

고형폐기물로부터 함유 무기성분의 침출 및 용출에 관한 고찰

김종화, 송 주영, 이 근선*

창원대학교 공업화학과, 경남보건환경연구원*

A Study on the Leaching and Elution of Inorganic Components from Solid Wastes

Jong-Hwa Kim, Ju-Yeong Song and Keun-Sun Lee*

Dept. Chem. Tech., Chang-Won National University

*Kyung-Nam Prov. Govern. Inst. of Health & Environment

서론

각종 고형폐기물을 안정된 형태로 처분하고, 함유성분 중의 유가금속을 효율적으로 재활용하기 위한 시도가 행하여지고 있다. 최근 폐기물의 감량화를 위한 방안으로 소각이 적극적으로 시행되고 있으나, 소각공정에서 유기물은 분해되어 기상으로 배출되고 금속 혹은 무기물은 대부분 잔사 또는 비산재 중에 함유되어 이들 성분이 농축되는 결과를 초래하고 있다. 석탄, 중유, 도시쓰레기, 하수오니 등의 소각재, 각종 폐촉매, 제강더스트 등의 산업폐기물, 폐건전지, 캔 등의 생활폐기물 중에는 유해 중금속과 함께 우리나라에서는 산출되지 않는 희소금속도 상당량 함유되어 있기 때문에 이를 하나의 자원으로 유효이용하고자 적극적인 분리·회수방법이 연구되고 있다.

본 연구는 이러한 각종 금속함유 폐기물을 습식법 공정에 의하여 유가성분을 분리·회수할 때 최초의 공정이 되는 침출에 있어서의 몇가지 문제점과 이의 평가방법을 제시하였으며, 또한 물질의 중금속에 의한 오염상태를 파악하기 위하여 행하고 있는 기존의 공정시험법에 의한 용출실험에 있어서의 문제점을 지적하고자 하였다.

이론

여기서 시료를 용해하는 조작을 침출과 용출로 대별하여 언급하였다. 먼저 침출이라 함은 시료가 되는 물질에 대하여 분해성이 뛰어난 침출제를 용매로 하여 교반 혹은 진탕시켜 함유성분 또는 목적성분이 시료로부터 얼마나 용해되는가를 말한다. 다른 하나는 용출로써 매립 후의 폐기물로부터 유해물질의 용출에 의한 위험성 여부를 판단하는 방법으로서 용출시험법이 있다. 즉, 중금속 등의 오염물질이 환경조건에 따라 용해되어 배출될 수 있는 가능성과 그 정도를 평가하는 방법이다. 침출 또는 용출을 통칭하여 이하 용해라고 한다. 이 용해의 시험방법을 결정하기 위하여 다음의 사항이 필수적으로 고려하여야 한다. 용해시험의 목적을 명확히 하여 시험 조작조건 결정, 시험방법의 재현성 검토, 시험결과 타당성 여부를 확인한 후 실험에 도입되어야 한다. 한편, 고체 시료의 용해반응에 관한

기구는 매우 복잡하며 많은 인자에 의하여 영향을 받기 때문에 다음의 물리·화학적 특성을 고려하여야 한다. 먼저, 시료의 화학적 특성으로 시료의 용해도, 용출가능량 등, 용해액의 화학적 특성으로 pH, 이온강도, 완충효과 등이 열거될 수 있으며, 시료의 물리적 특성으로 입경, 표면적, 친수성 등, 고액 접촉에 관한 물리적특성으로 교반속도, 고액비, 농도, 시간 등은 용출속도에 큰 영향을 미친다.

이 중에서도 본 연구는 용해액 중에서의 금속이온의 거동, 즉 수용액의 pH 변화에 따르는 침전생성, 혹은 공존이온에 의한 착이온 형성 등을 중점적으로 살펴봄으로써, 시료로부터 용해된 금속이온의 거동과 함께 시료로부터의 최대 용출가능량을 조사하였다.

실험

* 전량분석

시료의 함유성분의 종류와 그 농도를 살펴보기 위하여 전량분석을 실시하였다. 시료 일정량을 정확하게 취하고 강혼산과 함께 침출용기(내압병 또는 테프론 내장 밀폐용기)에 넣어 용해하였다. 침출액과 미용해 잔사를 여과에 의하여 분리하고, 잔사는 열분해 후 재차 용해하여 2차 침출액을 얻었다. 이들 침출액을 AAS(원자흡광분광광도계)의 염광법으로, 혹은 ICP발광분석기를 이용하여 정성분석하여 함유성분을 조사한 후, 정량분석하였다. 이 때 정량된 각 금속의 함유량은 다음의 침출실험에 있어서의 침출율을 구하는 기초데이터로서 사용되어진다.

* 침출 및 용출

각종 시료에 대한 용해(침출 및 용출)실험은 시료에 대한 용매의 양, 즉 고액비(kg/dm³)를 일정하게 하고 용매의 종류와 농도를 변화시켜 가면서, 혹은 용매의 농도를 일정하게 하고 고액비를 변화시켜 진탕조 혹은 교반기에 의하여 회분식 조작으로 행하였다. 용해평형 후 얻은 수용액 중의 용해된 금속이온의 농도정량과 함께 수용액의 pH를 측정하였다. 한편, 침출 시 산이 아닌 다른 종류의 침출용매를 침출제로 사용한 계에서는 특정의 목적성분만을 용해시키기 위한 방법으로 사용하였으며, 또한 침출의 전처리 공정으로서 시료에 첨가제를 가하여 고온에서 가열함으로써 시료의 화학종을 변화시켜 침출에 유리하도록 배소하는 방법도 도입하였다.

결과 및 고찰

폐건전지와 같은 일정한 형태를 갖추고 있는 시료는 내압병을 이용하고, 소각재, 토양 등 분말상의 시료는 사분법으로 일정량을 취하여 테프론 용기가 내장된 분해용기를 이용하여 전량분석을 행하였다. 대표적인 결과의 하나로 석탄을 연료로 하는 화력발전소의 전기집진시설에서 포집된 석탄 플라이애쉬를 전량분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 한편, 황산을 침출제로 선정하고 그 농도를 변화시켜 침출한 결과를 Table 2에 나타내었는데, 여기서 황산을 플라이애쉬의 침출제로 선택한 것은 시료 중에 고농도로 함유된 칼슘의 침출을 억제하여 침출액으로부터 목적성분의 분리조작에 유리하도록 하였다.

Table 1 석탄 플라이애쉬의 전량분석 결과 [unit: $\mu\text{g/g-ash}$]

Al	50,000	Cr	120	Mg	10,000	Si	420,000
As	12	Cu	72	Mn	260	Sr	1,300
B	1,200	Fe	35,000	Na	13,000	Ti	6,600
Ba	1,100	Ga	230	Nd	280	V	340
Be	7.7	In	500	Ni	140	Y	39
Ca	1,500	K	9,400	Pb	130	Zn	180
Co	65	Li	1,400	Rb	67	Zr	330

Table 2 석탄 플라이애쉬의 황산에 의한 침출 결과(S/L:1/2, 환류비점 하, 3 hr)₃ [unit: mg/dm^3]

leachant [M]	0	0.18	0.5	0.9	1.8	3.6
pH _{eq}	12.5	9.1	3.1	2.6	-	-
Al	0	0	2100	3600	23000	24000
B	140	350	520	540	590	470
Ca	1400	900	15	10	7.5	2.5
Cr	0.04	0.1	66	11	17	17
Cu	0	0	4.0	4.2	21	19
Fe	0	0	280	2500	8900	11000
K	53	31	1.3	4.0	1600	2200
Li	4.9	5.1	9.8	16	30	35
Mg	0	0	1100	800	1800	2000
Mn	0	0	28	22	79	80
Na	260	250	260	390	490	2500
Ti	0	0	0	0	1400	1400
V	0	0	12	19	25	80
Zn	0	0	6.3	8.5	24	24

한편, 석유정제공정에서 발생하는 폐기물인 탈황 폐촉매를 각종 침출제로 침출한 결과를 Table 3에 나타내었다. 폐촉매로부터 회수할 목적성분이 V, Mo, Ni

Table 3 탈황 폐촉매의 각종 침출제에 의한 침출 결과 (침출제의 농도:5N, S/L:1/10, 환류비점 하, 3hr)

	HCl [mg/dm^3]	[%]	H ₂ SO ₄ [mg/dm^3]	[%]	NaOH [mg/dm^3]	[%]	(NH ₄) ₂ CO ₃ [mg/dm^3]	[%]
Al	17000	62	17000	62	7800	28	62	0
Ca	400	100	42	19	0	0	13	6
Co	75	83	75	83	10	11	3	3
Cu	<1	<10	<1	<10	0	0	0	0
Fe	430	19	430	19	0	0	0	0
K	130	5	180	6	220	8	200	7
Mg	11	37	8	27	0	0	0	0
Mn	10	25	9	23	3	8	0	0
Mo	3000	64	2700	57	3600	77	2900	62
Na	260	3	270	3	-	-	300	4
Ni	5900	92	5500	86	100	2	3900	61
Pb	12	100	10	83	4	33	2	17
Si	140	2	130	2	200	2	15	0
V	13000	93	13000	93	12000	86	7300	52
W	220	43	210	41	99	19	18	4
Zn	38	54	35	50	13	19	21	30

등의 원소로 한정될 때, 산보다는 알칼리, 또는 탄산암모늄을 침출제로 선택하는 것이 공존된 천이금속류의 용해를 억제하고 목적성분 만을 침출할 수 있어 훨씬 효율적임을 알 수 있다.

근년 지방자치제가 실현됨에 따라 도시 쓰레기의 종량제 실시와 함께 소각에 의한 처리가 활발히 진행되고 있으며, 많은 소각시설이 건설 중에 있다. 쓰레기의 함유성분 중에서도 유기물의 열분해에 의한 감량효과는 부족한 매립장의 문제를 크게 해결하여 주고 있으나, 중금속류 등의 무기물은 농축되어 소각잔사 혹은 비산재로 배출된다. 특히 비산재 중에는 많은 양의 Zn, Pb, Cu, Mn, Cd 등의 중금속이 함유되어 있으며, 공존물질에 의하여 가용성 화합물의 형태로 존재함에도 불구하고 매립에 의하여 처분되는 것은 2차적인 환경오염을 유발시킬 위험이 있다고 사료된다. 몇 종의 비산재를 분석하였으며 그 대표적인 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4 도시쓰레기 소각비산재의 질산에 의한 침출 결과 [unit:mg/dm³]

conc.	Incineration Fly Ash A					Incineration Fly Ash B				
	6 M	1 M	0.5 M	pH 4	D.W	6 M	1 M	pH 4	0.5 M	D.W
pH _{eq}	-	0.8	2.7	3.9	7.9	-	3.1	4.2	4.4	12.0
Cd	17.9	19.2	20.9	19.4	0.1	3.2	3.5	2.5	3.0	0.1
Cu	146	128	11.6	5.3	0.1	562	416	9.1	2.9	0.1
Mn	80.8	73.6	23.9	13.0	0.1	1440	115	15.8	20.5	0.1
Pb	705	203	121	104	0.4	326	219	60.0	37.4	0.6
Zn	2400	2200	2000	1900	0.1	570	550	265	330	0.4
Cr	8.4	7.4	3.5	0.4	0.6	4.8	3.8	0.1	0.6	0.1
Fe	594	366	114	9.9	1.2	662	351	37.2	41.7	1.0
Ni	5.3	3.6	2.5	2.0	0.4	6.0	4.5	1.9	2.5	0.4
Ca	10700	6500	7500	4610	1180	14800	13800	13200	14100	2070
Mg	1500	1200	7400	520	0.7	920	840	450	480	0
Sr	5.0	1.9	4.7	4.6	1.9	6.9	5.3	*	8.1	7.2
K	4030	3990	3850	3520	3410	1920	1920	*	1640	1200
Na	5700	5900	5600	4900	4200	4600	3900	*	3600	1560
Al	42100	3520	1000	354	1.4	6640	3530	*	9.9	0.8
Si	60.9	3460	916	191	0	47.6	2710	*	136	0.5

참고문헌

- (1) 金 鍾和 外 2人;日本化學工學論文集,vol.16,No.5,pp.1045-1052(1990)
- (2) 金子 榮廣;廢棄物學會誌,vol.3,No.3,pp.182-191(1992)
- (3) 金 鍾和 外 2人;ケミカルエンジニアリング,vol.39,No.3,pp.33-37(1994)
- (4) 김 중화 외 2인;자원리사이클링,vol.4,No.3,pp.2-9(1995)
- (5) 酒井 伸一 外 3人;廢棄物學會論文誌,vol.6,No.6,pp.225-234(1995)
- (6) 金 鍾和 外 2人;日本化學工學論文集,투고중(1996)