J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 15, No. 6, 2006, 16-24

≫ 研究論文 ≪

黃酸을 中和劑로 使用하는 燒却비산재의 濕式 處理†

嚴男一* · ⁺宋泳俊** · 李桂承*** · 尹시내**** · 金胤彩** · 張潤虎** · 申康浩** · 朴贊勳*****

*韓國地質資源硏究院, **江原大學校, ***日本產業技術綜合硏究所, ****東新大學校, *****仁荷大學校

Wet Treatment of Fly Ash From Municipal Waste Incinerator with Sulfuric Acid as a Neutralizing Agent†

Nam-Il Eum*, ⁺YoungJun Song, Gye Seung Lee***, Sinae Yoon****, Youn-Che Kim**, YoonHo Jang**, KangHo Shin** and CharnHoon Park*****

**Korea institute of geoscience & mineral resources, **Kangwon National Univ., ***National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(Japan), ****Dongshin Univ., *****Inha Univ.*

요 약

본 연구에서는 소각비산재의 습식 처리에 관한 기초 자료를 얻을 목적으로 소각비산재의 물성, 황산에 의한 소각비산재의 중화 과정, 황산에 의한 소각비산재의 탈염소 반응, 소각비산재와 황산의 반응에 의하여 생성한 이수석고의 결정성장 및 미립 중금속의 분리 등에 관하여 조사하였다. 소각비산재와 황산을 반응시켜 염산을 회수하고 그 잔류물의 대부분을 차지하는 석고 성분을 선택적으로 결정성장 시켜 결정성이수석고와 중금속으로 분리하는 일련의 공정에서 100 g의 소각비산재와 85 g의 진한 황산을 사용하는 경우 35% 염산 52.6 g, 순도가 98% 이상인 결정질 이수석고 116.9 g을 회수할 수 있으며, 이 과정에서 2.65 g의 활성탄을 주로하는 조립불순물과 7.85 g의 중금속함유 미립자들이 분리되었다.

주제어 : 소각비산재, 황산, 탈염소, 이수석고, 결정성장

Abstract

In this study, the neutralization and dechlorination process of MWI(Municipal Waste Incinerator) fly ash with H_2SO_4 are investigated to recover HCl, which is delivered from the reaction of chloride in the ash and sulfuric acid. The coarse crystalline gypsum and fine impurity containing heavy metal are also separated by 500# wet screening followed by recrystallization of the dechlorinated ash mainly made of $CaSO_4$. As a results, Using 100 g MWI fly ash and 85 g conc. sulfuric acid as raw material, 52.6 g hydrochloric acid with 35% assay and 116.9 g crystalline gypsum with 98% or more assay are recovered. In this process, 7.85 g fine impurity containing heavy metal and 2.65 g coarse impurity are also separated.

Key words : MWI fly ash, sulfuric acid, dechlorination, gypsum, recrystallization

1. 서 론

환경부의 조사 보고[1]에 의하면 2005년도에 33개소의 대규모 생활쓰레기 소각장에서 420,457톤의 소각재가 발생하였으며 이 중 소각비산재의 량은 67,759톤에 불과하나, 다이옥신과 중금속류를 함유하고 있어 그 처리에 각별한 주의가 요구된다.

이러한 소각비산재는 대부분 단순 매립되고(62.75%) 있으며 일부는 킬레이트 등의 약제를 사용하여 중금속을 안정화시킨 후 매립하거나, 시멘트 등으로 고형화하여 매립하고 있다. 그러나 이러한 방법은 다이옥신과 중금속류의 용출을 억제하는데 한계가 있고, 매립장의 확보 등에도 어려움이 있어 근본적인 해결방법이라고 보기 어렵다. 반면에, 소각비산재의 용융기술은 감용효과가 크고, 다이옥신을 완전 분해시킬 수 있으며 중금속

† 2006년 5월 24일 접수, 2006년 10월 27일 수리
⁺ E-mail: yjsong64@kangwon.ac.kr

을 용융슬래그 중에 고용시켜 안정화시킬 수 있다는 이점 때문에 많은 연구[2-6]가 이루어지고 있다. 그러나 아직까지는 단순히 소각비산재와 바닥재를 적당한 비율로 혼합한 다음 고온으로 용융시켜 처리하는 기술들로 주로 용융로의 설계에 초점을 두고 있으며, 에너지 소비량도 많다는 단점이 있다. 또한, 이러한 용융로의 상용화 기술을 주로 일본이나 독일의 회사들이 보유하고 있으며 설비비가 고가이기 때문에 상기 기술을 도입하고자 할 경우 막대한 외화의 유출이 예상된다.

소각비산재의 습식처리 기술은 폐수처리가 필요하다는 단점 때문에 기피되어 왔으며 이에 대한 연구도 많지 않은 실정이다. 그러나 습식처리 기술은 소각비산재를 그 구성성분으로 완전히 분리시킬 수 있는 가능성이 가장 높은 기술로서 소각비산재의 완전 무해화 또는 재활용을 위하여 반드시 고려하여야만 할 기술이다.

따라서 본 연구에서는 상기 공정의 기초 자료를 얻을 목적으로 소각비산재의 물성, 황산에 의한 소각비산재의 중화 과정, 황산에 의한 소각비산재의 탈염소 반응, 소각비산재와 황산의 반응에 의하여 생성한 이수석고의 결정성장 및 미립 중금속의 분리 등에 관하여 조사하고 검토하였다.

2. 실험 방법

시료로 사용한 소각비산재는 수도권의 I소각장 백필터에서 채취하였으며 운반 및 보관 과정에서 흡습의 우려가 있으므로 순환배기식 건조기에서 200°C로 2시간 건조하고 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 반응장치는 온도 조절이 가능하도록 제작한 파이렉스유리제 용기를 사용하였다.

각종 시료의 성분분석은 주로 XRF(Rigaku D/Max-2200)와 ICP-AES(Varian Vista pro)를 사용하여 행하였으며 염소이온의 농도는 이온전극법[7]으로 측정하였다. 탄소 함량분석은 KS D 1780의 방법 중 적외선 흡수법을 사용하였으며, 탄산염 물질에 의한 측정 오차를 줄이기 위하여 시료를 황산과 반응시켜 탄산가스를 제거하고 건조한 상태에서 측정하였다. 먼저 SEM(JEOL JSM-5410), XRD(Rigaku D/MaxX 2500), Particle Size Analyzer(Cilas 1064), ICP등을 이용하여 소각비산재의 형상, 광물조성, 입도, 화학조성을 조사하였으며 자동뷰렛을 이용하여 소각비산재 슬러리와 황산의 중화반응 과정을 관찰하였다. 또한 소각비산재와 황산을 반응시키는 경우에 있어서 황산의 첨가량에 따른 소각비산재의 탈염소율을 건식과 습식 반응에 대하여 조사하였다.

건식 반응의 경우는 소각비산재 분말 100 g을 반응용기에 넣고 테프론제 임펠러가 달린 교반기로 20 rpm으로 교반하면서 진한 황산(96%이상, 비중 1.84)을 소정량 씩 滴加하여 반응 시키고 적가 완료 후 20분 경과 시점에서 시료의 무게 변화와 시료내 염소 잔류량을 분석하였다. 습식반응의 경우는 10% 비산재 슬러리 1l에 4N황산 수용액을 50씩 증가시켜 첨가하고 20분 동안 반응시킨 다음 190°C에서 항량이 될 때 까지 증발 건고하고 그 때의 무게와 시료내 잔류 염소량을 분석하였다.

탈염소율은 아래 (1)식으로 계산 하였다.

$$\text{탈염소율 (\%)} = \left(1 - \frac{(\text{반응후 시료무게} \times \text{염소함량})}{(\text{반응전 시료무게} \times \text{염소함량})}\right) \times 100 \quad (1)$$

마지막으로 소각비산재와 황산을 반응시켜 염산을 회수하고 그 잔류물의 대부분을 차지하는 석고 성분을 선택적으로 결정성장 시켜 결정성이수석고와 중금속으로 분리하는 일련의 공정에서 각 단계별 공정산물의 중량과 화학조성을 조사하여 물질흐름표를 작성하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소각비산재의 물성

소각비산재의 화학조성과 광물조성을 조사하여 Table 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다. 이들 결과로부터 비산재는 주로 Ca, Na, K와 Cl로 구성되어 있으며 이들은 $CaCO_3$, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$ 등의 Ca염들과 KCl, NaCl 등의 염화물로 존재함을 확인 할 수 있다. 또한, 소각비

Table 1. Chemical composition of fly ash from Municipal Waste Incinerator (wt.%)

Element	Mn	Fe	Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	S	Cl	C
Virgin	0.06	0.31	1.09	0.89	24.80	0.60	7.22	3.17	0.12	0.78	0.77	0.02	0.04	2.93	22.8	1.18
Soluble	0	0	0	0.20	15.40	0.18	15.79	6.59	0.09	0.34	0.52	0.02	0.05	3.73	49.15	-
Insoluble	0.11	0.56	1.95	1.43	32.23	0.93	0.45	0.47	0.14	1.13	0.97	0.02	0.04	2.29	1.97	2.02

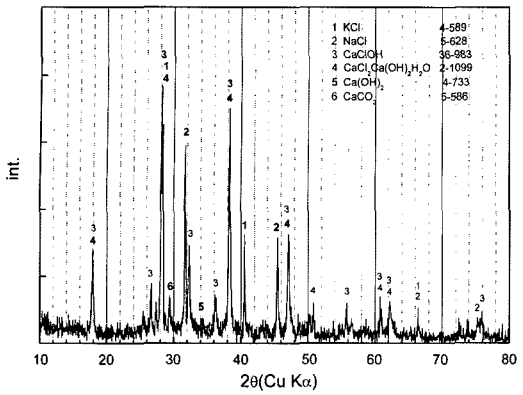


Fig. 1. XRD pattern of fly ash from Municipal Waste Incinerator.

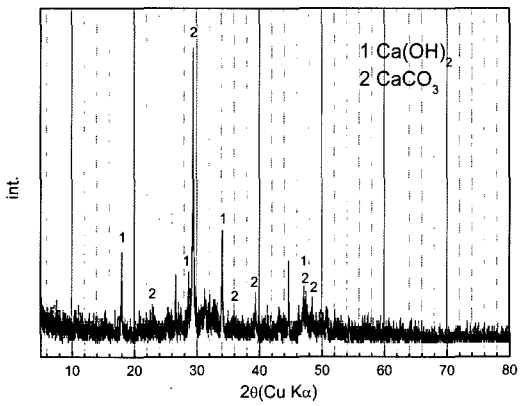


Fig. 2. XRD pattern of insoluble materials contained in MWI fly ash.

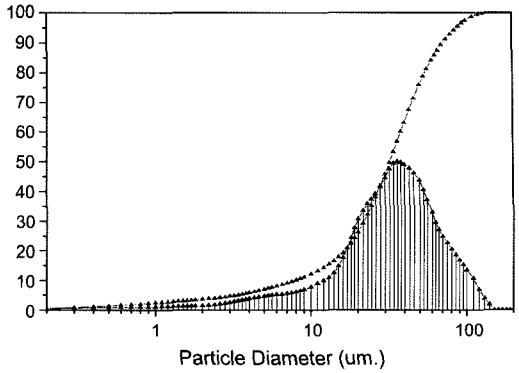


Fig. 3. Particle size distribution of MWI fly ash.

Fig. 4. SEM photograph of MWI fly ash.

산재에 함유되어 있는 가용성 물질의 종류와 그 량을 확인하기 위하여, 소각비산재 100 g을 1 *l*의 증류수에 풀어 가용성 성분을 용해시키고 여과하여 불용성 물질과 분리한 다음 각각의 화학조성을 분석하여 Table 1에 함께 나타내었다. 표의 결과에서 소각비산재에 함유되어 있는 가용성물질은 주로 Ca, Na, K와 Cl로 구성되는 염화물들임을 알 수 있다. 또한 불용성 물질을 건조하여 칭량한 결과 중량은 55.85 g 이었으며 XRD 분석결과(Fig. 2) 그 구성광물은 $Ca(OH)_2$와 $CaCO_3$ 임을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에 사용된 소각비산재는 44.15%의 가용성 염화물과 55.85%의 불용물(주로 수산화칼슘과 탄산칼슘)으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 소각비산재에는 Pb, Cu, Cr, Cd 등이 함유되어 있으며 그 중에서도 Pb는 매우 높은 수준인 0.77% (7700 ppm)가 함유되어 있을 뿐만 아니라 용해량도 많아 자연에 방치될 경우 심각한 중금속 오염을 초래할 것임을 알 수 있다.

Fig. 3은 소각 비산재의 입도 분포를 측정한 결과로 소각비산재는 대체로 100 μm 이하의 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이들에 대한 주사전자현미경 관찰(Fig. 4)에서는 소각비산재가 주로 0.1 μm이하의 극미립자들이 불규칙하게 응집하여 생성된 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었으며 약간의 구형 입자들과 다공성 입자들도 관찰되었다.

3.2. 황산에 의한 중화반응 과정의 pH 변화

상기의 실험에서 살펴본 바와 같이 소각비산재의 불용성 성분은 대부분 $CaCO_3$와 $Ca(OH)_2$이며 이들은 황산과의 중화반응으로 석고를 생성시킬 것이다. 이 때 중화에 필요한 황산의 양을 결정하기 위하여 중화적정을 행하였다. 10% 비산재 슬러리 1 *l*에 4N황산 수용액을 50 m*l* 씩 첨가하면서 pH변화를 관찰하고 그 결과를

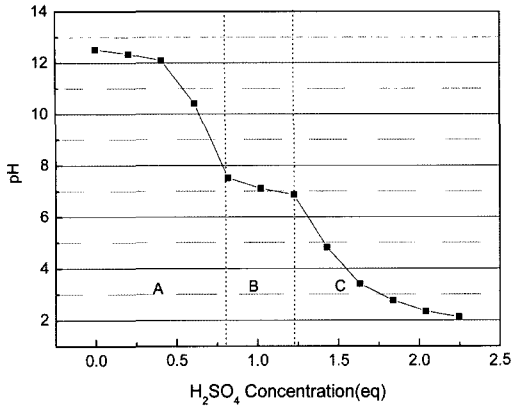


Fig. 5. Neutralization curve of MWI fly ash slurry (100 *g/l*) titrated with H_2SO_4.

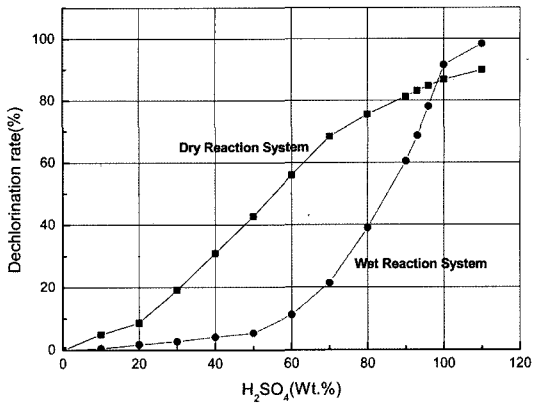


Fig. 6. Dechlorination of MWI fly ash by sulfuric acid addition.

Fig. 5에 나타내었다. pH 측정은 황산을 첨가하고 10분 경과한 시점에서 행하였다. 그림의 결과에서 A구간은 $Ca(OH)_2$를 주로 하는 강알칼리성 물질과 황산과의 중화 반응이 일어나는 단계이고 B구간은 $CaCO_3$와 같은 탄산염 물질과 황산과의 중화반응 단계이며, C구간은 염화물 또는 금속산화물과 황산과의 반응 단계인 것으로 판단된다. 따라서 비산재에는 약 40%의 알칼리성 물질과 20%정도의 탄산염 물질 그리고 40%정도의 염화물들이 함유되어 있으며, 100 g의 비산재를 중화시키기 위해서는 1.2당량의 황산이 필요함을 알 수 있다.

3.3. 탈염소 반응

염화수소는 증기압이 높고 물에 대한 용해도가 높은 특징을 갖는 물질로 물이 존재할 경우 물에 용해되어 염산으로 존재 하지만(35 g HCl + 65 g H_2O) 물이 존재 하지 않거나 부족할 경우는 대부분 기화되어 증발하는 성질을 갖는다[8]. 염화물을 다량 함유하는 소각비산재와 황산을 반응 시킬 경우 염화수소 또는 염산의 생성을 예측할 수 있으며 이들을 기화시켜 회수할 수 있다면 소각비산재의 또 다른 재활용 방법이 될 수 도 있을 것이다. 본 연구에서는 건식과 습식으로 소각비산재와 황산을 반응시키는 경우에 있어서 황산의 첨가량에 따른 소각비산재의 탈염소율을 조사하였다. 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 황산의 첨가량은 소각비산재에 대한 중량 백분율로 나타내었다.

한편, 소각비산재의 주요 구성물인 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $CaCl_2$, NaCl, KCl 등과 황산의 반응은 아래 (2)~(6)의 반응식으로 나타낼 수 있다.

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O \quad (2)$$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2(\uparrow) \quad (3)$$

$$CaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HCl(\uparrow) \quad (4)$$

$$Ca^{2+} + 2Cl^- + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot nH_2O(\downarrow) + 2H^+ + 2Cl^- \quad (4')$$

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl(\uparrow) \quad (5)$$

$$2Na^+ + 2Cl^- + H_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \quad (5')$$

$$2KCl + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HCl(\uparrow) \quad (6)$$

$$2K^+ + 2Cl^- + H_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \quad (6')$$

그림의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 건식 반응의 경우는 황산의 첨가와 동시에 탈염소 반응이 개시되었으며 황산의 첨가량이 증가할수록 탈염소율이 급격히 증가하여 황산 첨가량이 110% 일 때 90%의 탈염소율을 나타내었다. 그리고 황산첨가량이 90% 이상이 되었을 때부터 잔류황산의 점결작용에 의해 분체들의 응집이 일어나기 시작하여 110%에서는 전체가 한 덩어리가 되어 교반이 불가능하였다. 습식반응의 경우는 50% 이하의 황산 첨가량에서 매우 제한적인 탈염소율을 나타내었으며 60%이상에서는 첨가량의 증가와 함께 탈염소율이 급격히 증가하여 110%의 첨가량에서 99% 정도의 탈염소율을 나타내었다. 이와 같은 현상이 나타난 이유는 다음과 같다. 즉, 건식 반응의 경우 성분이온들의 확산에 필요한 매질이 존재하지 않으므로 반응은 황산과 비산재의 접촉계면에서만 제한적으로 일어나며 이 경우 계면에서는 황산의 농도가 매우 높아 상기 (2)~(6)의 반응이 동시에 일어나 염화수소 가스가 휘발하게 된다. 습식반응의 경우는 충분한 매질인 물이 존재하므로 반응은 (2) → (3)으로 이어지는 중화반응이 끝난 다음 (4'),

(5'), (6')반응이 진행되고 생성된 염산은 증발건고 과정에서 휘발 회수된다.

이상의 실험 결과로부터 소각비산재와 황산을 반응시켜 염산을 회수하는 공정에 있어서 황산의 첨가량을 80~110%로 조정하여 소각비산재와 건식 반응시킴으로써 소각비산재에 함유되어 있는 염소 함량의 80~90%를 염산으로 회수할 수 있음을 알 수 있다. 한편, 회수되는 염산의 농도와 순도의 조절, 습식공정에 있어서의 연료비 절감 방안 등은 앞으로 보다 깊은 연구가 필요하다.

3.4. 이수석고 결정성장 및 분리

상기 건식 탈염소 반응 공정을 거친 시료(이하 "탈염소 잔사"라 칭함)는 주로 무수석고와 반수석고 그리고 황산염 등으로 구성되어 있으며 Pb등의 중금속을 다량 함유하고 있어 방치할 경우 또 다른 폐기물이 되므로 반드시 중금속을 분리하여야만 할 것이다. 본 연구에서는 이수석고의 결정성장을 용이하게 조절할 수 있다는 점에 착안하여 석고성분 만을 선택적으로 결정성장시켜 중금속과 분리시키고자 하였다. 먼저 이수석고가 미립화 되는 조건에서 수화반응시켜 석고 성분만을 미립화하고 사분하여 조립의 불순물을 먼저 제거한 다음 미립석고 슬러리를 결정성장 시키고 사분하여 결정질 이수석고와 불순물을 분리하고자 하였다. Fig. 7에 공정도를, Fig. 8에 각 공정 산물의 형상을, Table 2에 각 공정산물의 화학조성을 나타내었다. 각 실험 결과들을 요약하면 아래와 같다.

비산재 분말 100 g에 96%황산 85 g을 적가하면서 20

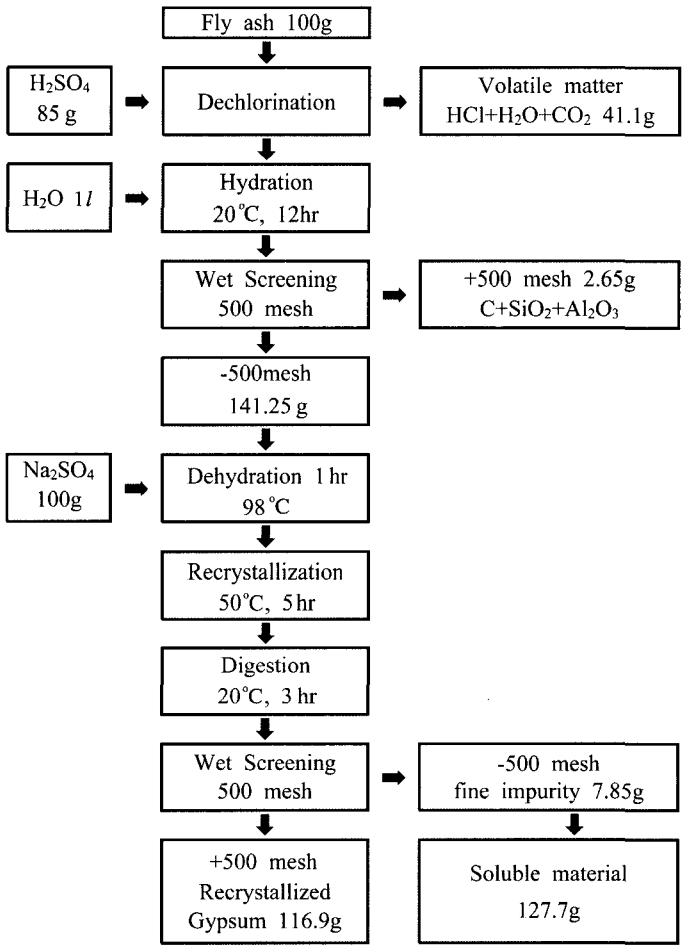


Fig. 7. Flowchart of the neutralization process of MWI fly ash with H_2SO_4.

Table 2. Chemical composition of the products from the neutralization process of MWI fly ash with H_2SO_4 (unit; %)

Element	Weight(g)	Ca	S	Na	K	Si	Al	Fe	Mg	Cu	Zn	Pb	Cr	Cl	C
Dechlorinated ash	143.90	18.81	21.57	5.34	2.47	0.77	0.61	0.25	0.63	0.08	0.54	0.50	0.01	3.67	0.81
Coarse impurity	2.65	4.87	5.39	0.52	0.15	14.24	11.35	0.20	0.61	0.01	0.04	0.09	0.02	0.25	19.25
Fine impurity	7.85	9.83	8.41	0.54	0.72	10.29	3.14	2.32	0.89	0.03	0.27	5.46	0.03	0.16	3.81
Recrystallized gypsum	116.90	22.80	18.39	0.30	0.03	0.09	0.05	0.02	0	0	0	0.02	0	0.11	0
Soluble matter	127.70	0.26	25.52	30.63	2.50	0.16	0.42	0.04	0.58	0.08	0.54	0.02	0.01	3.73	0

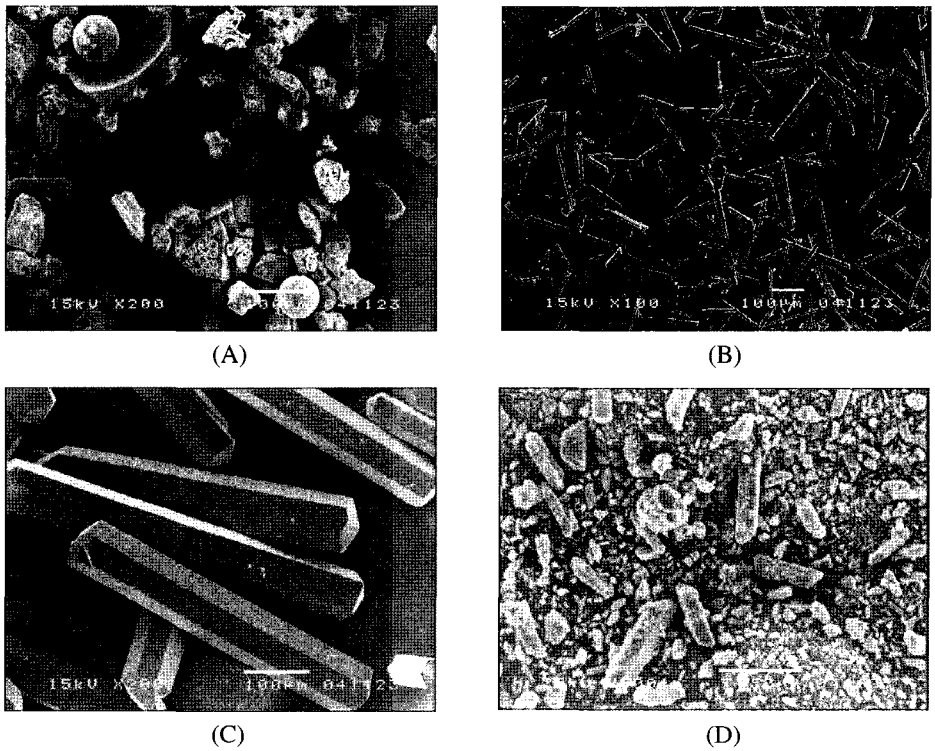


Fig. 8. SEM images of the products from the neutralization process of MWI fly ash with H_2SO_4.
(A) +500# coarse impurity (B) -500# needle-like fine gypsum (C) recrystallized coarse gypsum (D) -500# fine impurity

rpm으로 교반하여 반응시킨 다음 잔류물의 무게를 측정한 결과 143.9 g 이었으며 이는 반응과정 중에 41.1 g의 휘발이 이루어졌음을 의미한다. 휘발은 상기 반응식 (2)~(6)과 같이 소각비산재에 함유되어 있는 수산화물, 탄산염, 염화물 들과 황산이 반응하여 생성하는 염화수소, 이산화탄소, 수분 등에 기인한다. 이들 중 휘발된 염화수소의 량을 Table 1의 비산재의 염소함량과 Table 2의 탈염소잔사의 염소함량으로부터 계산하면 약 18.4 g이 되며, 이를 물에 용해시켜 35% 염산으로 회수할 경우 약 52.6 g의 염산을 회수할 수 있을 것이다. 143.9 g의 탈염소 잔사를 20°C로 유지되는 반응조 내에서 증류수 1 *l* 와 함께 12시간 동안 교반하여 완전히 수화시키고 500#로 사분하여 사상산물로 2.65 g의 불순물을 분리하였다. Fig. 8(A)에 나타낸 이들 불순물은 대부분 다공질의 활성탄인 것으로 조사되었으며, 미립의 사하산물들은 Fig. 8(B)와 같이 단경이 5~10 μm이고 장경이 150~250 μm인 침상이수석고 결정들로 구성되어 있었다. 습식사분과정에서 사용된 세척수의 영향으로 슬러리의 부피는 약 1.5 *l* 가 되었다. 이 슬러리에 매정제 역할을 하는 무수황산나트륨 분말을 100 g 가하여 용해

시키고 98°C로 승온하여 1시간동안 유지하였다. 이 과정에서 이수석고 입자들은 α형 반수석고 또는 III형무수석고로 전이하는 것으로 알려져 있다[9](수중탈수과정). 수중탈수가 끝난 탈수석고 슬러리의 온도를 낮추면 이 수석고의 용해도는 거의 변하지 않지만 반수석고 또는 무수석고의 용해도는 급격히 증가하여 이수석고의 과포화도가 증가하게 된다[10]. 70 °C 이하가 되면 이수석고의 결정핵이 생성 또는 결정성장이 가능한 과포화도가 되지만 이수석고의 결정핵 생성을 위한 활성화 에너지가 비교적 크기 때문에 결정핵 생성을 위한 지연시간이 매우 긴 특징을 갖는다. 지연시간을 단축시키기 위해서는 결정핵의 첨가나 온도를 더욱 낮추어 과포화도를 크게하는 방법을 이용 할 수 있으며, 본 연구에서는 온도를 50°C까지 낮추는 방법을 이용하였고 강온속도는 2°C/min으로 하였다(이수석고 결정핵 생성과정). 50°C로 강온하여 이수석고 결정핵의 생성을 유도하고 이 온도에서 5시간 동안 이수석고의 결정을 성장시켰다(결정성장과정). 보다 완전한 결정성장을 위하여 20°C까지 강온한 다음 3시간 동안 유지시켰다(숙성과정). 숙성과정이 끝난 시료를 500#로 습식 사분하여 사상산물로 결정성장된 조립 이수석고 결정을 회수하고 44°C에서 24시간 동안 건조 한 다음 칭량한 결과 중량은 116.9 g이었고 형상은 Fig. 8(C)와 같이 단경이 50~100 μm이고 장경이 300~1000 μm인 육각주상이었다. 이 결정질 이수석고의 화학조성을 조사한 결과 순도는 98%이상이지만 Pb함량이 220 ppm으로 높음을 알 수 있었다. Pb^{2+}이온의 반경이 0.124 nm로 Ca^{2+}이온의 반경 0.99 nm에 비하여 매우 커서 석고결정 내부로 침입하거나 Ca^{2+}이온을 치환하여 고용되기가 어려움에도 불구하고 석고결정 내부에 포획된 Pb의 함량이 높은 것은 탈염소반응 과정에서 생성된 난용성 $PbSO_4$가 이수석고의 결정핵 생성단계에서 결정핵으로 작용하여 석고결정 내에 포획되기 때문으로 생각된다. 따라서 이수석고내의 Pb함량을 줄이기 위해서는 결정핵 생성단계에서 이수석고 결정핵을 첨가하는 등 $PbSO_4$가 결정핵으로 작용하지 못하도록 하는 수단이 강구되어야 할 것이다. 결정질 이수석고와 분리된 500#이하의 사하산물 중량은 7.85 g이었으며, Fig. 8(D)와 같이 단경이 5~20 μm이고 장경이 20~50 μm인 석고 결정을 많이 포함하지만 Pb, Si, Al의 함량도 각각 5.46%, 7.51%, 2.33%로 비교적 높았다. 사하산물을 여과하는 과정에서 발생하는 여액에는 매정제 역할을 하는 Na_2SO_4가 충분히 용해되어 있으므로 이 여액을 결정성장을 위한 매정액으로 재사용하기 위하여 그 조성을 조사하였다. 상기 사하산물을 여과 세척하는 과정에서 발생한 4 *l* 정도의 여액을 증발건고시키고 190°C에서 2시간 건조한 후의 무게는 127.7 g이었으며 주성분은 매정제로 첨가된 Na_2SO_4의 구성원소인 Na와 S였다. 첨가된 Na_2SO_4의 중량이 100 g 이었음에도 불구하고 증발잔류물의 중량이 127.7 g 인 것은 비산재에 함유되었던 NaCl, KCl등과 황산과의 반응으로 생성된 Na_2SO_4, K_2SO_4, 그리고 잔류 염화물 등의 영향으로 생각된다. 이 중에서 K_2SO_4는 매정액 내의 농도가 0.36N 이상이 되면 $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$와 같은 복염을 형성[11]하여 석고 결정 내에 포획되므로 석고의 순도와 품질을 떨어뜨리는 요인이 되기도 하므로 상기 세척액을 매정액으로 재사용 하는 경우 이의 농축을 방지하여야 한다.

이상의 결과에서 소각비산재와 황산을 반응시켜 염산을 회수하고 그 잔류물의 대부분을 차지하는 석고 성분을 선택적으로 결정성장 시켜 결정성이수석고와 중금속으로 분리하는 일련의 공정에서 염산과 고순도의 결정질 이수석고를 회수함으로써 소각비산재를 10% 정도로 감용 시킬수 있음을 알 수 있었다. 차후 회수되는 결정성 이수석고 내의 Pb함량을 낮추는 문제와 여액내의 칼륨의 농축으로 인한 재사용의 어려움 등은 보다 심도 깊은 연구를 통하여 해결하여야 할 것이다.

4. 결 론

소각비산재의 습식 처리에 관한 기초 자료를 얻을 목적으로 소각비산재의 물성, 황산에 의한 소각비산재의 중화 과정, 황산에 의한 소각비산재의 탈염소 반응, 소각비산재와 황산의 반응에 의하여 생성한 이수석고의 결정성장 및 미립 중금속의 분리 등에 관하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구에 사용된 소각비산재는 NaCl, KCl, $CaCl_2$등의 가용성 염을 44.15% 함유하고 있었고, 수산화칼슘과 탄산칼슘이 주인 난용성염을 55.85% 함유하고 있었고, 중금속의 함량은 Pb 0.77%, Cr 0.02%, Cd 0.04%였다. 또한, 비산재에는 약 40%의 알칼리성 물질과 20%정도의 탄산염 물질 그리고 40%정도의 염화물들이 함유되어 있었으며, 100 g의 비산재를 중화시키기 위해서는 1.2당량의 황산이 필요하였다. 또한, 100 g의 소각비산재에 80~110 g의 황산을 첨가하면 염소 함량의 80~90%를 염산으로 회수할 수 있음을 알 수 있었다.

2. 100 g의 소각비산재와 85 g의 진한 황산을 사용하는 경우 35% 염산 52.6 g, 순도가 98% 이상인 결정질 이수석고 116.9g을 회수할 수 있으며, 이 과정에서 2.65 g의 활성탄을 주로하는 조립불순물과 7.85 g의 중금속함유 미립자들이 분리 배출됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 삼척캠퍼스의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

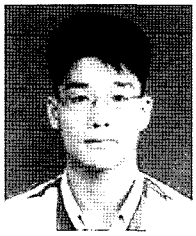
1. 전국생활폐기물 소각시설 운영 협의회, 2006: "05년도 생활폐기물 소각시설 운영 현황", 환경부, pp. 154-159.
2. 김범석, 2004: "생활 폐기물 소각 비산재의 용융 결정화 연구", 인하대학교 석사논문.
3. 최용균, 2005: "소각재 용융슬래그 활용기술의 경제성 분석", 인하대학교 석사논문.
4. 엄남일, 2005: "황산반응에 의한 소각비산재의 처리", 인하대학교 석사논문.
5. 조해창, 2006: "소각비산재의 합금철 제조용 원료화 연구", 삼척대학교 석사논문.
6. 石川 楨昭, 2001: "最先端のごみ處理熔融技術", 日報出版, 東京, 日本.
7. Andrew D. Eaton *et al.*, 1995: "Standard methods for the examination of water and wastewater", APHA: AWWA: WEF, 19th edition, pp. 4-51, America.
8. 北浜八郎 外, 1975: "物質の狀態と 相平衡", 化學便覽, 日本化學會編, pp. 665-845, 丸善株式會社, 日本.
9. 宋泳俊, 四元 弘殼, 2001: Recovery and refining process of gypsum from waste plaster board, 자원리싸이클링학회지, **10**(6), pp. 43-52.
10. 安達 正雄, 谷本 明, 1975: 純水における硫酸カルシウム·泮水の過飽和溶解度, Gypsum & Lime, 135, pp. 50-56.
11. 荒井 康夫 外, 1995: "セッコウの基礎", セメント·セッコウ·石灰ハンドブック, 無機マテリアル學會編, p.146, 技報堂出版, 東京, 日本.

嚴 男 一

- 2003년 인하대학교 자원공학 학사
- 2005년 인하대학교 자원공학 석사
- 현재 한국지질자원연구원 위촉연구원

宋 泳 俊

- 1994년 삼척대학교 시간강사
- 1997년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 1998년 日本産業技術總合研究所 研究員
- 현재 강원대학교 재료금속공학과 조교수
- 본 학회지 제12권 6호 참조



李 桂 承

- 2002년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 日本産業技術總合研究所
- 본 학회지 제12권 6호 참조

尹 시 내

- 2006년 동신대학교 보석공학과 공학박사
- 현재 미래보석감정원

金 胤 彩

- 1981년 와세다대학 금속공학 석사
- 1987년 와세다대학 금속공학 박사
- 현재 강원대학교 재료금속공학과 부교수

張 潤 虎

- 1979년 인하대학교 자원공학 학사
- 1981년 인하대학교 자원공학 석사
- 1990년 인하대학교 자원공학 박사
- 현재 강원대학교 에너지·자원공학과 교수

申 康 浩

- 1981년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1983년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 현재 강원대학교 에너지 · 자원공학과 교수
- 본 학회지 제 8 권 3 호 참조

朴 贊 勳

- 1964년 인하대학교 광산공학과 공학사
- 1967년 인하대학교 대학원 공학석사
- 1977년 일본 京都대학 공학박사
- 1985년 한국동력자원연구소
- 현재 인하대학교 자원공학과 교수
- 본 학회지 제 8 권 3 호 참조

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 硏究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 硏究 機關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 硏究機關, 大學 등의 紹介
硏究論文	Original 硏究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.