

## 水洗에 의한 生活廢棄物 燒却재 중 飛散재로부터 鹽素成分의 除去

安芝煥 · 韓基天 · \*金亨錫

韓國地質資源研究院 資源活用研究部

### Removal of Chlorine from Fly Ash in Municipal Solid Waste Incineration Ash by Water Washing

Ji-Whan Ahn, Gi-Chun Han and \*Hyung-Seok Kim

*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals & Materials Processing Division*

#### 요 약

생활 폐기물 소각시 발생하는 비산재를 보통포틀랜드시멘트의 원료로 사용할 목적으로 비산재를 수세하여 염소성분을 제거해 보았다. 소각로에서 발생하는 배가스를 각각  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및  $\text{NaOH}$ 로 중화처리하여 집진된 비산재에는 각각 32.8% 및 50.1% 정도의 수용성 염이 그리고 22.9% 및 26.0% 정도의 염소성분이 함유되었으며 이들은 주로  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaClOH}$ 로 존재하였다. 액/고비(Liquid/Solid ratio, L/S)를 10, 교반속도를 300 rpm으로 하여 20°C에서 비산재를 수세했을 때, 수용성염의 대부분이 30분 이내에 용해되어 염소 함유량이 각각 4.4% 및 2.0% 까지, 50°C에서는 각각 1.7% 및 0.8% 까지 낮아졌다. 잔류하는 염소성분은 friedel's salt( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )으로 존재하였다. 폐수의 수질을 조사한 결과, 배출 허용 기준을 초과하는 성분은 Pb 및 Cd 이었으며 그 외 성분은 배출 허용 기준 이하였다. 그러나  $\text{CO}_2(\text{g})$  및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 pH를 10으로 조절하여 비산재를 수세한 결과, Pb와 Cd는 용출허용치 이하로 용해되었다.

주제어: 생활 폐기물 소각재, 비산재, 재활용, 염소 제거

#### ABSTRACT

The chlorine component in fly ash from municipal solid waste incineration ash was removed by water washing for the purpose of recycling fly ash as a raw material of ordinary portland cement. The samples were a different kind of fly ashes using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{NaOH}$  as media of wet scrubber for flue gas cleaning. The content of soluble salts of fly ash using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{NaOH}$  was 32.8%, 50.1% and the content of chlorine component, 22.9% and 26.0% respectively, which was  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaClOH}$  mainly. When each fly ash was washed using water under conditions of a agitation speed of 300 rpm, a liquid to solid ratio of 10, most soluble salts in fly ash were dissolved within 30 minutes and the content of chlorine component in ash was diminished to the content of 4.4%, 2.0% at 20°C and 1.7%, 0.8% at 50°C respectively. And the main compound of residual chlorine component in ash after water washing was friedel's salt ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). From analysis results of water quality for wastewater by water washing, the components exceeding discharged wastewater standard were only Pb and Cd. But As pH was controlled to 10 with addition of  $\text{CO}_2(\text{g})$  or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in water, the concentration of heavy metals such as Pb and Cd was also under discharged wastewater standard.

**Key words:** municipal solid waste incineration ash, fly ash, recycle, chlorine removal, water washing

\* 2001년 8월 20일 접수, 2001년 9월 25일 수리

\* E-mail: alunite@dreamwiz.com

## 1. 서 론

1999년 현재 국내 14개 생활 폐기물 소각장에서 발생된 소각재(바닥재 및 비산재 포함)는 약 176,000톤<sup>1)</sup>으로 산업의 발달과 생활수준이 향상됨에 따라 생활폐기물의 발생량은 빠르게 증가되고 있으며, 매립보다는 재활용 및 소각을 우선으로 한 정부의 방침에 따라 소각재의 발생량도 점차 증가될 전망이다.

소각재 중 바닥재는 일반 폐기물로 분류되어 있지만, 비산재는 중금속 용출량이 허용치를 초과하므로 지정 폐기물로 분류되어 대부분 관리형 매립장에 매립되고 있다. 그러나 중간처리비용의 상승, 지역 이기주의, 매립지 부족 그리고 최근 사회적 문제로 부각되고 있는 다이옥신이 비산재에 높게 함유되어 있어 그 처분이 더욱 어려워지고 있다. 이에 따라 일본에서는 비산재를 용융, 슬래그화 하여 안정화시켜 재활용하지만 제조비용이 매우 높은 것이 단점이다.

반면에 비산재를 보통 포틀랜드 시멘트 원료로 이용하면 비산재에 함유된 중금속이 클링커 및 수화반응 생성물 내에 고용되고 다이옥신 분해에 필요한 800°C 보다 높은 1450°C에서 시멘트를 제조하기 때문에 다이옥신의 처리에 있어서도 효과적인 방법이다. 그러나 시멘트 원료에 염소성분이 함유되어 있으면 이들 성분이 900~1,300°C에서 휘발한 후 750°C 내외에서 냉각되면서 예열기 등에 응축, 농축되기 때문에 제조공정의 불안 등을 일으킨다. 그러므로 시멘트 공장에서는 원료의 염소 함유량을 400 ppm이하로 가급적 제한하여 사용하거나, 기존의 시멘트 제조설비에 별도로 소성시 휘발되는 염소성분을 제거하는 bypass 설비를 갖추고 있다. 그러나 비산재에는 시멘트 공장에서 규제하는 염소성분이 10~30% 정도 함유되어 있어 단지 이들을 1% 정도 혼합하여 직접 사용해도 원료에는 1,000~3,000 ppm의 염소성분이 함유되기 때문에 비산재를 시멘트 원료로 사용하기 위해서는 미리 염소성분을 제거해야만 한다.

따라서 본 연구에서는 wet scrubber에서 배가스의 중

화제로 각각 Ca(OH)<sub>2</sub>와 NaOH를 사용하는 생활폐기물 소각시설에서 발생된 비산재를 대상으로 수세조건에 따른 비산재의 화학성분, 구성물질, 수용성염 및 염소성분의 제거량을 조사하여 비산재를 보통 포틀랜드 시멘트의 원료로 사용할 수 있는지 알아보았다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1. 시료

비산재 시료는 경기도 I 지역에 위치한 생활 폐기물 소각장에서 발생된 비산재(이하 I 비산재)와 부산 D 지역의 소각장에서 발생된 비산재(이하 D 비산재)를 사용하였다. 각 소각 시설에서는 스토커 방식으로 1일 300톤, 200톤 정도의 생활폐기물을 소각처리하며, 소각시 발생하는 배가스 및 비산재는 Table 1과 같은 방식으로 처리하여 집진된다. 채취된 시료는 밀봉된 상태로 실험실로 운반하여 100±5°C에서 항량으로 될 때까지 건조한 후 테시케이터에서 보관하여 각 실험의 시료로 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

수세 실험은 Fig. 1 과 같이 2L의 water jacket을 입힌 실린더형 반응기에 온도조절이 가능한 water bath를 연결하여 실험하였다. 이 반응기에 증류수를 넣고 교반기로 교반하면서 온도를 조절한 후 정해진 액/고비(Liquid/Solid ratio, L/S)로 비산재를 넣고 수세한 후 1.0 μm의 유리섬유여과지로 고액분리하여 상등액 중의 중금속과 염소이온의 농도를 측정하였으며, 탈수된 cake는 건조하여 화학성분 및 광물상 등을 분석하였다.

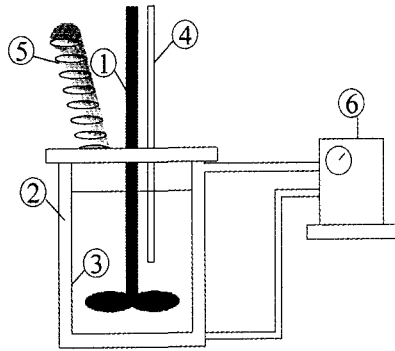
각 비산재의 중금속 함유량은 질산 : 불산 : 염산 (4 : 4 : 1)의 혼합산으로 용해시킨 후 AAS(AA-6800, Shimadzu)로, 그 밖의 화학성분은 XRF(XRF-1700, Shimadzu) 및 ICP(ICP-AES 7500, Shimadzu)에 의해 분석하였다. 그리고 광물상은 X-선 회절분석기(X'pert, Philips)로, 염소의 농도는 질산은에 의한 적정법(mol 법)으로, 입도분포는 입도분석기(Mastersizer ms 20,

Table 1. Process of treatment of fly ash used in this study.<sup>2)</sup>

Sample	Treatment process of fly ash
I fly ash*	Wet Scrubber → Spray Dry Absorber → Bag Filter → Selective Catalytic Reduction
D fly ash**	Spray Dry Absorber → Bag Filter → Selective Catalytic Reduction

\*Fly ash from a incinerator facility in Gyeonggi province.

\*\*Fly ash from a incinerator facility in Pusan province.



① stirrer ② water jacket ③ cylinder  
④ thermometer ⑤ reflux condenser  
⑥ water bath

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for water washing of fly ash.

Table 2. Equipments and conditions for dioxin analysis

Items	Conditions of analysis
• HRGC/HRMS	Micromass, Autospec Ultima
• Injector Temp.	250°C
• Column	SP-2331 (60 m × 0.32 mm I · D × 3.0 μm)
• Oven	120°C (3 min) → 200°C (10°C/min, 3 min) → 265°C(3°C/min, 15 min)
• Carrier Gas	He, 2.5 ml/min
• Ionization	EI, 36 eV
• Ion Source	260°C

Malvern)를 사용하여, 그리고 다이옥신 함유량은 Table 2와 같은 조건으로 분석하였다.

수세에 의해 발생된 폐수의 수질은 BOD의 24개 항목을 수질오염공정시험방법에 따른 항목별 시험방법<sup>3)</sup>으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 생활 폐기물 소각재중 비산재의 물성

Table 3 은 I 비산재와 D 비산재의 화학성분을 나타

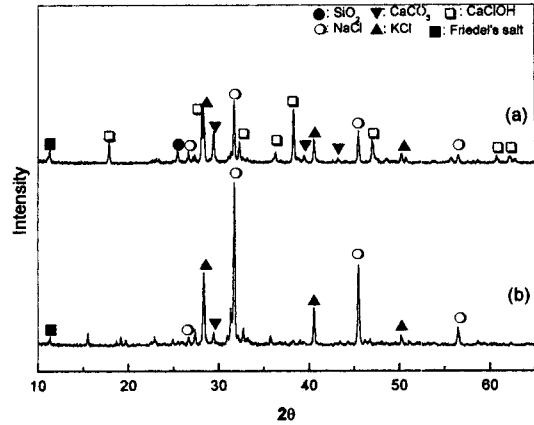


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of fly ash : (a) I fly ash, and (b) D fly ash.

낸 것이다. I 및 D 비산재의 주요 성분은 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이었으며, I 비산재와 D 비산재에는 각각 CaO가 41.86% 및 8.85%, SiO<sub>2</sub>가 7.10% 및 6.07%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 3.51% 및 3.28%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.77% 및 0.64% 정도 함유되어 있었다. 그리고 시멘트의 유해성분인 Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O는 I 비산재의 경우 각각 5.47% 및 4.60% 정도, D 비산재가 각각 9.58% 및 12.37% 함유되어 있었고, 염소성분은 I 비산재에는 22.9%, D 비산재에는 26.0%가 함유되어 있다. 중금속의 경우는 두 비산재 모두 Pb가 가장 많이 함유되어 있고, Cu, Cd, Cr, As의 순으로 함유량이 낮은 것으로 나타났다. 한편, 두 비산재의 CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O의 함유량 차이가 큰 것으로 나타났는데, 이는 Table 1 에 보여진 바와 같이 wet scrubber에서 중화제로 I 소각시설에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>를, D 소각시설에서는 NaOH를 사용하므로<sup>2,4)</sup> Fig. 2 와 같이 I 비산재에는 CaCO<sub>3</sub>, CaClOH 등의 칼슘화합물이 많이 존재하고, D 비산재에는 NaCl과 KCl 등이 염화물이 많이 존재하기 때문으로 생각된다. 그리고 미소한 friedel's salt의 회절선이 관찰되는데 이는 비산재의 수화반응으로 생성된 것으로 판단된다.

Table 4 는 I 비산재와 D 비산재의 다이옥신 함유량

Table 3. Chemical composition of fly ashes

Sample	Component (wt.%)															
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Cu	Cd	As	Cr	Pb
I fly ash	41.86	7.10	3.51	0.77	2.21	0.91	5.47	4.60	0.05	2.16	22.90	0.0568	0.0166	0.00125	0.0318	0.213
D fly ash	8.85	6.07	3.28	0.64	1.60	0.92	9.58	12.37	0.10	2.31	26.00	0.137	0.0507	0.00621	0.0671	0.580

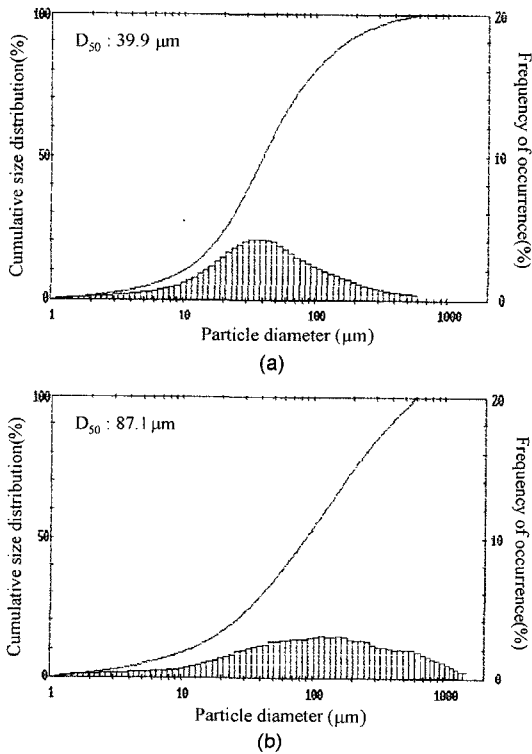
**Table 4.** Analysis results of dioxins and furans in fly ash

Item	Content (pg-TEQ/g)	
	I fly ash	D fly ash
PCDFs	312.18	41.96
PCDDs	193.46	102.16
PCDDs/DFs	505.64	144.12

\*PCDDs and PCDFs are abbreviations of dioxins and furans, respectively

을 분석한 결과이다. I 비산재에는 505.64 pg-TEQ/g, D 비산재에는 144.12 pg-TEQ/g의 다이옥신이 함유된 것으로 나타났다. 그러나 비산재를 시멘트 원료로 사용할 경우 다이옥신이 분해되는 온도(약 800°C)보다 높은 약 1450°C에서 소성하기 때문에 다이옥신에 의한 환경적인 문제는 거의 발생되지 않을 것으로 생각된다.

Fig. 3은 I 비산재와 D 비산재의 입도분포를 측정 한 결과이다. I 비산재의 평균입경은 39.9 μm, 최대입경은 0.6 mm 이며, D 비산재는 I 비산재에 비해 비교적 입

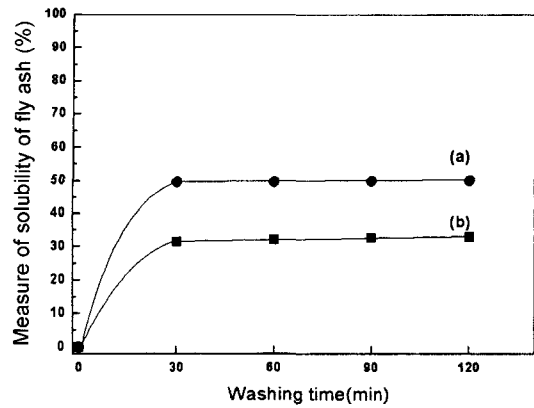


**Fig. 3.** Particle size distribution of fly ashes : (a) I fly ash, and (b) D fly ash.

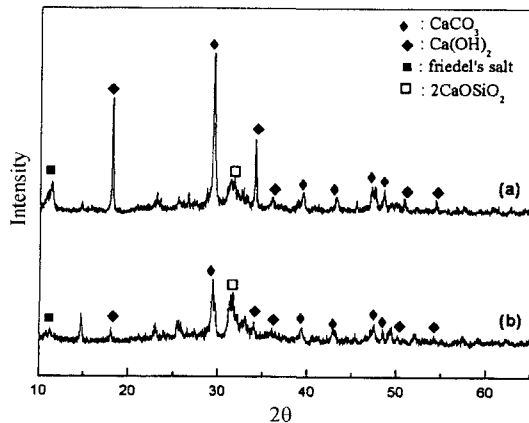
도가 커 평균입경이 87.1 μm 이고 최대입경은 1 mm 정도인 것으로 나타나 별도로 분쇄하지 않아도 시멘트 원료로 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.2. 수세에 의한 염소성분의 제거특성

Fig. 4는 20°C의 증류수로 액/고비를 10으로, 교반속도는 300 rpm으로하여 비산재를 수세했을 때 시간에 따른 비산재 용해량을 측정 한 결과이다. 30분 정도 비산재를 수세한 결과, I 비산재는 31.5% 정도가 그리고 D 비산재는 49.6% 정도가 용해되었다. 이와 같이 비산재에서 용해되는 물질은 Fig. 2와 같이 수세전에 존재하는 NaCl, KCl, CaClOH의 회절피크가 수세후에는 Fig. 5와 같이 이들의 회절피크가 관찰되지 않고



**Fig. 4.** Measure of solubility of fly ashes according to washing time (L/S : 10, washing temperature : 20°C) : (a) I fly ash, and (b) D fly ash.



**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns of fly ashes after water washing (L/S = 10, washing time : 30 min, washing temperature : 20°C) : (a) I fly ash, and (b) D fly ash

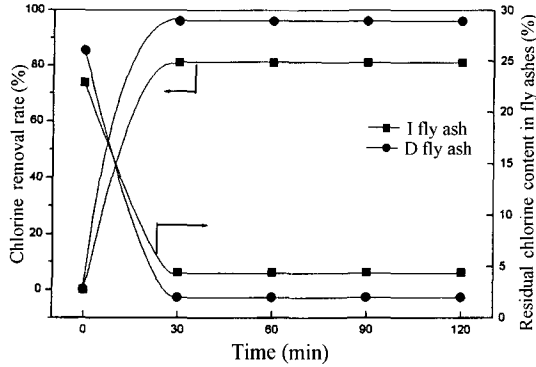


Fig. 6. Chlorine removal rate and Residual Cl<sup>-</sup> content in fly ash depending on washing time (L/S = 10, washing time : 30 min, washing temperature : 20°C).

CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, friedel's salt의 회절피크만 관찰되므로 주로 KCl, NaCl, CaClOH 임을 알 수 있다. 이때 수세전에는 관찰되지 않던 Ca(OH)<sub>2</sub>의 회절선이 수세후에 관찰되는데 이는 CaClOH가 2CaClOH(s)+6H<sub>2</sub>O(l) → Ca(OH)<sub>2</sub>(s)+CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(aq)와 같은 반응으로 일부 용해되어 생성된 것으로 보인다.

Fig. 6은 Fig. 4와 동일한 수세조건으로 I 비산재와 D 비산재를 수세하였을 때 염소 성분의 제거율과 수세 후 비산재 내 잔류염소량을 나타낸 것이다. Fig. 4와 같이 수용성염이 용해됨에 따라 I 및 D 비산재에 함유된 염소성분도 30분 내에 각각 약 81% 및 96%가 제거되어 잔류 염소의 함유량도 각각 4.4% 및 2.0%까지 낮아졌다. 이때 수세후 비산재에 잔류하는 염소성분은 수세한 비산재의 X선 회절분석 결과인 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 용해도가 낮은<sup>5)</sup> friedel's salt에 포함된 염소성분으로 생각되고, 두 비산재의 잔류 염소량에 차이를 보이는 것은 friedel's salt의 생성량 차이에서 비롯된 것으로 보인다. 따라서 수세에 의한 방법으로 비산재에 함유된 염소성분의 제거율을 높이기 위해서는 수화생성물인 friedel's salt가 생성되지 않도록 소각장에서 발생된 비산재를 가급적 짧은 시간내에 수세해야만 할 것으로 생각된다.

Fig. 7은 수세 온도에 따른 비산재의 염소잔유량을 알아본 결과이다. 이 때, 액/고비를 10, 교반속도는 300 rpm으로 고정하고, 온도를 5°C, 20°C, 50°C로 하여 각각 30분 동안 비산재를 수세하여 잔류 염소량을 측정하였다. 온도를 5°C에서 50°C로 증가시켜 수세함에 따라 잔류 염소량이 I 비산재의 경우는 5.0%에서 1.7%로, D 비산재는 2.2%에서 0.8%로 감소되었는데, 이는

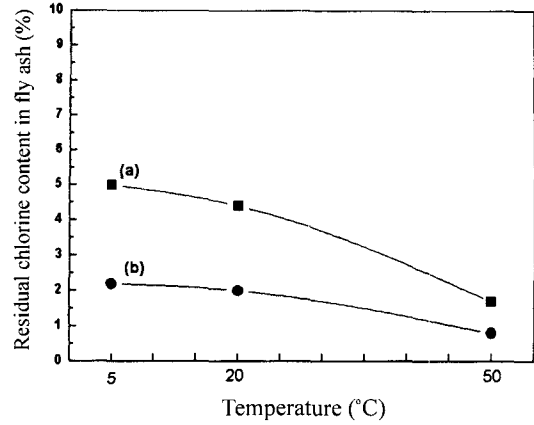


Fig. 7. Residual chlorine content in fly ashes according to washing temperature (L/S = 10, washing time : 30 min). : (a) I fly ash, and (b) D fly ash.

온도가 증가됨에 따라 friedel's salt의 용해량이 증가되어 나타난 현상으로 보인다. 따라서 비산재의 수세온도를 50°C 까지 높이면 염소성분의 잔유량을 상온에서 수세한 경우보다 2배 정도 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.3. 수세기 발생된 폐수의 수질

Table 5는 액/고비를 10으로 하여 20°C에서 30분 동안 I 비산재와 D 비산재를 교반한 후 여액에 대해 BOD의 24개 항목을 수질오염공정 시험방법에 따른 항목별 시험방법으로 분석한 결과를 수질규제기준의 배출허용기준과 함께 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 I 및 D 비산재 수세여액의 pH가 각각 12.5, 6.8로 다르게 나타났는데 이는 I 비산재의 경우는 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 수세기 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>의 영향으로 D 비산재는 중성염인 KCl과 NaCl의 영향으로 생각된다. 그리고 Cd와 Pb의 농도는 수질규제기준 중 배출허용기준을 초과하였으나 다른 중금속과 기타 항목의 물질은 배출허용기준 이하로 나타나 수세처리만 할 경우에는 Cd와 Pb의 농도를 배출허용치 이하로 낮춘 후 폐수를 배출해야 할 것으로 판단된다.

### 3.4. 수세기 CO<sub>2</sub>(g) 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가에 따른 폐수 처리

본 연구에서 사용된 비산재와 동일한 소각장에서 발생된 바닥재를 대상으로 CO<sub>2</sub>(g)를 주입하여 폐수를 처리한 결과 pH 10 부근에서 Pb는 수산화물[Pb(OH)<sub>2</sub>]보다 용해도가 낮은 PbCO<sub>3</sub>로 침전되고, Cd는 난용성인

**Table 5.** Analysis result of wastewater from fly ash by water washing

Item	Value of analysis (mg/L)		Effluent standard (mg/L)
	I fly ash	D fly ash	
pH	12.5	6.8	5.8-8.6
BOD	3.2	1.9	<30
COD	20.1	14.0	<40
T-N	3.12	2.81	<60
T-P	3.58	2.01	<8
N-hexane extracts	0.0	0.0	Mineral oil : <5 Oli and fat of animals and plants : <30
Phenols	0.00	0.00	<5
CN <sup>-</sup>	0.002	0.003	<1
Cr	0.21	0.29	<2
Fe	0.40	0.56	<10
Zn	0.27	0.08	<5
Cu	0.11	0.10	<3
Cd	0.09	35.5	<0.1
Organophosphorus compounds	0.00	0.00	<1
As	0.000	0.003	<0.5
Pb	17.8	1.28	<1
Cr <sup>6+</sup>	0.13	0.19	<0.5
Mn	0.10	0.09	<10
F <sup>-</sup>	1.47	3.44	<15
PCB	0.00	0.00	<0.003
Tetrachloroethylene (TCE)	0.000(μg/ml)	0.000(μg/ml)	<0.3
Trichloroethylene (PCE)	0.000(μg/ml)	0.000(μg/ml)	<0.1
Anion surfactants	0.25	0.56	<5
Escherichia coli	<2 (MPN/100 ml)	<2 (MPN/100 ml)	<3,000
Color	14	7	<400

**Table 6.** Heavy metal concentration of wastewater of fly ash with CO<sub>2</sub>(g) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [1:10(w/v) of pulp density, 20°C, CO<sub>2</sub>(g) influent: 100 ml/min]

Sample	pH Regulator	pH	Concentration (mg/L)			
			Cd	Pb	Cu	Cr
I fly ash	Not	12.5	0.09	17.8	0.11	0.21
	CO <sub>2</sub> (g)	10.1	ND	1.20	ND	0.17
D fly ash	Not	6.8	35.5	1.28	0.10	0.29
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0	0.08	ND	ND	ND

(ND : Not Detected)

Table 7. Chemical composition of fly ash after water washing

Sample	Component (wt.%)															
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Cu	Cd	As	Cr	Pb
I fly ash	38.44	13.40	5.05	0.79	3.81	1.25	0.67	0.38	0.13	2.22	1.7	0.0811	0.0237	0.00178	0.0454	0.304
D fly ash	18.09	20.39	10.08	2.02	5.55	2.41	1.89	1.09	0.23	4.98	0.8	0.228	0.0845	0.0104	0.112	0.967

Table 8. An example of trace and harmful elements in cement<sup>7)</sup>

Year	Elements (ppm)									
	Mn	Cl	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	V
1975	851	5	72	125	430	11	1.1	59	45	35
1992	1162	6	61	138	550	7	1.6	40	38	42

수산화물로 침전되기 때문에 Pb와 Cd의 용출량이 가장 적은 것으로 나타났다.<sup>6)</sup> 그러나 Table 5에서 알 수 있는 것처럼 I 비산재의 경우 pH가 12.5로 높고 D 비산재는 6.8로 낮기 때문에 비산재의 액/고비를 10으로 맞춘 후에 I 비산재에는 CO<sub>2</sub>(g)를 주입하고 D 비산재에는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH를 10으로 조절하면서 수세한 후 고액분리한 여액의 중금속의 농도를 분석한 결과를 Table 6에 나타내었다. 실험 결과, CO<sub>2</sub>(g) 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 투입하지 않았을 경우 I 비산재의 Pb 농도는 17.8 mg/L, D 비산재의 Cd 농도는 35.5 mg/L로 용출 허용치를 초과하였지만, CO<sub>2</sub>(g) 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 투입하여 pH를 10으로 조절한 경우에는 I 비산재의 Pb 농도가 1.2 mg/L로, D 비산재의 Cd 농도가 0.08 mg/L로 낮아져 용출허용치 이내로 되었다. 따라서 CO<sub>2</sub>(g)나 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 투입하여 pH를 10으로 조절한 후 비산재를 수세하게 되면 발생된 폐수내의 중금속의 농도가 용출 허용치를 초과하지 않으므로 별도의 폐수처리 설비는 필요하지 않을 것으로 생각된다.

Table 7은 Fig. 7의 50°C에서 수세하고 남은 비산재를 105±5°C에서 향량이 될 때까지 건조한 후 화학성분을 분석한 결과이다. 수용성염인 KCl과 NaCl이 용해됨에 따라 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 중금속의 함유량이 상대적으로 증가되었고 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량을 비교한 결과 점토광물과 유사한 성분비를 갖는 것으로 나타났다. 또한 시멘트의 초기강도의 발현을 저하시키므로 시멘트 원료에 0.5% 이하로 제한하고 있는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함유량이 수세 후에는 I 및 D 비산재에서 각각 2.22% 및 4.98%로 증가되었다. 그러나 시멘트클링커 제조시 공정에 문제를 일으키는 염소성분은 약 2% 이하로, 클링커의 품질에 영향을 끼치는 Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O

의 함유량은 I 비산재에서는 각각 0.67% 및 0.38%까지, D 비산재에서는 각각 1.89% 및 1.09%까지 낮아졌다.

한편 염소성분이 다량 함유된 산업부산물을 시멘트 원료로 사용하기 때문에 휘발되는 염소성분을 제거하는 by pass 설비가 갖추어진 국내 시멘트 공장에서는 시멘트 원료에 염소성분이 400 ppm 이하로 함유되어 있으면 공정의 문제를 발생시키지 않고 사용이 가능하다고 한다. 따라서 50°C 정도에서 수세한 비산재를 시멘트 원료의 배합비를 고려해서 1% 정도 혼합해서 사용하게 되면 염소성분을 400 ppm 이하로 낮출수 있기 때문에 염소성분의 휘발에 따른 공정상의 문제는 없을 것으로 판단된다. 또한 Table 8에 나타난 정도로 보통 포틀랜드시멘트 중에는 중금속이 일반적으로 함유되어 있으며, Cd는 시멘트의 물성에 영향을 거의 주지 않고, Pb의 경우도 0.1% 이하로 함유되어 있으면 시멘트의 물성에 영향을 끼치지 않는다고 하므로<sup>7)</sup> 비산재에 함유된 중금속이 시멘트의 물성에 주는 영향은 거의 고려하지 않아도 될 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

생활 폐기물 소각재 중 비산재를 시멘트 원료로 사용하기 위한 가능성을 알아보기 위해 비산재를 수세하였을 때 시멘트의 유해성분인 염소성분의 제거특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 비산재는 시멘트의 주요구성성분인 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등으로 구성되었고, 수용성염이 I 비산재에는 32.8%, D 비산재에는 50.1% 정도, 염소성분이 각각 22.9%, 26.0% 정도로 함유되었

으며, 이들은 주로 KCl, NaCl, CaClOH 등의 염소화합물이었다.

2. 액/고비를 10, 수세시간을 30분으로 고정하여, 수세온도를 5°C에서 50°C 까지 변화시켜 비산재를 수세하였을 때 비산재의 잔류염소량이 I 비산재에서는 5.0%에서 1.7%까지, D 비산재는 2.2%에서 0.8%까지 낮아졌다. 이 때, 수세 후 고형물에 잔류하는 염소성분은 friedel's salt로 존재하였다.
3. 수세로 발생된 폐수의 수질을 분석한 결과, I 비산재의 pH는 12.5로 높지만, D 비산재의 pH는 6.8로 낮았고, Pb의 Cd의 용해량이 배출허용기준을 초과한 것을 제외하고 그 외의 수질항목에 포함된 물질은 배출허용기준을 만족하였다.
4. CO<sub>2</sub>(g)나 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 pH를 10으로 조절하여 비산재를 수세한 결과, 수세 폐액에 중금속의 용해량이 중금속 용출 허용치를 초과하지 않으므로 별도로 폐수처리를 하지 않아도 될 것으로 판단된다.
5. 비산재에 CO<sub>2</sub>(g)나 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 투입하여 수세한 비산재의 화학성분을 분석한 결과, 수용성 염의 제거로 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량은 다소 증가되었고 Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O의 함유량은 감소되었다.
6. 따라서 약 50°C에서 CO<sub>2</sub>(g)및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH 10 정도에서 수세한 비산재를 bypass 설비가 갖추어진 시멘트 킬른에서 1%정도 시멘트 원료에 혼합하여 사용하게 되면 염소성분의 휘발

에 따른 공정상의 문제점은 발생되지는 않을 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. 환경부 : "1999년 전국 폐기물 발생 및 처리현황" (2000).
2. 국립환경연구원 : "都市 쓰레기 燒却재 中の 有害物質含量 調査研究" (1999).
3. 환경부 : "수질오염공정시험방법" (2000).
4. Clive Brereton : "Municipal solid waste-incineration, air pollution control and ash management", Resources, Conservation and Recycling, 16, 227-264 (1994).
5. U. A. Birnin-Yauri, F. P. Glasser : "FRIEDEL'S SALT, Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>(Cl, OH)·2H<sub>2</sub>O : ITS SOLID SOLUTIONS AND THEIR ROLE IN CHLORIDE BINDING", Cement and Concrete Research, Vol. 28, No.12, 1713-1723 (1998).
6. 安芝煥, 韓基天, 金亨錫 : "生活廢棄物 燒却재중 바닥재의 特性", 資源리사이클링, 제10권, 제4호, 48-57 (2001).
7. 內川 浩 : "環境負荷低減および廢棄物リサイクルを指向するセメントコンクリート産業", 秩父 小野研究報告, 第48卷, 第2冊 第133号, 6 (1997).

---

### 韓 基 天

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
  - 本 學會志 第10卷 4號 參照
- 

---

### 安 芝 煥

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
  - 本 學會志 第 10卷 4號 參照
- 

---

### 金 亨 錫

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
  - 本 學會志 第10卷 4號 參照
-