

## 생활폐기물 소각시설 비산재의 열처리에 의한 중금속 특성 변화

김삼권<sup>†</sup> · 권명희 · 송금주\* · 전종주

국립환경과학원, \*포항공과대학교 환경연구소

## Characteristic Variations of Heavy Metals in Fly Ashes from MSW Incineration Plants by Thermal Treatment

Kim Sam-Cwan<sup>†</sup>, Kwon Myung-Hee, Song Geum-Ju\*, and Jeon Jong-Ju

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

The characteristic variations of heavy metals in fly ashes of municipal solid waste (MSW) incineration plants were investigated by thermal treatment using a laboratory-scale setup. The fly ashes were collected from spray dryer absorber/bag filter (SDA/BF) and electrostatic precipitator (EP) and thermally treated for three hours at a different temperature of 350°C, 450°C and 550°C. Raw and thermally-treated fly ashes were analyzed by X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and X-ray diffractometer (XRD). XRF's results showed that CaO was contained at a ratio of 40 % to 50 % in raw fly-ashes collected by SDA/BF, and 10 % in raw fly-ashes collected by EP. XRD's results showed that raw fly ashes collected by SDA/BF mainly contained CaClOH, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>, but those collected by EP, NaCl, KCl and CaSO<sub>4</sub>. Calcium component in raw fly ashes of SDA/BF was due to the spray of lime (Ca(OH)<sub>2</sub>) for controlling acidic pollutants at SDA. After thermal treatment of fly ashes from SDA/BF, CaCO<sub>3</sub> ratio was increased with the decrease of Ca(OH)<sub>2</sub>. Ca(OH)<sub>2</sub> was decomposed to CaO and H<sub>2</sub>O, then CaCO<sub>3</sub> was formed from the reaction of CaO with CO<sub>2</sub>.

**Key words :** Fly ash, Thermal Treatment, MSW, XRD, XRF

### 1. 서 론

오늘날 산업화와 도시화에 따른 폐기물 발생량이 증가하고 있는 추세이며, 폐기물의 적정처리방법으로 소각이 차지하는 비율이 증가되고 있어, 소각처리 시 발생 오염물질의 제거 및 안전처리 방안에 대한 국민적 관심도가 높아지고 있다. 특히, 소각처리 시 발생하는 배출가스 중의 다이옥신이 사회적 문제로 대두됨에 따라, 대기오염방지설비로 '90년대 중반까지 주로 사용되던 전기집진기 (Electrostatic Precipitator) 및 습식세정탑 (Wet Scrubber)이 '90년 말부터 대부분 반건식세정탑 (Spray Dryer Absorber) 및 여과 집진기 (Bag Filter)로 교체 또는 신규 건설되는 추세이다.

반건식세정탑에서는 산성가스 제거를 목적으로 주로 소석회 (Ca(OH)<sub>2</sub>)를 분무하고 있으며, 여과집진기 전단에서는 다이옥신 및 수은 제거를 목적으로 활성탄이 덕트 (Duct) 분무되고 있는데, 이와 같은 이유로 소각 시설에서 비산재의 발생량은 매년 증가하고 있는 실정이다.

특히, 비산재 중에는 Pb, Cu, Cr, Cd, Hg 등의 유해 중금속, 다이옥신, 共平面 PCBs (Coplanar PCBs) 및 헥사클로로벤젠 (HCB) 등 미량유해유기오염물질 등이 다량 함유되어 있어<sup>1-4)</sup>, 단순 매립 시 장기침출에 의한 주변지역의 지하수 및 토양 등의 오염문제를 유발할 수 있어, 유럽 및 일본 등에서는 이의 안전처리를 위한 각종 공법들이 개발되어, 일부는 실용화되고 있다. 그 중의 하나가 Hagenmier 등이 개발한 비산재

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail : kscnier@me.go.kr

를 中溫 熱分解하여 비산재 중의 다이옥신 등 유해유기오염물질을 분해 제거하는 기술이다. 즉, 약 350°C ~ 550°C의 온도에서 다이옥신의 탄소-염소결합 (C-Cl Bond)을 끊어 독성이 강한 2,3,7,8-PCDDs /PCDFs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans) 등을 無害化 하거나 독성이 상대적으로 약한 화합물로 전환시키는 기술이다.

그러나, 이와 같은 中溫 熱處理工法은 각종 유기오염물질을 분해 또는 저감시킬 수는 있지만, 중금속 등 무기오염물질은 저감시킬 수 없는 단점이 있다. 일반적으로 중금속은 500°C 이상에서는 금속흄 (Metal Fume) 상태로 되어 배출가스와 더불어 飛沫同伴 (Carryover) 하기 때문에 또 다른 대기오염을 야기 할 수 있다. 특히, 김 등<sup>5)</sup>에 의하면 비산재를 550°C에서 3시간 열처리하였을 경우 중금속 함량은 원비산재 (Raw Fly Ash)에 비하여 Pb의 경우 60~70%, Cr 50~80%, Cd 25~46%, Cu 5~29% 정도 비산감소하는 것으로 나타났다. 또한, 비산재는 소각시설의 대기오염방지시설 종류 및 온도 등에 따라 비산재 중 중금속의 종류, 농도 및 결합상태 등이 상이한 것으로 알려져 있는데<sup>6-8)</sup>, 비산재의 화학적 결합형태가 다르면 또한 열적 특성도 다르게 나타날 수 있는 것으로 판단된다<sup>9-11)</sup>.

따라서 본 연구에서는 우리나라 대형 생활폐기물 소각시설 중 대기오염방지시설이 다른 3개의 소각시설에서 발생하는 비산재를 대상으로 중온열처리에 의한 중금속의 화학적 조성변화 및 거동을 살펴봄으로써, 향후 우리나라 비산재 처리기술 및 관리방안의 모색에 필요한 기초자료 제공을 목적으로 수행되었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 대상시설 및 시료

비산재의 종류에 따라 처리기술의 타당성을 평가하기 위하여 대형 생활폐기물 소각시설 중 처리용량이 200 톤/일인 A 소각시설, 300톤/일인 B 소각시설, 400 톤/일 C 소각시설을 선정하였다. 연구대상 3개 소각시설들은 모두 스토커 (Stoker) 방식의 소각로 및 폐열보일러 (Waste Heat Boiler, WHB)를 갖추고 있었으며, 대기오염방지시설 및 처리공정은 Fig. 1과 같다.

### 2.2. 시료의 채취

연구대상 소각시설에서의 시료채취는 A 및 B 소각시설의 경우는 반건식세정장치 (SDA) 및 여과집진장치 (BF)의 혼합 비산재를, C 소각시설의 경우는 전기집진장치 (EP)에서 포집된 비산재를 각각 채취하였다. 시료채취 방법은 폐기물공정시험방법<sup>12)</sup> 제2장 제1항 시료의 채취방법에 따라 채취하였으며, 공기 중 수분 및 이산화탄소에 대한 영향을 고려하여 밀봉하여 운반 및 보관하였다.

### 2.3. 실험방법

본 연구를 위하여 1,000°C까지 열분해가 가능한 25 L 용량의 반응기를 설계, 제작하여 실험에 사용하였다 (Fig. 2). 반응기의 재질로는 석영을 사용하였으며, 고온에서 비산재 성분과 석영과의 열적반응 (Thermal Fusion)으로 인하여 반응기에 직접 비산재를 투입하지 못하고 반응기 내부에 비산재가 담긴 알루미늄 도가니를 넣고, 반응기 내부로 질소가스를 충분히 불어 넣어 低酸素 (Starved Air) 분위기를 유지한 다음 반응기 내

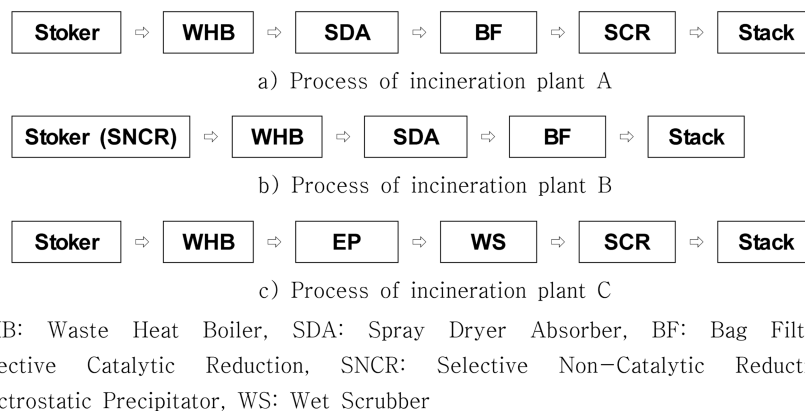
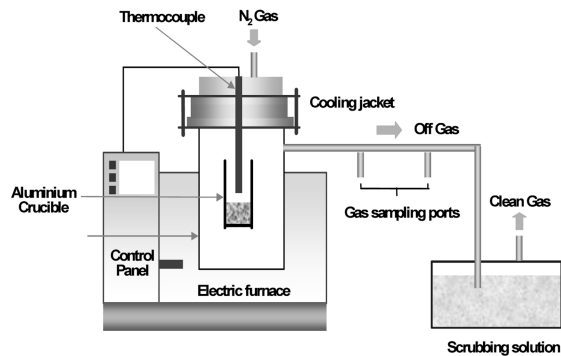


Fig. 1. Processes of incineration plants to be studied.



Fig. 2. Lab-scale thermal treatment setup used for this study.



부온도 350°C, 450°C, 550°C에서 각각 3시간 열처리 하였다.

#### 2.4. 시료의 전처리 및 분석방법

##### 2.4.1. 물리적 특성분석

강열감량 (Ignition Loss)은 폐기물공정시험방법<sup>12)</sup> 제 4장 제3항 강열감량 및 유기물함량 시험방법에 따라 분석하였으며, 총 용존성 고형물 (Total Dissolved Solids, TDS)은 시료를 폐기물공정시험법 제2장 제5항 용출 시험법에 따라 용출한 후 Standard Method Solid 2540C (Total Dissolved Solids Dried at 180°C) 방법<sup>13)</sup>에 따라 분석하였다. 입도분석은 비산재를 건조시켜 분산제를 사용하지 않고 물을 가하여 초음파장치 (12.5 Watt)로 10분간 분산시킨 후 레이저 산란형 입도 분석기 (Model : 770 Accusizer, sensor HR-LD400)로 분석하였다.

##### 2.4.2. 화학적 특성분석

pH는 폐기물공정시험방법 제4장 제1항 수소이온농도 시험방법에 따라 시험한 후 수소이온농도 측정기 (Model : Corning M-240)로 측정하였으며 알칼리도 (Alkalinity)는 시료를 폐기물공정시험방법 제2장 제5항 용출시험방법에 따라 용출한 후 일본공업규격 (JIS) 0101 분석방법 중 산소비량 (pH 4.8) 시험방법에 따라 분석하였다. 이온성 물질 (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)은 시료를 폐기물공정시험방법 제2장 제5항 용출시험법에 따라 용출한 후 용출액을 이온 크로마토그래피 (Ion Chromatography, Model Dionex ED50)로 분석하였다.

##### 2.4.3. 중금속 함량실험

비산재중 중금속의 함량실험은 EPA method 3050B<sup>14)</sup>

에 따라 전처리하여 유도결합플라즈마 발광광도계/질량 분석법 (Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer/Mass Spectrometry, ICP/MS, Model: Elan-600)으로 분석하였으며, 수은의 함량실험은 토양오염공정시험방법 제4항 9항 수은분석방법에 따라 분석하였다.

##### 2.4.4. 화학적 성분 및 조성 분석방법

산화물 성분, 특히 금속산화물의 조성분석을 위하여 원비산재와 열처리 후의 비산재를 105°C에서 건조시켜 X-Ray Fluorescence (XRF, Model : Shimadzu XRF-1700)로 UniQuant Method를 사용하여 분석하였다. 또한 비산재의 성분은 X-Ray Diffractometer (XRD, Model : Philips X'pert-MPD System)로 파장 1.54056 Å(Cu)에서 Monochromator를 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 실험대상 비산재의 분석결과

본 연구를 위하여 선정된 소각시설 원비산재 (Raw Fly Ash)의 물리화학적 성질 및 중금속함량 등을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 결과를 살펴보면, SDA/BF 비산재의 pH 및 알칼리도는 12.1 및 40~46 mg/L로, EP 비산재의 pH 및 알칼리도 6.7 및 1.2 mg/L 보다 높은 것으로 나타났다. 강열감량 및 탄소 함량도 SDA/BF 비산재가 7.5~10.4% 및 4.1~4.8%로 EP 비산재의 1.7% 및 1.0%보다 높게 나타났다.

이와 같은 이유는, EP 비산재는 소각로에서 배출가스와 더불어 飛沫同伴 (Carryover) 되는 무기성 비산재가 포집되는데 비해, SDA/BF 비산재는 SDA에서 산성 가스를 제거하기 위하여 소석회 (Ca(OH)<sub>2</sub>)를 분무하고

또한 BF 전단에서 다이옥신을 제거하기 위하여 활성탄을 덕트(Duct)로 주입함에 따라 pH 및 알칼리도, 강열감량 및 탄소함량이 EP 비산재에 비하여 높게 나타난 것으로 판단된다.

한편, 중금속 함량의 경우 SDA/BF 비산재의 경우 Mg 9.8~14.4 mg/g > Zn 2.4~8.9 mg/g > Fe 4.0~4.3 mg/g의 순으로, EP 비산재는 Zn 20.9 mg/g > Mg 19.2 mg/g > Fe 5.4 mg/g의 순으로 함유되어 있었으며, Hg은 SDA/BF 비산재가 22~65 µg/g으로 EP 비산재 0.5 µg/g으로 방지시설의 종류에 따라 비산재 중의 중금속 함량에도 큰 차이를 나타내는 것으로 조사되었다. 이와 같이, 비산재의 Hg 함량이 방지시설의 종류에 따라 큰 차이를 보이는 것은, 여과집진기의 경우 BF 전단에서 粉末 活性炭(320 mesh)을 분무하여 다이옥신 및 수은 등을 흡착제거할 수 있으나, 전기집진기의 경우는 구조 및 원리상 Hg의 포집, 제거가 용이하지 않은 때문으로 판단된다.

### 3.2. 열처리조건에 따른 비산재의 XRF 분석결과

열처리 조건에 따른 비산재의 중금속 조성변화를 살펴보기 위하여 XRF로 분석한 결과를 Table 2에 나타냈다. 각 중금속의 조성 비율은 21개 중금속의 조성비율의 합을 100%로 하여 각 중금속의 상대적 조성비율을 나타낸 것이다.

#### 3.2.1. A 소각시설

비산재의 XRF 분석결과를 살펴보면, 비산재 원시료의 경우 21개 성분 중 CaO가 전체의 약 50%를 차지하고, 이어서 Cl 23%, Na<sub>2</sub>O 9%, K<sub>2</sub>O 5% 등으로 조사되었고 SiO<sub>2</sub>는 약 3%에 불과한 것으로 나타났다.

그러나 열처리 후 비산재 중의 주요 성분의 조성변화를 살펴보면, 원시료에 상대적으로 9% 함유되어 있던 Na<sub>2</sub>O가 550°C에서 3시간 열처리 후 4%로 줄어드는 것을 제외하고는 대부분의 항목은 350~550°C의 온도 범위에서는 상대적 조성비가 변화가 크지 않은 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 Hg을 제외하고는 대부분의 중금속들의 비점이 열처리 온도보다 높기 때문인 것으로 판단된다.

#### 3.2.2. B 소각시설

비산재의 경우는 비산재 원시료의 경우 21개 성분 중 CaO가 전체의 약 40%를 차지하고, 이어서 Cl이 27%, Na<sub>2</sub>O 10%, K<sub>2</sub>O 7% 등으로 조사되었고 SiO<sub>2</sub>는 약 4%에 불과한 것으로 나타나, 상대적 조성비의 차이는 있지만 주요성분이 차지하는 순위는 A 소각시설 비산재와 유사한 것으로 나타났다. 이는 A 소각시설과 같이 B 소각시설도 대기오염방지시설로 산성가스를 제거하기 위하여 반건식세정탑에서 소석회(Ca(OH)<sub>2</sub>)를 분무하기 때문인 것으로 판단된다.

한편, 박 등<sup>15)</sup>, Chang 등<sup>16)</sup>에 의하면 방지시설로 반건식세정탑을 갖추고 있다고 하더라도 流動床 소각로인 경우에는 SiO<sub>2</sub>가 약 24~36%, 22%인 것으로 보고한 바 있다. 이것은 유동상 소각로의 경우 流動 媒質로 모래를 사용하기 때문에 流動沙가 비산재와 더불어 飛沫 同伴하여 집진장치에 포집되기 때문인 것으로 보이며, 본 연구의 대상시설인 A 및 B 소각시설의 소각로는 화격자(Grate) 형식의 스톡(Stock) 소각로로 대기오염방지시설은 동일한 형식의 SDA/BF라 하더라도 소각로 형식의 차이에 따른 소각방식의 차이에서 기인한 것으로 판단된다.

Table 1. Physico-chemical properties of raw fly ash

Items	Raw Fly Ash			Items	Raw Fly Ash		
	A	B	C		A	B	C
pH	12.1	12.1	6.7	Mg (mg/g)	14.38	9.84	19.15
Loss on Ignition (%)	10.4	7.5	1.7	Cr (mg/g)	0.40	0.16	0.57
Alkalinity (mgeq/L)	39.9	45.8	1.2	Mn (mg/g)	0.44	0.66	1.54
TDS (mg/L)	48.9	55.4	50.6	Fe (mg/g)	3.98	4.32	5.41
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	21,241	28,992	23,123	Cu (mg/g)	0.56	0.75	1.33
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1,036	1,076	5,080	Zn (mg/g)	2.44	8.85	20.86
Content of Carbon (%)	4.8	4.1	1.0	Cd (mg/g)	0.16	0.26	0.64
Average Diameter (µm)	17.9	18.9	29.0	Pb (mg/g)	1.81	3.70	6.01
				As (mg/g)	0.01	0.03	0.11
				Hg (µg/g)	21.78	64.92	0.50

또한, 열처리 후 상대적 조성비의 변화는 A 소각시설 비산재와는 달리 Cl 및 K<sub>2</sub>O의 조성비는 증가하는 경향을 보이는 반면, Na<sub>2</sub>O 및 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, CaO 등 대부분의 성분들의 상대적인 조성비가 줄어드는 것으로 나타났다. XRF분석 결과만으로는 각 성분들의 존재형태, 즉 화학적 결합형태를 정확히 알 수 없기 때문에 A 소각시설 비산재와 달리 열처리 온도 및 반응시간이 증가함에 따라 성분들의 상대적 조성비가 줄어드는 이유를 명확히 제시할 수 없지만, B 소각시설의 경우 소각로 내부 약 950°C 이상이 되는 1차 및 2차 연소실에 질소산화물을 질소로 환원시키기 위해 암모니아 (NH<sub>3</sub>) 또는 尿素 ((NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Urea)를 噴霧하기 때문에 비산재 중의 중금속 존재형태가 암모니아나 요소를 분무하지 않는 A 소각시설 비산재의 중금속 존재형태와는 다소 다를 것으로 추측되며, 이에 따라 열처리 시 중금속 및 주요성분들의 상대적 조성비가 서로 상이한 결과를 나타낸 것으로 추측된다.

3.2.3. C 소각시설

비산재의 XRF 분석결과를 살펴보면, 원비산재의 경우 21개 성분중 Cl이 29%로 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, 이어서 Na<sub>2</sub>O 23%, K<sub>2</sub>O 15%, CaO 10% 등의 순서로 조사되었고 SiO<sub>2</sub>는 약 6%로 나타났다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 Na<sub>2</sub>O 및 Cl, SO<sub>3</sub> 등의 상대적 조성비가 감소하고 나머지 MgO, 및 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 상대적 조성비는 증가하는 것으로 나타났다.

특히, 화격자 상하부에서 연소용 공기를 주입하여 소각하는 스토키 소각로의 특성과 전기집진기의 집진원리 등을 감안해 볼 때, C 소각시설 비산재가 A 및 B 소각시설 비산재 보다 CaO 성분의 조성비가 상대적으로 낮고 또한 Na, K 등과 같은 중금속 및 Cl이 차지하는 비율이 상대적으로 높은 것은 주로 음식물쓰레기의 소각에서 기인하는 것으로 판단된다.

3.3. 열처리조건에 따른 비산재의 XRD 분석결과

열처리조건에 따른 비산재 성분의 변화를 XRD로 분

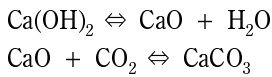
Table 2. Compositional percent of each heavy metal in raw & thermally-treated fly ashes

(Unit : dry weight %)

Items	Fly Ash A				Fly Ash B				Fly Ash C			
	Raw	350	450	550	Raw	350	450	550	Raw	350	450	550
Na <sub>2</sub> O	8.72	8.98	8.28	3.58	10.20	2.41	1.31	0.00	22.88	21.75	20.67	15.90
MgO	3.44	3.45	3.57	2.56	1.91	0.30	0.38	0.31	1.46	2.22	2.80	4.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	0.91	0.92	1.47	1.36	0.46	0.55	0.39	1.70	2.88	3.35	4.47
SiO <sub>2</sub>	2.99	2.67	2.76	3.13	3.67	1.13	1.11	1.31	5.76	6.91	7.75	10.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.58	0.58	0.60	0.65	0.92	0.30	0.29	0.33	1.09	1.53	1.76	2.42
SO <sub>3</sub>	3.92	3.77	3.80	2.71	3.87	1.63	1.48	1.27	6.19	6.06	5.21	5.48
Cl	23.21	22.79	21.99	25.07	27.39	39.41	35.96	34.26	29.18	26.00	26.32	22.38
K <sub>2</sub> O	4.93	4.74	4.79	6.52	6.50	20.00	33.92	37.05	14.95	12.72	11.85	10.87
CaO	48.88	50.10	51.14	51.64	40.11	31.57	21.89	21.88	10.39	13.00	13.00	15.79
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.54	0.53	0.59	0.70	0.26	0.35	0.37	1.26	1.70	1.71	2.36
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.08	0.08	0.10	0.06	0.00	0.00	0.00	0.07	0.08	0.08	0.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	0.54	0.57	0.62	0.97	0.40	0.52	0.58	0.70	0.79	0.83	0.95
CuO	0.09	0.09	0.10	0.09	0.11	0.09	0.10	0.10	0.16	0.15	0.13	0.14
ZnO	0.44	0.38	0.43	0.41	1.23	0.93	1.28	1.37	2.98	2.77	2.61	2.94
PbO	0.21	0.20	0.21	0.22	0.34	0.28	0.31	0.41	0.65	0.60	0.56	0.51
Br	0.13	0.11	0.11	0.15	0.13	0.09	0.10	0.12	0.14	0.13	0.13	0.14
MnO	0.07	0.05	0.06	0.07	0.08	0.05	0.06	0.08	0.11	0.13	0.15	0.21
SrO	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02
CdO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.09	0.08	0.09
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.20	0.24	0.25
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Remark : Figures in table are the compositional percent of each heavy metal to summation of total items as 100%.

석한 결과를 Fig. 3~5에 나타냈다. 먼저, A 소각시설 비산재 원시료의 경우 Fig. 3에서 보는 바와 같이 주성분은 칼슘화합물로서  $\text{CaClOH} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaCO}_3 > \text{CaSO}_4$ 의 순으로 다량 함유되어 있는 것으로 나타났으나, 열처리 후에는  $\text{CaClOH} > \text{CaCO}_3 > \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaSO}_4$ 의 순으로 나타나 열처리에 따라  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 줄어들고  $\text{CaCO}_3$ 가 상대적으로 증가된 것으로 조사되었다. 이와 같이 석회석( $\text{CaCO}_3$ )이 증가된 이유로는, 열처리 시 소석회 ( $\text{Ca(OH)}_2$ )에서 수분이 제거되면서 산화칼슘 (Lime,  $\text{CaO}$ )으로 전환된 다음, 산화칼슘이 이산화탄소와 반응하여 석회석이 생성된 것으로 판단된다.



B 소각시설 비산재 원시료의 경우도 Fig. 4에서 보는 바와 같이 주성분이 칼슘화합물로  $\text{Ca(OH)}_2 > \text{CaClOH} > \text{CaCO}_3 > \text{CaSO}_4$ 의 순으로 다량 함유되어 있는 것으로 나타났으나, 열처리 후에는  $\text{CaCO}_3 > \text{CaClOH} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaSO}_4$ 의 순으로 열처리에 따라  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 줄어들고  $\text{CaCO}_3$ 가 상대적으로 증가되는 것으로 조사되었다.

한편, C 소각시설 비산재 원시료의 경우는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 주성분이  $\text{NaCl}$  및  $\text{KCl}$  이며 칼슘

화합물은  $\text{CaSO}_4$ 만이 함유되어 있는 것으로 나타났고, 열처리 후에도 이들 성분에는 커다란 변화가 없는 것으로 나타났는데 이는  $\text{NaCl}$ 의 경우 일반적으로 약  $800^\circ\text{C}$  이상이 되어야 분해가 가능하며, 본 연구의 열처리 온도인  $350\sim 550^\circ\text{C}$  범위에서는 열적인 파괴가 일어나지 않기 때문인 것으로 판단된다.

한편, C 소각시설 비산재가  $\text{NaCl}$  및  $\text{KCl}$  등과 같은 염을 주로 함유되어 있는 이유로는 음식물 폐기물의 소각에서 기인된 것으로 보이며, 또한 비산재에  $\text{CaSO}_4$ 가 함유되어 있는 이유로는 플라스틱, 고무 등의 성형材 또는 充填材로 석고 ( $\text{CaSO}_4$ )와 점토 (Clay) 등이 사용되는데 이들의 소각에서 기인한 것으로 판단된다.

### 4. 결 론

1일 200~300톤 생활폐기물 소각시설의 SDA/BF 및 EP에서 배출되는 비산재를  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ 에서 각각 3시간 열처리 하여, 비산재의 열처리 전후의 중금속 조성 및 화학적 성상변화 특성을 X-선 형광분석기(XRF) 및 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

#### 1. SDA/BF 비산재 원시료의 알칼리도 및 탄소함량

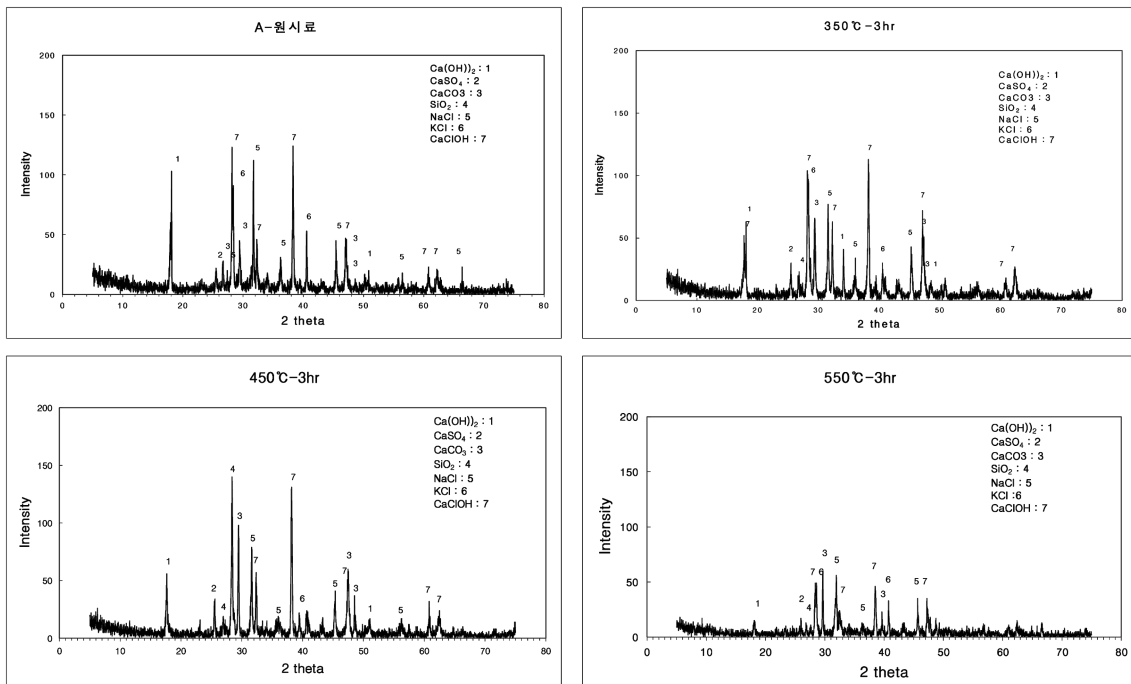


Fig. 3. XRD spectrum of raw and thermally-treated fly ashes from MSW incineration plant A.

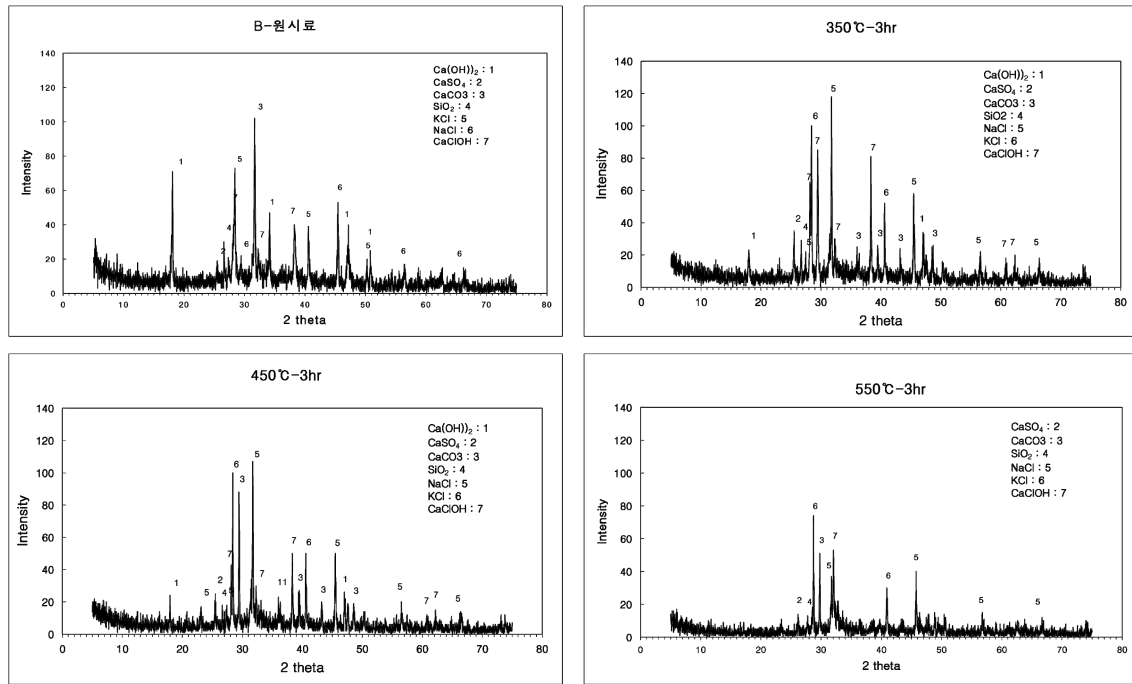


Fig. 4. XRD spectrum of raw and thermally-treated fly ashes from MSW incineration plant B.

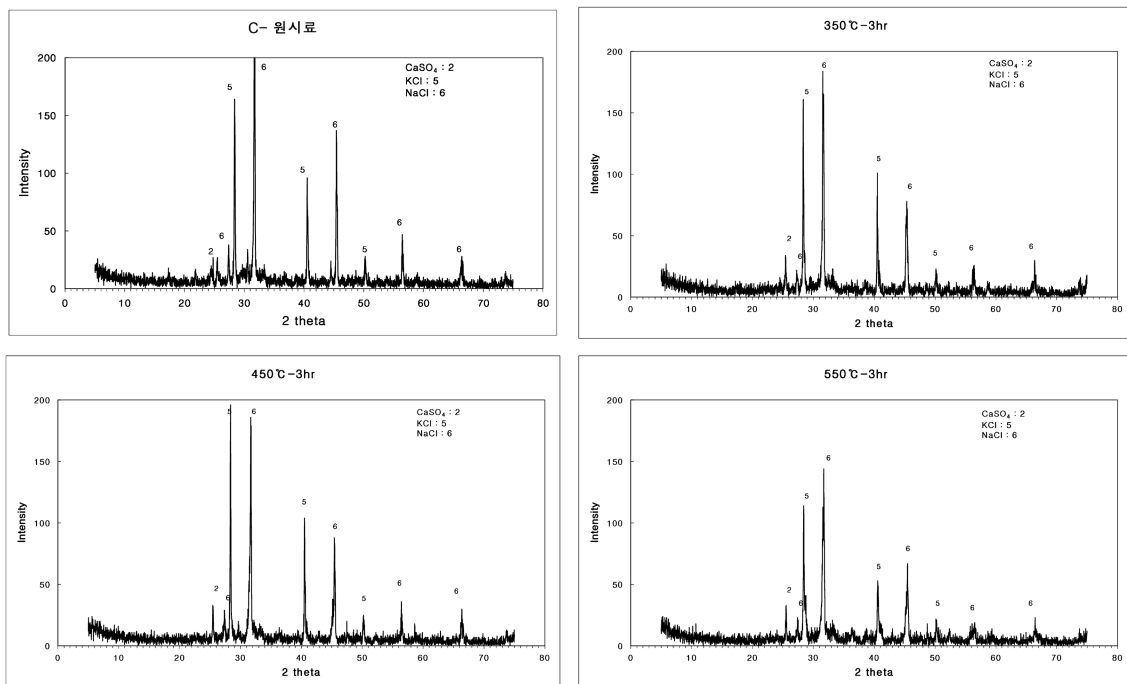


Fig. 5. XRD results of raw and thermally-treated fly ashes from MSW incineration plant C.

은 40~46 mg/L, 4.1~4.8%로, EP 비산재의 1.2 mg/L, 1.0% 보다 높은 것으로 나타났다. 이는, EP

비산재는 소각로에서 배출가스와 더불어 비말동반 되는 무기성 비산재가 포집되는데 비해, SDA/BF 비산재

는 산성가스 및 미량 유기물질을 제거하기 위하여 소석회 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 및 활성탄을 주입하기 때문에 이에 따라 알칼리도 및 탄소함량이 높게 나타난 것으로 판단된다.

2. 비산재 원시료의 XRF 분석결과 SDA/BF 비산재는 Ca 성분이 전체의 40~50%를 차지하고 있었고, 이어서 Cl, Na, K 성분이 37~44%로 이들 4개 성분이 전체의 약 90%를 차지하고 있었다. EP 비산재의 경우는 Cl 성분이 전체의 약 30%로 가장 많았으며, 이어서 Na, K, Ca 성분이 전체의 48%로 이들 4개 성분이 전체의 77%를 차지하고 있었다.

3. 비산재 원시료의 XRD 분석결과, SDA/BF 비산재는 산성가스 제거를 위해 사용되는 소석회로 인하여  $\text{CaClOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  등과 같이 칼슘이 포함된 성분이 주를 이루고 있으며, EP 비산재의 경우는 음식물폐기물 소각에서 기인한 무기성염류인 NaCl, KCl 및 플라스틱 등의 소각에서 기인한  $\text{CaSO}_4$ 가 주 성분을 이루고 있는 것으로 나타났다.

4. 열처리 후 XRD 분석결과, SDA/BF 비산재는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 줄어들고  $\text{CaCO}_3$ 가 증가되는 것으로 나타났는데, 이는 소석회( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )가 열처리에 의하여 가열분해되어 산화칼슘 ( $\text{CaO}$ )로 전환되고 이산화탄소와의 반응에 의하여 석회석 ( $\text{CaCO}_3$ )이 생성된 것으로 판단된다. EP 비산재의 경우는 주성분의 조성비율에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며, 그 이유로는 주 성분인 NaCl의 경우 약 800°C 이상이 되어야 분해가 가능하기 때문인 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. Karl Joachim Thome-Kozmiensky, "Thermische Abfallbehandlung", *EF-Verl.fuer Energie-und Umwelttechnik*, 1994, 577.
2. Hong, K. J., Tokunaga, S. and Kajiuchi, T., "Extraction of heavy metals from MSWI incinerator fly ashes by chelating agents", *Journal of Hazardous Materials*, B75, 2000, 57-73.
3. Osako, M. and Kim, Y. J., "Influence of coexisting surface-active agents on leachability of dioxin in raw and treated fly ash from an MSW incinerator", *Chemosphere*, 54, 2004, 105-116.
4. The International Ash Working Group, "Municipal solid waste incinerator residues", 1997, 460-477, *Studies in Environmental Science* 67, Elsevier.
5. 김삼권, 신찬기, 이길철, 권명희, 이정희, 황순홍, 정상구, 송금주, 송선희, 전종주, 2001, "도시폐기물 소각 시설 소각재 적정처리에 관한 연구(II)비산재를 중심으로-", 국립환경연구원, NIER No. 2001-25-617.
6. K.Y. Chiang, K.S. Wang, F.L. Lin, and W.T. Chu, Chloride effects on the speciation and partitioning of heavy metal during the municipal solid waste incineration process, *Sci. Total Environ.* 203, 1997, 129-140.
7. K.S. Wang, K.Y. Chiang, S. M.Lin, C.C. Tsai, C.J. Sun, "Effects of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: Study on partitioning characteristics of heavy metal," *Chemosphere* 38, 1999, 1833-1849.
8. M. Wobst, H. Wichmann, M. Bahadir, "Distribution behavior of heavy metals investigated in a laboratory-scale incinerator," *Chemosphere* 44, 2001, 981-987.
9. Susan Budavari, "The Merk Index", 11th edition, 1989, Merk & Co., Inc., U.S.A.
10. Robert H. Perry, Don Green, "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th edition, 1984, McGraw-Hill, Singapore.
11. Robert C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 65th edition, 1984, CRC Press, Florida.
12. 환경부, "폐기물공정시험방법", 2004.
13. Standard methods 2540C, "Total Suspended Solids" Dried at 180°C.
14. Environmental Protection Agency, "Method 3050B : Acid digestion of sediments sludge and soils", 1994.
15. 박현서, 권영배, 이환노, *한국폐기물학회*, Vol.18, No.4, 2001, 59-68.
16. F.Y. Chang and M.Y. Wey, "Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes", *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B138, 594-603.