

## 生活廢棄物 燒却 바닥재의 磁力選別에 따른 크롬과 니켈의 舉動<sup>†</sup>

<sup>†</sup>安芝煥\* · 嚴男一\* · 趙桂弘\*\* · 吳明煥\*\* · 柳光錫\* · 韓基天\* · 趙熙燦\*\*\* · 韓禧\*\* · 金炳坤\*

\*韓國地質資源研究院, \*\*강원大學校, \*\*\*서울大學校

## Effect of magnetic separation in removal of Cr and Ni from municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Ji-Whan Ahn\*, Nam-Il Um\*, Kye-Hong Cho\*\*, Myung-Hwan Oh\*\*, Kwang-Suk You\*, Gi-Chun Han\*, Hee-Chan Cho\*\*\*, Choon Han\*\* and Byong Gon Kim\*

\*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

\*\*Kwang Woon University

\*\*\*Seoul National University

### 요 약

생활 폐기물은 대부분 유리류와 자기류뿐만 아니라 많은 양의 iron을 함유하고 있으며 약 3~11%에 달한다. 대부분의 iron은 Ni-Fe와 Ni-Cr-Fe 같은 합금으로 존재하거나, 부식방지와 광택을 위해 Ni와 Cr로 도금된 iron으로 존재하고 있기 때문에 소각로에서 소각될 경우 철 제품 표면에 심하게 파손된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층과 함께 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>을 형성하게 되어 바닥재에 존재하게 되어 중금속 산화물 층을 형성시킬 수 있다. iron은 자력이 매우 강해 자력선별에 의해 쉽게 선별되며 이러한 효과로 인해 중금속 산화물의 선별까지 얻을 수 있다. 또한 바닥재는 다양한 Ni와 Cr 산화물들을 함유하고 있으며, Ni와 Cr은 강자성을 띤 물질이기 때문에 자력선별에 의해 큰 영향을 받을 수 있다. 따라서 자력선별에 따른 Ni와 Cr의 거동에 대해 조사 하였으며 그 밖의 다른 중금속(Cu, Pb, Cd, As)들의 거동 또한 확인해 보았다. 그 결과 Ni와 Cr은 약 45~50%의 선별율을 보였으며, Cu와 Pb는 15~20%을 나타냈다. 또한 자력선별 전과 후의 바닥재에 대해 Ni와 Cr의 용출량을 확인해본 결과 자력선별 후 바닥재의 용출량이 더 낮음을 확인할 수 있었다.

주제어 : 생활폐기물 소각 바닥재, 자력선별, 크롬, 니켈

### Abstract

Although the ferrous material was separated by the magnetic separation before the incineration process, the municipal solid waste incineration bottom ash generated during incinerator in metropolitan area consists of many iron products which account for about 3~11% as well as ceramics and glasses. The formation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (similar to pure Fe) on the surface of iron product was found during air-annealing in the incinerator at 1000°C, because Ni and Cr has a chemical attraction about iron is using to coat with Ni and Cr metals for polish or to prevent corrosion. Therefore, Fe-Ni·Cr oxide can be formed on surface of the iron product and it can be separated from bottom ash through the magnetic separation. So, in this study, the separation ratio of heavy metals as magnetic separation and mineralogical formation of Fe-ion(heavy metal) in ferrous metals corroded were investigated. As the result, the separation ratio of Ni and Cr based on particle sizes accounted for about 45~50%, and Cu and Pb accounted for below 20%. Also, the leaching concentration of Ni and Cr in bottom ash separated by magnetic separation was lower than that in fresh bottom ash.

**Key words** : municipal solid waste incineration bottom ash, magnetic separation, chrome, nickel

<sup>†</sup> 2006년 12월 30일 접수, 2007년 8월 20일 수리

\* E-mail: jwahn@kigam.re.kr

## 1. 서 론

산업혁명 이후 대량 생산과 대량소비의 시대가 전개됨에 따라 생활폐기물은 급증하기 시작 하였고, 처리 능력을 초과하면서 폐기물 문제가 발생하기 시작하였다. 초기에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 매립을 통해 생활폐기물을 처리하였지만 국민의 쾌적한 생활 환경 조성을 방해할 뿐만 아니라 국토의 효율적인 이용과 폐기물의 재자원화를 위해 매립에 대한 의존성을 낮추어 왔다. 따라서 이러한 해결을 위해 생활폐기물을 소각 처리하기 시작했으며 2004년을 기준으로 전체 처리율의 약 14.5%가 소각율로 나타났다<sup>1)</sup>. 이러한 추세로 봤을 때 앞으로 소각율은 계속 증가할 것으로 전망된다. 소각장으로 운반된 생활 폐기물은 소각로에서 약 1000°C의 온도를 통하여 소각되며 소각 후 소각재로 남게 된다. 소각재는 90%의 바닥재와 10%의 비산재를 구성하고 있으며 비산재의 경우 지정 폐기물이기 때문에 매립에 의존하고 있지만 바닥재의 경우 일반 폐기물임에도 불구하고 전량 매립시키고 있다. 반면 유럽의 경우 대부분의 바닥재를 물리 화학적 처리공정을 통해 바닥재를 안정화 시켰으며, 이러한 바닥재는 보조 기층재, 제방, 충전재, 아스팔트 콘크리트, 콘크리트 블록 등의 다양한 제품들로 재활용 되고 있기<sup>2)</sup> 때문에 바닥재 처리 기술에 대한 연구를 활발히 진행 시켜야 하며 이를 위해서는 국내의 바닥재 재활용이라는 인식이 확립되어야 하겠다. 따라서 본 연구에서는 바닥재 처리 기술의 하나인 자력 선별 공정에 대해 연구하였으며, 자력선별을 통한 중금속의 거동에 대해 확인하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 입도 분리

본 실험에 사용된 시료는 국내에 위치해 있는 생활폐기물 소각장에서부터 발생하는 소각 바닥재를 사용하였

Table 1. Physical composition of the fresh bottom ash

	aggregation	iron	non-ferrous metal	unburned materials
w/w(%)	87.9	3.8	0.9	7.4

Table 2. Chemical composition of the fresh bottom ash aggregation

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Igloss
w/w(%)	29.72	4.24	3.95	17.29	2.87	2.14	3.33	1.4	0.32	4.05	0.43

으며 바닥재 적치장에서 채취하였다. Table 1은 채취된 소각 바닥재의 물리적 조성을 나타낸 것이다. 골재 성분은 87.9%의 함유율로 매우 높게 나타났으며 금속은 4.7%의 함유율을 보였다. 또한 iron과 non-ferrous metal로 나뉘어 각각 3.8%와 0.9%의 함유율을 나타냈다. 불연성 물질은 약 7.4%나 함유되었다.

Table 2와 Fig. 1을 통하여 골재의 화학조성 및 광물학적조성을 나타냈다. 대부분 Si와 Ca의 화합물로 이루어진 유리, 도자기 및 페 시멘트의 성분으로 구성되었으며 자성을 띤 물질(철 산화물) 또한 확인할 수 있었다.

### 2.2. 자력 선별

생활폐기물 소각바닥재를 건조기에서 45°C의 온도로 건조(1일)한 후 표준체를 사용하여 4.75 mm, 2.36 mm, 1.18 mm, 0.6 mm, 0.3 mm, 0.15 mm의 입도로 분리하였다. 각 분리된 시료에 대해 자력 선별기를 사용하여 선별하였으며, 자력선별 방법은 3800gauss 자력의 세기로 하여 바닥재에 함유되어 있는 ferrous material을 선별하였으며 이를 ferrous product로 규정하였다. 자력선별 후 ferrous product와 non-magnetic product 대한 중금속의 함유량은 ICP-AES를 통해 측정하였다. 또한 ferrous product에 포함되어 있는 iron의 함유량을 측정하여 나타냈다. 전체 공정도를 Fig. 2에 나타냈다.

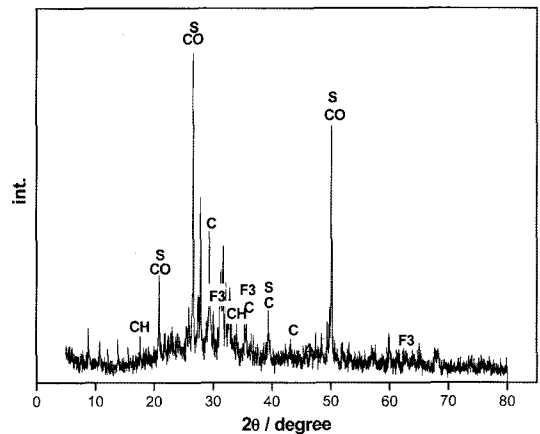


Fig. 1. XRD pattern of the fresh bottom ash aggregate (C: CaCO<sub>3</sub>, CH: Ca(OH)<sub>2</sub>, CO: CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, S: SiO<sub>2</sub>, F3: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

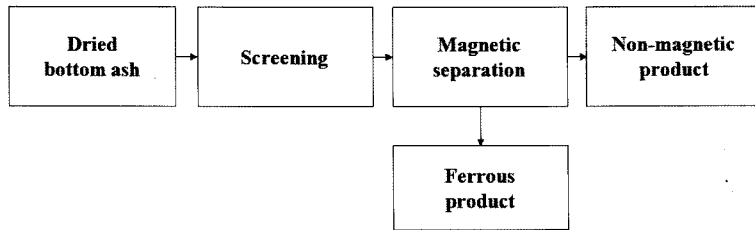


Fig. 2. Work flow of magnetic separation.

Table 3. Particle size distribution of bottom ash, ferrous product and non-magnetic product

	total (%)	particle size (mm)						
		+4.75	2.36-4.75	1.18-2.36	0.6-1.18	0.3-0.6	0.15-0.3	-0.15
bottom ash	100	47.1	21.8	14.0	11.4	2.0	2.2	1.5
ferrous product (iron)	18.7 (3.8)	11.1 (3.5)	2.8 (0.2)	2.5 (0.1)	1.6	0.2	0.2	0.3
non-magnetic product	78.8	36.0	19.0	11.5	9.8	1.8	2.0	1.2

Table 4. Content of heavy metal from bottom ash based on particle size

size (mm)	ppm					
	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd	As
+4.75	4024.95	149.26	333.66	354.62	4.1	50.3
2.36-4.75	3551.55	177.74	327.56	503.44	16.9	61.0
1.18-2.36	4811.13	228.10	496.15	1059.13	12.7	27.0
0.6-1.18	3149.31	193.09	442.39	807.72	10.7	12.0
0.3-0.6	3550.94	222.55	489.61	687.44	18.3	<1
0.15-0.3	2490.76	180.22	378.93	614.60	14.1	<1
-0.15	2194.29	183.42	394.02	563.86	21.8	<1

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 생활폐기물 소각 바닥재의 자력선별 분리 특성

Table 3은 바닥재의 각 입도별 분포율과 자력선별에 의해 선별된 ferrous product의 선별율을 나타낸 것이다. 바닥재의 입도분포를 확인한 결과 4.75 mm 이상의 입도에서 전체 바닥재의 약 47.1% 분포하였으며 4.75-0.6 mm에서는 약 47.2%의 분포율과 0.6 mm이하의 fine한 입도에서는 약 5.7%의 낮은 분포율을 보였다. 자력 선별된 ferrous product와 iron의 선별율은 각각 전체바닥재의 약 18.7%와 3.8%로 나타났다. 입도별로 살펴봤을 때 4.75 mm이상의 입도에서 각각 11.1%와 3.5%를 보여 가장 높게 나타났으며 양쪽 모두 그 밖의 입도에서는 입도가 작을수록 선별율이 낮게 나타났다.

#### 3.2. 자력선별에 따른 중금속의 거동

Table 4는 바닥재의 각 입도별 중금속의 함유량을 나타낸 것이다. Table 4에서 보는바와 같이 Cu가 가장 높은 함유량을 나타냈으며 Ni, Cr 그리고 Pb 또한 비교적 높은 함유량을 보였다. Cd와 As는 낮은 함유량을 나타냈다. Cu와 Pb의 경우 1.18-2.36 mm 입도에서 가장 높은 함유량을 보였으며 입도가 작아질수록 함유량은 감소하였다. Cu의 경우 2 mm 이상의 입도에서 매우 높은 함유량을 보이고 있는데 이는 도시의 가정집에서 사용되는 구리 전선의 영향 때문인 것으로 판단되며 Ni와 Cr의 경우 1.18-0.3 mm의 입도에서 가장 높은 함유율을 나타냈으며 큰 입자(2.36 mm 이상)에 비해 작은 입자(0.3 mm 이하)에서 더 높은 함유량을 보였다. Cd와 As의 경우 함유량은 매우 낮았다.

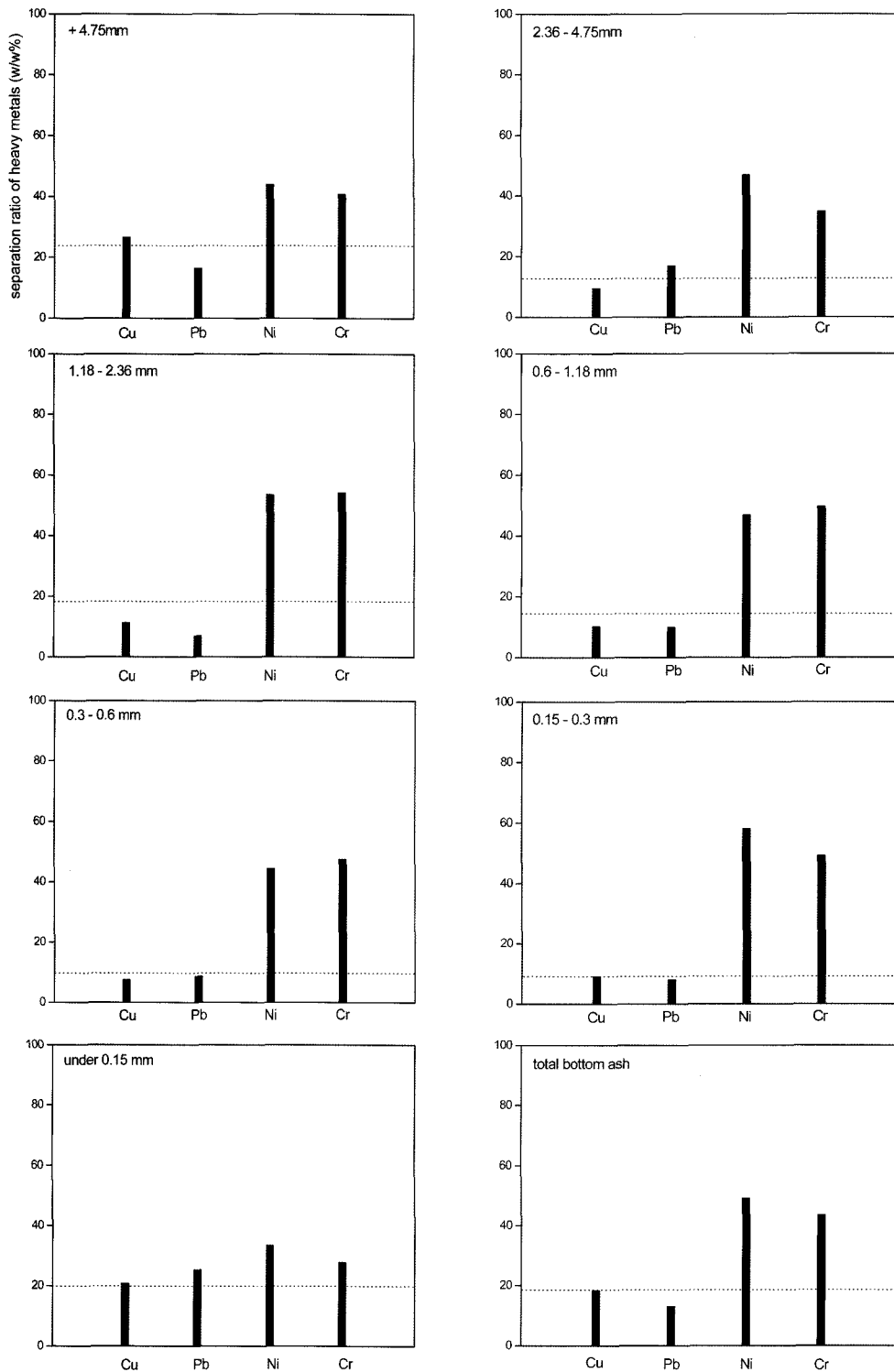


Fig. 3. Separation ratio of ferrous product and heavy metal from the bottom ash based on particle size via magnetic separation.

Fig. 3은 바닥재의 각 입도별 자력선별에 따른 ferrous product의 선별율과 중금속 선별율을 나타낸 것이다. 각 입도에서 중금속의 선별율은 ferrous product의 선별율을 기준으로 하여 판단하였다. 실제로 각 입도별 바닥재에서 중금속의 선별율이 ferrous product 선별율 보다 높을 경우 중금속의 선별율이 자력선별을 통해 양호하게 선별될 수 있다고 판단할 수 있다. 각 입도별로 모든 입도에서 Ni와 Cr의 선별율의 차이가 뚜렷하게 나타난 반면 Cu와 Pb의 선별율은 ferrous product의 선별율과 크게 차이가 나타나지 않았다. Cu와 Pb의 경우, 각각 4.75 mm이상의 입도와 2.36-4.75 mm의 입도에서 높은 선별율을 보였을 뿐 대부분 낮은 선별율을 보였다. 반면 Ni와 Cr의 경우 대부분의 입도에서 가장 높은 선별율을 나타냈다. 전체 바닥재로 보았을 경우 Ni와 Cr은 약 45~50%의 높은 선별율을 보였으며 Cu, Pb와 Cd는 ferrous product와 비슷한 약 15~20%의 선별율을 보였다.

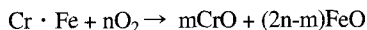
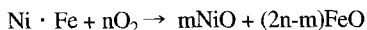
3.3. 생활폐기물 소각 바닥재에서의 Cr과 Ni의 영향

철강 산업에서 Ni와 Cr은 iron과 화학적 친화성이 매우 높기 때문에 Ni-Fe와 Ni-Cr-Fe 합금의 형태인 내식성이 강하고 외부충격에 강한 스테인레스강을 생산하며 iron 표면의 부식을 억제하며 경도를 높여 마모를 감소시키기 위해 iron 표면에 금속피복(도금) 처리가 행해진다. 때문에 생활폐기물에 함유되어 있는 iron과 Cr 그리고 Ni는 매우 밀접해 있다.

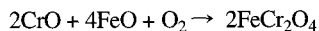
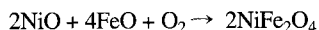
생활폐기물 소각장에서 소각 처리에 따른 iron 표면의 영향은 다음과 같이 설명 할 수 있다. 1000°C에 달하는 소각로에서 소각되는 많은 양의 iron은 고온에서 표면에 산화반응을 일으켜 산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 층이

형성 된다<sup>3)</sup>. 이와 동시에 전기 화학적 반응에 의해 NiO와 CrO의 형성을 일으킨다.

Ni, Cr과 Fe의 산화 반응:



Ni · Fe와 Cr · Fe 산화물의 형성



고온에서 형성된 철 산화물과 크롬 니켈 산화물들은 서로 반응하여 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되며<sup>4)</sup>, 소각 후 수냉각 처리에 의해 철 산화물 층은 파괴되어 심한 부식을 일으키게 되며 위의 반응은 더욱 활발히 진행되

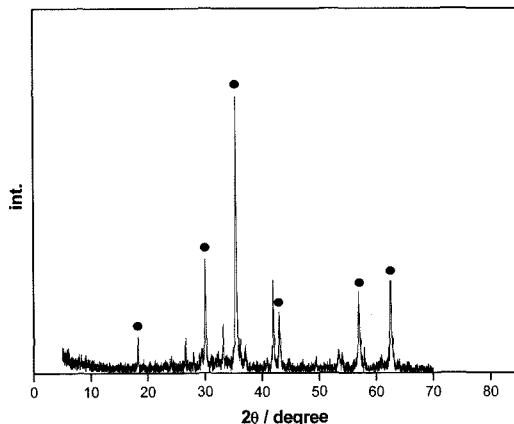


Fig. 4. XRD pattern of oxide formed on ferrous product surface (●: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

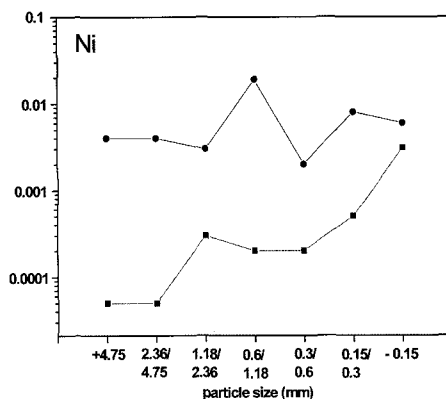
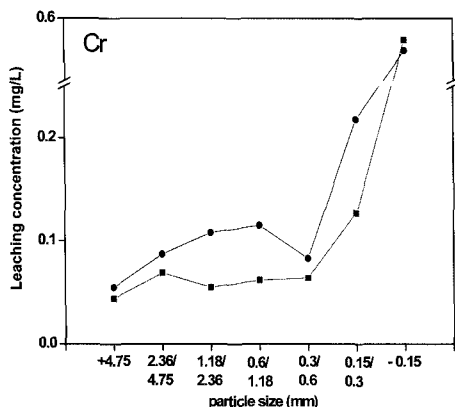


Fig. 5. Leaching concentration of Ni and Cr from fresh bottom ash and non-magnetic product based on particle size (non-magnetic produc: ■, fresh bottom asht: ●).

는 것이다<sup>5)</sup>. 산화된 스테인레스 강에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 앞에서 언급한대로 1000°C의 온도에서 생성된 Fe-Ni-Cr 산화물의 peak가 매우 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있었다.

위의 결과와 같이 iron은 자력이 매우 강해 자력선별에 의해 쉽게 선별되며 이러한 효과로 인해 Ni와 Cr 선별율을 높일 수 있다. 또한 Fe, Ni와 Cr은 강차성을 띤 물질이기 때문에 자력선별에 쉽게 영향을 받을 수 있어<sup>6)</sup> 자력선별만으로도 Ni와 Cr의 선별을 제어할 수 있다.

### 3.4. 자력선별에 따른 Cr과 Ni의 용출 거동

Fig. 5는 각 입도별 바닥재와 non-magnetic product의 Ni, Cr의 용출량을 나타낸 것이다. 두 용출곡선을 비교해본 결과, 자력선별 하기 전의 바닥재의 용출량에 비해 자력선별 후의 non-magnetic product의 용출량이 낮아짐을 확인할 수 있었다. 앞에서 언급한 것과 같이 자력선별을 통해 Cr과 Ni의 함유량 감소에 따라 Cr과 Ni의 용출량에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

생활폐기물 소각바닥재를 입도 분리 하였을 경우 4.75 mm이상의 입도에서 47.1%의 함유율을 나타냈으며 입도가 작을 수록 함유량은 낮아졌다. 또한 바닥재의 중금속 함유율은 Cu가 가장 높았으며 Ni, Cr 그리고 Pb 또한 높은 함유량을 보였다. 자력선별을 이용하여 ferrous product와 iron을 선별하였을 경우 선별율은 각각 전체바닥재의 약 18.7%와 3.8%로 나타났으며, 4.75 mm이상의 입도에서 각각 11.1%와 3.5%의 선별율을 보였다. 양쪽 모두 그 밖의 입도에서는 입도가 작을 수록 작은 선별율을 나타냈다. 자력선별을 통한 중금속의 선별율의 경우 Ni와 Cr은 약 45~50%의 높은 선별율

을 보였으며 Cu와 Pb는 ferrous product와 비슷한 약 15~20%의 선별율을 나타냈다.

생활폐기물에 함유된 많은 양의 iron은 Ni와 Cr를 첨가한 합금으로 존재하기 때문에 1000°C에 달하는 소각로에서 표면에 산화반응을 일으켜 Ni-Fe와 Cr-Fe 산화물을 발생시키며 소각 후 수냉각 처리에 의해 산화물의 발생량을 증가시킨다. 따라서 자력선별에 의해 iron은 쉽게 선별되며 이러한 효과로 인해 Ni와 Cr 선별율이 높아지는 것이다. 또한 Ni와 Cr은 강차성을 띤 물질이기 때문에 자력선별에 쉽게 영향을 받을 수 있다. 자력선별 후 바닥재(non-magnetic product)의 Ni와 Cr의 용출량이 자력선별 전의 바닥재의 용출량 보다 더 낮아졌으며, 자력선별을 통해 Cr과 Ni의 용출량을 제어할 수 있음을 확인하였다.

## 참고문헌

1. Ministry of Environment in Korea, 2005 : The national waste generation and the present state of treatment 2004, Korea.
2. Kist Europe, 2002 : State of the art of ash and construction waste recycling in Europe and plan for cooperation, Europe.
3. Aurora, L.D. *et al.*, 2003 : Quality of ferrous scrap from MSW incinerators: a case study of Spain, Resources, Conservation and Recycling, 40, pp.39-41.
4. Hayrapetyan, S.S. and Khachatryan, H.G., 2005 : The porosity of partly sintered nickel iron oxalates, Microporous and Mesoporous Materials, pp.33-38.
5. Bruckner, W. *et al.*, 2001 : Oxidation of NiFe(20 wt.%) thin films, Materials Science and Engineering, 86, pp.272-275.
6. Miodownik, A.P., 1970 : The effect of two gamma states on the free energy of austenitic iron-nickel-chromium alloys, Acta Metallurgica, 18, pp.541-547.

安 芝 煥

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 4호 참조

嚴 男 一

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 자원처리연구실 연구원
- 당 학회지 제16권 3호 참조

**趙 桂 弘**

- 1988년 2월 인하대학교 무기재료공학과 공학사
- 1990년 2월 인하대학교 무기재료공학과 공학석사
- 2006년 광운대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 자원처리 연구실 연구원



**吳 明 煥**

- 1977 명지대학교 무역학 학사
- 2003 순천대학교 재료금속 석사

**柳 光 錫**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 당 학회지 제16권 3호 참조

**韓 基 天**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 자원처리연구실 연구원
- 당 학회지 제16권 3호 참조

**趙 熙 燦**

- 현재 서울대학교 에너지시스템공학부 교수
- 당 학회지 제10권 3호 참조



**韓 椿**

- 1975 서울대학교 화학공학 학사
- 1978 Auburn University 화학 공학 석사
- 1983 Iowa State University 화학 공학 박사
- 현재 광운대학교 교수, 공대학장 역임

**金 炳 坤**

- 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본 학회지 16권 4호 참조