

소각 비산재의 적정처리를 위한 기초연구(Ⅱ)
- 용출인자의 영향 -

김진범* · 이우근 · 심영주

*녹색사람들(주) 연구개발부
강원대학교 환경·생물공학부

(2000년 2월 28일 접수, 2000년 5월 2일 채택)

A Basic Study on the Effective Management
for MSWI Fly Ash(Ⅱ)
- Effect of Leaching Parameter -

Jin-Beom Kim* · Woo-Keun Lee · Yeong-Ju Shim

**Division of Research & Development, G.P. Inc.
Division of Environmental & Biological Engineering, Kangwon National University*

ABSTRACT

Our study was performed to evaluate the effect of leaching parameters including the physicochemical characteristics and the fractionated composition of heavy metals on the release of heavy metals in fly ash discharged from MSWI. Leaching parameters such as pH, CEC, particle size, and exchangeable fraction among the fractional composition classified by sequential extraction procedure are considered. The leaching rate of heavy metal released by KSLT method is largely dependent on the pH of fly ash. The effect of pH on the release of heavy metals is different from elements. It appears that the leaching rate of cadmium and copper decreases with increasing pH, while lead and zinc increases at the condition of neutral or strong alkali condition, which suggests that the leaching of heavy metals are limited by the solubility. It is found that the effect of CEC is similarly to that of pH. D_{10} among the particle size of fly ash is negative correlated with the concentration of heavy metals leached by KSLT method. In the case of exchangeable fraction, the leaching rate of heavy metals is linearly correlated with the exchangeable fraction for the fly ash below 40 meq/100g of CEC, but not related out of the range.

Key Words : pH, CEC, D_{10} , Fly Ash, Leaching Parameter, Leaching Rate, Heavy Metal

요약문

본 연구는 소각 부산재의 물리·화학적 특성이 중금속의 용출 거동에 미치는 영향을 알아보고자 수행되었다. 영향인자로써는 부산재의 pH, CEC, 입자크기, 연속추출방법에 의해 분류된 중금속의 존재형태 중에서 exchangeable fraction을 고려하였다. KSLT법에 의한 중금속의 용출율은 pH에 크게 의존적이고 원소에 따라 차이를 보였다. 카드뮴과 구리의 용출율은 pH가 증가함에 따라 감소한 반면, 납과 아연은 중성 또는 강알칼리성 조건에서 증가하는 것으로 나타났는데, 중금속의 용출 거동이 용해도에 의해 제한됨을 나타내 준다. CEC가 중금속의 용출율에 미치는 영향은 pH와 비슷한 것으로 나타났다. 부산재의 입자크기 중에서 D_{10} 은 KSLT법에 의한 중금속의 용출량과 음의 상관성을 나타내었다. Exchangeable fraction의 경우는 부산재의 CEC 값이 40 meq/100g 미만인 시료는 선형관계에 있지만, 그 외의 CEC 값에서는 비선형관계를 보여 주었다.

주제어 : pH, 양이온교환용량, D_{10} , 부산재, 용출인자, 용출율, 중금속

1. 서론

오늘날 산업화와 인구증가로 도시폐기물의 발생량이 급격히 증가하고 있는 추세이다. 이에 정부에서는 폐기물의 소각처리율을 높이려는 중장기적인 계획을 수립하여 추진중이다. 폐기물을 소각처리할 경우 부피 감용화 효과가 크기 때문에 매립장의 사용연한을 연장시킬 수 있다. 그러나 소각시 발생하는 소각재 중에는 미량의 다이옥신과 유해 중금속이 고농도로 함유되어 있어 소각재 처리는 새로운 환경문제로 대두되었다.¹⁾

지금까지 대형소각장에서 배출되는 소각재는 1996년 90,840톤/년, 1997년 121,601톤/년으로 소각재의 발생량이 점차 증가하고 있는 추세이다. 소각재 중에서도 부산재에 함유된 카드뮴과 납은 지정폐기물의 여부를 판정하는 용출시험법에 의한 용출량이 법적인 허용기준치를 크게 초과하는 것으로 보고된 바 있어, 중금속의 용출로 인한 2차 오염을 방지하기 위해서는 소각재의 적절한 관리가 필요한 것으로 판단된다.²⁾ 이전의 연구에 따르면, 폐기물의 조성, 연소실의 형태, 입자의 포집효율, 시료의 채취지점 등이 중금속의 용출 거동에 영향을 주는 것으로 보고되었다.³⁾ 그러나 실제 소각공정에서 연소조건이나 폐기물의 조성변화가 중금속의 용출 거동에 미치는 영향을 규명하기란 매우 어려우며, 부산재와 물이 접촉할 때 중금속의 용출특성은 용액의 조성

따라 다르기 때문에 부산재의 물리·화학적 특성에 의한 영향이 더 크게 작용할 수 있다.

이에 본 연구에서는 부산재의 pH, CEC, 입자크기 등의 물리·화학적 특성과 존재형태 중에서도 결합력이 가장 약한 exchangeable fraction을 중금속의 용출요인으로 고려하였으며, 유해성 판정에 이용되는 표준용출시험법에 의한 중금속의 용출특성에 대한 용출요인의 영향을 고찰하여 부산재의 적정관리를 위한 기초자료로 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상시료

시료는 국내에서 운영되고 있는 14개소의 도시폐기물 소각장에서 집진장치에 포집되는 부산재를 채취하였으며, 일부 소각장은 1회 이상 채취하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 부산재의 물리·화학적 특성

부산재의 pH는 폐기물공정시험법⁴⁾ 제4절 제1항에 따라 측정하였고, CEC(Cation Exchangeable Capacity)는 1N-아세트산 침출법⁵⁾을 이용하였다.

비산재의 입경분포는 입도분석기(Master sizer 20, England)를 이용하여 분석하였다.

2.2.2. 중금속 용출 거동

비산재 중에 함유된 중금속의 용출 거동은 국내용출시험법(이하 "KSLT법")과 Tessier 등(1979)이 제안한 연속추출방법을 이용하였으며, 이전의 연구 논문⁶⁾에 자세히 기술하였다. KSLT법에 의한 중금속의 용출량은 소각장별 비산재 중에 함유된 총량이 다른 점을 고려하여 총량에 대한 용출율로 환산하여 표시하였으며, 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{용출율}(\%) = \frac{C_e}{C_T} \times 100$$

여기서 C_e 는 KSLT법에 의해 용출된 중금속 양(mg/kg)이고 C_T 는 비산재 중의 중금속 총량(mg/kg)을 나타낸다.

2.2.3. 중금속 분석

실험에 사용된 모든 시료는 0.45 μ m 유리여과기로 감압 여과한 후 여액을 AAS(Atomic Absorption Spectrometry, Varian Techtron AA-6)로 분석하여 Cd, Cu, Pb, Zn의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

Fig. 1은 비산재의 pH와 KSLT법에 의한 중금속의 용출율 사이의 관계를 나타낸 것이다. 카드뮴은 pH 8 이하에서 10% 이상의 높은 용출율을 보였으나 그 이상의 pH에서는 급격히 감소하였다. 구리는 pH에 따른 용출율이 카드뮴과 비슷한 경향을 보였으며, pH 7 이하의 일부 시료를 제외하면 1% 미만의 낮은 용출율을 나타냈다. 납과 아연은 카드뮴, 구리와 다른 경향을 보였는데, 알칼리성 영역에서 용출율이 현저히 증가하였다. 납의 용출율은 pH 7 이하와 pH 10 이상의 영역에서 높았고, 그 외의 영역에서는 매우 낮았다. 아연의 경우도 pH 8 이하에서는 pH가 증가함에 따라 용출율이 감소하였지만 pH

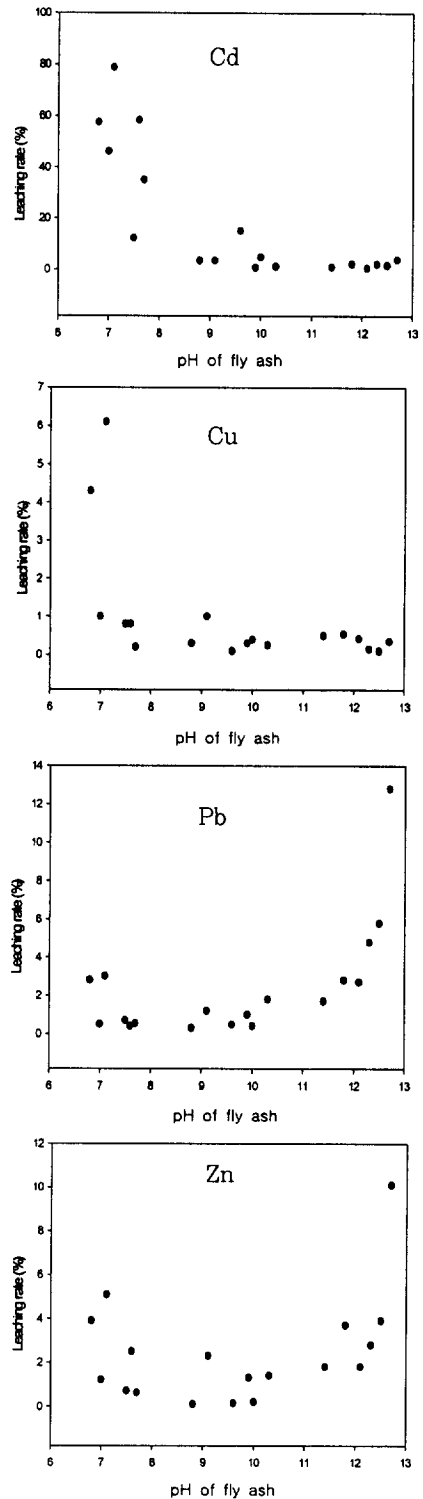


Fig. 1. Variations in leaching rate of the heavy metals with the pH of fly ash. The leaching test was done by KSLT method.

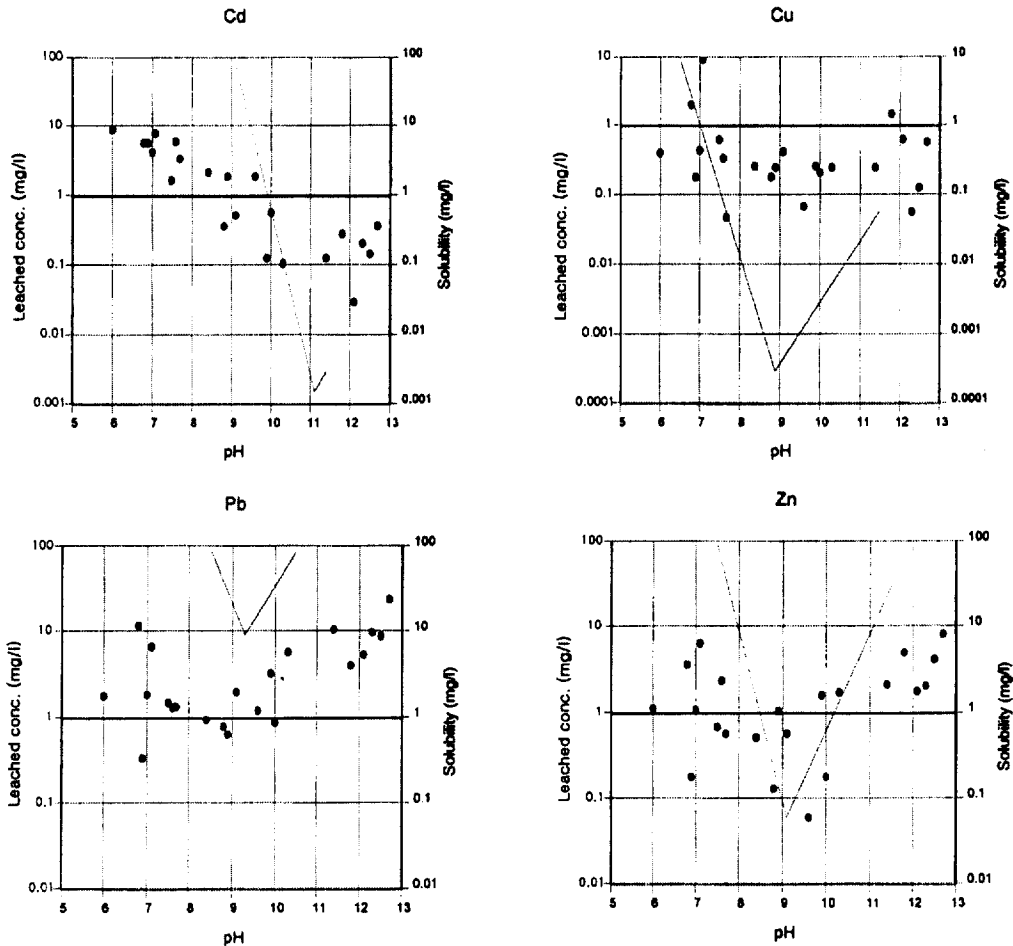


Fig. 2. Concentration of heavy metal in the leachate and solubility of metal hydroxides as a function of pH.

10 이상에서는 다시 증가하였으며, pH 8~10 사이에서 가장 낮은 용출율을 나타냈다.

이와 같이, 대부분의 중금속은 pH 8~10 사이에서 작게 용출되었고 그 외의 영역에서는 중금속에 따른 용출 거동이 큰 차이를 나타냈다. 이러한 결과는 pH에 따른 중금속의 용해도와 관련이 있는 것으로 판단된다. Fig. 2는 미국 EPA(1983)에서 제시한 각 성분별 용해도와 소각 비산재에서 용출된 중금속의 농도 사이의 관계를 나타낸 것이다.⁷⁾ 대부분의 중금속은 양쪽성 성질을 가지고 있어서 산성과 강알칼리성 영역에서 용해도가 증가하였다. 용해도의 최저값은 성분별로 차이가 있는데, 카드뮴 pH 10~12, 구리 pH 8~10, 납 8.5~9.5, 아연 8~10 등으로 나타났다. 특히 납과 아연은 카드뮴, 구리에

비해 최저 용해도 값과 용해도 곡선의 기울기가 큰 것으로 나타나 작은 pH 변화에도 용출량이 큰 차이를 보일 것으로 예상된다. 소각 비산재에서 용출된 중금속의 농도를 EPA 자료와 비교해 보면, 용해도 곡선의 기울기가 EPA 자료보다 완만하고 아연의 용출량이 가장 유사한 경향을 보여주었다. 카드뮴과 구리는 EPA의 용해도 곡선보다 윗부분에 위치하고 있어 중금속의 용출량이 금속 수산화물의 생성에 의해서만 제한되지 않는 것으로 나타났다. 반면에 납은 EPA의 용해도 곡선보다 아랫부분에 위치하고 있어 카드뮴, 구리와 마찬가지로 금속 수산화물의 생성 이외의 다른 요인에 의한 영향을 받는 것으로 나타났다. 아연은 EPA의 자료와 비교할 때 실제 용출량은 완만한 곡선을 보이지만 금속수산화물을 생성

하는 용해도 곡선과 거의 유사한 점을 감안하면, 수산화물 형태의 아연이 용출량을 제한하는 것으로 보인다. 비산재 중의 중금속 용출량과 금속 수산화물의 용해도 곡선 사이에 약간의 차이를 보이는 것은 소각 비산재에 존재하는 다양한 원소들의 용출로 인한 복합적인 영향과 금속 수산화물 이외의 산화물, 탄산염, 염화물 등이 중금속의 용출 거동에 영향을 주었기 때문으로 판단된다.⁸⁾ 용출된 중금속은 중금속의 총량보다는 pH에 의한 영향을 크게 받는 것으로 나타났는데, 이전의 연구결과⁹⁾에서 소각장별로 발생하는 비산재의 물리·화학적 특성이 큰 차이를 보이는 것을 고려하면 pH가 중금속의 용해도를 제한하는 주된 요인으로 작용함을 제시해 준다.

3.2. CEC의 영향

Fig. 3은 비산재의 CEC에 따른 중금속의 용출을 나타낸 것이다. 카드뮴의 용출율은 CEC 30 meq/100g 이하일 때 높게 나타났으나 그 이상의 CEC 값에서는 5% 이하의 낮은 용출율을 보여주었다. 구리의 용출율은 CEC 30 meq/100g 미만의 두 시료를 제외하고는 1% 미만으로 낮아 CEC에 의한 영향이 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 납의 용출율은 CEC 25 meq/100g 정도에서 높고 CEC 27~37 meq/100g의 범위에서 가장 낮았으며, CEC 45 meq/100g 이상에서는 용출율이 다시 증가하였다. 아연은 납과 비슷한 경향을 보여주었는데, CEC 30 meq/100g 미만과 CEC 45 meq/100g 이상에서 높은 용출율을 나타내었다.

CEC에 따른 중금속의 용출을 관계를 pH의 함수로 나타낸 것과 비교해 보면, 대부분의 중금속이 대체적으로 비슷한 경향을 보여주었다. 이것은 측정 CEC 값이 용액 중에 존재하는 수소이온의 함수로 계산되었기 때문이다. 그러나 중금속의 용출율을 pH의 함수로 나타내면 소각공정별 용출 거동을 명확하게 구분할 수 없는데, 이것은 소각공정이 B형이지만⁹⁾ 비산재의 pH가 높은 경우에는 소각공정이 A형인 소각장⁹⁾과 유사한 용출 거동을 보여주기 때문이다. 반면에 CEC의 함수로 중금속의 용출을 나타내면, 소각공정에 따라 2개의 그룹으로 분류되고 소각공정에 의한 중금속 용출 거동의 영향을 알 수 있다.

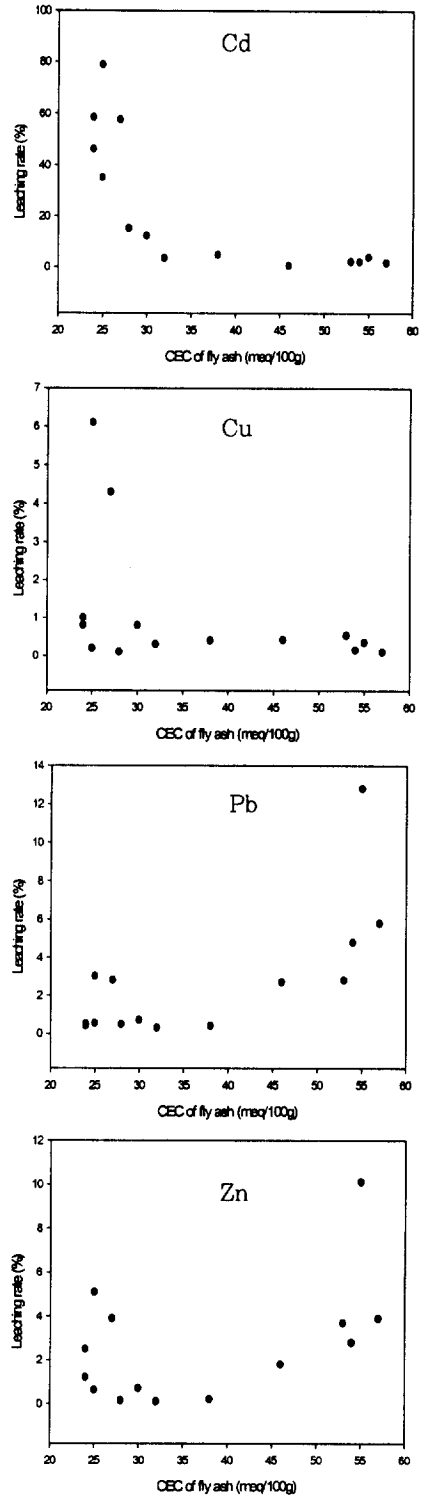


Fig. 3. Variations in leaching rate of the heavy metals with the CEC of fly ash. The leaching test was done by KSLT method.

3.3. 입자크기의 영향

입자의 크기는 비표면적과 관련이 있으며, 일반적으로 입자의 크기가 작을수록 비표면적이 크다. 여기서는 입자의 크기가 중금속의 용출 거동에 미치는 영향을 알아보기 위해 누적곡선상에서 작은 입자가 전체 입자의 10%에 해당되는 D_{10} 과 비교하였으며, 그 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 대상 중금속은 모두 D_{10} 이 커짐에 따라 용출량이 감소하였는데, 이것은 D_{10} 이 클수록 전체 입자의 평균입경이 커지기 때문에 상대적으로 비표면적이 감소하여 물과의 접촉면적이 줄어든 것과 입자가 커질수록 중금속 함량이 감소하는데 원인이 있는 것으로 판단된다. 중금속 중에서도 구리($r^2=0.61$)와 아연($r^2=0.62$)은 카드뮴($r^2=0.06$)과 납($r^2=0.34$)에 비해 D_{10} 과의 상관성이 높은 것으로 나타났다. 이러한 상관관계는 로그-로그 함수로 나타낸 것으로서, 중금속의 용출량과 입자의 크기는 선형관계보다는 대수관계로 표현했을 때 좋은 상관성을 보여주었다. 그러나 카드뮴은 D_{10} 과의 상관성이 거의 없었는데, Fig. 1과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 비산재의 pH와 CEC가 카드뮴의 용출 거동에 더 큰 영향을 주기 때문으로 판단된다.

3.4. 존재형태의 영향

중금속의 존재형태 중에서도 exchangeable fraction은 결합력이 가장 약하여 용액의 pH, Eh, 양이온 농도 등이 변할 때 쉽게 용출될 수 있는 부분이다. 따라서 KSLT법과 같이 증류수를 용매로 사용하는 용출조작에서는 입자의 표면에 흡착된 중금속의 양에 따라 중금속의 용출량이 달라질 수 있는 것으로 판단된다. 여기서는 입자 표면에 흡착된 exchangeable fraction의 함량비와 KSLT법에 의한 용출 사이의 관계를 알아보았으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

카드뮴은 대체적으로 exchangeable fraction의 증가에 따라 용출율도 증가하는 것으로 나타났다. 다만 일부 시료는 exchangeable fraction이 증가하더라도 용출율의 변화가 관찰되지 않았는데, 이들은 CEC 값이 작고 pH가 9.5 이상의 알칼리성을 나타내는 시료들로서 exchangeable fraction의 함량비

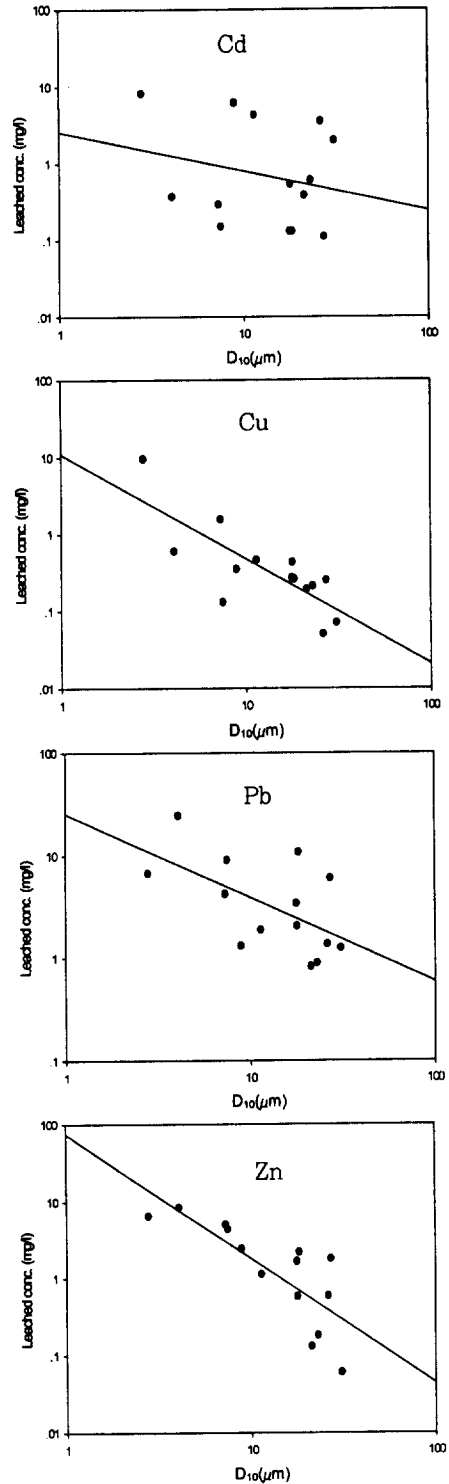


Fig. 4. Variations in leaching of the heavy metals with particle size(D_{10}) of fly ash. The leaching test was done by KSLT method.

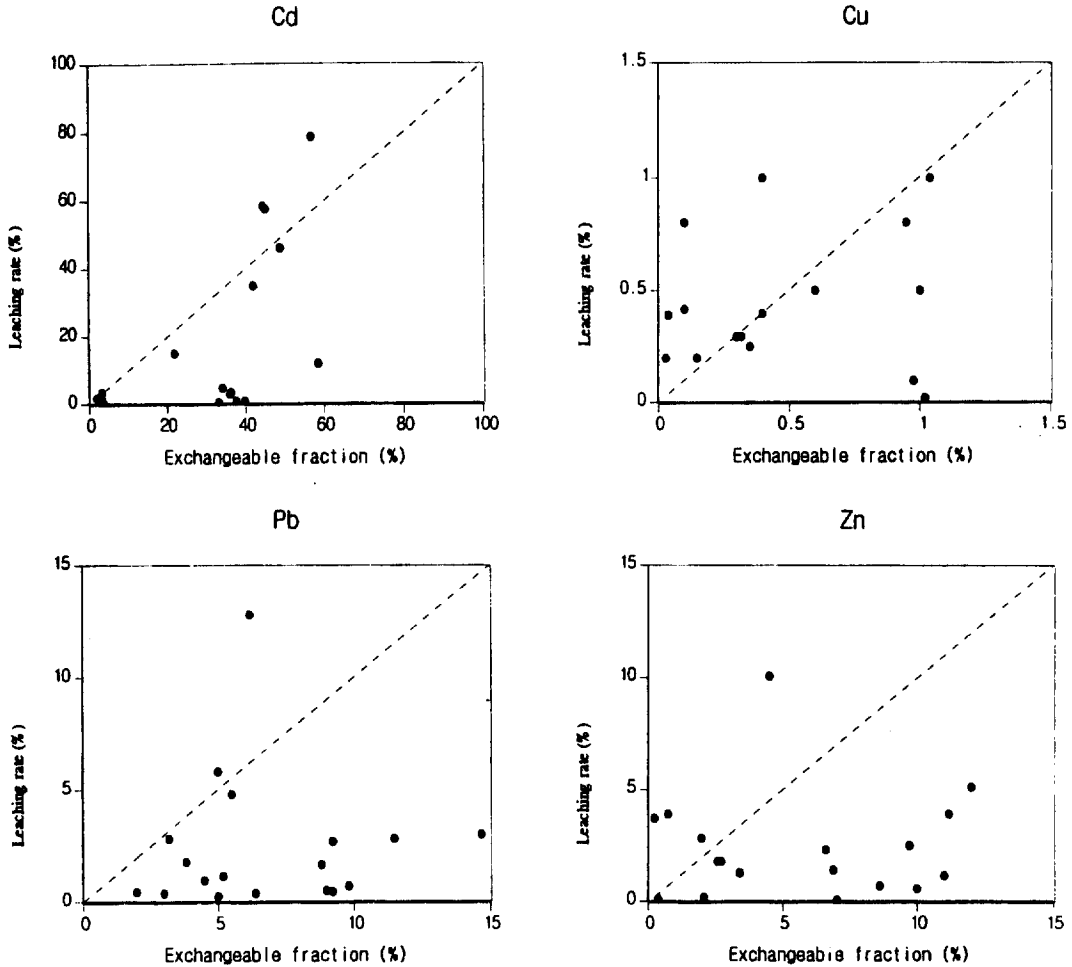


Fig. 5. Variations in leaching rate of the heavy metals with exchangeable fraction. The leaching test was done by KSLT method.

가 높지만 용액의 pH에 의해 용해도가 제한되기 때문에 실제 용출량은 매우 작게 나타났다. 구리의 경우도 카드뮴과 마찬가지로 점선의 좌우에 분산되어 있는데, 점선의 왼쪽에 분포하는 시료는 비산재의 pH가 낮은 B형 소각장이고 오른쪽에 분포한 점들은 비산재의 pH와 CEC가 높은 A형 소각장이다. 납과 아연은 카드뮴, 구리와 매우 다른 경향을 보여주었는데, 대부분의 점들은 점선 아랫부분에 위치하고 있어 exchangeable fraction보다 용출율이 작게 나타났다. 이들은 CEC 값이 40 meq/100g 미만인 B형 소각장 시료들로서, 용액의 pH가 중금속의 용해도에 제한요인으로 작용했음을 제시해 준다.

지금까지 중금속의 용출 거동에 대한 용출요인의

영향을 알아보았는데, 본 연구에서 고려한 용출요인은 소각 비산재에 함유된 중금속의 용출 거동에 영향을 주는 것으로 나타났다. 그 중에서도 비산재의 pH와 CEC는 용액 내에서 중금속의 용해도를 지배하는 요인으로서, 중금속의 용출 거동에 가장 큰 영향을 주었다. 중금속의 용출량은 입자크기와 대수관계에 있었으며, D_{10} 이 커질수록 용출량이 감소하는 음의 상관관계를 보여주었다. 존재형태 중에서 exchangeable fraction은 중금속의 용출량과 선형 또는 비선형 관계에 있었다.

이러한 결과는 소각로 형식, 소각로 운전조건, 소각 폐기물의 조성 등이 다른 여러 소각장 배출 비산재에 대한 결과로서, 비산재의 물리·화학적 특성이

중금속의 용출 거동에 큰 영향을 주고 있음을 고려할 때 소각재의 적정관리를 위해서는 이에 대한 검토가 동시에 이루어져야 할 것으로 보인다. 또한 본 연구는 다양한 소각장을 대상으로 한 것이기 때문에 소각장 운전조건이 중금속의 용출 거동에 미치는 영향을 고려하지 않았는데, 비산재의 특성이 소각장 운전조건에 의한 영향을 받는 점을 감안하면 향후 이에 대한 고찰도 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

국내에서 운영되고 있는 소각장 비산재의 물리·화학적 특성과 중금속의 용출 거동을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 중금속의 용출특성은 소각 비산재의 pH와 CEC에 의한 영향을 크게 받았으며, 금속수산화물의 용해도 곡선과 경향이 비슷한 점을 고려할 때 용출된 중금속 농도는 용해도를 지배하는 pH나 CEC에 의해 제한됨을 알 수 있었다.
- 2) 입자의 크기 중에서 D_{10} 은 중금속의 용출량과 대수관계의 상관성을 보였으며, 구리와 아연의 용출량은 카드뮴과 납에 비해 입자크기에 의한 영향이 더 큰 것으로 나타났다.
- 3) Exchangeable fraction은 비산재의 pH가 중성일 때 중금속의 용출율과 관련이 있었으며, 비산재의 pH가 8 이상인 경우는 용해도에 의한 영향 때문에 비선형관계를 보였다.

참 고 문 헌

1. 환경관리공단, "소각시설 배출 다이옥신 등 유해물질 분석에 관한 조사연구," 한양대학교 환경공학연구소, p. 391(1997).
2. 김진범, 이우근, "도시폐기물 소각잔사 중에 함유된 중금속의 용출특성에 관한 연구," 대한환경공학회지, **19**(4), 481~490(1997).
3. Swaine, D. J. and Goodarzi, F., Environmental aspects of trace elements in coal. Kluwer Aca. Pub., Netherlands, p. 312 (1995).
4. 환경부, 폐기물공정시험법, 동화기술, p. 655 (1998).
5. 농촌진흥청, 토양화학분석법, 농업기술연구소, p. 620(1978).
6. 이우근, 김준수, 김진범, "소각장별 비산재 중의 중금속 용출특성 및 존재형태," 대한환경공학회지, **20**(3), 421~432(1998).
7. EPA, Development document for effluent limitations guidelines and standards for the metal finishing point source category, EPA 440/1-83-091(1983).
8. Johnson, C. A. and Kersten, M., "Solubility of Zn(II) in association with calcium silicate hydrates in alkaline solution," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(13), 2296~2298 (1999).
9. 김진범, 이우근, 심영주, "소각 비산재의 적정관리를 위한 기초연구(I)-산성가스 처리방법을 중심으로-," 대한환경공학회지, **21**(9), 1655~1662(1999).