

안정화제를 첨가한 생활폐기물 소각시설 바닥재의 중금속 용출특성에 관한 연구

임종완 · 동종인[†]

서울시립대학교 환경공학부
(2015년 9월 4일 접수, 2015년 9월 16일 심사, 2015년 10월 19일 채택)

A Study on the Leachate Characteristics of Heavy Metals from MSW Bottom Ash Solidified with Stabilizing Reagents

Jong-Wan Lim and Jong-In Dong[†]

School of Environmental Engineering, University of Seoul, 163 Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, 02504, Korea
(Received September 4, 2015; Revised September 16, 2015; Accepted October 19, 2015)

초 록

본 연구에서는 바닥재에 CaO와 Al₂O₃를 증량비로 각각 10~40% (W/W)로 첨가 후 7일 및 28일을 양생시킨 다음 중금속 용출 저감 효율에 대한 영향 등을 연구하였다. 실험결과, 7일 양생 기간에서는 구리 69.3%, 납 52.1%의 중금속 저감 효율을 보였다. 28일 양생 시에는 구리 85.2%, 납 100% 제거 효율을 보였다. 위 실험결과 양생 시간이 길어질수록 높은 중금속 저감 효율을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract

In this study, the reduction efficiencies of leachate heavy metal levels were investigated by adding Al₂O₃ and CaO to the bottom ash to observe their effects on the heavy metals leachate reduction efficiency. The ratio of Al₂O₃ and CaO contents were varied by 10~40% (W/W) alongside different curing time of 7 and 28 days. The reduction efficiencies of leachate heavy metal levels were estimated to be 69.3% for Cu and 52.1% for Pb during the curing time of 7 days. For the curing time of 28 days, the efficiencies changed to 85.2 and 100% for Cu and Pb, respectively. It was thus confirmed that the high reduction efficiency could be obtained as the curing time increased.

Keywords: bottom ash, stabilization/solidification, heavy metal, CaO, Al₂O₃

1. 서 론

국내에서 발생하는 생활폐기물의 처리방법 중 매립비율은 좁은 국토 면적 및 매립지 부족으로 인하여 점차 감소되어 지고 있으며, 소각 및 재활용 비율은 증가하고 있다. 특히 소각처리 비율은 매년 증가하고 있으며, 또한 매년 건설되어지고 있는 생활폐기물 소각시설의 수도 증가하고 있다. 생활폐기물 처리방법 중 소각비율은 정부의 지속 가능한 자원 순환형 사회 확립을 위한 “제2차 국가폐기물관리종합계획”에서 추진하고 있는 정책에 맞추어 더 증가할 것으로 예상된다. 따라서 소각되어지는 폐기물의 양이 증가할수록 생활폐기물 소각시설에서 발생되어지는 소각재의 발생량도 증가할 것으로 예상된다.

일반적으로 생활폐기물 소각시설에서 발생되는 소각재는 크게 비산재(FA : Fly Ash)와 바닥재(BA : Bottom Ash)로 구분되어진다. 소각시 발생되는 소각재량은 소각되어지는 폐기물량의 증량비로 12~20% 정

도가 발생되어지고 있고, 2012년 기준으로 이 중 바닥재가 약 73%, 비산재 27% 정도의 비율을 차지하였다. 국외의 소각재 정책을 살펴보면 덴마크의 경우 1983년 Danish Ministry of the Environment에서 소각재의 토목공학적 재이용에 관한 법률을 제정하였고, 시료를 분석한 후 결과에 따라 기준에 미달할 경우 매립처분 되며, 기준에 적합할 경우 후속 절차인 시료량에 따른 신고 또는 허가절차를 이행한 후 재활용을 하고 있다. 독일의 경우 바닥재 재활용 시에는 도로건설자재로 사용되는 광물성분의 품질관리를 위한 가이드라인(RG Min-StB93) 중 생활폐기물 소각재의 재활용을 위한 지침(TL HMVA-StB 95)[13]의 기준이 설정되어 있다. 국내 소각재의 처리방법으로 비산재는 지정폐기물로 지정되어 있으며, 중금속용출을 억제하기 위하여 중금속 안정화제를 첨가 안정화(Stabilization)를 시킨 후 매립지에 매립을 하고 있다. 바닥재는 일반폐기물로 간주하여 매립지에 매립을 하고 있다. 매립되어지고 있는 바닥재 중 일부에서 중금속 물질인 납(Pb)이나 구리(Cu)가 매립기준 이상으로 용출되는 경우가 간혹 발생하고 있으며, 용출기준 초과 시 지정폐기물로 간주하여 안정화 처리 후 매립을 하고 있다.

따라서 본 연구에서는 바닥재에 포함되어 있는 중금속 물질 중 용출기준을 초과하여 안전성 문제를 발생시키는 납(Pb)과 구리(Cu)의 용출수준을 억제시키기 위하여 바닥재에 CaO 성분 및 Al₂O₃의 첨가 비율에 따른 pH 변화와 중금속 용출 특성을 알아보는데 실험목적이 있다.

[†] Corresponding Author: University of Seoul,
School of Environmental Engineering, 163 Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu,
02504, Korea
Tel: +82-2-6490-2862 e-mail: jidong@uos.ac.kr

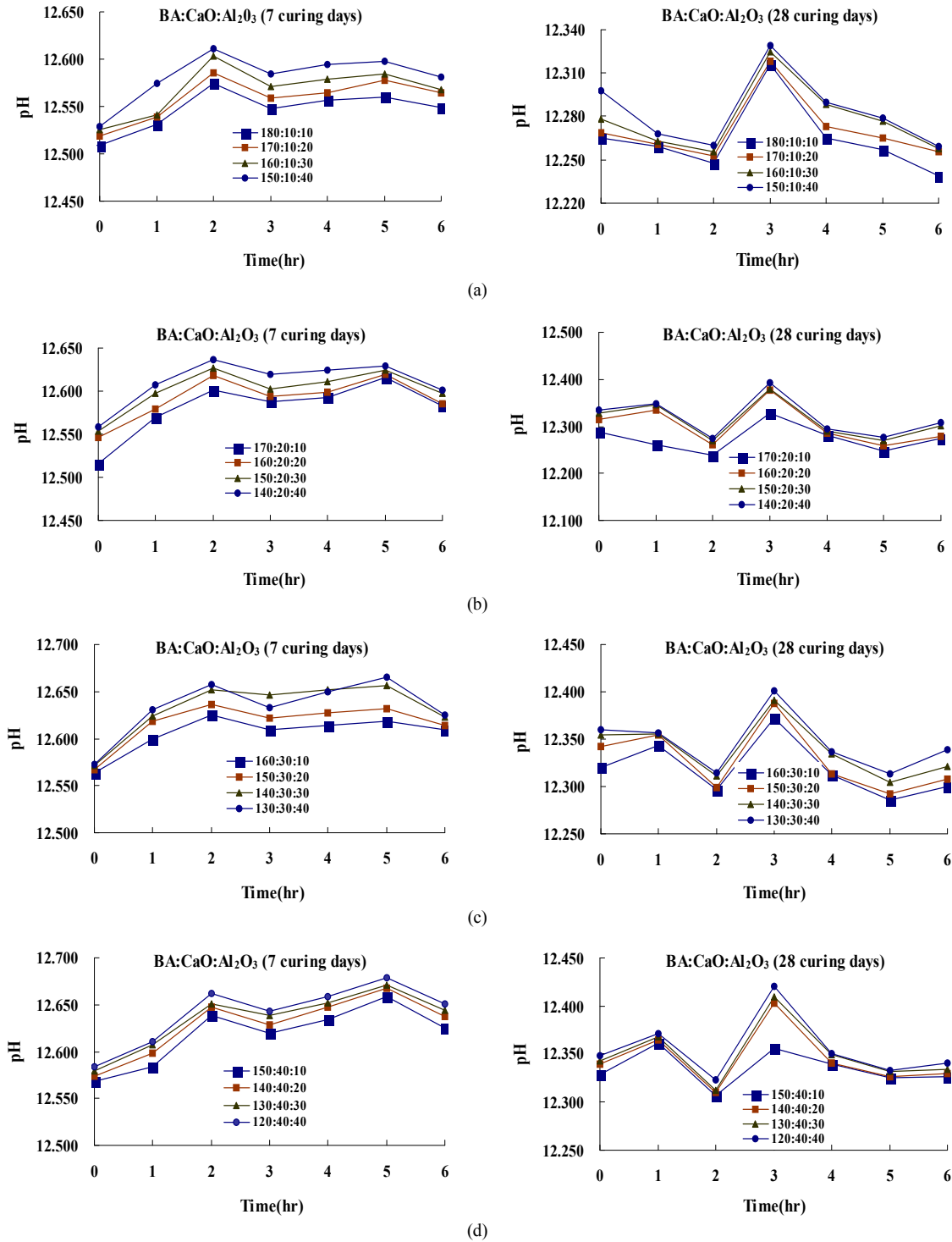


Figure 1. Effect of leachate time on pH for BA addition with CaO and Al₂O₃. (a) CaO : Al₂O₃ = 10 : 10~40%, (b) CaO : Al₂O₃ = 20 : 10~40%, (c) CaO : Al₂O₃ = 30 : 10~40%, (d) CaO : Al₂O₃ = 40 : 10~40%.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 시료는 A시의 생활폐기물 소각시설에서 배출되는 소각재를 자력 선별기를 거쳐 재 피트로 이동되는 컨베어 공정

에서 샘플을 이용하여 100 L 용기의 비닐 백에 채취 후 고형화시 소각재 내의 수분에 의한 영향을 배제하기 위하여 시료를 100~105 °C에서 건조시킨 후 파쇄 및 체 분리를 실시하였다. 체 분리 후 0.42 mm 이하의 입자를 사용하여 실험을 실시하였다.

2.2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 생활폐기물 소각시설 바닥재 시료에 대한 물리·화학적 실험으로 수분, 강열감량, pH, 화학성분 분석 및 용출시험을 실시하였다. CaO 및 Al₂O₃를 각각 중량비로 10~40% : 10~40%의 비율로 첨가하여 전체 중량을 200 g으로 하였다. 증류수는 전체 중량의 40% 비율로 첨가하였으며[1], 25 °C에서 7일 및 28일 양생시킨 다음 테시케이터에서 항량 후 생성물을 파쇄하였다.

2.2.1. 기초 실험

생활폐기물 소각시설에서 발생한 바닥재의 물리·화학적 특성 중 기초 물성 실험으로 pH, 삼성분, 강열감량 등을 조사하였다.

2.2.2. 화학적 조성(XRF)

바닥재의 화학적 조성 분석은 Philips Analytical B.V.사의 Philips PW2404의 X선 형광분석기(XRF : X-Ray fluorescence spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

2.2.4. 중금속 분석

채취한 생활폐기물 소각시설 바닥재에 존재하고 있는 중금속의 함유량 및 중금속 용출실험을 실시하였으며, 분석 항목은 구리(Cu)와 납(Pb)으로 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리화학적 특성

3.1.1. pH

소각 바닥재의 중금속 용출 시 pH가 차지하는 역할은 상당히 중요하며, pH 변화 조건에서 양성자 교환(proton exchange) 반응인 산-염기 반응, 착화반응, 침전반응 전자교환반응, 산화환원 반응은 중요한 의미를 갖는다[2]. 또한, 바닥재의 주요 구성성분이 pH 상승물질(CaO, MgO)의 해리반응으로 인해 OH⁻가 증가하면서 평형을 이루며, 아래 제시한 반응식과 같은 반응에 의해 중금속을 수산화금속 형태로 흡착할 수 있는 것으로 알려져 있으며, Fe-OH는 수산화물 형태의 중금속 흡착 site를 대표적으로 표현한 것이다[3]. 식 (3. 3)은 낮은 pH에서의 Pb 용출 특성을, 식 (3. 4)에는 높은 pH에서의 Pb 용출 특성에 관한 반응식을 제시하였다[4]. 일반적으로 높은 pH에서는 바닥재가 음전하를 띠기 때문에 양전하 상태로 존재하는 중금속을 흡착하기에 유리하며, 높은 pH에서의 H⁺의 흡착 강도는 약해지고, 금속이온들(Metal ions)의 흡착되는 양은 증가되어진다[5-6]. 따라서 pH가 증가할수록 금속의 용해도는 감소하나, 복합 생성물은 증가하는 것으로 확인되었다.

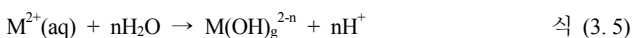


Table 1. L.O.I and Moisture of BA

Sample	L.O.I	moisture
Bottom ash (%)	5.05	16.69



바닥재에 CaO와 Al₂O₃를 각각 중량비로 10~40% : 10~40%의 비율로 섞어 7일 및 28일간 양생 후 pH를 측정하였으며 Figure 1에 그림으로 나타내었다.

분석결과 7일과 28일 양생시킨 제품 모두 CaO 첨가비율이 증가할수록 pH가 증가하였다. 이것은 위에서 제시한 반응식에서 보는 바와 같이 수용액에서 용출된 CaO가 수화반응 등의 과정을 통해 Ca(OH)₂로 된 후, Ca²⁺ + 2OH⁻로 되어 용액의 pH를 증가시켰기 때문인 것으로 판단된다. 양생일수가 길어질수록 pH 농도가 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 양생과정이 길수록 제품의 강도가 강해지면서 용출액 중의 OH⁻ 농도가 감소하여 pH가 증가한 것으로 판단된다.

CaO와 Al₂O₃ 첨가비율을 각각 10 : 10~40% 첨가 후, 용출액의 [OH⁻]농도는 7일 양생 시 4~8%, 28일 양생 시 4~5% 증가하였으며, 20 : 10~40% 첨가 후, 7일 양생 시 1~4%, 28일 양생 시 1~8% 정도 증가하였다. 30 : 10~40% 첨가 후, 용출액의 [OH⁻]농도는 7일 양생 시 1~4%, 28일 양생 시 2~9%, 40 : 10~40% 첨가 후 7일 양생 시 3~6%, 28일 양생 시 1~4% 정도 증가하였다. [OH⁻]농도 증가는 약품 첨가에 따른 안정화/고형화 메카니즘이 활발하게 일어났으며, 중금속 용출 저감 효과를 높이는데 기여한 것으로 판단된다. 본 실험을 통해서 식 3.5~3.6에서 제시한 반응식처럼 CaO 첨가 비율이 증가할수록 OH⁻농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3.1.2. 바닥재의 수분 및 강열감량

바닥재의 수분 및 강열감량 측정값을 Table 1에 나타내었다. 바닥재의 수분은 16.99 %, 강열감량(Loss Of Ignition ; L.O.I)은 5.05로 나타났다. B.W. Jo의 연구에서 분석한 바닥재의 강열감량은 3.44 %[12]로 본 연구에서 분석한 결과와 비슷한 것으로 확인되었다. 강열감량은 소각재 내에 탈 수 있는 미연탄소의 양을 나타내는 수치로서 콘크리트 첨가제용은 강열감량이 낮을수록 좋으며[7], 수분은 법적인 규제치가 정해져 있지는 않지만, 수분함량이 높을수록, 고화제를 이용한 재활용 제품으로 사용 시 강도에 나쁜 영향을 미칠 수 있는 요인으로 작용한다. 바닥재 + 첨가제가 수화반응을 일으키면 체적이 증가해서 수화생성물이 입자사이의 공극을 채우게 되며, 이때 수화정도와 물/(바닥재 + 첨가제)비에 따라 공극율이 달라지는데, 물/(바닥재 + 첨가제) 비가 증가함에 따라 공극율도 커진다. 공극율이 커지면 이것이 중금속 용출 시의 통로 역할을 하게 되어 용출량을 크게 하는 역할을 한다.

3.1.3. 바닥재의 화학성분

바닥재의 화학성분 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O 및 SiO₂는 바닥재의 기초 구성성분이며, 바닥재 용출액의 pH와 밀접한 관계가 있는 물질들이다. CaO는 용해성 물질로서, 바닥재 내에 포함되어 있는 CaO의 함량은 바닥재의 알칼리도에 영향을 미치며, 알칼리 활성도는 Pb와 Cu의 고정화에 영향을 미치는 인자로 작용한다. 바닥재 성분 분석결과 SiO₂가 30.11%로 가장 많이 존재하였고, CaO 21.79%, Fe₂O₃ 13.76% 및 Al₂O₃ 12.81%로 확인되었

Table 2. Chemical Composition of MSWI BA

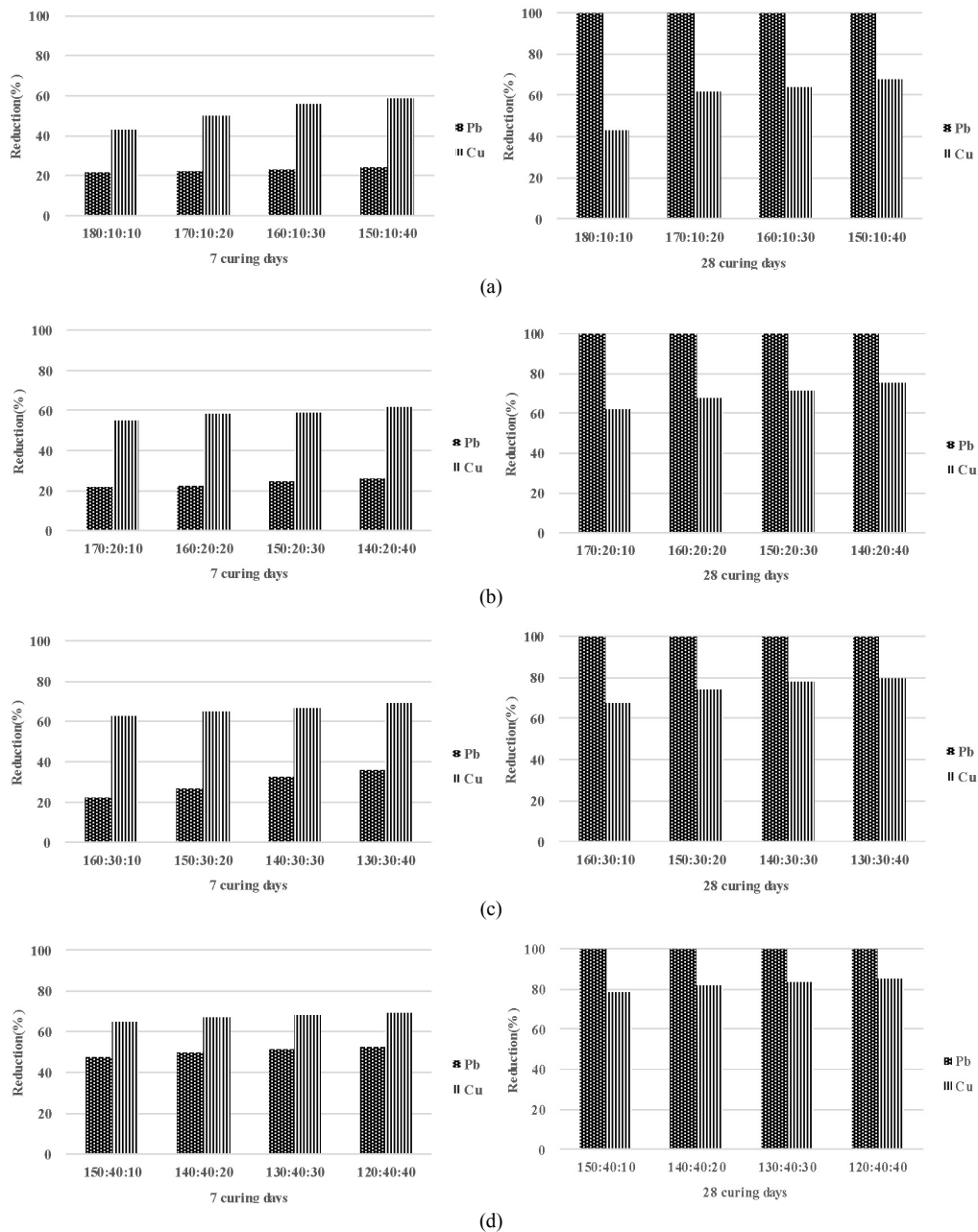
(unit : %)

Sample	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃ *	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
BA	12.81	21.79	13.76	1.52	2.96	0.23	4.90	3.75	30.11	1.97

* Fe₂O₃* : Total Fe

Table 3. Content and Leachate Levels of Heavy Metals in MSWI BA

Item	Pb	Cu
Content (mg/kg)	438.6	1,896.7
Leachate level (mg/L)	1.7936	0.2935

Figure 2. Heavy metals removal ratio of MSWI Bottom ash with CaO and Al₂O₃. (a) CaO : Al₂O₃ = 10 : 10~40%, (b) CaO : Al₂O₃ = 20 : 10~40%, (c) CaO : Al₂O₃ = 30 : 10~40%, (d) CaO : Al₂O₃ = 40 : 10~40%

다. J. S. Park의 바닥재 화학성분 분석 결과 CaO 40.8%, Fe₂O₃ 1.13% 및 Al₂O₃ 7.14%이었으며[11], B. W. Jo의 바닥재 화학성분 함량은 CaO 39.58%, Fe₂O₃ 3.95% 및 Al₂O₃ 6.78%[12]이었다. 본 연구에서 사용된 바닥재가 위에서 비교한 바닥재보다 CaO 함량은 낮았으며, Fe₂O₃ 및 Al₂O₃ 함량은 높은 것을 확인할 수 있었다.

3.1.4. 바닥재의 중금속 함유량

바닥재에 존재하는 납(Pb)과 구리(Cu)의 중금속 함유량 실험에 대한 결과를 아래 Table 3에 나타내었다. 납과 구리의 b.p (boiling point)가 각각 1,744, 2,595 °C로 생활폐기물 소각시설의 연소시설의 연소온도 범위에서는 두 물질 모두 가스상 물질로 휘발되는 것보다 입자상 물질의 형태로 소각재에 존재할 수 있는 확률이 높을 것으로 판단되어 납과 구리의 중금속 함량을 분석하였다.

본 실험에 사용한 바닥재 중의 납 함량은 438.6 mg/Kg, 구리 1,896.7 mg/Kg이 함유되어 있는 것을 확인하였다.

3.1.5. 바닥재의 중금속 용출 특성

바닥재의 납(Pb)과 구리(Cu)의 용출특성에 대한 실험 결과를 Table 3에 나타내었다. 중금속은 소각 바닥재 내의 총량보다는 생물 및 동·식물이 흡수하거나, 자연환경에 영향을 미칠 수 있는 형태로 이동되는 용출 양이 중요하며, 쉽게 교환되거나 녹아 나올 수 있는 중금속 양의 파악이 중요하다. A시 생활폐기물 소각시설에서 발생한 소각재의 납 용출 농도는 1.7936 mg/L, 구리 0.2935 mg/L로 분석되었다. 납과 구리 모두 소각재 내에 존재하는 함유량에 비해 적게 용출되었으며, 구리보다 납의 용출능이 더 크게 나타났다. 또한 납과 구리 두 물질 모두 중금속 용출 매립기준 이하인 것을 확인하였다. H. J. Jang의 연구에서 분석한 납과 구리의 농도는 각각 4.50~7.97 mg/L와 4.114~6.211 mg/L 범위로 분석되었다. 또한 중금속 억제제 처리 후 분석결과 구리 0.13~0.301 mg/L, 납 N. D~0.033 mg/L로 본 연구와 비슷한 중금속 용출 특성을 보였으며[10]. 또한 J. S. Park의 연구에서도 구리 0.01 mg/L, 납 0.05 mg/L의 용출 특성을 보였으며[11], 생활폐기물 소각시설 특성에 따라 중금속의 용출 수준이 다양한 것을 확인할 수 있었다.

납에 비해 구리의 용출 농도가 적은 이유는 소각 바닥재 내의 구리 이온이 다른 금속에 비하여 높은 수착 형태의 결합력을 보이기 때문인 것으로 판단되며[8], 용출 후 최종 pH에 의한 중금속 용출 영향도 작용한 것으로 판단된다.

3.1.6. 고형화 후 중금속 용출 특성

Figure 2에 CaO와 Al₂O₃을 중량비로 각각 10% : 10~40%의 비율로 첨가한 후 7일 및 28일간 양생 후의 중금속 용출 저감율을 나타낸 것이다. (a)는 구리의 저감율을 나타낸 것으로, Al₂O₃의 첨가비가 증가할수록, 양생기간이 길어질수록 저감율이 증가하였다. (b)는 납의 용출 저감율을 나타내었으며, 7일간 양생시켰을 때에는 저감율이 21.4~24%로 낮게 나타났으나, 28일 양생시킨 후의 저감율은 100%인 것으로 확인되었다. 낮은 양생기간에서 저감 효율이 낮은 이유는, 완전한 형성이 이루어지지 않은 ettringite가 물과 반응하여 구조체가 팽창되고 내부로 물이 스며들어 물 분자가 닿는 부분의 고정되어져 있던 중금속들이 용출되어졌기 때문이며, 양생기간이 길어질수록 ettringite 형성에 의한 알루미늄(Al)과 납의 치환작용에 의해 저감율이 높게 나타난 것으로 확인되었다.

또한 납과 구리의 저감율 비교 시 구리보다 납의 저감율이 높은 것

으로 미루어 보아 납이 구리 보다 고정 작용이 더 높은 것은 것으로 나타났다. 이는 납의 고정성은 알루미늄의 총 양이온 농도에 영향을 받으며, 알루미늄의 첨가량이 많아질수록 납의 침전성은 구리의 침전성보다 커지고 불안정성이 적어지기 때문에, 납의 저감율이 높아진 것으로 판단된다[9].

4. 결 론

생활폐기물 소각시설에서 발생하는 바닥재에 CaO와 Al₂O₃를 첨가하여 바닥재 내에 함유되어 있는 Cu, Pb의 중금속 용출 저감에 대한 실험결과는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

바닥재의 고형화시 수분에 의한 중금속 용출에 영향을 작용하므로, 수분에 의한 영향을 최소화하기 위해 수분 함량을 낮출 필요가 있을 것으로 판단된다.

CaO와 Al₂O₃의 첨가 결과 CaO 함량이 증가할수록 [OH⁻] 농도가 증가하였으며, 바닥재중의 중금속 용출 저감율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

바닥재에 CaO와 Al₂O₃를 첨가한 후 양생기간이 짧은 기간에는 구리의 저감율이 납 보다 높았으나 양생기간이 길어질수록 납의 저감율이 구리보다 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

References

1. T. Mangialardi, A. E. Paolini, A. Poletini, and P. Sirini, Optimization of the solidification /stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices, *J. Hazardous Mater.*, **70**, 53-70 (1999).
2. Walter J. Weber, Jr., Environmental system and processes : principles, modeling, and design, 147-152, John Wiley & Sons, Inc, NY, USA (2001).
3. Y. S. Shim, Y. K. Kim, and W. K. Lee, Study on Factors Affecting Adsorption of Heavy Metal Using Bottom Ash from Incineration of MSW, *Korea Waste Association*, **19**, 933-940 (2002).
4. M. C. Jung, Heavy Metal Contamination of Soils, Plants, Waters and Sediments in the Vicinity of Metalliferous Mines in Korea, PhD Dissertation, Univ. of London, London, England (1995).
5. K. P. Yadava, B. S. Tyagi, K. K. Panday, and V. N. Singh, Fly ash for the treatment of Cd(II) rich effluents, *Environ. Tech. Lett.*, **8**, 225-234 (1987).
6. Y. S. Shim, Y. K. Kim, S. H. Kong, S. W. Rhee, and W. K. Lee, The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash., *Waste Management*, **23**, 851-857 (2003).
7. Y. W. Nam, N. Y. Kim, and H. S. Kim, A Study on the reusability of fly ash as additive for cement, *Korea Waste Association*, **17**, 907-913 (2000).
8. J. A. Meima, R. D. Van der Weijden, T. H. Eighmy, and R. N. J. Comans, Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybden., *Appl. Geochem.*, **17**, 1503-1513 (2002).
9. J. W. Phair, J. S. J. Van Deventer, and J. D. Smith, Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based "geopolymers", *Appl. Geochem.*, **19**, 423-434 (2004).
10. H. J. Jang and S. J. Kim, Study on the heavy metal stabilization

- by dosing of chelate on the bottom ash., *J. KORRA*, **17**, 81-90 (2009).
11. J. S. Park, Physico-Chemical Characteristics of Municipal Solid Waste Generated from T City and Leaching Characteristics of the Incineration Ash., *J. KORRA*, **18**, 84-92 (2010).
 12. B. W. Jo, K. I. Kim, J. C. Park and S. K. Park, Properties of Chemically Activated MSWI(Municipal Solid Waste Incineration) Mortar., *J. Kor. Concr. Inst.*, **18**, 589-594 (2006).
 13. Technische Lieferbedingungen für Mineralstoffe im Straßenbau, FGSV Verlag, Köln-FGSV 699.