목적 금속을 회수하는 방법으로는 직접 산침출법이 가장 우수하다고 알려져 있다. 침출법은 상압침출법, 가압침출법으로 대별할 수 있으며, 사용하는 침출용매의 종류에 따라 알칼리침출, 산침출 및 수침출 등으로 나눈다. 알칼리침출법은 NaCN을 이용한 시안화법, NH₃을 이용한 암모니아 침출법, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃을 이용하는 탄산염 침출법 및 NaOH을 이용한 가성소다 침출법 등으로 나눌 수 있다. 한편, 산 침출법에서는 H₂SO₄, HCl, HNO₃, HF, SO₂ 등이 사용된다. 또한, 착이온을 만들기 쉬운 CN⁻, S₂O₃²⁻, NH₃ 등을 이용하는 착이온 침출법도 있다. 특수한 예로서 박테리아를 이용하는 박테리아 침출법도 주목을 받고 있다.

중성 영역의 pH에서 침출하는 것이 수침출이다. 이것은 용해도가 높은 물질에 대하여 적용이 가능하고, 조절염의 정제 등에 사용된다. 또한, 높은 pH 영역을 이용하는 것은 알칼리 침출로서, 일반적으로 수산화물에 대한 과잉의 히드록시이온에 의하여 재용해되는 영역에서 행하여질 수 있으며, 물분자와의 축합 착체로서 용해되어 착이온을 형성한다. 한편, NH₃, CN⁻ 등의 착화제를 가하면 M-Ligand-H₂O 계로 되어, 착이온 형성으로 부터 수용액의 pH가 중성 또는 알칼리 영역에서도 침출이 가능하다.

따라서, 본 연구에서는 고품의 산업폐기물을 소각처리하는 과정에서 발생하는 소각비산재를 여러 가지 침출제에 의하여 용해함으로써 소각재의 무게감량 및 금속을 회수하기 위하여 침출제의 종류와 농도 및 최적의 침출조건에 대하여 각각 검토하였다.

2. 시료 및 실험방법

소각재는 C사에서 발생하는 산업폐기물의 소각재를 사용하였다. 소각재 중의 함유 원소의 전량분석은 Salo 등¹⁰⁾의 방법에 의하여 용액 중의 각 금속이온의 농도를 분석하였고 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

소각재의 용해특성을 조사하기 위하여 침출제로는 물, 그리고 다양한 농도의 염산, 황산, 수산화나트륨 및 탄산암모늄 수용액을 이용하여 침출하고, 침출액 중의 금속이온의 농도를 정량하였다. 실험조건으로는 고액비(S:L=kg/dm³)를 1:10으로 하여 소각재 100 g과 각종의 침출제 1000 cm³을 2000 cm³의 플라스크에 취하여 상온에서 400 rpm의 속도로 6시간 교반시킨 후, 정지, 원심분리(3000 rpm, 10 min)하고 여과하여 미용해 잔사와 용액을 분리하였다. 여과에 의한 고액 분리는 glass fiber 여과지를 이용하여 감압여과하였으며,

Table 1. Constituents of incineration fly ash of industrial solid waste. [µg/g-solid]

Ca	246	Cd	13	Cr	46
Cu	16,200	Pb	2,680	Zn	4,280
Fe	792	Si	320,000	Al	88,000

이 때 얻은 여과액을 침출액으로 하였다. 한편, 미용해 잔사는 열풍건조기에서 무게 변화가 없을 때까지 완전히 건조시킨 후, 무게를 칭량하고 이를 2단계, 3단계 침출에 재사용하였다. 2단계 또는 3단계의 재침출 시에는 고액비 1:5로서 상기와 같은 방법으로 침출하였다.

또한, 다단계 침출실험을 수행한 최종잔사를 폐기물의 공해공정시험법에 의하여 용출실험을 행하였다.

각종 실험에서 침출액 또는 용출액 중의 용존 금속이온의 농도는 원자흡광분광광도계(Japan Shimadzu제, Model AA-6701F)에 의하여 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

소각재의 전량분석 결과는 Table 1과 같이 주성분은 Si이 있으며, 다량으로 함유된 Pb, Cu, Zn 등의 중금속과 Cd, Cr 등 미량의 중금속이 함유되어 있었다.

소각재의 침출실험은 여러 농도의 염산 및 수산화나트륨을 침출제로 사용하고 소각재와의 고액비 1:10, 실온의 조건에서 6시간 반응시켜 산침출과 알칼리침출에서 용해되는 여러 금속의 농도를 정량, 비교하였다. 이 결과를 Table 2에 나타내었다.

다양한 농도로 변화시킨 산, 알칼리의 침출액 중에는 Cu, Pb, Zn이 다량으로 용존되어 있으며, 산과 알칼리침출에서의 뚜렷한 침출특성을 나타내고 있다. 염산을 이용한 산침출의 경우, Cu, Pb, Zn 등이 모두 고농도로 침출되었으나, NaOH를 이용한 알칼리침출의 경우에는 일부의 금속에

Table 2. Component of leach liquor of incineration fly ash by HCl and NaOH (S/L : 100 g/dm³, time : 6 hrs, temp. : room temp.). [mg/dm³]

Leachant [N] Metals	HCl			NaOH		
	1	3	6	1	3	6
Zn	1710	1900	1970	801	1800	1950
Cu	7010	7150	7230	53	565	728
Pb	2660	4150	6400	349	2510	3430
Fe	96	118	136	0	0	1.8
Cd	17	17	16	0	0	0.9
Cr	16	21	20	0	0	1.3

대하여 침출이 억제되거나, 특정금속 만이 선택적으로 침출되는 현상을 나타내었다. 다량으로 존재하는 금속 중에서도 구리의 침출이 크게 억제됨으로서 아연과 납만이 선택적으로 용해된 수용액을 얻을 수 있었다. 한편, 시기를 달리하여 채취한 시료에는 금속성분의 함유량이 약간 차이를 보이고 있는데 이들 소각재에 함유된 각종 성분의 농도는 소각조에 도입되는 폐기물의 종류에 따라 달라지기는 하나, 침출의 특성은 변화하지 않았다.

이 결과로부터 아연의 침출이 거의 완료된다고 판단되는 3.0 mol/dm³-NaOH를 1단계 침출제로하여 소각비산재로부터 Zn과 Pb를 분리하고, 미용해 잔사를 이용하여 다량으로 존재하는 Cu를 회수하기 위하여, 1단계 침출 후의 잔사를 암모니아수와 탄산암모늄을 이용하여 암모니아 착이온 형성에 의한 침출을 비교하였다. 80°C의 열풍건조기에서 8시간 건조한 1차 침출잔사를 시료로 하여 고액비 1:10으로서 6시간 반응시킨 후, 고액분리하여 얻은 2차 침출액의 분석 결과를 Table 3에 나타내었다

그 결과 3.0 mol/dm³-(NH₄)₂CO₃이 구리와 암모니아 착이온 형성에 유리함을 알 수 있으며, Cu는 Cu(NH₃)₄²⁺의 착이온 형성으로 1단계 산침출보다 고농도로 침출되었다. 따

라서 2단계의 탄산암모늄을 침출제로 이용한 침출액 중에는 Cu가 11.4 g/dm³, Zn과 Pb이 각각 0.43 g/dm³, 0.1 g/dm³의 농도로 얻어져, 구리의 선택적 용해가 가능함을 알 수 있었다.

앞선 두 가지의 기초실험으로부터 단계별 침출조작에 의하여 특정 성분만을 용해할 수 있는 선택적 침출을 위하여, 침출제로서 물, 황산, 탄산암모늄 및 수산화나트륨을 이용하여 여러단계의 침출조작을 시도하였다. 이들 침출제 중에서 침출의 순서를 달리함으로써 나타날 수 있는 선택적 침출의 특성과 침출액으로부터 존재할 수 있는 금속이온종을 고려하였다. 따라서 본 연구에서는 이들 비산재를 여러 단계의 침출조작을 통하여 각 단계에서 침출되는 금속류를 분별함과 동시에 최종 잔사를 무해화시키는 데 그 목적을 두었다. 다양한 침출제의 조합으로 침출을 수행한 그 절차와 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

물에 의한 1차 침출은 각종 유해 중금속이 함유된 소각비산재가 아직 또는 일반 매립하였을 때 일어날 수 있는 가능성을 시사하고 있다. 탈이온수를 이용한 상온에서의 침출의 결과 구리, 아연이 고농도로, 납, 카드뮴 등의 중금속류도 환경기준치를 초과하는 값으로 용해되어, 방치할 경우 심각한 환경문제를 야기시킬 수 있다.

물에 의한 1차 침출 후의 미용해 잔사를 건조시키고 재차 칭량하여 고액비 1:5로 하여 3N-NaOH, 2N-H₂SO₄, 3N-(NH₄)₂CO₃에 의하여 2차 침출하였으며, 이 때 얻어지는 각종의 2차 침출 잔사를 재차 건조하여 3차 침출에 이용하였다.

탈이온수에 의한 침출의 결과, 구리는 알칼리 침출보다도 고농도로 침출되었으며, 다른 유해 중금속류도 동반되어 있음을 알 수 있었다. 한편 수침출의 잔사를 건조하여 마련한 시료를 이용하여 2차 침출한 결과, 황산을 침출제

Table 3. Component of leach liquor by the 2nd leaching (S/L : 100 g/dm³, time : 6 hr, temp. : room temp.). [mg/dm³]

Metal	Leachant	
	7.0 mol/dm ³ -NH ₄ OH	3.0 mol/dm ³ -(NH ₄) ₂ CO ₃
Cu	2,750	11,400
Pb	<0.1	100
Zn	486	430

Table 4. Component of leach liquor with each step from incineration fly ash of industrial solid wastes (S/L=1st. : 100 g/dm³, 2nd, 3rd. : 200 g/dm³, time : 6 hr, temp. : room temp.). [mg/dm³]

Metal	Leachant	3rd. Leaching (SL : 1/5)							
		2nd. Leaching (SL : 1/5)			Residue of 2N-H ₂ SO ₄	Residue of 3N-NaOH	Residue of 3N-(NH ₄) ₂ CO ₃		
	1st. (S/L : 1/10)	H ₂ O	2N H ₂ SO ₄	3N NaOH	3N (NH ₄) ₂ CO ₃	3N (NH ₄) ₂ CO ₃	3N (NH ₄) ₂ CO ₃	2N H ₂ SO ₄	3N NaOH
Ca		53	4.3	<0.1	2.7	21	17	3	3.6
Cd		8.7	4.3	<0.01	3.6	1.3	2.3	9.9	0.9
Cr		<0.01	44	<0.01	8.3	<0.01	4.7	43	1
Cu		2920	12500	289	9870	1510	14800	5480	857
Fe		1.4	556	7.5	4.1	58	50	757	2
Pb		30	13	2600	1370	1170	731	12	2070
Zn		762	3200	2250	1740	293	596	2970	3540

로 사용한 경우 납을 제외한 모든 성분이 효율적으로 침출됨을 알 수 있으나, 이 침출액으로부터 금속을 각각 분리하는 방법이 까다로와질 수 있다. 납은 황산납의 형태로 미용해 잔사와 함께 침전을 형성함으로써 침출이 억제되고 침출액에서는 낮은 농도를 나타내었다. 가성소다에 의한 2차 침출에서는 납과 아연만이 고농도로 침출되었는데, 이는 과잉의 하드록시이온이 관여한 수산화물 착이온의 형성에 의하여 용해가 가능하며, 이는 수산화물의 용해도적으로부터 계산될 수 있는 결과와 일치하였다. 한편 탄산암모늄을 이용한 결과에서는 구리가 고농도로 침출되었으나, 납, 아연도 비교적 높은 농도로 침출됨으로서 선택적 용해의 목적에 부합되지 않았다.

2차 침출에서 미용해된 잔사를 재차 열풍건조기에서 건조한 후, 2차 침출에 사용되지 아니한 침출제를 사용하여 3차 침출을 시도하였다. 우선, 2N 황산에 의하여 얻어진 잔사를 이용하여 탄산암모늄으로 용해한 결과, 구리, 납이 1,000~1,500 ppm의 비교적 낮은 농도로, 아연이 300 ppm으로 선택성을 가지지 못한 채 용해됨으로서 바람직한 결과를 얻을 수 없었다. 한편, 가성소다에 의한 2차 침출잔사를 이용하여 탄산암모늄으로 3차 침출한 결과에서는 구리가 14,800 ppm의 극히 높은 농도로, 아연과 납이 600, 730 ppm 만이 침출되어 침출단계에서의 특정금속에 대한 선택성이 크게 나타남으로서 구리를 회수하기 위한 단계를 간략화할 수 있을 것으로 판단되었다. 이 때, 침출에 도입된 시료에는 2차 침출 시 접촉된 가성소다가 소량 잔존하여 있었으며, 이는 탄산암모늄에 의한 침출의 효율을 극대화시킬 수 있었다고 사료된다. 반면, 탄산암모늄을 2차 침출제로 사용한 잔사로부터 황산, 또는 가성소다에 의하여 3차 침출한 결과에서는 황산에 의하여 납의 침출이 억제되고, 가성소다에 의하여 구리의 침출이 억제되었으나 바람직한 선택적 용해의 결과를 얻을 수 없었다. 또한 강알칼리, 또는 강산에 의한 최종의 침출 잔사는 그 자체로 간단히 폐기시킬 수 없는 문제점을 가지기 때문에 중화처리의 단계를 거쳐야 한다

한편, 각 단계별 침출에 의하여 소각비산재가 감량된 정도를 청량하여 무게 감량율로서 Table 5에 나타내었다. 이 때 침출잔사는 80°C에서 건조한 후 청량한 값을 사용하였는데, 그 결과 무게감량율은 물, 황산 및 탄산암모늄에 의한 각 단계의 침출에 의하여 77%의 감량율을 나타내었으며, 침출특성이 가장 뛰어난 결과를 보였던 물, 가성소다, 탄산암모늄에 의한 침출 후의 결과는 69%의 감량효과를, 그 외의 각 단계에서도 유사하게 70% 전후의 감량율을 나타내었다.

Table 5. Reduction ratio of the fly ash in the leaching steps.

Fly ash	1st. Leaching (S/L · 1/10)	2nd. Leaching (S/L · 1/5)	3rd. Leaching (S/L · 1/5)	Soluble amount [%]
1 kg	H ₂ O 527 g	2N-H ₂ SO ₄ 294 g	3N-(NH ₄) ₂ CO ₃ 226 g	77
	H ₂ O 527 g	3N-(NH ₄) ₂ CO ₃ 357 g	2N-H ₂ SO ₄ 296 g	70
	H ₂ O 527 g	3N-(NH ₄) ₂ CO ₃ 357 g	3N-NaOH 317 g	68
	H ₂ O 527 g	3N-NaOH 443 g	3N-(NH ₄) ₂ CO ₃ 310 g	69
	3N-NaOH 600 g	3N-(NH ₄) ₂ CO ₃ 420 g	H ₂ O 384 g	62

Table 6. Component of leach liquor with migration test from residue by 3rd leaching. [mg/dm³]

Metals	Allowable Conc.	pH 5.8 Leach liquor
Zn	-	-
Cu	3.0	3.5
Pb	3.0	<0.2
Fe	-	-
Cd	0.3	<0.012
Cr	1.5	<0.08
Ca	-	-

이상의 침출실험 결과 다단계 침출을 시행 할 경우, 각 단계에 의한 선택적 침출과 무게 감량이 가능하였다. 따라서 물 침출에 의하여 구리를, 수산화나트륨의 침출액으로부터 아연과 납을 분리하고, 3차 침출제인 탄산나트륨의 침출액으로부터 구리를 선택적으로 침출할 수 있었다.

한편 3차 침출 후 그 잔사를 폐기물의 용출실험법에 의거하여 용출 실험한 결과를 Table 6에 나타내었다.

그 결과 구리가 허용기준값의 1.1배로 용출되었지만, 카드뮴, 크롬 및 납에 대해서는 허용한계 이하로서 무해함을 알 수 있었다.

4. 결 론

산업폐기물 소각비산재에 함유된 유해 중금속 및 그 조성을 살펴보기 위하여 습식법의 처리절차의 하나인 침출공정을 도입하였으며, 각종 금속화합물의 화학적 성질을 고려한 다단계 침출에 의하여 침출특성을 확인하고 각 성분의 분리 회수에 대한 기초자료로 제시하였다.

1. 본 실험에 사용한 소각 비산재의 주성분은 Si이었으

며, Pb, Cu, Zn 등의 기본금속과 Cd, Cr 등의 유해 중금속이 함유되어 있었다.

2. 침출제로서 탈이온수, 염산, 황산, 탄산암모늄 및 수산화나트륨 등을 이용하여 침출을 행하였으며. 염산에 의한 침출에서는 소각비산재의 조성성분이 모두 잘 용해되었으며, 알칼리 침출에서는 납과 아연의 용해가 선택적으로 이루어졌다. 또한, 침출계의 농도 증가에 따라 침출률도 증가하는 경향이 나타났다. 한편, 이들의 특성을 조합하여 선택적 침출을 위한 다단계 침출을 시도하였다. 선택적 침출이 가장 효과적으로 수행된 결과, 1차의 물침출에 의하여 구리를, 2단계 수산화나트륨에 의한 침출로부터 아연과 납을, 3단계 침출제인 탄산암모늄을 이용하여 물에 미용해된 구리를 선택적으로 침출할 수 있었다.
3. 각 단계별에 의한 무게 감량은 물, 황산 및 탄산암모늄에 의한 각 단계의 침출에 의하여 77%의 침출율을 나타내었으며, 그 외의 각 단계에서는 60% 전후의 무게 감량을 나타내었다. 이상의 침출실험 결과 다단계 침출을 시행 할 경우, 각 단계에 의한 선택적 침출과 무게 감량이 가능하였다.
4. 본 연구에서 제시한 물-수산화나트륨-탄산암모늄의 3단계 침출 후 그 잔사를 폐기물의 용출실험법에 의거하여 용출 시험한 결과, 구리를 제외한 오염성분의 화학종에 대하여 허용한계 이하로서 무해함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 永田勝也 : "機械工學からみた廢棄物處理, 再資源化", 月刊廢棄物. vol. 14, No. 154, pp. 104-107 (1988).
2. Riley W.D. et al. : "Spectral Characteristics of Grinding Sparks Used for Identification of Scrap Metals", U.S. Bureau of Mines, RI 8932 (1985).
3. Kunugita E., Y. Inoue, J.H. Kim and I. Tsuboi : "Computer-Aided Synthesis of Metal Separation by Precipitation", Kagaku Kogaku Ronbunshu, 21, 294-299 (1995).
4. Kim J.H., J.G. Yang and E. Kunugita : "Synthesis of Processes for Recovering Metals from Incineration Fly Ash of Municipal Solid Wastes", *ibid.*, 23, 47-52 (1997)
5. Lee S.S., B.G. Kang and J.H. Kim : "Analytical Data of Leaching Solution from Petroleum Fly Ash", *ibid.*, 19, 1184-1186 (1993).
6. Gomes-Bueno C.O., D.R. Spink and G.L. Rempel : *Metalurgical Transaction B*, 12B, June, 341-352 (1981).
7. 金鍾和 : "産業廢棄物 燒却粉塵으로부터 有價金屬의 回收技術", 研究報告書, 昌原大學校 産業技術研究所 (1998).
8. 樺田榮一, 金 鍾和 : "廢棄物からレアメタルズを回收するプロセス", *ケミカルエンジニアリング*, 39, 33-37 (1994).
9. Hemmings, R.T., E.E. Berry, B.J. Cornelli and D.M. Golden : "Evaluation of Acid-leached Fly Ash as a Pozzolan", *Mat. Res. Symp. Proc.*, 136, pp. 141-160 (1989).
10. Sato K. : Energy and Environment Laboratory Report. No 283051 (1984).