工學碩士 學位論文

都市廢棄物 소각재 熔融工程에서 조업조건변화에 따른 重金屬 擧動特性

指導敎授 李 濟 根

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

殷 熙 喆

殷熙喆의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月 26日

主 審 工學博士 呂 碩 埈

委 員 工學博士 李 柄 憲

委 員 工學博士 李 濟 根

목 차

Table List

Figure List

Effect of Operating Conditions on Heavy Metal Behavior in Melting Process of the Municipal Waste Ash

Hee-Chul Eun

Department of Environmental Engineering, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

The large quantity coupled with the potential leachability of high metal concentrations in the ashes has necessitated the study of treatment and disposal related problems. Several technologies such as melting and solidification, solidification with cement, stabilization using chemical agents and extraction using acid or other solvents had been developed to decompose the toxic ash and/or make them inert, so that they could be reused or at least bo disposed of without any risk. Of great promise among waste treatment processes is melting process, it is most effective in stabilization and the least harmful.

In this study, municipal waste ash was examined to investigate the behavior of heavy metals from slag in the melting processes. Melting processes were performed in oxidizing or reducing atmosphere with cooling type and melting time using an electric furnace.

Municipal waste ash used in this study had high concentrations of heavy metals and its leaching concentrations exceeded largely Drinking Water Standards.

Melting slag is divided into slag layer, transition layer, and metal layer by specific gravity separation of heavy metal. Air-cooled slag was amorphous, on the other hand slowly-cooled slag formed crystalization in each other conditions. Chemical fractions of heavy metals in slag were hardly different with melting

atmosphere and cooling type, however indicated an appreciable change with increasing melting time in reducing atmosphere. In general, separation efficiency of heavy metals from slag in reducing atmosphere appeared higher than in oxidizing. And it increased with rising melting time in reducing atmosphere. Specially, Cd was non-detected in the slag. Separation efficiency of Zn was very low in comparison with the other heavy metals because it almost existed in residual fraction in slag or ash. Leaching concentrations of heavy metals from the slag were considerably reduced in comparison with ash. It were hardly different with melting atmosphere, but were reduced with rising melting time in reducing conditions. Pb and Cd were not almost leached from the slag. Also, leaching rate of heavy metals from slag indicated much lower than the ash. However, leaching rate of Cu was increased with rising melting time in reducing condition.

In conclusion, properties of slag were greatly affected by cooling type of melting slag, and chemical fractions of heavy metals in slag were highly influenced by melting time. It was found that the slag which had a low concentration of heavy metals, could be obtained, and heavy metals in the ash become a stable state with rising melting time in reducing condition.

Key words : ash, melting, heavy metal, slag, behavior

제 1장 서 론

산업활동이 활발해짐에 따라 각종 폐기물의 발생량은 급격하게 증가되었으며, 그 종류와 성상 또한 다양해졌다. 이러한 폐기물의 처리는 거의 대부분이 매립에 의존되고 있으나, 폐기물을 단순매립할 경우 매립지 내에서의 유해성 오염물질의 화학반응에 대한 정확한 예측이나 제어는 매우 어려우며, 다음세대에서 환경오염문제가 발생할 수가 있다. 게다가 이런 폐기물 중에는 인체에 유해한 중금속이 다량 함유되어 있어 그대로 매립 처분될 경우 주변의 토양과 지하수를 오염시킬 가능성이 크기 때문에 폐기물의 단순매립은 그다지 적합한 처리방법이라 할 수 없다. 그러므로 현 단계에서는 폐기물을 무해화, 안정화, 감량화시킬 뿐 아니라 대체 에너지화할 수 있는 방안으로 소각에 의한 처리방법이 최적이라고 판단하여 폐기물 소각시설에 대한 투자가 증대되고 있다[1-2].

하지만 폐기물 소각공정에서 배출되는 소각재 또한 각종 유해 중금속 물질이 고농도로 농축되어 있어 이의 매립시 침출수에 의해 중금속이 용출되어 심각한 환경오염문제를 일으킬 수 있다[3]. 따라서 소각재에 의한 환경 및 인체상에 미칠 수 있는 해로운 영향을 방지하기 위해 폐기물 소각공정에서 발생되는 소각재의 안정적인 처리방법에 관한 연구가 선행되어져야 한다.

폐기물 소각재의 안정화를 위한 방법으로는 시멘트 고화법, 약제처리, 산 등 기타용매에 의한 안정화, 고온 용융화 방법, 고분자화 방법 등이 있으며[4,5], 이에 관한 연구가 많이 진행되고 있으나 현 단계에서는 유해성 유기물질을 고온에서 완전히 분해하고 중금속 성분을 유리화된 용융물 속에 결합시켜 안정화시킬 수 있는 고온 용융고형화법이 가장 적절한 것으로 여겨지고 있다[6-10].

이러한 고온 용융고형화법에 의해 발생되는 최종산물인 슬래그는 토목 및 건축자재인 콘크리트 2차제품, 하층로반재, 재충진재로 사용될 수 있으며[11-12], 제올라이트 원료로의 이용도 가능하다. 슬래그의 활용용도는 그 특성에 따라 달라지는데, 특히 제올라이트와 같은 고부가가치 제품으로 활용하기 위해서는 슬래그 내에 함유된 중금속의 함량이 매우 낮거나 안정한 형태로 존재하여야 한다.

고온 용융고형화 공정에서 폐기물 소각재 내에 함유된 중금속의 거동은 용융조업조건에 따라 크게 달라지는데, 일반적으로 고온 용융고형화법은 크게 산화분위기에서 용융고형화시키는 산화용융법과 무산소 또는 산소부족조건에서 용융고형화하는 환원용융법으로 구분된다. 산화용융법은 환원용융법에 비해 용융온도가 다소 높으나 용융

된 비산재 중의 중금속 성분이 상당히 안정한 산화물 구조(스피넬 구조 등)를 형성하는 것으로 보고되고 있다[8]. 반면 환원용융법은 산화용융법에 비해 소각재의 용융온도를 낮출 수 있으므로 에너지 소모량이 적어 경제적이고 중금속 성분이 환원상태로 존재하며[13], 중금속 성분이 슬래그와 비중분리가 일어나기 때문에 주로 유가금속의 회수를 위한 목적으로 연구되고 있다[14].

그러나 산화·환원조건에서의 중금속 거동특성은 중금속 종에 따라 다르게 나타나므로 모든 중금속이 산화용융법에 의해 안정화되거나 환원용융법에 의해 분리가 용이하게 되는 것은 아니다. 또한 용융대상물의 구성성분과 용융조업시간에 따라 중금속 거동특성이 달라지게 되는데, 특히 황화합물 및 염소화합물이 공존할 경우 매우 다른 거동특성을 나타내게 되며 용융조업시간에 따라 중금속 기화율도 크게 변화될 것이다[15-19]. 이러한 중금속 거동특성에 따라 슬래그 중의 중금속 용출특성 또한 다양하게 나타난다. 그러므로 처리대상 소각재의 성상 및 중금속 종에 따라 산화용융법과 환원용융법이 적절하게 적용되어야 할 것이며, 또한 용융조업시간도 함께 고려되어야 한다.

현재 폐기물 소각에 따른 중금속 거동에 관한 연구는 상당히 진행되고 있는 반면에 1300℃ 이상의 고온에서 진행되는 소각재의 용융고형화시 중금속 거동 및 이에 따른 중금속 용출특성에 관한 연구는 아직 기초단계에 머물러 있다. 그러므로 고온용융공정에 의해 소각재를 무해화·안정화함과 동시에 최종산물인 슬래그를 보다 효과적으로 활용하기 위해서는 고온용융공정에서의 중금속 거동에 관한 연구가 보다 활발하게 진행되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 도시폐기물 소각재의 용융고형화시 중금속의 거동특성을 파악하기 위해 용융분위기, 냉각방식, 용융조업시간 등의 조업조건을 변화시키면서 슬래그의 물성변화, 슬래그 내 중금속 존재형태 및 분포, 슬래그로부터의 중금속 분리율 그리고 슬래그에서의 중금속 용출특성 등을 살펴보았으며, 이를 통해 안정성이 높은 슬래그를 고부가가치 제품으로 활용하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

제 2장 문헌고찰

2.1. 폐기물 소각재의 특성

각종 산업체 및 도시에서 발생하는 폐기물을 소각하면 필연적으로 고체상, 액체상, 기체상의 반응생성물이 발생하게 되는데, 폐기물 소각공정에서 발생하는 소각잔류물의 발생공정 및 종류는 Fig. 2.1에 나타낸 바와 같다. Fig. 2.1에서 보는 바와 같이 폐기물 소각로에서 발생되는 소각잔류물은 소각재(bottom ash), 보일러재(boiler ash) 그리고 필터재(filter ash)를 합친 것으로 크게 연소실 바닥재와 백필터(bag filter)나 사이클론(cyclone) 등의 배가스 처리장치에 포집되는 비산재로 구분하며, 일반적으로 폐기물 소각시 투입폐기물의 5 15% 정도의 양이 소각잔류물로 배출된다.

소각재의 조성과 양은 폐기물의 종류, 연소로의 형태, 연소로 가스정화장치의 종류에 따라 매우 다양하게 변화하게 되는데, 일반적인 소각재 내의 오염물질 농도를 Table 2.1에 나타내었다. Table 2.1에 따르면 소각재 내에 인체에 유해한 중금속 물질과 유해성 유기물질인 다이옥신류(dioxins), 퓨란류(furans) 및 할로겐 탄화수소 물질들이 고농도로 존재하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이러한 소각재가 환경이나 공중보건상에 미치는 해로운 영향을 방지하기 위하여 안정화할 필요가 있으며, 현재 소각재 안정화 방법에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

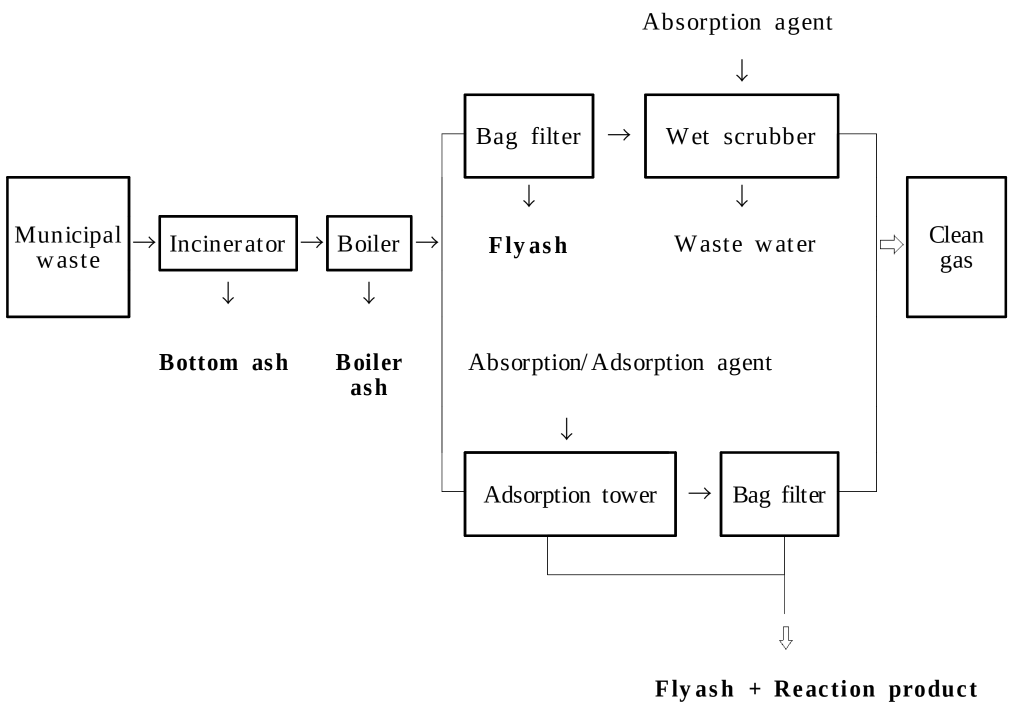


Fig. 2.1 Flow sheet for an incineration process of wastes.

Table 2.1 Pollutant concentration included in waste incineration ash[4)]

Inorganic material	Flyash (mg/kg)	Bottom ash (mg/kg)	Dioxins	Flyash (ng/g)	Bottom ash (ng/g)
Al	5300 176000	5400 180000	**Dioxins**		
Sb	4.4 760	1 600	MCDD	2	NR
As	1 750	1 80	DCDD	0.4 200	NR
Ba	80 9000	40 2000	T3CDD	01 01 82	NR
Be	ND <4	ND <0.44	T4CDD	ND 250	<0.04 410
B	5 5654	85	PCDD	ND 722	ND 800
Br	21 250	NR	H6CDD	ND 5565	ND 1000
Cd	0.3 2100	0.2 442	H7CDD	ND 3030	ND 290
Ca	3000 290000	5900 112000	OCDD	ND 3152	ND 55
C	17000 74000	10000 287000	2,3,7,8-TCDD	ND 330	<0.04 6.7
Cs	2100 12000	NR	**Total PCDD**	5 10883	ND 2800
Cl	1160 253000	2000 10000			
Cr	110 13000	13 10000			
Co	2.3 5000	3 62	**Furans**		
Cu	69 3100	80 26000	MCDF	41	NR
F	1500 3100	130 300	DCDF	ND 90	NR
Fe	900 87000	1000 320000	T3CDF	0.7 550	NR
Pb	6 26600	0.2 17000	T4CDF	ND 410	10.1 350
Li	7.9 34	7 19	PCDF	ND 1800	0.07 430
Mg	2000 40000	400 18000	H6CDF	TR 2.353	ND 920
Mn	65 8500	50 390000	H7CDF	TR 887	ND 210
Hg	ND 40	ND 3.5	OCDF	ND 398	ND 11
Mo	9.2 700	2 500	2,3,7,8-TCDF	0.05 5.4	ND 13
Ni	9.9 1966	9 1300	**Total PCDF**	3.73 2396	ND 1600
N	ND	ND 3500			
P	1000 12000	400 17800	**PCBs**		
K	4300 74800	920 24100	Mono CB	0.29 9.5	ND 1.3
Se	0.48 16	ND 7	Di CB	0.13 9.9	ND 5.5
Si	1783 320000	1333 460000	Tri CB	ND 110	ND 80
Ag	ND 77500	ND 38	Tetra CB	0.5 140	ND 47
Na	477 80000	1800 69000	Penta CB	0.87 225	ND 48
Sr	98 1100	81 1000	Hexa CB	0.45 65	NR
S	4000 40000	1750 20000	Hepta CB	ND 0.1	NR
Sn	<100 12500	40 1300	Octa CB	ND 1.2	NR
Ti	<50 42000	400 11400	Nona CB	ND	NR
V	22 298	36 90	Deca CB	ND	NR
Zn	120 152000	200 36100	**Total PCB**	ND 360	ND 180

ND : not detected, NR: not reported

2.2. 소각재의 안정화 방법

현재 연구되고 있는 소각재의 안정화 방법에는 시멘트 고화법, 약제처리, 산 등 기타용매에 의한 안정화, 고온 용융고형화 방법 그리고 기타 방법 등이 있으며, 각각의 특징을 다음과 같이 요약할 수 있다[4,5].

1) 시멘트 고화법

시멘트 고화는 소각재의 중금속 용출방지 및 비산방지를 목적으로 소각재에 포틀랜드 시멘트와 물을 가하고 조립 또는 성형을 하는 방식이다. 시멘트 고화는 시멘트 중 규산칼슘 등의 조성광물이 물과 결합하고 수화물결정을 형성하여 경화하는 과정에서 유해물질의 흡착이나 고형화를 동반하고 시멘트의 강한 알카리성에 의해 수용성 중금속을 수산화물로 불용화시킨다. 또 시멘트 속의 에트린가이드(ettringite)는 중금속 고정작용을 한다. 소각재의 시멘트고화처리에는 일반적으로 포틀랜드시멘트가 사용되고 있으나 중금속류의 함유량이 많은 비산재, 소석회 등의 알카리가 많이 포함된 비산재 등에 대해서는 그 정도에 따라 초조강시멘트, 특수시멘트 등이 사용된다. 이 방법은 비교적 설비가 간단하고 운전비가 낮다는 장점이 있어 가장 많이 실시되고 있는 처리법이다. 감용화를 위해서 가급적 적은 시멘트의 첨가로 중금속류의 용출기준을 만족하는 것이 중요하며, 비산재의 성상에 맞는 혼합, 조립방식의 선정, 최적의 시멘트·물 첨가율의 결정 등이 필요하다. 양쪽성 금속인 Pb는 pH가 높으면 용출하기 쉽기 때문에 비산재 중 납함유량이 높은 경우 시멘트양의 증가나 다른 중금속 용출억제제의 첨가가 필요하며 약제처리와의 조합 등에 대한 검토가 필요하다.

2) 약제처리

이 방법은 비산재에 중금속 고정약제와 물을 섞어 비산재 중의 중금속류와 반응시켜 불용성의 중금속화합물을 만드는 것으로, 주로 질소 및 유황계의 유기계 킬레이트제나 유황을 포함하지 않는 무기계 약제 등이 사용된다. 비산재를 약제처리하는 경우 중금속 고정제가 비산재 중 중금속 이외 Cu, Ni, Zn, Fe 등의 금속이온과 반응하기 때문에 중금속고정제의 첨가량은 비산재에서 용출하는 금속이온량과 비례하게 된다. 물의 첨가량은 금속이온을 용출시키기 위해 필요하며 비산재의 성상에 의해 결정할 필요가 있으나 일반적으로 10 40%의 범위이다. 액체킬레이트는 고가이며 그 사용량의 삭감을 위해 10 40%의 물첨가, 알카리영역 (pH 8 10)으로의 pH조정, 시멘트와의 병용이 일반적이다.

3) 산 등 기타 용매에 의한 안정화

산 등의 용매에 의한 방법에는 주로 산추출처리와 배기가스 중화처리가 있다. 산추출·황화물처리는 비산재에 물을 가하여 슬러리상으로 만든 다음 염산을 가하여 비산재 중 중금속을 금속이온으로 만들고 수황화소다 등으로 중금속 황화물로서 불용화하여 탈수제거하는 방법인데, 이 방법은 다른 화학반응에 의한 안정화처리방법에 비하여 다소 장치가 복잡하지만 보다 안정화되고 염회수를 통해 재활용할 수 있는 특징을 가지고 있다. 배기가스 중화처리법은 비산재를 오수 등에 현탁시키고 비산재 중 중금속 및 염류를 용출시킨 후 쓰레기 소각배기가스의 일부를 불어넣어 배기가스 중에 포함되어 있는 탄산가스에 의해 중금속류를 탄산염으로 만들어 침전분리한 후 탈수처리하는 것이다. 이 방식은 운전비가 저렴하다는 특징이 있으나, 비산재 중 알루미늄, 아연 등의 양쪽성 금속과 알카리 성분의 반응에 의해 발생하는 수소가스 발생에 대한 대책이 요구된다.

4) 고온 용융고형화 방법

고온 용융고형화 기술은 코크상 용융로, 아크 용융로, 표면 용융로, 선회 용융로 등을 이용하여 1000 1300℃의 조건에서 비산재를 용융시켜 원래보다 1/2 1/5까지 감용화가 가능하고 매립시 복토를 할 필요가 없어 더욱 효과가 크며 비산재 상태로는 재이용이 불가능하지만 용융슬래그화 함으로서 재이용도 가능하다. 또한 비산재 내에 함유되어 있는 미연 유기물 및 유해물질들을 파괴하여 무해한 용융슬래그 형태로 전환시켜줌으로써 매립시 이러한 유해물질의 용출을 방지시킬 수 있다. 특히 PCB 및 다이옥신류 등은 고온에서 완전분해가 되므로 최근에는 비산재 뿐만 아니라 이러한 유해물질을 함유한 폐기물의 최종처분을 위한 안정화에 널리 이용되고 있으며, 폐기물의 양을 최소화할 수 있다는 장점이 있다.

5) 기타

이외 소각잔류물을 포함한 폐기물의 안정화 방법으로는 나트륨이나 칼슘을 포함한 시약과 PCB 및 다이옥신류로 오염된 폐기물을 혼합하여 이를 고온 반응시키므로 무독성염과 고분자화된 비페닐(biphenyl)분자를 생성시키는 고분자화 방법이 있는데, 시안과 살충제를 파괴하는데 효과적으로 알려져 있다.

이상과 같이 폐기물 소각재를 안정화하는 방법에는 여러 가지가 있으며, 그에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나 유해성 유기물질이 다량 함유되어 있고 중금속이 용출될 가능성이 큰 폐기물 소각재의 경우 유해성 유기물질을 분해 및 중금속의 안정화할 수 있는 고온 용융고형화법이 소각재 안정화 방법 중 가장 적합한 것으로 인식되고 있다[6-10].

2.3. 소각재의 고온 용융고형화

2.3.1. 용융고형화의 특성

소각재는 주로 SiO_2(10 70%), CaO(0.5 30%), Al_2O_3(8 38%) 등과 각각 개별적인 원소성분인 Zn, Pb, Ca, Mn 등의 여러 원소성분으로 구성되어 있다[7]. 이와 같이 여러 가지 성분으로 구성된 소각재는 Fig. 2.2에서와 같이 단독으로 용융할 때는 1700 2600℃의 고온에서 주로 용융되지만 회분의 구성성분에 따라서 1200 1400℃의 비교적 저온에서도 용융상태로 존재하게 된다. 즉, 소각재는 유리나 일정한 하나의 화합물처럼 어떠한 정의된 용융점을 갖고 있지 않기 때문에 SiO_2, CaO, Al_2O_3 등의 조성비율에 따라 용융온도에 많은 차이를 보인다[7].

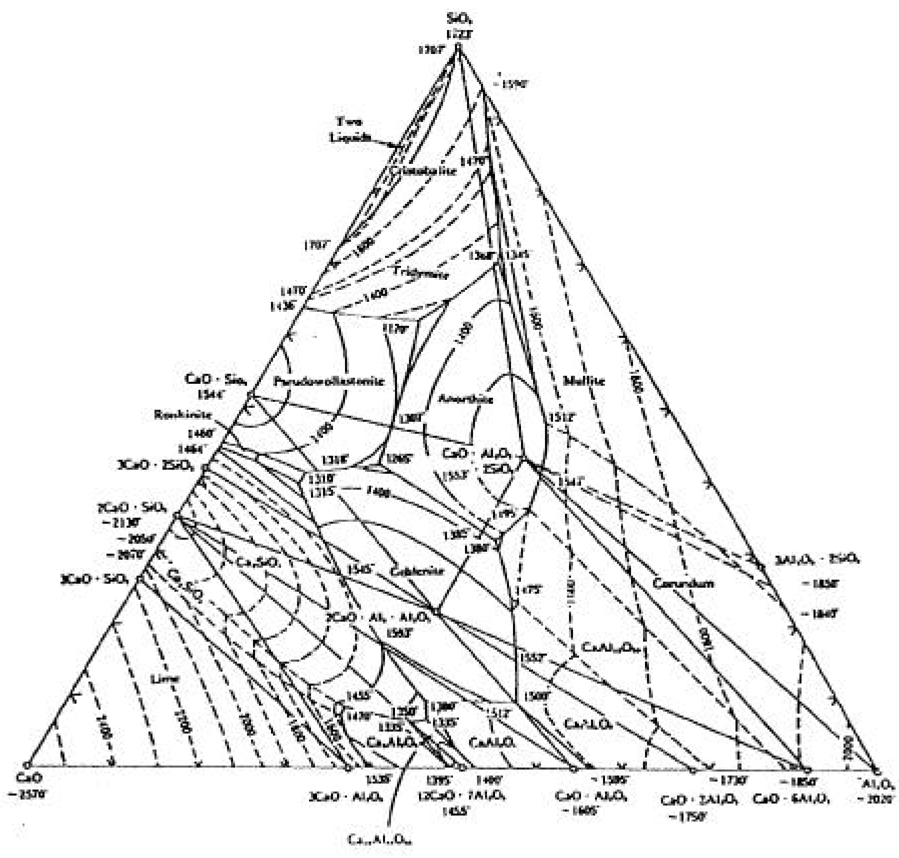


Fig. 2.2 Phase diagram for $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ compositions[8].

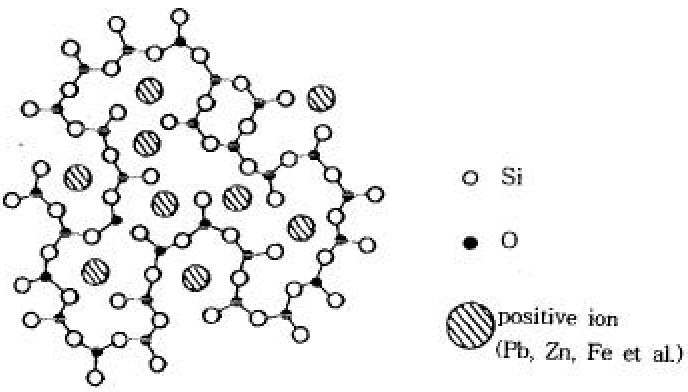


Fig. 2.3 Structure of silicatglass on the supposition of Zachariasen-Wamen's network[8].

소각재를 용융온도 이상으로 가열하면 액체상태로 되며, 이러한 액체의 용융 상태로부터 온도를 낮추면 다시 고체로 되돌아가지만 표면은 광택이 있는 유리질의 슬래그로 된다. 이 슬래그는 기본적으로 실리카 유리의 성질과 유사하여 3차원적인 망목구조로 되어 있고, Fig. 2.3에 나타낸 바와 같이 이런 망목구조 속에 Fe, Zn, Pb 등의 중금속 이온이 결합되어 있어 상당히 용출되기 어렵고, 산이나 알칼리에 강하다고 보고되어 있다[8]. 이런 이유로 용융처리 후 형성된 슬래그는 상당히 안정하며 취급이 간편하다. 폐기물을 용융처리하게 되면 가연물을 완전연소 시키기 때문에 미연분이 전혀 남지 않아 냄새발생이 없으며, 1300℃ 이상의 고온에서 조업되기 때문에 PCB 등의 난분해성 염소화합물이 분해되고, 폐기물 중에 저농도로 분포하고 있는 저비점 중금속을 선택적으로 분리·농축시킬 수 있으며, 용융 공정을 통해 형성된 슬래그는 건축자재 등으로 재이용할 수 있다.

용융고형화법의 분류, 용융고형화에 따른 중금속 거동, 슬래그의 냉각방식 및 재활용에 대해 발표된 내용을 요약하면 다음과 같다.

2.3.2. 용융고형화법의 분류

용융고형화를 위해서는 전기, 가스, 석유, 코크스, 산소 등의 여러가지 에너지원이 필요하다. 용융고형화법은 용융열원, 용융대상물, 용융로 형태에 따라 분류되며, 여러가지 용융고형화법을 정리하여 Fig. 2.4에 나타내었다.

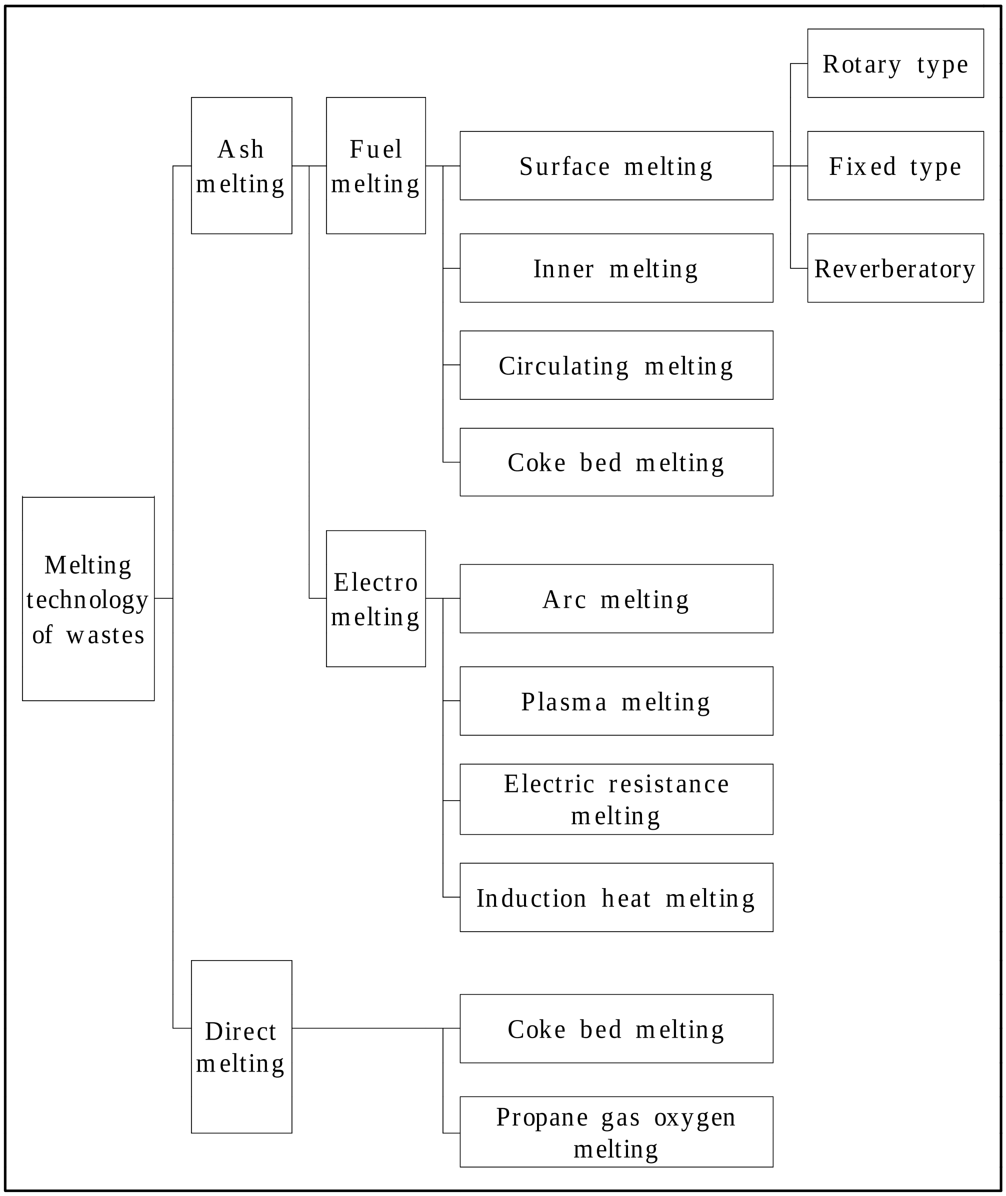


Fig. 2.4 Melting technologies of wastes.

Fig. 2.4에 나타낸 바와 같이 용융기술이라 하면 쓰레기를 직접 슬래그화하는 직접 용융기술과 주로 소각재를 용융하는 재용융기술로 분리할 수 있다. 직접용융기술로는 코크스를 섞어서 용융하는 코크스 베드방식과 프로판 가스와 고온의 산소를 취입해서 용융하는 프로판가스·산소방식이 있으며, 재용융기술에는 중유 버너와 석탄 등의 연료를 사용해서 용융하는 연료용융방식과 전기에너지를 이용해서 용융하는 전기용융방식이 있다. 연료용융기술에는 중유버너 등에서 용융하는 표면용융방식, 재 중의 미연소 분말의 연소에너지를 이용해서 용융하는 내부용융방식, 비산재를 선회운동에 의해 가열된 노벽에 충돌시켜서 용융하는 선회류방식, 코크스를 혼합해서 용융하는 코크스 베드방식, 아크방전으로 용융하는 아크용융방식, 플라즈마방전으로 용융하는 플라즈마 용융방식, 용융상태의 슬래그 중에 전류를 흘려서 저항열로 용융하는 전기저항방식, 코일에서 교류전류를 통전하는 것으로 발생하는 과전류의 열에서 선철에 소각재를 접촉용융시키는 유도가열방식 등이 있다[8-10,20].

용융로는 여러가지 형태가 있으며 실제 운전되고 있는 용융로를 열거하면, Coke-Bed 용융로, Reverberatory 용융로, Cyclone 용융로, Arc 용융로, Plasma 용융로 등이 있다[8-10,20]. 다음에 몇가지 용융로의 일반적인 특징을 정리하였으며, Fig. 2.5에 용융로의 형태를 나타냈다.

1) 표면용융로(회전식)

공급된 소각재의 표면을 버너에서 가열하여 용류하는 방식으로 다른 방식에 비하여 저온에서 용류한다. 용융로 내부는 1400℃로 유지되고 재층의 표면은 10 20㎜의 필름상으로 용융하여 순차 용류경사면을 따라 하부로 흘러내려 슬래그 반출구를 통해 반출, 급냉 고화된다. 이 용융로의 특징은 폐기물의 연소열을 용융열원으로 이용하기 때문에 폐기물에 일정 이상의 열량이 있으면 보조연료 없이 자연용융이 가능(폐기물의 경우 1800㎉/kg, 하수슬러지의 경우 약 3500㎉/kg)하며 원리가 간단하다 또한 다른 방식에 비하여 저온에서 용융 가능하며 warming up과 shut down을 단시간(약 2시간)에 할 수 있으며 운전관리도 용이하다.

2) Cokes bed 용융로

주물제조에 사용된 cupolar 용융기술을 응용한 기술로 노 내 투입 건조슬러지는 건조 및 연소영역에서 슬러지 중의 무기물이 적열 코크스층(1800℃)을 통과하는 사이에 용융슬래그로 되어 떨어진다. 특징은 간단한 cupolar구조로써 운전이 용이하며 설치면

적이 작다. 그리고 용융공정에 있어서 가동부분이 없기 때문에 운전이 안정하고 쉬우며 보수관리가 용이하다. 코크스는 액체연료에 비하여 발열체로써 열용량이 크고 고온, 안정적인 연소를 얻을 수 있는 열원이다. 또한 열교환성이 우수하고 용융범위를 넓고 균일하게 고온화 할 수 있다. 처리되는 피용융물은 완전 용융상태에서 배출되기 때문에 성상이 안정한 슬래그를 얻을 수 있다. 또한 코크스에 의해 고온에서 환원분위기가 쉽게 만들어지기 때문에 피용융물 중의 금속류 회수나 안정화를 기대할 수 있다.

3) 선회용융로

용융처리 대상물의 형태에 따라 하수슬러지를 건조하여 직접 소각, 용융하는 케익용융시스템과 열적처리(소각, 열분해 등)로 얻어진 재를 용융하는 재용융시스템의 2가지로 대별된다. 높은 조작온도에 의하여 열에너지의 유효이용 폭이 넓고 에너지 절약뿐 아니라 보일러, 증기터빈을 이용한 발전 등의 에너지 재이용시스템 구축도 가능하다. 본체는 원통형의 구조에 용융대상물은 기류수송에 의해 로내로 압송되어 선회류를 형성한다. 로 내에서의 용융은 단시간에 완결되고 용융물은 로벽을 타고 흘러내리는 동안 용융슬래그의 균질화 양질화가 촉진된다. 이 용융로의 특징은 피용융물과 연소공기를 미리 혼합하여 로내로 공급하므로 피용융물이 로내로 균일하게 분산되어 균일한 분위기를 유지한다. 고온의 용융액이 로내의 가스흐름에 의하여 로벽에 일정하게 분포되기 때문에 국부적인 로벽의 침식은 일어나지 않는다. 용융로 내에 형성되는 강한 선회류에 의하여 피연소물과 연소공기의 접촉이 양호하며, 고온에서 피연소물과 산소와의 반응속도가 더욱 빨라지기 때문에 연속운전이 가능하다. 또한 로의 열용량이 작기 때문에 로의 승온이 쉬우며 로의 표면적도 작기 때문에 방열손실이 작고 고온을 유지하기 쉬워 에너지 절약형이다.

4) 회전스토카식 소각로-용융로

형상은 표면용융방식과 유사하나 다른점은 버너 대신에 로 아래부분에서 고온의 공기를 공급하여 이 열로 회재중에 잔존하는 미연탄소를 연소시켜 용융하는 방식이다. 이 로는 내부 용융형 재용융장치로 소각잔류물에 함유되어 있는 미연분을 부 연료로 하므로 운전비가 저렴하며 소각잔류물을 용융고형화 하면 부피가 약 1/2로 감용화되고 슬래그로부터 유해물질의 용출없이 안정화된다. 또한 소각로와 일체형이기 때문에 설치면적이 작으며 가동, 정지가 쉽고 고장이 거의 없다.

5) 전기아크 용융로

흑연전극에서 전기가 흘러 전극선단에서 소각재와 슬래그를 향해 전기아크가 튀고 로내에 형성된 용융메탈, 슬래그 사이에서 아크방전을 일으키는데 이 아크 방전은 상당한 고온으로 로내에 투입된 재는 고온의 복사와 전열에 의하여 용융된다. 아크용융로는 실설비에서 운전실적이 충분히 검토되었고 소각재를 고온에서 용융하므로 금속분진도 완전히 용융한다. 또한 균질한 슬래그를 얻을 수 있으며 자동화가 가능하므로 운전조작이 용이하다.

6) 플라즈마 용융로

플라즈마는 우수한 고온가열원으로 금속제련, 용해, 용접 등의 영역에서 널리 이용되고 있으며 재활용분야에서는 제강더스트로부터 유가금속의 회수, 저아연함유 부산물로부터 아연회수, 자동차 폐촉매로부터 귀금속회수, Ta 콘덴서스크랩으로부터 Ta회수, Ti, Ti합금 스크랩의 재용해 등의 연구가 진행 중에 있다. 플라즈마 용융로의 원리는 플라즈마 토치를 로내의 일정위치까지 삽입한 후 토치내의 전극과 로저전극사이에 약 700V의 직류전압을 가하여 고주파방전으로 아크를 발생시키고 아크 위에 공기를 유입한 플라즈마를 분출, 호퍼내 공급된 소각잔류물은 연속, 정량적으로 로내로 투입되고 고온의 플라즈마에 의하여 용융되면 슬래그는 반출구로 연속적으로 배출된다. 플라즈마는 에너지 밀도가 높기 때문에 고온열원을 쉽게 얻을 수 있어 고용융물질의 용융에 유리하고 반응속도가 높으며 용융로를 소형화할 수 있다. 플라즈마는 자체가 전도체이기 때문에 종래의 아크로에 비하여 정확하고 신속한 제어가 가능하고 방전에 따른 소음이 없다. 처리가스량은 화석연료에 비해 약 1/200정도의 배가스량으로 되기 때문에 소형화가 가능하다. 플라즈마 가스의 선택에 불활성, 산화성, 환원성의 각 분위기하에서 용융처리가 가능하며 플라즈마에 의하여 고온(1500℃ 이상)을 쉽게 얻을 수 있기 때문에 재이용성이 높은 균질한 슬래그와 금속의 회수가 가능하다.

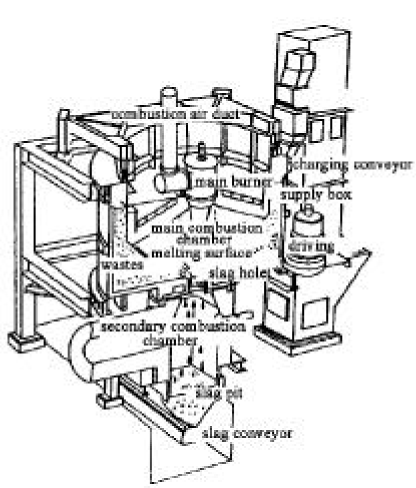
7) 전기저항식 용융로

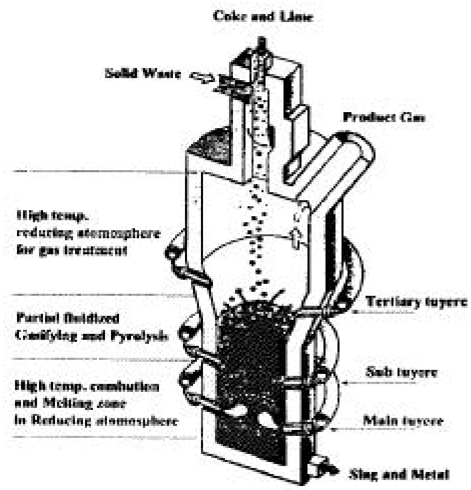
노 내의 용융슬래그에 전류를 흘리고 전기저항 가열에 의해 가열, 용융 전극은 소각재층을 관통해서 장입되며 그 끝부분이 용융슬래그층에 침지되어있다. 소각잔재가 용융되는 것과 함께 재중의 금속성분은 로하부 용융금속층에 모이게 되며 그위에 소각재중의 슬래그가 분리되어 용융슬래그층을 형성한다. 이 용융로는 소각재가 슬래그층위에서 조용히 용융되므로 열효율이 좋다. 또한 슬래그와 금속이 완전히 분리되므로 여러 가지 용도로 이용이 가능하다.

8) 유도가열식 용융로

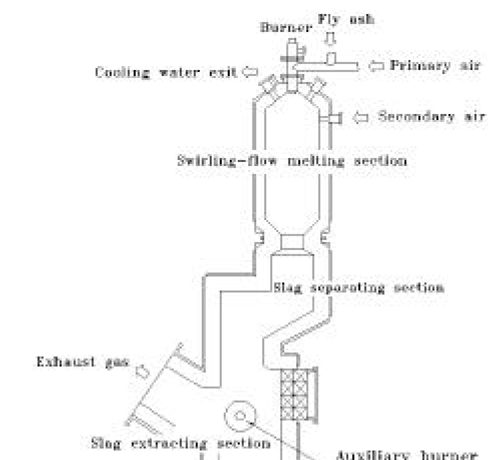
로체를 감고 있는 유전코일에 교류전류를 통과시키면 그 내부에 자속이 생긴다. 이 중에 전도체가 놓여있게 되면 전자유도작용에 의한 자속과 직각방향에서 코일전류와는 역방향의 소용돌이 전류가 일어나며 그 주울열에 의하여 전도체가 가열, 용융된다. 소각재는 부도체이므로 도전체인 선철을 우선 용융해 두고 용융선철에 소각재를 접촉시켜 용융한다.

이상에서 살펴본 결과, 용융로는 각각의 특성에 따라 대상시료가 다양하게 적용될 수 있으며, 중금속 거동특성 또한 다양하게 나타날 것이다. 따라서 대상시료의 성상과 중금속의 회수 및 안정화 등에 따라 적절한 용융로를 선정하여야 할 것이다[5,8,20-21].

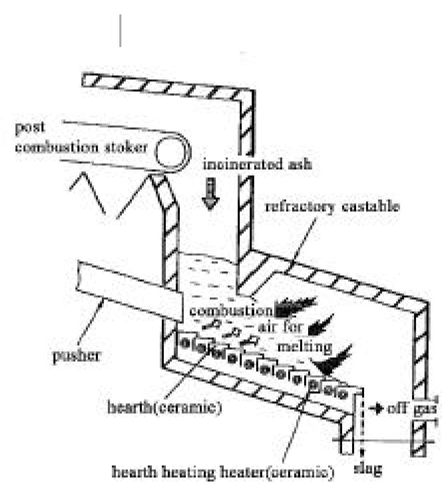




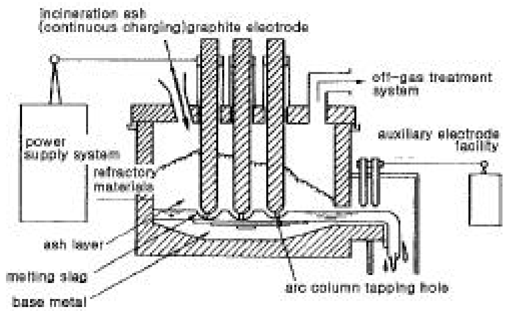
(a) Surface melting furnace



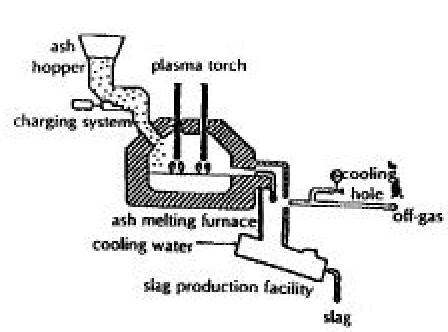
(c) Swirling-flow melting furnace



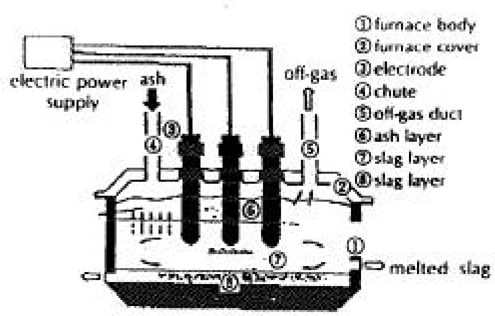
(d) Rotary stocker type melting furnace



(e) Arc meltng furnace



(f) Plasma melting furnace



(g) Electric resistance melting furnace

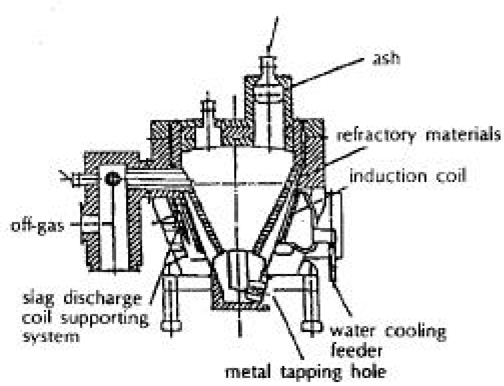


Fig. 2.5 Types of melting furnace.

2.3.3. 용융고형화에 따른 중금속 거동

고온 용융고형화법으로 소각재를 처리할 경우 소각재 내에는 여러 가지 중금속류가 존재하는데, 그 중에는 비점이 매우 높은 Cr, Cu, Fe 등과 같은 고비점 중금속들과 Cd, Zn, As, Pb 등과 같은 저비점 중금속들이 각각의 화합물 형태로 존재한다. 특히 용융고형화법과 같이 조업온도가 매우 높을 경우 이러한 중금속들은 각각의 특성에 맞게 용융·기화되며 특히, 노 내 온도보다 비점이 낮은 대부분의 물질들은 고온에서 장시간 노출될 때 거의 대부분 기화될 것이지만, 용융 시스템 관점에서 보면 노 내 체류시간이 매우 짧기 때문에 저비점 중금속 일부와 고비점 중금속들은 용융슬래그 중에 잔류하게 된다. Fig. 2.6은 용융처리 대상시료 회분 중의 각 성분량을 100%로 했을 때 각 성분들의 분배율을 나타낸 것이다[8]. 일반적으로 처리 대상시료 회분의 95% 정도가 슬래그로 배출되고, 남은 5%가 기화한다. 용융슬래그는 기본적으로 실리카 유리의 성질과 유사한데, 실리카 유리는 Si^{4+}가 망목 형성 이온으로 각각 4개의 O원자로 연결된 3차원적인 망목구조로 되어 있다. 여기에 Fe, Zn, Pb 등의 양이온이 혼입하면 이들은 일정비율까지 망목수식 이온으로써 망목구조 중에 들어가게 된다. 이들 망목수식 이온이 용출되기 위해서는 주위의 유리구조로부터 용출되어야 하는데, 일반적으로 유리구조의 용출속도가 상당히 느리기 때문에 실제로 망목수식 이온은 거의 검출되지 않는 것으로 알려져 있다[8].

이러한 중금속 거동특성은 용융분위기에 따라 다양하게 나타나는데 산화 및 환원분위기에 따른 각 중금속의 거동에 관한 연구 내용[22]을 살펴보자.

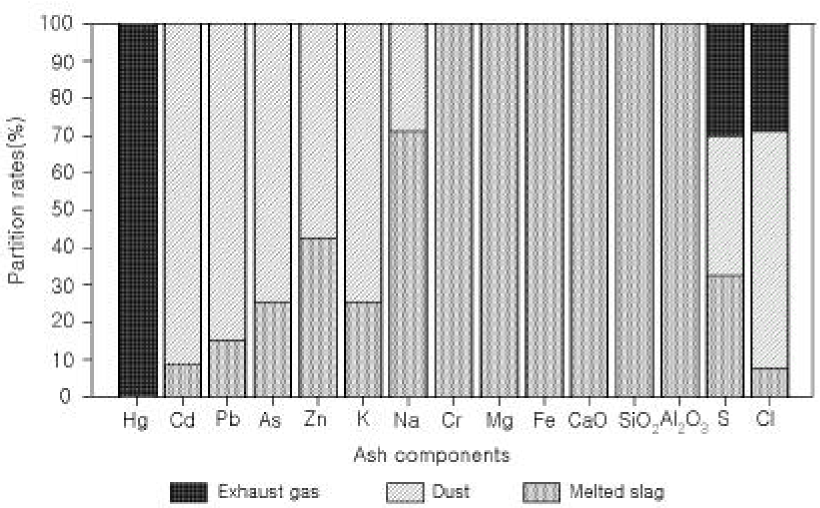


Fig. 2.6 Partition rates of ash components[8].

1) 산화분위기

회재 내의 성분은 Al, Ca, Fe, Mg, P 등의 주요원소와 Pb, Cd, Cu, Zn, Cr 등의 미량 중금속으로 분류할 수 있다. Fig. 2.7은 산화분위기하에 각 온도에서 주요 원소와 미량 중금속의 슬래그 내 잔류율을 나타낸 것이다. 주요 원소인 Al, Ca, Fe, Mg, P 등은 산화분위기의 어떤 온도에서도 대부분 슬래그 내에 잔류한다. 한편, Pb, Zn 그리고 Cu와 같은 미량 중금속은 부분적으로 기화되며, 이러한 중금속들의 잔류농도는 1000℃에서 1300℃로 온도가 증가하면서 감소하게 된다. 그러나 1400℃를 초과할 시에는 다시 증가하게 된다. 회재가 용융되어 액상으로 변할 때 비표면적은 극적으로 감소하게 되며, 이로 인해 휘발성 중금속의 기화율은 감소하게 되어 용융이 이루어지는 1400℃ 이상의 온도에서 미량 중금속의 잔류 농도가 증가하는 것이다. Cd은 1000℃ 이상의 온도에서 완전히 기화되어 거의 대부분 잔류하지 않으며, Cr은 대부분 슬래그 내에 잔류한다.

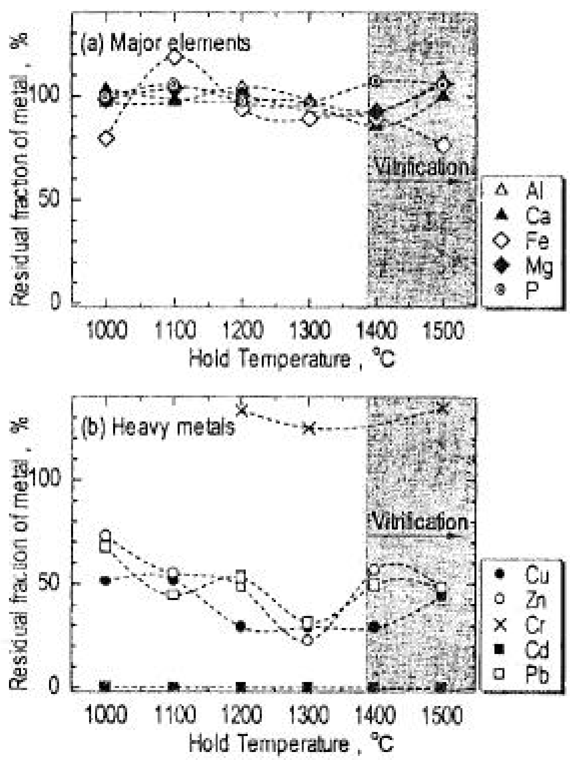


Fig. 2.7 Residual fractions for each metal under oxidizing conditions[22).

2) 환원분위기

Fig. 2.8은 환원분위기에서 주요원소와 미량 중금속의 슬래그 내 잔류율을 나타낸 것이다. 환원분위기에서 회재의 용융온도는 산화분위기에서보다 낮게 나타나고 회재 내의 많은 종류의 금속들은 산화분위기에서보다 낮은 용융점을 가지게 된다. Fe의 슬래그 내의 잔류율은 온도가 증가함에 따라 현저하게 감소하여 산화분위기에서와 상당히 다른 경향을 띠며, P은 온도와 무관하게 부분적으로 기화가 이루어진다. 하지만 Al, Ca, Mg는 산화분위기에서와 마찬가지로 대부분 슬래그에 잔류한다. 미량 중금속인 Cu는 산화분위기에서와 같이 부분적으로 기화가 이루어지며, Zn과 Cd은 1000℃ 이상에서 대부분이 기화되어 슬래그 내에 거의 잔류하지 않는다. 특히, Zn과 Pb은 산화분위기에서보다 환원분위기에서 기화율이 크게 증가하여 슬래그 내 잔류농도가 상당히 감소하게 된다. Cr은 산화분위기에서와 같이 대부분 슬래그 내에 잔류한다.

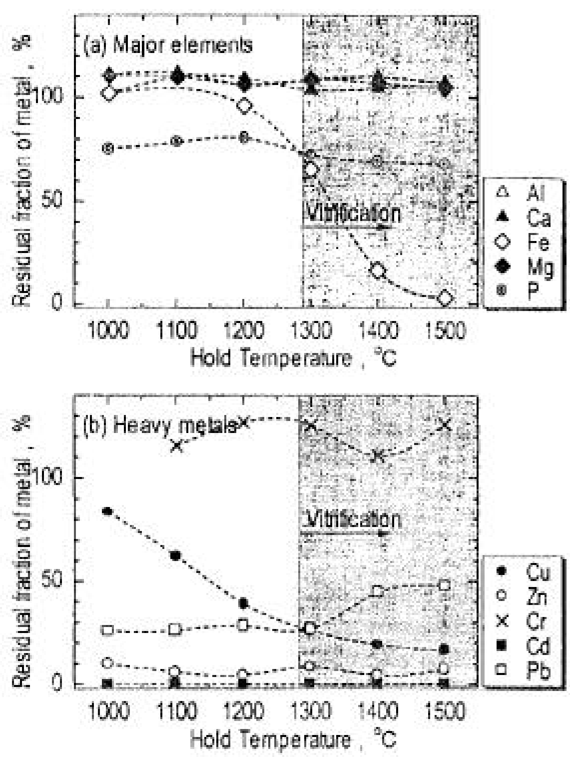


Fig. 2.8 Residual fractions for each metal under reducing conditions[22].

2.3.4. 슬래그의 냉각방식

용융공정에서 배출되는 최종산물인 슬래그는 용융대상물의 냉각방식 등에 따라 물성이 달라지는데, 이러한 물성변화는 크게 결정질(crystalline)과 유리질(glassy)로 구분된다. 슬래그의 결정질/유리질 형성은 중금속의 용출특성에 크게 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며, 또한 슬래그를 건축재료 등으로 재이용하는데 있어서 강도가 중요한데 강도는 슬래그의 결정화 정도와 밀접한 관련이 있다[20,23-25].

용융로에서 나온 용융물을 물이나 공기로 급냉하면 유리질 슬래그가 형성되는데, 용융슬래그는 소각재의 종류와 냉각방법에 따라 형태와 강도를 달리하므로 사용할 용도에 따라 적합한 형태로 제조하여야 한다. 용융슬래그는 냉각방식에 따라 수냉슬래그, 공냉슬래그, 서냉슬래그로 구분되는데 냉각방식에 따른 슬래그 물성은 다음과 같다[11,20].

1) 수냉슬래그

물을 용융물에 직접 분사하거나 용융물을 물에 담가서 냉각한 슬래그인데, 주로 비결정질(유리질)의 미세한 입자상으로 된다. 자연방냉법보다 배출조작이 간단하나 유효이용의 용도는 한정되어 있으며 도로용 쇄석 규격에 대하여 마찰감량치에서 일부 부적합한 경우가 있다. 유효이용용도로써는 인터롯킹구블럭 등의 콘크리트 2차제품, 재충진제, 하층로반재 , 배수용재 등이 있다.

2) 공냉슬래그

공냉슬래그는 용융물을 공기중에 방치하여 냉각시키는 방법으로 서서히 냉각되기 때문에 덩어리로 되지만 결정화에 필요한 냉각속도, 예를들면 3℃/분 보다 빨리 냉각되기 때문에 일부조성의 하수슬러지를 제외하고 대부분이 유리질이다. 이 덩어리 상태의 슬래그는 파쇄하여 조골재와 비교적 저강도용으로 이용된다.

3) 서냉슬래그

서냉슬래그는 유리질 중에 결정화가 일부 혼합하여 있고 치밀하며 딱딱한 슬래그를 생성한다. 또한 강도를 증가시키기 위해 유리질의 슬래그를 재가열하여 슬래그 내에 결정화를 촉진시키는 경우도 있다. 이 슬래그는 보통골재와 동등한 이용가치를 갖고 있어 철근콘크리트용 골재로 이용 가능하고 파쇄한 후 입도조정을 하면 조골재로도 이용 가능하며 그 외의 유효이용의 용도도 넓다.

제 3장 실험장치 및 방법

3.1. 대상시료

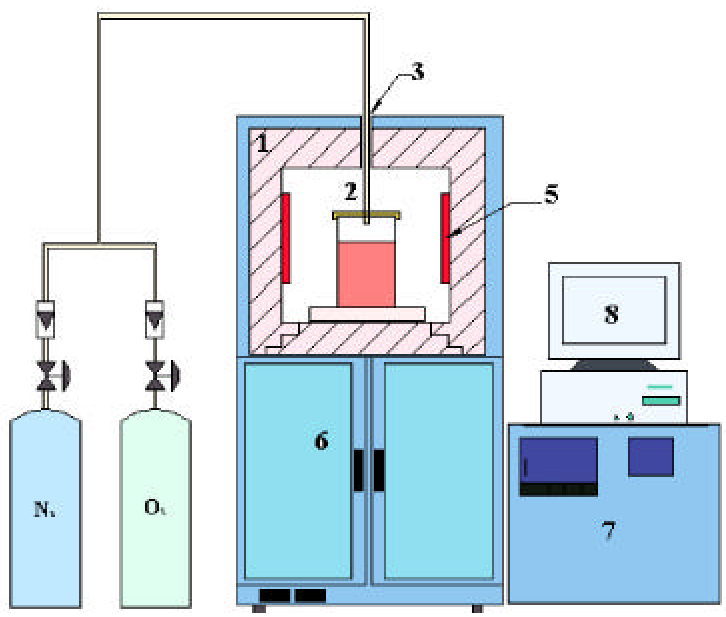
본 연구에서는 용융고형화시 조업조건에 따른 중금속 거동을 살펴보기 위하여 도시 폐기물 소각재를 대상시료로 선정하였다. 대상시료의 특성을 파악하기 위하여 공업분석(proximate analysis)과 원소분석(ultimate analysis) 그리고 회재분석(composition analysis) 등을 이행하였으며, 그 결과를 Table 3.1에 나타내었다. Table 3.1에 나타낸 바와 같이 소각재 내에 가연분이 13.2% 존재하였으며, 그 중에 대부분이 휘발분으로 나타났다. Cl과 SO_3의 함량은 3.6%, 1.7%였으며, 이들 성분이 용융공정에서의 중금속 거동에 많은 영향을 미칠 것으로 예상된다. 회재 중에는 SiO_2의 함량이 20% 가량인 것에 비해 CaO 함량이 38% 가량으로 높게 나타났으며, 염기성 산화물이 다량 함유되어 있었다.

Table 3.1 Analysis data of the municipal waste residue A used in this experiment

Proximate analysis[wt.%]		Ash analysis [wt.%]	
		CaO	37.9315
Moisture	1.50	SiO_2	20.7724
		P_2O_5	8.7805
Volatile matter	10.35	Al_2O_3	7.8426
Fixed carbon	0.35	Fe_2O_3	6.6146
		Cl	3.6215
Ash	87.80	MgO	3.5007
		Na_2O	3.1097
Ultimate analysis [dry basis, wt.%]		K_2O	1.7552
		SO_3	1.7339
C	2.800	TiO_2	1.6640
		ZnO	0.9948
H	0.438	BaO	0.4742
N	0.105	CuO	0.3595
		MnO	0.3445
O	7.381	Cr_2O_3	0.1656
S	0.244	PbO	0.1504
		SrO	0.0715
Ash	89.137	NiO	0.0259

3.2. 실험장치

본 연구에서는 용융고형화실험을 위해 elevator type의 고온전기로를 사용하였으며, 장치도를 Fig. 3.1에 나타내었다. 노의 내부용적은 200(W) × 200(D) × 200(H)mm이며, 내화재는 zircar board, 단열재로는 thermal ceramics 고온용 fiber board가 설치되어 있어 외부로의 열손실이 최소화되었다. 발열체로는 U-type의 super kanthal 180 heating element가 각 벽면에 2개씩 8개가 장착되어 있으며, 노 내부를 1800℃까지 승온시킬 수 있다. 열전대는 type "B" double이 노 내 후면에 설치되어 있으며, temperature controller에는 컴퓨터가 연결되어 있어 프로그램을 통하여 노 내의 온도를 분당 0.1℃까지 제어할 수 있다. 가스는 노의 상부에서 삽입한 알루미나 관을 통하여 일정한 유량으로 주입하였으며, 노 내에 장입한 도가니 내부의 용융분위기 즉, 산환·환원분위기를 조성하기 위하여 질소(N_2) 및 산소(O_2)가스를 이용하였다.



1. Electric furnace
2. Gas inlet
3. Flue gas oultet
4. Thermocouple
5. Electric heating euipment
6. Elevator working space
7. Temperature controller
8. Computer(program controller)

Fig. 3.1 Schematic diagram of high temperature electric furnace.

3.3. 실험방법

3.3.1. 용융고형화실험 및 시료의 전처리

고온 전기로를 이용한 소각재의 용융고형화실험은 용융분위기 및 냉각방식 그리고 용융조업시간 등 조건을 달리하여 실시하였으며, 용융고형화실험 절차는 다음과 같다.

먼저, 1800℃까지 견딜 수 있는 알루미나 도가니에 시료 700g을 충진하여 고온 전기로 내부에 장입한다. 전기로 내부를 일정온도까지 다시 승온시킨 후 용융분위기 조성을 위한 가스를 주입하면서 용융온도까지 승온시킨다. 그런 다음 용융온도에서 조업조건에 따라 시료를 용융하고 냉각방식에 따라 용융시료를 냉각하여 용융슬래그를 제조한다.

고온전기로에서 제조한 용융슬래그는 상층부를 슬래그층(slag layer), 하층부를 메탈층(metal layer), 그 중간층을 전이층(transition layer)으로 분리하였다.

3.3.2. 용융슬래그 각 층의 조직 분석

용융공정에서 배출되는 용융슬래그는 중금속의 비중분리정도에 따라 슬래그층(slag layer), 전이층(transition layer), 그리고 메탈층(metal layer)으로 분리될 수 있다[2,3]. 이렇게 분리된 용융슬래그의 각 층은 각기 다른 조직을 형성하고 있어 각 층을 얇은 시편으로 제작하여 전자현미경을 통해 각 층의 조직을 관찰하였고, EPMA를 통해 각 조직 내의 주요성분을 정성분석하였다.

3.3.3. XRD 분석

용융공정에서 발생되는 최종산물인 슬래그는 용융대상물의 회재조성, 용융조업조건, 슬래그 냉각방식 등에 따라 유리질 또는 결정질을 형성하며, 형성된 슬래그의 조직에 따라 중금속 거동, 강도 등의 물리·화학적 특성이 달라지므로 슬래그가 재이용되는 용도도 달라지게 된다. 본 연구에서는 냉각방식에 따라 용융슬래그의 물성변화를 살펴보고 유리질 또는 결정질 형성여부를 파악하기 위하여 X-선 회절분석에 의한 XRD 분석을 행하였다. XRD분석을 위한 시료는 50㎛ 이하로 미분쇄하였는데, 분쇄과정 중 이물질의 혼입에 의한 분석오차를 줄이기 위해 agate mortar를 이용하였다.

3.3.4. 중금속 연속추출

중금속의 용출특성 및 거동을 평가하기 위하여 중금속 존재형태를 분석할 필요가 있다. 중금속 존재형태의 분석은 중금속 연속추출실험인 Tessier 등(1979)[26)]의 SEP(Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals)에 따라 실시하였다. 중금속 연속추출실험은 exchangeable fraction, carbonates fraction, oxides fraction, organic fraction, residual fraction 등 5가지 존재형태로 분류하여 분석하였으며 각각의 특징을 살펴보면, exchangeable fraction은 입자표면에 흡착된 형태로 존재하는 것으로 환경변화에 의한 용출가능성이 매우 큰 부분, carbonate fraction은 탄산염의 형태로 존재하는 것으로 약산성 환경에서 용출 가능성이 있는 부분, Reducible fraction은 철이나 망간산화물과 공침된 형태로 존재하는 것으로 환원환경에서 쉽게 용출되는 부분, Organic fraction은 유기물이나 유화물 형태로 존재하는 것으로 산화환경에서 용출 가능성이 있는 부분, Residual fraction은 광물질의 형태로 존재하는 것으로 자연계 환경에서는 용출 가능성이 거의 없는 부분이다.

실험 절차는 Table 3.2 에 나타낸 바와 같다.

Table 3.2 Sequential Extraction Procedure

Chemical fraction	Procedure(for sample weight 1g)
Exchangeable fraction	8㎖ 1M-$MgCl_2$(pH 7.0), shaking for 5hrs at room temperature
Carbonate fraction	8㎖ 1M-NaOAc(pH 5.0), shaking for 5hrs at room temperature
Reducible fraction	20㎖ 0.04M-$NH_2OH \cdot HCl$, shaking for 6hrs at 96±3℃
Organic fraction	3㎖ 0.02M-HNO_3 + 5㎖ 30% H_2O_2(pH 2.0), shaking for 2hrs at 85±2℃ 3㎖ H_2O_2(pH 2.0), shaking for 3hrs at 85±2℃ after cooling to room temperature 5㎖ 3.2M-NH_4OAc(in 20% HNO_3), shaking for 0.5hrs
Residual fraction	2㎖ $HClO_4$ + 10㎖ HF, digestion to near dryness 1㎖ $HClO_4$ + 10㎖ HF, evapration to near dryness 1$HClO_4$ + 10㎖ HF, $HClO_4$ evaporation until the appearance of whitw fumes.

각 fraction의 중금속 분석은 원심분리기를 이용하여 각 단계의 상등액을 취하여 AAS에 따라 실시하였다.

3.3.5. 중금속 농도분석

슬래그 중의 중금속 함량을 측정하기 위하여 중금속 농도분석을 행하였으며, ASTM E 886-82 규정에 따라 실시하였다. ASTM E 886-82에 규정된 실험방법은 다음과 같다. 먼저 시료를 107±2℃에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 전량 200mesh(75㎛) 이하로 분쇄한다. 분쇄된 시료 0.2g을 100㎖ 폴리에틸렌병에 넣어 질산, 염산, 증류수를 각각 1 : 3 : 1로 혼합하여 조제한 왕수 3㎖와 불화수소 5㎖를 넣고 screw-cap으로 단단히 막은 다음 100±5℃의 일정온도로 유지되는 수조에서 2시간동안 중탕하고, 대기중에서 방냉한 후 붕산 50㎖를 주입한다. 이 때 분해되지 않은 잔류물이 남아 있으면 1시간 더 가열하고 그래도 잔류물이 남아 있으면 왕수 3㎖와 불화수소 5㎖를 넣는 단계부터 다시 반복한다. 잔류물이 없으면 여과지(5A : Φ110mm)로 여과하여 여액을 100㎖ 메스플라스크에 담아 순수로 표선을 맞춘 시료용액을 원자흡수분광법(Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS, SHIMADZU AA680)에 의해 중금속 농도를 분석하였다.

3.3.6. 중금속 용출시험

일반적으로 중금속 용출농도는 pH가 감소할수록 증가한다[27-30]. 산성우와 침출수의 안정화 과정에서 발생하는 유기산 및 CO_2의 영향으로 실제용출환경의 pH는 국내 용출시험방법의 pH(5.8 6.3)보다 낮게 나타날 수 있어[28] 중금속 용출농도는 증가할 것으로 예상된다. 이에 따라 본 연구에서는 KSLT(국내 용출시험방법)법과 pH 2.88±0.05에서 용출시험이 이루어지는 미국 EPA의 TCLP법을 모두 실시하여 용출농도를 비교하였으며, 각 시험절차는 다음과 같다.

한국의 KSLT법은 pH를 5.8 6.3으로 조절한 순수를 용매로 사용하여 0.5 5.0mm의 분쇄된 시료와 고액비가 1:10이 되도록하여 진탕기에서 200rpm으로 6시간 진탕시켜 0.45㎛의 유리여과지에 여과하여 여과된 용액으로 용출농도를 분석하는 방법이다. 그리고 미국 EPA의 TCLP법은 용매로 사용된 순수의 pH가 5이상이므로 pH를 2.88±0.05로 조절하여 9.5mm이하로 분쇄한 시료와 고액비가 1:20이 되도록한 후 진탕기에서 30rpm으로 18시간 진탕시키고 membrane filter에 여과하여 여과된 용액으로 용출농도를 분석하는 방법이다. 각각 여과된 용액의 용출농도는 AAS에 따라 분석하였다.

제 4장 결과 및 고찰

4.1. 소각재의 물리 · 화학적 특성

소각재의 용융고형화 실험에 앞서 소각재의 결정구조 및 소각재 내의 중금속 농도와 용출농도 그리고 중금속 존재형태 등을 분석하였으며, 그 결과를 바탕으로 소각재의 용출특성을 살펴보았다.

4.1.1. XRD 분석

용융공정에서 용융분위기와 냉각방식에 따라 대상시료인 소각재의 물성은 다양하게 변화되어 슬래그로 배출될 것이다. 따라서 용융고형화실험에 앞서 대상시료의 XRD 분석을 통하여 물성을 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 4.1에 나타내었다. Fig. 4.1에 나타낸 바와 같이 도시폐기물 소각재인 대상시료는 결정질이 진행된 뚜렷한 peak를 형성하고 있었다. Matching을 통하여 peak를 분석한 결과, 대부분 Quartz(SiO_2)이 결정질을 이루고 있었으며, 그 외 Hydroxyapatite($Ca_{10}(PO_4)_6)(OH)_2$), Calcite($CaCO_3$), Iron Hydrogen Phosphate($FeH_6P_3O_{12}$), Sjoegrenite($(Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3(H_2O)_{4.5})_{0.25}$) 등이 결정질을 이루고 있는 것으로 확인되었다.

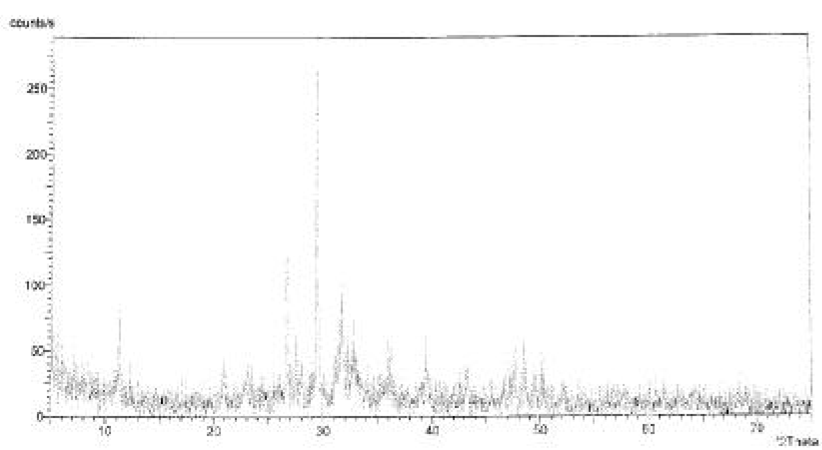


Fig. 4.1 Refresentative X-ray diffraction patterns of ash used in this experiment.

4.1.2. 중금속 존재형태

소각재와 도시폐기물을 함께 매립처분할 경우 초기에는 pH 7 8 정도를 유지하지만 “acetic phase"로 되면서 매립지의 pH는 4 5 정도로 낮아진다. 매립 후 1 2년이 경과하면 ”acetic phase"에서 methanogenic phase"로 환경변화가 일어나며 이 때 pH는 다시 증가한다[31]. 이와 같이 매립지의 다양한 환경조건에서 중금속의 용출거동을 평가하기 위해서는 중금속의 존재형태를 이해하는 것이 매우 중요하다. 또한 폐기물 소각재의 용융고형화 후 중금속 거동을 관찰하기 위해서도 중금속 존재형태의 분석이 이행되어야 할 필요가 있다. 이에 따라 Tessier 등(1979)[26]의 방법에 따라 소각재 중의 중금속 존재형태를 분석하였으며, 그 결과를 Table 4.1에 나타내었다. Table 4.1에 나타난 수치는 소각재 중에 함유된 각 중금속의 총량에 대한 존재형태별 함량분포를 나타낸 것으로 소각재의 용출특성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

소각재 중 각 중금속의 존재형태를 살펴보면, Cu는 대부분 철이나 망간이 공침된 형태로 존재하는 reducible fraction과 유기물이나 유화물 형태로 존재하는 organic fraction으로 존재하고 있어 환원환경이나 강산성 환경에서 용출 가능성이 높을 것으로 판단되고, Zn은 광물질 형태인 residual fraction으로 대부분 존재하고 있어 자연계 환경에서 용출 가능성이 상당히 낮을 것으로 판단되며, 장기적인 용출 가능성이 있을 것으로 예상된다. Pb은 공침된 형태로 존재하는 reducible fraction으로 대부분 존재하여 환원환경에서 용출이 잘 일어날 것이며, Cd은 탄산염 형태로 존재하는 carbonate fraction과 공침된 형태로 존재하는 reducible fraction으로 대부분 존재하고 있어 약산성 환경이나 환원환경에서 용출이 잘 일어날 것으로 판단된다.

Table 4.1 Fractional composition of ash used in this experiment

Heavy metal	Chemical fraction, wt. %				
	Exchangeable	Carbonate	Reducible	Organic	Residual
Cu	0.07	3.84	34.98	38.65	22.46
Zn	ND	5.07	13.61	6.43	74.89
Pb	0.01	14.59	56.13	12.42	16.84
Cd	ND	48.20	44.20	2.69	4.92

4.1.3. 중금속 농도 및 용출특성

소각재의 위해성 평가 및 안정화 처리를 위해서는 소각재 중에 함유되어 있는 중금속 농도와 중금속 용출농도에 관한 자료가 반드시 필요하다. 본 연구에서는 대상시료로 선정한 도시폐기물 소각재의 용융고형화 실험에 앞서 각 시험방법에 따라 중금속 농도 및 용출농도를 분석하였으며, 총 농도에 대한 용출정도를 나타내는 용출율을 계산하여 Table 4.2에 함께 나타내었다.

Table 4.2에서 보는 바와 같이 대상시료 내에는 Cu, Zn, Pb 등의 중금속이 다량 함유되어 있었으며, 용출농도 또한 높게 나타났다.

중금속 용출농도를 살펴보면, KSLT법에서 보다 pH가 낮은 조건에서 용출시험이 실시되는 TCLP법에 의한 용출농도는 Pb을 제외한 다른 중금속에 있어서 KSTL법에 의한 용출농도보다 높게 나타났으며, 이는 중금속이 일반적으로 pH가 낮을수록 용출농도가 증가한다는 연구내용[27-30]과 일치하였다. 허해준 등(1999)[32]의 연구에 따르면, Pb은 강산성조건에서 Pb^{2+}, 강알칼리성조건에서 $Pb(OH)_4^{2+}$의 형태로 존재하여 용출이 잘 이루어지고 중성부근(pH 6 8)에서 난용성을 띠어 용출이 잘 이루어지지 않는다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서는 이와 상반된 결과를 보였으며, 이는 Table 4.1에서와 같이 Pb이 대부분 환원환경에서 용출이 잘 이루어지는 reducible fraction으로 존재하여 KSLT법에 의한 Pb의 용출농도가 TCLP법에 의한 용출농도보다 높게 나타난 것으로 사료된다. 한편, 소각재의 용출농도는 음용수 수질기준을 모두 초과하였으며, 특히 KSLT법에 의한 Pb의 용출농도는 기준치의 260배에 이른다.

pH 5.8 6.3의 약산성 환경에서 용출시험이 이루어지는 KSLT법에 의한 용출율은 중금속의 존재형태 중 carbonate fraction과 연관성이 있을 것으로 예상되었으며, carbonate fraction이 낮았던 Cu와 Zn은 용출율 또한 낮았고, carbonate fraction이 상대적으로 높았던 Pb과 Cd은 용출율이 높게 나타났다.

이상과 같이 대상시료인 소각재의 용출시험 결과를 볼 때 도시폐기물 소각재를 단순매립시 산성강우 또는 매립지의 침출수 등으로 인하여 환경 및 인체에 유해한 중금속이 다량 용출되어 2차 오염을 일으킬 수 있으므로 소각재를 안정화 처리가 반드시 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Table 4.2 Concentration of heavy metals in the ash used in this experiment

Species	Concentration (mg/kg)		Leaching Rate[1)] (%)	Leaching method		Drinking Water Standards[2)] (mg/ℓ)
	Digestion	Leaching		KSLT (mg/ℓ)	TCLP (mg/ℓ)	
Cu	3296.94	14.034	0.426	1.404	2.786	1.0
Zn	8743.86	7.627	0.087	0.763	11.860	1.0
Pb	1594.64	129.814	8.141	12.987	0.559	0.05
Cd	17.75	0.110	0.619	0.011	0.166	0.01

1) The rate of KS leaching to digestion concentration of metals
2) World Health Organization (WHO) guideline

4.2 용융슬래그 배출특성

용융공정에서 조업조건에 따라 중금속의 거동은 다양하게 나타난다[8,13,14,20,21,28,36,37]. 이러한 중금속은 용융공정에서 상당부분이 비중분리에 의해 슬래그로부터 분리되어 메탈층으로 이행하고, 비점이 낮은 중금속원소 또는 중금속화합물은 기화되며, 일부가 슬래그 중에 고용체를 형성하거나 슬래그 내에 포획되어 슬래그 내에 잔류하게 된다. 용융공정에서 배출된 용융슬래그는 중력에 의해 밀도가 큰 금속들이 하부로 갈아앉는 현상 즉, 비중분리에 의해 Fig. 1에서와 같이 슬래그층(slag layer), 전이층(transition layer), 그리고 메탈층(metal layer)으로 분리할 수 있다[13,14]. 슬래그층(slag layer)은 대부분 Si와 Ca 성분으로 구성되어 있고, 미량의 중금속이 고용체를 형성하거나 슬래그 내에 포획되어 존재하고 있으며, Fig. 1에서와 같이 전반적으로 성분이 균일하게 존재한다. 반면, 전이층(transition layer)과 메탈층(metal layer)은 다량의 중금속을 함유하고 있으며, 여러 성분들이 비균일하게 존재한다. 전이층(transition layer)은 소각재 중의 중금속이 용융공정에서 비중분리되는 과정에 있는 것으로 결정을 이루는 금속들이 유상구조를 보이고 있으며, Si와 Ca 성분 외 Fe과 Cu 성분을 다량 함유하고 있다. 이러한 전이층(transition layer)은 용융조업시간을 증가시킴에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 이는 용융조업시간이 증가함에 따라 전이층(transition layer) 내의 중금속의 비중분리가 더 활발히 이루어져 메탈층으로 유입되기 때문인 것으로 판단된다. 메탈층(metal layer)은 대부분 Fe과 Cu 성분으로 구성되어 있고 그 외 여러 가지 중금속이 혼합 및 농축되어 bulk 상태로 존재하고 있으며 각 metal bulk 사이에 흑색 광물로 보이는 슬래그가 존재한다[35]. 따라서 메탈층 중의 중금속을 정량하기에는 많은 어려움이 따른다. 이러한 메탈층(metal layer)의 배출량은 산화분위기에서보다 환원분위기에서 용융시에 많았으며, 용융조업시간이 증가함에 따라 메탈층(metal layer)의 배출량 또한 증가하는 경향을 보였는데, 이는 환원분위기에서 중금속은 환원상태로 존재하여 비중분리가 용이하고[13,14] 용융조업시간이 증가함에 따라 비중분리가 더욱 더 활발하게 이루어져 전이층(transition layer)에 존재하던 금속들이 메탈층(metal layer)으로 유입되기 때문이다.

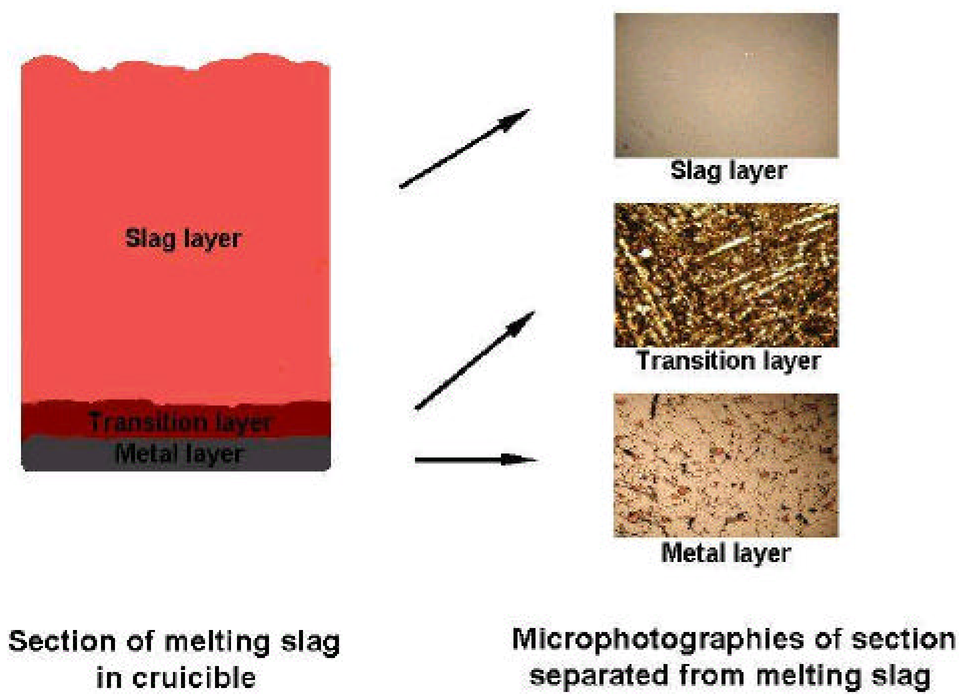
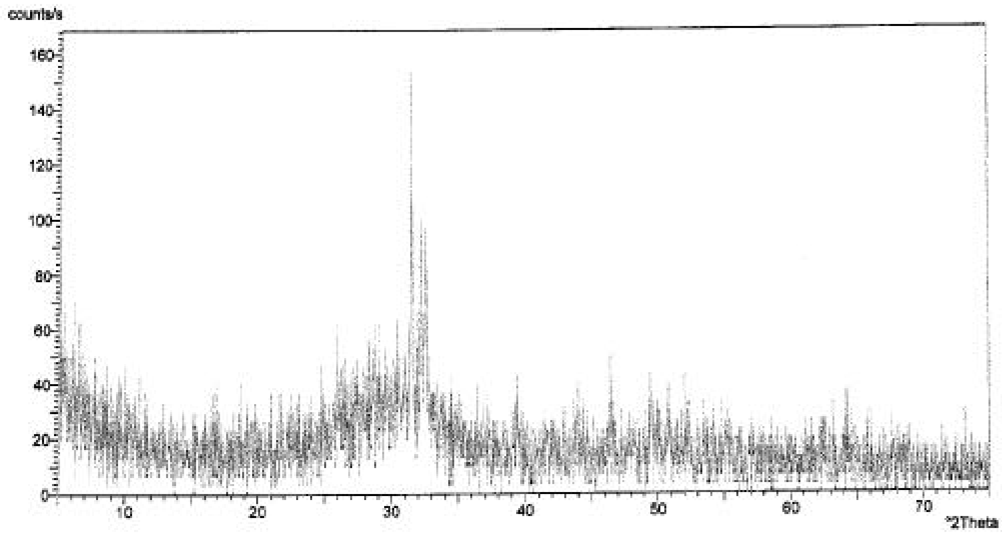


Fig. 4.2 Microphotographies of polished thin section separated from melting slag.

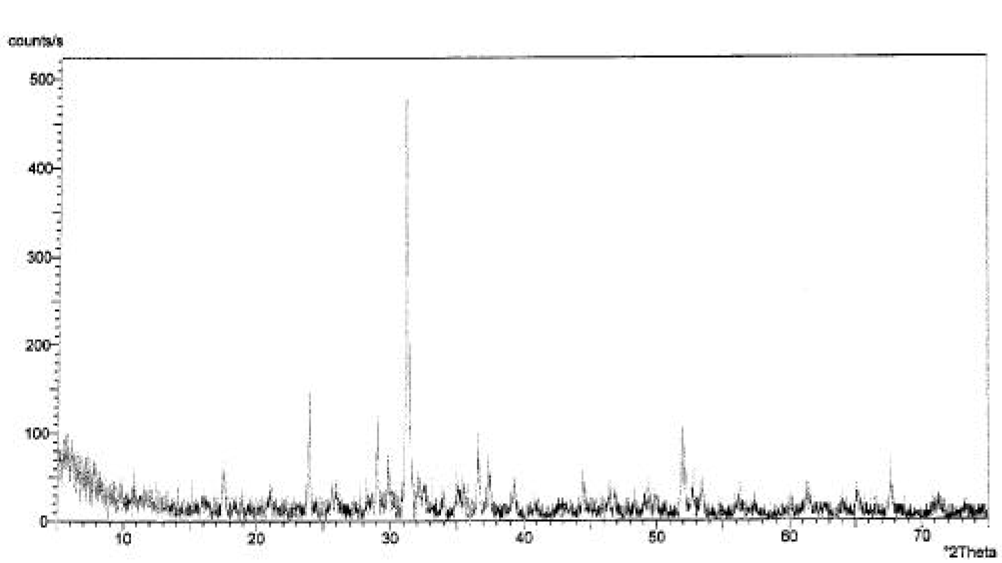
4.3. 용융분위기 및 냉각방식에 따른 슬래그의 물성변화

고온용융공정에서 생성되는 슬래그는 용융조업조건 즉, 용융분위기, 냉각방식 등에 따라 물성이 크게 달라지며, 이러한 슬래그의 물성변화는 슬래그 내에 함유된 중금속의 용출특성과 밀접하게 연관되어 있다[23-25]. 본 연구에서는 용융분위기 및 냉각방식에 따른 슬래그의 물성변화를 살펴보기 위해, 각 조업조건별로 채취한 슬래그에 대해 XRD 분석을 행하였다.

슬래그의 XRD 분석 결과, Fig. 4.3와 4.4에서 보는 바와 같이 각 용융분위기에서 제조된 공냉슬래그는 약간의 결정질이 진행되었으나 대체적으로 유리질 형태의 peak가 보였다. 반면, 서냉슬래그는 결정질 형태의 peak가 나타났는데 환원분위기에서 제조된 슬래그에 비해 산화분위기에서 제조된 슬래그가 더 뚜렷한 결정질 peak를 형성하고 있었다. 결정질을 이루는 peak를 matching을 통하여 분석한 결과, 소각재에서 결정질을 이루는 주요물질로 확인된 SiO_2(Quartz)는 나타나지 않았으며, 산화용융의 경우 장석류인 Gehlenite($Ca_2Al(AlSiO_7)$와 $Ca_2(SiO_4)$, $Ca_3(Si_3O_9)$ 등이 결정질을 이루는 주요물질로 확인되었고, 환원용융의 경우는 Gehlenite($Ca_2Al(AlSiO_7)$와 $Ca_2(SiO_4)$이 결정질을 이루는 주요물질로 확인되었다.

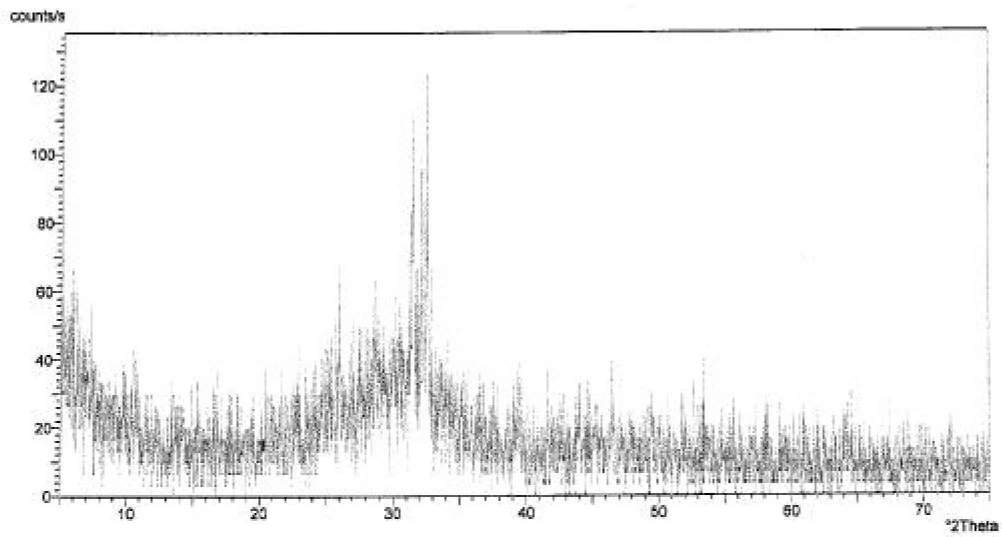


(a) air cooled slag

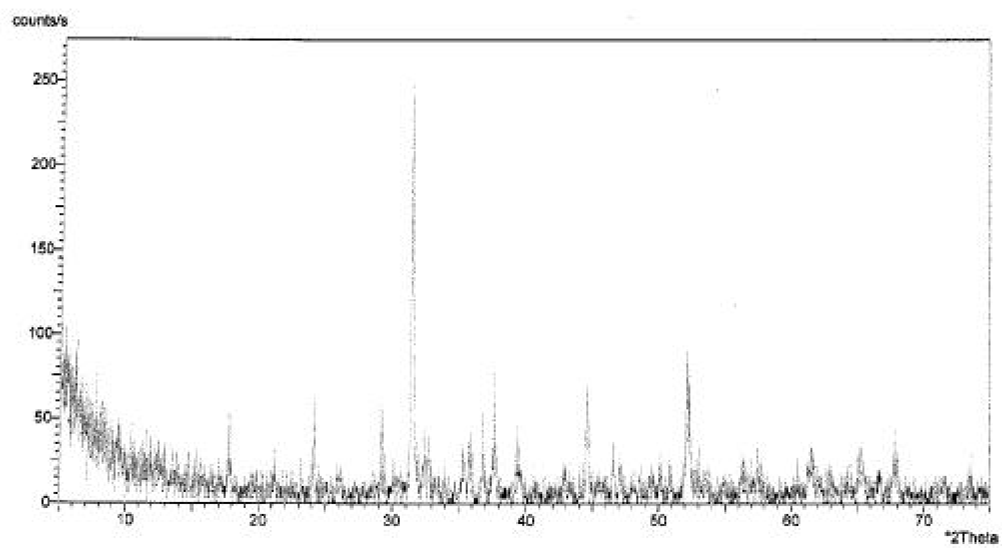


(b) slowly cooled slag

Fig. 4.3 Refresentative X-ray diffraction patterns of slag in oxidizing condition.



(a) air cooled slag



(b) slowly cooled slag

Fig. 4.4 Refresentative X-ray diffraction patterns of slag in reducing condition.

4.4. 용융공정에서 조업조건에 따른 중금속 거동특성

도시폐기물 소각재 용융공정에서 조업조건에 따른 슬래그 중의 중금속 존재형태와 슬래그에서의 중금속 분리율과 용출특성을 살펴보았으며, 이를 통하여 용융조업조건에 따른 소각재 중의 중금속 거동을 파악하고 생성되는 슬래그의 안정성을 평가함으로써 고품질의 슬래그를 얻기 위한 최적 용융조업조건을 도출하고자 하였다.

4.4.1. 중금속 존재형태

용융공정에서 조업조건에 따라 소각재 중의 중금속은 다양한 형태로 전환될 수 있고, 황화물 및 염화물의 공존은 중금속 거동에 많은 영향을 미칠 것이며[15-19], 용출환경에 따라 중금속 존재형태의 영향은 클 것이다[31]. 용융공정에서 조업조건에 따른 소각재 중의 중금속 거동 평가 및 중금속 용출특성을 살펴보기 위해 슬래그 내의 중금속 존재형태를 파악하고자 하였으며, Tessier 등(1979)[26]의 SEP법에 따라 중금속 연속추출을 실시하였다.

먼저, 용융분위기 및 냉각방식에 따른 중금속 존재형태를 살펴보면, Table 4.3 4.5에 나타낸 바와 같이 그 차이가 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. Cu의 경우 소각재에서는 reducible fraction과 organic fraction으로 대부분 존재하였으나 용융 후 슬래그에서는 reducible fraction이 상당히 감소하였고, 반면에 organic fraction은 크게 증가하였으며, residual fracion 또한 증가한 것으로 나타났다. Verhulst 등(1996)[19]과 Lee 등(1999)[36]은 700℃이상에서 Cu의 organic fraction이 크게 증가한다고 보고하고 있으며, Wunsch 등(1996)[37]은 1400℃의 용융온도에서 Cu의 sulphide fraction과 residual fraction이 증가하였다고 보고하고 있다. Lee 등(1999)[36]은 Zn이 다른 중금속에 비하여 열처리에 의한 큰 영향을 받지 않는다고 보고하고 있으며, 본 연구에서도 Zn은 소각재와 슬래그 내 존재형태의 변화가 거의 나타나지 않았다. 이러한 Zn은 소각재에 비하여 슬래그에서의 carbonate fraction은 약 절반이 감소하였으나 그 감소치가 미소하며, residual fraction은 약간 높게 나타났다. Pb은 소각재에서 reducible fraction과 residual fraction이 각각 56.13%, 16.84%였으나 용융 후 슬래그에서는 reducible fraction이 약 20% 더 높게 나타났으며, Wunsch 등(1996)[37]의 연구결과와 달리 residual fraction은 검출되지 않았으며, 다른 중금속에 비해 열적 거동이 큰 것으로 판단된다.

용융조업시간에 따른 슬래그 중의 중금속 존재형태를 살펴보면, Cu의 경우 용융조업시간이 증가함에 따라 carbonate fraction은 증가하였고[36), organic fraction은 4시간 용융시에 가장 낮은 함량을 보였다. Zn은 용융조업시간이 증가함에 따라 organic fraction이 감소하였고 reducible fraction과 residual fraction이 증가하였으며, 비교적 안정한 형태로 존재할 것으로 판단된다. Pb은 용융조업시간이 증가함에 따라 carbonate fraction은 약간씩 감소하였고[36), reducible fraction 또한 감소하는 것으로 나타났다. 한편, organic fraction은 4시간 용융시에 크게 증가하였는데 이는 슬래그 중에 약 0.3%로 존재하는 S성분에 의해 황화물 형태로 존재하는 Pb이 증가하였기 때문으로 판단되며, residual fraction은 용융조업시간을 증가시켜도 슬래그에서 검출되지 않았다. 소각재에 미량 존재하던 Cd은 용융공정의 모든 조업조건에서 슬래그로부터 완전분리되어 검출되지 않았기 때문에 존재형태를 생략하였다.

Table 4.3 Fractional composition of Cu in the ash and slag used in this experiment

Sample	Melting condition	Cooling type	Melting time	Digestion concentration (mg/kg)	Chemical fraction, mg/kg (wt. %)				
					Exchangeable	Carbonate	Reducible	Organic	Residual
Raw ash	-	-	-	3296.94	2.31 (0.07)	126.60 (3.84)	1153.27 (34.98)	1274.27 (38.65)	740.49 (22.46)
Melting slag	Oxidizing	Air cooled	2hr	520.50	ND	ND	17.02 (3.27)	302.57 (58.13)	200.72 (38.60)
		Slowly cooled		576.32	ND	5.13 (0.89)	11.93 (2.07)	385.50 (66.89)	9.09 (30.15)
	Reducing	Air cooled	2hr	567.24	0.11 (0.02)	0.62 (0.11)	15.43 (2.72)	350.78 (61.84)	200.24 (35.30)
		Slowly cooled	2hr	605.71	0.36 (0.06)	5.39 (0.89)	15.99 (2.64)	381.48 (62.98)	202.49 (33.43)
			3hr	380.50	ND	7.12 (1.87)	8.45 (2.22)	244.32 (64.21)	12.62 (31.70)
			4hr	224.58	ND	25.47 (11.34)	57.20 (3.19)	28.23 (53.13)	73.06 (32.53)

Table 4.4 Fractional composition of Zn in the ash and slag used in this experiment

Sample	Melting condition	Cooling type	Melting time	Digestion concentration (mg/kg)	Chemical fraction, mg/kg (wt. %)				
					Exchangeable	Carbonate	Reducible	Organic	Residual
Raw ash	-	-	-	8743.86	ND	443.31 (5.07)	1190.04 (13.61)	562.23 (6.43)	6548.28 (74.89)
Melting slag	Oxidizing	Air cooled	2hr	7691.44	ND	160.75 (2.09)	613.78 (7.98)	543.78 (7.07)	6372.36 (82.85)
		Slowly cooled		7294.07	ND	208.61 (2.86)	715.55 (9.81)	603.22 (8.27)	5766.69 (79.06)
	Reducing	Air cooled	2hr	7199.94	ND	211.68 (2.94)	768.95 (10.68)	719.99 (10.00)	5499.31 (76.38)
		Slowly cooled	2hr	6475.77	ND	157.36 (2.43)	614.55 (9.49)	518.71 (8.01)	5185.15 (80.07)
			3hr	6446.77	ND	172.13 (2.67)	687.23 (10.66)	331.36 (5.14)	5256.05 (81.53)
			4hr	5311.48	ND	155.10 (2.92)	691.02 (13.01)	26.03 (0.49)	4439.33 (83.58)

Table 4.5 Fractional composition of Pb in the ash and slag used in this experiment

Sample	Melting condition	Cooling type	Melting time	Digestion concentration (mg/kg)	Chemical fraction, mg/kg (wt. %)				
					Exchangeable	Carbonate	Reducible	Organic	Residual
Raw ash	-	-	-	1594.64	0.16 (0.01)	232.66 (14.59)	895.07 (56.13)	198.05 (12.42)	268.54 (16.84)
Melting slag	Oxidizing	Air cooled	2hr	226.39	ND	25.90 (11.44)	158.86 (70.17)	41.61 (18.38)	ND
		Slowly cooled		198.78	0.46 (0.23)	18.29 (9.20)	154.95 (77.95)	25.09 (12.62)	ND
	Reducing	Air cooled	2hr	126.58	0.14 (0.11)	8.11 (6.41)	96.90 (76.55)	21.42 (16.92)	ND
		Slowly cooled	2hr	106.44	ND	15.06 (14.15)	81.07 (76.17)	10.31 (9.69)	ND
			3hr	101.06	ND	14.28 (14.13)	75.86 (74.67)	11.32 (11.20)	ND
			4hr	35.36	ND	3.73 (10.56)	17.14 (48.46)	14.49 (40.98)	ND

4.4.2. 중금속 분리율

용융공정에서 배출되는 슬래그는 중금속 함량이 낮을수록 안정성이 높고 고부가가치 제품으로 활용할 수 있기 때문에 용융공정을 통해 소각재 중의 중금속 거동특성을 파악하여 적절한 조업조건으로 운전함으로써 슬래그에서의 중금속 분리율을 향상시켜야 할 것이다. 따라서 용융공정에서 조업조건에 따른 슬래그에서의 중금속 분리율을 살펴보고자 하였으며, 이를 위해 ASTM 886-82에 따라 슬래그 중의 중금속 농도를 분석하였다.

1) 용융분위기

용융분위기에 따라 슬래그에서의 중금속 분리율은 중금속 종에 따라 다양하게 나타났는데, Cu의 경우 산화분위기에서 제조된 슬래그에서 분리율이 약간 높게 나타났으나 환원분위기에서와 거의 유사한 값을 보였다. Nakahara 등[14]의 연구결과에 따르면, Cu는 대부분 비중분리에 의하여 메탈층으로 분리되며, 본 연구에서도 '4.2.'에서 그와 일치한 결과를 확인하였다. 한편, Jacob 등[13]의 연구결과에 따르면, Cu는 환원분위기에서보다 산화분위기에서 휘발이 더 잘 되는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서 Cu의 분리율이 산화분위기에서 높게 나타난 것은 Cu 대부분이 비중분리에 의하여 슬래그에서 분리되었으나 비중분리된 양의 차이보다 환원분위기에 비해 산화분위기에서 휘발이 더 잘 이루어져 휘발된 양의 차이가 더 크게 나타났기 때문으로 판단된다. Zn과 Pb은 산화분위기에서보다 환원분위기에서 제조된 슬래그에서 훨씬 높은 분리율을 보였다. Zn의 경우 산화분위기에서 안정한 산화물(Zn_2SiO_4, $ZnAl_2O_4$ 등)을 형성함에 따라 용융슬래그 내에서 분리가 잘 되지 않고 잔류하는 양이 많게 되므로 환원분위기에서보다 슬래그에서의 분리율이 낮게 나타난 것으로 판단된다[38]. 그러나 환원분위기에서도 다른 중금속들과 달리 Zn의 분리율은 50%에도 미치지 못했는데, 이는 Table 4.4에서와 같이 Zn이 슬래그에서 분리가 잘 이루어지지 않는 광물질 형태의 residual fraction으로 대부분 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 반면, Pb은 소각재에 비하여 reducible fraction이 증가하고 residual fraction이 감소한 것으로 보아 열적 거동이 활발하게 진행되어 슬래그에서의 분리율이 높게 나타난 것으로 예상된다. Yoshiie 등 (2000)[22]의 연구내용에 의하면, Cd은 모든 조건하에 1000℃ 이상의 온도에서 완전히 기화되어 슬래그 내에 잔류하지 않았으며, 본 연구에서도 Cd은 모든조건에서 완전히 분리되어 슬래그 내에서 검출되지 않았다.

2) 용융조업시간

용융분위기에 따른 중금속 분리율은 중금속 종에 따라 차이는 있었으나 환원분위기에서 높게 나타나는 것으로 확인되었다. 이러한 중금속 분리율을 더욱 더 향상시킬 수 있는 조업조건을 찾기 위해 환원분위기에서 용융조업시간을 증가시킴에 따른 슬래그로부터의 중금속 분리율에 대한 영향을 살펴보았다.

먼저, Cu는 용융조업시간이 증가함에 따라 슬래그에서의 분리율이 증가하였는데, 이와같이 Cu의 분리율이 증가한 것은 용융조업시간 증가함으로써 용융상태인 액상에서 비중이 큰 Cu의 침강시간이 충분히 확보됨에 따라 비중분리가 이루어질 가능성이 커졌기 때문인 것으로 판단되며, '4.2.'에서 확인할 수 있었다. Zn과 Pb은 용융조업시간이 증가함에 따라 고온에서 체류시간이 길어짐으로써 기화가능성이 증가하여 분리율이 증가된 것으로 판단되며[39], 특히, Pb은 4시간 용융시 분리율이 거의 100%에 달하였다. 그러나 Zn은 여전히 슬래그로부터의 분리율이 낮게 나타났으며, 존재형태 분석 결과, Table 4.4에서와 같이 용융조업시간이 증가하여도 Zn은 슬래그 중에 대부분 residual fraction으로 존재하는 것으로 확인되어 용융조업시간이 증가하여도Zn의 존재형태는 크게 변화하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 이러한 Zn의 분리율을 향상시키기 위하여 Zn의 존재형태를 전환하여 슬래그로부터 잘 분리할 수 있는 용융조업조건에 관한 연구가 선행되어야 할 것이다.

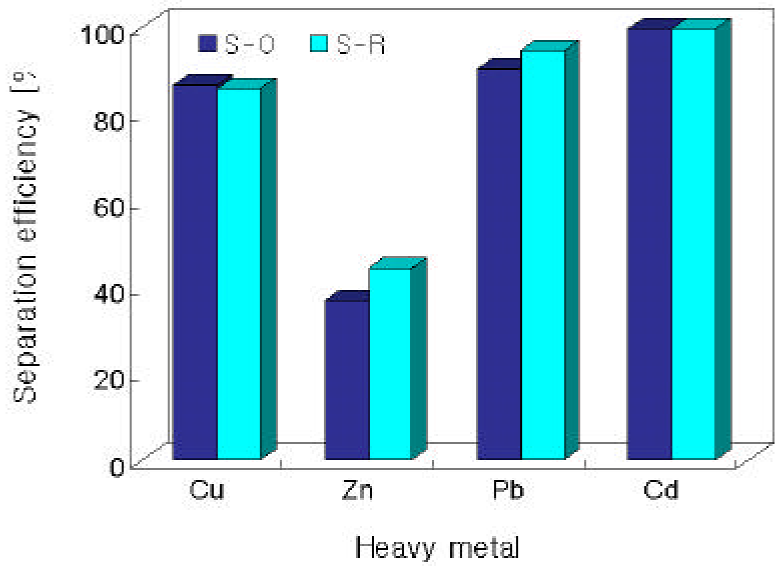


Fig. 4.5 Separation efficiency of heavy metals from slag with melting atmosphere : S-O, slowly cooled slag in oxidizing condition; S-R, slowly cooled slag in

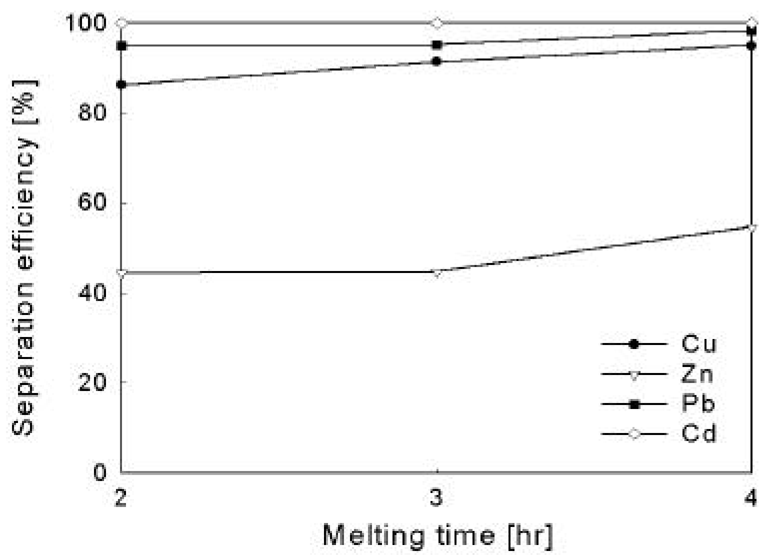


Fig. 4.6 Separation efficiency of heavy metals from slag with melting time.

4.4.3. 중금속 용출특성

용융공정을 통하여 소각재 중의 중금속의 안정화를 평가하기 위해서는 슬래그로부터의 중금속 용출농도를 소각재의 것과 비교하여야 할 것이다. 이를 위해 대상시료로 사용한 소각재와 도시폐기물 소각재 용융시 조업조건에 따른 슬래그 중의 중금속 용출농도를 분석하였으며, 그 결과를 Table 4.6에 나타내었다. 용출시험은 슬래그와 powder type인 소각재와의 객관적인 비교를 위해 각 용출시험법에 따른 입자 크기와 달리 agate mortar를 이용하여 소각재와 슬래그를 모두 200mesh이하의 크기로 분쇄하여 실시하였다.

슬래그 중의 중금속 용출농도는 조업조건 및 중금속 종에 따라 다양하게 나타났으며, Table 4.6에 나타낸 바와 같이 KSLT법과 TCLP법에 의한 용출농도는 원시료에 비하여 상당량 감소하였다. 이러한 결과는 위의 중금속 분리율에서 살펴보았듯이 용융공정에서 소각재 내에 존재하는 저비점 중금속 중 일부와 비등점이 높은 고비점 중금속 등의 화합물들이 다른 회재 구성성분과 함께 용융되면서 고용체 내에 안정한 형태로 고정되었거나, 고온에서 서로 다른 형태로 존재하는 중금속 성분이 각각의 특성에 따라 기화되거나 메탈층으로 이동되었기 때문으로 판단된다[5,8,13-14,29,33,34]. 그러나 TCLP법에 의한 Zn의 용출농도는 모두 음용수 수질기준을 초과하는 것으로 나타났다. 한편, 용출농도는 서냉방식으로 냉각된 슬래그에서보다 공냉방식으로 냉각된 슬래그에서 낮게 나타났다. 西野順也와 田原賢日(1998)[23]의 연구결과에 따르면 결정화가 어느정도 진행된 슬래그는 조직이 아주 세밀하며, 알칼리 금속이나 미량금속은 비정질 조직에 잔류하고 있기 때문에 용출이 쉽게 된다고 하였다. 따라서 서냉슬래그에서의 중금속 용출농도가 유리질의 공냉슬래그에서보다 높게 나타난 것도 이러한 이유에서 기인된 것으로 사료된다.

먼저 KSLT법에 의한 슬래그 중의 중금속 용출농도를 살펴보면, 모든 중금속의 용출농도가 음용수 수질기준보다 상당히 낮게 나타났음을 알 수 있다. Cu의 경우 산화분위기에서보다 환원분위기에서 용출농도가 낮게 나타났으며, 특히 환원분위기에서 공냉방식으로 냉각된 슬래그에서는 Cu가 거의 용출되지 않는 것으로 나타났다. Cu 화합물을 용해도(solubility)의 관점에서 보면 환원조건으로 용융고형화 했을 때 Cu 화합물들이 환원특성에 따라 불용해성(insoluble)이며 비등점도 높은 원소형태의 Cu로 슬래그 내에 잔류[38]하고 있으므로 Cu의 용출농도가 보다 낮게 나타난 것으로 판단된다. 그리고 용융조업시간이 증가함에 따라 그 용출농도가 감소하였으며, 이는 Fig. 4.6에서와 같이 용융조업시간에 따라 분리율이 증가하여 용출농도가 감소한 것으로 사료

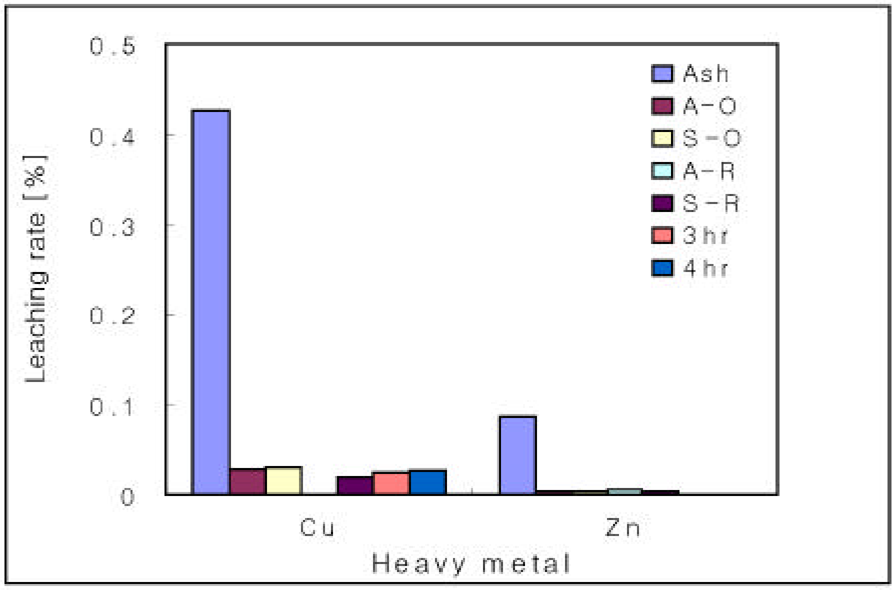
된다. Zn은 용융분위기 및 냉각방식에 따른 용출농도의 차이는 크게 나타나지 않았으며, 환원분위기에서 3시간 이상 용융시에는 용출이 거의 되지 않았다. Zn이 슬래그 중의 함량이 높음에도 불구하고 이와같이 용출농도가 낮게 나타난 것은 Table 4.4에 나타낸 바와 같이 Zn이 자연환경에서 용출이 거의 이루어지지 않는 안정한 광물질 형태의 residual fraction으로 대부분 존재하기 때문으로 판단된다. 한편, Pb과 Cd은 모든 슬래그에서 용출농도가 검출되지 않았는데 소각재에 비하여 슬래그 중의 Pb과 Cd은 용융공정에서 대부분 슬래그에서 분리되어 그 농도가 상당히 낮고 안정한 형태로 존재하여 용출가능성이 감소하였기 때문인 것으로 사료된다.

TCLP법에 의한 용출농도는 소각재에서와 마찬가지로 KSLT법에서보다 높게 나타났다. Cu의 용출농도는 KSLT법에 의한 경우와 상반된 결과로 환원분위기에서보다 산화분위기에서 용출농도가 높았으며, 용융조업시간이 증감함에 따라서는 그 용출농도는 감소하였다. 한편, Zn의 용출농도는 음용수 수질기준을 모두 초과하였는데, 이는 Zn이 슬래그 내에 자연환경에서 안정한 광물질 형태인 residual fraction으로 대부분 존재하지만 다른 중금속에 비해 슬래그 중의 함량이 높아 TCLP법의 용출조건인(2.88 ±0.05) 강산성 환경에서의 용출농도가 높게 나타난 것으로 판단된다. 이러한 Zn의 용출농도는 산화분위기에서 공냉방식으로 냉각된 슬래그에서 가장 낮게 나타났고, 용융조업시간이 증가하면서 약간씩 감소하는 경향을 보였다. Pb과 Cd은 KSLT법에서와 마찬가지로 거의 용출되지 않았다.

슬래그의 안정성을 평가하기 위하여 KSLT법에 의한 용출농도를 이용하여 슬래그 내의 각 중금속 함량에 따른 용출율을 계산하였으며, 소각재의 용출율과 함께 Fig. 4.7에 나타내었다. 소각재에 비하여 슬래그에서의 중금속 용출율은 상당히 낮게 나타났으며, 특히 소각재에서 용출율이 매우 높게 나타난 Pb은 슬래그에서 거의 용출되지 않아 슬래그의 안정성은 높을 것으로 판단된다. 전반적으로 용출율은 서냉된 슬래그보다 공냉된 슬래그에서 낮게 나타났으며, 용출농도가 낮을수록 용출율 또한 낮게 나타났으나, 용융조업시간이 증가함에 따라 용출농도가 감소한 Cu의 경우 그 용출율이 증가하였다. Table 4.4에서와 같이 Cu는 용융조업시간이 증가함에 따라 약 산성환경에서 용출이 잘 되는 carbonate fraction이 증가하였고, 이에 따라 Cu의 용출율 또한 증가한 것으로 판단되며, Lee 등(1999)[36)]의 연구결과에서도 이와 유사한 경향을 확인할 수 있었다.

Table 4.6. Leaching concentration of heavy metals in the ash and slag used in this experiment

Melting Condition	Melting time	Cooling type	Species	Leaching method		Drinking Water Standards (㎎/ℓ)
				KSLT (㎎/ℓ)	TCLP (㎎/ℓ)	
Raw ash	-	-	Cu	1.404	2.786	1
			Zn	0.763	11.860	1
			Pb	12.987	0.559	0.05
			Cd	0.011	0.166	0.01
Oxidizing	2hr	Air cooled	Cu	0.015	0.069	1
			Zn	0.025	6.296	1
			Pb	ND	ND	0.05
			Cd	ND	ND	0.01
		Slowly cooled	Cu	0.018	0.649	1
			Zn	0.028	10.820	1
			Pb	ND	ND	0.05
			Cd	ND	ND	0.01
Reducing	2hr	Air cooled	Cu	ND	0.093	1
			Zn	0.038	9.239	1
			Pb	ND	ND	0.05
			Cd	ND	ND	0.01
		Slowly cooled	Cu	0.011	0.804	1
			Zn	0.028	7.647	1
			Pb	ND	ND	0.05
			Cd	ND	ND	0.01
	3hr	Slowly cooled	Cu	0.009	0.534	1
			Zn	ND	7.437	1
			Pb	ND	ND	0.05
			Cd	ND	ND	0.01
	4hr	Slowly cooled	Cu	0.006	0.194	1
			Zn	ND	7.109	1
			Pb	ND	ND	0.05
			Cd	ND	ND	0.01



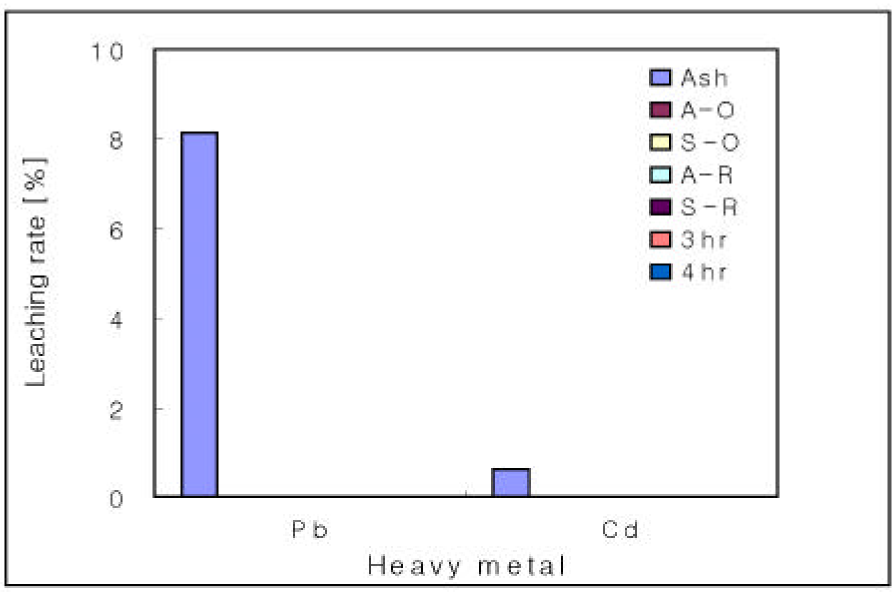


Fig. 4.7 Leaching rate of heavy metals in the ash and slag used in this experiment (A-O : Air-cooled slag in oxidizing condition, S-O : Slowly-cooled slag in oxidizing condition, A-R : Air-cooled slag in reducing condition, S-O : Slowly-cooled slag in oxidizing condition, 3hr : melting slag for 3hr in reducing condition, 4hr : melting slag for 4hr in reducing).

제 5장 결 론

도시폐기물 소각재의 용융고형화시 조업조건에 따른 중금속 거동특성을 살펴보았으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용융분위기 및 냉각방식에 따른 슬래그의 물성변화를 살펴보았으며, 산화 및 환원 용융 모두에서 공냉슬래그는 유리질을 서냉슬래그는 결정질을 형성하는 것으로 나타났다. 또한, 용융분위기에 따른 슬래그의 물성변화는 뚜렷하게 나타나지 않아 슬래그의 물성은 용융분위기 보다는 냉각방식에 의한 영향이 더 큰 것으로 판단되었다.

2. 용융공정에서 배출된 용융슬래그는 슬래그층(slag layer), 전이층(transition layer), 그리고 메탈층(metal layer) 등으로 분리할 수 있으며, 용융조업시간이 증가함에 따라 전이층은 감소하고 메탈층은 증가하여 중금속의 비중분리가 더욱 더 활발하게 진행됨을 알 수 있었다.

3. 슬래그 중의 중금속 존재형태는 용융분위기 및 냉각방식에 의해서는 크게 변화되지 않았으나, 용융조업시간이 증가함에 따라 중금속 존재형태의 변화가 크게 나타났다. 그러므로 슬래그 내 중금속 존재형태는 용융분위기 및 냉각방식 보다 용융조업시간에 의한 영향이 더 큰 것으로 판단되었다.

4. 용융공정에서 조업조건에 따른 중금속 분리율은 산화분위기에서보다 환원분위기에서 전반적으로 높게 나타났으며, 환원분위기에서 용융조업시간이 증가함에 따라 분리율 또한 증가하였다. 특히, Pb은 용융조업시간이 증가함에 따라 분리율이 거의 100%에 이르렀으며, Cd은 모든 조건에서 완전분리되어 슬래그에서 검출되지 않았다. 그러나 대부분 residual fraction으로 존재하던 Zn의 분리율은 다른 중금속에 비하여 상당히 낮게 나타났다.

5. 용융공정에서 슬래그 중의 중금속 용출농도는 용융분위기, 냉각방식, 용융조업시간 등의 조업조건과 중금속 종에 따라 다양하게 나타났으며, 음용수 수질기준을 모두 초과한 소각재에 비해 상당량 감소하였다. 중금속 분리율이 증가할수록 용출농도가 감소하였으며, 특히, Pb과 Cd은 거의 용출되지 않았다. 용출율 또한 소각재에 비하여 상당히 낮게 나타나 용융공정을 통하여 소각재 중의 중금속이 슬래그 내에 안정화되었음을 확인할 수 있었다.

따라서 도시폐기물 소각재 고온용융고형화시엔 대상시료의 중금속 존재형태 및 성상에 따라 적절하게 조업조건을 변화시켜야 할 것이고, 환원분위기에서 용융조업시간을 증가시킴으로써 중금속 함량이 낮고 안정성이 높은 슬래그를 얻을 수 있을 것으로 판단되며, 용융공정에서 분리된 중금속의 회수 및 재활용 기술에 관한 연구가 병행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Azuma, K. : “Fluidized Bed Furnace in Sludge Incineration”, J. Pollut. Contr., 21(9), pp.838-844(1985).

2. Kawaguchi, M. : “Co-incineration System of Municipal Refuse and Sewage Sludge by Fluidized Bed Incinerator”, J. Environ. Pollut contr. of Japan, 21, pp.853-859(1985).

3. Buchnioz, B. A. : “Trace metal Analysis of Size-fractioned Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash and Its Leachate”, J. Environ. Sci. Health, 28A(2), pp.423-441(1993).

4. Jesse, R. C. : "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste", Van Nostrand Reinhold, pp.2-(1990).

5. Sakai, S. and Masakatsu, H. : "Municipal Solid Waste Incinerator Residue Recycling by Thermal Processes", Waste Management, 20(2-3), pp.249-258(2000).

6. **小島 昭**, **柳泥 琳江** : “**一般廢棄物燒却フライアッシユの燒成磁性化と再利用**”, **資源環 境對策**, 30(8) (1994).

7. **竹中伸也** : “**都市ゴミ燒却灰のブラズマ熔融處理**”, **廢棄物の熔融處理・再資源化技術と有 效利用**, **工業技術會**, pp.209-221(1992).

8. **阿部清一** : “**廢棄物の熔融處理と再資源化**”, **廢棄物の熔融處理・再資源化技術と有效利用**, **工業技術會**, pp.119-147(1992).

9. Shibasaki, Y. and M. Nishigaki : “**燒却殘渣の熔融固化とリサイクル研究の動向**”, **資源環境對策**, 30(12), pp.1163-1172(1994).

10. Hiraoka, M. : “Advanced Sludge Thermal Processes in Japan”, Wat. Sci. Technol., 30(8), pp. 139-148(1994).

11. 桃井清至 : "下水汚泥の溶融特性と結晶化に關する研究", 環境技術, 20(7), pp.29-34(1991).

12. Suzuki, T., Yosigae, T., Palter, D. C., Kasai, T. and Itoh, S. : "Development of a Low-NO_x Emission Slagging Combustor", Combust. Sci. Tech., 93, pp. 111-128(1993)

13. 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).

14. Nakahara, K., Tada, M., Yamamoto, H., Shinagawa, T., Akashi, T. and Tsurui, M. : ごみ焼却殘渣の溶融處理と重金屬資源の循環, NKK技報, 170, pp. 8-14(2000).

15. Eiceman, G. A., Clement, R. E. and Karas, F. W. : "Analysis of Fly Ash from Municipal Incinerators for Trace Organic Compounds, Analytical Chemistry", 51(14), pp.2343-2350(1979).

16. 임채현, 김희택, 손정현, 장윤석 : "도시 소각로 쓰레기 소각 후 생성된 폐가스 및 비산재 중에 포함된 다이옥신류의 측정 및 특성고찰", 공업화학회지, 8(5), pp.790-795(1997).

17. Jakob, A., Stucki, S. and Struis, R. P. W. J. : "Complete Heavy Metal Removal from Fly Ash by Heat Treatment : Influence of Chlorides on Evaporation Rates", Environ. Sci. Technol., 30(11), pp.3275-3283(1996)

18. 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)

19. Verhulst, D., Buekens, A., Spencer, P. J., Eriksson, G. : "Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces", Environ. Sci. Technol., 30(1), pp.50-56(1996)

20. Oku, S., T. Kasai, M. hiraoka and N. Takeda : “Melting System for Sewage Sludge”, Wat. Sci. Technol., 22(12), pp.319-327(1990).

21. **서용칠** : “Ash **처분**”, **슬러지 및 폐기물소각기술**, pp.17-1 17-22(1995).

22. Yoshiie, R., Kawaguchi, M., Nishimura, M. and Moritomi, H. : "Experimental Analysis of Heavy Metal Emission in Melting Treatment of Incineration Ash", J. of Chem. Eng. of Japan, 33(3), pp.551-554(2000).

23. **西野順也**, **田原賢日** : "**都市ごみ焼却灰及び飛灰の物性と溶融處理**", Journal of the Ceramic Society of Japan, 106(11), pp.1117-1123(1998).

24. **金井榮一**, **島 健**, **龜屋降志**, **桃井清室**, **第** 6 **回廢棄物學會研究發表講演論文集**, pp. 454-456(1995).

25. **原 雄**, “**ごみ焼却灰の リサイクル・有效利用最前線**”, TIC, pp.1-32(1997).

26. **김진법**, **이우근** : :**도시폐기물 소각잔사 중에 함유된 중금속의 용출특성에 관한 연구**", **대한환경공학회지**, 19(4), pp.481-490(1997)

27. **조순행**, **유희찬**, **최영수** : "**폐기물 용출시험 방법의 비교**", **대한환경공학회지**, 17(10), pp.983-992(1995)

28. 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).

29. Sørensen, M. A., Koch, C. B., Stackpoole, M. M., Bordia, R. K., Benjamin, M. M. and Christensen, T. H. : "Effects of Thermal Treatment on Mineralogy and Heavy Metal Behavior in Iron Oxide Stabilized Air Pollution Control Residues", Environ. Sci. Technol., 34(21), pp.4620-4627(2000)

30. Tessier, A., Cambell, P. G. C. and Bisson, M. : "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metal", Analytical Chemistry, 51(7), pp.844-850(1979).

31. Kirby, C. S. and Rimstidt, J. D. : "Mineralogy and Surface Properties of Municipal Solid Waste Ash", Environ. Sci. Technol., 27, pp.652-660(1993)

32. 허해준, 서정인, 김영재, 박노삼 : "매립처분장에서 소각잔사로부터 유래된 납의 용출특성과 납의 흡착제로서의 복토층의 역할", 대한환경공학회지, 21(2), pp.225-233(1999)

33. 五十嵐 操, 上田義一 : "下水汚泥旋回溶融における重金屬の擧動", 下水道協會誌, 36(446), pp.133-141(1999)

34. Brunner, P. H. and Mönch, H. : "The Flux of Metals through Municipal Solid Waste Incineration", Waste Management and Research, 4, pp.105-109(1986)

35. Katou, K., Asou, T., Kurauchi, Y., and Sameshima, R. : "Melting Municipal Solid Waste Incineration Residue by Plasma Melting Furnace with Graphite Electrode", Thin Solid Films, 386, pp.183-188(2001)

36. Lee, W.-K., Cheon, J.-R., Kim, J.-B. : " The Behavior oh Hevay Metals by Thermal Treatment of MSWI Fly Ash under the Reduction Condition (I)", J. of Korean Society of Environmental Engineers, 21(4), pp.699-709(1999)

37. Wunsch, P., Greilinger, C., Bieni다, D., and Kettrup, A. : "Investigation of the Binding of Heavy Metals in Thermally Treated Residues from Waste Incineration", Chemosphere, 32(11), pp.2211-2218(1996)

38. Robert H. P. and Cecil H. C. : Chemical Engineers' Handbook, 5th edition, pp.3-6 3-24(1973).

39. Kang, H.-Y. and Lee, Y.-D. : "Heavy Metals Behavior during the Thermal Destruction of Wasted Sludge from a Municipal Wastewater Treatment Plant", J. of KSEE, 18(1), pp.83-89(1996)

감사의 글

어떠한 일을 매진하여 크고 작은 결실을 얻기까지의 과정을 돌아보며 고마움을 전하는 것은 참으로 소중한 것으로 생각됩니다. 저 또한 이 논문이 완성되기까지를 되돌아보며 도움을 주신분들께 고마움을 전합니다.

본 논문이 완성되기까지 부족한 저를 일깨워주시며 격려와 사랑으로 지도해 주신 이제근 교수님의 무한한 은혜 가슴깊이 감사드립니다. 본 논문을 심사해주시면서 유익한 조언을 해 주셨던 여석준 교수님과 이병헌 교수님, 평소에 깊은 관심으로 아낌없이 조언과 격려를 해 주신 박청길 교수님, 이석모 교수님, 강임석 교수님, 그리고 본교의 환경지질과학과의 박맹언 교수님과 화학공학과 임준혁 교수님께도 고마움을 전합니다.

실험실이라는 인연의 끈으로 맺어진 사랑하는 후배에게 많은 격려를 해 주신 사하구청의 김태근 선배님과 동서대학교 환경공학과의 장정국 선배님, 바쁘신 업무에도 많은 도움을 주신 한국기계연구원의 김우현 선생님께도 감사를 드립니다.

실험실에서 생활하면서 진심어린 사랑으로 이끌어주신 엄경섭 선배님, 이경란 선배님, 김경희 선배님, 정대철 선배님, 서용수 선배님, 정재근 선배님, 손태일 선배님, 성호진 선배님, 서세훈 선배님, 이상근 선배님, 이현동 선배님, 배성열 선배님, 홍성호 선배님, 저의 앞날을 걱정해주시며 많은 조언과 힘을 주신 정순길 선배님, 깊은 관심으로 도움을 주신 임성일 선배님과 이용택 선배님께도 깊이 감사드립니다. 그리고 실험실이라는 작은 공간에서 많은 시간을 함께 했던 박찬효 선배님, 노영민 선배님, 나윤희 선배님, 뒤에서 열심히 도와주었던 재욱, 미숙, 훈근, 희경, 우경, 을선, 그리고 보이지 않게 도움을 주신 선후배님들께 진심으로 고마움을 전합니다. 또한 대학원 생활을 시작하면서부터 본 논문이 완성되기까지 곁에서 세세한 부분까지 챙겨주셨던 김미란 선배님, 실험실에 발을 디딜 때부터 많은 부분을 공유해 주신 큰 형님같은 이재희 선배님, 변치 않는 우정으로 관심과 격려를 아끼지 않은 동기 현선, 에게도 고마움을 전합니다.

벗이라는 이름으로 많은 힘이 되어준 상세, 동식, 민우, 아주 오랫동안 깊은 우정으로 지켜봐준 정훈, 주환, 학부과정을 함께 해온 황정환 선배님, 문동석 선배님, 김용한 선배님, 정배, 재원, 선희, 지나, 명옥, 미영, 백미, 수정, 대학원 동기로서 힘이 되어주었던 김상균 선배님, 김경동 선배님, 그리고 김효진 동기님께도 고마움을 전합니다.

무엇보다도 이 자리에 있기까지 많은 부분을 희생해주시며 깊은 사랑과 아낌없는 배려를 해주셨던 부모님께 머리숙여 감사드립니다. 그리고 형이라는 이름으로 언제나 큰 힘이 되어주셨던 큰 형님과 작은 형님, 멀리 있지만 항상 응원해 주며 큰 버팀목이 되어 주었던 에게 진심어린 감사를 드립니다.