

하수슬러지 소각시설의 중금속 배출특성에 관한 연구

박정민 · 이상보 · 김민정* · 김진필 · 김종춘 · 이석조 · 이상학

국립환경과학원, 경북대학교

Study on the Emission Characteristics of Heavy metals in sewage sludge Incinerator

Jung-min Park · Sang-bo Lee · Min-jung Kim · Jin-pil Kim · Jong-chooun Kim ·

Suk-jo Lee · Sang-hak Lee

*National Institute of Environmental Research, *Kyungbuk National University*

Abstract

We have closely examined the concentration change characteristics, emission amounts, and the material balance of hazardous air pollutants at both early and later stages of the prevention facilities. These results will be uses as the basic data when preparing for the regulatory and management plans for hazardous air pollutants.

The results of the study on heavy metals illustrated that the content of heavy metals in sludge across five facilities were as follows: copper> zinc> chrome> nickel> cadmium> mercury.

In terms of heavy metal content in swage sludge, the sludge in incinerating facilities other than the sludge in the D incinerating facility containing industrial water waste, was examined in order to satisfy the ocean contamination standard and fertilizer specifications.

Most of the items were shown to have satisfied the emission tolerance standards in the latter part of the prevention facilities(The average elimination rate was over 90%). Therefore, it is concluded that swage sludge containing high-concentrate heavy metals needs to be incinerated rather than recycled as fertilizer.

Key words : Sewage sludge, Heavy metals, Material balance

*Corresponding author E-mail: m3j2kk@korea.kr

I. 서론

하수처리시설이 확충되어 슬러지 발생량이 매년 증가하는 추세이다. 우리나라에서 가동 중인 하수처리시설 347개소에서 발생하는 슬러지는 07년 말 기준으로 7,631 ton/day로서 하수처리량의 0.041%에 상당한다^{1,2)}.

하수슬러지는 대부분 매립, 해양투기 및 소각법으로 처분되어 왔으나, 외국에서는 최근 자원화 및 효율적인 이용을 확대하기 위하여 토양개량제 및, 퇴비화에 관심이 높아지고 있다³⁾. 또 미국, 유럽 등에서 사용하는 농지주입법은 농림부의 부산물비료 공정규격에 의해 퇴비기준을 적용하고 있다.

한편 런던협약에 의거 2012년부터 해양투기가 전면 금지되기 때문에 슬러지의 적정처리가 심각하게 대두되고 있다. 이에 대해 환경부에서는 “유기성오니중합처리대책(2006.5)”을 세우고 2011년까지 발생되는 모든 슬러지를 육상에서 처리하는 것을 목표로 슬러지처리시설의 다변화와 처리시스템을 확충할 계획을 세우고 있다.

슬러지에 포함된 중금속 성분은 배출원에 따라 차이가 있지만, 매립장에서 침출되는 중금속은 지하수나 토양을 오염시키고, 슬러지를 퇴비화하거나 농경지에 직접 살포할 경우에는 토양에 잔류하여 토양, 지하수 및 지표수를 오염시키게 된다³⁾.

또한 슬러지를 소각할 경우에는 저비점 중금속은 기화되어 대기 중에 배출되어 대기를 오염시키고, 고비점 중금속은 소각 잔재물과 함께 배출되어 매립지 침출수로 용출되어 토양이나 지하수를 오염시킨다⁴⁾.

본 연구에서는 하수슬러지 소각에 따른 중금속 배출실태를 파악하여 슬러지 소각시

설의 관리대책을 수립하는 기초 자료로서 제시하고자 한다. 이를 위하여 현재 국내에서 가동 중인 하수슬러지 소각시설 5곳을 대상으로 중금속 배출특성과 매체별 오염물질의 이동특성 등을 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 소각시설 배출가스의 시료채취 및 중금속분석

배출시설에서 배출되는 중금속 성분은 입자상오염물질과 함께 배출되기 때문에 대기오염공정시험방법 중 먼지 시험방법에 따라 반자동식 시료채취기(CAE, M-5 METER, USA)로 먼지 시료채취 방법과 동일하게 등속흡인으로 채취하였다. 시료채취에 사용한 원통형 여과지(Whatman 2814432)는 $110\pm 5^\circ\text{C}$ (배출가스 온도가 $110\pm 5^\circ\text{C}$ 이상일 경우 배출가스온도와 동일)에서 비결합 수분을 완전히 제거하고 데시케이터에서 실온으로 방냉한 후 무게를 측정하여 중금속 분석용으로 사용하였다.

가스상으로 존재하는 수은, 비소 등은 흡수액(수은 : 황산 및 과망간산칼륨 용액, 비소 : 수산화나트륨 용액)을 이용하여 채취하였다. 중금속 분석은 대부분 대기오염공정시험법(환경부, 2002)을 준수하였고 분석 시료 전처리는 이산화납 등 난용성 물질을 분해시키기 위하여 질산-과산화수소수법에 따랐다.

중금속 추출에 사용한 시약은 유해중금속 분석용 등급으로 HNO_3 와 H_2O_2 (30%) 등의 시약을 사용하였으며, 전처리된 분석용 시료는 원자흡광광도계(Spectra AA, Varian, USA)를 사용하여 분석하였다.

Table 1. AA condition for heavy metals

Condition for AA-GTA	
- Instrument : Spectra AA	- Wavelength : 180 ~ 990(nm)
- Gas Supplies : 3ℓ/min(acetylene)	- Tube : Coated GTA
- Lamp Current : EDL ~ 20(mA)	- Temperature : 40 ~ 3000℃
- Slit Width : 0.1 ~ 1.0(nm)	

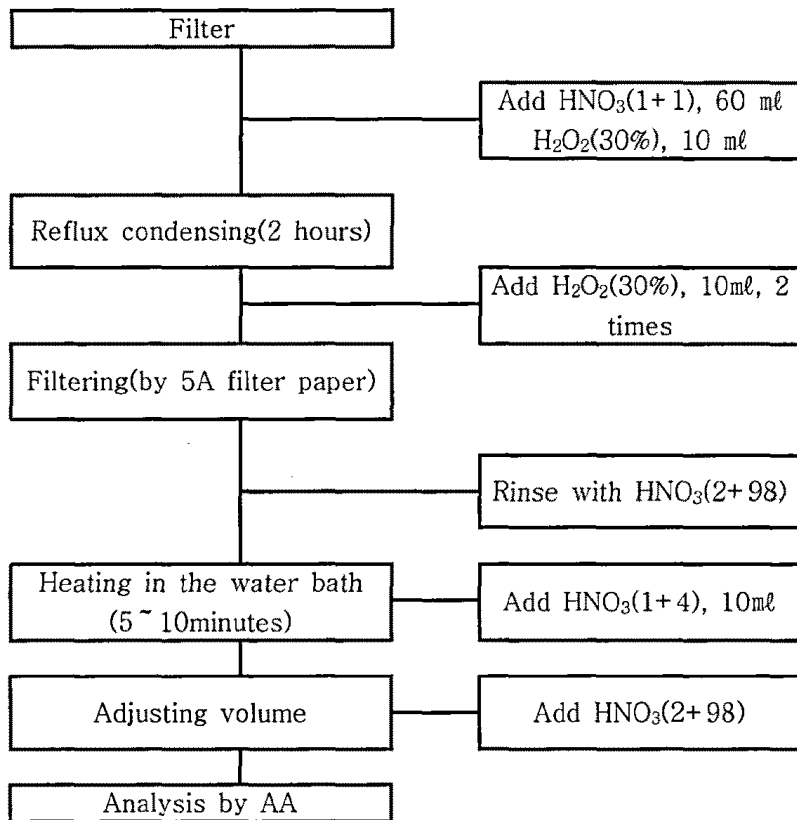


Fig. 1. Procedures for heavy metals sample analysis.

2. 하수슬러지 및 소각재의 중금속분석

하수슬러지 및 소각재의 중금속 함량을 Cr, Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg, As 등 8개 항목에 대해서 조사하였다. 킬달플라스크에 하수슬러지나 소각재를 1g 취하고 여기에 질산 15ml, 염산(1+1) 70ml 및 유리구 4~5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 약 5~10ml가 될 때까지 증발 농축하고 방

냉한 후 질산 5ml와 과염소산 10ml를 넣고 가열하여 과염소산이 분해되어 백연이 발생할 때 가열을 중단하였다.

이 때 유기물이 완전히 분해되지 않아 액이 맑지 않을 때에는 다시 질산 5ml를 넣고 가열을 반복한 다음 분해가 끝나면 방냉하고 물 50ml를 넣어 서서히 끓이면서 질소산화물 및 유리염소를 완전히 제거하였다. 여과 후 여지(Whatman 40)를 물로 2~3회 씻어준 다음 여액과 씻은 액의 액량이 정확

히 100ml되게 조절하였다. 이 분석용액의 Hg은 수은분석기(Mercury instruments , AULA-254), Ni 등 중금속 7종은 AA(Varian, Spectra AA)로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 하수슬러지 중 중금속 함유량

중금속류의 해양오염물질 배출기준(해양환경관리법 시행규칙 제12조제2항, 별표 8)에 의하여 제1기준을 초과한 슬러지는 2010년 8월, 제2기준 초과한 슬러지는 2010년 말부터 투기가 금지된다. 해양배출기준 항목(PCB-28 등 28종) 중 중금속

항목은 Cr, Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg, As 등 8종이며, 이 중 Ni은 기준이 없고, Cr은 총크롬과 6가 크롬으로 구분된다⁵⁾.

하수슬러지의 Cr함량은 공단폐수가 유입되는 D소각시설이 322.095mg/kg-dry sludge로서 가장 많고, 중소규모 도시하수와 농촌지역 하수가 유입되는 C와 E소각시설은 10mg/kg-dry sludge 미만으로서 다른 곳보다 적었다.

하수슬러지의 Cd함량은 D소각시설을 제외한 나머지 4개 시설 모두 제2기준 미만 이었고, Cu함량은 제1기준을 3.5배 초과 하였으며, As는 모두 검출되지 않았다. 전체 하수슬러지의 중금속 평균 함유량은 Cu> Zn> Pb> Cr> Ni> Cd> Hg> As 순으로 높게 나타났다.

Table 2. Heavy metals content in sewage sludge (단위 : mg/kg-dry sludge)

구분	Cr	Cd	Ni	Cu	Pb	Zn	Hg	As	
해양 배출 기준	제1기준	1,850	20	-	2,000	1,100	9,000	5	145
	제2기준	370	4	-	400	220	1,800	1	29
A	35.473	3.333	20.398	200.299	390.547	358.209	4.126	ND	
B	107.115	1.731	50.769	240.192	62.500	1,796.154	2.413	ND	
C	6.960	1.000	4.280	547.020	13.492	585.100	0.195	ND	
D	322.095	5.810	88.571	7,249.524	30.476	4,099.048	2.310	ND	
E	9.612	2.068	9.806	61.650	31.583	565.146	0.061	ND	
최대	322.095	5.810	88.571	7,249.524	390.547	4,099.048	4.126	-	
최소	6.960	1.000	4.280	61.650	13.492	358.209	0.061	-	
평균	96.251	2.788	34.765	1,659.737	105.720	1,480.731	1.821	-	

하수슬러지를 농지에 주입할 경우 적용되는 농림부의 부산물비료 공정규격에 의한 퇴비기준 중 중금속 항목은 Hg와 Cd은 2와 5, Ni와 As는 50, Pb는 150, Cr과 Cu는 300, Zn은 900mg/kg-dry sludge이하 등으로 규제되고 있다.

이 기준에 의하면 B와 E하수슬러지는 농

지주입이 가능하고, C와 D하수슬러지는 Cu 함량이 363.183 및 1,285.328 mg/kg-dry sludge로서 농지주입에 부적합하고, A하수슬러지는 Pb함량이 113.298mg/kg-dry sludge로서 기준보다는 낮지만 우려할만한 수준이다.

Table 3. Heavy metals content(wet weight) in sewage sludge (단위 : mg/kg-wet base)

구분	Cr	Cd	Ni	Cu	Pb	Zn	Hg	As
부산물비료기준	300	5	50	300	150	900	2	50
A	10.291	0.967	5.917	58.107	113.298	103.916	0.654	ND
B	19.512	0.315	9.248	43.753	11.385	327.186	0.440	ND
C	4.621	0.664	2.842	363.183	8.958	388.465	0.126	ND
D	57.107	1.030	15.704	1,285.328	5.403	726.754	0.409	ND
E	5.438	1.170	5.548	34.879	17.868	319.729	0.035	ND
평균	19.394	0.829	7.852	357.050	31.382	373.210	0.333	-

2. 소각재의 중금속 함량

5종 슬러지 소각재의 중금속함량을 비교할 때 다른 것보다 특히 함량이 많은 것은 비산재에서는 A슬러지의 Hg, B슬러지의 Ni, Zn, D슬러지의 Cr, Cu, E슬러지의 Cd, Pb이고, 바닥재에서는 A슬러지의 Cd, B슬러지의 Cd, Zn, Hg, D슬러지의 Cr, Ni, Cu, E슬러지의 Pb, Hg이다.

슬러지를 소각함으로써 중금속의 거동이 많이 달라짐을 알 수 있다. 즉 소각하기 전의 B와 E하수슬러지는 농지주입이 가능한 것으로 분류되었는데 이들 슬러지 소각재의 중금속 함량은 다른 슬러지보다 높게 나타나는 것들이 있다.

슬러지의 성인, 소각로의 형식이나 운전 방법 등을 정확하게 이해하지 못하고 슬러지 소각재의 중금속함량을 비교하는 것은 매우 어려운 일임을 알 수 있으며, 장기간의 연구와 경험을 통해서 시행착오를 줄일 수 있는 방안이 마련되어야 한다.

슬러지나 폐기물에 포함된 중금속류는 유기물과는 달리 소각과정에서 완전히 분해되

거나 없어지지 않고 형태만 바뀐 채 다시 환경 중에 남아있게 된다. 따라서 슬러지 소각에서 바닥재나 비산재의 중금속 함량을 감소하기 위하여서는 중금속 함량이 일정 기준 이하인 슬러지만 소각하거나 중금속 제거효율이 높은 방지시설을 갖춘 소각로를 운영하여야 한다.

그러나 실제로는 중금속회수에 비용이 너무 많이 들고, 낮은 농도일지라도 중금속으로 오염된 환경에 장기간 노출될 경우 심각한 공해병이 유발된다는 점을 고려하면 중금속 함량이 낮은 슬러지만 소각하는 것이 타당할 것이다.

3. 하수슬러지 소각시설의 중금속 배출특성

소각시설 전단의 중금속 농도는 하수슬러지의 중금속 함량이 많은 D소각시설이 거의 모든 항목에서 높았고, 방지시설의 중금속 제거율은 As를 제외하고는 대부분 90% 이상 유지되어 후단에서 8가지 중금속 항목이 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 미만으로 검출되어 모두 배출허용기준을 만족하는 것으로 나타났다.

Table 4. Heavy metals content in ash (단위 : mg/kg)

구분		Cr	Cd	Ni	Cu	Pb	Zn	Hg	As
A	바닥재	68.010	30.612	43.061	156.939	114.796	8.332	0.208	-
	비산재	91.161	6.964	44.732	377.054	171.429	8.571	1.688	-
	소각재	159.171	37.577	87.793	533.992	286.224	16.903	1.892	-
B	바닥재	188.807	39.450	843.119	1,584.404	-	25,972.477	2.840	-
	비산재	299.900	35.000	1,378.000	8,330.000	1,140.000	20,390.000	0.089	-
	소각재	488.707	74.450	2,221.119	9,914.404	1,140.000	46,362.477	2.879	-
C	비산재	618.200	11.030	115.600	154.620	129.360	6,516.000	0.748	-
	소각재	618.200	11.030	115.600	154.620	129.360	6,516.000	0.748	-
D	바닥재	1,718.750	15.833	1,175.000	51,266.667	364.167	12,266.667	0.278	-
	비산재	2,126.214	22.427	240.777	27,378.641	493.204	3,554.369	0.117	-
	소각재	3,844.964	38.261	1,415.777	78,645.307	857.371	15,821.036	0.894	-
E	바닥재	146.373	6.539	115.392	1,612.255	6,235.078	8,360.784	0.848	-
	비산재	85.089	261.107	46.339	610.893	7,308.196	16,889.286	0.790	-
	소각재	231.462	267.646	161.731	2,223.148	13,543.275	25,250.070	1.188	-

* 소각재=바닥재+ 비산재

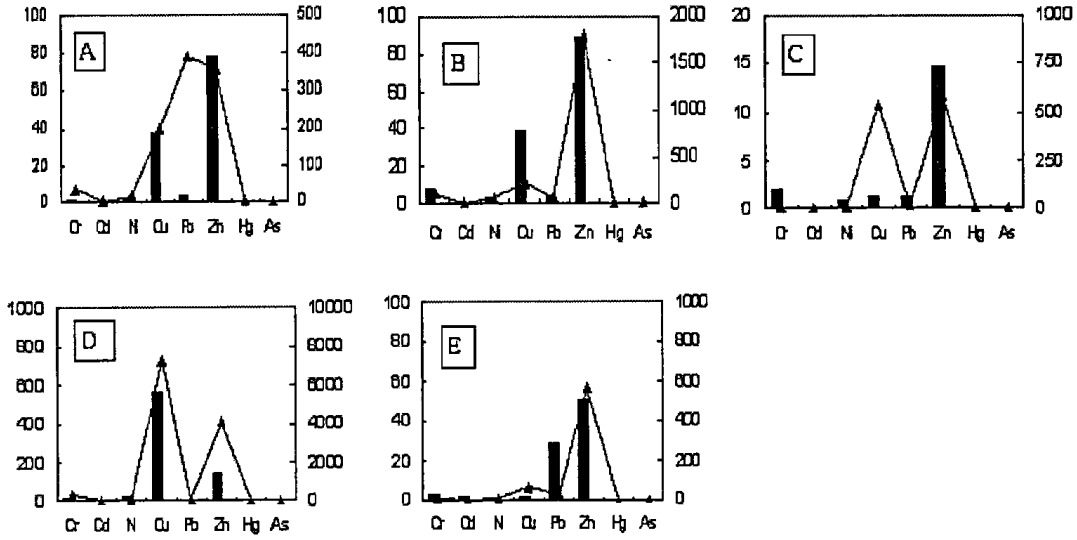
Table 5. Concentrations of heavy metals at each individual incinerator

항목	A			B			C			D			E			
	전단	후단	제거율 (%)	전단	후단	제거율 (%)	전단	후단	제거율 (%)	전단	후단	제거율 (%)	전단	후단	제거율 (%)	
Cr(mg/m ³) ₍₁₂₎	1.664	0.012	99.3	8.830	0.026	99.7	1.938	0.194	90.0	18.021	0.039	99.8	2.861	0.099	96.5	
Cd(mg/m ³) ₍₁₂₎	0.187	0.001	99.5	0.143	0.001	99.3	0.024	0.006	75.0	0.277	0.002	99.3	1.344	0.003	99.8	
Ni(mg/m ³)	2.719	0.009	99.7	4.306	0.005	99.9	0.903	0.013	98.6	20.554	0.061	99.7	0.729	0.111	84.8	
Cu(mg/m ³)	37.388	0.002	99.9	38.307	0.013	99.9	1.388	0.018	98.7	560.315	0.042	100	2.417	0.020	99.2	
Pb(mg/m ³) ₍₁₂₎	4.225	0.056	98.7	4.854	0.003	99.9	1.344	0.072	97.6	6.274	0.000	100	28.869	0.136	99.2	
Zn(mg/m ³)	77.682	0.045	99.9	88.122	0.269	99.7	14.699	0.034	99.8	144.949	0.148	99.9	51.009	0.036	99.9	
Hg (mg/m ³) ₍₁₂₎	입자	0.054	0.001	98.9	0.008	0.000	99.9	0.003	0.019	-	0.015	0.003	83.1	0.026	0.002	93.7
	가스	0.072	0.004	94.7	0.051	0.003	94.0	0.017	0.008	50.8	0.042	0.012	71.6	0.067	0.023	65.3
As ppm ₍₁₂₎	0.002	0.001	26.3	0.005	0.002	63.5	0.001	0.001	11.1	0.002	0.001	50.0	0.009	0.006	33.3	

※ (12) : 표준산소농도

하수슬러지 소각시설 전·후단의 중금속 함량을 비교하면, 전단의 중금속 배출농도는 하수슬러지 중 중금속 함유량과 비슷한

경향을 나타냈다. 중금속류는 유기물처럼 소각과정에서 파괴되거나 분해되지 않고 물질수지가 이동함을 알 수 있었다.



— : 하수슬러지 중금속함유량, ■ : 전단중금속농도
 좌측Y축 : 중금속농도(mg/m³), 우측Y축 : 하수슬러지 중금속함유량(mg/kg)

Fig. 2. Comparison of heavy metals concentration at each individual incinerator by heavy metal contents in sewage sludge.

4. 하수슬러지 소각시설에서 발생하는 중금속의 물질수지⁷⁾

소각시설의 적절한 관리방안을 도출하기 위하여 공정별 중금속류의 양과 슬러지 중금속 함량을 이용하여 물질수지를 작성하였다. 물질의 mass balance는 슬러지에 포함된 대상물질의 양을 산정하여 계산하였다. 슬러지에 어떠한 물리적 감소나 감량이 없는 이론적인 mass balance는 100%로 하였으며, mass balance는 생활폐기물을 주로 소각하는 E소각시설을 제외한 4개 시설을 대상으로 산정하였으며, 전단은 환경 중으로 배출되는 값은 아니나 방지시설의 효율과 물질의 이동에 대해서 고찰하기 위하여 산정하였다.

표 6에 나타낸 것처럼 슬러지 소각시설에 유입되는 중금속류는 하수처리장 규모가 가장 큰 B소각시설의 경우가 3,243,448.413kg/day로 가장 많았으며, 하수처리장의 규모가 비슷한

C, D소각시설은 공단폐수가 유입되는 D소각시설이 12배 정도 많은 것으로 나타났다. 슬러지의 중금속류는 소각과정에서 대부분 바닥재와 비산재에 함유되어 배출되는 것으로 드러났다. 이와 같이 슬러지에 함유된 납 등 중금속은 유기물질과는 달리 소각시설에서 완전 파괴 및 분해되지 않고 형태만 바뀐 채 다시 환경 중으로 배출된다. 배출가스 중에 함유된 중금속 성분도 집진장치 및 세정장치 등을 거치면서 약 97%가 제거되고 최종 대기로 배출되는 중금속류는 전체의 약 0.4% 정도인 것으로 평가되고 있다. 본 연구에서도 대기 중으로 배출되어 지는 중금속류가 슬러지 중금속 함유량의 0.02%미만으로 조사되었다. 4개의 소각시설에서 환경 중으로 배출되는 중금속류의 배출량 합이 하수슬러지에 함유되어 있는 양에 비해 적은 값으로 실제 양과 차이를 보였으나 이는 슬러지 채취시점과 소각재나 후단의 시료채취 시간이 일치하지 않기 때문이라고 판단된다.

Table 6. Mass balance of heavy metals at each individual incinerator

	해양투기 (g/day)	하수슬러지 (g/day)	전단 (g/day)	바닥재 (g/day)	백필터재 (g/day)	후단 (g/day)	합
A	88,797.358 (90.0%)	98,663.731 (100%)	22,876.338 (23.2%)	6,173.039 (6.2%)	10,298.986 (10.4%)	26.744 (0.02%)	16,498.770 (-83.3%)
B	10,011,444.103 (308.7%)	3,243,448.413 (100%)	90,813.000 (2.8%)	595,260.550 (18.4%)	656,487.819 (20.2%)	77.000 (0.002 %)	1251825.373 (-61.4%)
C	-	729,569.824 (100%)	6,723.043 (0.9%)	-	32,630.765 (4.5%)	123.173 (0.017%)	32753.938 (-95.5%)
D	2,005,631.667 (188.9%)	1,061,805.000 (100%)	548,694.162 (51.7%)	655,480.850 (61.7%)	332,087.901 (31.3%)	130.848 (0.012%)	987,699.596 (-7.0%)

물질수지 산정은 시료의 대표성, 시료채취 방법, 슬러지와 가스상 농도의 order 차이(약 1000배)에 따른 오차(분석상에서의 작은 오차요인은 mass balance 계산에서 큰 오차를 가져올 수 있음), 슬러지 체류시간에 따른 오염물질의 축적, 각 소각로의 시설용량이나 소각특성 등 수많은 요인에 의하여 정확한 물질의 이동을 파악하기는 어려울 것으로 판단되지만 물질수지를 통한 오염물질의 이동 파악은 차후 오염물질 제어에 유효한 자료가 되리라 사료된다.

IV. 결론

본 연구에서는 하수슬러지 처리 방안 중 하나인 소각처리 증가에 대한 따른 중금속 배출실태를 파악하고자 국내 5개 하수슬러지 소각시설을 대상으로 중금속의 배출특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산업폐수가 함유된 D소각시설의 슬러지를 제외한 나머지 소각시설의 슬러지는 해양오염기준과 비료규격을 만족하는 것으로 조사되었으며, 대도시보다는 소도시 지역의 하수슬러지가 중금속함유량이 낮아 하수슬러지에 대한 재활용방안을 적극 모색할 필요가 있을 것으로 판단되었다. 중금속 항목별 평균 합

유량은 구리>아연>납>크롬>니켈>카드뮴>수은 순이었으며, 비소는 전체 소각시설의 슬러지 중에서 검출되지 않았다.

2. Cr 등 8개 중금속 항목에 대해 방지시설 전·후단에서 측정된 결과 모든 항목이 배출허용기준을 만족하는 것으로 나타났으며, 대부분의 중금속 항목이 1mg/m³ 미만으로 검출되었다. 방지시설에서 중금속 평균 제거율은 As를 제외하고는 대부분 90%이상이었다. 따라서 고농도의 중금속 성분을 함유한 하수슬러지는 비료 등으로 재활용하기 어려우므로 소각으로 처리하는 것이 바람직하다고 판단된다. 또한 전단의 중금속 배출농도는 하수슬러지 중 중금속 함유량과 비슷한 경향을 나타내어 중금속류는 유기물처럼 소각과정에서 파괴되거나 분해되지 않고 물질수지가 이동함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 환경부, 2007 하수도 통계, 2009.
2. 환경부, 유기성오니처리종합대책, 2006.
3. 권영택, 배수한, 윤지훈, 김종인, 하·폐수 처리 슬러지의 중금속 존재형태 비교, 경남대학교 환경문제연구소 환경연구, vol. 28, pp.27~37, (2005)

4. Kung-Yuh Chiang, Kuen-Sheng Wang, Fang-Ling Lin, Wen-Ti Chu, Chloride Effects on the Speciation and Partitioning of Heavy Metal during the Municipal Solid Waste Incineration Process, *The Science of the Total Environment* 1997, 203, 129~140.
5. [27] 해양수산부, 해양오염방지법, 2006.
6. Ellen Z. Harrison, Summer Rayne Oakes, Matthew Hysell, Anthony Hay, Organic chemicals in sewage sludges, *Science of the Total Environment* 2006, 367, 481~497.
7. 국립환경과학원, 주요 배출원별 Coplanar PCBs의 발생기전 및 배출특성에 관한 연구(II), 2005.