

生活 廢棄物 燒却재 중 바닥재의 特性

†安芝煥·韓基天·金亨錫

韓國地質資源研究院 資源活用研究部

Characteristics of the Bottom Ash in Municipal Solid Waste Incineration Ash

†Ji-Whan Ahn, Gi-Chun Han and Hyung-Seok Kim

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals & Materials Processing Division.

要 約

생활 폐기물 소각재 중 바닥재를 입도별로 분급하여 그 구성물질, 화학성분과 중금속 함유량 및 용출량, 다이옥신 함유량 등의 특성을 파악하여 바닥재의 재활용 가능성을 알아보았다. 바닥재의 주요구성물질은 유리질류, 자기질류, 철질류이었으며, 입자가 커질수록 이들의 함유량이 많아져 4 mesh~25 mm에서는 약 70% 이상을 차지하였다. 바닥재의 주요성분은 CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ 등이었으며 바닥재의 입자가 커질 수록 CaO의 함유량은 감소되고 SiO₂의 함유량은 증가되었다. 중금속의 함유량은 바닥재의 입자가 커짐에 따라 감소되나 중금속 용출량은 거의 변화가 없었다. 바닥재의 숙성기간이 길어짐에 따라 바닥재 침출액의 pH는 낮아지고, Cu 및 Pb의 용출량은 감소되었다.

주제어: 생활 폐기물, 바닥재, 재활용, 중금속, 다이옥신, 숙성

ABSTRACT

The main consistent materials and main elements of the bottom ash in municipal solid waste incineration ash according to particle size were investigated and the environmental hazards were considered by investigating the content of dioxin and heavy metals in bottom ash and the concentration of heavy metals in its leachate. The main materials of bottom ash are glasses, ceramics, scraps of iron. As the particle size increases, their percentage weight also increases and their percentage weight was over 70% in 4 mesh~25 mm particle size fraction. The main elements of bottom ash are CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ and the content of CaO decreases and the content of SiO₂ increases as particle size increases. The heavy metals accumulate in small particle size fraction. The concentration of heavy metals in each leachate by domestic leaching test is almost similar. As the aging period is prolonged, pH of bottom ash lowers gradually and the leached concentration of Cu and Pb diminishes.

Key words: Municipal solid waste, bottom ash, recycling, heavy metals, dioxin, aging

1. 서 론

1999년도 국내 14개 생활 폐기물 소각장에서는 약 180,000톤의 소각재가 발생되었는데 이중 바닥재는 약 160,000톤으로 전체 소각재의 약 90%를, 비산재는 약 16,000톤으로 약 10%를 차지하였다. 정부는 폐기물을

우선적으로 재활용하여 매립량을 줄이고, 재활용이 어려운 폐기물은 매립보다는 소각처리에 정책 방향을 설정하여 2001년에는 매립 비율을 45%로 줄이고 소각을 20%로 늘릴 계획이다.¹⁾ 1995년도에 소각재의 처리현황을 보면 매립은 약 72%, 재활용은 약 24% 그리고 나머지 4%는 소각처리 되었지만, 1998년에는 매립이 56%, 재활용이 35% 그리고 소각이 9%로 매립 비율은 훨씬 감소되어 재활용율과 소각 비율은 점차 높아졌다.

[†] 2001년 6월 4일 접수, 2001년 7월 18일 수리

[‡] E-mail: ahnjw@rock25t.kigam.re.kr

왜냐하면 생활폐기물을 소각하게 되면 생활 폐기물의 부피를 약 90%까지(중량으로는 20~30%까지) 줄일 수 있을 뿐만 아니라 에너지 회수, 살균 및 소독의 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 그러나 생활 폐기물의 소각으로 중량이 감량화되지만 또 다른 폐기물인 소각재가 발생되므로 이에 대한 처분이 문제가 되고 있다.

한편 유럽의 독일, 덴마크 및 네덜란드 등은 도로건설의 노반재나 시멘트 콘크리트 및 아스팔트 콘크리트의 골재로서 바닥재 발생량의 60~90% 정도 재활용하고 있다.^{2~6)} 그러나 국내에서는 바닥재가 일반폐기물로 분류되어 재활용할 수 있음에도 불구하고 거의 대부분이 매립되고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 바닥재의 입도별 구성물질, 화학성분, 중금속 함유량 및 용출량 및 다이옥신 함유량 그리고 숙성 및 CO₂(g) 주입에 따른 pH 및 중금속 용출량 등을 파악하여 국내 생활 폐기물 소각장에서 발생되는 바닥재의 재활용 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서는 경기도 I 지역에 소재한 생활폐기물 소각장에서 발생된 바닥재(이하 I 바닥재)와 부산 D 지역 소재한 생활폐기물 소각장에서 발생된 바닥재(이하 D 바닥재)를 시료로 사용하였다. 이를 소각장에서는 생활폐기물을 스토퍼(stoker) 방식으로 소각하며, 1일 소각처리 용량은 각각 300톤, 200톤 정도이다.

2.2. 실험방법

폐기물 공정 시험법의 시료 축소방법 중 구획법에 따라 5 kg씩 5회 취하여 105±5°C에서 1일 건조한 후 25 mm, 19.1 mm, 10 mm, 4, 8, 16, 30, 35, 50, 65, 100, 150, 200 mesh의 KS 표준체를 사용하여 기계적인 방법으로 체질하여 입도분포를 알아보았다. 바닥재의 화학성분은 X-선 형광분석기(XRF-1700, Shimadzu)로 분석하였다. 이때 25 mm이상의 물질은 주로 철질류 물질(5%미만)로 구성

Table 1. Condition of dioxin analysis

Item	Condition of analysis
HRGC/HRMS	Micromass, Autospec ultima
Injector Temp.	250
Column	SP-2331 (60 m × 0.32 mm ID3.0 μm)
Oven	120°C (3 min) → 200°C(10°C/min, 3 min) → 265°C (3°C/min, 15 min)
Carrier gas	He, 2.5 mL/min
Ionization	El, 36eV
Ion source	260°C

되어 있기 때문에 이들은 제외하였고, 철질류 및 비철금속질 물질을 제거한 25 mm이하의 바닥재만의 화학성분을 분석하였다. 바닥재의 중금속 함유량은 바닥재를 질산-불산-염산(4:4:1)으로 용해시킨 후 Cr, As, Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Cd 등을 ICP(ICP-AES 7500, Shimadzu)로, 염소 성분은 질산은 적정법(mol법)으로, 광물상은 X선 회절분석기(X'pert, Philips)로, 그리고 중금속 용출량은 국내 폐기물공정시험법에 따라 Pb, Cu, As, Cr, Cd 등의 5개 원소만 분석하였다. 다이옥신 함유량은 서울시립대학교의 도시과학연구원에 설치된 HRGC(GC 8060, Fisons)/HRMS(VG autospec, Micromass)를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다. 각 분급된 산물중 30 mesh이상에 대해서는 육안 및 반사현미경으로 관찰하여 유리질류, 자기질류, 철질류, 비철금속질류, 기타 등으로 수선(handpicking)하였다. 이때 도자기류 및 타일류 물질은 자기질류 물질에 포함시켰으며, 유리질류, 자기질류, 철질류 물질에 일부 용융된 물질이 붙어 있을 경우에는 각 구성물질에 포함시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바닥재의 물성

Table 2는 25 mm이하의 I 바닥재와 D 바닥재의 화학성분을 분석한 결과이다. 바닥재의 주요 화학성분

Table 2. Chemical compositions of bottom ash samples

Sample	Component (wt.%)																
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Cl	Cr	Cu	As	Cd	Pb	LOI
I bottom ash	19.5	10.53	1.34	7.54	1.61	27.15	7.83	2.35	0.43	6.36	2.3	0.0385	0.225	0.00501	0.00109	0.129	18.09
D bottom ash	28.24	9.32	1.33	7.30	1.65	24.13	9.62	3.00	0.25	5.65	2.6	0.0301	0.161	0.00802	0.00126	0.0882	16.66

*Bottom ash produced I incinerator in Kyonggi Province (for short, I bottom ash) Bottom ash produced D incinerator in Pusan city (for short, D bottom ash)

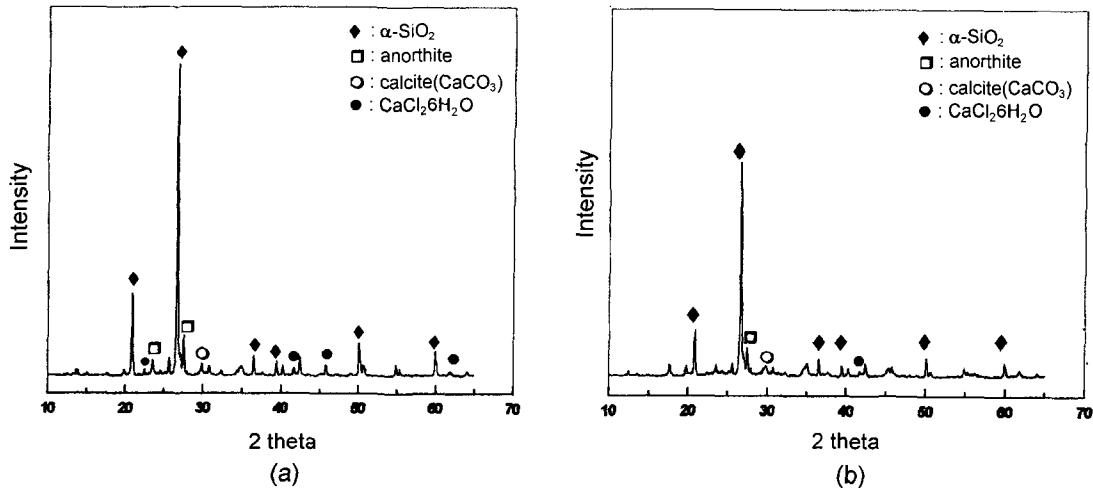
Table 3. Distributions of 2,3,7,8-substituted isomers of bottom ash samples

2,3,7,8-Substituted isomers	Concentration (pg-TEQ/g)	
	I bottom ash	D bottom ash
2,3,7,8-TCDF	0.44	0.00
1,2,3,7,8-PCDF	0.14	0.02
2,3,4,7,8-PCDF	3.65	0.92
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.41	0.09
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.87	0.14
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.14	0.22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.18	0.24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.53	0.03
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.05	0.03
OCDF	0.03	0.01
PCDFs	7.44	1.70
2,3,7,8-TCDD	0.77	0.00
1,2,3,7,8-TCDD	0.96	0.00
1,2,3,4,7,8-TCDD	0.26	0.18
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.76	0.29
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.58	0.21
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.53	0.04
OCDD	0.14	0.01
PCDDs	3.99	0.72
PCDDs/DFs	11.43	2.42

은 I 및 D 바닥재 모두 시멘트 주요 성분인 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 등이었으며, 특히 Na_2O 나 K_2O 성분의 함유량이 높은 것으로 나타났다. I 및 D 바닥재 모두 Pb , Cu , Cr 은 300 mg/kg 이상으로, Cd 및 As 는 약 80 mg/kg 이하로 함유된 것으로 나타났다. 한편 I 및 D 바닥재의 합수율 ($105 \pm 5^\circ\text{C}$, 4 hr)이 각각 22.5% 및 17.2%인 것으로 나타났는데 이는 바닥재의 냉각처리 (water quenching)로 인한 것으로 판단된다.

Table 3은 각각 I 바닥재와 D 바닥재의 Dioxin 함유량을 분석한 결과이다. I 및 D 바닥재는 각각 11.43 pg-TEQ/g, 2.42 pg-TEQ/g의 다이옥신이 함유된 것으로 나타났는데 이는 스웨덴의 다이옥신류의 토양오염 guideline 중 주택, 아동공원, 농업용지의 guideline인 10 pg-TEQ/g 및 독일의 농경지 guideline⁷⁾인 5~40 pg-TEQ/g을 초과하는 것을 제외하고는 독일, 네덜란드, 미국, 일본, 미국 등의 다이옥신류의 토양오염 guideline 종 시가지, 상업지, 공업지, 거주지의 guideline⁷⁾이하로 존재하기 있기 때문에 농경지를 제외한 지역에서 바닥재를 사용하게 되면 dioxin에 의한 환경적인 문제는 없을 것으로 판단된다.

Fig. 1은 I 및 D 바닥재의 광물상을 X선 회절기로 분석한 결과이다. I 및 D 바닥재 모두 주로 $\alpha\text{-SiO}_2$ 와 anorthite가 존재하고, CaCO_3 와 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 calcium silicate계 화합물 등이 소량 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 육안으로 관찰하면 상당량의 유리류가 함유되어 있지만 이들의 X선 회절파크가 나타나지 않았는데 이는 유리가 비정질이기 때문이다. 한편, I 및 D 바닥재

**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of the bottom ash samples (a) I bottom ash, (b) D bottom ash.

를 20°C²] 물속에서 2시간 정도 침적시킨 결과, 각각 5.4% 및 6.3% 정도가 용해되었는데 이는 가용성염인 CaCl₂·6H₂O등의 물질의 용해에 기인된 것으로 판단된다.

3.2. 입도에 따른 바닥재의 특성

Table 4는 육안 및 현미경 관찰을 통해 I 및 D 바닥재의 30 mesh~25 mm에 험유된 유리질류, 자기질류,

Table 4. Content of composition materials of bottom ash samples with the variation of particle size

Particle size	Classified materials	Contents(wt.%)		
		I bottom ash	D bottom ash	
-25.0 mm/+19.1 mm	Glasses	2.0	11.4	2.1
	Magnetic materials	2.2		2.6
	Non-ferrous metals	0.7		1.0
	Ceramics	3.7		4.7
	etc.	2.8		2.6
-19.1 mm/+10.0 mm	Glasses	8.6	12.5	5.1
	Magnetic materials	0.3		0.2
	Non-ferrous metals	0.8		1.1
	Ceramics	1.7		1.4
	etc.	1.1		1.8
-10.0 mm/+4 mesh	Glasses	8.2	14.1	8.0
	Magnetic materials	0.5		0.6
	Non-ferrous metals	0.8		1.1
	Ceramics	0.3		0.4
	etc.	4.3		6.5
-4 mesh/+8 mesh	Glasses	3.7	13.1	6.9
	Magnetic materials	1.8		2.6
	Non-ferrous metals	0.6		0.3
	Ceramics	0.3		0.1
	etc.	6.7		6.7
-8 mesh/+16 mesh	Glasses	1.4	11.0	2.8
	Magnetic materials	2.2		2.6
	Non-ferrous metals	0.2		<0.1
	Ceramics	0.2		0.2
	etc.	7.0		6.4
-16 mesh/+30 mesh	Glasses	0.9	9.8	0.5
	Magnetic materials	1.9		1.6
	Non-ferrous metals	<0.1		<0.1
	Ceramics	<0.1		<0.1
	etc.	6.8		5.9
-30 mesh	-	-	28.1	-
Total	-	-	100.0	-
				100.0

철질류, 그리고 비철금속질 물질을 수선(handpicking)한 후 이들의 함유량을 나타낸 것이다. I 및 D 바닥재에서 25 mm이상의 물질은 전체 바닥재의 5%이내로 주로 철질류 물질로 존재하며, 4 mesh이상은 각각 38.0% 및 39.2%, 16 mesh이상은 각각 62.1% 및 67.9%, 16 mesh 이하는 각각 37.9% 및 32.1%이었다.

30 mesh이상의 I와 D 바닥재에서 유리질류 물질은 각각 34.4%와 33.4%, 자기질류 물질은 각각 8.6% 및 9.1% 그리고 철질류 물질은 각각 12.4% 및 13.4%정도였으며, 이들은 I 및 D 바닥재 전체중량의 55.4% 및 55.9%정도 함유된 것으로 나타났다. 이와 같이 바닥재에 유리질류, 자기질류, 철질류 물질의 함유량이 많은 것은 이들이 분리배출하지 않음을 보여주며, 철질류 물질의 함유량이 높은 것은 소각장에서 이들을 자력선별기로 제거하지 않기 때문으로 판단된다.

한편, I 및 D 바닥재에서 유리질 물질의 함유량은 19.1~25 mm의 입도에서 20% 미만으로, 19.1 mm~4 mesh에서는 30%에서 70%까지, 4 mesh이하에서는 20%미만으로 입도가 작아짐에 따라 적어졌다. 이와 같이 4 mesh~19.1 mm의 입도 범위에서 유리질류가 많은 것은 생활폐기물 함유된 유리자체 입자 크기의 영향도 있겠지만, 소각재를 물로 급냉시킬 때 열충격에 약한 유리가 주로 4 mesh~19.1 mm 정도로 파쇄되기 때문으로 판단된다. 자기질류의 함유량은 I 및 D 소각장 바닥재 모두 10.0 mm이상의 입도에서는 5%미만이지만, 10.0~19.1 mm의 입도범위에서는 15% 정도가, 19.1 mm이상에서는 30%이상으로 입자가 커짐에 따라 증가되었다. 이러한 현상은 유리질 물질과 비교할 때 자기질 물질이

소각로내에서의 기계적인 작용과 소각재의 물로 급냉시킬 때 자기질 물질이 유리질보다 열충격에 더 강하기 때문으로 판단된다. 철질 물질의 경우는 6 mesh~25 mm의 입도범위에서 20%이상으로 함유되지만, 4 mesh~19.1 mm의 입도범위에서는 15%미만으로 함유된 것으로 나타났다.

따라서, 가정에서 유리질류 및 자기질류 물질을 분리 수거하게 되면 바닥재의 발생량을 약 43%까지 저감시킬 수 있으며 또한 소각장에서 철질류 물질을 자력선별기로 제거한 후 소각재의 입도를 조절하면 토목 및 건축 재료의 골재로 재활용할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 5 와 6 은 I 및 D 바닥재의 입도에 따른 중금속 함유량을 나타낸 결과이다. I 및 D 바닥재 모두 입자가 작아짐에 따라 중금속의 함유량이 높아졌다. 그러나 4 mesh이상에서는 Cd, Hg, As의 함유량이 0.5 mg/kg 이하로 매우 낮고, Cr, Pb, Cu의 함유량도 급격히 감소되었다. 이때 큰 입자의 바닥재에 중금속이 함유된 것은 육안관찰로도 확인되는 것처럼 큰 입자의 바닥재에 중금속의 함유량이 높은 작은 바닥재가 부착되어 있기 때문으로 판단된다. 또한 Table 4 에서 알 수 있는 것처럼 30 mesh이하의 미분이 많이 함유되어 있는 데 이는 이들 소각장의 경우 열회수장치로부터 발생된 중금속의 농도가 높은 heat recovery ash(HRA, boiler 비산재)가 바닥재에 포함된 원인도 있는 것으로 판단된다. 따라서, heat recovery system에서 발생되는 비산재를 바닥재와 분리 배출하고 또한 작은 입자(4 mesh이하)의 바닥재를 분리하게 되면 바닥재의 환경적인 위험성을 감소시키면서 재활용할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 5. Content of heavy metals of I bottom ash with the variation of particle size

Particle size	Content of heavy metals(mg/kg)					
	Cd	Hg	Cr	Pb	Cu	As
-25.0 mm/+19.1 mm	ND	<0.1	40.5	320.7	762.5	<0.5
-19.1 mm/+10 mm	ND	<0.1	100.8	420.5	803.5	<0.5
-10.0 mm/+4 mesh	ND	<0.1	150.3	205.4	1200.7	<0.5
-4/+8 mesh	0.3	<0.1	210.7	1457.5	1300.8	3.5
-8/+16 mesh	5.4	<0.1	286.0	1751.2	2500.0	17.5
-16/+30 mesh	5.2	<0.1	380.7	1822.7	3324.5	18.5
-30/+50 mesh	20.2	<0.1	356.4	2150.0	2600.7	20.2
-50/+100 mesh	21.3	<0.1	313.7	2102.5	2757.7	21.5
-100/+200 mesh	19.7	<0.1	331.5	2200.2	2956.9	239.8
-200 mesh	25.5	<0.1	295.6	2385.8	3064.7	249.6

(ND : Not Detected)

Table 6. Content of heavy metals of D bottom ash with the variation of particle size

Particle size	Content of heavy metals(mg/kg)					
	Cd	Hg	Cr	Pb	Cu	As
-25.0 mm/+19.1 mm	<0.1	<0.1	250.2	525.6	1100.7	<0.5
-19.1 mm/+10 mm	<0.1	<0.1	312.5	534.7	1129.3	<0.5
-10.0 mm/+4 mesh	<0.1	<0.1	337.5	927.5	1179.4	<0.5
-4/+8 mesh	0.1	<0.1	347.2	1211.8	2700.9	90.0
-8/+16 mesh	21.7	<0.1	448.3	1436.7	4521.9	108.8
-16/+30 mesh	19.2	<0.1	414.6	1487.3	3381.8	117.8
-30/+50 mesh	24.2	<0.1	481.8	1282.3	3197.4	109.9
-50/+100 mesh	22.9	<0.1	582.0	1242.8	2607.8	137.1
-100/+200 mesh	21.6	<0.1	548.5	1371.9	2885.2	237.2
-200 mesh	1.4	<0.1	495.0	1464.2	3014.3	212.2

Table 7. Chemical compositions of I bottom ash with the variation of particle size

Element (wt.%) Particle size (mesh)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI
-16/+30	27.86	16.9	1.14	9.88	1.93	24.14	2.46	1.37	0.10	6.12	7.68
-30/+35	27.98	10.87	1.09	7.83	1.92	26.32	2.07	1.39	0.12	7.09	7.96
-35/+50	28.47	9.49	1.05	8.40	1.79	26.30	1.94	1.36	0.14	7.59	7.15
-50/+65	21.23	10.02	1.25	5.93	2.11	31.40	1.86	1.12	0.16	9.29	9.66
-65/+100	19.65	11.76	1.18	2.32	2.92	42.37	0.97	0.40	0.45	6.35	15.81
-100/+150	12.32	11.41	1.79	4.25	1.8	31.19	3.99	0.53	0.46	5.19	27.42
-150	10.86	10.52	1.62	3.21	2.08	37.17	1.66	0.37	0.33	5.14	25.06

Table 8. Chemical compositions of D bottom ash with the variation of particle size

Element (wt.%) Particle size (mesh)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI
-16/+30	15.21	7.47	1.60	6.89	1.88	16.53	1.41	1.59	0.13	6.06	6.56
-30/+35	32.19	7.76	1.97	3.82	1.85	21.94	0.75	1.56	0.11	7.28	7.97
-35/+50	28.00	7.47	2.21	2.29	1.89	24.68	0.25	1.45	0.13	8.70	7.29
-50/+65	25.02	7.64	2.15	1.77	2.11	21.14	0.00	1.23	0.13	9.46	9.40
-65/+100	18.68	8.70	2.43	1.27	2.37	23.42	0.00	0.80	0.15	9.18	12.90
-100/+150	17.03	8.67	2.46	1.69	2.44	24.02	0.00	0.71	0.23	9.01	13.07
-150	9.04	11.98	1.22	2.84	1.77	35.87	2.77	0.31	0.45	4.10	27.75

Table 7 과 8 은 육안으로 구성물질을 잘 구별할 수 없는 16 mesh 이하의 I 및 D 바닥재를 입도별로 구분하여 화학성분을 분석한 결과이다. I 및 D 바닥재 모두 입자가 작아짐에 따라 CaO의 함유량이 증가되고,

Al₂O₃의 함유량은 큰 변화가 없지만, SiO₂와 Fe₂O₃의 함유량은 감소되며, 강열감량은 증가되었다. 이러한 현상들은 Fig. 2 의 입도별 X-선 회절분석 결과와 같이 입자가 작아짐에 따라 α-SiO₂ 함유량이 감소되고

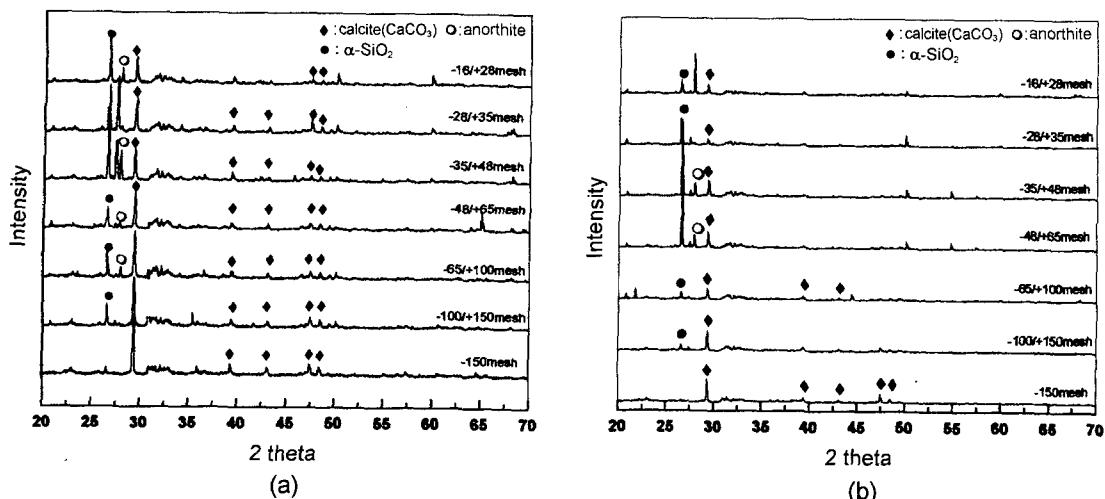


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of bottom ash with the variation of particle size (a) I bottom ash, (b) D bottom ash.

CaCO_3 의 함유량이 많아지기 때문으로 판단된다. 따라서 Table 4에서 확인되는 바와 같이 단체분리가 잘 되어 있고, 중금속의 함유량이 상대적으로 적은 4 mesh 이상의 바닥재(약 40%)는 주로 이들의 물리적 성질을 고려하고, 4 mesh 이하의 바닥재는 이들의 화학성분을 고려하여 재활용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

3.3. 바닥재의 중금속 용출특성

Table 9와 10은 I 및 D 바닥재의 pH의 변화에 따른 중금속 용출량을 분석한 결과이다. 이때, 고액비는 1/10으로, pH는 HCl 및 NaOH로 조절하였으며, 물의 온도는 20°C로 하였다. I 및 D 바닥재에서 Cu의 용출량은 pH 2 정도에서 약 141.8 mg/L, 94.5 mg/L이지만,

pH 4.0 부근에서는 약 32.4 mg/L과 17.1 mg/L이, pH 7~11의 범위에서는 거의 용출허용치 이내까지 용해되었다. 그리고 Cr, As, Cd의 경우 낮은 pH 영역에서는 용출량이 많아졌으나 약 pH 7 이상에서는 국내 중금속 용출허용치 이하로 용해되었다. 그러나 pH가 12 이상으로 높아짐에 따라 Pb와 Cu의 경우는 용출량이 다시 증가되었다. 중금속 용출에 영향을 주는 인자는 입자의 크기, 용매의 종류, pH 등이 영향을 미칠 수 있으며, 그 중 pH가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{8,9)} 따라서 Cd의 수산화물은 난용성으로 잘 용해되지 않지만, Pb와 Cu는 양쪽성 물질이므로 강alkali 용액에서 이들이 재용해되는 것으로 보인다.⁸⁾

Table 11은 I 및 D 바닥재의 대기중에 자연 방치하

Table 9. Concentration of heavy metals leached from I bottom ash with the variation of pH [1:10 (w:v) of pulp density, 20°C, pH regulator; HCl, NaOH]

pH	Concentration (mg/L)				
	Cu	Pb	Cr	Cd	As
1.8	141.75	1.73	12.94	0.976	0.0276
4.0	32.37	0.84	1.80	0.710	0.0044
6.8	3.68	0.34	0.0043	0.150	0.006
8.3	3.40	0.59	0.27	0.005	0.006
9.4	3.25	0.40	0.48	ND	ND
12.2	3.40	0.55	0.50	ND	ND
13	5.26	2.83	0.50	ND	0.005

Table 10. Concentration of heavy metals leached from D bottom ash with the variation of pH [1:10(w:v) of pulp density, 20°C, pH regulator; HCl, NaOH]

pH	Concentration (mg/L)				
	Cu	Pb	Cr	Cd	As
2.3	94.45	1.98	3.57	1.26	0.030
3.8	17.12	0.90	0.30	0.90	0.0054
5.7	2.97	0.44	ND	0.34	0.0033
7.7	1.67	0.51	ND	0.0016	0.0016
9.1	1.77	0.25	0.03	ND	ND
12	2.45	0.67	0.3	ND	ND
13	3.49	5.49	0.3	ND	0.005

Table 11. pH of bottom ash samples with the variation of aging period

Samples	Aging period (month)				
	0	1	2	3	6
I bottom ash	12.3	11.5	11.3	11.1	9.4
D bottom ash	12.5	12.2	12.0	11.8	10.2

였을 때 방치시간에 따른 pH를 측정한 결과이고, Table 12는 방치시간에 따른 I 및 D 바닥재의 중금속 용출량을 나타낸 것이다. I 및 D 바닥재의 pH는 각각 12.3과 12.5를 나타내었으며, 6개월이 경과된 후에는 pH가 9.4와 10.2정도까지 낮아졌고, 그때의 중금속 용출량은 Table 12와 같이 측정한 모든 중금속이 허용치 이하로 용출됨을 알 수 있다. 이와 같이 I 및 D 바닥재의 경우 시간이 지남에 따라 pH가 낮아지는 현상은 소각재에 함유된 여러 가지 물질에 의한 pH의 완충작용에 기인된 것도 있겠으나, 생활 폐기물 소각재에 함유된 CaCO_3 성분이 소각으로 탈탄산되어 CaO 로 변화

되고, 물로 냉각시킬 때 CaO 가 물과 반응하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 형성되며, 형성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 공기속의 $\text{CO}_2(g)$ 와 반응하여 형성된 CaCO_3 의 pH의 완충작용으로 생각된다. 따라서 Pb 및 Cu의 용출량이 감소된 것은 이들이 수산화물보다 용해도가 낮은 탄산염으로 변질되거나 CaCO_3 의 표면에 흡착되고, Table 9와 10에 나타난 바와 같이 이들의 용해도가 가장 낮게 되는 pH 10을 유지하기 때문으로 생각된다.

유럽에서는 바닥재를 아스팔트 콘크리트 포장에 사용하기 전에 수용성 염과 알루미늄과 같은 수소발생금속을 안정화시키기 위하여 1~6개월 동안 숙성시키고, 미국의 FHWA에서는 지침으로 가용성 염이 20%미만 함유된 바닥재에 대해서는 최소 30일 동안 숙성하도록 권고하고 있다.¹⁰⁾ 그러나 바닥재를 안정화시키기에는 장기간의 숙성시간과 이에 따른 넓은 야적지가 필요하다. 그러므로 Fig. 11과 12의 실험결과와 같이 바닥재를 대기에 노출시킴에 따라 대기속에 함유된 $\text{CO}_2(g)$ 의 작용으로 CaCO_3 가 형성되고 pH가 낮아져 중금속 용출량이 감소되는 현상을 보였기 때문에 Table 13은 $\text{CO}_2(g)$

Table 12. Concentration of leached heavy metals by domestic leaching test with the variation of aging period [1:10(w:v) of pulp density, 200 rpm, 20°C, 6 hrs]

Sample	Aging period (month)	pH	Concentration (mg/L)				
			Cr	Cu	As	Cd	Pb
I bottom ash	0	12.3	0.13	3.26	0.06	ND	0.08
	6	9.4	0.03	1.73	0.001	0.01	0.09
D bottom ash	0	12.5	0.153	4.41	0.052	ND	0.06
	6	10.2	0.10	1.8	0.02	ND	0.07

(ND : Not Detected)

Table 13. Heavy metal concentration of wastewater of bottom ash samples with CO_2 gas injection [1:10(w/v) of pulp desity, 20°C, $\text{CO}_2(g)$ influent: 100 ml/min]

Sample	pH Regulator	pH	Concentration(mg/L)			
			Cd	Pb	Cu	Cr
I bottom ash	$\text{CO}_2(g)$	Not	ND	0.66	5.21	0.24
		10.0	ND	ND	1.34	ND
		9.0	0.075	0.1	ND	0.06
		8.0	0.48	0.1	ND	0.06
D bottom ash	$\text{CO}_2(g)$	Not	ND	0.65	2.1	ND
		10.0	ND	ND	1.48	ND
		9.0	ND	0.1	1.4	0.18
		8.0	ND	0.1	1.5	0.18

(ND : Not Detected)

에 의한 바닥재의 안정화 촉진효과가 있는지를 알아보기 위해 바닥재/물의 비율을 1/10(w/v)로 한 후 용액속에 $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 주입하여 pH가 각각 8, 9, 10로 조절하였을 때 바닥재의 중금속 용출량을 분석한 결과이다. Table 9 와 10 의 실험결과와 유사하게 pH 8~10의 범위에서 Pb, Cu, Cd, Cr 등이 국내 중금속 용출기준치 이하로 용해되었다. 따라서 인위적으로 바닥재에 $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 불어넣는 것도 단시간 내에 바닥재를 안정화를 촉진시킬 수 있는 방법으로 판단되므로 이후에 $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 강제주입에 따른 바닥재의 안정화에 관한 보다 상세한 연구가 수행되어져야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

국내 생활 폐기물 소각재 중 경기 지역 I 소각장과 부산 지역 D 소각장에서 발생된 바닥재의 입도별 구성물질, 중금속 함유량 및 용출량, 다이옥신 함유량 그리고 pH에 따른 중금속 용출량, $\text{CO}_2(\text{g})$ 주입에 따른 중금속 용출량 등을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 바닥재의 주 구성성분은 CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 등이었으며, 입도가 작아짐에 따라 CaO 의 함유량은 증가되며 SiO_2 및 Fe_2O_3 의 함유량은 감소되었다. 다이옥신 함유량은 I 및 D 바닥재에서 각각 11.43, 2.42 pg-TEQ/g이었다.
2. 바닥재의 주 구성물질은 유리류, 자기류, 철편류 등이었으며, 30 mesh~25 mm의 입도 범위의 I 및 D 바닥재에서 각각 유리류는 34.4% 및 33.4%, 자기류는 8.6% 및 9.1%, 철편류는 12.4% 및 13.4%정도 함유되었다.
3. 바닥재의 중금속 함유량은 입도가 커짐에 따라 감소되므로, 중금속 함유량이 높은 4 mesh이하의 바닥재를 분리하면 각각 I 및 D 바닥재의 40% 정도는 환경적으로 안정하게 재활용할 수 있을 것으로 판단된다.
4. 바닥재를 대기중에 장기간 노출하여 pH를 측정한 결과 I 및 D 바닥재의 초기 pH는 각각 12.3과 12.5이었으나, 6개월이 경과된 후에는 pH가 각각 9.4, 10.2로 낮아지면서 Pb, Cu 등의 중금속 용출량이 국내 폐기물 용출 기준치이하로 낮아졌다.
5. 바닥재를 숙성기간을 단축하기 위해 바닥재에

$\text{CO}_2(\text{g})$ 를 강제적으로 투입하여 바닥재 침출액의 pH를 8~10로 조절한 결과, Pb, Cd, Cu의 용출량이 국내 중금속 용출 기준치이하로 감소되었다.

참고문헌

1. 환경부 : “1999년 전국 폐기물 발생 및 처리현황” (2000).
2. C. Wiles and P. Shepherd : “Beneficial use and recycling of municipal waste combustion residues-a comprehensive resource document”, Nation Renewable Energy Laboratory (NREL), 3, 6-11 (1999).
3. S. Sakai, S. E. Sawell, A. J. Chandler, T. T. Eighmy, D. S. Kosson, J. Vehlow, H. A. van der Sloot, J. Hartlen and O. Hjelmar : “World Trends in Municipal Solid Waste Management”, Waste Management, Vol. 16, 341-350 (1996).
4. Ole Hjelmar : “Waste Management in Denmark”, Waste Management, Vol. 16, 389-394 (1996).
5. H. A van der Sloot : “Present Status of Waste Management in the Netherlands”, Waste Management, Vol. 16, 375-383 (1996).
6. J. Vehlow : “Municipal Solid Waste Management in Germany”, Waste Management, Vol. 16, 367-374 (1996).
7. 이문순 : “선진각국의 토양 중 다이옥신 기준”, 국립환경연구원 (2000).
8. Jesse R. Conner : “Chapter 3, Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes”, Van Nostrand Reinhold, 26-40 (1990).
9. A. Muntni : “Leaching properties of MSW Combustion Ashes”, Fifth International Landfill Symposium (1995).
10. C. Wiles and P. Shepherd : “Beneficial Use and Recycling of Municipal Waste Combustion Residue-A Comprehensive Resource Document”, National Renewable Energy Laboratory, 45 (1999).

安 芝 煥



- 인하대학교 자원공학과 공학사
 - 인하대학교 자원공학과 공학석사
 - 연세대학교 경제학 경제학석사
 - 인하대학교 자원공학과 공학박사
 - 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부
-

韓基天



- 인하대학교 자원공학과 공학사
- 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부

金亨錫



- 인하대학교 자원공학과 공학사
- 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부

《광고》 本學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- | | |
|--|--------------|
| * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, | 價格 : 20,000원 |
| (International Symposium on East Asian Recycling Technology) | |
| * 자원리싸이클링의 실제(1994) 400쪽, | 價格 : 15,000원 |
| * 학회지 합본집 I, II, III | |
| (I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호) | |
| * 한·일자원리싸이클링 공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원 | |
| * 한·미자원리싸이클링 공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원 | |
| * 자원리싸이클링 종서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원 | |
| * 日本의 리싸이클링 產業(1998년 1월) 395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社 | |
| * 리싸이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 " | |