

# 황산을 중화제로 사용하는 소각비산재의 습식처리

염남일<sup>1)</sup>, 송영준<sup>2)</sup>, 이정미<sup>3)</sup>, 최재석<sup>4)</sup>, 신강호<sup>2)</sup>, 박찬훈<sup>5)</sup>

1)한국지질자원연구원, 2)삼척대학교, 3)대한광업진흥공사, 4)한국건설자재시험연구원,  
5)인하대학교

## Wet Treatment of Fly Ash From Municipal Solid Waste Incineration Using Sulfuric Acid as a Neutralizing Agent

Nam-Il Eum<sup>1)</sup>, YoungJun Song<sup>2)</sup>, JungMi Lee<sup>3)</sup>, JaeSeok Choi<sup>4)</sup>, KangHo Shin<sup>2)</sup>, CharnHoon Park<sup>5)</sup>

1)Korea institute of geoscience & mineral resources, 2)Samcheok Univ., 3)Korea Resources Corporation, 4)Korea Institute of Construction Materials, 5)Inha Univ.

### 1. 서론

2001년도를 기준으로 가행 중인 27개 소각장에서 생활쓰레기의 소각과정에서 발생한 소각재량은 약 28만톤/년 이고, 앞으로도 계속 증가 할 것으로 예상된다. 이 중 소각비산재의 량은 37,372톤에 불과 하나, 다이옥신과 중금속류를 함유하고 있어 그 처리에 어려움을 겪고 있다.

이러한 소각비산재는 대부분 단순 매립되고 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 분해 시킬 수 있으며 중금속을 용융슬래그 중에 고정시켜 안정화시킬 수 있다는 이점 때문에 많은 연구가 이루어지고 있으나 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 기피되어왔으며 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, 소각비산재 구성물질과 황산과의 반응, 소각비산재와 황산의 반응, 소각비산재와 황산의 반응에 의하여 생성한 이수석고의 결정성장 등에 관하여 여러 가지 실험조건 하에서 각 인자들의 영향을 조사하고 검토하였다.

### 2. 실험 방법

시료로 사용한 소각비산재는 수도권 I소각장 백필터에서 채취하였으며 운반 및 보관 과정에서 흡습의 우려가 있으므로 순환배기식 건조기에서 200℃로 2시간 건조하고 데시케이터

에 보관하여 사용하였다. 반응장치는 온도 조절이 가능하도록 제작한 파이렉스유리제 용기를 사용하였다. 성분분석은 주로 ICP-AES로 하였으며 염소이온의 농도는 이온전극법으로 측정하였다. 중금속 중 Hg와 As의 농도는 그 측정치의 신뢰도가 낮은 것으로 판단되어 본 연구의 결과에서는 생략하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 소각비산재의 특성

Table. 1 은 소각비산재의 ICP에 의한 성분분석 결과이다. 또한 XRD분석결과 대부분  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  등의 Ca 염들과  $\text{CaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  등의 Cl염들의 구성을 확인 하였다. Fig. 2 는 소각 비산재의 입도 분포 결과를 나타내고 있다. 대체로  $100\mu\text{m}$  이하의 입자들로 구성되어있으며  $100\mu\text{m}$  이상의 입자도 미량 존재하였다. SEM분석 하여 Fig. 3에 나타내었는데 여기서 보듯이 둥근 원 모양을 하고 있는 것은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ 등이 응집된 큰 입자의 형상이다. 그 외에 여러 수  $\mu\text{m}$ 의 미립자 들이 서로 뭉쳐 있는 것을 확인할 수 있었다.

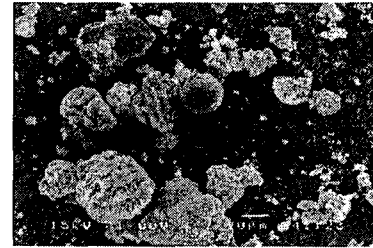


Fig.3. SEM photograph of fly ash

Table. 2 는 중금속 용출시험 결과로 용출량이 매우 높음을 보인다.

Table. 1 Chemical composition of fly ash from MSWI (wt.%)

Element	Mn	Fe	Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	S	Cl
Content	0.06	0.31	1.09	0.89	24.8	0.60	9.20	4.27	0.12	0.78	0.77	0.02	0.04	2.93	23.8

Table. 2 Result of heavy metal eduction test

Element	Pb	Cd	Cu	Cr
educed conc. (ppm)	2680	210	650	130

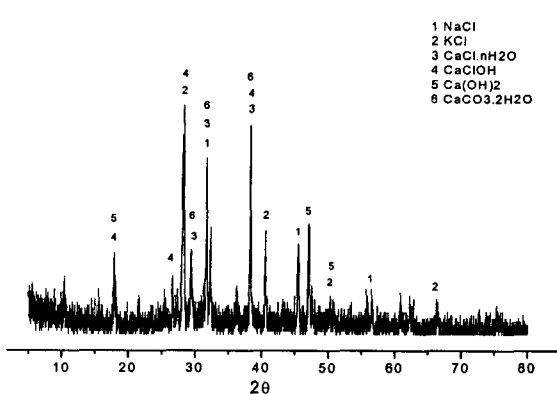


Fig.1. XRD pattern of fly ash

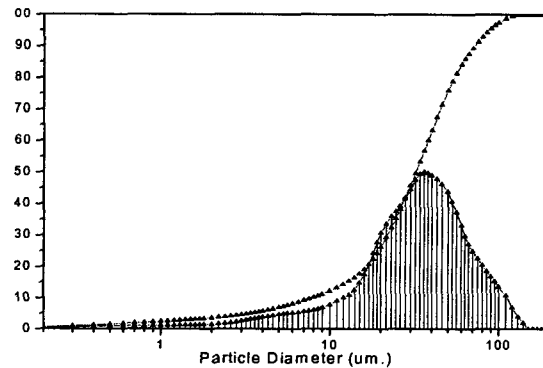


Fig.2. Particle size distribution of fly ash

### 3.2 황산에 의한 중화반응 과정의 pH 변화

중화반응 과정에서 황산의 첨가량에 따른 소각비산재 슬러리의 pH 변화를 관찰하기 위하여 10% 비산재 슬러리 1ℓ에 4N 황산을 50ml씩 첨가하면서 pH변화를 관찰하고 그 결과를 Fig.4에 나타내었다. pH 측정은 황산을 첨가하고 10분 경과한 시점에서 행하였다. 측정 결과는 이해하기 쉽게 하기 위하여 소각비산재 중량과 첨가한 황산의 중량(96% 황산 기준)의 비와 pH와의 관계로 나타내었다. 그림의 결과에서 A구간은 Ca(OH)<sub>2</sub>를 주로 하는 강알칼리성 물질과 황산과의 중화 반응이 일어나는 단계이고 B구간은 CaCO<sub>3</sub>와 같은 탄산염 물질과 황산과의 중화반응 단계이며, C구간에서는 염화물 또는 금속산화물과 황산과의 반응 단계인 것으로 판단된다. 또한 비산재에는 약 40%의 알칼리성 물질과 20%정도의 탄산염 물질 그리고 40%정도의 염화물들이 함유되어 있는 것으로 보인다.

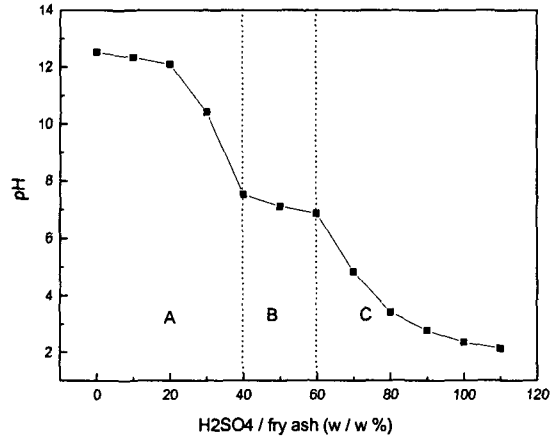


Fig.4. Relationship between pH of fly ash slurry and dosage of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 3.3 탈염소 반응

염화수소는 증기압이 높고 물에 대한 용해도가 높은 특징을 갖는 물질로 물이 존재할 경우 물에 용해되어 염산으로 존재 하지만(용해도 35g/65g H<sub>2</sub>O) 물이 존재 하지 않거나 부족할 경우는 대부분 기화되어 증발하는 성질을 갖는다. 염화물을 다량 함유하는 소각비산재와 황산을 반응 시킬 경우 염화수소 또는 염산의 생성을 예측할 수 있으며 이들을 기화시켜 회수할 수 있다면 소각비산재의 또다른 재활용 방법이 될 수도 있을 것이다. 본 연구에서는 건식과 습식 반응에 있어서의 탈염소화 반응을 조사하였다. 건식 반응의 경우는 소각비산재 분말 100g을 반응 용기에 넣고 테

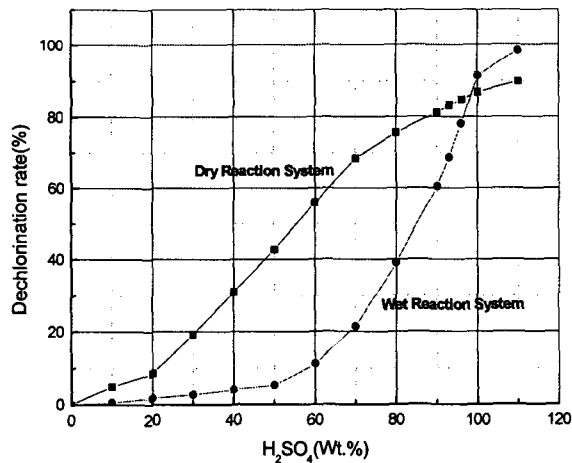


Fig.5 Dechlorination rate from fly ash as a function of sulfuric acid addition rate for fly ash weight

프론제 임펠러가 달린 교반기로 교반하면서 진한 황산(96%, 비중 1.84)을 소정량(10g=5.44 ml)씩 첨가하여 반응 시키고 20분이 경과한 다음 시료의 무게 변화와 시료내 염소 잔류량을 분석하였다. 습식반응의 경우는 10% 비산재 슬러리 1ℓ에 4N 황산을 50ml씩 증가시켜 첨가

하고 20분 동안 반응시킨 다음 190℃에서 항량이 될 때 까지 증발 건조하고 그 때의 무게와 시료내 잔류 염소량을 분석하였다.

탈염소율은  $[1 - ((\text{반응후 시료무게} \times \text{염소함량}) / (\text{반응전시료무게} \times \text{염소함량}))] \times 100$ 으로 계산 하였다. 실험 결과를 Fig.5에 나타내었다.

### 3.4. 이수석고 결정성장 및 분리

상기 건식 탈염소 반응 공정을 거친 시료(이하 “탈염소 잔사”라 칭함)는 완전히 피상화 하여 딱딱한 덩어리가 되고 그 구성물은 주로 무수석고와 반수석고 그리고 황산염 등이다. 이 탈염소 잔사는 Pb등의 중금속을 다량함유하고 있어 그 낭 방치 할 경우 또 다른 폐기물이 되므로 반드시 중금속을 분리하여야만 할 것이다. 본 연구에서는 이수석고가 결정성장을 잘 한다는 점에 착안하여 석고성분 만을 선택적으로 결정성장 시켜 중금속과 분리시키고자 하였다. 반수석고 또는 무수석고는 이수석고로의 수화 반응과정에서 반응조건에 따라 그 형상과 입도를 조절 할 수 있다. 따라서 먼저 이수석고가 미립화 되는 조건에서 수화반응 시켜 석고 성분만을 미립화 하고 사분하여 조립의 불순물을 먼저 제거한 다음 미립석고 슬러리를 결정성장 시키고 사분하면 결정질이수석고와 불순물을 분리하는 것이 가능하다.

비산재 100g과 96%황산 85g을 건식 탈염소 반응 시킨후 133.9g의 피상 탈염소 잔사를 얻었 으며 이것을 20℃로 유지되는 반응조 내에서 증류수 1ℓ와 함께 12시간 동안 교반하여 완전히 수화시키고 500#로 사분하여 사상산물로 2.65g의 불순물을 분리하였다. 불순물은 대부분 조립 활성탄인 것으로 판명되었다. 습식사분과정에서의 용수의 사용으로 슬러리의 부피는 약1.5ℓ가 되었다. 이 슬러리에 매정제 역할을 하는 무수황산나트륨 분말을 100g가하여 용해시키고 98℃로 승온하여 1시간동안 유지하였다. 이 과정에서 이수석고 입자들은 α형 반수 석고로 전이한다(수중탈수과정). 수중탈수가 끝난 반수석고 슬러리를 50℃까지 2℃/min의 속도로 강온한다(이수석고 결정핵 생성과정). 50℃에서 5시간 교반하여 이수석고의 결정을 성장시킨다.(결정성장 과정) 보다 완전한 결정성장을 위하여 20℃까지 강온 한 다음 3시간 동안 유지시켰다.(숙성과정) 숙성과정이 끝난 시료를 325#로 습식 사분하고 44℃에서 24시간 동안 건조 한 다음 칭량한 결과 사상산물은 116.9g이었고 사하산물은 7.85g이었다. 사상 산물은 순도 98%이상의 이수석고 였으나 Pb함량이 220ppm이고 Cd함량이 2ppm이었다. 사하산물은 주로 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>였으며 Pb함량도 8.9%로 매우 높았다. 사하산물을 여과 세척하는 과정에서 발생한 4ℓ 정도의 여액을 증발건고 시키고 190℃에서 2시간 건조한 후의 무게는 130.2g이었으며 주성분은 Na<sub>2</sub>O와 SO<sub>3</sub>였다. CaO함량이 5.4%, K<sub>2</sub>O의 함량이 3.8% Pb함량 338ppm, Cd함량이 27ppm이었다.

이상의 결과에서 소각비산재와 황산과의 반응에 의해 염산과 결정 성 이수석고, 중금속 성분을 서로 분리 할 수 있음을 확인 하였으나 석고내의 Pb함량을 낮추는 문제와 여액내의 칼륨의 농축으로 인한 재사용의 어려움 등은 보다 심도 깊은 연구를 통하여 해결하여야 할 과제이다.

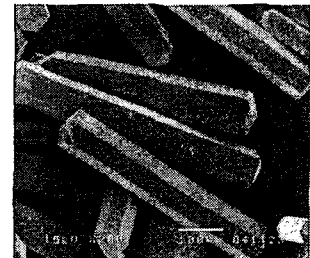


Fig.6. SEM photograph of the recrystallized gypsum from MSWI fly ash