



소각재에서의 용출억제제를 이용한 중금속 안정화에 관한 연구

장현종[†], 김성중

인천대학교 안전환경시스템공학과

(2009년 12월 12일 접수, 2009년 12월 29일 채택)

Study on the heavy metal stabilization by dosing of chelate on the bottom ash

Hyeon-Jong Jang[†], Seong-Jung Kim

University of Incheon, Department of Safety Environmental systems Engineering

ABSTRACT

About 35 domestic incinerators are being operated currently. There is waste management policy to reuse waste efficiently and reduce waste through incineration which include reuse, recycling and energy recovery. However, there is a critical social issue that some heavy metals(Cu, Pb) were found in bottom ash from incineration of waste.

After incineration, bottom ash is treated with chemicals to prevent second pollution of heavy metals from bottom ash and increase efficiency of heavy metal stabilization.

Keywords : Municipal solid waste, recycling, bottom ash, heavy metals, Stabilization facilities

초 록

현재 가동 중인 생활폐기물 소각시설이 약 35여개소 정도 있으며, 폐기물관리 정책에 따라 폐기물을 효율적으로 재활용하고 발생을 최소화하기 위하여 폐기물 발생억제, 감량, 재이용, 재활용, 에너지 회수를 포괄하는 개념¹⁾으로 소각을 통해 최종처리되는 폐기물을 최소화하려는 정책이다. 하지만, 소각 후에 발생하는 소각재에서 일부 항목(Cu, Pb)의 중금속용출이 기준치를 초과하는 것으로 나타나 커다란 사회적 문제가 제기되어 이에 대한 대책방안을 모색하게 되었다.

소각재에 포함된 중금속인 유해물질을 용출·확산되지 않도록 소각재에 대한 화학약품처리 방식인 중금속 용출억제제를 혼합하여 용출되지 않도록 안정화시설을 개발하여 2차 환경오염의 확산억제와 바닥재 함유 중금속의 안정화 효율을 증대된 것으로 조사되었다.

[†]Corresponding author : hjong1968@naver.or.kr

핵심용어 : 생활폐기물, 재활용, 소각재, 중금속, 안정화시설

1. 서론

우리나라에는 약 35여개소의 생활폐기물쓰레기 소각장이 가동 중에 있으며, 이들 소각장에서 쓰레기를 소각 후 발생하는 소각재량이 2008년도를 기준으로 연간 543,083톤(바닥재 450,327톤, 비산재 92,755톤)으로 나타났다. 정부의 폐기물관리 정책에 따라 폐기물을 효율적으로 재활용하고 폐기물 발생을 최소화²⁾ 하며, 폐자원에너지를 효율적으로 운영하기 위한 소각정책이 폐기물 중간 처리에 큰 역할을 담당하고 있다.

폐기물 최소화란 폐기물 발생억제, 감량, 재이용, 재활용, 에너지 회수를 포괄하는 개념으로 소각을 통해 최종 처리되는 폐기물을 최소화하려는 정책이다. 그러나 최근 소각 후에 발생하는 소각재에서 일부 항목의 중금속용출이 기준치를 초과하는 것으로 나타나 커다란 사회적 문제가 제기되어 이에 대한 대책방안에 큰 관심이 집중되고 있다.

따라서 소각재를 자원으로 재활용하는 관점에서 다양한 방법의 재활용 프로세스와 오염 대책방안에 대한 체계적인 연구가 이루어지고 있으나, 폐기물을 이용한 재활용이라는 사회적 인식과 부정적인 시각에서 보는 관점이 많아 어려움이 따르고 있다.

본 연구는 이러한 연구의 일환으로 소각재에 포함된 중금속을 자연환경의 유해 물질으로 용출·확산되지 않도록 소각재에 대한 화학적인 처리방

안을 모색하였다. 일부 대형 소각로 시설에서 발생하는 바닥재에 화학약품처리 방식인 중금속 용출억제제를 혼합하여 용출되지 않도록 안정화시설을 개발하였고, 2차 환경오염의 확산억제와 바닥재 함유 중금속의 안정화 효율을 향상시키고 동시에 소각재 운반·처리비용을 절감하기 위한 실제 운영 중인 소각장에서의 대처방안 정립과 이에 대한 실험적인 연구 기초자료로 제공하고자 한다.

2. 실험방법과 이론적인 연구

2.1 개요

본 연구를 위해서 사용하는 소각재는 생활폐기물 소각시설의 연소하는 과정에서 바닥재와 비산재로 구분되어 발생하고, 일반적으로 바닥재 발생은 반입폐기물의 물리·화학적 성상과 함께 처리공정 및 처리공법에 따라서 그 발생량 및 성분도 변화하게 되고, 비산재는 스토카(Stoker) 방식보다 유동상(Fludized Bed) 방식에서 그 발생량이 많으며, 산성유해가스 처리시 사용되는 가성소다나 소석회 등의 중화제 종류 및 량에 의해서도 그 량과 성상이 많이 차이 나기도 한다. [Table 1]에서는 일반적으로 소각시설에서 발생하는 소각재 종류별로 그 배출량을 나타내고 [Table 2]와 같이 환경오염 배출허용기준은 다음과 같다.

본 실험에서는 소각재중 가장 많이 발생하면서

[Table 1] Emissions by Type of Ash³⁾

소각재종류		쓰레기 1톤당 배출량 (kg)
Bottom ash	Bottom ash	100
	Sifting ash	5
Fly ash	Boiler	5
	B/F	20
	SDA etc.	12
Stack	Dust	약 0.05

(출처 : International Ash Working Group, 1994)

[Table 2] Emission Standard

(단위 : ppm)

항목	Pb	Cu	Cd	Cr ⁺⁶	CN	Hg	As
배출허용기준	3.0	3.0	0.3	1.5	1.0	0.005	1.5

운전자의 의도와는 상관없이 바닥재의 중금속용출 농도가 환경오염 배출허용기준치를 넘어서 배출되는 경우가 빈번함으로서, 이에 대한 안정적인 처리를 위하여 중금속용출억제제인 킬레이트를 이용하여 불용성혼합물(Complex)로 안정화 처리하는 방법을 채택하여 반응 시킨 후 중금속 용출실험을 실시함으로써 그 용출농도가 일반폐기물처리 기준에 부합 되는지 여부를 시험하였다.

2.2 소각재에서의 중금속 거동현황

일반적으로 중금속 함유량이 적을 것으로 판단되었던 바닥재에서의 중금속 용출시험 결과가 일부 항목인 납(Pb)과 구리(Cu)에서 농도가 지정폐기물 배출허용기준을 초과하여 검출됨으로서 일반폐기물 매립장에 반입이 금지되는 사례가 자주 발생하였다. 이에 따라 소각장 내에 적재되어 시설운영에 차질을 빚기도 하고, 2차 환경오염의 확산 등의 문제점이 발생함으로서 그에 대한 적정관리대책 마련이 필요하게 되었다.

소각시설에서 납(Pb)은 [Fig. 1]과 같이 물질수지상 바닥재에 많이 포함되어 있다. 그러나 그 량은 소각처리방식에 따라 다를 수 있지만, 약 13.2%가 배가스 상태로 바뀌고 약 86.8%가 바닥재에 남게 된다. 한편 배가스의 납(Pb)성분은 쓰레기 중 납(Pb)의 약 13.2%가 집진시설(비산재)로 이동되며 집진장치에서 약 95%가 제거된다. 집진

시설을 통과한 납(Pb)성분 가스는 가스세정장치에서 약 0.2%가 제거되고 최종적으로 배출구로 배출되는 납(Pb)은 약 0.4%가 된다.

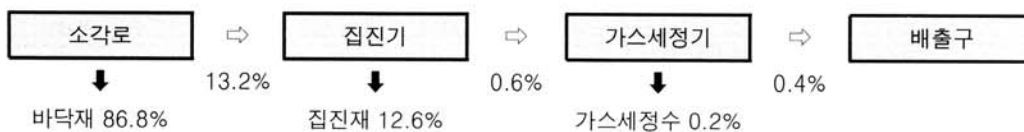
소각로에 혼입되는 납(Pb)의 유래제품을 추정하는 방법은 알려진 제품의 납(Pb)함유농도나 제품의 생산량을 조사하여 그 폐기량을 추정하는 방법으로 미국 EPA에 의한 연구사례⁴⁾가 있다. 다른 방법으로는 소각쓰레기를 세밀하게 제품 종류별 분리하여 납(Pb)함유 제품을 확인하는 것으로 일본에서는 [Table 3]와 같이 일상적으로 배출되는 종이, 유리, 금속류⁵⁾ 등 우리 주변에서 쉽게 사용하고 있는 생활 용품에 중금속인 납(Pb)과 카드뮴(Cd) 등이 함유된 사례가 조사되었다.

또한 [Table 4]과 같이 일상적으로 배출되는 플라스틱류나 식생활용품, 장난감, 음료수, 일회용품 비닐에서도 납(Pb)이 발생하는 것으로 나타났다.

2.3 실험분석 방법

2.3.1 시료의 전처리방법

실험하고자 하는 목적성분들이 입자에 흡착되어 있거나, 난분해성의 착화합물 또는 착이온 상태로 존재하는 경우가 있기 때문에 실험의 목적에 따라 [Table 5]과 같이 선정기준을 적용하여 시료를 전처리 하여야 한다.



[Fig. 1] Movements of Pb from incinerator.

[Table 3] Concentration of Pb and Cd from Paper, Glass and Metals in a General Routine

종이류	Pb (ppm)	Cd (ppm)	유리류	Pb (ppm)	Cd (ppm)	금속류	Pb (ppm)	Cd (ppm)
신문지	3.1	<0.1	식생활용품 등	1.6	<0.1	상품, 사용후 버려지는 전기회로, 기타 용기·포장재	2	<0.1
서적류	7.9	<0.1	형광등(직선형)	<1	<0.1	건전지	1,200	180
사용하고 버려지는 상품	6.9	<0.1	형광등(곡선형)	6	0.14	음료캔	<1	<0.1
홍보용 전단	4.7	<0.1	전구	4.8	<0.1	식료품캔	<1	<0.1
식료품용 종이상자	6.8	<0.1	병	<1	<0.1	작은 상자, 캔상자	<1	<0.1
일회용품용 종이상자	10.2	<0.1	계	1	0.1	스프레이캔	<1	<0.1
마분지 상자	11.5	0.13				도료캔	1,200	0.52
포장지·종이봉지	14.4	0.17				식료품의 복합 알루미늄 박지	13	<0.1
기타	9.0	<0.1				계	75	10.8
계	7.7	0.1						

[Table 4] Concentration of Pb and Cd from Plastic Goods in a General Routine

종류	계통	색상	Pb (ppm)	Cd (ppm)
식생활용품	비염화비닐	혼색	<2.3	<0.1
장남감·스포츠용품	염화비닐	혼색	9.2	4.7
	비염화비닐	혼색	2.3	1.3
기타 상품·사용후 버려지는 상품	염화비닐	혼색	47.0	<0.1
	비염화비닐	혼색	<2.3	<0.1
음료수·식료품의 플라스틱 병류	염화비닐	기타색	22.5	<0.1
	비염화비닐	황·백색	19.7	<0.1
	비염화비닐	기타색	6.1	<0.1
일회용품 플라스틱 병류	염화비닐	황·백색	5.4	<0.1
	염화비닐	기타색	11.7	<0.1
	비염화비닐	황·백색	8.5	<0.1
	비염화비닐	기타색	<2.3	<0.1
	염화비닐	황·백색	3.8	0.1
식료품트레이·팩·컵(발포제제외)	염화비닐	기타색	4.0	0.1
	비염화비닐	황·백색	<2.3	<0.1
	비염화비닐	기타색	25.8	<0.1

[Table 5] Selection Criteria of Pretreatment by the Purpose of the Experiment

전처리 선정기준	시료 상태
질산에 의한 유기물 분해	유기물 함량이 낮은 시료
질산-염산에 의한 유기물 분해	유기물함량이 비교적 높지 않은 시료
질산-황산에 의한 유기물 분해	유기물 등을 많이 함유하고 있는 대부분의 시료
질산-과염소산에 의한 유기물 분해	유기물을 다량 함유하며 산화분해가 어려운 시료
질산-과염소산-불화수소산에 의한 유기물분해	다량의 점토질 또는 규산염을 함유한 시료
회화에 의한 유기물 분해	목적성분이 400℃이상에서 휘산되지 않고 쉽게 회화 될 수 있는 시료

2.3.2 용출실험

조사대상은 소각 후에 발생하는 바닥재를 채취하여 폐기물 공정시험법 제2장 제1항 시료채취 방법에 따라 실시하였으며, 고상 및 액상에 대한 중금속 처리효율 비교시험으로 소각재에서 용출된 성분은 원자흡광광도법(AAS 기기)를 이용하여 분석하였다.

2.3.3 pH 조정

소각재를 대상으로 불용성 혼합물을 형성하기 위해서는 낮은 pH보다는 높은 pH에서 불용화가 잘 진행되기 때문에 pH 조정시약을 11.0이상으로 유지한다.

2.3.4 분석

바닥재와 중금속억제제의 혼합된 반응에서 불용성 혼합물을 형성시켜 용출이 되지 않게 불용화 처리하고 중금속억제제의 효율을 상승하게 위해서 pH 및 비중 등을 검사하고, 바닥재 분석방법은 [Fig. 2]와 같이 용출시험방법 순서에 따라 원자흡광광도법(AAS 기기)로 이용하여 분석하였다.

2.4 실험설비 및 방법

대형 스토카(Stoker)소각로(300톤/일)에서 발생하는 바닥재는 재축출기(Ash Extractor)⁶⁾를 통하여 소각로에서 장치 밖으로 강제배출 처리되는데, 이때에 본 실험을 위하여 [Fig. 3]에서와 같이 바닥재의 단계별 용출억제 프로세스 위해서 재축출기와 미세분무노즐을 장착한 약품분사장치를 단계적으로 이용하여 바닥재의 중금속이 용출되지 않도록 킬레이트를 조정비율에 따라 투입하도록 설비를 구성 하였다.

[Fig. 4]에서는 재축출기(Ash Extractor)의 기능을 설명하는데, 폐기물이 연소하고 남은 바닥재(Bottom ash)가 재축출기(Ash Extractor) 물속으로 떨어져 바닥재가 가지고 있던 뜨거운 열기를 수조의 냉각수로 냉각시키는 장치로서, 소각재의 열에 의해 물이 증발하여 그 량이 줄어들면 냉각수가 자동으로 보충되어진다.

이때 본 실험에서 사용되는 중금속 억제제인 킬

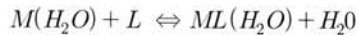
레이트 약품을 일정 농도만큼 물과 희석하여 반응 시킴으로서 바닥재에 있는 납(Pb) 또는 구리(Cu) 등의 중금속이 용출되기 어려운 혼합물로서 변환을 유도하는 기본 프로세스이다. 한편 [Fig. 4]과 같이 1단계 실험 분석을 통하여 용출 정도와 킬레이트의 투입량과의 상관관계를 바닥재 저장조의 시료에서 수시로 분석확인하고 그 결과를 정리함과 동시에 2단계 중금속용출 억제방법으로 [Fig. 5]에서와 같이 바닥재와 킬레이트가 골고루 접촉할 수 있도록 미세분무노즐을 장착한 약품분사장치를 이용하였고, 이는 바닥재 저장병커에서 콘베이어 벨트를 이용하여 바닥재((Bottom ash)를 적재함에 상차 할 때 벨트 끝부분에 미세분무 노즐장치를 설치하여 바닥재와 약품이 골고루 접촉함으로써 중금속용출이 억제될 수 있도록 실험을 실시하였다.

시료채취방법은 1단계, 2단계 처리장치에 킬레이트 소요량을 동일한 조건으로 농도에 따라 차등을 두고 실험을 진행하였다. 실험주기는 각각 바닥재 재축출기와 킬레이트 혼합 분사장치에 의하여 약품처리 한 후 2~3시간이 지난 뒤에 폐기물 공정시험법에 따라 14등분으로 골고루 배분하여 100g/1회 일정량 이상 시료를 채취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 바닥재 안정화 방법

안정화 방법은 혼합된 바닥재 속의 중금속이온과 리간드 사이에 형성된 다량의 고리와 안정도에 따라 중금속이온의 용출량이 영향을 받으며, 불용성 혼합물의 안정도 상수값(LMN)이 크면, 중금속이온의 흡착이 잘되고, 단단한 결합을 하여 용출량이 적어짐으로써 효율이 높아짐을 알 수 있다. 안정도 상수의 정의는 금속이온 M이 물에 수화됨으로써 리간드(L)이 배위하는 반응으로 다음과 같이 나타낼 수가 있다.



이때의 반응 평형상수는

$$K = \frac{Q_{ML} * Q(H_2O)}{Q_M * Q_L}$$



시료채취(100g)



채취된 시료 pH, 비중측정



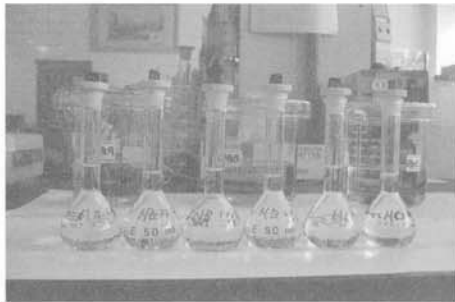
표준시료 제조



50ml 분취 후 전처리에 의한 분해



각각의 시료를 진탕기에서 6시간 진탕 후 여과(분당 200회, 진폭 4~5cm)



전처리 후 여과하여 측정시료 제조

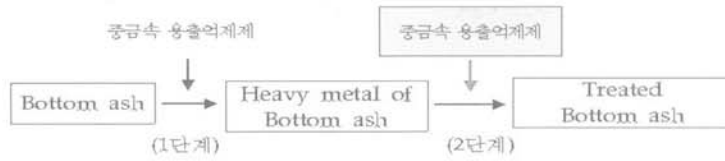


흡광도(A.A.S) 분석

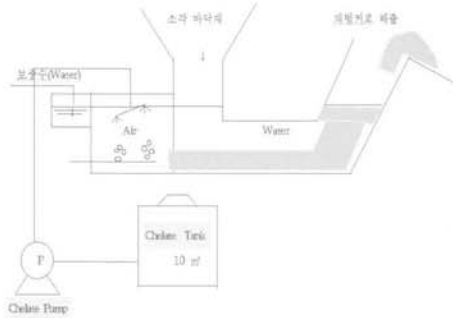
여과 후 시료 50ml를 킬탈플라스크에 넣고 전처리(HNO₃)에 의한 분해로 가열 농축하고 전량을 50ml로 한다

원자흡광광도법(AAS 기기)으로 흡광도를 측정 분석 한다

(Fig. 2) Experiments process of mixing chemicals into bottom ash.



(Fig. 3) Treatment process of bottom ash to prevent pollution.



(Fig. 4) Chemicals injection system from Ash Extractor.(1 step)



(Fig. 5) Mixing by chemicals injection system.(2 step)

따라서 배위 결합한 고리가 많을수록 중금속의 흡착이 잘되어 재용출량이 적으며 혼합물의 안정도 상수값도 높게 된다.

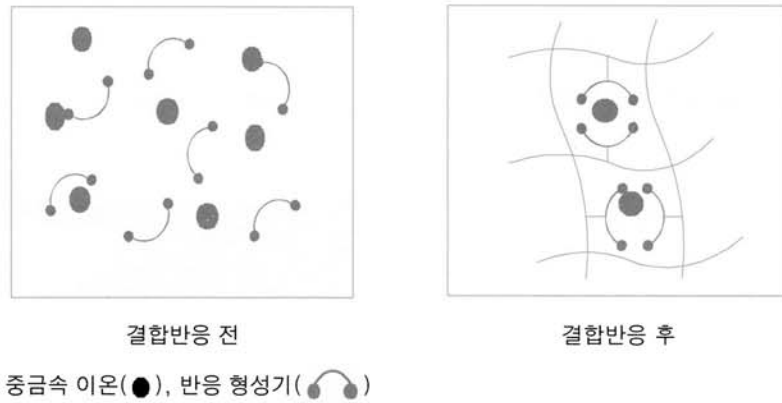
[Fig. 6]에서는 킬레이트 결합반응 전 상태에서 결합하게 되면 고리로 연결되어 중금속 이온을 반응 형성기처럼 용출되지 않도록 나타내고 있다.

3.2 바닥재 용출시험 결과

3.2.1 배출된 바닥재 실험분석 결과

소각장에서 발생한 바닥재가 일반 매립지로 최종 처분하는 과정의 반입 검사시 일반폐기물 배출허용기준 중 일부 중금속인 납(Pb)과 구리(Cu)가 초과되어

반입이 금지되어 반송 처리된 시료를 이용하여 [Table 6]과 [Table 7]와 같이 실험을 실시하였다.



[Fig. 6] Bottom ash mixed with chemicals.

[Table 6] Analysis Results of Bottom ash Included Cu Exceeded Emission Standard

(단위 : ppm, 기준 : 3.0ppm)

일 자	반입시 매립장 분석결과	반송 후 소각장 분석 결과	중금속억제제 처리 후 분석 결과
01.15일	4.965	4.431	0.287
01.16일	5.087	5.110	0.455
01.17일	4.448	3.531	0.130
01.17일	4.768	5.069	0.300
01.18일	6.211	5.121	0.404
01.20일	4.114	3.613	0.344
01.20일	4.824	4.323	0.228
01.21일	5.257	4.992	0.261
평균	4.969	4.524	0.301

[Table 7] Analysis Results of Bottom Ash Included Pb Exceeded Emission Standard

(단위 : ppm, 기준 : 3.0ppm)

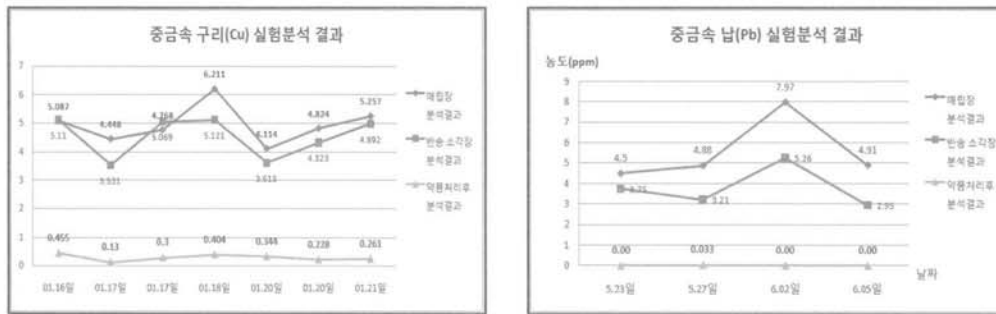
일 자	반입시 매립장 분석결과	반송 후 소각장 분석 결과	중금속억제제 처리 후 분석 결과
05.23	4.50	3.75	ND
05.27	4.88	3.21	0.033
06.02	7.97	5.26	ND
06.05	4.91	2.95	ND
평균	5.57	3.79	0.01

3.2.2 표준시료에 분석결과

실제 소각장 운전시 바닥재의 중금속 함유 농도가 일정치 않아 표준시료를 만듦으로써 약품 혼합 비율을 인위적으로 조정하여 납(Pb)과 구리(Cu)의 표준 시료를 가지고 폐기물공정시험방법에 의해 용출시험을 실시하였으며, [Table 8]에서 보여주는 바와 같이 바닥재 용출시험결과 중금속인 납(Pb), 구리(Cu)에 대한 농도 비율로 분석한 결

과는 [Table 8]와 같이 약품혼합비율이 0.5% 일 때 가장 용출이 많이 나타났으며, 약품혼합비율이 큰 1.5% 이었을 때 중금속 용출이 가장 적게 나타난 것을 알 수 있었다.

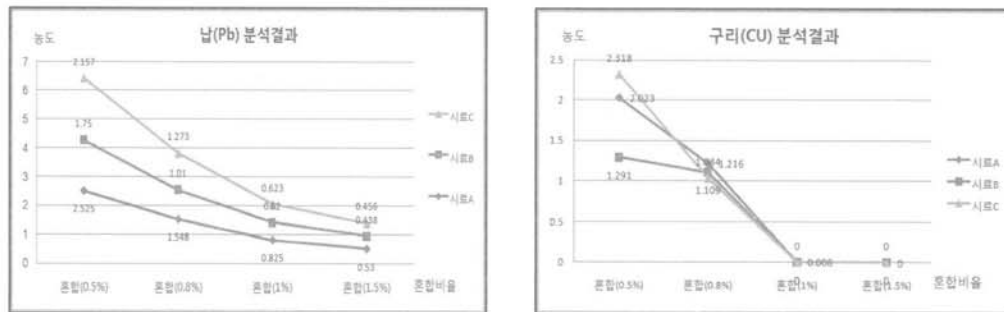
[Fig. 8]에서 보는 것과 같이 혼합비율에 따라 중금속 농도는 감소하는 것을 알 수 있다. 점차적으로 혼합비율을 높일수록 효율이 90%이상인 것으로 나타났다.



[Fig. 7] Analysis results after mixing chemical into bottom ash.

[Table 8] Analysis Results of Bottom Ash

항목	구분	일반항목		약품혼합(0.5%)		약품혼합(0.8%)		약품혼합(1%)		약품혼합(1.5%)	
		pH	비중	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu
표준시약		-	-	7.579	7.824	7.579	7.824	7.579	7.824	7.579	7.824
시료A	농도	11.61	1.138	2.525	2.023	1.548	1.216	0.825	0.008	0.530	N.D
	효율	-	-	66.7%	74.1%	79.6%	84.5%	89.1%	99.9%	93.00	100%



[Fig. 8] Analysis results by mixing ratio of chemicals.

4. 결론

소각시설의 연소 과정에서 소각재가 발생하는데 이는 바닥재(Bottom ash)와 비산재(Fly ash)로 크게 구분할 수 있다. 또한 방지시설에서는 산성배출가스 처리시 사용되는 가성소다나 소석회 등의 중화제 종류와 약품사용량 의해서 Fly ash가 발생하기도 한다.

따라서 본 실험에서는 바닥재의 중금속용출 농도가 환경 기준치를 초과하여 일반 매립지의 반입이 중지되는 사례가 종종 발생하여 이에 따른 대책방안을 모색하였으며, 소각시설의 기계적인 장치를 단계적으로 적용하여 중금속 용출억제제인 킬레이트 약품을 투입하여 실험한 결과를 다음과 정리하였다.

1. 바닥재 중에는 Pb, Cu, 등이 중금속이 포함되어 있으나, 일부 항목인 Cd, Cr⁺⁶, CN, Hg, As 중에서 용출농도가 미세하게 발생하여 본 연구에서는 실험에서 제외하였고, 납(Pb)과 구리(Cu)에 대해서만 중금속 용출억제제 실험을 실시하였다.
2. 소각시설에서 발생하는 바닥재의 중금속 용출억제제를 실험결과 구리(Cu)의 평균농도 4.959ppm에서 0.301ppm으로 감소하였고, 납(Pb)의 평균농도는 5.57ppm에서 0.001ppm

으로 법적기준치 미만으로 나오는 것을 알 수 있었다. 이로 인하여 운반·처리비용을 절감할 수 있었고 소각로 운영과 경제적인 면에서도 만족할 수 있는 성과를 얻었다.

3. 바닥재의 표준시료를 만들어서 농도별로 실험한 결과 안정적인 혼합 비율을 1% 기준으로 적용 했으며, 일반 매립지로부터 중금속 초과로 반송된 바닥재에 중금속 용출억제제를 투입하여 용출 실험한 결과는 법적기준미만으로 검출되는 것으로 나타났다. 또한 평상시에도 혼합비율을 1%로 적용하여 사용 중에 있다.

참고문헌

1. 윤중만, 김태형, 송영석 바닥소각재에 포함된 중금속에 대한 용출특성 분석 (2006).
2. 환경부, 2008년 전국 생활폐기물소각시설 운영현황 (2008).
3. 일본폐기물연구재단, 폐기물랜드북 (1997).
4. USEPA Municipal Solid Waste Combustion Ash Database, (1994).
5. 古角雅行, 東京都の飛灰對策の現状, 廢棄物學會誌, Vol.5(1) (1994).
6. 고양시 소각시설 자체 운영관리 현황 (2008).

