

단일입자분석 (Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis)을 이용한 도시 소각재 입자의 특성분석

Single-Particle Characterization of Municipal Solid Waste (MSW) Ash Particles Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis

황 희 진 · 김 혜 경¹⁾ · 노 철 언*
인하대학교 화학과, ¹⁾인하대학교 기초과학연구소
(2005년 3월 14일 접수, 2005년 5월 28일 채택)

Hee Jin Hwang, Hye Kyeong Kim¹⁾ and Chul-Un Ro*

Department of Chemistry, Inha University

¹⁾Institute for Basic Science, Inha University

(Received 14 March 2005, accepted 28 May 2005)

Abstract

Low-Z particle Electron Probe X-ray Microanalysis was applied to characterize MSW fly- and bottom-ash particle samples originated from two municipal incinerators (denoted as A and B) in Korea. According to their chemical composition, many distinctive particle types were identified. In A fly ash, the major chemical species are carbon-rich, aluminosilicates and many particles are composed of as a mixture of CaCO₃ and other chemical species such as CaSO₄ or CaCl₂. For B fly ash, Fe, iron oxide, NaCl and NaCl-containing particles are the most abundant. In bottom ash, A and B were composed of similar chemical species such as carbon-rich, Fe, iron oxide, CaCO₃, and aluminosilicates.

It was demonstrated that the single-particle characterization using this low-Z particle EPMA technique provided detailed information on various types of chemical species in the MSW ash samples. In addition, the technique has advantage over conventional analytical techniques in the point that both crystalline and glass-like ash particles can be analyzed at the same time.

Key words : Low-Z particle EPMA, Municipal Solid Waste (MSW), Single particle analysis, Fly ash, Bottom ash

1. 서 론

환경부의 보고 자료에 의하면 우리나라의 생활폐

기물 발생량은 1999년 45,614톤/일, 2001년 48,499톤/일로써 매년 증가하는 추세이다(환경부, 2002). 생활폐기물 처리 현황은 2001년도에는 재활용이 43%이고 소각이 14%, 매립이 43%이었는데 환경부에서 주관하는 국가 폐기물 관리 계획에 의하면 2005년에는 재활용 46%, 소각 23%, 매립 31%를 목표로 하고

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)32-860-7676, E-mail : curo@inha.ac.kr

있고 2011년에는 재활용 53%, 소각 30%, 매립 17%를 목표로 재활용과 소각에 의한 폐기물의 처리 비율을 점차 늘리는 추세이다. 폐기물을 소각 처리하면 소각으로 인한 부피, 무게의 감소로 점차 심각해지는 매립지 확보 문제를 완화시키고 소각 공정을 통해 발생하는 열에너지를 이용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 폐기물의 연소과정에서 대기 중으로 배출되는 물질로 인한 대기오염과 소각재 처리 등 2차 환경오염 문제가 야기될 수 있어 소각 처리 공정에서는 환경오염을 방지하기 위한 각종 방지 시설이 사용되고 있다. 일반적으로 소각과정에서 생성되는 입자상물질은 대기 중으로 배출되기 전에 여과포나 전기집진기에 의해 제거되고, HCl, SO_x, NO_x 등의 산성의 가스 상 물질들은 염기성 수용액 등에 의해 처리되어 대기 오염의 가능성을 줄이고 있다.

소각재는 바닥재 (bottom ash)와 비산재 (fly ash)로 분류되는데, 폐기물 연소 시 발생하는 소각로 내의 잔류회분을 바닥재라고 하며, 가스처리시설이나 냉각 시설, 집진시설에서 발생하는 것을 비산재로 분류한다. 소각재는 매립이나 벽돌 제조 등으로 재활용 처리되므로 소각재의 효과적이고 안전한 취급을 위해서는 이들의 물리화학적 특성을 알 필요가 있다. 소각되는 폐기물의 종류와 소각 공정 중의 제어 장치에 따라 소각재는 다양한 특성을 보인다. 보고된 바에 의하면 소각재 성분은 Al, Si, Na, K, Mg, Ca, Fe 등의 산화물로 주로 구성되어 있고 소각재 내에 포함되어 있는 중금속 성분과 다이옥신 등의 유해 물질은 재활용이나 매립 시에 인체 건강과 환경에 위해성이 있으므로 주요 관심사가 되어왔다. 소각재 성분 분석은 소각재 입자의 매우 다양한 입자 형질로 인해 여러 가지 분석방법이 사용되고 있다.

국외 연구에는 Kirby and Rimstidt (1993)가 미국의 도시 Charlotte의 두 소각로에서 나온 도시소각재 (municipal solid waste ash: MSW ash)를 분석하였는데 바닥재와 비산재가 혼합된 소각재의 약 70%는 무결정의 유리질로 되어 있고, 나머지 30%는 결정질의 mineral 입자들로 구성되어 있음을 밝혀냈다. 무결정의 유리질 혼합물을 분석하기 위하여 inductively coupled plasma analysis-atomic emission spectrometry (ICP-AES), atomic absorption spectrophotometry (AAS), neutron activation analysis (NAA), titration analysis 등의 방법을 이용하여, SiO₂, Al₂O₃, CaO,

Fe₂O₃, Na₂O, SO₄, K₂O, TiO₂, MgO, ZnO, P₂O₅, PbO, Cl⁻ 등이 주된 화학종임을 밝혔다. 또한 X-ray diffraction spectrometry (XRD)를 사용하여 결정질 물질을 분석한 바, Fe₂O₃ (hematite), CaCO₃ (calcite), NaCl (halite), SiO₂ (quartz), TiO₂ (rutile), CaSO₄ · 2H₂O (gypsum), CaSO₄ (anhydrite), FeO (wustite), KCl (sylvite), CaO (lime), CaTiO₃ (perovskite), Na₂HPO₄, Na₂SO₄, Al₂O₃, K₂ZnCl₄, (Fe, Mn, Ca)₃(PO₄)₂ 등의 다양한 화학종이 소각재를 구성하고 있다고 보고되었다.

Fermo *et al.* (1999, 2000)은 ICP-AES 분석방법으로 비산재를 분석한 결과 Cl, Si, S, Ca, Na, Al, K, Zn, P, Pb가 주된 성분이고, Fe, Ti, Sn, Cu, Ba, Sb 등의 원소가 소수 성분임을 보고하였다. 또한 XRD, fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy/energy dispersion X-ray analysis (SEM/EDX)를 이용하여 NaCl (halite), KCl (sylvite), CaSO₄ (anhydrite), CaSO₄ · 0.5H₂O (bassanite), CaSO₄ · 2H₂O (gypsum), K₂Ca (SO₄)₂ · H₂O (syngenite), Fe₂O₃ (haematite), CaCO₃ (calcite), TiO₂ (rutile) 등의 화학종과 (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, 그리고 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂ (gehlenite), CaAl₂Si₂O₈ · 4H₂O (gismondine), CaAl₂Si₄O₁₂ · 6H₂O (cabasite) 등의 다양한 silicates 화학종들을 확인하였다.

Speiser *et al.* (2000)은 MSW 바닥재를 XRD와 SEM/EDX를 이용하여 분석한 결과 Ca₂Al₂SiO₇, (Ca, Mg, Fe²⁺, Al)₂(Si, Al)₂O₆, Ca (Mg, Fe)Si₂O₆, CaCO₃, SiO₂, Fe²⁺Fe³⁺O₄, Fe₂O₃, FeS₂, Fe₇S₈, NaCl, KCl 등의 화학종을 확인하였다.

국내에서는 장성기 등(2000)이 X-ray fluorescence spectrometry (XRF), XRD, ICP-AES 및 inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)를 이용하여 비산재의 성분 원소 분석을 한 바 있다. XRF 분석결과 비산재의 주성분 원소는 Ca, K, Na, Si, Al, Cl 및 S로 확인되었으며, XRD 분석결과 이들 원소들이 SiCl₄, CaClOH, Ca(OH)₂, CaCO₃, Ca₄Al₂CrO₁₀ · 12H₂O 등과 같은 염화물, 황화물, 규소화물, 수산화물, 탄산염, 산화물 및 복합화합물의 형태로 존재하는 결과를 보였고 XRF 분석결과와 ICP-AES 및 ICP-MS를 이용한 분석결과와 비교하였을 때, 결과가 잘 일치한다고 하였다. 또한 김영근 등(2002)은 소각 공정에서 소석회를 첨가하여 산성 가스를 제거한 후

채취한 비산재를 XRF를 이용하여 분석한 결과 CaO, SiO₂, K₂O 등이 큰 비율을 차지하고, EDX로 표면 성분을 분석한 결과 Si, Al, Na, Mg, Ca, K의 성분을 확인한 바가 있다.

소각재는 유리질과 결정질이 섞여 있어 MSW ash의 전반적인 화학적 조성을 연구하기 위해서는 앞서 열거한 바와 같이 여러 가지 분석방법을 활용해야함을 알 수 있으며, 이들 분석방법은 대부분 전량분석 방법으로써 소각재 시료에 포함되어 있는 각 원소의 농도를 분석하므로 시료에 포함되어 있는 화학종을 구체적으로 제시하지 못한다. 예를 들어, 소각재에서 Si, Al, Na, K, Ca 등의 원소 성분이 발견되면 이들은 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO 등의 산화물로 존재한다고 가정하는 문제점이 있다.

본 연구에서는 소각재를 구성하는 화학종을 구체적으로 파악하기 위하여 low-Z particle Electron Probe X-ray Microanalysis (이하 low-Z particle EPMA) 단일입자 분석방법을 적용하였다. EPMA 단일입자 분석방법은 SEM/EDX를 이용하여 개개입자에서 방출되는 X-ray 스펙트럼을 분석하여 입자의 화학조성을 밝힐 수 있다. 그러나 기존의 EPMA 분석방법으로는 원자번호 11 이상의 원소들만이 분석 대상이 되는 문제점이 있었는데 이는 EDX 검출기 표면 보호를 위해 사용하는 약 2 μm 두께의 Be window가 C, N, O 등의 원소에 의해 방출되는 약한 X-ray를 대부분 흡수해 버리기 때문이다. 근래에 개발된 low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법은 ultra-thin window를 장착한 EDX 검출기를 사용하여 window에 의한 낮은 원자 번호(low-Z) 원소의 X-ray 흡수를 크게 감소시키고, 이 흡수 효과를 Monte Carlo 계산을 기반으로 정확하게 계산하여 C, N, O 등의 원자 번호가 낮은 원소를 정량적으로 분석할 수 있는 기술이다 (Ro *et al.*, 2000; Szaloki, *et al.*, 2000; Osan *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 1999). Low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법은 그동안 C, N, O 등의 원자 번호가 낮은 원소를 함유하고 있는 대기입자의 분석에 매우 유용하게 적용되어 왔는데, 소각재의 주요 성분이 산화물로 알려져 있어 단일입자 분석을 통해 소각재를 구성하는 개개입자의 화학종을 구체적으로 파악할 수 있을 것으로 생각된다. 더불어 low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법의 장점은 결정질과 유기질이 섞여있는 소각재의 특성 상 입자

형질에 따라 다양한 분석방법을 적용해야 하는 전량 분석과는 달리 입자의 형질에 관계없이 한 번의 분석 과정으로 데이터를 얻을 수 있고, 시료의 전처리가 필요하지 않다는 것이다. 또한 시료 당 수백여 개의 개개입자를 자동 시스템으로 분석함으로써, 한 번의 분석과정으로 MSW ash에 대한 전반적인 화학 분석을 수행할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 비산재의 소각 공정이 서로 다른 국내의 두 소각장 “A”와 “B”에서 채취한 바닥재와 비산재를 low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법을 적용하여 소각재를 구성하는 화학종을 구체적으로 파악하고 각 화학종의 분포 비율을 알아보고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 소각재 채취 및 시료 준비

소각장 “A”와 “B”의 소각시설은 스토커식으로써 두 소각장의 폐기물 처리 공정이 서로 다르다. 소각 공정은 소각 시 발생하는 산성가스의 처리 방법에 따라 반건식과 습식방식으로 구분되는데, “A” 소각장은 반건식 방법을, “B” 소각장은 습식 방법을 취하고 있다. 두 소각장에서의 소각 공정 모식도와 바닥재 및 비산재 시료의 채취장소를 그림 1에 나타내었다. “A” 소각장의 경우, 스토커식 소각로에 집적된 폐기물들이 연소되어 잔류회분(바닥재)은 바닥에 떨어지고 비산재는 반건식 공정을 거쳐 여과집진기(bag filter)에 집진된다. 반건식 방법은 집진장치 전에 소석회를 분사하여 산성가스를 제거하는 방법으로써 채취된 비산재는 분사된 소석회의 영향을 받을 것으로 생각된다. “B” 소각장의 바닥재 또한 소각로에서 폐기물 연소 후의 잔류회분을 채취한 것이며, 이때 발생한 비산재는 전기집진기에 집진된 후 습식 방법으로 처리된다. 습식 방법은 세정탑을 설치하여 산성가스를 NaOH 수용액에 흡수시켜 제거하는 방법인데 본 연구에 사용된 비산재 “B”는 이러한 중화과정 이전의 집진장치에서 채취된 것이다.

시료의 겉보기 색과 형태를 비교해 보면 비산재 “A”는 짙은 잿빛을, 비산재 “B”는 황갈색을 띠고 있었으며 두 시료 모두 고운 가루 형태의 입자였다. 바닥재 “A”와 “B”는 짙은 회색조를 띤 현무암과 같은 형상이었으며 유리조각들과 함께 뒤엉켜 돌덩이처럼

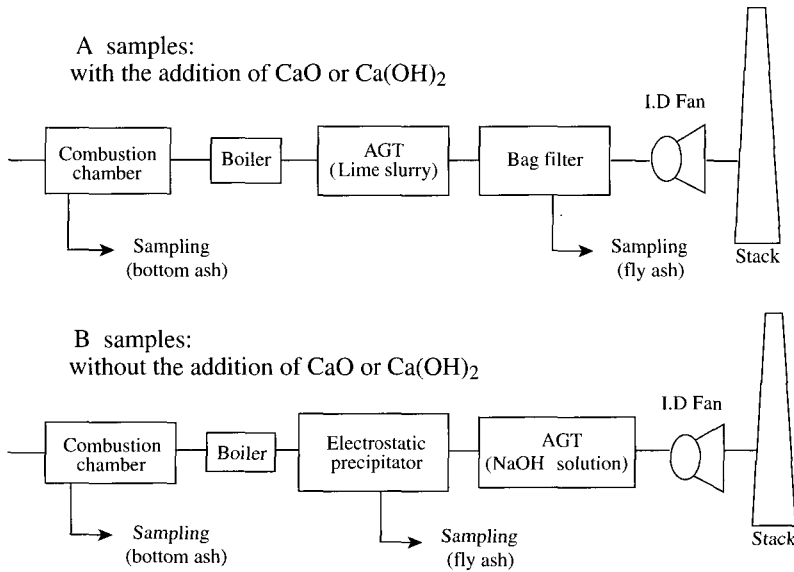


Fig. 1. Incineration processes and sampling sites for “A” and “B” ash samples (AGT: Acid Gas Treatment, I.D Fan: Induced Draft Fan).

굳어 있었다. 시료인 비산재와 바닥재는 105°C에서 24시간 건조시킨 후 바닥재는 단일입자 분석을 위하여 agate mortar를 사용하여 마이크로미터 크기의 입자로 갈아서 사용하였다. 마이크로미터 크기의 시료 입자는 SEM/EDX를 이용한 분석을 위해 Ag foil (0.025 mm thickness, 99.95%, Aldrich)에 흠뿌려 준비하였다. 개개 입자를 분석하기 위해서는 시료 입자들이 뭉쳐있지 않고 하나씩 떨어져 있어야 하므로 입자들이 Ag foil 위에 over-loading 되지 않도록 주의해야 한다.

2. 2 Low-Z particle EPMA 단일입자분석 방법

소각재 입자의 단일입자분석은 한국기초과학지원연구원 춘천센터의 Hitachi사 SEM S-3500N과 Oxford사 ultra-thin window EDX 검출기를 사용하여 개개 입자의 X-ray 스펙트럼을 얻었다. 검출기의 분해능은 Mn-K_α X-ray에 대해서 133 eV이다. 각 입자의 X-ray 스펙트럼은 EMAX software로 기록하였고 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였다. 시료 분석 시에 전자빔의 가속 전압은 10 keV, 1 nA의 beam current, 10초의 X-ray data acquisition

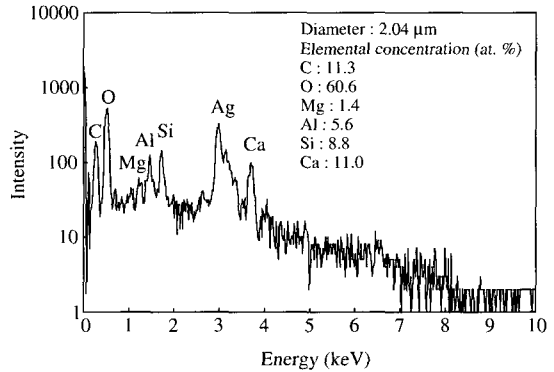


Fig. 2. X-ray spectrum of a mixture particle with CaCO₃ and aluminosilicate (CaCO₃: Aluminosilicate = 55% : 38%).

time을 사용하였다. 두 소각장 “A”와 “B”에서의 비산재와 바닥재 각각에 대하여 1,000개씩의 입자를 분석하여, 총 4,000개 입자에 대한 데이터를 얻었다.

SEM/EDX를 이용하여 개개 소각재 입자들을 분석하여 X-ray 스펙트럼을 얻은 후 X-ray 스펙트럼을 분석하여 개개 입자의 화학종을 파악하는 과정은 여러 단계를 거치는데 자세한 데이터 처리 과정은

김혜경과 노철언(2003)에 의해 기술되었는데 요약하면 다음과 같다. 먼저 SEM/EDX를 이용하여 얻은 개개 입자의 X-ray 스펙트럼으로부터 AXIL program을 사용하여 입자를 구성하고 있는 각 원소에 의한 X-ray 세기를 구한다. 각 원소의 X-ray 세기와 SEM으로 측정된 입자의 크기 및 형상으로부터 입자를 구성하는 원소들을 정량 분석하여 입자 내에 포함된 각 원소의 몰 조성 %를 계산한다. 특히 C, N, O 등의 낮은 원자 번호 원소의 정량분석을 위해 연속적근법(successive approximations)을 이용한 Monte Carlo 계산을 사용하여(Ro *et al.*, 2003; Ro *et al.*, 1999), 낮은 원자 번호 원소의 matrix effect를 정확히 계산할 수 있어 기존의 화학 원소들과 함께 C, N, O 등의 낮은 원자 번호 원소들의 정량 분석이 가능하여 개개 입자를 구성하고 있는 각 원소들의 몰 조성 %를 구할 수 있다. 개개 입자를 구성하는 원소들의 몰 조성 비율로부터 입자의 화학종을 판별할 수 있는데, 예를 들어 정량 분석 결과 Ca, C, O 원소의 몰 조성 %가 각각 20, 20, 60%이면 이들 원소의 몰 비는 1 : 1 : 3 이므로 이 입자는 CaCO₃ 화학종임을 알 수 있다. 소각재 입자의 경우에 개개 입자가 한 가지 화학종으로 구성되는 경우는 매우 드물고 대부분 두 가지 이상의 화학종이 혼재해 있는데 low-Z particle EPMA 단일입자분석법은 두 가지 이상의 화학종이 섞여 있는 입자의 각 화학종의 분포 비율도 분석 가능하다. 예를 들어, 그림 2는 CaCO₃와 aluminosilicate(이하 AlSi로 표기)가 섞여 있는 입자의 X-ray 스펙트럼으로써 low-Z particle EPMA로 분석한 결과 이 입자는 CaCO₃가 55%, AlSi가 38%로 구성된 입자임을 알 수 있었다. 이와 같이 두 가지의 화학종이 혼재하는 경우에 그 입자의 화학종은 CaCO₃/AlSi로 분류하였다.

이와 같이 여러 종류의 화학종이 혼재하는 경우에 그 조성 비율에 따라 소각재 입자를 어느 화학종으로 분류하는 일은 상당한 시간을 요하고 임의적일 수 있다. 또한 각 시료마다 1,000개의 입자를 분석하고 판별해야 하므로 이를 수작업으로 진행하는 것은 상당한 시간을 필요로 하는 작업이다. Data 처리 작업 시간의 감축뿐만 아니라 입자의 화학종 판별에 대한 개연성 부여를 위하여 개개 입자의 화학종을 정량적으로 판별해 낼 수 있는 expert system program(Ro *et al.*, 2004)이 개발되었다. 이것은 MS Excel program

중에 macro utility를 이용하여 작성한 것으로써, 개개 입자를 구성하는 각 원소의 몰 조성 % data로부터 4,000개의 소각재 입자의 화학종을 빠르고 개연성 있게 분류할 수 있다. 한 입자에서 여러 화학종이 발견될 때, 분포 비율이 50% 이상을 차지하는 것을 주 화학종으로 입자를 분류하였고 여러 화학종이 비슷한 비율로 존재하는 입자는 분류하기가 모호하여 others로 분류하였다. 또한 발견 빈도가 분석한 전체 입자의 2% 이내인 소량 존재하는 화학종은 others로 분류하였다.

소각재 입자에는 탄소를 포함하는 입자들이 많이 존재하는데 low-Z particle EPMA 분석방법은 탄소보다 원자량이 큰 원소들만이 분석 가능하여 유기물에 함유되어 있는 수소를 분석할 수 없어 유기물 입자의 화학종을 밝힐 수 없는 문제점이 있다. 이 때문에 다음과 같은 임의적인 기준을 적용하여 탄소가 함유된 입자(carbonaceous)를 유기입자(organic)와 탄소입자(carbon-rich)로 분류하였는데, 먼저 분석 결과 탄소와 산소 원소가 입자의 주된 구성원 일 때는(탄소와 산소의 몰 조성 %의 합이 90% 이상일 때) organic으로 분류하고, 그 중에서 탄소의 몰 조성이 산소의 3배 이상인 경우에는 carbon-rich 입자로 분류하였다. 따라서 organic 입자의 탄소는 유기 탄소(OC), carbon-rich 입자의 탄소는 원소 탄소(EC)와 연관된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 비산재의 단일입자 분석 결과

SEM으로 분석 시에 측정된 비산재 입자는 5 μm 이하의 크기로 이루어져 있으며 주로 0.5~2.5 μm 크기 분포를 보인다. Low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법으로 소각장 “A”와 “B” 비산재를 분석한 결과 다양한 화학종이 발견되었는데 1,000여개의 분석한 입자 중 각 화학종의 발견 개수비율을 그림 3에 나타내었다. 먼저 소각장 “A” 비산재에서 발견된 주된 화학종은 organic, carbon-rich, CaCO₃, SiO₂, NaCl 등으로써 이들 화학종의 개수 분포비율은 그림 3의 (a)에서 보는 바와 같이 organic이 8.7%, carbon-rich는 13%이고 CaCO₃에 C가 혼재되어 있는 화합물이 19.9%, SiO₂에 C가 혼재되어 있는 화합물은

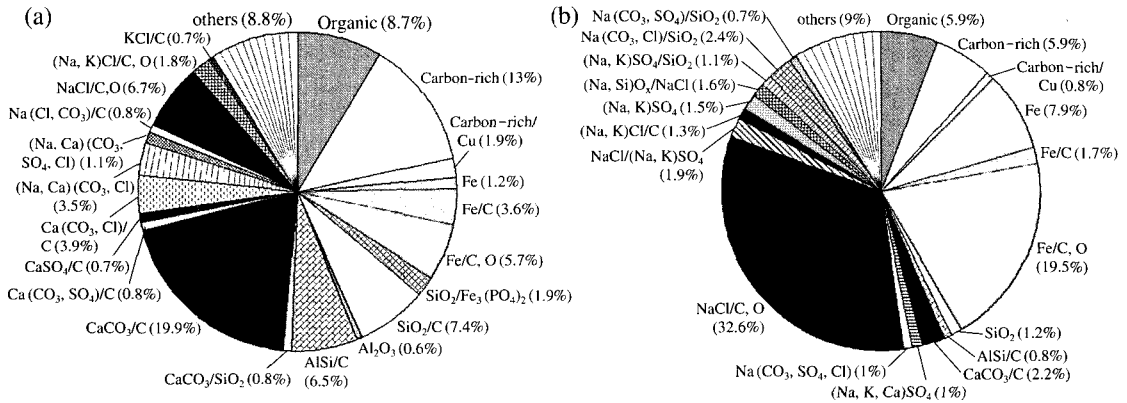


Fig. 3. The relative abundance of chemical species in the fly ash particle samples: (a) Fly ash "A", (b) Fly ash "B".

7.4%, NaCl에 C, O가 혼재 되어있는 화합물이 6.7%였다. 그 외에 Cu와 carbon-rich가 혼재되어 있는 입자들과 Fe, Fe가 산화된 것, Fe와 C, O가 혼재되어 있는 것 등의 다양한 화학종이 발견되었다. 소각장 "B" 비산재에서는 NaCl, Fe, organic, carbon-rich, CaCO₃, SiO₂ 등의 화합물이 발견되었고 이들의 분포 비율은 그림 3의 (b)에서 보는 바와 같이 NaCl에 C, O가 혼재 되어있는 화합물이 32.6%로 가장 큰 분포를 보이고 Fe에 C, O가 혼재되어 있는 화합물은 19.5%, Fe는 7.9%, organic과 carbon-rich는 각각 5.9%씩 발견되었다. 이와 같이 두 소각장에서 채취한 비산재를 구성하는 화학종에는 차이가 있는데, 소각재의 화학적 조성은 소각 폐기물의 특성에 따라 상당한 변화가 있을 것이므로 이들 비산재 성분 분석 결과가 각 소각장의 특성을 나타내지는 않는다. 본 연구에서 사용한 소각장 "A"의 비산재의 구성 성분은 김영근 등(2002)에 의하면 XRF를 이용하여 분석한 결과 소각재의 주요 성분이 CaO, Na₂O, SiO₂, K₂O, MgO 등의 산화물과 Pb를 포함한 중금속으로 이루어져 있다고 보고하였다. 이러한 전량분석 방법은 Ca, Na 등의 원소 성분을 정량 분석하여 이들 원소가 산화물로 존재한다는 가정에 의한 것으로서 소각재 내에 실제로 이러한 산화물이 존재하는 것을 보여주지는 않는다. Low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법으로 같은 시료를 분석한 결과 실제로 Ca 원소는 산화물이 아닌 탄산염의 형태로써 즉 CaO가 아니라 CaCO₃ 형태로 존재함을 알 수 있었고 Na 원소도 대부분 Na₂O가 아닌 NaCl의 형태로 존재함을

알 수 있었다. 다른 여러 선행 연구 결과에서도 소각재 성분이 CaCO₃ (calcite), NaCl (halite)와 같은 화학종으로 이루어져 있음을 밝힌 바 있다(Fermo *et al.*, 2000; Speiser *et al.*, 2000; Fermo *et al.*, 1999; Kirby and Rimstldt, 1993).

소각재의 화학조성 차이에 영향을 줄 수 있는 요인으로는 소각되는 폐기물 조성뿐만 아니라 소각공정도도 기인한다고 사료된다. 앞서 언급한 바와 같이 소각장 "A"의 비산재는 비산재가 여과집진기에 집진되기 전에 CaO 또는 Ca(OH)₂를 투입하여 HCl, 황화합물 등을 제거하는 공정을 거친 후의 시료를 채취한 것이고, 소각장 "B"의 비산재는 염기성 물질을 투입하기 전에 전기집진기에 집진된 것을 채취한 것이다. 이러한 차이로 인하여 소각장 "A"의 비산재에는 CaCO₃를 포함하여 Ca를 함유하고 있는 화합물들의 분포가 큰 것으로 생각된다. 그림 4는 소각재에서 큰 분포를 차지하는 화학종인 carbon-rich, Fe, NaCl, SiO₂ 입자의 X-ray 스펙트럼으로써 Monte Carlo 계산으로 얻은 입자 내 각 원소의 몰 조성 %로부터 개개 입자의 화학종을 명확히 판별할 수 있음을 알 수 있다. 또한 소수이지만 Ca₃(PO₄)₂ 화학종도 확인할 수 있었다. 소각재 입자에서 CuO, TiO₂, ZnO 등의 화학종이 확인되었으나 미량 존재하여 others로 분류되었다.

3.2 바닥재의 단일입자 분석 결과

Low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법으로 소각장 "A"와 "B" 바닥재를 분석한 결과 발견된 화학

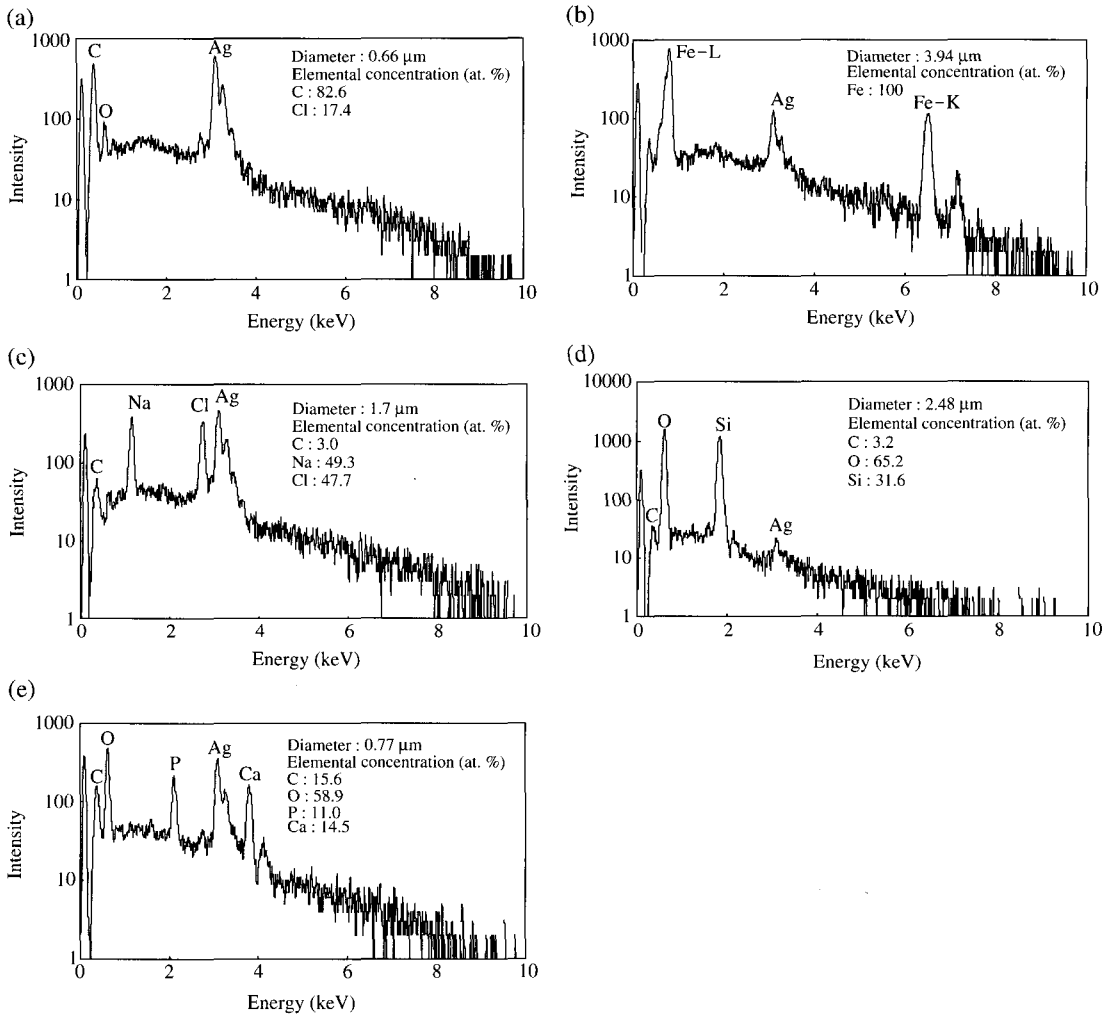


Fig. 4. (a) X-ray spectrum of carbon-rich. (b) X-ray spectrum of Fe. (c) X-ray spectrum of NaCl/C. (d) X-ray spectrum of SiO₂/C. (e) X-ray spectrum of Ca₃(PO₄)₂/C, O.

종 및 그들의 발견 빈도를 그림 5에 나타내었다. 바닥재에서는 Fe, CaCO₃, AlSi, organic, carbon-rich 등의 화학종이 주로 발견되었다. 그림 5의 (a), 소각장 “A” 바닥재에서의 주된 화학종과 개수 분포비율은 Fe가 21.8%, Fe에 C가 혼재되어 있는 화합물이 18.5%, Fe에 C, O가 혼재되어 있는 화합물이 6.3%, CaCO₃에 C가 혼재되어 있는 화합물이 7.8%, carbon-rich에 Cu가 혼재되어 있는 화합물이 6.8% 이었다. 또한 그림 5의 (b), 소각장 “B” 바닥재에서의 주된 화학종은 소각장 “A” 바닥재에서의 주된 화학

종과 개수 분포 비율에서 차이가 있을 뿐 거의 같은 양상을 보였다. 다만 소량의 화학종 중 소각장 “A”의 바닥재에서는 Ca₃(PO₄)₂가 CaCO₃ 또는 Al₂O₃와 혼재되어 있는 화합물을 확인할 수 있었고 소각장 “B”의 바닥재에서는 NaCl, Na₂CO₃ 그리고 SiO₂가 혼재되어 있는 화합물들이 소량 발견되었다. 소각장 “A”와 “B” 두 곳에서의 바닥재를 비교해 보았을 때 그 개수 분포 비율에서 다소 차이는 있지만 두 시료 모두에서 Fe 그 자체로 확인된 입자들이 많았다. 두 바닥재 시료에서 Fe의 개수 분포가 상당량 차지하고

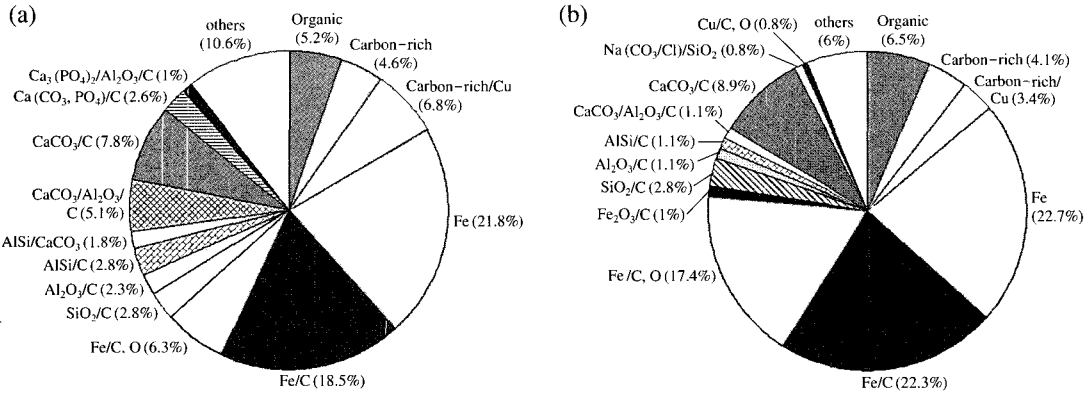


Fig. 5. The relative abundance of chemical species in the bottom ash particle samples: (a) Bottom ash "A", (b) Bottom ash "B".

있지만 이를 이 소각재의 대표적 성분이라 하기에는 무리가 따른다. 왜냐하면 바닥재 발생량은 수분 함유 기준 소각되는 쓰레기량의 약 10~15% 발생한다고 하는데 적어도 5,000톤의 바닥재 중 극히 일부분만을 취하여 분석한 결과이기 때문이다. 또한 시료로 취한 부분에 철 덩어리가 들어가 있었을 수도 있다는 점을 배제할 수 없다.

분석 과정 중 SEM 이미지에서 시료 수집기질로 사용한 Ag foil 위에 미세한 입자(1µm 이하)들이 덮고 있음을 볼 수 있었는데 mapping 분석 결과 carbon 입자임을 확인할 수 있었다. 이는 대부분의 입자들에서 주 화학종과 더불어 C를 볼 수 있었던 이유라고 사료된다. 원인을 생각해 본다면 소각로에 폐기물 투입 시에 순간적인 불완전 연소, 또는 폐기물에 함유된 음식물 쓰레기의 수분으로 인한 소각로의 온도 하락이 불완전 연소를 야기시킨 결과라고도 생각해 볼 수 있겠다. 그러나 이러한 화학조성의 차이가 어디에서 기인하는지에 대한 연구가 더욱 진행되어야 한다.

4. 결 론

국내 도시 소각장에서 채취한 비산재와 바닥재의 화학조성을 low-Z particle EPMA 단일입자분석법으로 분석하였다. 소각 공정이 서로 다른 소각장 "A"와 "B"의 비산재와 바닥재 시료를 low-Z particle

EPMA 단일입자분석 방법에 적용시켜 분석한 결과, 소각재를 구성하는 화학종을 명확히 밝힐 수 있고 소각 공정에 따라 소각재를 구성하는 화학종과 그들의 분포 비율에 차이가 있음을 알 수 있었다.

산성가스 제거를 위해 반건식 방법으로 생석회를 사용하고 있는 소각장 "A"의 비산재에는 CaCO₃에 C가 혼재되어 있는 화합물이 19.9%로써 가장 빈번하게 발견되며 organic이 8.7%, carbon-rich 13%, C, O를 함유한 NaCl 입자가 6.7%, Fe 입자를 비롯하여, 산화철, Fe과 C, O가 혼재되어 있는 것 등 다양한 화학종이 발견되었다. 산성가스 제거를 위해 습식 방법을 사용하고 있는 소각장 "B"의 비산재에는 NaCl에 C, O가 혼재 되어있는 화합물 32.6%, Fe에 C, O가 혼재되어 있는 화합물 19.5%, Fe 7.9%, organic 5.9%, carbon-rich 5.9% 등의 성분들이 있었으며 NaCl과 Fe 화학종들이 두드러진 것이 특징이다. 이와 같이 소각 공정에 따라 생석회가 투입된 소각재에서는 CaCO₃ 입자가 가장 많이 분포함을 알 수 있었다. 또한 지금까지 전량분석을 통한 원소 분석 결과로부터 원소 성분의 대부분이 산화물로 존재한다고 생각해 왔던 Ca이나 Na 원소는 실제로는 CaCO₃와 NaCl의 화합물 형태로 대부분 존재함을 단일입자 분석 결과 밝힐 수 있었다.

바닥재는 두 소각장 모두 스토커식의 로형식을 사용하고 있는데 바닥재는 Fe, CaCO₃, AlSi, organic, carbon-rich 등의 화학종으로 주로 구성되어 있었고 두 바닥재의 화학조성과 이들의 분포 비율은 비산재

만큼 큰 차이를 보이지 않는다.

소각재의 화학조성은 소각공정이나 연소 조건 및 소각하는 폐기물의 종류에 따라 차이가 있으므로 본 연구에서 행한 두 도시 소각재의 분석 결과가 소각재에 대해 대표성을 가질 수는 없다. 그러나 low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법을 이용한 소각재의 분석 결과는 소각재의 화학적 특성을 구체적으로 파악하고 각 화학종의 분포 비율을 명확히 제시하므로 소각재의 반응성이나 용출 특성 등을 판단할 수 있는 기초 자료가 되어 소각재의 재활용 및 처리에 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단의 지원 (KRF-2002-015-CS0063)에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다. 또한 시료를 제공해 주신 강원대학교 환경공학과 이우근 교수께 감사드립니다.

참 고 문 헌

김영근, 심영숙, 이우근 (2002) 소각비산재를 이용한 Cylinder-Type 흡착제 제조시 첨가제에 의한 영향, *대한환경공학회지*, 24(6), 1081-1089.

김혜경, 노철언 (2003) Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis 분석법을 이용한 해안인근 지역의 대기 입자 분석, *대한환경공학회지*, 19(5), 503-513.

장성기, 최덕일, 임창호, 이진숙 (2000) 생활폐기물 처리시설 배출 비산재의 조성분석, *대한분석과학회지*, 13(2), 215-221.

환경부 (2002) 제2차 국가폐기물관리종합계획.

Fermo, P., F. Cariati, A. Pozzi, F. Demartin, M. Tettamanti, E. Collina, M. Lasagni, D. Pitea, O. Puglisi, and U. Russo (1999) The analytical characterization of municipal solid waste incinerator fly ash: methods and preliminary results, *Fresenius J. Anal. Chem.*,

365, 666-673.

Fermo, P., F. Cariati, A. Pozzi, M. Tettamanti, E. Collina, and D. Pitea (2000) Analytical characterization of municipal solid waste incinerator fly ash: Part II, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 267-272.

Kirby, C.S. and J.D. Rimstldt (1993) Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 652-660.

Osan, J., I. Szaloki, C.-U. Ro, and R. Van Grieken (2000) Light Element Analysis of Individual Microparticles Using Thin-Window EPMA, *Mikrochim. Acta*, 132, 349-355.

Ro, C.-U., J. Osan, and R. Van Grieken (1999) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA, *Anal. Chem.*, 71, 1521-1528.

Ro, C.-U., J. Osan, I. Szaloki, J. De Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2003) A Monte Carlo Program for Quantitative Electron-Induced X-ray Analysis of Individual Particles, *Anal. Chem.*, 75, 851-859.

Ro, C.-U., H.K. Kim, and R. Van Grieken (2004) An expert system for chemical speciation of individual particles using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis data, *Anal. Chem.*, 76, 1322-1327.

Speiser, C., T. Baumann, and R. Niessner (2000) Morphological and Chemical Characterization of Calcium-Hydrate Phases Formed in Alteration Processes of Deposited Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5030-5037.

Szaloki, I., J. Osan, C.-U. Ro, and R. Van Grieken (2000) Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window EPMA combined with iterative simulation, *Spectrochimica Acta B*, 55, 1017-1030.

Vekemans, B., K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, and P. Van Espen (1994) Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL): New Developments, *X-Ray Spectrom.*, 23, 278-285.