

국내 하수슬러지 소각시설에서 발생하는 비산재의 특성 분석 Characterization of Fly Ash Produced from a Sewage Sludge Incineration Facility in Korea

김성범 · 이원태[†]

Seong-beom Kim · Wontae Lee[†]

금오공과대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

(Received February 3, 2016; Revised February 25, 2016; Accepted February 27, 2016)

Abstract : This study characterized fly ash produced from a sewage sludge incineration facility in Korea to determine if the byproducts can be utilized. All the incinerated sewage sludge was from a city in Korea. To characterize fly ash and to determine if it can be utilized, pH, water contents, elemental components, particle size, surface morphology, heavy metal compositions, and others were analyzed. In average, pH was 6.2, and water contents was about 5%. T-N and T-P₂O₅ were 3% and 24.5%, respectively. Particle size averaged 836 nm; surface morphology did not exhibit any significant results. X-ray diffraction (XRD) analysis results revealed that major components of the fly ash were P₂O₅, CaO, MgO, K₂O. Composition of heavy metals by the Korea Standard Methods for Waste Quality did not exceed the criteria for specified wastes in Korea.

Key Words : Sewage Sludge, Incineration, Fly Ash, Recycling

요약 : 본 연구에서는 국내 생활하수슬러지의 소각시 발생하는 폐기물 중 소각재를 자원화하기 위하여 비산재의 구성성분을 분석하였다. 본 연구에서는 도시지역에서 발생하는 하수슬러지만 소각하는 소각장의 비산재를 대상으로 분석하였다. 기초 물성을 분석하기 위하여 pH와 수분함량, 구성성분, 입자크기 및 표면분석을 실시하였으며, 자원 재활용 여부 판단을 위하여 중금속 분석을 실시하였다. 분석 결과 pH는 평균 6.2, 수분함량은 측정 전/후 5%를 나타냈다. T-N과 T-P₂O₅의 경우 각각 3%와 24.5%가 함유된 것을 확인하였다. 이를 통해 도시지역 하수슬러지의 소각 비산재에는 다량의 T-P₂O₅가 함유된 것을 알 수 있었다. 입자의 평균 크기는 836 nm이었다. XRD (X-ray diffraction)를 측정한 결과, 비산재가 P₂O₅, CaO, MgO, K₂O 등의 구성원소를 가지는 것을 확인하였다. 폐기물공정시험기준에 따라 중금속 분석을 한 결과 지정폐기물 분류기준을 초과하는 항목은 없었다.

주제어 : 하수슬러지, 소각, 비산재, 재활용

1. 서론

2013년 기준 국내에서 발생된 하수슬러지는 3,531,250톤으로 2000년의 1,739,738톤에 비해 2배 이상 증가하였다.¹⁾ 그에 따라 하수슬러지처리장의 수도 2000년 172개소에서 2013년 569개소로 3배 이상 증가하였다. 2011년까지는 발생된 하수슬러지의 30% 이상을 해양투기를 통해 처리하였으나 2012년부터 ‘폐기물 및 기타물질의 투기에 의한 해양오염방지에 관한 협약’으로 해양투기가 금지되었으므로 이를 처리하기 위해 재활용, 소각, 매립, 연료화 등의 방법을 사용하고 있다. 2013년 기준 하수슬러지는 처리방법에 따라서 재활용 42%, 소각 24%, 매립 12%, 연료화 10%, 기타 13% 순으로 처리하고 있다.¹⁾

재활용의 경우 42%로 슬러지 처리방법 중 가장 많이 사용되고 있으나 대부분이 매립지의 복토재로 사용되고 있어 슬러지 속 자원성분을 활용하지 못하고 있는 실정이다.²⁾ 또한 처리 방법 중 소각 및 매립 방법은 슬러지를 처리함에 있어 넓은 부지의 사용과 높은 에너지를 이용한 처리, 추가적

인 폐기물의 발생 등의 문제가 있어 최근에는 슬러지를 자원으로 사용하거나 슬러지 처리 후 추가적으로 발생하는 폐기물에 대한 자원화 방안이 많이 연구되고 있다.³⁾ 하수슬러지 소각시설에서 발생하는 소각재는 바닥재(bottom ash)와 비산재(fly ash), 더스트(dust)로 구분할 수 있다. 그 중에서 바닥재가 가장 많이 발생되지만 소각 시 휘발하는 원소의 특성 때문에 비산재에 유용한 원소가 많이 포함되어 있다.⁴⁻⁷⁾

하수슬러지는 발생지역의 특성에 따라서 다른 성상을 지닌다.²⁾ 공업지역과 농업지역, 도시지역에서 발생한 하수슬러지의 성상을 분석한 연구에 따르면 공업지역에서는 아연이 타 성분에 비하여 많이 검출되었으며 농업지역에서는 납이 주로 검출되었고, 도시지역에서는 구리와 아연이 주로 검출되었다.^{8,9)}

본 연구에서는 도시지역 생활하수슬러지를 소각할 때 발생하는 소각재 중 비산재를 대상으로 기초 물성 분석과 중금속 분석을 실시하고 비산재의 구성성분을 파악하였다. 이를 통하여 폐기물로 분류된 비산재를 유용자원으로 활용이 가능한지 알아보기 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

[†] Corresponding author E-mail: wtlee@kumoh.ac.kr Tel: 054-478-7636 Fax: 054-478-7859

2. 연구방법

실험에 사용된 비산재는 A도시에서 발생하는 생활하수 슬러지만을 소각하는 A소각장에서 채취하였다. 시료는 2015년 1, 4, 7, 10월에 각각 채취하였다. 비산재의 기초적인 물성을 분석하기 위해 pH, 수분함량, 구성성분, 입자크기, 표면분석 등을 분석하였으며, 비산재를 자원으로 활용 가능한지 알아보기 위하여 폐기물공정시험기준으로 중금속 분석을 실시하였다.¹⁰⁾

2.1. 비산재 물성분석

비산재의 물성을 파악하기 위하여 pH, 수분함량, 구성성분, 입자크기 및 표면분석을 실시하였다. 비산재 시료의 pH는 1 L 용량플라스크에 비산재 100 g을 넣고 표선까지 증류수를 채운 후 진탕기(DAIHAN-brand, SHR-2D)에서 진탕 속도 200 rpm으로 6시간 진탕한 후에 유리섬유여과지(GF/C)로 여과한 액을 pH 측정기(Thermo fisher scientific, SG/Orion Star A325)로 측정하였다. 수분함량은 비산재 5 g을 100°C에서 1시간 건조(DAIHAN-brand, OF-22GW) 후 무게 차로 측정하였다. 비산재는 소성분말이기 때문에 휘발성물질은 고려하지 않았다. T-N은 수질오염공정시험법에 따라 측정하였으며, P₂O₅는 퀴놀린-인산몰리브덴산질량법을 이용하여 측정하였다. 입자크기는 입도·제타전위측정기(Zeta-PSA, Phoral/ELSZ)를 이용하여 측정하였으며 표면 분석과 기타 원소의 정성적 분석은 전계방사형주사전자현미경(FE SEM, JEOL/JSM-6701F)과 X-회절분석기(XRD, Rihaku/SWXD)를 이용하여 측정하였다.^{9,11)} 모든 분석은 측정값의 신뢰를 위해 동일한 실험을 3회 실시하였다.

2.2. 비산재 중금속분석

비산재의 중금속 성분은 폐기물공정시험기준의 금속류 유도결합플라즈마-원자발광분광법을 이용하여 분석을 실시하였다. 중금속 측정에 사용된 기기는 ICP-OES (Varian/720-ES)이었고, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn을 측정하였다.¹²⁾ 폐기물공정시험기준은 전처리 방법에 따라서 1 L 플라스크에 비산재 100 g을 넣고 표선까지 증류수를 채운 후 진탕교반기(DAIHAN-brand, SHR-2D)에서 교반속도를 200 rpm으로

하여 6시간 진탕한 후에 유리섬유여과지(GF/C)로 여과한 액을 분석하였다. 모든 분석은 측정값의 신뢰를 위해 동일한 실험을 3회 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비산재 물성분석

비산재 시료의 기본 물성은 Table 1에 정리되어 있다. 시료의 pH를 측정한 결과 6.2로 나와 다소 산성을 띄고 있으나, 일반적인 폐기물의 pH 범위(5.6~6.5) 이내로 중금속이 거의 용출되지 않을 것으로 문제가 없는 것으로 판단이 된다. 비산재의 수분함량은 5%이었다.

T-N 측정 결과, 비산재 5 g을 기준으로 T-N은 150 mg/L가 검출되어 3% 가량 함유된 것을 확인하였다. T-P₂O₅는 인산 휘발 후 무게가 4.075 g으로 감소하여 24.54%가 함유된 것을 확인하였다. 우리나라는 인산비료의 원료로 사용되는 인광석을 전량 수입하고 있으므로 T-P₂O₅가 다량 함유되어 있는 비산재를 비료 인산비료의 원료로 사용할 수 있다면 비산재가 유용한 자원으로 활용될 것으로 판단이 된다.

Fig. 1은 비산재의 입도분포를 측정한 결과이다. 비산재 입자의 크기는 평균 836.1 nm로 매우 작은 크기를 나타냈다. 일부 비산재가 100 nm 이하의 크기로 검출되었으나 대부분의 입자가 평균입자크기의 주변에 분포한 것을 확인하였다. 비산재는 바닥재와 달리 소각공정 중에서 공기 중으로 비산되는 재만을 모은 것이기 때문에 매우 작은 크기로 구성되어 있다. 따라서 비산재를 비료 원료로 활용할 경우 비료제조과정에 바로 투입할 수도 있고, 입상으로 활용하기 위해서는 입자의 크기를 일정 크기로 가공하는 조립공정이 필요할 것으로 판단이 된다.

Table 1. Material properties of fly ash samples for this study

Property	Value
pH	6.2
Water content	5%
T-N	3%
T-P ₂ O ₅	24.54%

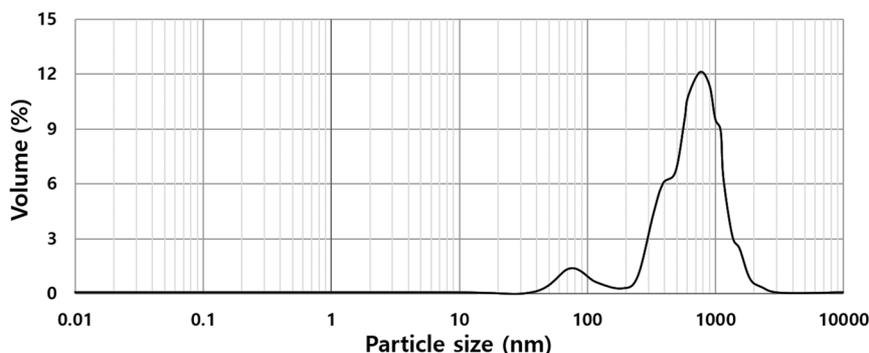


Fig. 1. Particle size distribution of fly ash sample.

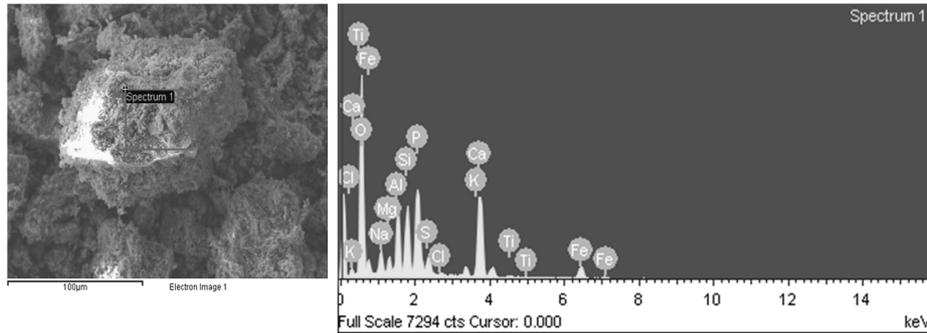


Fig. 2. SEM-EDS analysis results of fly ash sample.

Table 2. EDS analysis results of fly ash sample

Element	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Total
Weight %	54.23	2.36	1.35	4.98	5.40	7.85	2.18	0.27	1.29	12.94	0.34	6.82	100

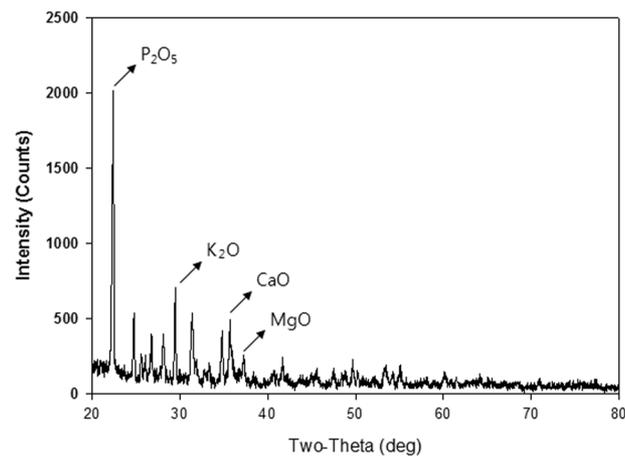


Fig. 3. XRD analysis result of fly ash sample.

비산재를 전계방사형주사전자현미경을 이용하여 표면을 분석한 결과와 EDS의 결과는 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. SEM 이미지는 별다른 특징이 없었으며, EDS 분석을 통하여 표면에 Ca (12.94%)과 P (7.85%)이 다른 원소에 비하여 상대적으로 많이 함유되어 있는 것을 확인하였다. 분자단위의 원소를 파악하기 위한 XRD 분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다. XRD 측정 결과 P_2O_5 와 K_2O , CaO , MgO 등이 함유되어 있는 것을 정성적으로 알 수 있었다. 물성분석시 T-N과 T- P_2O_5 를 측정된 결과와 EDS 결과값이 다소 차이를 보였는데, EDS 측정시 표면에 Pt를 분사하여 O_2 와 반응시킨 후 X-Ray를 이용하여 측정하기 때문에 조성비율이 차이를 보인 것으로 판단된다. XRD는 미량의 시료 표면을 X-Ray를 이용하여 정성적으로 측정하는 방법이기 때문에 측정값을 EDS와 바로 비교하기에는 무리가 있다. 수치상의 차이는 있으나 전체적으로 비산재에서 다량의 P가 검출되는 경향은 일치한다고 볼 수 있다.

3.2. 비산재 중금속분석

비산재의 중금속을 폐기물공정시험기준에 따라 분석하였

Table 3. Heavy metal analysis results of fly ash samples (n = 4) by Korean Standard Methods for Heavy Metals in Solid Wastes

Element	Regulation for specified wastes	#1 (January 2015)	#2 (April 2015)	#3 (July 2015)	#4 (October 2015)	Average (mg/L)	Standard deviation (mg/L)
As	1.5	0.443	0.358	0.891	0.032	0.431	0.354
Cd	0.3	0.003	0.009	0.028	0.001	0.010	0.012
Cr	1.5	0.010	0.010	0.010	N.D.	0.010	-
Cu	1	0.066	0.114	0.125	0.006	0.078	0.054
Ni	-	0.075	0.026	0.067	0.004	0.043	0.034
Pb	3	N.D.	0.090	0.100	0.016	0.069	0.046
Zn	-	0.066	0.201	0.375	0.003	0.161	0.165

다(Table 3). 분석은 2015년 1월, 4월, 7월, 10월에 생산된 비산재에 대하여 각각 수행하였는데, 비산재의 중금속 성분은 전반적으로 계절적인 특성을 보이지는 않았다. 분석결과로는 도시지역에서 발생한 하수슬러지의 성상을 분석한 이전 연구^{8,9)}와 비슷한 수치를 나타냈다.

시료에 따라 분석값의 표준편차가 큰 경우도 있었으나 네 차례의 분석 모두 지정폐기물 분류기준에서 규제하는 비소, 카드뮴, 크롬, 구리, 납 등의 기준을 넘지 않았다. 니켈과 아연도 검출되었으나 지정폐기물 분류시 규제되지 않고 발생농도도 높지 않아 문제가 되지 않을 것으로 판단된다. 따라서 폐기물공정시험기준 상으로는 비산재의 중금속용출은 문제가 없음을 확인하였다. 대상 시료가 전량 생활하수슬러지만 소각처리하는 과정에서 발생했기 때문에 중금속 농도는 낮게 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

국내 도시지역의 생활하수슬러지 소각시 발생하는 비산재의 구성성분을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 비산재의 pH는 6.2이었고 T-N과 T-P₂O₅의 경우 각각 3%와 24.54%가 함유된 것을 확인하였다. 도시지역의 생활 하수슬러지에는 다량의 T-P₂O₅가 함유되어 있으므로 인산 염비료의 원료 등으로 활용이 가능할 것이다.
- 2) 생활하수슬러지 소각시 발생하는 비산재의 평균 입자 크기는 836.1 nm로 나타났으며 일부 100 nm의 미세입자로 존재하는 것을 확인하였다.
- 3) 비산재의 표면구조에서는 큰 특징을 파악할 수 없었지만 구성성분을 분석한 결과, P, O, Ca, Mg, K 등 원소가 다량 함유되어 있었고, P₂O₅, CaO, MgO, K₂O 등의 형태를 가지는 것을 확인하였다.
- 4) 폐기물공정시험기준에 따른 중금속 분석결과, 분석항목 모두가 지정폐기물 분류기준을 넘지 않아 폐기물로서는 중금속 용출에 문제가 없는 것을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 한국산업단지공단 울산지역본부 울산EIP사업단의 생태산업단지 구축사업(EIP-2014-11-1087)과 환경부의 토양지하수오염방지기술개발사업(2015000560002)에서 지원받았습니다.

KSEE

References

1. Korea Ministry of Environment, "Sewer statistics," (2000-2014).
2. Kim, S. W. and Yoo, H. C., "Melting Characteristics of Bottom Ash and Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **24**(5), 801~812 (2002).
3. Kishor, P., Ghosh, A. K. and Kumar, D., "Use of Flyash in Agriculture: A Way to Improve Soil Fertility and its Productivity," *Asian J. Agric. Res.*, **1**(14), 1819~1894(2010).
4. Adriano, D. C., Page, A. L., Elseewi, A. A., Chang, A. C. and Straugham, I., "Utilization and Disposal of Fly Ash and Other Coal Residues in Terrestrial Ecosystems: A Review," *J. Environ. Qual.*, **9**, 333~344(1980).
5. Aitken, R. L., Campbell, D. J. and Bell, L.C., "Properties of Australian fly ash relevant to their agronomic utilization," *USA J. ACSESS.*, **22**, 443~453(1984).
6. Buck, J. K., Honston, R. J. and Beimborn, W. A., "Direct seedling of anthracite refuge using coal flyash as a major soil amendment," *Proc. Mining and Reclamat. Conference and Exhibition, April*, **23**(26), 213~219(1990).
7. Cetin, S. and Pehlivan, E., "The use of flyash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions," Cetin, S. and Pehlivan, E., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **298**, 83~87(2007).
8. Park, J. M., Kim, M. J., Kim, J. M., Lee, S. B., Kwon, O. S. and Lee, S. H., "Concentration of Heavy Metals and PAHs in Sewage Sludge," *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **11**(4), 275~281(2008).
9. Jang, S. K., Choi, D. I., Lim, C. H. and Lee, J. S., "Chemical Analysis of Fly Ashes from Municipal Solid Waste Incinerators," *J. Korean Soc. Anal. Sci.*, **13**(2), 215~221(2000).
10. Oh, S. J., Yun, H. S., Oh, S. M., Kim, S. C. and Kim, R. Y., "Effect of Fly Ash Fertilizer on Paddy Soil Quality and Rice Growth," *J. Appl. Biol. Chem.*, **56**(4), 229~234(2013).
11. Kim, H. J., Kim, N. W., Ko, Y. Z. and Bae, J. S., "Fundamental Research on the Applying to Construction Materials of MSWI fly-ashes," *J. Korean Soc. Civil. Eng.*, **10**, 3103~3108(2004).
12. Han, Y. S. and Lee, J. Y. "A Study on Leaching Characteristics of the Heavy Metal in Melting Slag of Incinerator Ashes," *J. Korean Soc. Soil. Ground. Environ.*, **6**(1), 22~31 (2001).