

생활폐기물 소각시설 비산재의 안정화 전·후의 XRF 및 XRD 분석 특성

김삼권[†] · 권명희 · 전종주 · 송금주* · 송선희

국립환경과학원, *포항공과대학교

Analytical Characteristics of XRF and XRD Before and After Stabilizing the Fly Ash from MSW Incineration Plant

Kim Sam-Cwan[†], Kwon Myung-Hee, Jeon Jong-Ju, Song Geum-Ju, and Song Sun-Hee

National Institute of Environmental Research (NIER), Environment Research Complex, Seogu Kyungseo-dong, Incheon, Korea
*Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Nam-gu Hyoja-dong, Pohang-si, Kyungsangbukdo, Korea

Ministry of Environment has regulated fly ash from municipal solid waste (MSW) incineration plant as a designated waste by Waste Management Act because of its hazardous components such as heavy metals and dioxins. By this reason, fly ash has been stabilized using either metallic or chemical agents prior to final land disposal. In this study, fly ash was stabilized using chemical agents and portland cement in order to know the compositional and characteristic variation of heavy metals in fly ash before and after stabilization. Raw and stabilized fly ashes were analyzed by X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray diffractometer (XRD). The results were summarized as follows. Mass spectrometer's result showed that the major components in stabilizing agents was methyl N-dimethyl thiocarbamate ($C_4H_{10}ONS$), dimethyl carbamodithioic acid ($C_3H_6NS_2$) and tetramethyl thiourea ($C_4H_{12}N_2S$). Also, XRD's result showed that raw fly ash largely contained $CaClOH$, $Ca(OH)_2$ and $CaCO_3$, which were considered to be resulted from the spray of lime for controlling acidic pollutants at spray dryer absorber (SDA). When adding 2% to 5% (w/w) of chemical agents into fly ashes there were almost no compositional variations of heavy-metal components in stabilized fly ashes, but the compositional percentiles of Na_2O and SiO_2 were somewhat decreasing while that of CaO was slightly increasing. When adding 5% of chemical agents and 10% to 30% (w/w) of portland cement into fly ashes, the compositional percentiles of SiO_2 , Al_2O_3 , CaO and SO_3 were considerably increased while those of Na_2O , Cl , K_2O were relatively decreased. Accordingly, the basicity (CaO/SiO_2) of stabilized fly ashes were decreased to a level of 7.53 ± 12.57 from 16.35 of raw fly ash.

Key words : Fly Ash, MSW, Incineration Plant, XRF, XRD, Stabilizing Agent

1. 서 론

폐기물 소각시설에서 발생, 배출되는 소각재는 폐기물을 소각시키고 난 후 소각로 화격자(grate)로부터 배출되는 바닥재 (bottom ash)와, 소각로에서 배출가스와 함께 飛沫同伴 (carryover) 하여 소각로 외부로 유출된 후 폐열보일러 등 냉각시설과 대기오염방지시설에 집진·배출되는 비산재 (fly ash)로 구분할 수 있다. 2005년 말 현재, 국내 33개 도시폐기물 소각시설에서 배출

되는 소각재는 연간 약 420천 톤으로, 2000년 210천 톤이 발생한 이후 5년 사이에 2배에 달하고 있는 실정이다¹⁾. 특히, 정부의 생활폐기물 관리정책이 과거 매립 위주에서 소각처리 후 최종 매립으로 전환됨에 따라, 2000년 총 18개가 가동되었던 대형 생활폐기물 소각시설이 매년 증가하여 2005년에는 33개가 운영되고 있으며, 또한 현재 공사가 진행 중이거나 완공되어 가동 준비 중에 있는 대형 생활폐기물소각시설이 7개소²⁾에 달하기 때문에 소각시설의 증가에 따른 소각재의 발생량

[†]To whom correspondence should be addressed.
kscnier@me.go.kr

도 앞으로도 더욱 증가될 것으로 전망 된다(Table 1).

그러나, 소각시설에서 발생하는 비산재 중에는 Pb, Cu, Cr, Hg 등의 유해중금속 및 다이옥신 등 미량 유해유기오염물질 등이 다량 함유되어 있어³⁾, 비산재를 단순 매립 처분하는 경우 이들 유해물질들이 침출되어 2차 환경오염을 일으키기 때문에 적정 처리 후 매립하는 것이 필요하다. 이러한 이유로 현행 폐기물관리법⁴⁾에서도 소각재는 1) 관리형 매립시설에 매립하거나, 2) 안정화처리하거나, 3) 시멘트·합성고분자화합물을 이용하여 고형화 처리하도록 규정하고 있다. 이와 같이, 비산재는 현행 폐기물관리법상 지정폐기물로 관리하게 되어 있고, 현재 우리나라에서는 발생되고 있는 대부분의 비산재들이 안정화 처리되어 관리형 매립지에 매립되고 있다.

한편, 안정화 처리의 주요 메커니즘은, 비산재 중에 존재하는 중금속은 물에 대한 용해도가 상대적으로 높은 금속산화물들로, 이를 황 등이 함유된 킬레이트제(chelating agent)를 사용하여 물에 대한 용해도가 상대적으로 낮은 금속 황화물의 형태로 전환시켜 최종 처분 시 중금속의 침출을 최소화시키는 것이다 ($PbO, HgO + S \rightarrow PbS, HgS$). 즉, 중금속 킬레이트화합물은 중금속과 황이 배위결합을 하여 안정화되며, 이때 형성된 킬레이트화합물은 물에 대한 용해도가 매우 낮아 중금속 등의 침출이 억제된다^{5,6)}. 즉, 안정화 약제 중에서 Nitrioltriacetate (NTA), Ethylenediamine tetra-acetate (EDTA), Diethylene triamine penta-acetate (DTPA)와 같은 Amino-polyacetate류들은 여러 금속이온들의 물에 대한 용해도를 오히려 증가시키나, Thiol (-SH) 또는 Dithiocarbamate (-NH-CSSH) 등의 약제는 중금속과 킬레이트 배위결합을 하여 물에 대한

불용성 화합물로 전환됨에 따라 중금속 안정화에 좋은 효과를 나타내고 있다고 알려져 있다⁷⁾.

본 연구에서는 우리나라 생활폐기물 대형소각시설의 폐열보일러, 반건식세정탑-여과집진기에서 발생하는 비산재에, 국내에서 시판중인 안정화 약제와 일반 포트랜드 시멘트를 혼합하여 안정화 처리를 하고, 안정화 약제만을 단독으로 사용할 경우와 안정화 약제 및 시멘트를 혼합 사용한 경우로 구분하여, 비산재의 안정화처리 전·후의 중금속 조성 및 정상변화 특성을 X-선 형광분석기와 X-선 회절분석기를 이용하여 살펴보았다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1. 시료채취 소각시설

비산재 안정화 실험에 사용할 비산재는 Fig. 1과 같은 생활폐기물 소각시설 (소각용량 : 200톤/일, 2기)에서 채취하였다. 대상 소각시설은 폐열보일러(Waste Heat Boiler, WHB), 황산화물 (SOx) 및 염화수소 (HCl)와 같은 산성가스를 제거하기 위해 소석회 (lime)를 분무하는 반건식세정탑 (Spray Dryer Absorber, SDA), 분진을 제거하기 위한 여과집진기 (Bag Filter, BF), 질소산화물 (NOx)을 제거하기 위한 선택적 환원 촉매장치 (Selective Catalytic Reduction, SCR)로 구성되어 있는 시설이었다. 비산재는 폐열보일러의 재와 SDA-BF에서 발생하는 재를 한곳에 모아 최종 배출하는 비산재 저장소 (Fly-ash silo)에서 채취하였다. 시료를 현장에서 채취한 후 폴리에틸렌 포대에 담아 실험실로 운반하였으며, 공기 중 수분 및 이산화탄소에 대한 영향⁸⁾을 고려하여 밀봉하여 보관하였다.

Table 1. Generation amounts of incineration residues from commercial-scale MSW incineration plants (unit : ton/year)

	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Incineration Plant*1	18	26	29	31	32	33
Incineration Residues	210,294	281,771	377,495	367,159	380,048	420,456
- Bottom Ash	185,130	244,399	315,730	305,517	315,335	352,697
- Fly Ash	25,164	37,372	61,765	61,642	64,713	67,759

*1 : Number of Incineration plant with a treatment capacity of 2 ton/hr or more

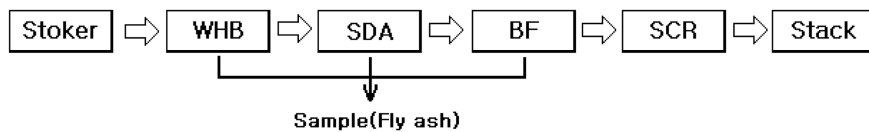


Fig. 1. Process of incineration facility and sampling point of fly ash.

2.2. 비산재의 안정화 처리실험

현재 국내에서 시판되고 있는 3가지 안정화 약제 (E, H, N 제품)를 대상으로, 안정화 약제만을 사용하여 안정화시켰을 때와, 안정화 약제와 포트랜드 시멘트 (Portland cement)를 혼합하여 안정화시켰을 때를 비교·평가 하였다. 안정화 약제만의 단독처리 실험을 위해서 비산재 : 물 : 약제 = 100 : 30 : x의 비율로 약제농도를 중량기준으로 2%, 3%, 5%로 변화시켜 실험하였으며, 안정화 약제와 시멘트의 혼합처리 실험을 위해서 비산재 : 물 : 약제 : 시멘트 = 100 : 30 : 5 : x의 비율로 시멘트 농도를 10%, 20%, 30%로 변화(안정화 약제는 5%로 고정)시켜 안정화 처리하였다.

2.3. 안정화 약제의 성상 분석

안정화 약제들을 동일한 비율로 용매 (acetone)로 희석한 후, 희석 안정화 약제들의 일정량 (1 µl)을 가스 크로마토그래프/질량분석계 (Gas Chromatograph/Mass Spectrometer; GC/MS) (GC Model: Autosystem GC XL, Perkin Elmer Ltd., Mass Model: Turbo Mass Spectrometer, Perkin Elmer Ltd.)로 분석하였다.

2.4. 안정화처리 전·후의 비산재 중금속 조성 및 성상변화 분석

안정화처리 전·후의 중금속 조성변화를 파악하기 위해 X-선 형광분석기 (X-Ray Fluorescence Spectrometer; XRF, Model: Shimatzu XRF-1700) 및 내장된 UniQuant를 사용하여 정량하였으며, 또한 성상 변화를 파악하기 위해 X-선 회절분석기(X-Ray Diffractometer; XRD, Model: Philips Xpert-MPD System)를 이용하여 분석하였다. XRD는 1.54056Å (Cu) 파장에서, 2 theta 방식으로 5~75° 사이를 주사(Scanning) 하면서 Monochromator의 파장을 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 안정화 약제의 주요 성상 분석 결과

국내에서 시판중인 안정화 약제는 제품에 따라서 주성분의 농도가 서로 큰 차이를 보이고 있었다. 질량스펙트럼을 분석한 결과, 주성분은 Methyl N-Dimethyl Thiocarbamate (C₄H₉ONS), Dimethyl carbamodithioic acid (C₃H₆NS₂), Tetramethyl thiourea (C₅H₁₂N₂S)로 나타났다^{5,6}. 3가지 제품 모두 공통적으

로 들어 있는 주성분은 Thiocarbamate이었으며, 제품 N과 H에서는 제품 E에 함유되어 있지 않은 Thiourea와 Dithiocarbamate가 함유되어 있었다. 이는 화학적인 안정화 약제 중에 일반적으로 존재하는 Carboxylic과 Thiol, Carbamate 종류와^{9,10} 유사하게 나타났으며, 특히 Thiourea 및 Sodium sulfide는 매우 우수한 안정화 약제의 성분¹¹)으로 알려져 있다.

3.2. 안정화 처리 비산재의 XRF 분석결과

3.2.1. 안정화 약제 단독처리

안정화 처리된 비산재의 중금속 조성을 XRF로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 결과를 살펴보면, 대부분의 중금속 성분들은 안정화 처리 전·후에 별다른 조성비율의 변화를 보이지 않았으나, Na₂O 및 SiO₂는 안정화 처리 후 조성 비율이 약간 감소하는 경향을 나타내었으며 CaO는 안정화 처리 후 조성 비율이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이에 따라, 안정화 처리 후에 鹽基度 (basicity)가 원 (raw) 비산재의 16.35에서 21.34~23.37로 모두 증가하는 결과를 나타내었다. 일반적으로 SiO₂ 함량에 대한 CaO 함량비를 염기도 (CaO/SiO₂)라 하는데, 본 연구의 대상인 원비산재의 염기도가 16.35로 일반적인 바닥재의 염기도 1이하^{12,13})보다 매우 높은 것으로 조사 되었다. 이와 같이 소각재 (바닥재, 비산재)의 염기도가 높으면 소각재의 pH가 높아지게 되고, 이에 따라 소각재에 함유되어 있는 Pb, Zn 등 양쪽성 금속의 용출 가능성이 높아지게 되며, 또한 염기도가 높으면 이들 소각재를 熔融 처리할 때 높은 용융온도를 필요로 하게 된다⁸).

한편, 위에서 고찰한 바와 같이 안정화처리 전·후에 대부분의 중금속 성분들의 조성비율의 변화를 보이지 않는 것은, 본 연구에서 안정화를 위해 사용된 약제가 중금속계통의 약제가 아닌 유기화학물질 계통의 약제가 첨가됨에 따라, 비산재 중금속 총량에는 변화가 거의 없고 단지 중금속의 존재 형태만이 바뀌었기 때문에, 각 중금속의 존재형태를 단지 산화물로 가정하여 총량에 대한 각 중금속의 함량비율을 평가하는 XRF 분석결과로는 뚜렷한 조성성상 변화가 나타나지 않는 것으로 판단된다.

3.2.2. 안정화 약제 및 시멘트 혼합처리

안정화 약제 5% 및 시멘트를 함께 혼합 처리하여 비산재를 안정화 하였을 경우, Table 3에서 보는 바와 같이 Na₂O, Cl, K₂O 성분 등은 상대적으로 감소하였

Table 2. XRF analysis results of fly ash, stabilized by chemical agents (unit : dried weight %)

Items	Raw fly ash	E Product			H Product			N Product		
		2%	3%	5%	2%	3%	5%	2%	3%	5%
Na ₂ O	8.72	5.05	4.85	5.17	5.18	5.38	5.34	5.83	5.88	5.47
MgO	3.44	3.14	2.99	2.85	3.13	2.94	3.02	2.78	2.49	3.01
Al ₂ O ₃	0.92	1.09	1.63	1.08	1.19	1.08	0.99	1.14	1.01	1.01
SiO ₂	2.99	2.53	2.45	2.38	2.47	2.50	2.47	2.31	2.25	2.37
P ₂ O ₅	0.58	0.63	0.63	0.56	0.59	0.61	0.57	0.57	0.55	0.61
SO ₃	3.92	4.18	3.97	4.44	4.66	4.78	5.34	3.86	4.04	5.07
Cl	23.21	21.86	20.96	21.47	21.48	22.32	21.89	23.64	24.86	22.46
K ₂ O	4.93	4.74	4.03	4.27	4.44	4.80	4.24	5.59	5.98	4.43
CaO	48.88	54.46	56.31	55.62	54.53	53.34	53.58	52.07	50.73	53.32
TiO ₂	0.48	0.58	0.53	0.53	0.61	0.59	0.51	0.57	0.48	0.60
Cr ₂ O ₃	0.11	0.09	0.10	0.09	0.11	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08
Fe ₂ O ₃	0.61	0.63	0.60	0.60	0.61	0.60	0.59	0.59	0.52	0.60
CuO	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09
ZnO	0.44	0.45	0.41	0.40	0.44	0.42	0.43	0.41	0.38	0.42
PbO	0.21	0.21	0.21	0.23	0.24	0.24	0.21	0.25	0.25	0.23
Br	0.13	0.13	0.02	0.11	0.12	0.02	0.12	0.13	0.13	0.12
MnO	0.07	0.08	0.07	0.08	0.06	0.06	0.08	0.06	0.07	0.07
SrO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04
CdO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Basicity #1	16.35	21.53	22.98	23.37	22.08	21.34	21.69	22.54	22.55	22.50
Basicity #2	12.50	15.04	13.80	16.08	14.90	14.90	15.49	15.09	15.56	15.78
Basicity #3	13.69	17.23	18.28	18.92	17.82	17.15	17.63	18.08	18.12	17.89

Basicity #1: CaO/SiO₂, Basicity #2: CaO/(SiO₂ + Al₂O₃). Basicity #3: CaO/(SiO₂ + P₂O₅)

으나, SiO₂, Al₂O₃, CaO, SO₃ 성분 등은 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 포틀랜드계 시멘트의 주요 성분이 SiO₂ 및 CaO 이들의 함량은 전체 시멘트 조성의 약 87%에 달하며, 이어서 Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ 등으로 구성되어 있기 때문으로 판단된다¹⁴⁾. 특히, SiO₂ 성분은 원비산재 2.99%에서 시멘트 첨가량이 10%일 때는 4.10~5.03% 및 시멘트 첨가량이 30%일 때는 6.38~7.16%로 증가하였고, CaO 성분은 원비산재 48.88%에서 시멘트 첨가량이 10%일 때는 51.53~54.83% 및 시멘트 첨가량이 30%일 때는 53.88~56.19%로 증가하였다. 이와 같이, 시멘트 첨가에 따라 전체에서 SiO₂ 및 CaO 두 성분 모두 증가하는 것으로 나타났지만, SiO₂의 증가폭이 CaO 보다 상대적으로 더 크기 때문에 안정화 처리 후에 염기도는 안정화 약제 단독처리 시에 증가하는 것과 달리 원비산재의 16.35에서 7.53~12.57로 모두 감소하였으며 시멘트 첨가량이 많을수록 감소하는 결과를 나타내었다.

3.3. 안정화처리 비산재의 XRD 분석결과

3.3.1. 약제 단독처리 비산재

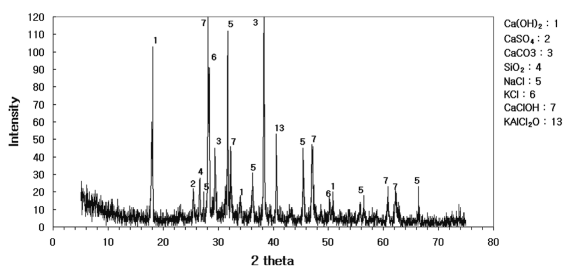
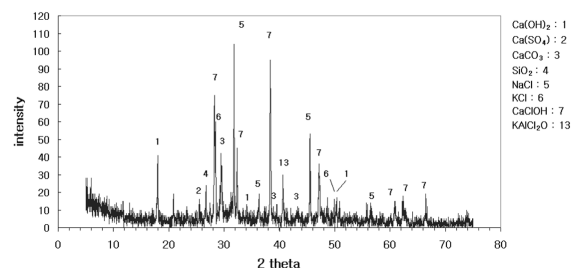
비산재를 안정화 약제 처리 전의 XRD 분석결과와 약제 단독처리 한 후 XRD로 분석한 결과를 Fig. 2~5에 나타내었다. Fig. 2의 비산재 원시료에 대한 XRD 분석 결과를 살펴보면, CaClOH, Ca(OH)₂, CaCO₃와 같이 칼슘이 포함된 성분이 주를 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 소각시설의 대기오염방지시설 중에서 반건식 흡착탑(Spray Dyer Absorber, SDA)에서 주로 석회를 사용하는 때문으로 판단된다.

안정화 약제를 비산재에 무게비율로 5%를 혼합하여 처리한 경우의 XRD 분석 결과를 살펴보면, 약제의 종류 및 함량변화에 따른 NaCl, KCl, KAlCl₂O, CaClOH 등 대부분의 수용성 염류의 농도 변화는 적은 것으로 나타났다. 그러나 약제첨가 후 원시료에 다량 함유되어 있던 Ca(OH)₂ 및 CaCO₃의 농도는, 3 종류의 약제를 첨가한 경우 모두 상대적으로 줄어드는 것

Table 3. XRF analysis results of fly ash, stabilized by chemical agents with portland cement

(unit : dried weight %)

Items	Raw fly ash	Cement (adding with E product of 5%)			Cement (adding with H product of 5%)			Cement (adding with N product of 5%)		
		10%	20%	30%	10%	20%	30%	10%	20%	30%
Na ₂ O	8.72	5.42	4.26	4.63	6.96	6.57	4.20	7.14	6.49	5.87
MgO	3.44	4.22	3.99	3.99	3.66	3.86	3.76	3.76	3.72	3.65
Al ₂ O ₃	0.92	2.18	2.28	2.57	1.83	2.05	2.72	1.74	2.14	2.44
SiO ₂	2.99	5.03	5.96	6.38	4.41	5.53	6.50	4.10	5.97	7.16
P ₂ O ₅	0.58	0.73	0.64	0.66	0.63	0.57	0.61	0.65	0.53	0.49
SO ₃	3.92	4.55	4.26	4.20	5.02	4.87	4.57	5.17	4.81	4.50
Cl	23.21	16.85	16.12	15.68	19.91	17.91	15.73	19.97	17.43	16.24
K ₂ O	4.93	3.70	3.39	3.39	3.39	3.15	2.98	3.65	3.38	3.20
CaO	48.88	54.83	56.43	55.69	51.86	52.90	56.19	51.53	53.24	53.88
TiO ₂	0.48	0.63	0.62	0.63	0.51	0.51	0.57	0.61	0.47	0.44
Cr ₂ O ₃	0.11	0.08	0.08	0.10	0.10	0.09	0.10	0.11	0.08	0.07
Fe ₂ O ₃	0.61	0.90	1.14	1.23	0.81	0.98	1.25	0.73	0.97	1.25
CuO	0.09	0.10	0.09	0.08	0.09	0.09	0.08	0.07	0.08	0.08
ZnO	0.44	0.40	0.35	0.35	0.39	0.36	0.35	0.37	0.32	0.33
PbO	0.21	0.18	0.18	0.17	0.20	0.17	0.16	0.19	0.18	0.17
Br	0.13	0.11	0.10	0.10	0.12	0.10	0.09	0.11	0.10	0.09
MnO	0.07	0.07	0.08	0.10	0.07	0.09	0.09	0.08	0.06	0.08
SrO	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.05
CdO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Basicity #1	16.35	10.90	9.47	8.73	11.76	9.57	8.64	12.57	8.92	7.53
Basicity #2	12.50	7.60	6.85	6.22	8.31	6.98	6.09	8.82	6.56	5.61
Basicity #3	13.69	9.52	8.55	7.91	10.29	8.67	7.90	10.85	8.19	7.04

Basicity #1: CaO/SiO₂, Basicity #2: CaO/(SiO₂ + Al₂O₃). Basicity #3: CaO/(SiO₂ + P₂O₅)**Fig. 2.** XRD analysis result of raw fly ash.**Fig. 3.** XRD analysis result when adding 5% of stabilizing agent E to raw fly ash.

으로 나타났고, 특히 Fig. 4와 같이 H 제품을 5% 첨가한 경우에는 CaSO₄의 농도가 약 2배정도 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과로부터, 약제의 종류에 따라 다르기는 하지만 약제첨가에 따라 Ca(OH)₂ 및 CaCO₃는 약제 중의 SO₄²⁻이온과 반응하여 불용성의 CaSO₄를 생성¹⁵⁾하는 것으로 보인다.

3.3.2. 약제와 시멘트 혼합처리 비산재

비산재에 안정화 약제와 시멘트를 혼합처리 한 후 XRD로 분석한 결과를 Fig. 6~8에 나타내었다. 약제와 시멘트를 혼합 처리한 경우, 약제 단독처리에서는 생성되지 않았던 석고(CaSO₄·2H₂O)성분이 생성되어 검출되었으며, CaSO₄의 농도도 NaCl 및 KCl 등의 농도와

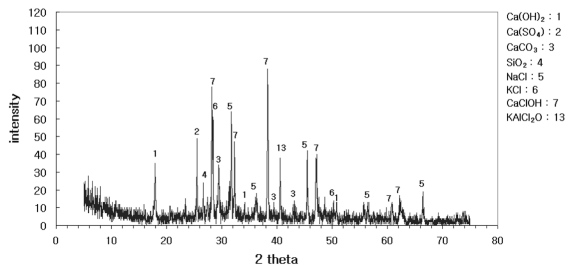


Fig. 4. XRD analysis result when adding 5% of stabilizing agent H to raw fly ash.

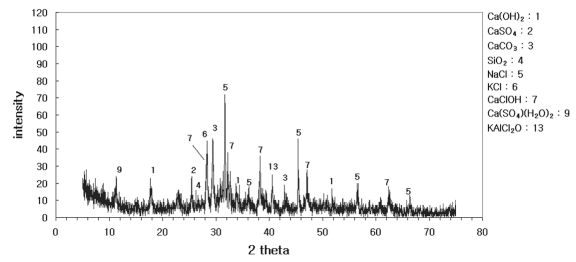


Fig. 7. XRD analysis results when adding 5% of stabilizing agent H with 30% of cement to raw fly ash.

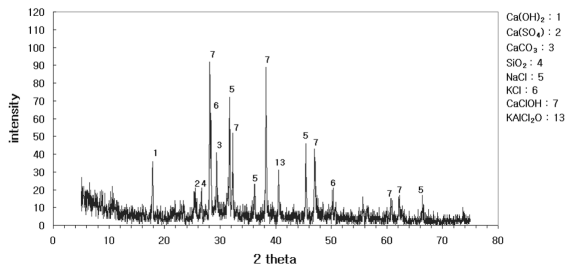


Fig. 5. XRD analysis result when adding 5% of stabilizing agent N to raw fly ash.

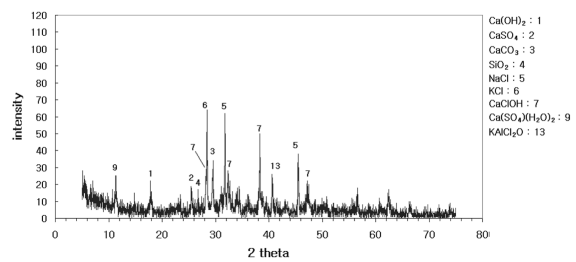


Fig. 8. XRD analysis results when adding 5% of stabilizing agent N with 30% of cement to raw fly ash.

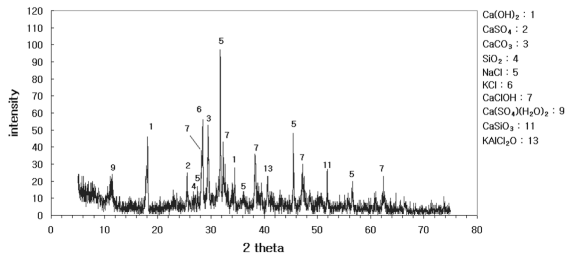


Fig. 6. XRD analysis results when adding 5% of stabilizing agent E with 30% of cement to raw fly ash.

비교해 보면 전반적으로 약 2배 이상 증가한 것으로 보인다. 이와 같이 석고가 생성되는 이유는 시멘트 중의 주 성분인 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 등이 안정화 약제 중의 황성분과 반응하고, 함께 혼합된 증류수와 수화반응의 결과 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되기 때문으로 보인다.

4. 결 론

우리나라 대형생활폐기물 소각시설에서 발생하는 비산재에 국내에서 시판중인 안정화 약제와 일반 포틀랜드시멘트를 혼합하여 안정화 처리를 하고, 비산재의 안정화처리 전·후의 중금속 조성 및 성상변화 특성을 X선 형광분석기 및 X선 회절분석기를 이용하여 살펴

본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 국내에서 시판중인 안정화 약제는 주요 성분이 Methyl N-Dimethyl Thiocarbamate ($\text{C}_4\text{H}_9\text{ONS}$), Dimethyl carbamodithioic acid ($\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2$), Tetramethyl thiourea ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$)로 나타났고, 제품에 따라서 주성분의 농도가 서로 큰 차이를 보이고 있는 것으로 나타났다.

2. 비산재 원시료를 XRD로 분석한 결과, CaClOH , Ca(OH)_2 , CaCO_3 등과 같이 칼슘이 포함된 성분이 주를 이루고 있는 것으로 나타났고, 이는 소각시설의 대기오염방지시설 중에서 반건식 흡착탑에서 주로 소석회를 사용하는 때문으로 판단된다.

3. 비산재에 안정화 약제만을 첨가하여 안정화 전·후의 조성변화를 XRF로 분석한 결과, 대부분의 중금속들은 조성비율에 변화를 보이지 않았으나 Na_2O 및 SiO_2 는 안정화 처리 후 조성비율이 약간 감소하는 경향을 나타내었으며, CaO 는 안정화 처리 후 조성비율이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 안정화 전·후의 성상변화를 XRD로 분석한 결과, 약제의 종류 및 함량변화에 따라 NaCl , KCl , KAlCl_2O , CaClOH 등 대부분의 수용성 염류의 농도 변화는 적은 것으로 나타났으나, 약제첨가 후 원시료에 다량 함유되어 있던

Ca(OH)₂ 및 CaCO₃의 농도는 3 종류의 약제를 첨가한 경우 모두 상대적으로 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 비산재 중의 Ca(OH)₂ 및 CaCO₃가 약제 중의 SO₄²⁻이온과 반응하여 불용성의 CaSO₄를 생성하는 것으로 판단된다.

4. 비산재에 안정화 약제 5% 및 시멘트를 함께 혼합하여 안정화 처리한 결과, Na₂O, Cl, K₂O 성분 등은 상대적으로 감소하였으나 SiO₂, Al₂O₃, CaO, SO₃ 성분 등은 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다. 또한, SiO₂의 증가폭이 CaO 보다 상대적으로 더 크기 때문에, 안정화 처리 후에 염기도는 원비산재의 16.35에서 7.53~12.57로 모두 감소하였으며 시멘트 첨가량이 많을수록 염기도가 감소하는 결과를 나타내었다.

또한, XRD 분석 결과, 약제 단독처리에서는 생성되지 않았던 CaSO₄·2H₂O 성분이 생성되어 검출되었으며, CaSO₄의 농도도 NaCl 및 KCl 등의 농도와 비교해 보면 전반적으로 약 2배 이상 증가한 것으로 나타났다. 이와 같이 CaSO₄·2H₂O 성분이 생성되는 이유는 시멘트의 주 성분인 CaO·SiO₂, CaO·Al₂O₃ 등이 안정화 약제 중의 황성분과 반응하고, 함께 혼합된 증류수와 水和反應의 결과 CaSO₄·2H₂O가 생성되기 때문으로 보인다.

참고문헌

1. 환경부, 2001~2006, “2000년~2005년도 대형생활폐기물 소각시설 운영현황”.
2. 환경부, 2005, “공시중인 소각시설현황”.
3. Karl Joachim Thome-Kozmiensky, K.J., 1994, Thermische Abfallbehandlung, EF-Verl.fuer Energie-und Umwelt-technik, 577.
4. 환경부, 2004, 폐기물관리법.
5. 김삼권, 신찬기, 이길철, 권명희, 이정희, 황순홍, 정상구, 송금주, 송선희, 전종주, 2001, “도시폐기물 소각

시설의 소각재 적정처리에 관한 연구(II)-비산재를 중심으로-”, 국립환경연구원, NIER No. 2001-25-617.

6. 김삼권, 권명희, 송금주, 정상구, 송선희, “중금속 안정화제에 의한 소각시설 비산재의 안정화 처리후 용출 및 장기침출 특성에 관한 연구”, *한국폐기물학회지*, 2005, Vol. 22 No. 6, 517-526.
7. Kyung-Jin Hong, Shuzo Tokunaga, Toshio Kajuchi, “Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents”, *Journal of Hazardous Materials*, 2000, B75, 57-73.
8. 김삼권, 신찬기, 이길철, 권명희, 이정희, 정상구, 송금주, 박경언, 송선희, 김기현, 2000, “도시폐기물 소각시설의 소각재 적정처리에 관한 연구(I)-바닥재를 중심으로-”, 국립환경연구원, NIER No. 2000-13-575, 59.
9. M.M. Matlock K.R. Henke, D.A. Atwood, “Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs”, *Journal of Hazardous Materials*, 2002, B92, 129-142.
10. Wu-Jang Huang, Hji-Shih Lo, “Synthesis and efficiency of a new chemical fixation agent for stabilizing MSWI fly ash”, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, B112, 79-86.
11. Zhao Youcai, Song Lijie, Liguojian, “Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes”, *Journal of Hazardous Materials*, 2002, B95, 47-63.
12. 古角雅行, “東京都の飛灰對策の現状”, *廢棄物學會誌*, 1994, Vol. 5, No. 1, 46-59.
13. 篠崎 かおり 外, 1997, “エ-ジ-ンクによる焼却灰の改質について”, *東京都清掃研究所研究報告*, 第 27號, 97-100.
14. 環境機器活用事典編集委員會, 1988, “廢棄物處理・リサイクルの技術と機器”, 後樂印刷株式會社, 349.
15. Shao-Hua Hu, “Stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration ash using mixed ferrous/ferric sulfate solution”, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B123, 158-164.