

## 도시생활폐기물 소각로에서 발생하는 바닥재종의 유해 금속류 저감방안에 관한 연구

정다위\*, 윤영자  
승실대학교 화학과  
(2001. 11. 9 접수)

### Study for Reducing of Hazardous metals in Bottom Ash from Municipal Solid Waste Combustors(MSWC) of Korea

David Chung\*, Young-Ja Yun  
Department of Chemistry, Soongsil University, Seoul, Korea  
(Received Nov. 9, 2001)

**요 약 :** 본 연구는 우리나라 생활폐기물 대형소각시설(200톤/일 이상)에서 발생하는 바닥재종 유해금속류의 용출저감을 위해 수행된 것이며, 주요 유해물질로는 납(Pb)과 구리(Cu)를 택하였다. 납의 용출저감을 위해서 공기접촉 산화처리방법을 사용한 결과, 납이 거의 검출되지 않을 정도의 저감효과를 나타내었으며 구리의 용출저감을 위한 방안에서는 물 세척법이 저감효과가 있는 것으로 나타났다. 또한, pH 변화에 따른 금속의 용출농도를 분석한 결과, 용출저감을 위한 안정적인 pH 범위는 7~12가 되어야함을 알 수 있었다.

**Abstract :** This research was for reducing leached concentration of hazardous pollutants in bottom ash from municipal solid waste combustors(200 tons/day) of Korea. Lead and copper compounds were selected as main pollutants. For reducing of leached level, optimal conditions were observed using air oxidation for lead compounds and water washing method for copper compounds. and it was observed stable pH range of bottom ash from analyzing leached level by pH variation.

**Key words :** bottom ash, combustor, air oxidation, water washing, lead, copper

### 1. 서 론

1999년 현재 환경부 통계에 의하면 우리나라 생활 폐기물 배출량은 1일 45,614톤으로 각 처리율도 매립 51.6%, 재활용 38.1%, 소각 10.3% 이다.<sup>1</sup> 환경부에서는 폐기물 관리방향이 있어 그 우선 순위를 발생억제(prevention or reduction), 재이용(reuse), 재활용(recycle), 에너지회수(energy recovery), 소각(incineration), 매립

(landfill)으로 두고 있다.<sup>2</sup> 특히, 매립의존율이 큰 현 시점에서 소각에 더 우선 순위를 둔 것은 팔목할만한 일이다. 환경부는 2001년까지 생활폐기물의 20%를 소각처리하려는 실천목표를 정하고 추진하고 있어 향후 소각시설의 증가를 예상할 수 있다.<sup>3</sup>

일반적으로 우리나라 대형 도시쓰레기 소각시설에서 발생하는 바닥재는 투입 쓰레기양에 대해 약 16%로 발생되고 전체 발생 소각재에 대해 95% 이상의 비율을 차지하고 있다.<sup>4</sup> 이는 연간 발생하는 생활쓰레기로 추산하면 약 27.4만톤의 바닥재가 매년 발생한다고 할 수 있다. 2001년 20%의 소각률을 가정하면 1999년

★ Corresponding author  
Phone : +82-(0)32-560-7118, Fax : +82-(0)32-568-2039  
E-mail : david426@hanmail.net

발생량으로 추산하면 약 53.3만톤으로 두 배 이상을 예상할 수 있다.

이중 일부분이 재활용되고 대부분이 매립되는 현황에서 바닥재는 무해할 것으로 판단되어 일반폐기물로 처리되어오다가 납이 규제치 이상으로 검출되어 '98년 11월말 수도권매립지 반입이 금지되어 또 하나의 환경문제로 부각된바 있다.<sup>5,6</sup> 매년 수십만톤 발생하는 바닥재가 유해성으로 인해 적정 처리되지 못하는 것은 큰 문제이며 유해성여부를 가려 적절한 관리대책이 수립되어야 할 것이다.

여러 선진국에서는 소각시설에서 발생하는 바닥재를 바로 매립하지 않고 선별과정, 분쇄 등 여러 전처리를 통하여 유해성을 저감하고 재활용도를 높이고 있다.<sup>7,8,9,10,11</sup> 이것은 바닥재의 재활용 가능성을 강하게 말해주고 있으며, 바닥재의 직매립보다는 선별이나 유해성 저감을 위한 전처리과정이 필요함을 나타낸다. 우리나라에서도 소각시설에서 발생하는 소각재 중 바닥재의 유해저감을 통해 매립은 물론 재활용에 대한 다양한 접근을 시도하여 매립지 확보 부담을 줄여 나가야 할 것이다.

본 연구는 우리나라 도시쓰레기 소각시설에서 발생하는 바닥재의 유해특성이 주로 납과 구리인 것을 앞선 연구를 통해 알게 되었고<sup>12</sup> 이에 대한 유해저감 방안을 찾고자 하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 시약 및 기구

정제수는 증류 및 탈이온화한 3차급의 물을 사용하였고, 산(acid)은 유해중금속 분석용으로 사용하였으며, 그 외의 모든 시약은 특급 이상을 사용하였다. 부피플라스크와 피펫 등의 유리초차는 A급을 사용하였다. 측정기기로는 Perkin-Elmer사(社)의 불꽃원자흡광광도계(FAAS) 5100 PC를 사용하였다. 음이온 분석을 위해서는 Dionex사(社)의 DX300을 사용하였고, pH는 Orion사(社)의 pH-940 analyzer로 측정하였다.

### 2.2. 시료

바닥재 시료는 1999년 4월에서 8월중에 9개 소각시설에서 3회 채취한 것이며, 소각시설은 모두 stocker식 소각로이고 에너지 회수를 위한 보일러 시설을 갖고 있는 시설이다. 시료채취방법은 폐기물공정시험방

법<sup>13</sup> 으로 하였으며, 용출실험과 공기접촉산화실험용 시료는 채취한 바닥재를 체질하여 입경이 5mm 이하인 것으로 사용하였고, 함량실험, 물 세척실험 시료는 바닥재를 체질하여 입경이 5mm 이하인 것을 택해 300 $\mu$ m 이하로 분쇄한 것으로 사용하였다.

### 2.3. 실험방법

수소이온농도(pH)는 폐기물공정시험방법으로 시료 10g을 50mL 비이커에 취하여 증류수 25mL를 넣어 잘 교반하여 30분 이상 방치한 다음 이 현탁액을 검액으로 하여 측정하였다. 각각의 실험을 위한 조건과 시료는 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Parameters of test for experiments

Parameters Experiments	Particle size of sample	Weight of sample	Test method	Remark
Content	< 300 $\mu$ m	< 1.00 g	US EPA	-
General	< 5.0 mm	< 100 g	Korea	-
Leaching	Particle size < 0.85 mm 0.85~2.0 mm 2.0~5.0 mm	< 100 g	"	-
Air oxidation	< 5.0 mm	< 10 kg	"	1 week <sup>-1</sup>
Water washing	< 300 $\mu$ m	< 50.0 g	"	-
Stable pH range	< 300 $\mu$ m	< 20.0 g	"	by 0.1M HCl

함량실험은 미국 EPA SW-846 3050B 방법<sup>14</sup> 으로 전처리하여 Pb, Cu, Fe, Mn, Zn 을 FAAS(flame atomic absorption spectrometer)로 측정하였다. 모든 결과는 평균치로 나타내었다.

용출실험을 위해서는 시료 10.00g을 취해 우리나라 폐기물공정시험방법에 따라 수행하였으며, 용출액 중 Pb, Cu, Fe, Mn, Zn을 FAAS 로 측정하였다.

공기접촉 산화실험을 위해서는 시료 10kg 이상을 소각시설별로 준비하여 7일 간격으로 채취하여 pH를 측정하고 용출실험하여 중금속 농도를 측정하였다. 시료 채취시마다 전체 시료를 1분간 섞어주었다. 공기접촉 산화실험이 끝난 시료를 입경별로 세 부분으로 나누어 용출실험을 수행하였다.

입경별 용출 실험을 위해서는 먼저 10kg의 소각재를 입경에 따라 세 부류로 나누어 무게분포를 파악하고 입경별로 용출실험을 수행하였다.

물 세척실험에서는 용출물을 고찰하기 위해 시료를 일정량(10.00g) 여러 개를 준비하고 고액비(시료와 용매비)를 달리하여 교반 후 용출농도를 측정했다. 물 세척 효과를 관찰하기 위해 여러 비율로 물 세척하고 난 바닥재를 재 용출실험하여 용출농도를 측정하였다.

pH에 대한 금속류의 용출거동을 살펴보기 위해 시료 10.00g 을 취해 0.1M 농도의 염산으로 pH를 조절하여 고액비를 1:10으로 하였다. 시료를 교반후 Whatman 41 여과지로 여과한 여과액을 검액으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 공기접촉 산화실험

강알칼리성을 나타내던 바닥재의 pH가 Fig. 1에서 보듯이 시간이 지남에 따라 낮아졌다. 이것은 공기중의 산소나 이산화탄소와의 결합으로 인한 현상<sup>15,16</sup> 예상되며, 1~2주면 공기에 의해 충분히 중화가 이루어지는 것으로 나타났다.

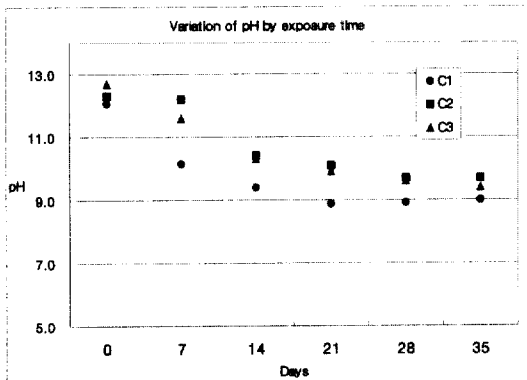


Fig. 1. Variation of pH by air exposure time.

이러한 현상은 중금속 용출에 영향을 줄 수 있다고 예상할 수 있었고, 그 결과는 Fig. 2에서 보는 것과 같이 노출시간에 따른 바닥재의 용출농도 변화를 각 소각시설에서의 평균값으로 나타낸 것이다. 납의 경우, 시간이 지남에 따라 용출농도가 현저하게 감소하고 거의 검출되지 않는 농도를 나타내었고, 아연도 초기 용출농도가 높은 수준은 아니었지만 줄어드는 경향을 보여 주었다. 크롬, 철, 망간의 경우는 초기 용출농도도 낮았지만 줄어드는 경향을 나타내지는 않았고 농도 변

화도 거의 없었다. 반면, 구리의 경우는 노출시간이 지남에 따라 용출농도가 점점 증가하다가 일정한 농도 수준을 나타내는 것을 발견할 수 있었는데 pH의 변화와 유사하다는 것을 알게 되었다.

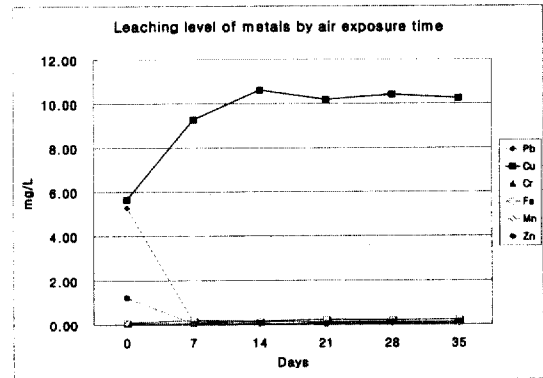


Fig. 2. Leaching behaviour of metals by air exposure time.

이러한 경향은 소각시설마다 용출농도 수준은 달라도 비슷한 경향을 나타내었는데, 시간에 따른 pH 변화가 Cr, Fe, Mn에는 큰 영향을 안 준다는 것을 알 수 있었다. Pb와 Zn의 경우에는 용출농도가 시간이 지남에 따라 줄어드는 것을 볼 수 있는데 pH 변화를 통해 알 수 있듯이 새로운 화학조성의 변화를 추론할 수 있었으며, 용출농도의 저감 효과와 관련 있는 것으로 생각했다. Pb와 Zn의 용출농도가 저감되는 것은 알칼리성인 바닥재가 공기와 접촉하게 되면 공기중의 이산화탄소와 Pb와 Zn이 반응하여 물에 대한 용해도가 낮은 탄산염으로 변하기 때문이라 생각한다. 그러나, Cu의 경우는 오히려 용출농도가 증가하는 경향을 나타내어 공기접촉을 통한 산화처리가 구리의 경우는 용출농도 억제에 대한 실효를 볼 수 없었다.

#### 3.2. 입경별 용출실험

공기에 대한 노출을 수행한 시료를 입경별로 분류하여 용출실험을 하였다. 이 실험은 공기노출 이후 소각재의 중금속 용출수준을 입경별로 살펴보고 충분히 유해저감이 되었는가를 확인하고자 한 것이었다. 입경은 5.0~2.0mm, 2.0~0.85mm, 0.85mm이하 세 부분으로 분류하였다. 소각재중 무게별 입경 분포는 Fig. 3에서 보듯이 5.0~2.0mm는 36.7~60.4%, 2.0~0.85mm는 22.4%~33.3%, 0.85mm이하는 17.2~36.5% 범위를 나타났고 평균적으로는 각각 44.1%, 28.7%, 27.1% 이었다.

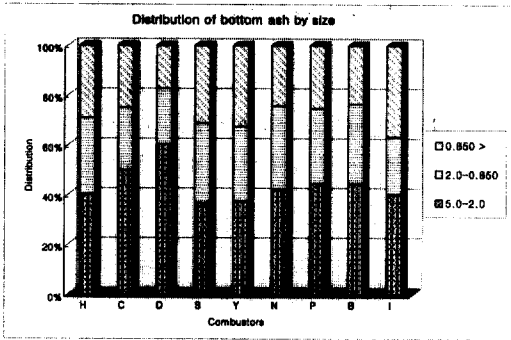
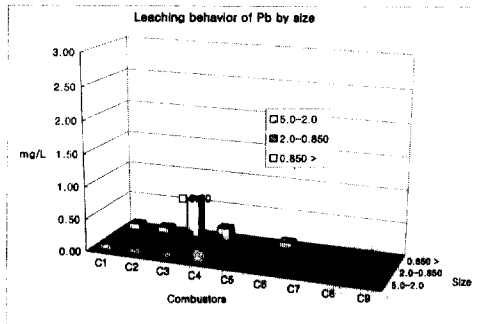
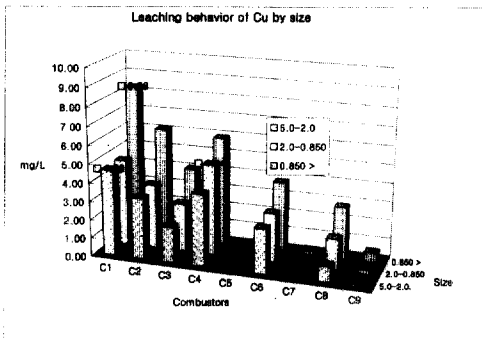


Fig. 3. Distribution of particle size.

입경별 용출결과 입자가 작은 경우에 용출농도가 일반적으로 높게 나타났으나 일반 용출실험 결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 이 경우에도 Fig. 4(a)에서 보듯이 납 등의 중금속은 용출기준을 초과하지 않았고 낮은 용출농도를 나타내어 저감효과에 대한 가능성을 생각할 수 있었다. 그러나, 구리의 용출농도는 Fig. 4(b)에서 보듯이 입경별로 기준을 초과하는 경향을 보여주고 있어, 구리에 대해서는 다른 저감방안이 제시되어야 함을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 4. Leaching level of Pb(a) and Cu(b) by particle size.

### 3.3. 물 세척실험

구리에 대한 저감방안을 위해 물 세척을 시도하였는데, 이것은 용출실험 결과에 따라 구리의 용출농도가 높은 것은 소각재중 함유되어 있는 구리의 화합물이 물에 대해 용해도가 높기 때문이라 판단하였다. 이에 물에 의한 추출 경향을 고찰하였고 세척 후에 소각재의 유해판정을 위한 용출시험을 수행하였다. 세척한 소각재는 함수율이 10% 이내로 건조하여 용출시험을 하였다.

#### 3.3.1 고액비에 따른 구리화합물의 용해도

물에 추출된 용액중 음이온을 분석한 결과 Fig. 5의 크로마토그램과 같이 염소, 질산, 황산이온이 주로 검출되었다. 그 중 염소이온이 가장 높은 농도를 나타냈고 용해성 금속염이 이러한 이온과 결합되어 있다는 것을 예측할 수가 있었다.

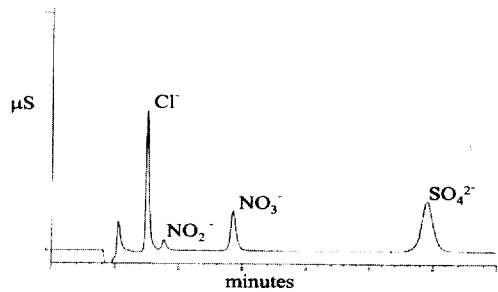


Fig. 5. Anions in extracted solution.

구리화합물중 염소, 질산, 황산이온과 결합하는 염이 매우 큰 용해도를 갖는 물질임을 생각할 때, 소각재중 용해성이 큰 구리화합물은 이러한 이온들과 결합되어 있다는 것을 생각할 수 있었다. 소각재중 용해될 수 있는 구리의 양을 분석한 결과 Fig. 6와 같이 전체 추출량이 약 1:115 에서 최대를 보여주고 있으며, 이것은 전체 구리함량 중 평균적으로 2.0 % 이내였다.

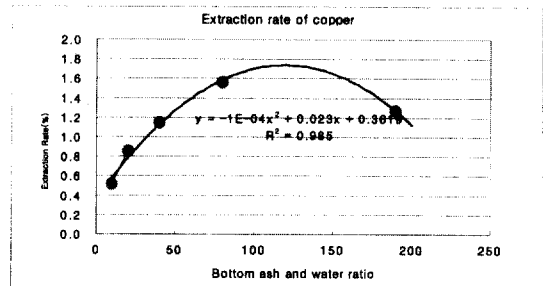


Fig. 6. Extraction rate of Cu in water.

이 결과는 물에 의한 세척으로 구리의 용출 농도를 줄일 수 있다는 가능성을 보여주고 있으며, 최대 추출량을 고려하여 물의 세척량을 예상할 수 있었다. 예를 들어, 바닥재중 구리함량이 0.37% 이고 물에 용해될 수 있는 구리화합물이 2.0%라 가정하면, 용출농도는 74.0 mg/L 라 예상할 수 있다. 이 정도의 농도는 높은 용해도를 갖는 구리화합물의 경우에 충분히 물세척으로 구리농도가 저감될 수가 있다고 생각한다.

### 3.3.2 물세척 효과

소각재 중 물에 대한 용해성이 큰 구리화합물을 제거함으로써 용출시험시 용출농도를 줄이기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 소각재와 물의 비율을 1:1, 1:5와 1:10 으로 세척한 소각재를 용출시험을 한 결과 용출농도는 Fig. 7과 같이 모두 1.0 mg/L 이하의 비슷한 결과를 나타내었다.

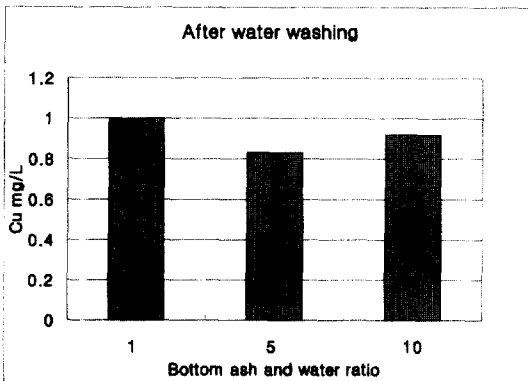


Fig. 7. Leaching level of Cu after water washing by ratio(V/w).

바닥재에서 일차적으로 추출되는 구리의 농도가 크거나 작던 간에 용출시험 결과는 비슷한 농도수준을 나타내었다. 이것은 용해될 수 있는 구리의 농도가 약 70 mg/L까지는 충분히 물세척이 가능하기 때문이라 생각된다. 이론적으로는 바닥재중 용해성 구리화합물이 염화구리화합물( $\text{CuCl}_2$ )로 존재한다면, 74mg을 녹이기 위해서는 소량(약 0.1 mL)의 물로도 충분히 추출해 낼 수 있다. 다시 말하면, 바닥재 1kg 중에 있는 0.0074%의 용해성 구리화합물을 물세척 처리하기 위해서 0.1mL의 물이 필요하다는 것이다. 그러나, 소각재 특성상 수분을 많이 흡수하기 때문에 물과 소각재의 충분한 접촉을 위해서는 그 이상의 물이 필요하다.

### 3.4. pH에 따른 금속화합물의 거동실험

바닥재의 pH 변화에 따른 안정성 시험을 위해 Cu, Pb, Zn, Mn, Fe 금속류의 거동을 고찰하였다. 0.1M 염산으로 pH를 변화시켰으며 Fig. 8을 보듯이 모든 금속류에 대해 pH 7~12 범위에서 낮은 용출농도를 나타내었다.

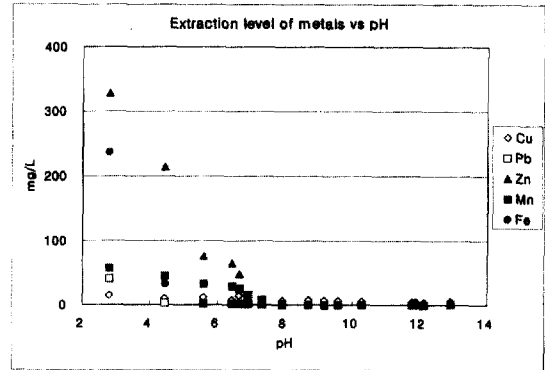


Fig. 8. Extraction level of metals by pH.

이 결과로 바닥재의 안정적인 처리를 위해서는 pH 범위가 중요한 인자가 됨을 확인할 수 있었다. 또한, 공기접촉을 통한 산화에서나 물세척 처리에서 소각재의 pH가 이 범위에서 관찰되고 있어 안정적인 처리방법으로 사료되었다.

## 4. 결 론

우리나라 생활폐기물 소각시설에서 발생하는 바닥재중 유해중금속(Pb, Cu, Fe, Mn, Zn)을 저감하기 위한 방안으로 본 연구가 수행되었으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째, 소각시설에서 배출된 바닥재를 공기접촉 산화처리결과 pH가 9까지 낮아졌다.

둘째, 바닥재의 용출시험시 기준을 초과하는 납의 용출농도를 줄이기 위해서 수행한 공기접촉 산화처리는 납이 거의 검출되지 않을 정도로 저감능력을 나타내었다.

셋째, 공기접촉 산화처리는 아연의 경우에도 용출농도를 저감할 수 있는 납과 비슷한 경향을 나타내었지만 구리의 경우에는 저감능력이 없었고 오히려 용출농도가 증가하는 경향이 있었다.

넷째, 바닥재중 용해성 음이온 성분을 분석한 결과,

염소이온이 주류를 이루었고 이러한 이온과 결합하는 용해성 화합물이 존재함을 예측할 수 있었다.

다섯째, 바닥재의 용출시험시 기준을 초과하는 구리의 용출농도를 줄이기 위해서 수행한 물처리에서는 용해성 구리화합물을 추출해냄으로써 수처리를 통한 용출저감능력을 알 수 있었다.

여섯째, 바닥재의 효과적인 중금속 용출저감방안은 공기접촉 후 물세척이 효과적임을 알 수 있었다.

일곱째, 바닥재의 금속류 용출저감을 위한 안정적인 처리를 위해서는 pH 범위가 7~12가 되어야함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. 환경부, '99 전국폐기물발생 및 처리현황, 2000.
2. 환경부, 환경백서, 1999.
3. 환경부, 환경백서, 2000.
4. NIER, *A Study on the Characteristics of Harmful Substances in Bottom Ash and Fly Ash from MWI*, 1999.
5. 국립환경연구원, 도시쓰레기 소각효율 제고를 위한 기술세미나, 1999.
6. 수도권쓰레기연대회의, 소각재의 처리실태와 대책 정책토론회, 1999.
7. R.E.Hester & R.M.Harrison, *Waste Incineration and the Environment*, The Royal Society of Chemistry, 1994.
8. U.S.EPA, *Municipal Waste Combustion Ash Policy*, OECA, 1995.
9. Kevin J. Whiting, *An overview of current practices and future alternatives for the management of ash residues from waste-to-energy process in Europe*, UK, 1998.
10. 신기술, 폐기물소각시설, 1995.
11. U.S.EPA, *Innovative site remediation technology, solidification/stabilization*, vol. 4, 1994.
12. David Chung et al., *Analytical Science & Technology*, 14(3), 253-258(2001).
13. 환경부, 폐기물공정시험방법, 2000.
14. U.S.EPA, *SW-846 3050B Method*, 1997.
15. C. Zevenbergen, L.P. Van Reeuwijk, J.P. Bradley, J. Keijizer and R. Kroes, *Leaching of heavy metals from MSW incineration bottom ash in a disposal environment*, CISA, 1995.
16. C. Annette Johnson, Sandro Brandenberger and Peter Baccini, *Environmental Science & Technology*, 29(1), 142-147(1995).