

대단위 소각장 소각재 자원화에 관한 연구(I)

환경조사과

한 상 민

A Study on the Resourceful Use of Incinerated Ashes from Large Incineration Plants

Environmental Research Division

Sang-Min Han

Abstract

In this nation, waste incineration plants have been continuously distributed since 1984. Out of total wastes locally generated in 2002, about 10 to 12% were treated through the plants. The total capacity of medium and large incinerators to be constructed till the end of 2004 is 12,000 tons per day. The estimated quantity of ashes generated from incinerators that is being currently or will be operated in this nation is approximately 1,900 tons per day. Currently 3 large incineration plants located in Busan(Dadae, Myoungji, Haewoondae) provides a daily generation of 150 tons of incinerated ashes(2003). Therefore, it is now requested to find ways of stabilizing heavy metals as pollutants and recycling incinerated ashes. Thus the purpose of this study is to develop a new solid stabilizer constraining the elution of heavy metals and thereon create a secondary concrete to be used as a raw material of construction.

Most polyvalent cations are transformed into insoluble hydroxide or carbonate in accordance with the pH of cement mixture. Therefore, the reaction of waste solidification is effective in treating heavy metal wastes of high toxicity and high concentration. Generated during incineration processes, hazardous heavy metal sludges contain organic substances as

well as a variety of inorganic ions, have adverse effects on the hydration of cement. However, most of the inorganic ions, except those which can be deposited by F^- , PO_3^- or OH^- , generally facilitate hydration.

Results of the study showed that solid objects mixed with a new solid stabilizer resolve heavy metals were effective in reducing heavy metals, especially Pb by 95%(55% : in case of solidification only with cement) and Cu by 95%(77% : in case of solidification only with cement). This indicates that the stabilizer distributed particles of cement evenly and promoted the hydration of the material by using accelerators(Na and K ions), increasing the initial strength of the solid object and maintaining the hydration.

Key Words : solid stabilizer, recycling incinerated ashes, hydration of cement

서론^{1),2),3)}

폐기물이 환경오염의 가장 큰 문제로 인식되기 시작한지 불과 10~20년 밖에 지나지 않으나 실제로 발생하는 환경오염 사례 혹은 잠재적인 환경피해의 심각성 때문에 유해폐기물의 관리 및 처리기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

폐기물의 통합관리시스템(integrated solid waste management)에서 소각로는 가연성 폐기물의 중간 처리기술로써 현재까지 범용적으로 사용되고 있는 기술이다. 국내에서는 1984년 이후 지속적인 폐기물 소각로의 보급으로 2001년도에는 10~12% 정도가 소각처리되고 있다. 2004년까지 건설예정인 중대형소각로의 총규모는 12,000톤/일이다. 따라서 국내에서 가동되거나 건설계획인 소각로에서 발생하는 소각재의 양은 대략 1,900톤/일 이상일 것으로 추측되고 있으며, 우리시 3개(다대, 해운대, 명

지) 대형 소각장에서도 약150톤/일(2003년) 발생되고 있다. 이웃나라 일본도 일반폐기물의 약 78%를 소각 처리하고 있으며, 소각로에서 발생하는 소각재의 양은 약 17,000톤/일(연간 600만톤: 2003년도)발생하고 있으나 극히 일부분만 재활용하고 있으며 거의 다 매립에 의존하고 있는 실정이다.⁴⁾ 따라서 일본도 소각재를 다양한 자원으로 이용하기 위하여 해양자재로서 리사이클링 하는 등 다양한 방법을 연구하고 있는 것이 현실이다. 이러한 소각시설에서 배출되고 있는 소각재는 일반폐기물로 분류하여 도시쓰레기와 같이 매립 처리할 수 있으나, 일부 비산재 등의 소각재에서 중금속이 용출될 수 있는 위험성이 존재하기 때문에 물리화학적인 처리를 한 후에 매립을 하고 있다. 또한 생활쓰레기 매립장에서는 소각재의 반입을 반대하는 입장으로 소각시설의 운영 시 소각재의 처리문제가 발생하고 있다. 소각재의 처리기술은 시멘

트나 아스팔트를 이용한 첨가제 고회화 기술과 저온에서 소결시키는 소결기술, 고온에서 용융 고회화시키는 용융기술 등이 있다. 최근에 와서는 중금속 용출현상이 거의 발생되지 않고 부산물을 재활용할 수 있는 용융기술의 개발에 많은 연구가 진행되고 있으나 고비용 및 운전의 어려운 점 등 많은 단점이 있다. 소각재 등과 같은 폐기물의 재활용을 위해서는 먼저 선행되어야 하는 부분이 환경에 대한 안전성의 확보이다. 특히 소각재의 경우에는 중금속에 의한 위해성의 우려가 높으므로 처리 및 재활용을 위한 대책 마련 시 이를 고려하여야 한다.

그러므로 중금속 등의 오염물질을 안정화시키면서 소각재를 재활용할 수 있는 처리방안의 필요성이 대두되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 중금속 용출을 억제 할 수 있는 새로운 고회안정제를 개발하여 콘크리트 2차제품(인터로킹블록 등)을 만들어 건설원자재로써 활용하고자 한다.

연구배경 및 이론적 고찰

1. 연구배경

유해폐기물을 처리하는 방법 중에서 시멘트법은 경제성 및 처리의 용이성 등으로 가장 널리 이용되고 있으나, 고회화과정에

서 고회체의 부피가 폐기물 양의 최고 두 배 이상까지 증가하기 때문에 고회체의 부피를 최소화하고 중금속 폐기물을 고회화하기 위해서는 적은양의 고회체로 많은 양의 중금속 폐기물을 안전하게 고정시킬 수 있어야 한다. 또한 고회화시킨 폐기물 고회체의 용출특성이나 기계적 강도 등이 다른 고회화 방법에 의해 생성된 폐기물 고회체와 같거나 향상되어야 한다고 보고되어져 있다.⁹⁾

또한, 폐기물의 양에 따라 시멘트고화체의 강도가 시멘트 모르타르의 강도에 비해 크게 감소하는데 이러한 강도 저하를 방지하기 위해 각종 첨가제 등을 사용하고 있으며, 이러한 첨가제중 시멘트에 석탄회나 제철슬래그 등을 일정비율만큼 첨가하는 방법들이 연구되어왔다. 한편, 폐기물내 유해성분의 평가는 용출실험을 통하여 그 폐기물의 유해정도를 판단할 수 있는데 이러한 판정의 여부는 유해폐기물의 중간처리 방법 및 최종처리 방법을 결정하거나 폐기물이 매립되었을 경우 침출수로 배출될 수 있는 오염물질의 양을 예측하는 것이라 할 수 있다. 이러한 용출실험은 전 세계적으로 시행되고 있으나, 용출방법과 용출액 판정기준이 상이하여 결과의 객관적인 비교가 어렵다는 문제점을 가지고 있다.

2. 폐기물 처리방식의 종류와 특성

Table 1. Variety and Specific of waste treatment method

처리방식	적용 및 성능	작업성 및 장·단점
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 시멘트+고화안정처리제 (HSM제)고형화 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 금속이온 결합을 강력히 촉진 ◦ 시멘트수화 화합물의 증가로 고형물의 현격한 강도 증가 ◦ 중금속 용출 억제 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 상온처리, 처리비 저렴 ◦ 액상이 약제이므로 균질 ◦ 화학적안정 ◦ GR규격을 만족시킴으로 재활용 가능
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 시멘트 고형화 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 금속이온을 흡착 ◦ 유화폐기물 성상에 따라 고화조제를 사용 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 상온처리, 처리비 저렴 ◦ 용출억제력 한계성 및 강도발현 부족 ◦ Pb과 같은 물질은 양쪽성 물질(Amphoteretic metal) 고형화된 시료의 pH에 따라 용해도가 달라 pH가 낮을 경우와 높을 경우 다같이 용출 농도가 높게 나타 난다.
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 아스팔트 고형화 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 접착력, 결합력, 내수성, 내식성이 좋음 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 가열이 필요하므로 처리비 높음
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 플라스틱 고형화 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 내수성, 내약품성 등이 우수함 ◦ 폐플라스틱을 이용가능 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 가열이 필요하므로 처리비 높음
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 소결 고형화 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 물리적, 화학적 안정성 좋음 ◦ 감량화가 좋음 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 최적온도 변화 좋음 ◦ 처리비용 높음, 저비점 중금속 휘산
<ul style="list-style-type: none"> ◦ 용융 고형화 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 대단히 치밀하고 안정된 고화제 ◦ 감량화 효율이 가장 큼 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 에너지 소비가 커서 처리비용 고가 ◦ 저비점 중금속 휘산문제 발생

3. 이론적 고찰⁶⁾

가. 이론적 고찰

폐기물의 고형화반응은 시멘트혼합물의 pH에 따라 대부분의 다가 양이온이 불용성의 수산화물이나 탄산염으로 변화되기 때문에 특히 독성이 큰 고농도의 중금속 폐기물 처리에 효과적이다. 각종 공정 중에 발생하는 유해한 중금속 슬러지에는 다양한 종류의 무기이온들 외에도 유기물질들이 존재하므로 시멘트의 수화반응에 악영향을 나타내지만 일반적으로 F, PO₃, OH 등에 의해 침전 가능한 이온들을 제외한 대부분의 무기이온들은 수화반응을 촉진시킨다.

수화반응을 저해하는 요인에는 2가지가 있는데, 첫째 시멘트입자 표면에 침전물을 형성하여 물과 시멘트의 접촉을 억제하는 경우로 석고를 예로 들 수 있다. 또한 중금속 수산화침전물과 그 밖의 무기성침전물도 시멘트 입자 표면에 흡착되면 수화반응을 지연시키는 것으로 알려져 있다.

Tashiro^{5),27)}에 의하면 Zn, Pb, Cu 등은 시멘트의 칼슘이온과 반응하여 수산화물로 침전하거나 Ca(OH)₂와 반응하여 복염을 형성함으로써 시멘트 수화에 악영향을 미칠 뿐만 아니라 시멘트의 초기 강도 저하를 가져온다고 하였다. 그러나, Frank^{5),28)} 등에 의하면 Cd의 경우 반응 초기에 Cd(OH)₂를 생성하여 CSH(calcium silicate hydrate)와 Ca(OH)₂의 침전핵으로 작용함으로써 강도 증진에 기여하는 것으로 알려져 있으며,

Bishop등은 수화반응 초기에 생성되는 수화물인 ettringite의 자유도가 크기 때문에 이온치환 등에 의해 중금속이온을 효율적으로 고정화시키는 것으로 발표 한 바 있지만, 이에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 중금속이 고화체 내에 갇히게 되는 것은 수화반응에 의해 일어나는 작용이므로 효율적인 중금속처리, 유해폐기물의 안정화를 위해서는 시멘트 수화반응에 대한 고찰이 필요하여 다음 장에 시멘트 수화반응에 대하여 이론적 근거를 상세히 기술하였으며, 시멘트고화체에 있어서 수화 반응에 영향을 주는 인자들이 직접 중금속 용출과도 밀접한 관련이 있다.

중금속 용출에 영향을 미치는 물리적 성질로는 물과 시멘트의 비율, 슬러지와 시멘트 비율, 양생기간, 공극의 크기, 투수계수, 압축강도, 기타 고화체에 대한 첨가물질의 종류 및 양 등을 들 수 있다. 이들은 서로가 복합적으로 작용하므로 각각의 영향을 규명하기는 매우 어려우며, 1차적인 영향인자들로는 물과 시멘트의 비율, 슬러지와 시멘트의 비율, 양생기간, 고화체에 대한 첨가물질을 들 수 있고, 2차적인 영향으로 물리적 성질과 관계되는 공극의 크기, 투수계수, 압축강도 등의 성질을 거론할 수 있다. 시멘트가 수화반응을 일으키면 체적이 증가해서 수화생성물이 입자사이의 공극을 채우게 되며, 이 때 수화정도와 물과 시멘트의 비율에 따라서 공극율이 달라지게 되는데, 물과 시멘트의 비율이 증가하면 공극율도 커지게 되고, 공극율이

커지면 용매의 침투율이 또한 증가하여 용출량이 증가하게 된다. 또한, 슬러지와 시멘트의 경우는 이 값이 증가하면 시멘트양에 대한 중금속 양이 상대적으로 증가하게 되고, 증가한 슬러지 양만큼 시멘트의 양이 줄어들어서 수화를 일으킬 수 있는 물질이 줄어들기 때문에 강도가 저하되어 중금속 용출량이 높아지게 된다.

나. 시멘트의 수화반응

(1) 시멘트의 수화반응^{7),8),9)}

시멘트화합물의 상온에서의 수화반응을 요약하여 화학양론적인 식으로 나타낸 것으로 특히 Table 2의 식(1.5), (1.6), (1.8)는

석고 공존하에서의 화학반응식이다.

시멘트 화합물인 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF는 반응성이 높은 무수화물로서 물과 반응하여 용해도가 낮은 안정한 수화물을 생성한다.

다음 Fig. 1과 Fig. 2에서와 같이 각 화합물의 수화속도는 91일간의 장기재령으로 보면 C₃S가 가장 빠르지만, 수화개시 후 5시간 이내의 수화는 C₃A의 수화속도가 가장 빠른 것을 볼 수 있다. 이와 같이 수화속도에 따른 응결 → 경화로의 진행이 클링커 광물의 강도발현에 영향을 미치며 Fig. 3과 같이 C₃S와 β-C₂S가 장기적으로 높은 강도 발현을 보이고 있다.

Table 2. Hydration of cement

$2C_3 + 6H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + 3Ca(OH)_2$	(1.1)
$2C_3 + 4H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH)_2$	(1.2)
$2C_3A + 27H_2O \rightarrow C_4AH_{19} + C_2AH_8$	(1.3)
$C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH)_2$	(1.4)
$C_3A + 3CaSO_4 + 32H_2O \rightarrow C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	(1.5)
$2C_3A + C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 4H_2O \rightarrow 3[C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O]$	(1.6)
$C_4HF + (8+n)H_2O \rightarrow C_2AH_8 + C_2FH_n$	(1.7)
$C_4AF + 3CaSO_4 + 32H_2O \rightarrow C_3(AF) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + Ca(OH)_2$	(1.8)

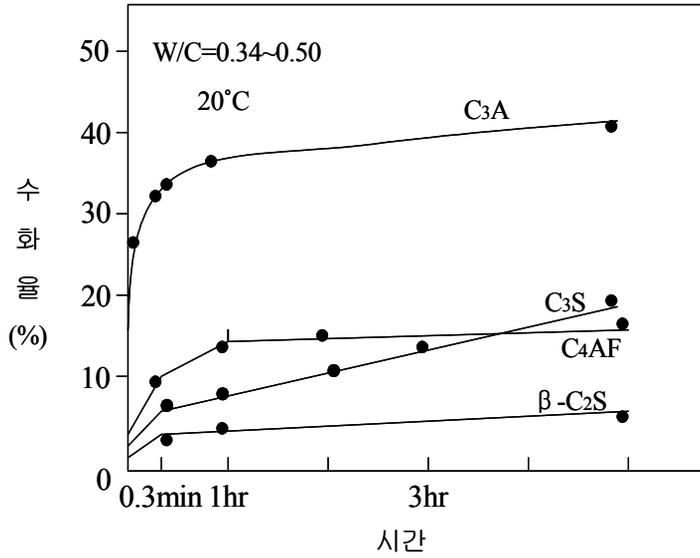


Fig. 1. Hydration velocity of cement compound (1)

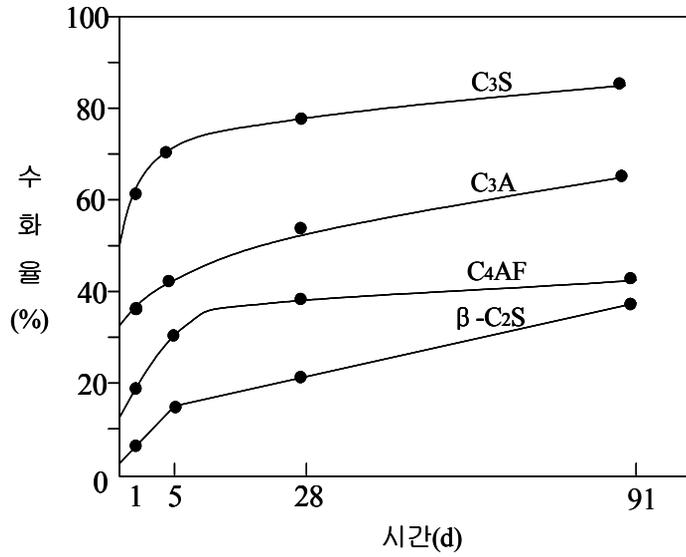


Fig. 2. Hydration velocity of cement compound (2)

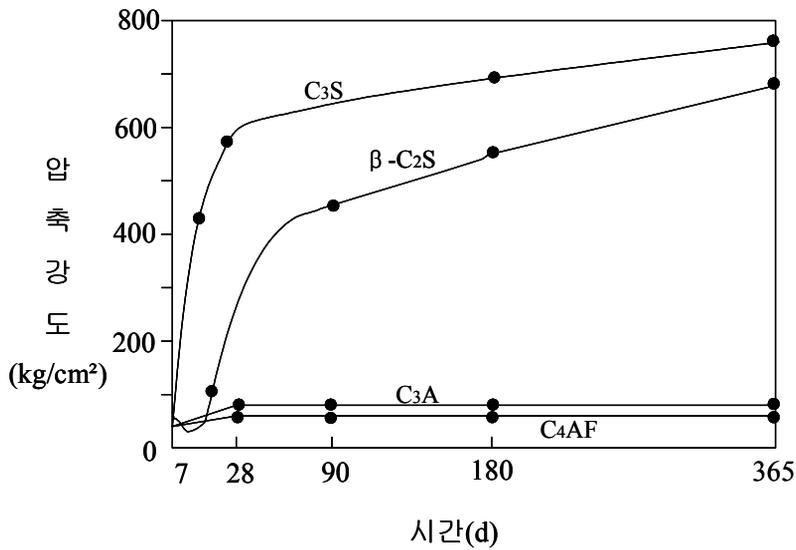


Fig. 3. Compressive strength of hydration cement compound

Table 3. hydration heat of cement (cal/g)

시멘트 종류 \ 재령(일)	7	28	91
보통포틀랜드시멘트	70 ~ 80	80 ~ 90	90 ~ 100
조강포틀랜드시멘트	75 ~ 85	90 ~ 100	95 ~ 105
중용열포트란다시멘트	55 ~ 65	70 ~ 80	75 ~ 85
고로시멘트(B종)	55 ~ 70	75 ~ 85	80 ~ 90
플라이애쉬시멘트(B종)	55 ~ 65	70 ~ 80	75 ~ 85

(2) 시멘트의 수화열¹⁰⁾

시멘트를 물로 비비면 수화하여 열이 발생하는데 이 수화에 의하여 발생하는 열을 수화열(heat of hydration)이라 한다. 수화열은 시멘트가 응결(setting), 경화(hardening)하는 과정에서 발열하며, 이 발열량은 시멘트의 종류, 화학조성, 분말도, 물/시멘트 비 등에 의하여 달라진다. 시멘트가 물과 완전히 반응하면 125 cal/g 정도의 열을 발생한다. 이 수화열은 콘크리트의 내부온도를 상승시키므로 한중(寒中)콘크리트 공사에는 유효하지만 댐과 같이 단면이 큰 콘크리트에서는 온도가 크게 상승하여 초기 경화가 끝나 냉각하게 되면 내외의 온도차에 의하여 균열발생의 원인이 된다. 각종 시멘트의 수화열을 Table 3에 나타내었으며 시멘트의 조성화합물의 발열량을 Table 4에 나타내었다.

이러한 시멘트는 주로 아리트(C₃S), 베리트(C₂S), 세리트(C₃A), 페라이트(C₄AF)와 같은 이질적인 화합물로 이루어져 있으며, 이들은 전체의 약 90%를 점하고 있다. 따라서 시멘트가 물과 접한 후 수화반응이 일어날 때, 이들 개개의 화합물은 C₃A, C₄AF의 경우 초기에 급속한 수화반응이 진행되며 이에 반해 C₃S, C₂S 등은 장기적으로 서서히 수화반응이 진행된다.

이때 이들 화합물은 수화반응시 각각 다른 발열량을 지니며 수화열(heat of hydration)이라는 다량의 열을 방출하게 된다. Table 4와 같이 C₃S, C₃A 등의 화합물을 다량 함유하는 시멘트는 수화열이 크다

는 특징을 지니고 있음을 알 수 있다. 이러한 시멘트의 수화열은 근사치로써 개개의 화합물의 수화열을 가중평균한 값과 같다는 것이 경험적으로 나타나 있으며 이를 식(1.9)으로부터 계산할 수 있다.

Table 4. A purity compound hydration heat including cement

화합물	수화열(cal/g)
C ₃ S	120
C ₂ S	62
C ₃ A	207
C ₄ AF	100

$$QH = a(C_3S) + b(C_2S) + c(C_3A) + d(C_4AF) \dots\dots\dots (1.9)$$

여기서 QH는 시멘트의 수화열, a, b ... 등은 각 화합물의 수화열, 또 (C₃S), (C₂S) ... 등은 각각의 성분이 시멘트 중에서 차지하는 비율이다. 한편 각각의 클링커가 시멘트의 일부로서 수화했을 때 각 성분의 수화열을 Table 4에 나타내었다. C₃S, C₂S의 수화시 방출되는 열량에 있어서는 실험 결과가 어느 정도 일치하고 있으나 C₃A와 C₄AF에 있어서는 상당한 차이를 보인다. 즉, 시멘트 중에 C₃A, C₄AF 등의 경우 서로 모순되는 결과를 보여 순수화합물의 수화열과 상당히 다르다는 것을 알 수 있다. 보통 시멘트의 수화열을 100 ~ 120 cal/g이며 수화열의 계산치는 실측치와 9.6cal/g

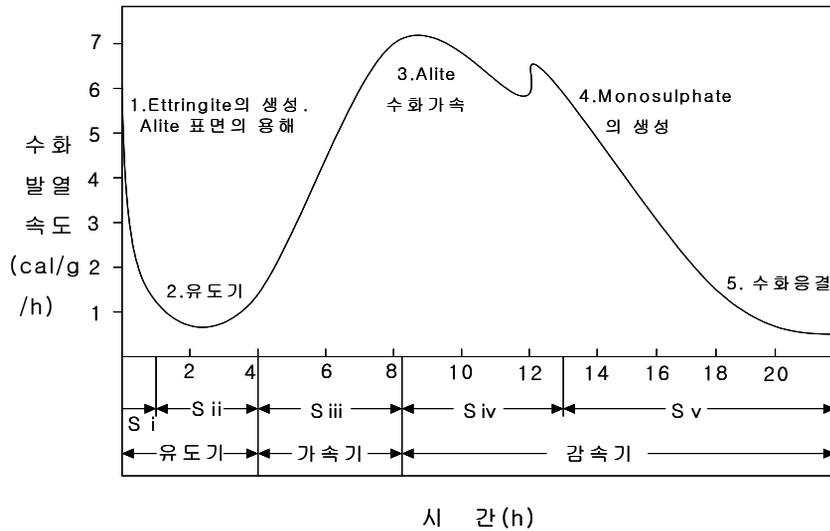


Fig. 4. Hydration and calorific curve of cement

이상의 차이가 발생하기도 한다.

(3) 시멘트의 수화발열속도^{11),12)}

수화반응의 응결의 시발과 종결은 Fig. 4와 같다. 이것은 어느 시기에 활발한 반응이 행하여져 있는지의 전체적인 반응속도 곡선을 표시한 것이다. 횡축은 시간을 종축에는 수화를 나타내며 반응이 활발하면 할수록 반응속도는 커진다. 이 곡선에서 보면 S_i에서 S_v까지의 5개의 반응시간에 특징을 붙일 수 있다. 때로는 S_i와 S_{ii}를 합하여 유도기 S_{iii}을 가속기 S_{iv}와 S_v를 감속기로 줄여 3기간으로 나눌 수도 있다.

S_i. 수화직후의 예리한 발열피크는 수중에 용해한 석고가 시멘트 클링커 광물중에서 가장 활성이 큰 알루미늄이트(C₃A)와 반응하여 생성하는 에트링가

이트(ettringite)의 생성열 및 alite표면의 용해열에 의한 것이다.

S_{ii}. 알루미늄이트 입자 주위는 불용성의 에트링가이트막에 의해 덮여있고 alite입자의 주위에도 불용성의 규산칼슘수화물(C-S-H)막에 의해 피복되어 각각의 수화반응을 억제하고 있는 시기이다.

S_{iii}. 덮여있는 C-S-H막이 내부로부터의 침투압 때문에 팽창하여 파괴되고 alite의 수화가 재차 활발하게 되는 시기이다.

S_{iv}. 알루미늄이트 입자 주위의 에트링가이트 막이 결정의 팽창압으로 파괴되고 다시 내부의 C₃A가 수화를 시작하고 석고의 부족에 의해 육각판상의 모노설페이트(mono-sulfate)로 변화하는 경우의 발열이다.

S_v. 제 2피크 이후는 확실한 발열피크가 나타나지 않지만 alite와 belite는 다량

을 생성되 C-S-H상에 의해 채워져 이온의 이동이 어렵게 되고 수화속도는 점차 느려지게 되며 수화물끼리의 접촉에 의해 응결이 시작된다.

다. 도시 쓰레기의 특성

(1) 화학적 특성^{13),14),15),16),17)}

도시 쓰레기를 소각하면 바닥재, 보일러 더스트, 비산재 등 3가지 폐기물이 발생된다. 바닥재는 수분 함유기준 소각되는 쓰레기량의 10~15%가 발생하고 보일러 더스트 및 비산재는 수분함유기준 쓰레기량의 1~1.5%가 발생한다. 소각재의 물리적 조성에 있어 순수한 소각재가 64%, 유리, 금속 등 불연물의 비율이 35%를 차지하고 있다.

바닥재의 구조특성을 분석하면 유리상형태(Vitreous Type), 공극형태(Porous), 미세 결정상(Microcrystalline Type) 등 3가지 형태로 발생이 되었다. 유리상 형태는 매우 밝은 금속표면과 매우 단단한 구조로 된 검은 암석과 같은 형태이고, 공극형태구조

는 소각처리 시 낮은 온도에서 발생하고, 미세결정사 형태는 바닥재의 가장 빈번한 형태로서 매우 단단한 구조를 갖고 있다.

Table 5에서 바닥재에 대한 Microscopic 특성 결과를 보면, 유리상(Glass newly formed), magnetite(Fe₂O₃), Quartz(SiO₂), Melilites (황장석)를 주요 성분으로 하여 60여 가지의 암석성분으로 구성되어있다. 이들 성분들은 소각장 순간 소각온도와 시간, 반입되는 쓰레기 성상에 따라서 다른 형태로 석출되는데 거의 1000℃ 이상에서는 glass 상, 600~1000℃에서는 magnetite상, 700~800℃에서는 Melilites가 형성되어 온도 조건에 따라 생성되는 소각재의 성상이 크게 달라지고 있음을 보여주고 있다. 바닥재의 함유된 중금속은 Zn, Cu, Pb, Cr, Ni 정도가 함유되어있으나, 이 중금속성분들은 Table 4에서 구조 분석한 암석들 내에서 매우 견고한 형태로 고정화·안정화되어 있는 형태로서 낮은 용출농도를 나타내게 된다.

(2) 물리적 특성^{18),19),20),21),22)}

건설골재는 제품의 품질에 직접적인 영

Table 5. Chemical composition of bottom ash and fly ash 단위(%)

구분	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO ₃	ZnO	비고
바닥재	26.93	17.86	11.30	8.79	3.67	2.92	1.72	1.57	
비산재	34.40	14.46	8.03	2.60	4.80	1.45	3.95	0.92	

향을 주는 것이기 때문에 관리가 매우 중요하며, 표면상태는 골재의 표면이 매끈함과 거칠기 정도에 따라 구분되지만, 특히 경도, 골재의 광물 크기, 공극의 특성에 따라 차이가 나고, 골재에 미친 힘의 정도에 따라 차이가 난다. 특히 골재의 표면은 입형과 같이 시멘트 혼합물의 강도 및 작업성에 큰 영향을 미치며, 때로는 표면의 거칠기가 입형보다 더 중요한 요소로 여겨진다. 부드럽고 매끄러운 표면과는 달리 거친표면은 혼합물의 강도를 증가시키는 하지만 작업성의 향상을 위해서는 더 많은 양의 시멘트를 요구하게 된다. 도시쓰레기 소각재의 입도 분석을 위하여 KS규격에 따라 입도를 분석한 결과는 Table 6과 같다.

Table 6을 보면 도시쓰레기 소각재의 입도는 대체적으로 10mm이상의 크기가 많이 함유되어 있다. 또한 소각재 중에는 금속류(철, 비철금속) 등을 함유하고 있어, 이 부분을 제거한 후 잔골재로써 사용해야 할 것으로 판단된다. 골재의 입형과 입도분포는 콘크리트의 배합과 유동성에 커다란 영향을 끼치며 일반적으로 입형과 입도가 좋은 골재는 실적율이 크고 동일 슬럼프를 얻기 위한 단위수량이 적다. 또한 콘크리트의 작업성(Workability)과 타설도(Pumpability)를 좋게하기 위해서는 미세한 입자분이 필요하지만 그렇다고 해서 지나치게 미세한 입자가 많으면 단위 수량이 커진다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서는 우리 시 3개 대형소각장(다대, 명지, 해운대)에서 소각 후 배출되는 바닥재를 대상시료로 사용하였으며, 고품화 재료로 시멘트는 국내에서 많이 생산되고 있고 또한 건설현장에서 일반적으로 사용되고 있는 포틀랜드 시멘트(TYPE I, S 시멘트 공업)를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 바닥재와 시멘트의 화학분석 결과를 XRF(IRX2000, RIGAKU, JAPAN)로 분석하여 그 결과를 Table 7에 나타내었다. 바닥재와 시멘트는 103℃에서 항량이 되도록 각각 건조한 다음 데시케이터에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

시료의 용출실험은 드라이오븐(103℃)에 건조한 후 입도가 0.125~5.66mm가 되도록 체분석을 하여 용출용 시료로 하였으며 국내 폐기물공정시험법에 규정된 표준용출 실험법 KSLT(Korea Stand Leaching Test)에 따라 KSLT법의 용출조건은 pH 5.8~6.2, 1:10의 고액비, 200rpm의 속도로 6시간 진탕하고 여액을 여지로 여과 후 ICP를(Inductively coupled plasma emission spectroscopy : ARL3500, SWISS)사용하여 분석하였다.

Table 6. Composition rate of bottom ash each particle size

체번호	체에 남은 무게(%)
20mm이상	2
20mm미만~13mm이상	24
13mm미만~10mm이상	30
10mm미만~5mm이상	7
5mm미만~2.5mm이상	17
2.5mm미만~1.25mm이상	9
1.25mm미만	11

Table 7. Chemical composition of cement and bottom ash

Sample	chemical composition(wt.%)									specific gravity
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	FeO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	others	
cement	63.28	24.75	5.80	2.53	2.04	1.50	-	-	0.1	3.12
ash	3.22	54.80	25.30	0.24	4.29	0.50	0.68	0.79	10.18	2.15

Table 8. Leachate element concentration from Municipal solid waste incineration in Busan

(단위: mg/l)

	Pb	Cu	As	Cd	Cr	Hg	CN	TCE	PCE	Org-P
다대	2.05	1.215	N.D	0.004	N.D	0.0003	N.D	N.D	N.D	N.D
해운대	1.87	1.350	N.D	0.003	N.D	0.0003	N.D	N.D	N.D	N.D
명지	1.63	1.138	N.D	0.005	N.D	0.0005	N.D	N.D	N.D	N.D

결과 및 고찰

1. 용출실험 결과의 비교

Table 8은 용출분석결과로써, 다대, 해운대, 명지소각장 소각재('04년 6월 채취)의 경우 모두 폐기물관리법 유해물질 함유 기준이내로 조사되었다

Table 9는 서울시 5개 소각장 바닥재 용출 결과는 서울특별시에서 “소각재 적정처리 대책”(발표자 : 서용찬) 마련을 위한 공청회에서 발표한 자료로 우리시 3개 소각장의 결과와 비교하여 큰 차이는 없으므로 조사되었다.

Table 10은 바닥재의 입경별 중금속 함유량을 나타낸 것이다. 소각재의 입경에 따른 중금속 함유량은 특이한 경향을 나타

내지 않으며, Pb, Fe, Mg, Zn인 많은 것을 알 수 있다. 바닥재를 Clark number(지구표층부 각 원소의 평균 함유량의 추정치)와 비교하여 보면 Pb은 153~270배, Cr은 Clark number와 거의 같으며, Mn은 0.4~3.1배, Fe은 0.1~0.3배, Cu는 1.6배~39배, Cd은 3.5~6.3배, Zn은 19.9~182.5배로 조사되었다. 바닥재의 매립처분시 Pb, Zn, Cu 등은 용출되면 주위 토양을 오염시킬 가능성이 있을 것으로 사료된다.

2. 고화 안정처리제 개발의 필요성

기존의 시멘트 고화법으로 ①환경적 측면에서 중금속용출 방지문제와, ②자원재활용적 입장에서의 폐기물의 재활용성 측

Table 9. Leachate element concentration from Municipal solid waste incineration in Seoul
(단위: mg/l)

	Pb	Cu	As	Cd	Cr	Hg	CN	TCE	PCE	Org-P
일산	0.035	1.162	0.011	N.D	0.035	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
상계	0.007	0.617	0.006	N.D	0.025	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
목동	2.111	1.290	0.009	N.D	0.024	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
광명	2.916	0.020	0.017	0.001	0.018	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
중동	2.137	0.736	N.D	N.D	0.023	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

Table 10. Heavy Metals concentration of bottom ash (ug/g)

구분	입경	항목							
		Pb	Cr	Mn	Fe	Cu	Cd	Mg	Zn
바닥재	5.66~ 4.67	1023	140.3	408.5	6656	540	1.731	3610	1514
	4.00~ 3.36	4068	225.9	313.3	12567	162	4.672	5125	797
	2.38~ 1.00	1857	220.7	416.4	12032	3969	6.512	9014	7302
	0.125 mm~	1268	209.7	2749	8338	1152	31.50	12886	5254
Clark number		15	200	900	47000	100	0.5	-	40

면에서도 적절한 처리 방법이 될 수 없으며, ③더욱이 소각재속에 함유된 중금속은 일반시멘트 고화처리 시 그 수화 반응을 방해하는 것으로 알려져, 더욱 소각재의 안정 처리 및 재활용을 어렵게 하므로 새로운 고화 안정처리제의 개발이 이들 문제점들을 해결할 수 있는 해결책이 될 수 있다.

중금속 이온을 함유한 산업폐기물을 시멘트를 이용하여 고화시키는 경우에 시멘트의 수화 및 경화과정에 지대한 영향을 준다. Leiber는 ZnO와 PbO에 의한 시멘트의 수화지연에 관한 연구에서 이러한 중금속들은 단지 C₃S상 수화에만 영향을 주며 수화지연 정도는 중금속이온의 첨가량이 증가함에 따라, 그리고 비표면적과 C₃S의 양에 따라 좌우된다고 보고하였으며, Zn의

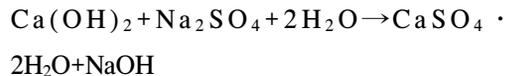
경우에는 결정질의 calcium zincate를 형성하지만, Pb의 경우는 비정량적인 결정질의 납화합물을 형성한다고 보고하였다. Cu 및 Pb는 알카리와의 반응에 의하여 중금속이 가용성의 수화물을 형성한 후 서서히 반응이 진행됨에 따라 불용성의 metal수산화물을 형성하여 시멘트입자 주위에 impermeable membrane(불침투성 수지) 이 피복되어 물과의 반응이 차단되는 것으로 사료 되어진다. 향후 소각재의 중금속 용출 기준치 강화(일본의 경우 2002년도부터 Pb의 경우 3ppm→0.3ppm으로 강화) 등과 직매립에 따른 환경오염 논란은 계속될 것으로 보여 근본적인 대책이 절실히 필요한 것이 현실이다.

3. 고화안정처리제의 역할

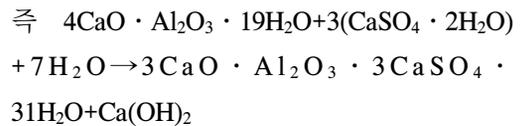
일반적 시멘트고화법으로 폐기물을 처리하기에는, ①시멘트자체의 경화력만으로 중금속의 안정적 용출억제가 힘들며, ②폐기물에 함유된 중금속들이 시멘트 수화반응을 지연시킴으로써 더욱 소기의 목적을 달성키 어렵고, ③재활용의 경우 GR규격 등의 제품기준치 및 제품강도 등을 발현키 어려운 기술적인 문제가 있어 새롭게 개발한 고화안정처리제(HSM)는 ㉠Na, Ca, 및 K이온이 많아지면 수화가 촉진됨에 주목하여 초기강도를 높일수 있음에 주목하여, ㉡급결에 따른 사후문제인 크랙 등을 방지함과 응결·경화를 지연시켜 더 많은 수화생성물을 얻을 목적으로, W/C비를 줄여 사용할 수 있는 고성능 AE감수제를 첨가, ㉢시멘트 중의 주된 성분인 CaO와 SiO₂ 등이 더욱 많은 시멘트 수화화합물을 생성할 수 있도록 하는데 주목 하였고, ㉣특히 시멘트의 특성인 그 원료물질들이 소성반응에서 생성되어야 반응이 이뤄짐과, 도시쓰레기 소각재의 조성물질이 시멘트 조성물질과 유사함과 역시 열에너지를 흡수하는 소성 유사과정을 거침에도 주목하였다. 그러나 상기의 효과를 기대키 위한 첨가물들이 선택적인 반응을 보여 그 선택은 대단히 까다로운 과정이다.

Na와 K이온 등의 accelerator의 역할에 대하여 설명하여 보면, 유도기중 Na⁺, K⁺의 농도가 높아지면 제2피크의 출현은 촉진되며, 유도기는 짧아지는 경향이있다. 여기서 석회질 골재와 시멘트 페이스트간의

부착강도의 개선은, 탄산염이 시멘트페이스트중의 알카리용액에 침식되어 Ca(OH)₂층이 형성되는 것에 기인한다고 언급하고 있다. 그러나 그 알카리 농도가 높으면 재료중의 SiO₂가 물의 존재에 있어서 장기간에 걸쳐 반응 하고 규산소다(혹은 규산칼륨)를 만드는 알카리·실리카 반응이 일어나며, 그때의 팽창압에 의해 콘크리트의 균열이 발생하게 된다. 이는 본 첨가제의 적정배합비 결정에 유효한 결과를 제시하였음. Na와 K는 시멘트 조성물질의 아황산과 물과 반응에서 Na₂SO₄와 K₂SO₄와 같은 황산알카리금속으로 수산화칼슘과 다음과 반응하여 석고를 생성한다.



그리하여 이 결과 생긴 석고가 알루미늄산칼슘수화물 반응하여 ettringite로 알려진 불용성의 칼슘설퍼알루미네이트를 생성한다.



이상의 반응은 수산화나트륨과 수산화칼슘의 각각의 포화수용액의 pH값이 14.0과 12.4인 것으로, 수화직후의 알루미늄에이트(C₃A) 입자주위에 불용성의 ettringite막에 의해 덮여있고, 아리트(C₃S)입자 주위에 피복된 C—S—H막을 용해시켜 수화를 지속적으로 촉진시키며 또 ettringite의 생성을 유도하는 것으로 추정되어진다.

4. 고화안정처리제의 개발 및 조성성분

바닥재의 중금속용출을 억제하기 위하여 Na, Ca, 및 K이온이 많아지면 수화가 촉진 되는 점에 주목하여 이들 물질들을 함유한 화학약품을 혼합하여 새로운 고화안정제(HSM제)를 개발하여 사용하였다. Table 11은 새로 개발한 고화안정처리제(HSM제)의 조성성분을 나타낸 것으로, 고화안정처리제(HSM제)는 액상으로서 성분적으로는 유기물이나 유해성분이 포함되어 있지 않으므로 사용 시 특별히 주의사항이 필요하지 않으며, 시멘트 첨가량의 2%양으로 물 투입량과 혼합하여 투입하여 사용한다.

5. 새로운 고화안정처리제(HSM제)의 기술적인 특성

이 고화안정처리제의 특성은 소각재+시멘트+물의 반응 시, 고화안정처리제에 포함된 Na, Ca 및 K이온 화합물이 수화생성물Ca(OH)₂와 반응함에 따라 시멘트수화반응의 아리트(C₃S), 베리트(C₂S), 셀리트(C₃A), 페라이트(C₄AF) 등에 작용하여 수화작용을 더욱 촉진시켜 유해 중금속을 콘크리트 제품안에 안정고정시킴으로써 용출을 억제시키는 기술이며, 또 시멘트 수화반응을 지속 반응케 하여 시멘트고형물의 강도를 증가시키고 장기저항력에 우수한 효과도 거둘 수 있을 것으로 예상되어, 기

Table 11. Chemical composition of HSM material

성분	함량(g)	비고
염화나트륨(NaCl)	100~200	※물 10L에 용해
염화칼륨(KCl)	100~150	
질산나트륨(NaNO ₃)	50~100	
탄산나트륨(Na ₂ CO ₃)	500~800	
알루미늄산나트륨(NaAlO ₂)	50~150	
염화제일철(Fe ₂ Cl ₃)	20~50	
황화나트륨(Na ₂ SO ₄)	30~100	
염화칼슘(CaCl ₂)	50~150	
염화칼륨(KCl)	100~150	
질산나트륨(NaNO ₃)	50~100	
※위 10개 조성성분 외 2종의 화학약품 추가하여 제조		

존 도시쓰레기 소각재를 재활용시의 문제점인 ①소각재의 중금속용출의 억제효과와 ②시멘트고형체의 강도증대에 효과가 있어 소각재를 재활용할 수 있는 안정적 처리기술이라고 할 수 있다. 또한, 소각재 함유율을 골재 사용량의 50 중량% 이상 사용할 수 있어 환경부의 재활용 기준을 충족시킬 수 있는 기술의 특성을 가지고 있다.

6. 고화안정처리제(HSM제) 혼합 후의 바닥재 용출시험

본 용출시험은 도시쓰레기 소각재에 고화안정처리제(HSM제)를 투입하여 블록을 성형하였을 경우 중금속 용출억제력 정도를 알기 위해서 공시체를 28일간 양생한 후 폐기물공정시험법에 규정된 표준용출시험법 KSLT(Korea Stand Leaching Test)에 따라 KSLT법의 용출조건은 pH 5.8~6.2, 1:10의 고액비, 200rpm의 속도로 6시간 진탕하고 여액을 여지로 여과 후 ICP를 (Inductively coupled plasma emission spectroscopy : ARL3500, SWISS)사용하여

분석하였다.

Fig. 5는 Pb의 용출시험결과를 보면 바닥재 Pb의 중금속 용출농도가 1.850mg/l, 바닥재+시멘트의 중금속 용출농도는 0.825 mg/l로 55% 저감되었으며, 바닥재+시멘트+HSM제의 중금속 용출농도는 0.093mg/l로 95% 저감되어 용출시험결과 HSM제가 중금속 용출 안정제로서의 탁월한 효능을 나타내었다.

Fig. 6은 Cu의 용출시험결과도 바닥재 Cu의 중금속 용출농도가 1.256mg/l, 바닥재+시멘트의 중금속 용출농도는 0.285mg/l로 77%저감 되었으며, 바닥재+시멘트+HSM의 중금속 용출농도는 0.165mg/l로 87%저감되어 용출시험결과 HSM제가 Pb과 마찬가지로 중금속 용출안정제로서의 효능을 나타내었다.

따라서 본 HSM제는 시멘트입자의 고른 분산 및 Accelerator(Na, K이온)를 이용한 수화촉진 효과로 초기강도발현 증가와 수화작용이 지속적으로 일어나도록 하여 더

Table 11. Leachate experiment result on soild stablizer

시료	Cu	Cd	Pb	Cr ⁺⁶	CN	As	Hg	비고
바닥재	1.256	0.005	1.850	N.D	ND	N.D	N,D	혼합(명지, 다대, 해운대)
바닥재+시멘트	0.285	N.D	0.825	N.D	N.D	N.D	N.D	소각재 50% 사용
바닥재+시멘트+HSM제	0.165	N.D	0.093	N.D	N.D	N.D	N.D	HSM제 2% 투여

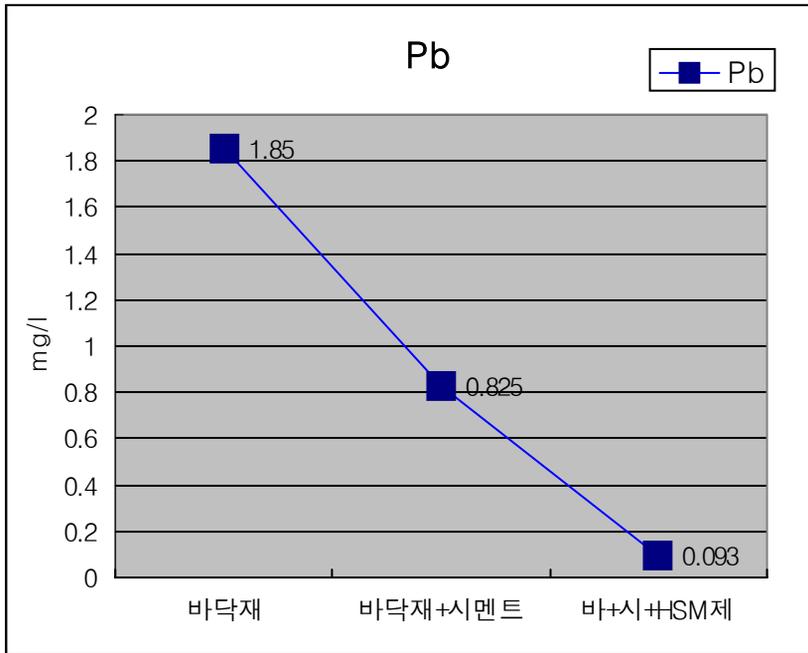


Fig. 5. Leachate concentration of Pb by KSLT

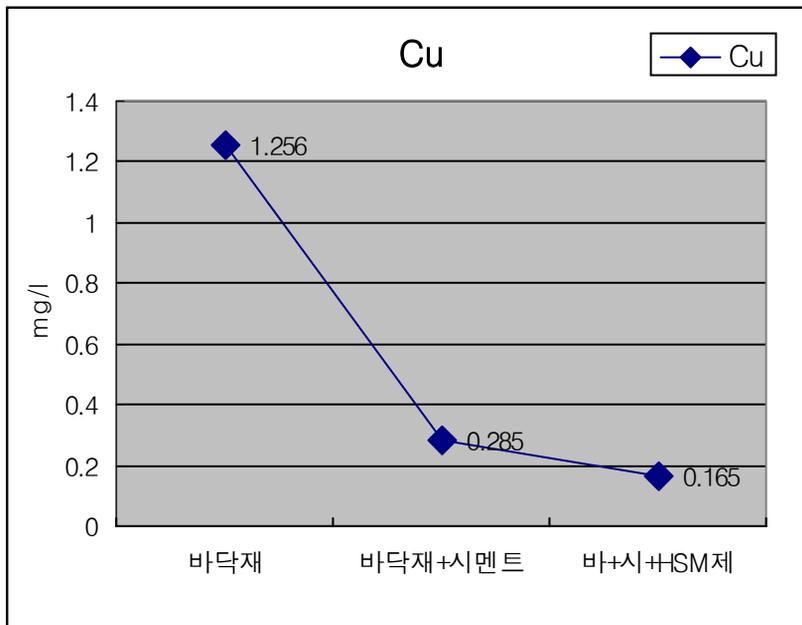


Fig. 6. Leachate concentration of Cu by KSLT

많은 시멘트 수화물을 생성하게 함으로써 중금속류의 용출억제와 고품체의 강도증가를 가능케 함과, Pb, Cu 등의 중금속이 시멘트 수화지연으로 인한 용출과 강도저하의 문제를 해결하여 안정적으로 소각재의 재활용 가능성을 더한 층 높일 수 있을 것으로 사료된다.

결 론

우리시 대단위 생활폐기물 소각장에서 발생되어진 바닥재를 시멘트와 새로운 고회안정처리제(HSM제)를 혼합하여 바닥재를 고회안정화하고, 안정성을 평가하기 위하여 용출실험을 하여 건설원자재로의 활용하기 위해 1차년도 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구는 기존의 시멘트 고회안정제의 문제점을 경제적인 첨가제를 이용하여 해결을 가능케 하여, 고회안정제만이 아닌 폐기물 재이용을 가능케 하며, 또 기존의 비싼 킬레이트제를 이용한 해외기술과 비교해볼 때, 저렴한 약제비로 안정적 효과를 냄으로서 경제성면에서도 뛰어날 것으로 사료된다.

2. 일반적 시멘트 고회안정제인 폐기물을 처리하기에는 시멘트 자체의 경화력만으로 중금속 용출억제가 힘들 뿐더러 폐기물에 함유된 중금속들이 시멘트 수화반응을 지연시키는 것으로 사료된다.

3. 소각재에 함유된 중금속류는 시멘트

고형화시 수화반응을 억제하나 새로운 고회안정처리제(HSM제)를 첨가함으로써 수화를 촉진하며 수화합물 생성을 증대하는 것으로 사료된다.

4. 소각재의 입도 선별과정만 거친 후 별도의 골재 전처리과정없이, 액상의 고회안정처리제(HSM제)를 시멘트와 혼합하여 사용하므로 이용이 간편한 장점이 있다.

5. HSM제를 혼합한 고회안정제의 중금속 용출결과, Pb는 95%(55% : 시멘트만 사용 고회안정제), Cu는 87%(77% : 시멘트만 사용 고회안정제)의 저감 효과를 가지는 결과를 얻었는데 이는 새로운 고회안정제(HSM제)는 시멘트입자의 고른 분산 및 Accelerator (Na, K이온)를 이용한 수화촉진 효과로 초기강도 발현 증가와 수화작용이 지속적으로 일어난 결과로 사료된다.

6. 기존의 시멘트 고회안정제론 환경적 측면에서 중금속 용출방지의 문제와, 자원재활용적 입장에서의 폐기물의 재활용성 측면에서도 적절한 처리방법이 될 수 없었으며, 더욱이 소각재 속에 함유된 중금속은 일반시멘트 고회안정제 시 수화반응을 방해하는 것으로 알려져, 더욱 소각재의 안정처리 및 재활용을 어렵게 하였으나, 본 연구에서 새로 제조한 고회안정처리제(HSM제)가 상기 문제들의 해결 대안이 될 수 있을 것으로 사료된다.

7. 소각재를 이용하는 폐기물 재활용 연구는 보다 거시적 관점에서 폐기물을 환경안정적으로 처리함과, 최근의 납비현상 등으로 걱정매립지 확보난 등을 고려한 매립

지 사용년수 증대 효과, 또 자원빈국인 국가적 입장에서라도 개발된 재활용기술을 적극 활용하여 recycling함은 우리가 당연히 지향해야 할 방향이 틀림없다고 사료되며 계속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. 부산광역시, 환경백서, 2002
2. 환경부, 폐기물 발생현황 및 처리현황, 1999
3. 환경부, 국가폐기물처리계획, 1998
4. 資源環境對策, 일본 도시쓰레기소각재의 처리·리사이클링의 최전선, Vol.39 NO.2, 2003
5. 주소영, 시멘트고화에 의한 카드뮴슬러지의 안정성 및 용출실험방법 비교 검토, 대한위생학회지, 제17권 제3호, 2002
6. 임남웅, 아스팔트 콘크리트 필러재로의 소각재 재활용방안 연구, 대한환경 공학회지, Vol 20. NO. 11, 1998
7. 한상민, 폐석고와 국내산 저품위 질석을 이용한 내화 내장재 개발에 관한 연구, 동아대학교, 박사학위논문, 2002
8. 오희찬, 포틀랜드 시멘트 클린커의 소성성에 미치는 가열속도의 영향, 인하대학교, 1985
9. 김병기, 고성능 콘크리트에서 시멘트와 고성능 감수제의 사용성에 관한 연구, university de shervrooke, 2001
10. 김희찬, 시멘트 클린커와 염기성 내화 벽돌의 상호반응에 관한 연구, 한양대학교, 1986
11. 최신 콘크리트공학, 한국콘크리트학회, 2001
12. 이종근, 무기재료원료공학, 반도출판사, 1988
13. 배해룡, 소각재를 이용한 소각비산회의 안정화 공정에 따른 문제점과 해결방안, 대한위생학회지.16권 제2호, 2001
14. 김석완, 도시폐기물 소각로에서 발생된 바닥재와 비산재의 용융특성, 대한환경 공학회지, Vol 24. NO. 5, 2002
15. 허해준, 매립처분장에서 소각잔사로부터 유래된 납의 용출특성과 납의 흡착제로서 복토층의 역할, 대한환경공학회지, Vol 21. NO. 2, 1999
16. 조경미, 페타이어 소각잔재물의 자원화 평가를 위한 용출방법 비교에 관한 연구 대한환경공학회지, Vol 23. NO.4, 2001
17. 진호섭, 석탄바닥재 및 폐석회를 이용한 고품화/안정화물의 용출 특성, Vol 24. NO. 3, 2002
18. 김종범, 콘크리트 재생골재를 이용한 산성광산배수 중화 처리, Vol 24. NO. 1, 2002
19. 성낙창, 폐콘크리트의 중화 및 중금속 제거를 위한 재활용에 관한 연구(I), 한국환경과학회지 제6권 제5호, 1997
20. 한영수, 소각재 용융슬래그의 중금속 용출특성에 관한 연구, 한국지하수토양 환경학회지, Vol6. NO. 1, 2001
21. 손희정, 매립지 환경조건을 고려한 소

- 각재와 도금 슬러지의 중금속 용출특성, 대한위생학회지 제3권 제2호, 1998
22. 유종익, 산업폐기물 소각시설의 입자상 물질 및 중금속 배출 특성, 한국대기환경학회지 제18권 제3호, 2002
23. 신항식, 시멘트고형화에 의한 유해폐기물의 처분, 한국과학기술원, 1994
24. 한소영, 사업장 폐기물 소각재의 고형화에 따른 압축강도와 용출특성, 한국폐기물학회, 1998
25. 한국환경정책평가연구원, 폐기물 자원화 기술의 고급화 방안(유해폐기물), 1999
26. 한국환경정책평가연구원, 유해폐기물 재활용산업의 활성화 방안(고형폐기물), 1998
27. C. Tashiro, Hardening property of Cement Motar adding heavy Metal Compounds and Solubility of Heavy Metal from Hardened Motar, Cem & Concr. Res No. 7, 1987
28. K.C. Frank, Immobilization Mechanism in Solidification/stabilization of Cd and Pb Salts Using portland Cement Fixing Agents, Environ Sci.Technol No. 24, 1990