

도시쓰레기의 소각 비산재로부터의 중금속의 분리

김 종 화, 문 병 현
창원대학교 공업화학과, 창원대학교 환경공학과

Separation of Heavy Metals from Incineration Fly Ash in Municipal Solid Waste

Jong-Hwa Kim, Byung-Hyun Moon
Dept. of Chem. Tech., Dept. of Environ. Eng., Changwon National Univ.

서 론

도시 쓰레기는 주로 매립에 의하여 처분되고 있으나, 멀지 않은 장래 매립장의 확보, 운송비, 매립장에서의 침출수 등의 문제로 소각에 의한 처리가 필요하다. 도시 쓰레기를 소각처리함으로써 유기성분이 연소되고 무기성분 및 미연소물질은 소각잔사와 비산재로 배출되어 크게 감량화가 가능하게 된다. 또한, 연소 시 얻어지는 열 에너지로 소규모의 발전시설이 가동될 수도 있다. 그러나, 소각에 의한 2차공해 문제로서는 유기물의 연소에 의한 다이옥신의 발생, 무기물인 중금속이 비산재에 농축되어 토양, 수질의 오염문제를 발생시키기도 한다¹⁻³⁾.

도시 쓰레기 소각시설의 전기집진기, 백필터, 또는 사이클론 등에서 포집되는 비산재, 그리고 이 비산재를 재처리하기 위한 용융처리시설에서 발생하는 용융 비산재를 대상으로 하여 이 중에 함유된 성분을 파악하고, 고농도로 함유된 중금속을 분리할 수 있는 프로세스를 개발하고자 한다. 이 중금속의 분리 프로세스는 습식법의 처리를 기본으로 하였으며, 주로 이용되는 분리조작으로는 침전 석출법과 용매추출법을 도입하였다. 프로세스에 의하여 분리, 회수된 중금속을 자원으로 재활용할 수 있는 가능성과 그 한계를 살펴 보았다.

1. 실험

1-1. 시료

이 실험에 사용된 도시쓰레기 소각비산재 (이하 소각재로 칭함)는 소각시설의 종류에 따라 스토커로 소각시설에서 배출되는 소각재, 유동상로 소각시설에서 배출되는 소각재, 그리고 각각 이들의 소각재를 용융화 재처리하는 장치에서 배출되는 용융소각재를 대상으로 실험에 이용하였다. 이들 소각재는 특정지역에서 채취한 것으로 유효성분의 농도가 일반적인 평균치와 다를 수도 있다.

1-2. 침출실험

소각재의 함유금속을 침출제에 침출하는 실험조건은 다음과 같다. 소각재와 침출제를 1:10(Kg/dm³)으로 하고, 상온에서 400rpm의 속도로 3시간 교반시킨 후, 50여과지로 감압여과하여 얻은 액을 침출액으로 하였다. 이 때 사용된 침출제로서는 다양한 농도의 질산을 이용하여 함유금속의 침출 변화를 살펴 보았다. 한편, 분리 프로세스의 실험에 도입되는 침출액을 얻기 위하여는 질산을 미량 첨가하면서 교반하여 침출액의 평형 pH가 4가 되도록 조절하고, 여과하여 얻은 액을 본 실험에 사용하였다.

1-3. 침전분리실험

소각재 중의 함유금속 중 그 농도가 높거나 독성이 큰 5금속을 대상으로 데이터 베이스를 작성하고, 계산기에 의하여 합성된 침전법 분리프로세스⁴⁾를 기초로

하여 실험을 행하였다. 이전의 분리프로세스는 농도의 향이 고려되지 않아 실험상의 문제점이 도출되었다. 따라서 이 실험에서는 금속이온농도 및 이온강도 등을 고려하여 실용적인 분리프로세스가 될 수 있도록 조작하였다.

침출실험에서 얻어진 침출액을 이용하여 용존된 중금속을 분리하는 조작으로 침전법을 이용하였다. 이들 금속이온은 황화물 또는 수산화물로서 침전 분리가 가능하며, 용해도적을 이용하여 침전생성의 최적조건을 살폈다. 또한, 생성된 혼합침전으로부터 단일의 금속화합물 또는 하나의 금속이온을 분리하기 위하여 첨가 시약 또는 침전의 분별용해 조건을 조사하였다.

1-4. 용매추출실험

침전법에 의하여 생성된 혼합침전을 분리하기 위하여 다양한 조건에서 용해실험을 행하였으나, 첨가되는 시약의 양과 그 농도를 조절하는 것은 간단하지 않았다. 따라서 혼합금속 화합물을 일차적 방법으로써 분별용해법을 도입하여 개략적인 분리를 행한 후, 재차 용매추출법에 의하여 분리, 정제하고자 하였다. 이 실험을 위하여 용매추출제로는 산성추출시약인 D2EHPA와 LIX54를 이용하였으며, 추출제와 금속수용액의 O/A비를 1:1로 하여 추출평형 데이터를 얻었다. 이어서 분별용해에 의하여 얻어진 수용액을 이용하여 금속이온의 추출실험을 행하고 고순도로 분리될 수 있는 최적조건을 구하였다.

1-5. 분석

각각의 분리조작 전후에 도입되는 수용액 중의 금속이온농도는 원자흡광분광광도계(Nippon Jarrel Ash, Model AA-880 Mark II) 또는 ICAP 발광분석장치(Nippon Jarrel Ash, Model ICAP-575)에 의하여 정량하였으며, 수소이온농도는 pH meter (Orion, Model 920A)에 의하여 측정하였다.

2. 결과 및 고찰

2-1. 침출의 결과

4 종류의 소각재의 침출결과 중 유동상 소각장치, 그리고 그의 용융시설로부터 배출된 비산재에 대한 결과만을 대표적으로 Table 1에 나타내었다.

Table 1 질산의 농도에 따른 소각재 중의 금속의 침출량의 변화

[單位 : ppm]

conc.	B1:流動床炉飛灰					B2:流動床炉熔融飛灰				
	6 M	1 M	pH 4	0.5 M	0 M	6 M	1 M	0.5 M	pH 4	0 M
plleq	-	3.14	4.24	4.35	11.98	-	0.51	3.57	4.17	9.22
Cd	3.2	3.5	2.5	3.0	0.05	10.1	10.6	10.1	9.8	0.18
Cu	562	416	9.1	2.92	0.05	1640	1690	1510	1040	0.15
Mn	146	115	15.8	20.5	0.05	49	45	32.5	21.0	0.13
Pb	326	219	60	37.4	0.56	1160	834	523	411	1.0
Zn	570	550	265	330	0.43	940	990	895	900	0.1
Cr	4.78	3.84	0.07	0.58	0.10	101	87	6.45	0.64	2.91
Fe	662	351	37.2	41.7	1.01	1170	705		1.88	1.28
Ni	6.04	4.46	1.93	2.48	0.38			4.7	3.58	
Ca	14800	13800	13200	14100	2070	11400	8800	8800	8900	4200
Mg	920	840	450	480	0.03	580	565	465	350	0.72
Sr	6.94	5.32		8.14	7.19	10.8	10.8	10.8	10.2	4.44
K	1920	1920		1640	1200				5800	
Na	4600	3900		3600	1560				8000	
Al	6640	3530		9.88	0.82				157	
Si	47.6	2710		136	0.49				82.2	

침출액 중에는 알칼리 금속, 알칼리토 금속이 가장 큰 부분을 차지하였으며, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 납 등의 순으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 침출액의 농도가 낮을수록 중금속의 용출량은 현저하게 저하되었으나, 침출액 pH 4의 조건에서 침출된 금속인 카드뮴, 구리, 망간, 납, 아연을 분리대상으로 하여 다음의 실험을 행하였다.

2-2. 침전법에 의한 분리

Kunugita¹⁾등이 제시한 분리 프로세스에 의하여 실험을 행한 결과, 저농도의 금속이온과 이온강도가 높은 영역에서의 침전의 완결도가 문제점으로 제시되었다. 따라서, 이 프로세스를 수정하기 위하여 각종 금속 황화물의 용해도적을 이용함으로써 이를 보완하였다. 분별용해법을 첨가하여 수정보완한 프로세스를 Fig.1에 나타내었다. 즉, 각종 금속 황화물의 용해도적이 수소이온농도와 밀접한 관계를 가지고 있는 점에 착안

하고, 용해도적이 유사한 카드뮴과 납의 황화물을 분리할 수 있는 분별용해를 위하여 다양한 농도의 황산을 채용하였다. 혼합침전에 다른 농도의 황산을 순차적으로 가함으로써 망간, 아연, 카드뮴의 순으로 각 금속이 이온으로 수용액 중에 용해되어 분리되었으며, 납은 황산납으로 재침전되었다. 최종적으로 황산납과 황화구리의 침전에 질산을 가함으로써 납이온과 황화구리의 침전으로 각각 분리하였다. 이 프로세스에 의하여 얻어진 대표적인 결과를 Table 2에 나타내었다.

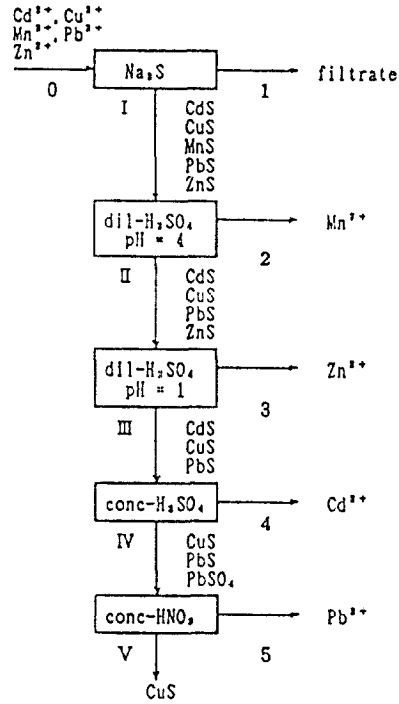


Fig.1 분별용해법에 의한 분리프로세스

Table 2 분별용해법을 도입한 소각재로부터의 분리프로세스 실행결과 [单位: ppm]

BI 灰	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	溶液量
水溶液 0	2.5	9.1	15.8	60.0	265	1600 ml
水溶液 1	0.12	ND	0.35	ND	0.14	1500
水溶液 2	0.01	ND	46.8	ND	0.82	500
水溶液 3	1.38	0.06	3.95	6.2	818	500
水溶液 4	9.40	0.04	0.02	5.8	1.79	200
水溶液 5	0.07	2.45	ND	310	0.24	200

2-3. 용매추출법에 의한 분리

한편, 출발물질이 되는 침출액에는 망간, 카드뮴의 농도가 낮아 침전법에 의한 분리 회수가 적당하지 않고, 또한 회수하는 금속을 고순도화하기 위한 방식으로

위의 분별용해법에 용매추출법을 조합하는 방법을 제시하였다.

산성추출제인 D2EHPA(di-2-ethylhexylphosphoric acid), 그리고 β-diketone계의 추출시약인 LIX54을 사용하여 이들 금속에 대한 추출실험을 행하였다. 그 결과 D2EHPA는 아연에 대한 선택성이 가장 크고 pH 1.8 부근에서 조작할 경우 망간, 카드뮴과의 혼합수용액에서 높은 분리도를 나타내었다. 구리와 납의 혼합침전으로부터 구리를 분리하기 위하여, 상업화되어 있는 프로세스인 Cu-Pb 혼합원료로부터의 암모니아 침출법⁵⁾에 의한 구리의 분리공정을 도입하고, 구리가 용해된 침출액으로부터 추출에 의하여 회수하는 방법을 채용하였다. 즉, 암모늄착이온으로 용해된 구리의 침출용액을 LIX54와 접촉시켜 구리를 추출하여 고순도로 분리할 수 있었다.

3. 프로세스의 합성

이상의 실험에서 얻어진 결과를 토대로 소각재 중의 중금속을 분리하기 위하여 침전법과 용매추출법을 조합한 프로세스를 Fig. 2와 같이 제안하였다.

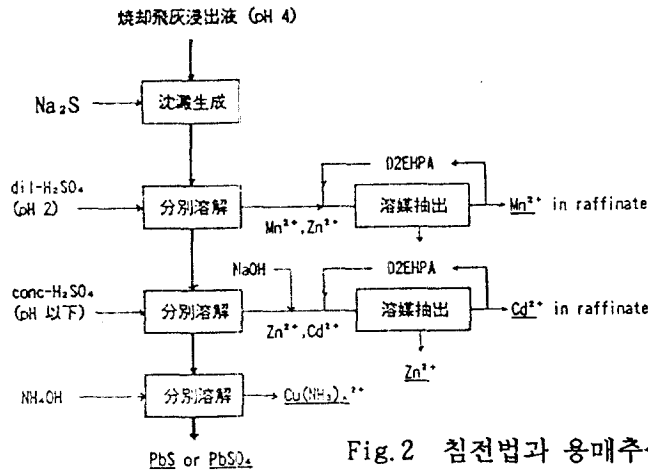


Fig. 2 침전법과 용매추출법을 조합한 중금속의 분리 프로세스

4. 결 론

도시쓰레기 소각시설에서 배출되는 소각폐기물 중의 중금속을 분리, 회수하는 프로세스에 대하여 연구하였다. 시료인 소각 비산재를 침출제와 접촉시켜 금속류를 용해하고, 침전, 분별용해, 용매추출로 이어지는 분리조작을 행하여 각각의 금속을 단리하여 회수하였다. 소각재로부터 회수된 금속류는 자원의 획득과 함께 중금속에 의한 환경오염을 방지할 수 있는 양면을 기대할 수 있을 것이다. 여기서 제안한 프로세스에 보충 실험을 행하여 더욱 유효한 프로세스가 될 수 있도록 검토 중이다.

참고문헌

- 1) Francis C. W. and G.H. White: J. WPCF, 59, 979-986(1986)
- 2) 平岡 正勝 등: 일본廢棄物학회논문집, 3, 26-35(1992)
- 3) 金子 榮廣 등: ibid., 5, 45-53(1994)
- 4) 樺田 榮一, 김 중화 등: 일본化學工學논문집, 인쇄중(1995)
- 5) 西村 山治: 資源 素材학회지, 105, 142-146(1989)