creative commons
COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공 학 석 사 학 위 논 문

하수 슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합 용융소각 및 용출 특성 연구

2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 전 공

이 경 학

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

공 학 석 사 학 위 논 문

하수 슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합 용융소각 및 용출 특성 연구

지도교수 임 준 혁

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 전 공

이 경 학

이경학의 공학석사 학위논문을 인준함

2010년 2월 일

주 심 공학박사 서 근 학 인

위 원 공학박사 김 용 하 인

위 원 공학박사 임 준 혁 인

목 차

List of Tables ····· iii
List of Figures ····· v
Abstract ····· vii

Ⅰ. 서 론 ····· 1

Ⅱ. 문헌고찰 ····· 3
1. 하수슬러지 발생 및 처리현황 ····· 3
2. 폐기물 용출시험법의 비교 ····· 5
3. 폐기물의 용융고형화 ····· 8
가. 용융고형화 특성 ····· 8
나. 용융소각기술의 종류 ····· 11

Ⅲ. 실험 ····· 17
1. 대상시료 ····· 17
2. 실험 장치 및 방법 ····· 19

Ⅳ. 결과 및 고찰 ····· 26
1. 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합 용융소각 ····· 26
가. 하수슬러지의 물리화학적 특성 ····· 26
나. 도시쓰레기 소각재의 물리화학적 특성 ····· 33
다. 하수슬러지 및 도시쓰레기 소각재의 혼합용융 ····· 35
2. 폐기물의 중금속 용출특성 ····· 38
가. 용매의 pH에 대한 중금속 용출특성 ····· 40

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

나. 용매의 종류에 대한 중금속 용출특성 ····· 43
다. 용출 시간에 대한 중금속 용출특성 ····· 46
라. 고액비(고체/액체)에 대한 중금속 용출특성 ····· 49
3. 동축형 2단 Cyclone 용융소각로에서 하수슬러지 용융소각 ····· 52

Ⅴ. 결론 ····· 58

참고 문헌 ····· 59

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

List of Tables

Table 2.1 Present condition and prediction analysis of sewage sludge ····· 3
Table 2.2 Treatment condition of sewage sludge in 2007 ····· 4
Table 2.3 Plan for sewage sludge treatment in 2011 ····· 4
Table 2.4 Comparision of KLT, TCLP and EPT ····· 6
Table 2.5 Heavy metal regulatory level of leachate in Korea and USA ····· 7
Table 2.6 Melting technologies of wastes ····· 11

Table 3.1 Sample for experiment ····· 18

Table 4.1 Proximate analysis data of various sewage sludge according to quarter ····· 27
Table 4.2 Ultimate analysis data of various sewage sludge according to quarter ····· 29
Table 4.3 Ash analysis data of various sewage sludge according to quarter ····· 32
Table 4.4 Ash analysis data of municipal solid waste ····· 34
Table 4.5 Pouring index analysis of sewage sludge and incinerator fly ash ····· 35
Table 4.6 Pouring index analysis of combined melting for sewage sludge and fly ash ····· 36
Table 4.7 Concentration of heavy metals in the sewage sludge ····· 39
Table 4.8 Variations of pH and leaching concentrations on solvent pH ····· 41
Table 4.9 Variations of leaching concentrations on solvent type ····· 44
Table 4.10 Variations of leaching concentrations on leaching time ····· 46
Table 4.11 Variations of leaching concentrations on solid/liquid ratio ····· 49

Table 4.12 Result of heavy metal leaching test on Temperature ····· 55
Table 4.13 Result of heavy metal leaching test on throughput ····· 56
Table 4.14 Property of sewage sludge melting slag ····· 57

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

List of Figures

Fig. 2.1 Structure of silicatglass on the supposition of Zachariasen-Wamen's network ····· 9
Fig. 2.2 Cristobalite lattice of SiO_2 ····· 10
Fig. 2.3 Two dimensional form of SiO_2 structure ····· 10
Fig. 2.4 Surface melting furnace ····· 12
Fig. 2.5 Coke bed melting furnace ····· 13
Fig. 2.6 Swirling-flow melting furnace ····· 14
Fig. 2.7 Arc melting furnace ····· 15
Fig. 2.8 Electric resistance melting furnace ····· 15
Fig. 2.9 Plasma melting furnace ····· 16
Fig. 2.10 Induction heat melting furnace ····· 16

Fig. 3.1 Schematic diagram of combined melting experimental apparatus ····· 19
Fig. 3.2 Measurement view of pouring index ····· 21
Fig. 3.3 Procedure for heavy metal analysis (ASTM-82 method) ····· 23
Fig. 3.4 Procedure for korean leaching test ····· 24

Fig. 4.1 Proximate analysis of sewage sludge at S1 ····· 28
Fig. 4.2 Proximate analysis of various sewage sludge ····· 28
Fig. 4.3 Ultimate analysis of sewage sludge at S1 ····· 30
Fig. 4.4 Ultimate analysis of various sewage sludge ····· 30
Fig. 4.5 Pouring index for sewage sludge and incinerator fly ash ····· 37
Fig. 4.6 Pouring index of combined melting for sewage sludge and fly ash ····· 37

Fig. 4.7 Sewage sludge leaching concentrations on solvent pH ····· 41
Fig. 4.8 Fly ash leaching concentrations on solvent pH ····· 42
Fig. 4.9 Bottom ash leaching concentrations on solvent pH ····· 42
Fig. 4.10 Sewage sludge leaching concentrations on solvent type ····· 44
Fig. 4.11 Fly ash leaching concentrations on solvent type ····· 45
Fig. 4.12 Fly ash leaching concentrations on solvent type ····· 45
Fig. 4.13 Sewage sludge leaching concentrations on leaching time ····· 47
Fig. 4.14 Fly ash leaching concentrations on leaching time ····· 47
Fig. 4.15 Bottom ash leaching concentrations on leaching time ····· 48
Fig. 4.16 Sewage sludge leaching concentrations on solid/lquid ratio ····· 50
Fig. 4.17 Fly ash leaching concentrations on solid/lquid ratio ····· 50
Fig. 4.18 Fly ash leaching concentrations on solid/lquid ratio ····· 51
Fig. 4.19 Cyclone melting incinerator system for sewage sludge ····· 52
Fig. 4.20 Schematic diagram of melting incineration system for sewage sludge ····· 53
Fig. 4.21 Heavy metal concentration on temperature ····· 56

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Combined Melting Incineration and Leaching Characteristics
for Sewage Sludge and Municipal Solid Waste

Kyoung Hag Lee
Division of Clean Chemical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Various wastes have been produced because of rapid economic growth. Among the various wastes, the government is managing noxious materials, which can pollute environment and threaten human's health such as waste oil or acid and so on. In this study, the characteristics of sewage sludge and municipal solid waste was investigated. In the case of sewage sludge, which produced 7,631 tons/day in 2007, and is forecasted 10,259 tons/day in 2011. Current sewage sludge treatment methods are reclamation, ocean disposal and destruction by fire. Among them, the mostly used process is ocean disposal method. However, the government establishes policy that totally prohibit the oceanic sewage sludge disposal as from 2012. Therefore, the alternative treatment method for sewage sludge was required within a few years.

During the incineration process of municipal solid waste, 10~20% of ash waste were produced. Ash waste were classified by two kind of waste. One is bottom ash that happens from incinerator lower part after burning and another is fly ash that happen from boiler, lower part of dust collector from exhaust gas. Specially, because of it contains a lot of poisonous heavy metals, fly ash can generate serious environmental pollution if it just reclaims. Current methods that treat poisonous appointment waste safely are cement stabilization, medicine recipe, and use etc., solvent such as acid. These methods were widely used for most incineration ash. However, the cost of these methods were very expensive compare with other treatment processes.

Melting incineration treatment that used in this study have advantages that are changing dangerous organic matter and hazardous substance to harmless melted slag. So, many studies to reduce melting temperature are investigated until now. However, most of existing studies are melting incineration for single waste. And most of cases are ineffective because cost is more expensive preferably by using chemical additives etc., to decrease melting temperature. So, we looked into mixing

melting of sewage sludge that contains a lot of acidic oxide and municipal solid waste ash that contain a lot of basic oxide. Also, In this study, leaching characteristics of heavy metals in sewage sludge, bottom ash, flying ash were compared by Korean Leaching Test (KTL). And various of leaching characteristics were analyzed with different considering factors such as pH value of solvent, species of solvent, solid/liquid ratio and agitation time.

Experimental results showed that mixed waste melting was decrease the melting temperature more than 100℃. In the leaching characteristics of heavy metals, there are results that the highest contents of heavy metals are found in strong acid and basic. In case of solvent is used by different reagent indicated various leaching tendency in general. In case of solid/liquid ratio, Leaching contents were increased as solid/liquid ratio was high. Leaching contents were decreased as agitation time.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Ⅰ. 서 론

우리나라는 최근 급속한 산업화에 따른 경제성장과 인구의 증가, 생활수준의 향상으로 산업 및 생활폐기물의 발생이 지속적으로 증가하고 있다. 폐기물의 증가에 따라 환경오염과 함께 그 처리문제가 사회의 중요한 현안으로 부상하게 되었다[44].

국내 하수슬러지 총 발생량은 2007년 말 기준으로 전국에 가동 중인 공공하수처리시설(347개소)에서 1일 평균 7,631톤의 하수슬러지가 발생되고 있으며, 2011년에는 전국의 공공 하수처리시설 신·증설 등으로 인해 460개소 처리장에서 발생량이 1일 약 10,259톤에 이를 것으로 전망하고 있다.

현재 국내 하수슬러지 처리방법으로는 해양투기, 매립, 소각, 재활용 등이 있으나 재활용은 위생적으로 다소 불안정하며 수요처가 불확실하다는 단점이 있다. 그리고 토양매립은 처리 단가가 저렴해 가장 널리 이용되어 왔으나 2003년 7월, 유기성 오니의 직매립 금지규정의 시행에 따라 매립할 수 있는 슬러지가 대폭 감소하였다. 또한 수분이 다량 존재하는 하수슬러지를 매립할 경우에는 지반침하, 유기물에 의한 악취, 중금속 침출로 인한 2차 오염을 유발할 뿐만 아니라, NIMBY(Not In My Back Yard)현상으로 인한 새로운 매립지의 선정 및 확보에 많은 어려움이 있다. 그래서 2007년을 기준으로 슬러지중의 대부분인 68.5%를 해양배출로 의존하고, 매립(2.1%), 소각(0.9%), 재활용(18.5%) 순으로 처리하고 있다[28].

하수슬러지를 해양배출로 처리하는 경우에도 2012년 정부의 해양배출 금지 정책에 따라 근본적인 대책이 될 수 없다. 이에 대비하여 정부는 하수슬러지 관리 기본계획 및 종합대책을 수립하였다. 또한 2011년 말까지 하수슬러지 육상처리시설을 완비할 수 있도록 국고 지원 및 여러 가지 정책을 내놓고 있다. 슬러지 처리·처분방법을 개선하기 위하여 여러 연구결과가 제시되었는데 소각처리도 그 중 한 방법으로 긍정적인 평가를 받고 있다. 그러나 유해성 유기물질 및 중금속을 다량 함유하고 있는 하수슬러지를 소각처리할 경우 바닥재(bottom ash), 비산재(fly ash) 및

배가스 정화시설(싸이크론 또는 세정탑)에서 포집되는 부산물 등이 소각잔류물로 발생되며, 이 중 비산재는 중금속이 고농도로 함유되어 있을 뿐만 아니라 미량의 PCDD(polychloroinated dibenzo- dioxins), PCDF(polychloroinated dibenzo-furans)류가 함유되어 있기 때문에 2차 오염의 가능성이 매우 높다. 이런 물질들을 안정화나 무해화처리 없이 단순 매립할 경우 여러 가지 환경오염 문제를 유발시키게 된다[48,49]. 이를 처리하는 방법으로는 시멘트 고화법, 약품처리법, 산 등 기타 용매에 의한 안정화, 고온 용융고형화법 등이 있다[10].

이러한 여러 가지 방법 중에서도 유해성 유기물질과 중금속 물질이 다량 함수되어 있는 폐기물의 문제점을 근본적으로 해결할 수 있는 기술로서 고온에서 처리하는 용융고형화 방법이 가장 적합한 것으로 인식되고 있다. 그러나 처리단가가 다소 비싸고, 고급기술이 요구되며, 다량의 대기오염 물질이 발생되는 등의 문제점이 지적되고 있다. 이러한 고온 용융고형화법의 단점을 보완하기 위한 연구가 오랫동안 연구자들에 의해 진행되어 왔다[1-8,29-31]. 그러나 이러한 연구는 단일 종류의 소각재, 도시쓰레기 소각재, 하수슬러지 등에 국한되어 있으며, 다양한 폐기물에 적용하기에는 다소 어려움이 있다. 또한 용융고정에서 폐기물에 함유된 중금속의 거동은 폐기물의 성분뿐만 아니라 용융조업조건에 따라 다양하게 나타난다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 연구 필요성에 따라 다양한 폐기물의 혼합소각의 가능성을 파악하고자 하였다. 사전 조사에서 혼합용융소각의 가능성이 가장 높은 부산 지역의 하수슬러지와 도시쓰레기 소각장에서 발생한 소각재의 혼합용융 실험을 수행하였다. 또한 폐기물의 매립 처분에 따른 중금속의 용출 가능성을 평가하고 이를 제어하기 위한 자료를 제공하기 위하여 하수슬러지 및 도시쓰레기 소각장에서 발생하는 바닥재와 비산재를 대상으로 용출특성에 중요한 영향을 미치는 용매 pH와 용매 종류, 고액비와 용출시간 및 적체시간 등 용출 조건변화에 따른 중금속의 용출특성을 검토하였다.

Ⅱ. 문헌 고찰

1. 하수슬러지 발생 및 처리

우리나라는 급속한 경제성장과 더불어 산업 및 생활폐기물이 다양하게 발생하고 있다. 국내 하수슬러지 발생량 추이를 보면 2007년 말 기준으로 전국에 가동 중인 공공하수처리시설(347개소)에서 1일 평균 7,631톤의 하수슬러지가 발생되고 있으며, 2011년에는 전국의 공공 하수처리시설 신·증설 등으로 인해 460개소 처리장에서 발생량이 1일 약 10,259톤에 이를 것으로 전망하고 있다(Table 2.1).

기존의 하수슬러지 처리방법으로는 해양투기, 매립, 소각, 재활용 등이 있다. 하지만 이들 방법은 환경적·경제적·정책적인 이유로 적정한 처리방식이 될 수 없다. 또한 2003년 7월, 유기성 오니의 직매립 금지규정의 시행에 매립할 수 있는 슬러지가 대폭 감소함에 따라서 하수슬러지 처리방안에 대한 다각적인 연구의 필요성이 증대되고 있다[13-18]. 지금까지는 하수슬러지중의 대부분인 68.5%를 처리비용이 저렴한 해양배출로 의존하고, 매립(2.1%), 소각(0.9%), 재활용(18.5%) 순으로 처리하고 있다(Table 2.2).

Table 2.1 Present condition and prediction analysis of sewage sludge

구 분	'06 현황	'07 현황	'11 전망
처리장수(시설용량)	318(22,949천㎥/일)	347(23,735천㎥/일)	460(25,146천㎥/일)
슬러지발생량(톤/일)	7,446	7,631	10,259

Table 2.2 Treatment condition of sewage sludge in 2007

구 분	계	처 리			
		육상매립	소각	재활용	해양배출
물량(톤/일)	7,631	164	829	1,411	5,227
비율(%)	100	2.1	10.9	18.5	68.5

하지만 정부는 강화되는 폐기물 해양배출기준(런던협약 '96의정서)에 대응하기 위해서 2012년부터 하수슬러지 해양배출을 전면 금지하는 정책을 내놓고 있다. 이에 대비하여 정부는 하수슬러지 관리 기본 계획 및 종합대책을 수립하였다. 또한 2011년 말까지 하수슬러지 육상처리시설을 완비할 수 있도록 국고 지원 및 여러 가지 정책을 내놓고 있다. 정부의 하수슬러지 관리 종합대책 추진방향으로는 첫째, 처리방법의 다변화를 추진하기 위해서 매립지 인근지역은 고화 처리하여 복토재로 활용, 소량발생 및 농촌지역은 퇴비화, 생활폐기물소각장에 여유가 있는 지자체는 혼합소각, 시멘트회사 인근지역은 시멘트 원료화, 둘째, 하수슬러지 관련 규정을 제·개정하여 하수슬러지 연료화 규정을 제정('08년 말)하였고, 셋째, 재활용 제품 전시회 및 재활용 기술 보유업체 workshop 등을 통한 기술 보급하는 것이다. 이에 따라 정부는 2011년에 하수슬러지가 10,259톤/일 발생이 예상되며, 시·도별로 처리시설을 확충하여 재활용 7,136톤/일(69.5%), 소각 2,974톤/일(29%), 매립 149톤/일(1.5%)으로 처리할 계획이다(Table 2.3).

Table 2.3 Plan for sewage sludge treatment in 2011 (Ton/ day)

구분	발생	처리							
		해양배출	매립			소각			재활용
			소계	직매립	가스화	소계	생활연계	전용	
물량	10,259	0	149	89	60	2,974	685	2,289	7,136
%	100	0	1.5	0.9	0.6	29.0	6.7	22.3	69.5

2. 폐기물 용출시험법의 비교

우리나라는 폐기물관리법 상 폐기물을 일반폐기물과 지정폐기물의 두 종류로 분류하고 있다. 이중 지정폐기물은 우리나라 폐기물관리법 제2조 제4항에서 “사업장 폐기물중 폐유·폐산 등 주변 환경을 오염시킬 수 있거나 감염성폐기물 등 인체에 위해를 줄 수 있는 유해한 물질로서 대통령령이 정하는 폐기물을 말한다.”로 정하고 있다. 폐기물을 판정하는 방법 중 하나로 용출시험을 실시하여 용출액 중 유해물질 농도의 기준치 초과 여부를 판정하는 것이다. 용출시험 목적은 특정폐기물 여부를 판정하여 특정폐기물의 중간 처리 방법 및 매립 방법을 결정하는 것이다.

폐기물 용출 방법으로 우리나라의 폐기물공정시험방법상의 용출시험법(KTL : Korean Leaching Test)과 미국의 EPT(EXtraction Procedure Toxicity TEST)법, TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)법을 대표적으로 들 수 있다. 미국의 경우 1980년대 중반까지 EPT방법을 주로 이용하다가 근자에 들어 Zero Headspace Extraction(ZHE) 용기를 이용하여 EPT에서 규제하는 8가지 중금속과 6가지 유기물질 이외에 추가적으로 휘발성 및 반 휘발성 유기물의 용출이 가능한 TCLP방법으로 전화되고 있는 추세이다. 이들 시험방법은 Table 2.4에 나타난 것처럼 교반조작, 용출시간, 용매종류 및 용매의 pH 등 유사한 과정으로 진행된다. 하지만 우리나라의 경우 용출시폐기물 자체의 pH를 전혀 고려하지 않고 초기 용매의 pH만을 5.8~6.3으로 규정하고 있으나, 미국 TCLP 방법에서는 폐기물 자체의 pH에 따라 pH가 다른 두 가지의 용매를 선택적으로 사용하며 EPT방법의 경우에 용출과정에서 용매의 pH를 계속 5 정도로 유지시켜 주어 항상 일정한 pH 조건에서 폐기물의 용출 특성을 판단한다는 점이 상이하다고 할 수 있다.

일반적으로 미국의 TCLP법의 경우가 우리나라의 KTL법에 비해 용출능력이 더 우수한 것으로 알려져 있다[11,19,27]. 그러나 폐기물의 중금속 용출 허용기준은 Table 2.5에서 보는 바와 같이 우리나라의 경우가 미국보다 더욱 엄격하게 정해져 있다. 따라서 용출량만으로는 어떤 용출방법이 적절하다고는 단정 지을 수 없으므로 법적 용출농도기준을 검토하여 적절성을 판단하여야 할 것이다.

Table 2.4 Comparison of KLT, TCLP and EPT

	KTL	TCLP	EPT
Maximum Particle Size(㎜)	5.0	9.5	9.5
Agitation	4~5㎝ strokes, 200stokes/min reciprocal shaking	30±2 rpm end over end style shaking	
Leaching time	6 hr	18 hr	24 hr
Leaching Medium	HCl	Acetate buffered solution	0.04M Acetic acid
pH of Leaching Solution	5.8~6.3	4.93±0.05* 2.88±0.05**	5.0±0.05
Solid./Liquid	1/10	1/20	1/16
Temperature	room temperature	22±3℃	20~40℃
Filter Size	1㎛	0.6~0.8㎛	0.45㎛
Leaching Vessel	2L, Erlenmeyer flask	2L, Teflon or PE (Zero Headspace)	
Calibration by*** Moisture Content	Yes	No	No

* This fuid was made by combining 64.3 ㎖ of 1.0N NaOH and 5.7㎖ glacial HOAc to the appropriate deionized water, and dilution to a volume of 1 ℓ

** This fluid was made by dilution 5.7 ㎖ glacial HOAc with deionized water to a volume 1 ℓ

*** For moisture content > 85% ;

$$\text{Extraction Conc.} \times \frac{15}{(100 - Moisture\ Content)}$$

For moisture content < 85% ; not calibration

폐기물 용출시험방법을 선택해야하는 경우에 가장 적절한 방법은 실제로 폐기물이 매립되는 환경에 가장 유사한 조건으로 처리한 후에 조작하는 것이 합당하지만 실제 환경조건을 적용시킨다는 것이 현실적으로 불가능하다. 따라서 보다 엄격한 조건으로 용출시험을 하는 것이 환경보호 측면에서는 옳을 것이나 이와 동시에 폐기물에 적절한 허용기준을 정하는 것 역시 중요한 고려사항이라고 말 할 수 있다 [9,32-34].

Table 2.5 Heavy metal regulatory level of leachate in Korea and USA

Contaminant	Regulatory Level of Korea(㎎/L)	Regulatory Level of USA(㎎/L)
Pb	3.0	5.0
Cu	3.0	-
As	1.5	5.0
Hg	0.005	0.2
Cd	0.3	1.0
Cr	1.5	5.0
CN	1	-
P	1	-
Tetrachloroethylene	0.1	0.7
Trichloroethylene	0.3	0.5

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

3. 폐기물의 용융고형화

가. 용융고형화 특성

하수슬러지와 도시쓰레기 소각재는 주로 모래의 주성분인 SiO_2(10～70%), 석회석의 주성분인 CaO(0.5～30%), 세라믹의 재료인 Al_2O_3(8～38%) 등과 각각 개별적인 원소성분인 Zn, Pb, Ca, Mn 등의 여러 원소성분으로 구성되어 있다. 이처럼 여러 가지 성분으로 구성된 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재를 단독으로 용융할 때는 1700～2600℃의 고온에서 주로 용융되지만 회분의 구성성분에 따라서는 공융현상에 의해 1200～1400℃의 비교적 저온에서도 용융상태로 존재하게 된다. 즉, 폐기물은 일정한 화합물처럼 고정된 용융점을 갖고 있지 않기 때문에 SiO_2, CaO, Al_2O_3 등의 구성 성분의 조성 비율에 따라 용융온도에 많은 차이를 나타낸다[46].

액체의 용융 상태로부터 온도를 낮추면 다시 고체로 되돌아가지만 표면은 광택이 있는 유리질의 슬래그로 되는데, 이 슬래그는 기본적으로 실리카 유리의 성질과 유사하여 3차원적인 망목구조로 되어 있다. Fig. 2.1에 나타낸 바와 같이 이런 망목구조 속에 Fe, Zn, Pb 등의 중금속 이온이 결합되어 있어 용출되기 어렵고, 산이나 알칼리에 강하다고 보고되고 있다. 이런 이유로 용융처리 후 형성된 슬래그는 안정하며 취급이 간편하다. 폐기물을 용융처리 하였을 경우 장점은 첫째, 가연물을 완전 연소 시키기 때문에 미연분이 전혀 남지 않아 냄새발생이 없으며, 둘째, 1300℃ 이상의 고온에서 조업되기 때문에 PCB 등의 난분해성 염소화합물이 분해되며, 셋째, 폐기물 중에 저농도로 분포하고 있는 저비점 중금속을 선택적으로 분리·농축시킬 수 있으며, 넷째, 용융 공정을 통해 형성된 슬래그는 건축자재 등으로 재이용이 가능하다.

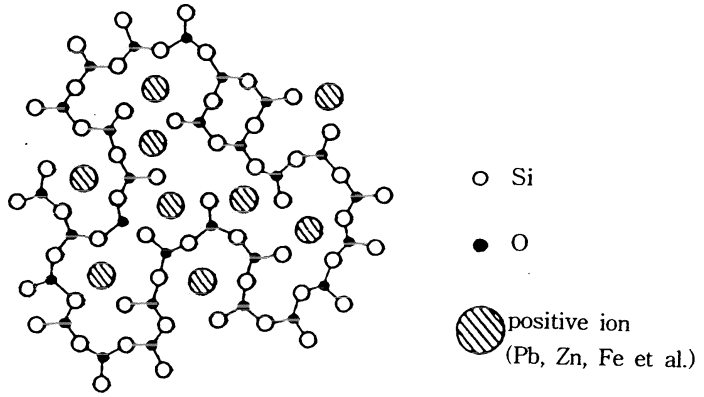


Fig. 2.1 Structure of silicatglass on the supposition of Zachariasen-Wamen's network.

용융고형화 공정을 통해 발생되는 용융슬래그는 산화물(CaO 등), 규화물(SiO_2, XO) 혹은 염(CaF 등) 등으로 구성되어 있으며 대부분의 경우 슬래그가 유리화 응고를 하도록 하는 SiO_2의 성분이 많다. 일반적으로 슬래그의 구성성분은 이들 내의 화학적 성분의 거동에 따라 아래의 네 그룹으로 나눌 수 있다.

- 염기성 산화물 : CaO, MnO
- 산성 산화물 : SiO_2, P_2O_5
- 중성 산화물 : Al_2O_3, Fe_2O_3
- 염 : CaF_2, Na_2AlF_6(cryolite), CaS

슬래그 성분은 산성적인 특성을 나타내는 비금속 산화물과 염기성, 중성, 혹은 염과 같은 성질의 금속결합물로 크게 두 그룹으로 분류할 수 있다. 비금속 산화물은 매우 안정된 결정격자를 이루고 극성을 지닌 공유결합을 나타낸다. 예를 들면 순수한 고체 SiO_2 결정은 Fig. 2.2에서와 같은 cristobalite 구조를 가지는데 이 경우 사면체의 각 Si 원자는 4개의 산소원자에 의해 공유결합 되어 있고, 또한 산소원자

는 Fig. 2.3(a)와 같이 동시에 각각 2개의 Si 원자에 공유되어 잇다. 순수한 용융 SiO_2는 고체격자와 유사한 구조를 나타낸다. 그러나 6개의 고리모양 대신에 4, 5, 7 혹은 8 고리형을 가진 불규칙한 배치는 긴 고리가 연결된 모양을 나타내기 때문에 Fig. 2.3(b)와 같이 체계적인 구조가 풀어지게 된다. 용체 상태에서도 이러한 구조가 유지되므로 순수한 SiO_2분자는 그것이 O^{2-} 이온을 받아들여, 그 결과 산염기의 반응시 O^{2-} 이온의 수용체(aceptor)로 작용하면서 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$SiO_2 \quad + \quad 2O^{2-} \quad \rightarrow \quad SiO_4^{4-}$$

수용체(acceptor)　　공여체(donator)

CaO, MgO, MnO, FeO 혹은 CaF_2와 같은 염기성 산화물과 염은 고체 상태에서 특정한 결정격자의 형으로 배열될 수 있는 이온결합물이다.

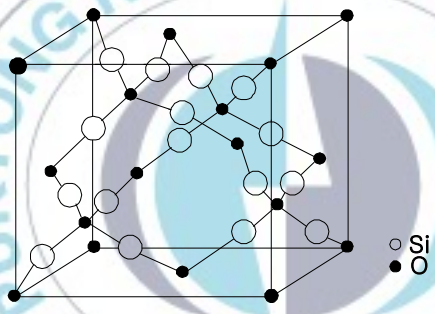
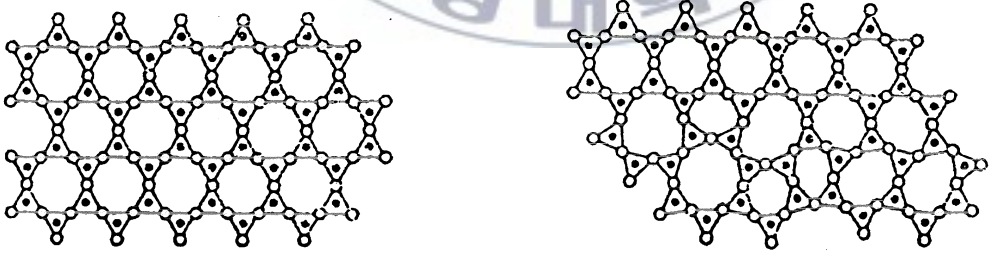


Fig. 2.2 Cristobalite lattice of SiO_2.



(a) net work of Crystalloid SiO_2　　(b) net work of Glassy SiO_2

Fig. 2.3 Two dimensional form of SiO_2 structure.

나. 용융소각기술의 종류

용융소각기술은 크게 구분하여 폐기물을 직접 용융하여 슬래그화 하는 “직접용융기술”과 주로 소각재를 용융하는 “회용융기술”의 두 가지가 있다. 직접용융기술에는 폐기물에 코크스를 섞어서 용융하는 코크스베드방식과 프로판가스에 고온의 산소를 공급하여 연소함으로써 용융하는 프로판가스-산소연소방식이 있다.

회용융기술에는 용융을 위한 에너지원의 종류에 따라 중유 또는 석탄 등의 연료를 사용하는 연료용융방식과 전기를 이용하는 전기용융방식이 있다. 연료용융방식은 다시 중유버너 등을 이용하는 표면용융방식과 회분내의 미연소분의 에너지를 이용하는 선회류방식 및 코크스를 이용하는 코크스베드방식있다. 또한 전기용융방식에는 아크방전을 이용하는 아크식, 플라즈마 방전을 이용하는 플라즈마식, 용융상태의 슬래그에 전류를 흘려서 전기저항에 의한 열을 이용하는 저항식, 코일에 교류전류를 흘려서 과전류에 의한 열을 이용하는 유도식이 있다.

Table 2.6에 용융소각기술을 정리하였으며 각각의 용융소각기술의 원리와 특징은 정리하였으며, Fig. 2.4~2.10에 용융로의 형태를 나타냈다.

Table 2.6 Melting technologies of wastes

Ash melting	Fuel melting	Surface melting
		Inner melting
		Circulating melting
		Coke bed melting
	Electro melting	Arc melting
		Plasma melting
		Electric resistancemelting
		Induction heat melting
Direct melting		Coke bed melting
		Propane gas oxygen melting

(1). 표면용융 소각로

표면 용융소각로의 원리는 건조 슬러지가 외통의 회전에 의해 주연소실의 전 원주에 고르게 공급되고 버너에 의하여 소각재의 표면을 가열하여 용융하는 것으로 건조기와 용융로는 단독으로 가동이 가능하다. 투입 슬러지의 함수율은 20~30% 범위에서 운전하며 운전, 조작기술은 확립되어 있어 관리가 용이하다.

표면 용융로의 특징은 폐기물의 연소열을 용융열원으로 이용할 수 있기 때문에 일반적으로 폐기물의 경우 약 1800 kcal/kg, 하수 슬러지의 경우 약 3500 kcal/kg 이상이면 보조 연료 없이 용융이 가능하고 용융이 가능한 폐기물로는 도시쓰레기 소각재, 집진기의 fly ash, 슬러지 등이 있으며 이들을 단독으로 용융하거나 혹은 혼합하여 동시 용융이 가능하다.

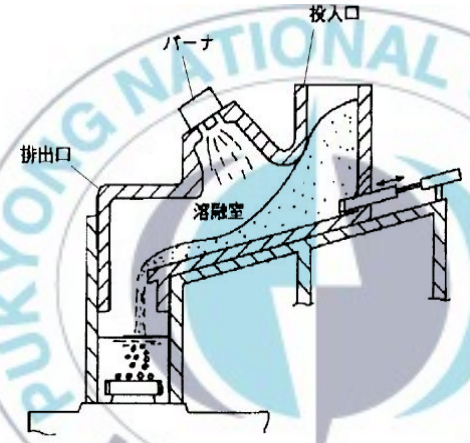


Fig. 2.4 Surface melting furnace.

(2). 내부용융 소각로

미연분을 포함한 소각재를 로 저부에서 공급되는 고온의 공기를 이용하여 저온 연소한 후 버너 등을 이용하여 1300℃ 이상의 고온에서 용융시킨다. 이 소각방식의 장점은 연료비와 전기료를 절감할 수 있으며 수분이 포함된 소각재의 처리도 비교적 용이하다. 단점으로는 비산재 내 염화물의 비산문제가 발생할 수 있으며 로재의

가격이 비싸며 가공이 어렵다.

(3). 코크스베드 용융 소각로

코크스베드 용융소각로의 원리는 함수율이 40% 정도인 건조 슬러지가 건조 및 연소영역에서 슬러지 중의 수분의 증발과 유기물의 분해 연소가 일어나고 하부의 용융영역에서는 슬러지 중의 무기물이 코크스베드층을 통과하면서 용융이 일어난다. 특징으로는 간단한 구조로 운전이 용이하고 설치 면적이 작으며 로의 회전부분이 없어 보수관리가 용이하다. 또한 상부의 슬러지 연소영역에 2차 공기를 다단으로 공급함으로써 환원성 분위기로 슬러지 중의 암모니아 탈질을 촉진시키기 때문에 NOx의 발생량이 상당히 적다.

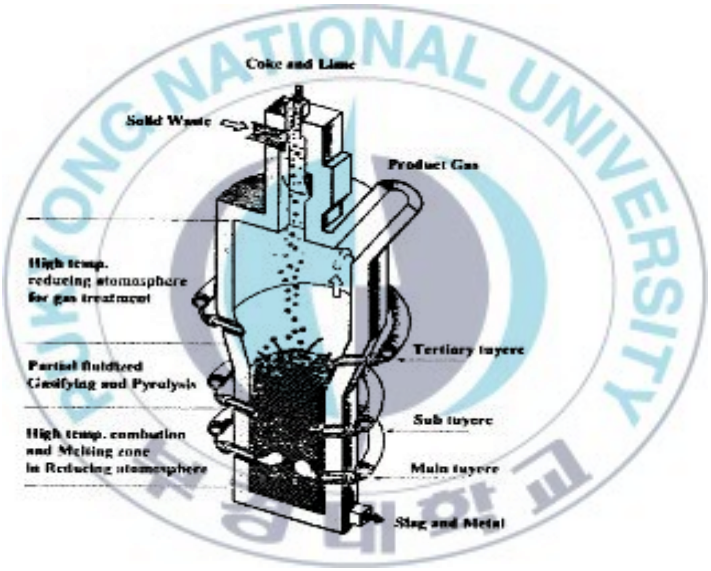


Fig. 2.5 Coke bed melting furnace.

(4). 선회류 용융 소각로

선회류 용융 소각로는 고선회도의 Cyclone 유동원리를 이용하며 함수율 10% 이하로 건조된 건조 슬러지가 1㎜이하로 분쇄되어 연소공기와 함께 접선방향으로 분사되고 내벽에 충돌하여 선회 용융된다.

용융소각로의 종류는 수직형과 경사형 등이 있으며 특징으로는 슬러지 중의 유기물의 발열량을 유효하게 이용할 수 있으며 고 부하 연소이기 때문에 소형화가 가능하고 구조가 단순하여 보수, 관리가 용이하며 저공기비, 다단연소이기 때문에 NOx 발생량을 규제치 이하로 저감할 수 있다.

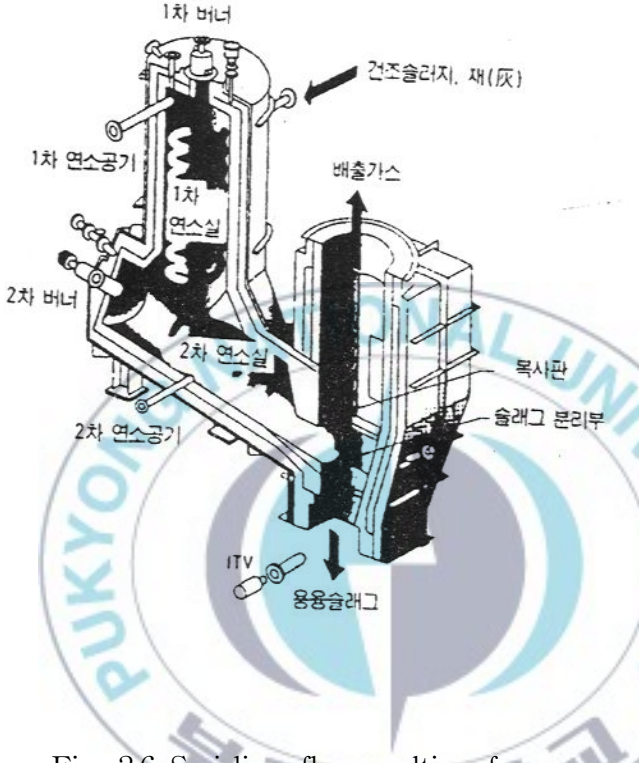


Fig. 2.6 Swirling-flow melting furnace.

(5). 아크 방전식 용융 소각로

로 상부에 전극을 설치하고 로 하부의 금속층 사이에서 아크 방전을 발생시켜 이 열을 이용하여 소각재를 용융한다. 이때 아크 방전에 의한 온도는 약 3000~5000℃가 되므로 소각재의 용융이 용이하다. 그러나 아크에 의하여 전극의 수명이 짧고 로 내부가 고온이므로 로 재의 가격이 비싸며 수명 역시 짧게 된다. 또한 수분에 대한 적응력이 낮다.

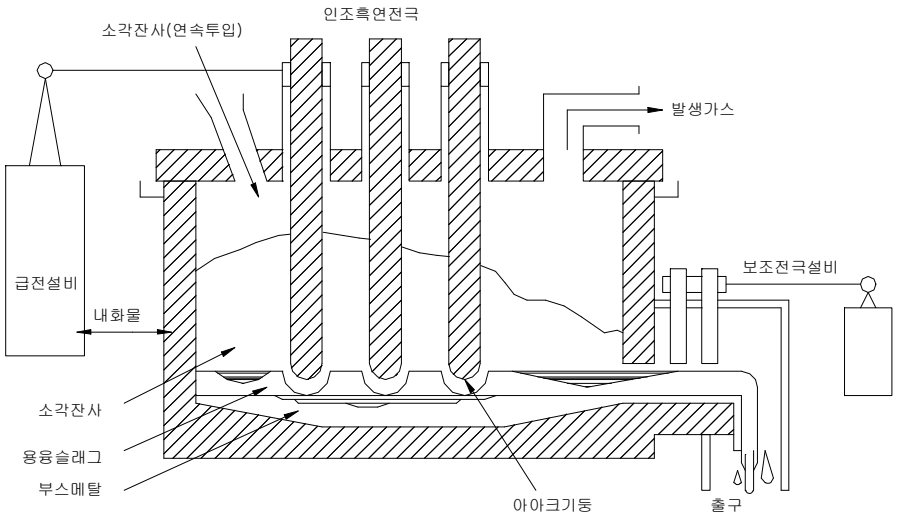


Fig. 2.7 Arc melting furnace.

(6). 전기 저항식 용융 소각로

회분이 용융상태가 되면 전기저항을 지니는 도체가 원리를 이용하며 슬래그층 내에 위치하는 전극을 통하여 전류를 공급함으로써 내부에 전기저항에 의한 열이 발생토록 하여 소각재를 용융한다. 이 방식은 운전이 용이하며 열효율이 비교적 높으나 아크 방전식과 마찬가지로 고 수분의 소각재 처리가 곤란하다.

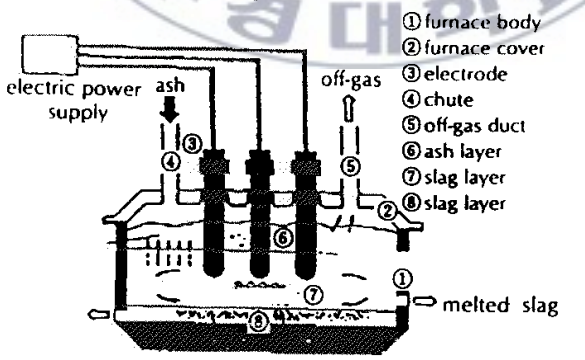


Fig. 2.8 Electric resistance melting furnace.

(7). 플라즈마 방식 용융 소각로

로 상부 또는 전면에 설치되는 플라즈마 토치로부터 방출되는 고온의 플라즈마를 소각재에 분사하여 용융처리하며 플라즈마 발생장치인 플라즈마 토치는 화학반응을 원활히 하기 위하여 다양한 종류의 기체를 플라즈마 기체로 사용할 수 있다. 이 방식은 열에너지 밀도가 매우 높아서 로의 크기를 작게 할 수 있으며 운전 개시와 종료가 용이하다. 그러나 전기를 사용하므로 운전비가 높다는 단점이 있다.

(8). 유도식 용융 소각로

유도식 용융 소각로에는 고주파 방식과 저주파 방식이 있으며 소각로 본체 주위에 코일을 설치하여 여기에 교류전류를 통하면 코일 내부의 전도체에는 과전류가 형성되어 고온의 열이 발생하게 되며 이 열을 이용하여 소각재를 용융 처리하는 방식이다. 소각로 내부의 전도체로는 선철 등을 사용하며 용융상태의 선철 위에 소각재가 투입되면 과전류가 의한 열에 의해 용융되어 슬래그 상태로 배출된다.

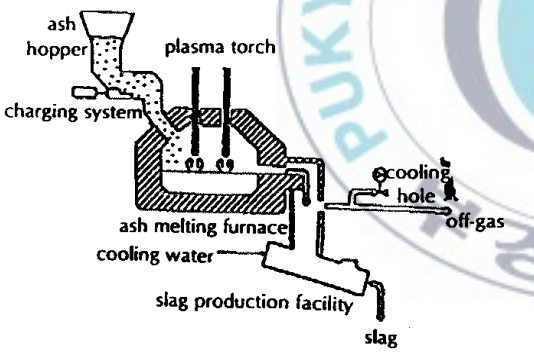


Fig. 2.9 Plasma melting furnace.

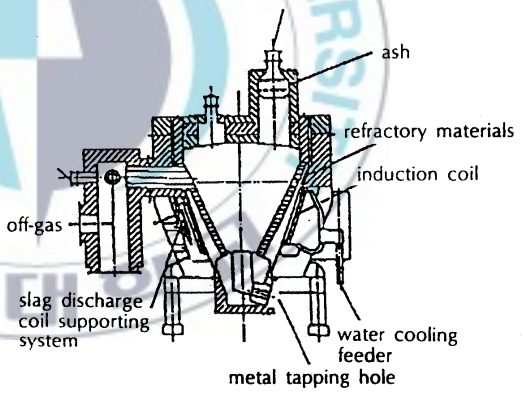


Fig. 2.10 Induction heat melting furnace.

Ⅲ. 실 험

1. 대상시료

폐기물처리의 목표인 감량화, 안정화, 무해화 하는 방법 중 가장 적절한 것으로 인식되고 있는 고온 용융고형화법은 폐기물의 감량효과가 뛰어나며, 고온에서 조업되므로 폐기물 내의 유해성 유기물질이 완전 분해된다. 또한 회재 중의 중금속 성분은 슬래그(slag) 중에 안정한 형태로 결합되어 용출이 거의 되지 않으며, 생성된 용융슬래그 또한 토목·건축자재 등으로 활용될 수 있는 장점 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합 용융소각 실험을 위해서 부산 지역의 하수슬러지와 소각장에서 채취한 바닥재와 비산재를 사용하였다. 시료의 채취는 하수슬러지의 경우 수분이 80% 이상 함유되어 있어 실험에 사용하는데 어려움이 많아 건조기에서 수분을 10% 미만으로 조정하였다. 건조된 하수슬러지는 파쇄기로 분쇄한 후 고운 분말로 사용하였다. 바닥재와 비산재는 분쇄 후 200mesh sieve(75㎛) 통과시킨 시료를 사용하였다.

폐기물을 용융 처리할 때 가장 중요한 조업 변수는 용융물의 점도와 용융온도이며, 이들에 영향을 미치는 인자로는 회재의 구성 성분, 산화/환원 조건 등이 있다. 일반적으로 회재 중의 주성분인 SiO_2, Al_2O_3가 단독으로 존재할 경우 용융온도가 매우 높아 용융에는 적합하지 않지만 이들이 적당한 비율로 혼합되면 순수 물질의 용융점보다 낮은 조건에서 용융이 가능하게 된다[38-41,46,47]. 하지만 폐기물은 종류도 다양하지만 조성이 매우 다양하기 때문에 용융특성을 파악하는 것은 매우 어려운 문제이다. 따라서 용융 대상 물질의 성분을 파악하는 것이 가장 중요하다.

본 연구에서는 용융소각을 위한 조건을 설정하기 위해서 용융대상 폐기물인 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 물리화학적인 특성(공업분석, 원소분석, 회재분석, 발열량, 중금속 농도 및 용출량 분석, 용융온도 분석) 등을 알아보았다. 실험에 사용된 하수슬러지와 도시 쓰레기 소각재 시료는 Table 3.1과 같이 나타내었다.

Table 3.1 Sample for experiment

Wastes		Sample No.	Note
Sewage Sludge		S1	A Sewage treatment plant
		S2	B Sewage treatment plant
		S3	C Sewage treatment plant
		S4	D Sewage treatment plant
		S5	E Sewage treatment plant
Municipal Solid Waste	Bottom Ash	B1	F Incinerator
		B2	G Incinerator
		B3	H Incinerator
	Fly Ash	F1	F Incinerator
		F2	G Incinerator
		F3	H Incinerator

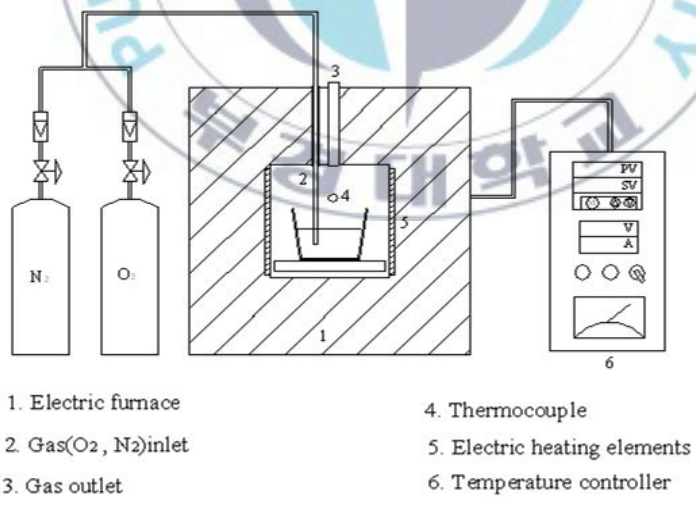
PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2. 실험 장치 및 방법

가. 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합용융

(1) 고온 전기로

본 연구에서는 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합용융 실험을 위해서 노 내 온도를 최대 1,600℃까지 승온 시킬 수 있는 고온 전기로를 이용하여 실험을 실시하였으며, Fig. 3.1에 구성도를 나타내었다. 노 내 온도를 1,600℃까지 승온 시키기 위한 전열체(electric heating elements)로 SiC(silicon carbide) 발열체를 이용하였으며, 노 내 승온속도 및 냉각속도를 자동으로 조절할 수 있게 하였다. 또한 R-type 고온 열전대를 노 뒤쪽에서 노 내부로 삽입하여 적정온도에서 전기로 내부 온도를 제어할 수 있게 설치하였다. 또한 Fig. 3.1에서 보는 바와 같이 산화 및 환원 분위기에서 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 용융이 원활히 진행될 수 있도록 하기 위해서 1,800℃의 고온에서도 잘 견딜 수 있는 알루미나 튜브(alumina tube)를 직접 시료 내로 삽입하여 산소(O_2)가스 또는 질소(N_2)가스를 주입할 수 있게 설치하였다.



1. Electric furnace
2. Gas(O_2, N_2)inlet
3. Gas outlet
4. Thermocouple
5. Electric heating elements
6. Temperature controller

Fig. 3.1 Schematic diagram of high combined melting experimental apparatus.

(2) 용류도 측정방법

고온 용융고형화법으로 폐기물을 처리하는 경우에는 용융대상물의 용융온도 및 용류온도가 가장 중요한 조업변수로 작용하며, 용융온도는 회재조성을 적절하게 조절함으로써 일정수준까지 저감시킬 수 있다. 본 연구에서는 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합용융소각에 필요한 조업온도와 용융물의 유동성을 파악하기 위해 용류도를 측정하였다. 용류도 결과로부터 용류도 지수(pouring index)를 계산하여 대상시료의 용융온도(melting point, T_m)와 용류온도(pouring temperature, T_p)를 계산하였다.

용융물의 용류도 측정방법은 유효길이 140㎜, 5°의 경사를 가진 알루미나 보트(15w × 10h × 150l)를 제작하였으며 다음과 같은 방법으로 용류도를 측정하였다. 우선 최대 1600℃까지 노 내 온도를 승온속도 및 냉각속도를 자동으로 조절할 수 있게 제작한 고온 전기로를 이용하여 일정온도까지 승온시킨다. 그런 다음 Fig. 3.2에 나타낸 바와 같이 알루미나 보트에 시료를 길이 방향으로 70㎜(L_0) 채워서 고온 전기로 내부에 설치하고, 일정 온도(T℃)에서 15분간 유지한 후 냉각한 시료의 전체 길이(L)를 측정한다. 용류도 지수(pouring index)는 실험전·후의 시료길이 변화를 이용하여 다음과 같은 식으로 계산한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

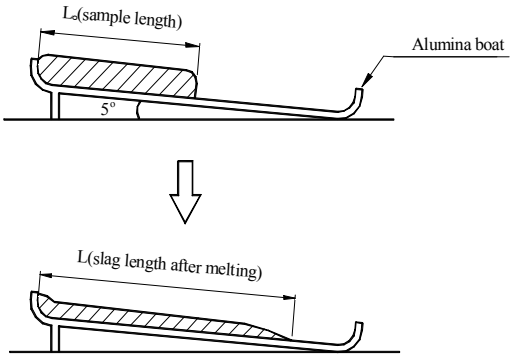


Fig. 3.2 Measurement view of pouring index.

Pouring index(%) = $(L-L_0) / L_0 \times 100$

L : T℃에서 용융 실험한 시료의 길이(㎜)

L_0 : 초기설치상태의 시료길이(㎜)

일반적으로 용류도 지수가 30%일 때 용융물은 일정수준 이상의 유동성이 있는 것으로 판단하며, 이때의 온도를 용융조업이 가능한 용융온도(melting temperature, T_m)라 한다. 그리고 용류도 지수가 60%일 경우는 용융물의 유동성이 좋아서 실제 고온 용융로 조업 시 연속적으로 슬래그를 포집할 수 있어 높은 처리효율을 기대할 수 있는 용류온도(pouring temperature, T_p)라 한다.

나. 중금속 용출 특성

(1) 폐기물 중금속 함유량 분석

폐기물의 중금속 함유량은 ASTM E 886-82 규정(중금속 추출 전처리조작법)에 따라 실시하였다(Fig. 3.3). 실험 방법은 먼저 채취한 시료를 건조시킨 후 200mesh sieve(75㎛)이하로 분쇄시킨다. 분쇄한 시료 0.2g을 100㎖ 폴리에틸렌 병에 넣어 왕수 3㎖와 불화수소 5㎖를 넣고 2시간동안 Water Bath에서 가열한다. 냉각 후 붕산 50㎖를 주입하여 시료를 완전 분해시키는데 이 때 분해되지 않은 잔류물이 남아있으면 1시간 더 가열하고 그래도 잔류물이 남아 있으면 왕수 3㎖와 불화수소 5㎖를 넣는 단계부터 다시 반복한다. 그러나 잔류물이 없으면 여과지로 여과하여 여액을 100㎖ 메스플라스크에 담아 순수로 표선을 맞춘 용액을 원자흡수분광법(Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS)에 의해 중금속 함유량을 분석하였다[12].

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

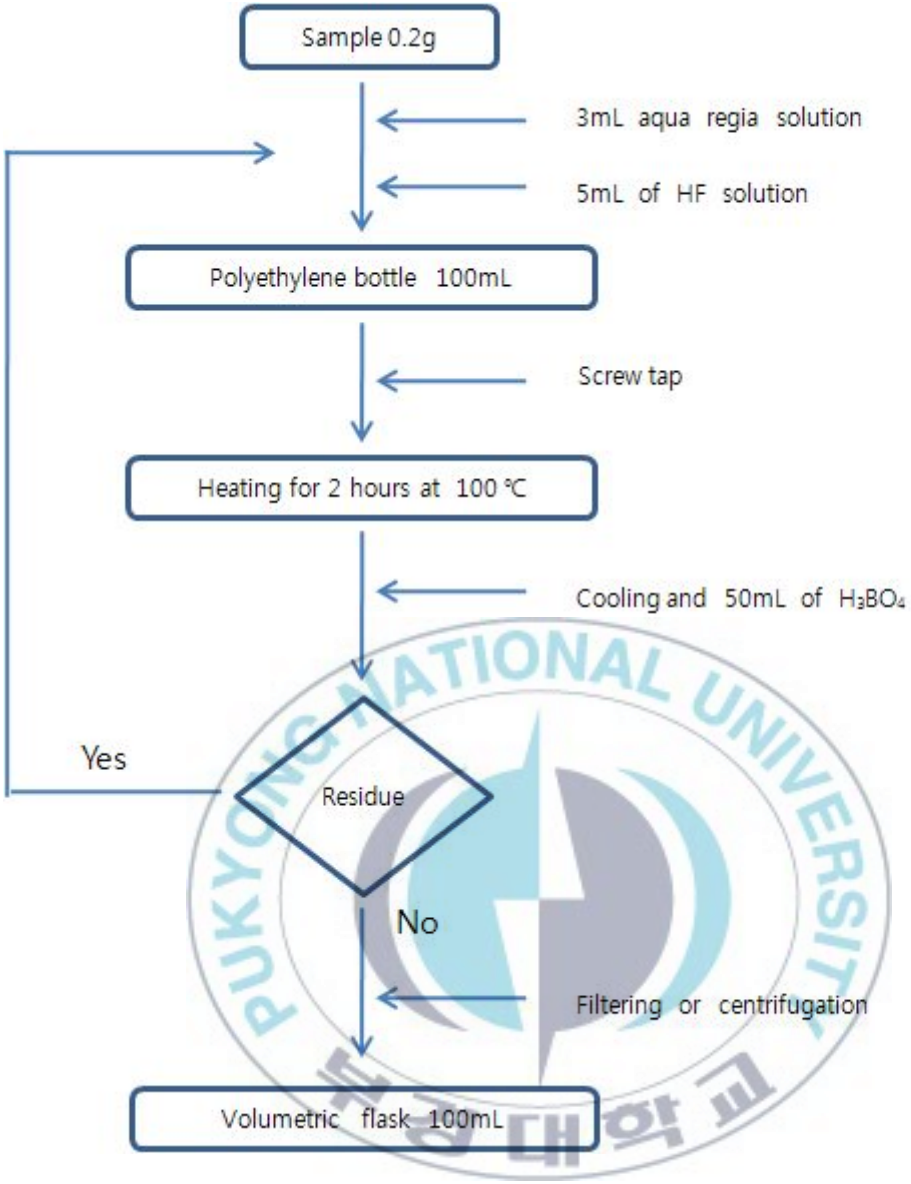


Fig. 3.3 Procedure for heavy metal analysis (ASTM-82 method).

(2) 폐기물 중금속 용출시험

폐기물 중금속 용출량을 파악하여 안정성을 평가하기 위해 우리나라 폐기물공정시험방법상의 용출시험법(Batch Leaching Test, Fig. 3.4))에 따라 용출시험 대상 시료 100g 이상을 정확히 달아 정제수에 염산을 넣어 pH를 5.8~6.3으로 한 용매(㎖)를 시료:용매=1:10(W:V)의 비로 2,000㎖ 삼각플라스크에 넣어 혼합한다. 조제가 끝난 혼합액을 상온, 상압에서 진탕수가 매분당 약 200회 진폭이 4~5㎝의 진탕기를 사용하여 6시간 연속 진탕한 다음 1.0㎛의 유리섬유 여지로 여과하고 여과액을 적당량 취하여 용출시험용 검액으로 한다. 분석은 유도결합 플라즈마 방출분광법(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)에 의해 수행하였다[12].

Fig. 3.4 Procedure for korean leaching test.

(3) 용매의 종류와 pH에 따른 중금속 용출특성 분석

폐기물에 함유된 중금속 용출과정에서 용매의 종류가 중금속 용출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 HCl, HNO_3, CH_3COOH, H_2SO_4를 사용하여 용매의 초기 pH를 6으로 조절한 후 폐기물공정시험방법상의 용출시험법(Batch leaching test)에 따라 수행하였다. 또한 각각 다른 pH를 가진 용매를 사용하여 용출특성을 조사하였다. 실험은 HCl과 NaOH를 사용하여 용매의 pH를 1, 3, 5, 7, 9, 12로 각각 조절한 후 폐기물공정시험방법상의 용출시험법(Batch leaching test)에 따라 조작한 후 용출하여 중금속의 용출특성을 분석하였다.

(4) 용출시간과 고액비에 따른 중금속 용출특성 분석

폐기물에 함유된 중금속 물질이 용출과정에서 용출시간이 중금속 용출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용출시간을 각각 1hr, 6hr, 12hr, 24hr, 48hr으로 하여 각각의 용출시간동안 용출되는 중금속의 용출특성을 비교하였다. 그리고 중금속 용출에 고액비의 영향을 파악하기 위하여 시료와 용매의 비를 각각 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100으로 조절 한 후 실험하였다. 실험 방법은 폐기물공정시험방법상의 용출시험법으로 수행하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합 용융소각

일반적으로 하수슬러지의 주성분인 SiO_2와 Al_2O_3가 단독으로 존재할 경우에는 용융온도가 1700℃ 이상으로 용융에는 적합하지 않지만 이들이 적당한 비율로 혼합되면 회분의 구성성분에 따라서 순수 물질의 용융점보다 낮은 조건에서 용융이 가능하게 된다. 용융로 운전에 있어 용융대상물의 용융온도 및 용류온도는 가장 중요한 조업변수로 작용하기 때문에 회재조성을 조절함으로써 일정수준까지 저감시킬 수 있다. 회재 중의 SiO_2 함유량에 따라 용융온도와 점성이 변화하기도 하고 염기성 산화물과 산성산화물의 비인 염기도의 값과 알칼리금속 또는 알칼리토류 금속산화물의 함량에 따라 용융온도가 감소되기도 한다[21-26]. 이와 같이 회재의 조성과 용융온도는 매우 밀접한 관계가 있다. 따라서 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 용융처리를 위해서는 처리대상폐기물의 물리화학적인 특성을 파악하는 것이 아주 중요하다.

가. 하수슬러지의 물리화학적 특성

하수처리량이 100,000㎥/day 이상인 5개 사업소(S1, S2, S3, S4, S5)에서 발생한 하수슬러지에 대해서 물리 화학적인 특성을 파악하기 위해 공업 분석, 원소분석, 회재분석, 발열량, 중금속 농도 및 용출량 분석, 용융온도 분석 등을 실시하였다. 또한 하수슬러지는 지역별, 계절별로 성상이 변화되므로 분기별로 분석하였다(Fig. 4.1, 4.2). 5개 하수처리장의 분기별 공업분석 및 발열량 분석결과를 살펴보면 하수슬러지의 물리적 성상 및 발열량 분석결과에서도 큰 차이를 나타내었다(Table 4.1). 특히 S1과 S3 사업소의 평균 발열량이 4,262㎉/㎏과 3,200㎉/㎏으로 약 1,000㎉/㎏ 이상의 발열량 차이를 보였다. 이러한 차이는 실제로 용융 소각처리할 때 운전조건 설정에 중대한 영향을 미치게 되므로 하수슬러지의 물리적 특성 분석을 위해 필수적인 요소이다.

Table 4.1 Proximate analysis data of various sewage sludge according to quarter

Sample		Proximate [wt%]				발열량 [HHV, ㎉/㎏]
		수분	휘발분	고정탄소	회분	
2008. 3/4분기 (7월)	S1	78.29	15.35	0.65	5.71	3,405
	S2	61.45	26.81	1.18	10.56	3,102
	S3	72.41	20.91	1.06	5.62	4,985
	S4	79.88	12.86	0.73	6.53	3,127
	S5	71.63	19.73	0.78	7.85	2,991
2008. 4/4분기 (11월)	S1	82.68	10.34	0.55	6.42	3,510
	S2	76.81	14.17	1.10	7.92	3,275
	S3	83.90	11.85	0.61	3.64	4,309
	S4	83.72	9.45	0.93	5.90	3,357
	S5	79.61	10.95	0.65	8.79	2,499
2009. 1/4분기 (1월)	S1	84.68	10.04	0.65	4.63	3,377
	S2	73.80	17.29	0.94	7.96	3,746
	S3	77.87	16.81	1.41	3.92	3,931
	S4	85.03	10.79	0.53	3.65	3,971
	S5	81.10	10.57	1.11	7.22	3,831
2009. 2/4분기 (4월)	S1	84.52	9.04	0.50	5.94	3,215
	S2	72.48	16.92	0.95	7.58	3,764
	S3	75.25	16.57	1.32	4.29	3,825
	S4	83.02	10.12	0.68	5.62	3,986
	S5	81.65	13.24	8.47	5.76	3,478
평 균		78.49	14.19	1.24	6.28	3,584.20

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

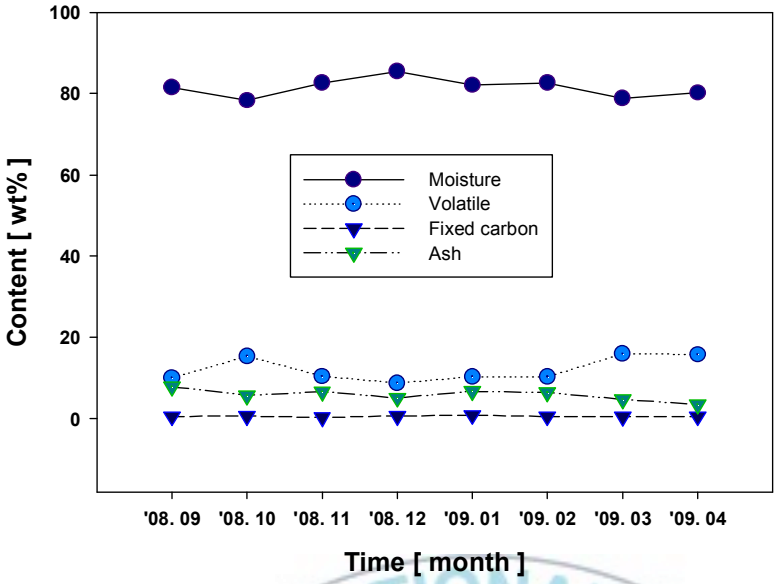


Fig. 4.1 Proximate analysis of sewage sludge at S1.

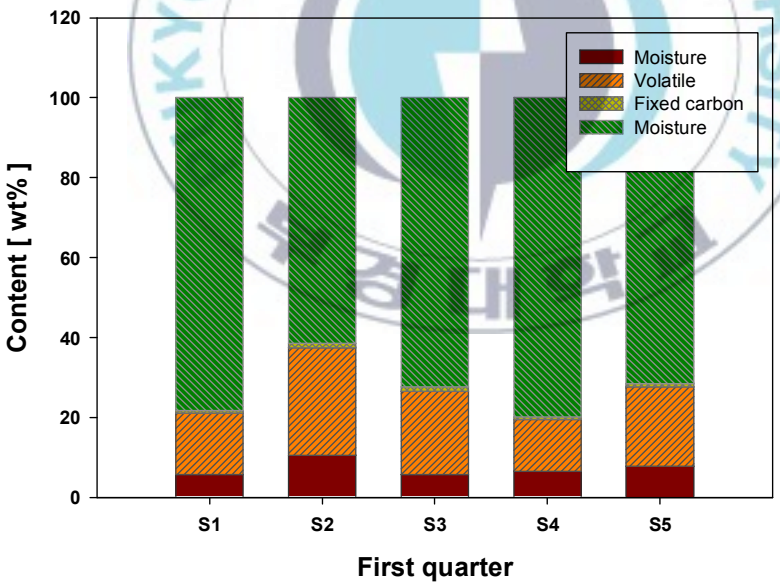


Fig. 4.2 Proximate analysis of various sewage sludge.

하수슬러지의 분기별 원소분석자료를 Table 4.2에 나타내었다. 분기별 5개 사업소의 하수슬러지 원소분석결과에서도 공업분석결과와 마찬가지로 사업소별로 다양하게 나타났다(Fig.4.3, 4.4). 특히 S 성분은 1.19%에서 2.96%로 큰 차이를 보였는데, 이는 용융처리 시 배출 가스 중의 황산화물의 농도 변화를 크게 할 것으로 예상되며, 조업 조건설정 및 후처리설비에 주의를 기울여야 할 것으로 판단된다.

Table 4.2 Ultimate analysis data of various sewage sludge according to quarter

Sample		Ultamate analysis [dry basis, wt %]				
		C	H	N	S	Cl
2008. 3/4분기 (7월)	S1	31.85	4.72	5.43	2.96	0.19
	S2	29.81	4.41	5.11	1.44	0.32
	S3	39.66	5.13	5.13	2.28	0.61
	S4	30.37	3.98	5.20	1.37	0.27
	S5	27.23	3.78	4.18	2.17	0.46
2008. 4/4분기 (11월)	S1	30.52	4.88	6.84	1.73	0.43
	S2	33.21	5.60	7.43	1.41	0.46
	S3	39.04	6.05	7.69	2.53	0.59
	S4	31.59	4.87	7.20	1.41	0.18
	S5	26.68	4.43	7.03	1.92	0.16
2009. 1/4분기 (1월)	S1	33.43	5.30	5.86	1.70	0.44
	S2	30.88	4.36	5.03	2.28	0.21
	S3	36.08	5.79	4.50	1.24	0.36
	S4	38.78	6.24	6.08	1.19	0.13
	S5	41.20	6.13	6.63	2.35	0.49
2009. 2/4분기 (4월)	S1	29.58	4.27	5.64	2.68	0.39
	S2	30.18	4.69	6.37	1.43	0.23
	S3	38.64	5.02	4.89	2.39	0.47
	S4	30.75	4.13	5.87	1.72	0.25
	S5	27.43	3.93	5.68	2.09	0.28
평 균		32.85	4.89	5.89	1.91	0.35

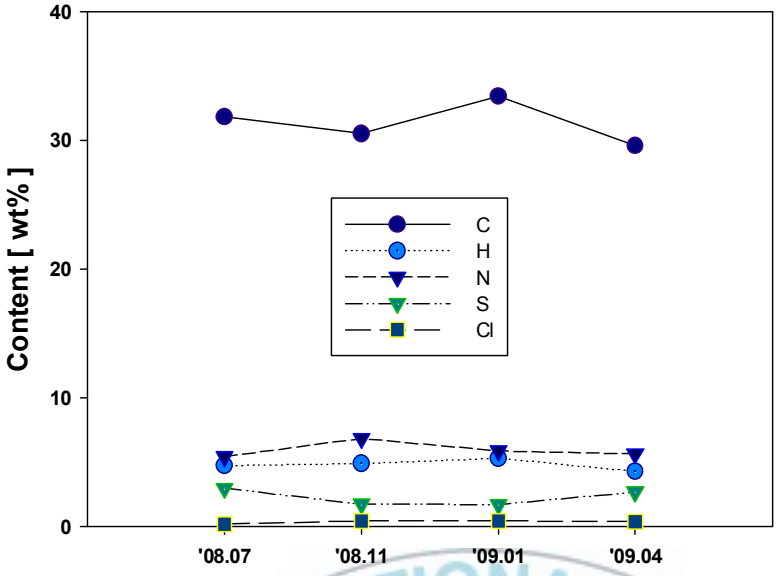


Fig. 4.3 Ultimate analysis of sewage sludge at S1.

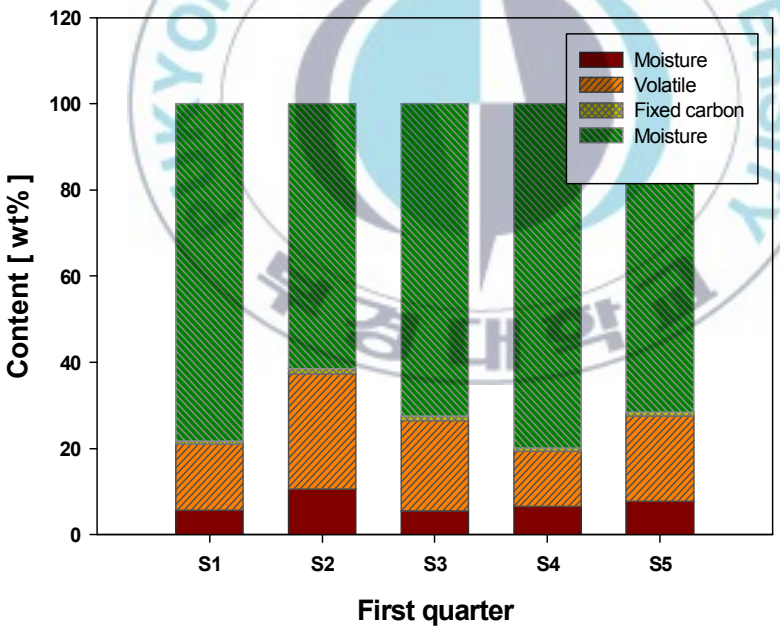


Fig. 4.4 Ultimate analysis of various sewage sludge.

하수슬러지의 회재조성 분석결과를 Table 4.3에 나타내었다. 각각의 사업소에서 발생한 하수슬러지의 회재조성을 살펴보면, 하수슬러지의 회재조성의 대부분은 앞에서 설명하였듯이 SiO_2, Al_2O_3, P_2O_5로 구성되어있는 것을 확인할 수 있었다. 회재 중의 산성 산화물(SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3)은 일반적으로 20~90%를 차지하며, 산성 산화물의 함량이 높은 회재일수록 용융온도와 점성이 높다. 산성 산화물 중 Al_2O_3/SiO_2 비는 회재의 용융거동 예측에 이용되는데 silica는 alumina보다 염기성 성분들과 반응하여 저용융물질(silicate)을 생성할 가능성이 더 높다. 또한 같은 base/acid 비를 갖는 회재의 경우, Al_2O_3/SiO_2 비가 작을수록 회재의 용융온도는 낮다고 보고하고 있다[42, 43].

분기별 회재조성을 비교하면, 공업분석 및 원소분석 결과와는 달리 발생장소에 따라 회재조성의 차이는 약간 있었으나 분기별 회재조성의 차이는 S2와 S3 사업소를 제외하고는 거의 유사하게 나타났다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Table 4.3 Ash analysis data of various sewage sludge according to quarter

(unit: wt%)

구 분	2009. 1/4분기 (1월)					2009. 2/4분기 (4월)					평 균
	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5	
SO_3	12.18	20.07	12.67	11.77	13.76	14.06	14.21	21.24	N.D	10.74	13.07
Al_2O_3	11.69	12.66	22.58	12.50	7.91	13.59	23.92	12.91	15.18	7.36	14.03
SiO_2	29.73	10.90	29.13	31.85	17.65	32.68	21.09	6.28	36.22	16.15	23.17
Fe_2O_3	8.19	8.30	6.87	8.97	23.65	9.24	6.69	7.37	10.56	24.49	11.43
P_2O_5	17.60	15.32	14.72	14.53	17.24	12.44	19.26	18.69	17.35	16.59	16.37
CaO	8.59	15.13	5.68	10.88	7.25	7.50	6.38	11.64	10.36	9.48	9.29
NiO	N.D	3.06	N.D	N.D	0.18	N.D	N.D	4.04	N.D	0.12	0.74
MnO	0.13	2.65	0.10	0.37	0.16	0.14	0.07	4.04	0.98	0.21	0.89
Na_2O	1.42	1.91	1.17	1.13	N.D	1.52	1.27	2.04	1.36	N.D	1.18
Cl	1.54	1.81	1.12	0.92	0.52	1.40	1.565	2.41	0.69	0.32	1.23
MgO	5.06	1.59	2.73	2.79	1.80	3.19	2.39	1.17	2.83	1.84	2.54
CuO	0.25	1.46	0.13	0.23	0.55	0.34	0.19	2.20	0.34	0.71	0.64
ZnO	0.56	1.42	0.41	0.42	5.45	0.57	0.54	1.62	0.58	5.71	1.73
BaO	N.D	1.09	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.02	N.D	N.D	0.21
TiO_2	1.14	0.81	1.04	1.23	0.97	1.16	0.81	0.42	1.14	1.18	0.99
K_2O	1.8675	0.76	1.58	2.34	0.85	1.98	1.40	0.72	2.20	0.78	1.45
Cr_2O_3	N.D	0.60	N.D	N.D	1.99	N.D	N.D	1.20	N.D	3.67	0.75
SrO	N.D	0.37	N.D	N.D	N.D	0.12	0.12	0.81	0.09	0.17	0.17
Br	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.03	N.D	0.046	N.D	0.01
ZrO_2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.01	N.D	0.00
Co_2O_3	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.09	N.D	0.07	0.02
PbO	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.33	0.03

나. 도시쓰레기 소각재의 물리화학적 특성

도시쓰레기 소각시설에서는 소각을 완료한 후에도 10~20%의 소각재가 발생하고 있다. 발생하는 소각재에는 연소 후 소각로 하부에서 발생하는 바닥재와 보일러 비산재, 배출가스 집진설비 하부에서 발생하는 비산재 등이 있다. 도시쓰레기 소각재는 전국의 자원회수시설에서 2008년 기준 1일 평균 543,082톤이 발생되고 있다. 지금까지는 각종 폐기물 처리를 해양투기, 매립, 소각, 재활용에 의존했다. 그 중에서 해양투기와 매립이 가장 큰 비중을 차지했었다. 하지만 매립의 경우 폐기물에 함유되어 있는 유기성 오염물질 또는 중금속 물질로 인한 2차 오염이 발생될 가능성이 있고, 해양투기의 경우에도 2012년 정부의 해양배출 금지정책에 따라 근본적인 대책이 될 수 없다. 이에 따라 고온 용융처리기술이 부각되고 있다. 소각재는 연소를 완료한 배출물로써 유기물은 대부분 연소되어 소각재가 가지고 있는 발열량이 없으므로 용융을 하기 위해서는 전력, 화석연료 등 외부의 열원이 필요하게 된다. 그러나 배출된 소각재를 용융슬래그화 하여 재활용할 경우 시설의 설치 및 운영에 필요한 비용이 증가하므로 그 실효성이 가장 중요한 문제이다.

본 연구에서는 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합 용융소각처리를 목적으로 하고 있다. 소각재는 폐기물의 종류에 따라 다양한 물리화학적 특성을 가지고 있으며, 소각재의 특성에 따라 용융온도가 크게 달라진다. 그러므로 하수슬러지와의 혼합용융을 위해서는 적절한 혼합비를 선정한 후 용융로의 조업온도를 설정하여야 하며, 이를 위해서는 우선 소각재의 물리화학적 특성이 파악되어야 할 것이다.

Table 4.4에 부산지역 3곳의 도시쓰레기 소각장을 선정하여 소각재(바닥재, 비산재)의 회재조성 분석결과를 나타내었다. Table 4.4에서 보는 바와 같이 바닥재에는 전체 회재조성에서 산성 산화물(Al_2O_3, SiO_2)이 많이 함유되어 있었고, 비산재의 경우는 염기성 산화물(CaO, Na_2O)과 Cl 성분이 높게 나타났다. 따라서 산성 산화물의 함유량이 높은 하수슬러지와 염기성 산화물의 함유량이 높은 도시쓰레기 비산재의 비율을 적절하게 조절하면 혼합 용융소각처리에 필요한 조업조건을 파악할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 4.4 Ash analysis data of municipal solid waste

(unit : wt%)

Item	F Incinerator		G Incinerator		H Incinerator	
	B1	F1	B2	F2	B3	F3
Al_2O_3	17.71	1.73	11.50	0.79	12.67	1.52
SiO_2	5.68	5.29	5.73	4.17	5.95	3.86
CaO	57.01	16.61	61.96	8.30	53.44	13.82
Na_2O	3.05	20.08	1.01	21.08	3.05	21.51
P_2O_5	2.73	1.04	4.32	0.99	3.65	1.63
Fe_2O_3	2.17	1.00	3.43	0.48	2.30	0.82
MgO	1.49	0.96	1.82	0.56	2.98	1.29
TiO_2	1.12	1.27	1.40	0.56	2.04	1.11
ZnO	0.79	2.93	0.93	3.73	0.91	1.77
K_2O	0.73	11.19	0.33	15.40	0.98	12.06
SO_3	2.29	7.55	4.21	7.24	5.59	9.77
Cl	4.04	29.09	1.40	35.61	5.52	29.34
CuO	0.48	0.20	0.49	0.26	0.16	0.18
MnO	0.26	0.18	0.34	0.10	0.38	0.15
Cr_2O_3	0.17	0.10	0.12	-	0.15	0.08
PbO	0.16	0.45	0.14	0.52	0.10	0.31
SrO	0.13	0.05	0.13	-	0.11	0.04
Br	-	0.25	-	0.20	-	0.20
NiO	-	0.03	-	-	-	0.04
BaO	-	-	0.73	-	-	0.31
V_2O_5	-	-	-	-	-	0.20

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

다. 하수슬러지 및 도시쓰레기 소각재의 혼합용융

본 연구에서는 하수슬러지 및 혼합폐기물(하수슬러지와 도시쓰레기 소각재)의 혼합 용융처리를 위한 기초자료를 도출하는데 목적이 있다. 용융소각처리의 운전조건 중 가장 중요한 요소가 용융온도이다. 용류도 지수(pouring index)를 이용하여 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합 용융 특성을 파악하기 위해서 부산 지역의 하수슬러지(S1)와 소각장의 비산재(F1, F2, F3)를 채취하여 각 시료의 용융온도(melting temperature, T_m), 용류온도(pouring temperature, T_p)를 결정하였다.

화학조성이 다른 하수슬러지와 도시쓰레기 소각비산재의 유동성을 파악하기 위해서 일정 온도에서 대상시료의 용류도를 측정하였으며, 그 결과를 Table 4.5에 나타내었다. 측정 결과를 살펴보면 하수슬러지의 T_m과 T_p가 도시쓰레기 소각비산재보다 낮은 것으로 나타났다(Fig. 4.5). 이는 도시쓰레기 소각비산재가 하수슬러지에 비해서 염기성 산화물인 CaO, Na_2O의 함량이 너무 높아 용융물의 용융온도 및 유동성이 떨어진 것으로 판단된다[45].

Table 4.5 Pouring index analysis of sewage sludge and incinerator fly ash

(unit : %)

Sample / Tem.[℃]	S1	F1	F2	F3
1200	0	0	0	0
1300	72.86	0	0	0
1350	100	28.57	45.29	10.00
1370	-	30.00	48.71	12.86
1400	-	100	100	42.43
1430	-	-	-	100

하수슬러지와 도시쓰레기 소각비산재를 혼합하여 용류도 측정 결과를 Table 4.6에 나타내었다. 결과를 살펴보면 하수슬러지는 도시쓰레기 소각비산재를 혼합하여도 용융온도에 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 반면에 도시쓰레기 소각비산재를 하수슬러지와 혼합 용융할 경우 용융온도와 용류온도가 혼합비에 따라서 그 정도가 다르긴 하지만 소각 비산재의 혼합비가 30%이하에서 용류온도가 100℃정도 낮아지는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4.6). 이는 용융고형처리 기술의 단점인 경제성 측면을 고려할 때 도시쓰레기 소각비산재의 용융온도를 저감시킬 수 있는 대안으로 가능성이 충분할 것으로 판단된다.

Table 4.6 Pouring index analysis of combined melting for sewage sludge and fly ash

Sample / Tem.[℃]	A	B	C	D	D
1200	18.57 %	30.00 %	12.86 %	14.29 %	12.86 %
1250	36.67 %	14.29 %	14.29 %	27.14 %	35.71 %
1300	78.57 %	77.14 %	60.00 %	60.00 %	68.57 %
1350	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

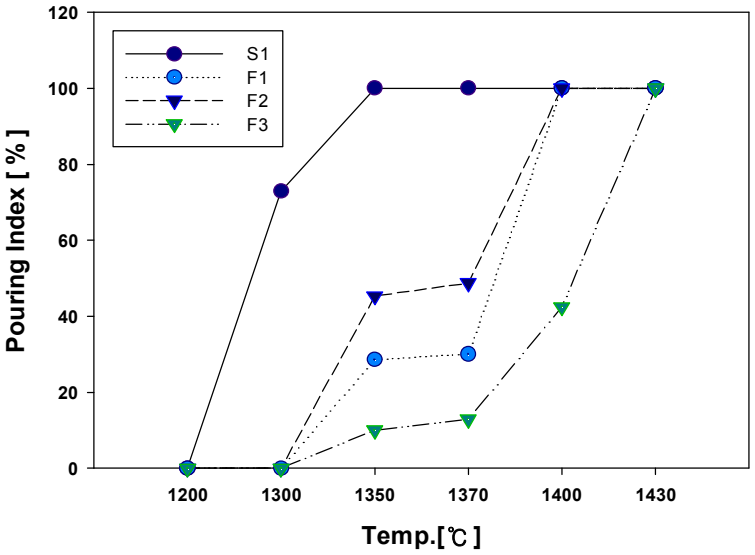


Fig. 4.5 Pouring index for sewage sludge and incinerator fly ash

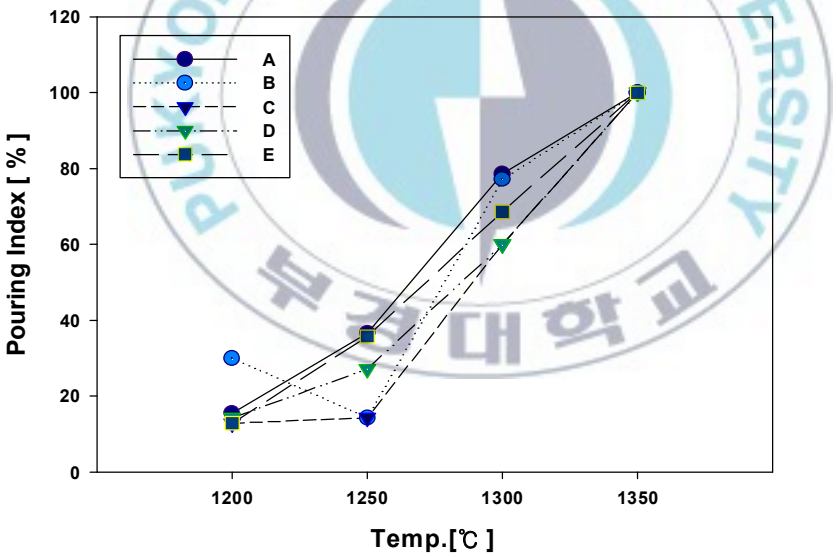


Fig. 4.6 Pouring index of combined melting for sewage sludge and fly ash.

2. 폐기물의 중금속 용출특성

폐기물을 용융 소각처리할 경우 폐기물 내에 함유된 구성성분에 따라 서로 다른 용융 특성을 나타나며, 폐기물 내에 함유된 중금속 성분들의 거동특성도 다양하게 나타난다. 산화 또는 환원 분위기에서 용융고형화시 중금속 용출특성을 파악하기 위해서 폐기물에 함유된 중금속 농도 및 용출농도를 분석하였다.

하수슬러지의 중금속 농도분석은 ASTM E 886-82 규정에 따라 실시하였으며, 원자흡수분광법(Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS)에 의해 중금속 함유량을 분석하였다. 또한 소각재의 매립 처분에 따른 중금속의 용출 가능성을 평가하고 이를 제어하기 위한 자료를 제공하기 위하여 하수슬러지 및 도시쓰레기 소각장에서 발생하는 바닥재와 비산재를 대상으로 용출특성에 중요한 영향을 미치는 용매 pH와 용매 종류, 고액비와 용출시간 및 적체시간 등 용출 조건변화에 따른 중금속의 용출특성을 분석하였다.

부산시 하수처리장 중 선정된 5개 사업소 하수슬러지의 중금속 함량은 Table 4.7에서 보는 바와 같이 발생사업소별로 다양하게 나타났다. 또한 같은 장소에서 발생한 하수슬러지라도 계절별로 차이를 보였다. 이러한 차이는 용융 소각처리 시 조업조건 설정에 영향을 미치게 되므로 하수슬러지의 중금속 특성을 계속 확보해야 할 것으로 판단된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 4.7 Concentration of heavy metals in the sewage sludge (2009. ppm)

항 목	S1		S2		S3		S4		S5		평 균
	1월	3월	1월	3월	1월	3월	1월	3월	1월	3월	
Cu	552.35	604.43	334.89	2700	2170.91	335.94	435.34	555.82	1510.16	1700	1,089.98
Cd	1.52	2.61	1.60	4.11	5.76	1.95	1.99	2.50	11.01	7.83	4.09
Pb	76.43	81.21	88.57	60.83	74.46	56.92	114.62	96.68	562.56	820.04	203.23
Cr	60.01	69.15	2142.76	1400	653.75	39.24	65.21	51.29	4430.38	8100	1,701.18
Zn	1140.02	1000.0	1159.49	1600	2154.67	804.16	882.03	822.36	17400	13800	4,076.27
As	1.05	0.28	1.27	0.56	0.51	0.60	1.64	0.51	2.15	2.22	1.08
Hg	1.50	1.90	1.03	0.22	0.59	0.85	0.09.	1.27	2.63	1.09	1.12

S1 : sewage sludge at A sewage treatment plant
S2 : sewage sludge at B sewage treatment plant
S3 : sewage sludge at C sewage treatment plant
S4 : sewage sludge at D sewage treatment plant
S5 : sewage sludge at E sewage treatment plant

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

가. 용매의 pH에 대한 중금속 용출특성

폐기물에 포함된 중금속의 용출량에 용매의 pH가 미치는 영향을 파악하기 위해 우리나라 폐기물공정시험방법상의 용출시험법(Batch leaching test)에 따라 용매 HCl과 NaOH를 사용하여 pH 1, pH 3, pH 5, pH 7, pH 9, pH 12로 조절하여 용출실험을 실시하였다. 중금속 항목은 지정폐기물에 관한 판정기준(폐기물 관리법)에 포함된 항목 중에서 Hg, Cr, Pb, As, Zn, Cu, Cd 등 총 7가지 중금속 성분의 농도를 분석하였다. 중금속 용출실험 결과를 Table 4.8에 정리하여 나타내었다. 용매의 pH를 조절하여 대상 폐기물을 혼합하면 짧은 시간 내에 용액의 pH가 증가하는 것을 실험으로 관찰할 수 있었다. 폐기물에서 용매의 pH 변화에 따른 중금속 용출량을 살펴보면 전체적으로 Cr, Pb, As의 경우 용매의 초기 pH가 강산성과 강염기성에서 높은 중금속 용출농도를 나타내었다. 이는 산성과 강알칼리에서 용해도가 증가하는 양쪽성 특성을 나타내기 때문인 것으로 판단된다[35]. Zn, Cu, Cd는 용매의 초기 pH가 강산성일 때 가장 높은 용출농도를 나타내었고, 그 이후로는 pH가 증가하여도 뚜렷한 경향성을 나타내지 않았다. 이런 결과는 폐기물의 중금속 용출에 용매의 초기 pH에 의한 영향보다는 소각재중의 중금속의 함유량 및 소각재 자체의 pH가 중금속의 용출특성에 더 큰 영향을 미치기 때문이라 생각된다[19]. Hg의 경우 하수슬러지, 도시쓰레기 비산재와 바닥재 모두에서 규정치 이상으로 매우 높은 농도의 용출 결과를 나타내었다(Fig. 4.7, 4.8, 4.9). 따라서 매립 시 Hg의 침출을 막을 수 있는 추가적인 처리를 고려해야할 것이다.

Table 4.8 Variations of pH and leaching concentrations on solvent pH

Sample	Solvent pH	Leaching Concentrations (ppm)						
		Hg	Cr	Pb	As	Zn	Cu	Cd
Sewage Sludge	1	0.67	0.132	0.057	0.239	23.22	0.443	0.042
	3	6.14	0.059	0.027	0.265	3.725	0.203	0.007
	5	3.46	0.059	0.036	0.165	2.179	0.818	0.004
	7	2.73	0.064	0.046	0.146	2.330	1.046	0.005
	9	2.77	0.067	0.044	0.135	2.682	1.341	0.003
	12	1.17	0.112	0.071	0.208	9.815	4.567	0.003
Fly Ash	1	319.36	5.461	4.313	0.769	94.92	0.293	13.98
	3	573.50	0.069	0.091	0.020	54.18	0.134	15.60
	5	202.64	1.067	0.006	0.018	0.492	0.021	0.162
	7	146.15	1.002	0.001	0.018	0.151	0.031	0.040
	9	167.19	1.364	0.002	0.010	0.189	0.015	0.102
	12	108.68	0.633	5.315	0.009	0.021	0.051	0.005
Bottom Ash	1	47.533	0.226	1.652	0.156	33.29	2.452	4.502
	3	33.233	0.096	0.457	0.063	17.53	1.281	0.768
	5	29.195	0.076	0.615	0.025	1.573	0.210	0.158
	7	12.143	0.065	0.469	0.030	0.098	0.317	0.117
	9	20.087	0.046	0.583	0.021	0.072	1.534	0.024
	12	53.233	0.081	1.952	0.011	0.050	2.196	0.006

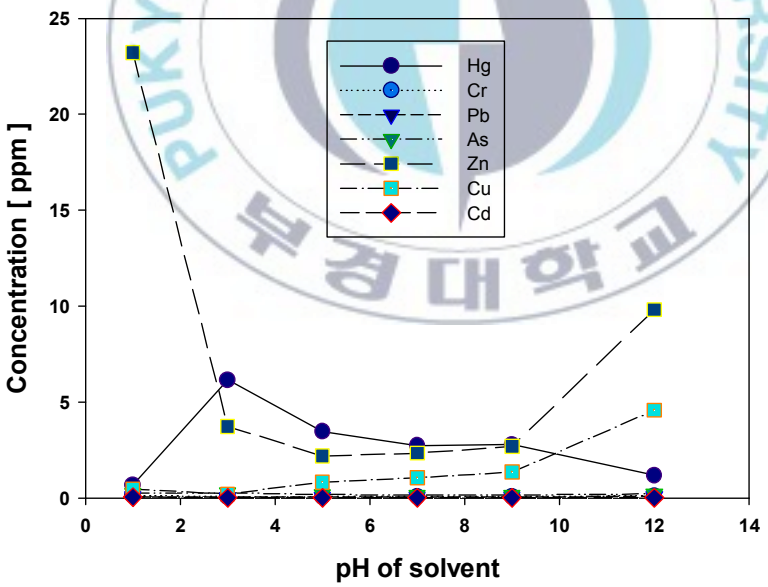


Fig. 4.7 Sewage sludge leaching concentrations on solvent pH.

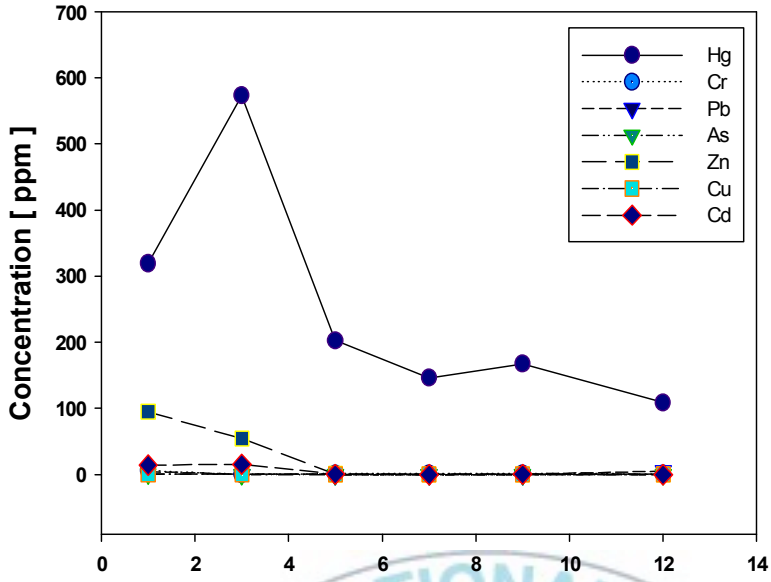


Fig. 4.8 Fly ash leaching concentrations on solvent pH.

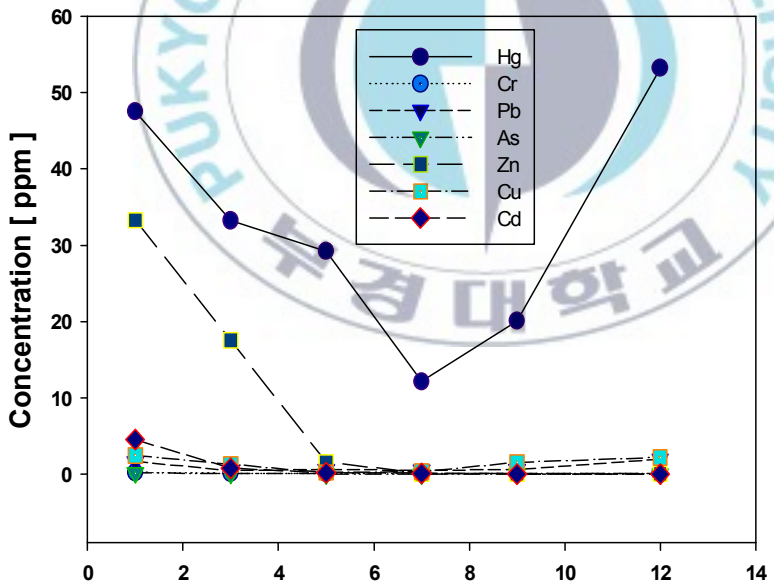


Fig. 4.9 Bottom ash leaching concentrations on solvent pH.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

나. 용매의 종류에 대한 중금속 용출특성

폐기물 내에 함유된 유해한 중금속의 용출량에 용매의 종류가 미치는 영향을 파악하기 위해서 용매로 HCl, HNO_3, CH_3COOH, H_2SO_4를 사용하여 폐기물공정시험방법상의 용출시험법(Batch leaching test)에 명시된 과정으로 중금속 용출실험을 실시하였다. 우리나라 폐기물공정시험법에서는 용출용매로 염산을 사용하는 반면 미국의 TCLP법에서는 초산을 용매로 사용하고 있는데[11,12,27] 실험 결과를 Table 4.9에서 살펴보면 하수슬러지, 비산재, 바닥재의 대부분의 중금속 항목에서 중금속 용출실험을 하였을 때 용매로 초산을 사용했을 경우 가장 높은 용출농도를 나타내었다. 이는 폐기물 내의 중금속 용출농도는 용매의 pH뿐만 아니라 용매의 조성에 따라 영향을 받는 것으로 판단되어진다[36]. 따라서 실재 매립지내에서 폐기물의 안정화 과정에서 발생하는 유기산에 의한 pH변화[27]를 고려해야 할 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Table 4.9 Variations of leaching concentrations on solvent type

Sample	Solvent pH	Solvent Type	Leaching Concentrations (ppm)						
			Hg	Cr	Pb	As	Zn	Cu	Cd
Sewage Sludge	6	HCl	0.26	0.056	0.008	0.008	0.226	0.010	0.012
	6	HNO_3	6.66	0.045	0.120	0.210	3.147	0.402	0.005
	6	CH_3COOH	8.78	0.127	0.812	0.211	17.55	0.701	0.015
	6	H_2SO_4	14.06	0.051	0.081	0.238	3.528	0.592	0.004
Fly Ash	6	HCl	391.64	0.073	0.007	0.012	42.04	0.012	19.18
	6	HNO_3	189.38	0.231	0.001	0.013	34.55	0.002	16.40
	6	CH_3COOH	113.65	4.448	16.36	0.361	103.0	3.091	19.99
	6	H_2SO_4	117.38	4.111	6.810	0.093	123.4	1.998	20.34
Bottom Ash	6	HCl	47.533	0.050	0.012	0.007	0.384	0.001	0.019
	6	HNO_3	53.233	0.133	0.011	0.010	0.150	0.009	0.007
	6	CH_3COOH	29.195	2.803	23.97	0.989	5.191	0.012	0.729
	6	H_2SO_4	12.14	3.014	0.359	0.351	6.380	0.007	0.580

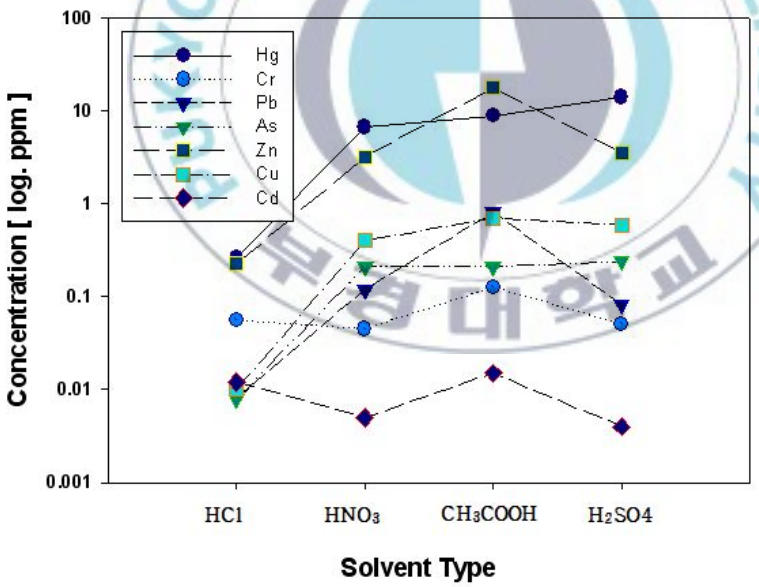


Fig. 4.10 Sewage sludge leaching concentrations on solvent type.

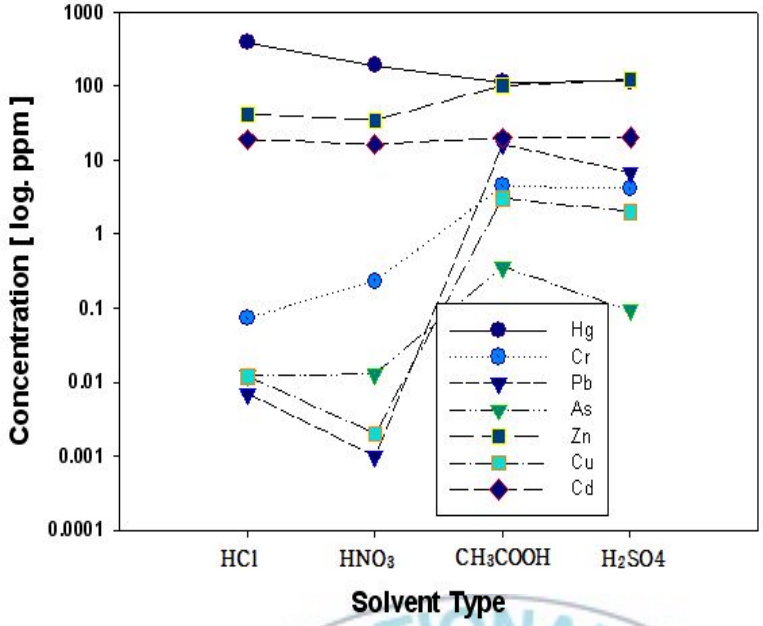


Fig. 4.11 Fly ash leaching concentrations on solvent type.

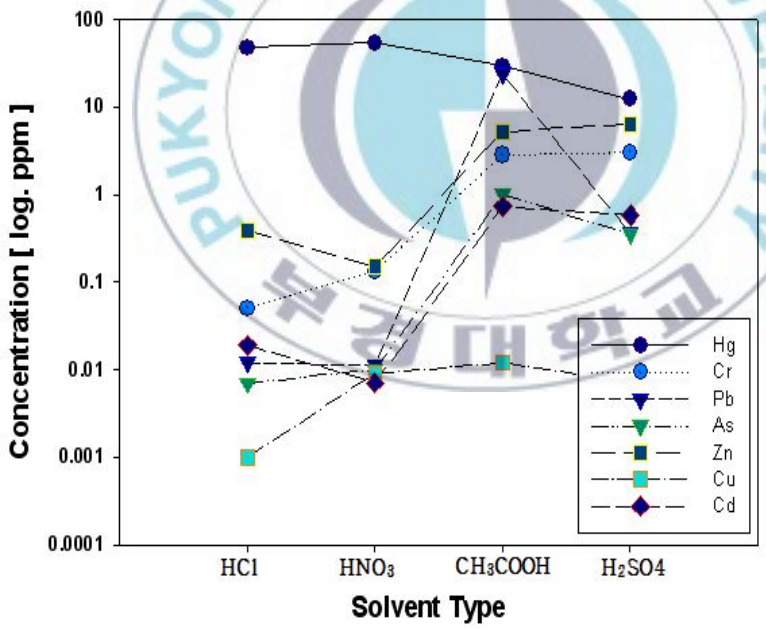


Fig. 4.12 Bottom ash leaching concentrations on solvent type.

다. 용출 시간에 대한 중금속 용출특성

폐기물에 대한 중금속 용출시험에서 용출시간(Agitation Time)이 중금속 용출량에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해서 용출시간을 1hr, 6hr, 12hr, 24hr, 48hr으로 조절하여 중금속 용출시험을 실시하였다. Table 4.10에 용출시험 결과를 보면 대부분의 중금속 성분들의 용출농도가 용출시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 용출시간이 경과함에 따라 용출액의 pH가 시료자체의 알칼리성에 의해 침전반응을 일으켜 나타나는 현상으로, 이런 사실은 선행 연구자들에 의해서 용출시간이 길어질수록 중금속의 용출농도가 감소한다는 사실과 유사한 결과를 나타내었다[11, 37]. 하지만 비산재의 Hg, Pb, Zn 성분은 6시간 이후에 가장 높은 농도를 나타냈었다가 24이후 다시 감소하는 경향을 보였다(Fig. 4.14). 바닥재의 경우에서도 Hg, Cr, Pb 성분은 비슷한 경향을 보였다(Fig. 4.15).

Table 4.10 Variations of leaching concentrations on leaching time

Sample	Solvent pH	Leaching time(hr)	Leaching Concentrations (ppm)						
			Hg	Cr	Pb	As	Zn	Cu	Cd
Sewage Sludge	6	1	5.41	0.041	2.928	0.127	3.711	1.085	0.015
	6	6	5.06	0.048	0.913	0.141	3.915	1.485	0.007
	6	12	3.99	0.050	0.806	0.142	3.770	1.682	0.005
	6	24	4.48	0.055	0.705	0.188	4.739	1.601	0.006
	6	48	3.08	0.058	0.406	0.218	5.430	0.987	0.003
Fly Ash	6	1	175.21	0.907	5.491	0.009	0.026	0.090	0.009
	6	6	253.55	1.128	0.927	0.008	0.055	0.033	0.004
	6	12	407.36	1.400	0.610	0.011	0.069	0.018	0.004
	6	24	392.90	1.644	0.282	0.007	0.183	0.002	0.004
	6	48	289.73	1.804	0.119	0.009	0.255	0.003	0.004
Bottom Ash	6	1	31.30	0.151	0.032	0.022	0.076	0.028	0.004
	6	6	23.72	0.176	0.030	0.023	0.042	0.031	0.004
	6	12	20.08	0.132	0.022	0.022	0.068	0.032	0.003
	6	24	46.82	0.157	0.040	0.025	0.060	0.035	0.003
	6	48	31.32	0.146	0.014	0.021	0.061	0.028	0.003

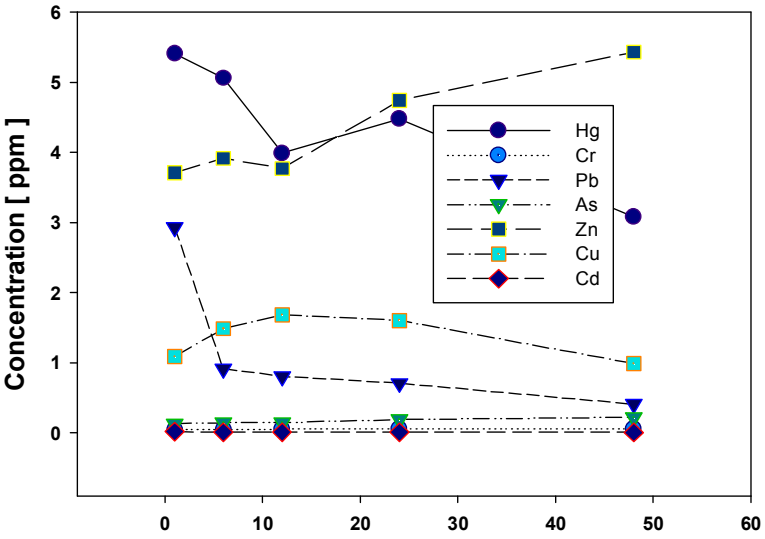


Fig. 4.13 Sewage sludge leaching concentrations on leaching time.

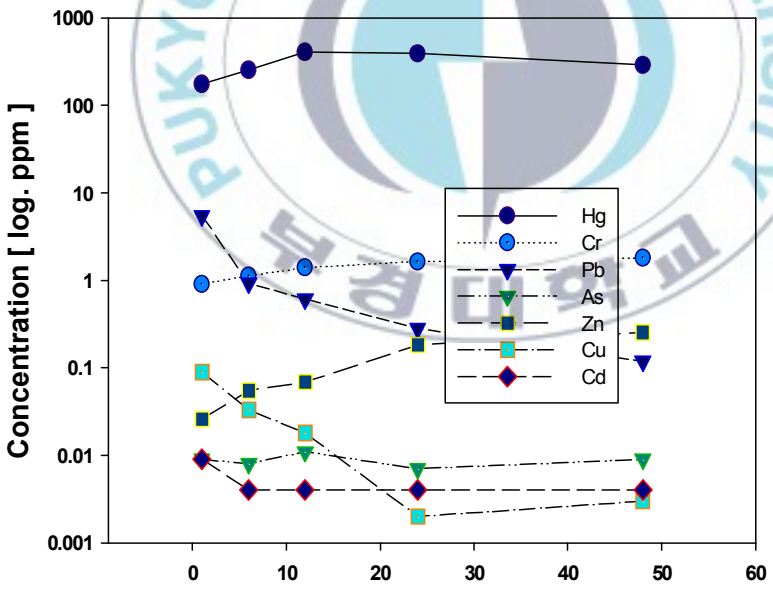


Fig. 4.14 Fly ash leaching concentrations on leaching time.

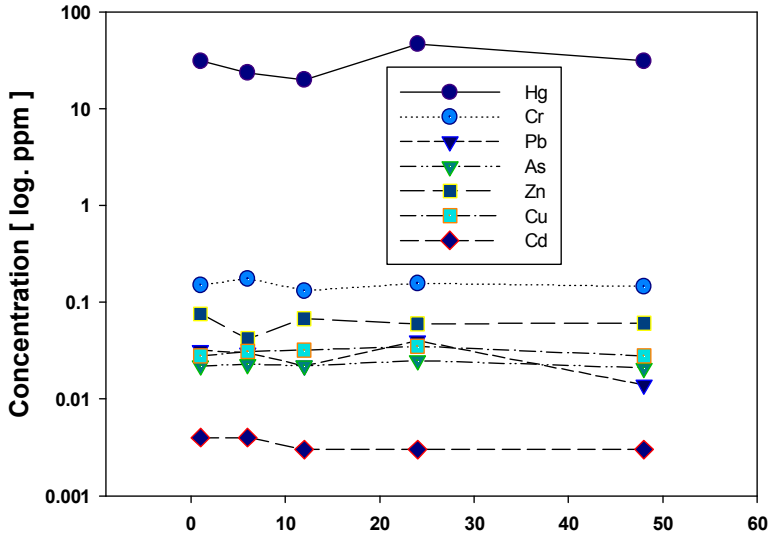


Fig. 4.15 Bottom ash leaching concentrations on leaching time.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

라. 고액비(고체/액체)에 중금속 용출특성

폐기물에 대한 중금속 용출시험에서 고액비(Solid/Liquid)가 중금속 용출농도에 미치는 영향을 조사하기 위해서 시료와 용매의 혼합비를 각각 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100으로 조절하여 중금속 용출량을 살펴보았다. 실험 결과는 Table 4.11과 같이 나타내었는데 하수슬러지, 비산재, 바닥재 모두 고액비에 비례하여 중금속 용출농도가 증가하는 경향을 보였다. 고액비가 증가할수록 중금속의 용출량이 증가하는 것은 용매의 pH가 일정할 때 용매의 양이 늘어날수록 수소이온의 절대량이 증가하고 용매의 pH가 염기성화 하여 중금속의 용출에 상반되는 작용을 하기 때문인 것으로 알려져 있다[11]. 비산재에서는 As, Zn, Cu, Cd 성분이 뚜렷한 경향을 보이지 않았는데 이는 비산재의 채취 지점에 따라 중금속의 함유량에 차이가 있었던 것으로 판단된다(Fig. 4.17).

Table 4.11 Variations of leaching concentrations on solid/liquid ratio

Sample	Solvent pH	S/L Ratio	Leaching Concentrations (ppm)						
			Hg	Cr	Pb	As	Zn	Cu	Cd
Sewage Sludge	6	1/5	6.50	0.101	1.100	0.269	6.098	0.953	0.006
	6	1/10	6.06	0.048	0.913	0.141	3.915	0.885	0.007
	6	1/20	1.57	0.026	0.215	0.102	3.250	0.793	0.004
	6	1/50	1.25	0.008	0.105	0.049	1.594	0.320	0.004
	6	1/100	0.52	0.002	0.049	0.034	1.382	0.144	0.004
Fly Ash	6	1/5	298.70	1.336	0.066	0.006	0.001	0.019	0.003
	6	1/10	262.48	1.128	0.927	0.008	0.055	0.033	0.004
	6	1/20	146.15	0.775	0.061	0.013	0.141	0.035	0.005
	6	1/50	28.487	0.398	0.018	0.009	0.080	0.005	0.004
	6	1/100	26.300	0.177	0.016	0.010	0.014	0.004	0.003
Bottom Ash	6	1/5	22.75	0.302	0.038	0.028	0.065	0.071	0.003
	6	1/10	23.72	0.161	0.030	0.023	0.042	0.031	0.004
	6	1/20	12.07	0.081	0.013	0.018	0.035	0.012	0.003
	6	1/50	2.613	0.034	0.003	0.011	0.010	0.004	0.003
	6	1/100	3.822	0.019	0.005	0.009	0.011	0.003	0.003

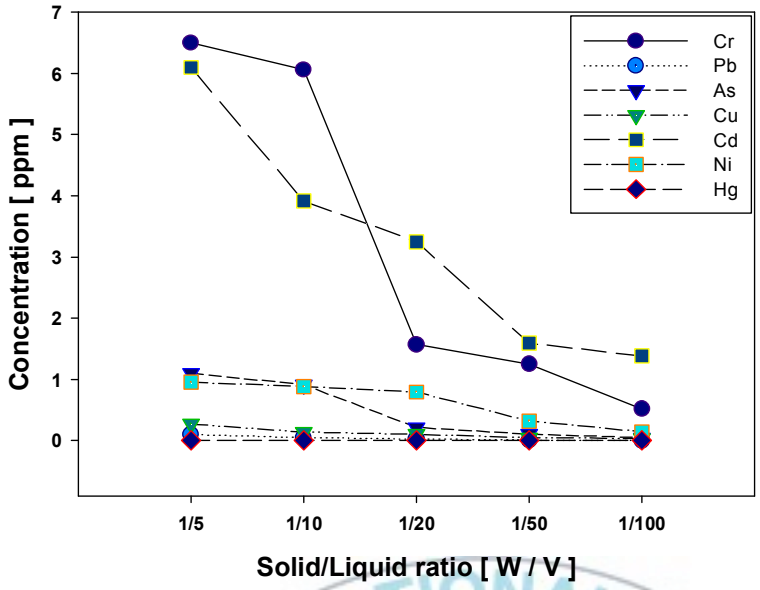


Fig. 4.16 Sewage sludge leaching concentrations on solid/liquid ratio.

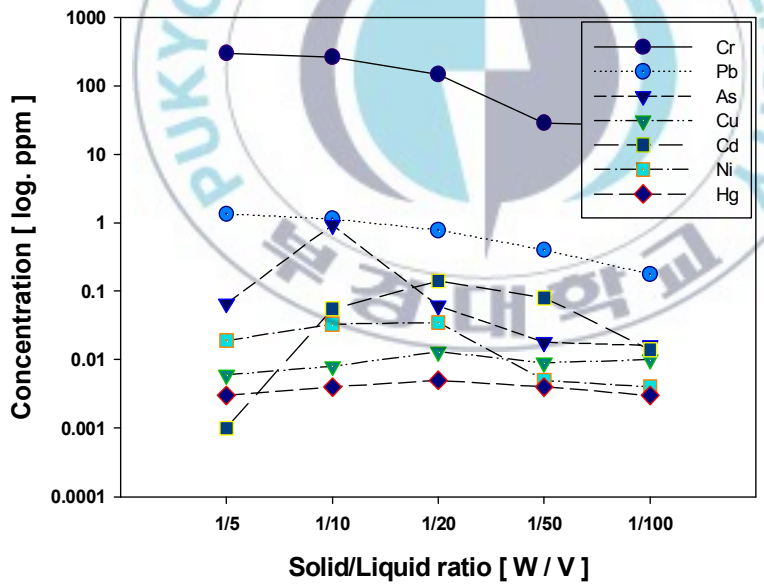


Fig. 4.17 Fly ash leaching concentrations on solid/liquid ratio

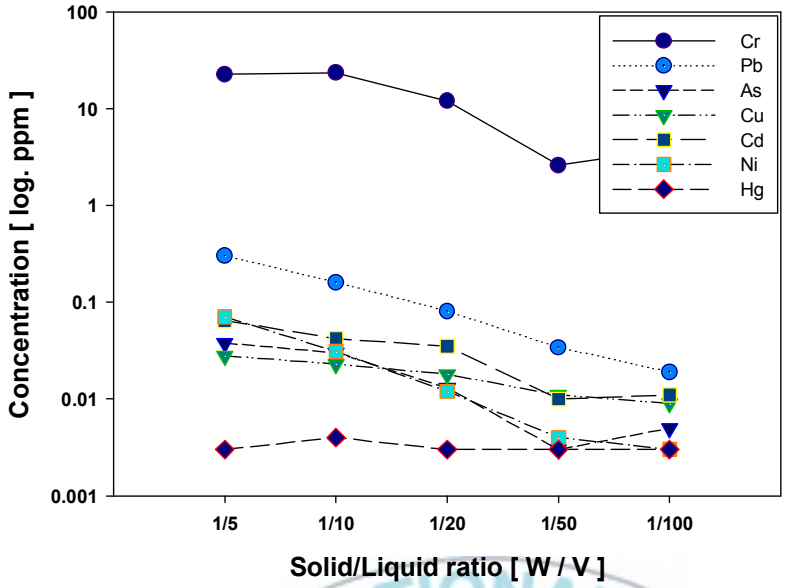


Fig. 4.18 Bottom ash leaching concentrations on solid/liquid ratio.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

3. 동축형 2단 Cyclone 용융소각로에서 하수슬러지 용융소각

가. 동축형 2단 Cyclone 용융소각로

폐기물 용융 소각처리 기술에 관한 국내의 연구 개발 역사는 매우 짧으며, 1990년 중후반에 들어와서야 본격적인 연구가 진행되기 시작하였다. 본 연구에서 사용한 용융소각 기술은 국내 자체적으로 개발된 것으로 상용화를 목표로 연구가 진행되고 있는 단계이다. 동축형 2단 용융기술은 Fig. 4.19와 같이 가연성 가스 또는 전기에너지를 사용하는 기존 용융기술과 달리 1차 연소실에서 1,000℃ 전후의 연소가스와 공기를 2차 연소실에 공급함으로써 별도의 에너지를 열원으로 사용하지 않고 건조된 하수슬러지를 용융소각할 수 있다는 장점이 있다.

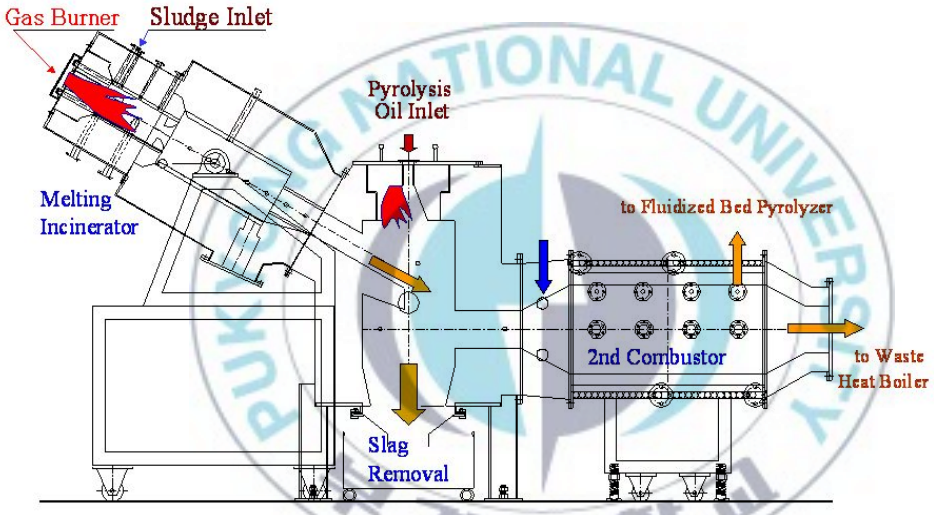


Fig. 4.19 Cyclone melting incinerator system for sewage sludge.

용융소각로의 1차 연소실은 Thermal NO_x의 발생 억제를 위해 공기비 0.7로 운전되고 고온의 연소용 공기를 2차 연소실에 투입하여 2차 연소실의 냉각 방지효과를 한다. 2차 연소실은 고가의 순 산소 또는 전기에너지를 사용하지 않고 1차 연소실에서 생성된 고온의 공기와 보조 연료인 메탄가스를 이용하여 1,500℃를 유지한다. 원료인 하수슬러지는 공기와 혼합되어 3중 선회 흐름으로 투입되고, 기체화된 용융물이 벽면을 타고

유동되어 분진 발생을 억제시킨다.

본 연구에서 사용된 용융소각로는 슬러지 소각과 동시에 소각재를 용융시킴으로써 시스템을 간소화 했으며, 소각재의 중금속 침출에 의한 수질과 토양오염을 방지할 수 있는 특징을 가지고 있다. 그리고 동축형 2단 용융소각로는 보조연료의 사용을 최대한 감소시키고 고온의 용융공정에 필요한 에너지 비용을 절감시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 순산소와 고전류를 사용하지 않으므로 용융소각로의 제작과 간단하고 설치 후 취급과 운전이 안전하다.

동축형 2단 용융소각 기술은 함수율 80% 이상의 하수슬러지를 건조기로 10%미만의 함수율을 가진 건조슬러지로 만들어서 고온의 용융로에서 연소시켜 환경적으로 안정한 용융슬래그를 부산물로 만든다.

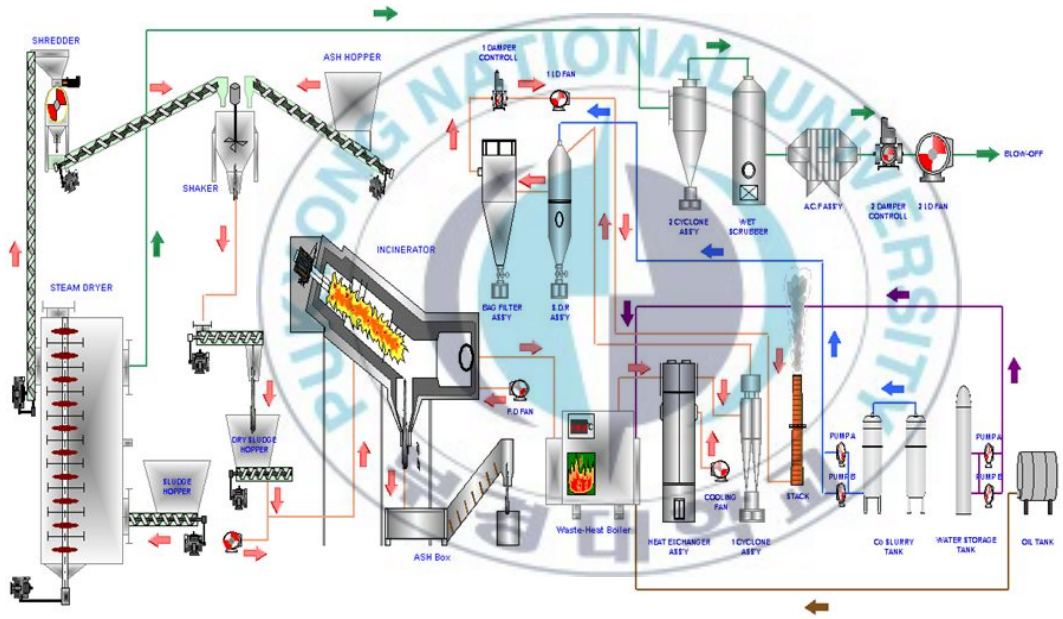


Fig. 4.20 Schematic diagram of melting incineration system for sewage sludge.

3중 선회 유동의 효과에 의해 유동의 경계층에서 발생되는 연소용 공기와 소각 대상 물질의 급속한 혼합에 따라 고밀도 연소효과를 얻을 수 있으며, 결과적으로 고온의 연소 분위기를 형성함으로써 원활한 소각과 함께 슬러지에 포함된 회분을 높은 온도에서 용융

시킬 수 있다.

소각로에서 용융된 회분은 slag 형태로 연소가스와 함께 소각로에서 배출되어 slag 제거를 위해 마련된 slag pot에서 수냉식 방식으로 처리된다. 회분은 용융처리에 의해 안정화되므로 이후 중금속 성분의 용출을 방지할 수 있게 된다. NOx 저감을 위하여 고온의 용융소각로의 공기비는 0.75 전후로 낮게 유지함으로써 환원성 분위기를 유지하며 이때 발생되는 일산화탄소 등 미연소 성분의 완전 연소를 위하여 2차 연소로를 설치하여 이용한다. 2차 연소로에서 배출되는 배기가스의 열은 폐열보일러에서 회수되며 이때 생성되는 증기의 열을 이용하여 하수슬러지를 건조할 수 있다.

전체 용융소각 처리 공정은 Fig. 4.20과 같이 진행되었다. 최종 부산물인 용융슬래그의 중금속 용출 특성을 알아보기 위해서 우리나라 폐기물공정시험방법상의 용출시험법(Batch Leaching Test)에 따라 용출시험을 진행하였다. 중금속 성분은 유도결합 플라즈마 방출분광법(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)으로 분석하였다. 그리고 용융슬래그의 환경 친화적인 부산물 활용 기술로 개발하기 위해서 여러 가지 물성 분석을 수행하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

나. 실험 결과 및 고찰

동축형 2단 Cyclone 용융소각로에서 하수슬러지를 용융소각하여 연속 배출되는 용융슬래그를 확인 할 수 있었다. 용융온도에 따라 배출되는 용융슬래그의 중금속 용출실험 결과를 Table 4.12에 나타내었다. Cr, Pb, As 등 전 항목에서 환경 기준치 이하의 중금속 용출 결과를 보였다. 이는 선행 연구에서도 확인된 것으로 하수슬러지를 용융시켜 만들어진 부산물이 환경적으로 매우 안정하다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 용융온도가 높을수록 외부로 용출되는 중금속의 농도가 낮아지는 것으로 나타났다(Fig. 4.21). 하지만 용출되는 농도가 모두 기준 값을 충분히 만족하며, 온도에 따라 용출되는 농도의 차이가 아주 작기 때문에 용융 온도를 필요이상으로 높여야 할 이유는 없을 것으로 판단된다.

하수슬러지 용융소각 처리량에 따라서 배출되는 용융슬래그의 중금속 용출시험을 실시하였다[Table 4.13]. 처리량에 따른 중금속 용출결과에서는 특별한 경향이 나타나지 않았다. 하지만 용융소각의 상용화를 위해서는 보다 큰 규모의 처리량에 대해서도 중금속의 용출특성을 연구해야 할 필요성이 있다고 판단된다.

Table 4.12 Result of heavy metal leaching test on Temperature (unit : ppm)

Item / Tem.[℃]	Cr	Pb	As	Cu	Cd	Ni	Hg
1300	0.022	0.006	0.007	0.090	N.D	0.013	N.D
1350	0.009	0.005	0.003	0.063	N.D	0.009	N.D
1400	0.003	0.005	0.003	0.014	N.D	N.D	N.D

Table 4.13 Result of heavy metal leaching test on throughput (unit : ppm)

Item / Throughput	Cr	Pb	As	Cu	Cd	Ni	Hg
5 ton/day	0.014	0.004	0.003	0.018	N.D	0.002	N.D
10 ton/day	0.192	0.002	0.007	0.027	N.D	0.005	N.D
15 ton/day	0.007	0.006	0.006	0.085	N.D	0.010	N.D
20 ton day	0.003	0.005	0.008	0.014	N.D	0.001	N.D

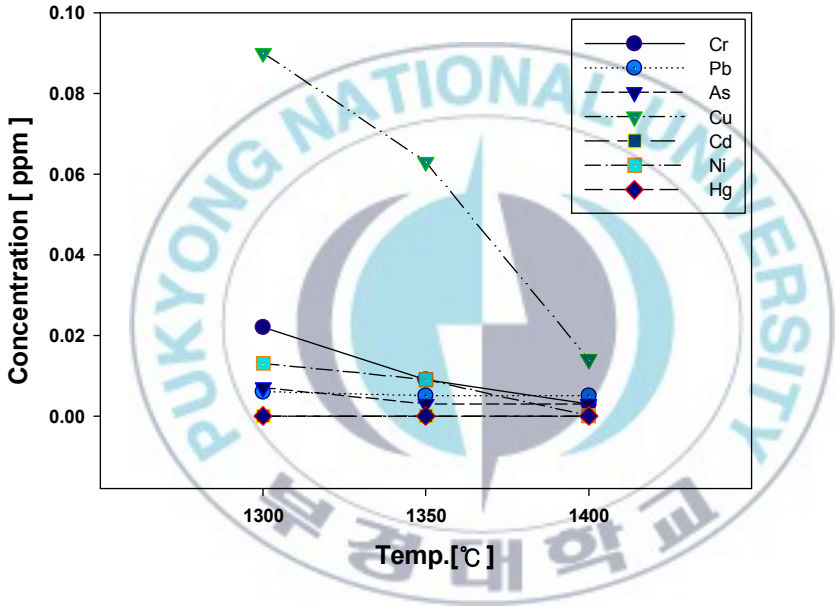


Fig. 4.21 Heavy metal concentration on temperature.

물성 분석 결과(Table 4.14)는 비교적 규정에 잘 적합하지만, 콘크리트용 잔골재 규정보다는 다소 입도가 큰 것으로 나타났다. 이는 실험 변수의 조정을 통해서 충분히 조절 가능할 것으로 여겨지며 충분히 만족스러운 결과로 판단된다. 조립률은 3.56으로 규정 2.3~3.1에 비해서 약간 벗어났으나, 비중은 규정 2.5이상을 잘 만족하였다.

단위용적중량은 1.68 kg/L로 KSF 2534 “구조용 경량 골재”의 규정 1.12 kg/L에 비해 다소 높은 것으로 나타났다. 이는 수냉식 냉각방식으로 생산된 용융슬래그의 물리적 특성이 다른 냉각방식에 비해서 낮기 때문인 것으로 판단된다.

Table 4.14 Property of sewage sludge melting slag

시 험 항 목		결 과	시 험 방 법
입도 분포(%)	- 10 mm	100	KSF 2502
	- 5 mm	98	
	- 2.5 mm	81	
	- 1.2 mm	48	
	- 0.6 mm	13	
	- 0.3 mm	4	
	- 0.15 mm	1	
조 립 율		3.56	KSF 2526
단위용적질량(kg/L)	다짐봉법	1.68	KSF 2505
비중(23/4℃)	비중병법	2.60	KSM 0602

Ⅴ. 결 론

폐기물의 매립에 따른 중금속의 용출을 제어하기 위하여 하수슬러지 및 도시쓰레기 소각장에서 발생하는 바닥재와 비산재를 대상으로 용매 pH와 용매의 종류, 고액비와 용출시간 및 적체시간 등 용출 조건변화에 따른 중금속의 용출특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 계절별, 지역별로 다양한 물리적 성상을 가진 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 구성성분은 주로 SiO_2, Al_2O_3, P_2O_5로 확인되었다. 또한 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 혼합용융을 시험한 결과 하수슬러지의 경우 용융온도에 영향을 받지 않았지만, 도시쓰레기 소각비산재는 혼합 비율이 10% 이상 30%이하에서 단독으로 용융하였을 때보다 용융온도가 100℃ 정도 낮아졌다.

2. 하수슬러지와 도시쓰레기 소각재의 중금속 용출 결과 용매의 초기 pH가 강산성과 강염기성에서 가장 높은 용출농도를 보였으며, 용매의 종류에 따라 중금속 용출농도가 다양하게 나타났다. 또한 고액비에 따른 중금속의 용출 특성은 고액비가 클수록 용출농도가 높게 나타나는 경향을 보였으며 용출시간에 대한 용출농도는 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

3. 용융슬래그의 중금속 용출 실험 결과 7개 중금속 성분의 용출농도가 환경 기준 이하로 낮게 검출되어 용융소각처리에 의해 중금속 용출이 방지됨을 확인 할 수 있었다.

참고 문헌

1. Sakai, S. and Masakatsu, H. : "Municipal Solid Waste Incinerator Residue Recycling by Thermal Processes", Waste Management, 20(2-3), pp.249-258(2000).
2. Suzuki, T., Yosigae, T., Palter, D. C., Kasai, T. and Itoh, S. : "Development of a Low-NOx Enission Slagging Combustor", Combust. Sci. Tech., 93, pp.111-128(1993).
3. Jakob, A., Stucki, S. and Kuhn, P. : "Evaporation of Heavy Metals during the Heat Treatment of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash", Environ. Sci. Technol., 29(9), pp.2429-2436(1995).
4. Jakob, A., Stucki, S. and Struis, R. P. W. J. : "Compute Heavy Metal Removal from Fly Ash by Heat Treatment : Influence of Chlorides on Evaporation Rates", Environ. Sci. Technol., 30(11), pp.3275-3283(1996).
5. Takaoka, M., Takeda, N. and Miura, S. : "The Behavior of Heavy Metals and Phosphorus in an Ash Melting Process", Wat. Sci. Technol., 36(11), pp. 275-282(1997).
6. Verhulst, D., Buekens, A., Spencer, P. J., Eriksson, G. : "Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furances", Environ. Sci. Technol., 30(1), pp.50-56(1996).
7. Yoshiie, R., Kawaguchi, M., Nishimura, M. and Moritomi, H. : "Experimental Analysis of Heavy Metal Emission in Melting Treatment of Incineration Ash", J. of Chem. of .Japan, 33(3), pp.551-554(2000).
8. Abe, A., Kambayashi, F. and Okada, M. : "Ash Melting Treatment by Rotating Type Surface Melting Furnace, Waste Management", 16(5-6), pp.431-443(1996).

9. 김진범, 이우근 : “도시폐기물 소각잔사 중에 함유된 중금속의 용출특성에 관한 연구”, 대한환경공학회지, 19(4), pp.481-490(1997).
10. 생활폐기물 소각시설·운영지침 해설, 환경부-환경관리공단(2008).
11. 정준오, 이장훈 : “TCLP와의 비교를 통한 폐기물 용출 시험법에 관한 연구”, 한국폐기물학회지, 15(7), pp.721-728(1998).
12. 폐기물공정시험방법, 환경부(2007)..
13. 허해준, 서정인, 김영재, 박노삼 : “매립처분장에서 소각잔사로부터 유래된 납의 용출특성과 납의 흡착제로서의 복토층의 역할”, 대한환경공학회지, 21(2), pp.225-233(1999).
15. Lee W. K., Cheon J. R., Kim J. B. : “The Behavior of Heavy Metals by Thermal Treatment of MSWI Fly Ash under the Reduction Condition (Ⅰ)", Journal of Korean Society of Environment Engineers, 21(4), pp.699-709(1999).
16. Kang H. Y. and Lee Y. D. : "Heavy Metals Behavior during the Thermal Destruction of Wasted Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant", Journal of Korean Society of Environment Engineers, 18(1), pp.83-91(2001).
17. Wunsch, P., Greilinger, C., Bieni다, D., and Ketrup, A. : "Investigation of the Binding of the Heavy Metals in Thermally Treated Residues from Waste Incineration", Chemosphere, 32(11), pp.2211-2218(19996).
18. Okumura, K., Ban, M., Hirasawa, M., Sano, M., and Mori, K. : “Rate of SiO2 Inclusion Removal from Molten Cu to Slag under Gas Injection Stirring Condition", ISIJ Intenational, 35(7), pp.832-837(1995).
19. 서용칠, 유종익, 서용찬 :“다종 유해 산업폐기물 소각재의 용출 특성”, 한국폐기물학회지, 14(1), pp.66-75(1997).
20. M. Farrell, D. L. Jones : " Heavy Metal Contamination of a Mixed Waste Compost - Metal Speciation and Fate", Bioresource Technology, 100(19), pp.4423-4432(2009).

21. Singer, J. G. : "Combustion Fossil Power System", Combustion Engineering Inc(1981).
22. Vorres, K. S. : "Prediction of Ash Melting Behavior from Coal Ash Composition. In C. Karr(ed.), Analytical Methods for Coal and Coal Products" Academic Press, New York, pp.481-487(1978).
23. Bottinga, Y. and D. F. Weil : " The Viscosity of Magmatic Silicate Liquids", A Model for Calculation, Am. J. Sci., 272, 438(1972).
24. Bockris, J. O., J. D. Mackenzie and J. A. Kitchener : "Viscous Flow in Silica and Banary Liquid Silicates", Trans Faraday Soc., 51, pp.1734(1955).
25. Mackenzie, J. D. : "The Discrete Ion Theory and Viscous Flow in Liquid Silicates", Trans Faraday Soc., 53, pp.1488(1957).
26. Goblisch, G. M., S. A. Benson, D. R. Hajicek and J. L. Cooper : "Sulfur Control and Bed Material Agglomeration Low-Rank Coal AFBC Testing", Proc. of the 7th Int. Conf. on FBC, 2, pp.1107(1982).
27. 조순행, 유희찬, 최영수 :"폐기물 용출 시험 방법의 비교", 대한환경공학회지, 17(10), pp.983-992(1995).
28. 하수슬러지 관리 종합대책, 환경부(2008).
29. Watanaba, H., T. Shiraishi : "Improvement of Melting Temperature and Viscosi쇼 in Sewage Sludge Melting Process", The 8th Int. Sym. on Environ. Tech. Development, 15(3), pp.393-404(1992).
30. Murakami, T., T. Ishida, K. Sasaki and S. Harada : "Characteristics of Melting Process for Sewage Sludge", Wat. Sci. Tech., 23, pp.2019-2028(1991).
31. 엄경섭, 김태근, 김경희, 김미란, 장정국, 이제근 : "산업폐기물 소각잔류물의 용융고형화시 첨가제 주입에 따른 용융특성", 한국폐기물학회지, 13(5), pp.662-670(1996).
32. Sørensen, M. A., Koch, C. B., Stackpoole, M. M., Bordia, R., Benjamin, M.

M. and Christensen, T. H. : "Effects of Thermal Treatment on Mineralogy and Heavy Metal Behavior in Oxide Stabilized Air Pollution Control Residues", Environ. Sci. Technol., 34(21), pp.4620-4627(2000).

33. 박용이, : "산업폐기물의 소각에 따른 중금속 성분의 분배특성", 1994.

34. Hidehiro Kaneko : "Evaluation of Municipal Waste Incinerator Fly Ash Toxicity and the Role of Cadmium by Two Aquatic Toxicity Tests", Waste Management, 16, pp.555-559(1996).

35. Conner, J. R. : "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes". Van Nostand Reinhold, New York(1992).

36. 김정권, 김은호, 왕성환, 성낙창, 김수생 : "산업폐기물 용출시험의 문제점 및 개선방안에 관한 연구", 한국폐기물학회지, 13(6), pp.775-782(1996).

37. 이우근, 김진범, 김은미 : "비산재 중에 함유된 중금속의 용출특성에 관한 연구(1).", 한국폐기물학회지, 14(3), pp.257-260(1997).

38. 오우식 : "동축 Cyclone 용융소각로에 의한 하수슬러지 처리 연구", 2008.

39. 조성진 : "자동차 폐기물의 가스화 특성 및 잔류물 재활용 기술 연구", 2008.

40. 최 탁 : "유동층 소각로에서의 슬러지 소각특성에 관한 연구", 2000.

41. M. Farrell, D. L. Jones : "Critical Evaluation of Municipal Solid Waste Composting and Potential Compost Markets", Bioresource Technology, 100(19), pp.4301-4321(2009).

42. Huggins, F. E., D. A. Kasmack and G. P. Huffman : "Correlation Between Ash-Fusion Temperature and Ternary Equiliblium Phase Diagrams", Fuel, 60, pp.577-584(1981).

43. Ghosh, S. K. : "Understanding Thermal Coal Ash Behavior", Mining Engneering, Feb., pp.158-162.

44. 이재장, 신희덕, 박종력 : " 도시고형 폐기물 소각재의 무해화 처리와 응용", 산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집), No. 21(B), 2001.

45. Seung-Mi Jeong, Masahiro Osako, Yong-Jin Kim : "Utilizing a Database to Interpret Caracteristics of Lead from Bottom Ashes of Municipal Solid Waste Incieratiors", Waste Management 25, pp.694-701(2005).
46. 김미란, 김경희, 성호진, 강동효, 박해식, 이제근 : "소각재 용융공정에서 염기도와 용류도의 상관성", 한국폐기물 학회지(2007).
47. 정종수, 진성민 : "도시쓰레기와 유기성 하수 슬러지 혼합소각에 관한 연구", KOSCO SYMPOSIUM 논문집(2005년도 추계).
48. Joanna Stevens, Nicholas J. L. Green, Kevin C. Jones : "Survey of PCDD/Fs and Non-ortho PCBs in UK Sewage Sludges", Chemosphere, 44, pp.1455-1462(2001).
49. Luciano Morselli, Fabrizio Passsarini, Michele Bartoli : "The Environmental Fate of Heavy Metals arising from a MSW Insineration Plant", Waste Management, 22, pp.875-881(2002).

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

감사의 글

제가 부경대학교에 입학한지 벌써 9년이란 세월이 흘러간 것 같습니다. 학부 초반 아무것도 모르던 제가 석사 논문을 무사히 쓸 수 있도록 도와주신 많은 분들께 진심으로 감사의 마음을 전합니다.

먼저 항상 제자의 입장에서 저를 위해주신 임준혁 교수님께 감사드립니다. 부족한 제자 때문에 고생도 많이 하시고, 저의 연구를 무사히 마칠 수 있게 해 주셔서 감사합니다. 교수님께 배운 가르침 평생 간직하며, 앞으로 사회에 나가서 꼭 필요한 사람이 되도록 노력하겠습니다. 그리고 부족한 저의 논문에 대한 조언과 지도를 아끼지 않으시고 학문적으로 많은 가르침을 주신 서근학 교수님, 김용하 교수님께 감사의 마음을 전합니다.

3D 중에서도 상위권 환경인 소각장에서 함께 고생한 부경대학교 환경공학과 친구들과 아무것도 모르고 젊은 패기로 달려들어 일하려던 저에게 많은 도움을 주셨던 김미란 박사님 정말 감사합니다. 그리고 1년 동안 함께 온갖 사고를 다 겪은 이상근 박사님께도 고마움을 표현합니다. 그리고 에너지 변환 연구실 사랑하는 선배, 동료, 후배님들께도 감사의 마음을 전합니다. 부족한 후배인 절 사랑으로 대해주신 선배님들, 못난 선배가 귀찮은 일 시켜도 군소리 안하고 잘 따라준 후배님들 정말 감사합니다. 그리고 3년 동안 함께 고생하신 이성우 박사님께도 고마움을 표현 합니다.

마지막으로 지금의 제가 있게 해주시고 지금도 저를 위해서 고생하시는 부모님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 항상 절 믿고, 옆에서 씩씩하게 도와준 사랑하는 현정이에게 이 논문을 바칩니다.

2010년 2월

이 경 학 배상