

소각제로부터 CaCO₃ 제조 및 재활용에 관한 연구

박은규, 최우진, 유재명, 정밤빛
수원대학교 환경공학과

Study on Preparation of CaCO₃ and Recycling of Ash Utilization

Eun-Kyu Park, Woo-Zin Choi, Jae-Myung Yoo, Bam-Bit Jung
Department of Environmental Eng., The University of Suwon

I. 서론

최근 산업화와 도시화에 따른 도시의 폐기물 발생량은 증가되고 있고, 종류와 성상 또한 복잡·다양해져 이들의 적정처리 방법에 관심이 집중되고 있다. 발생 폐기물의 소각처리는 부피와 양을 90% 이상 감소시킬 수 있어 매우 효과적인 처리방식이다. 그러나 매립지의 사용기간 연장과 발생하는 열의 재사용이 가능하지만 유해한 금속성분을 함유한 재의 발생으로 재의 처분이라는 문제점을 안고 있다. 발생한 소각재 중 비산재(Fly Ash)는 중금속 및 다이옥신과 같은 유해물질을 다량으로 함유하고 있어 지정폐기물로 분류하여 고형화 및 안정화(Solidification / Stabilization) 후 매립처리하고 있으며, 매립에만 의존할 경우 매립지의 매립년한 단축을 가져 올 수 있고 추가 매립지 조성비용 및 부지 선정 등의 추가적인 사회간접자본이 필요하다. 현재까지 다량으로 중금속 및 다이옥신과 같은 유해물질을 함유한 소각재의 연구는 고형화 및 안정화(Solidification / Stabilization)가 주를 이루었으나 최근에는 아연이나 구리, 납 등을 회수하여 재이용하기 위한 연구가 활발하게 진행 중이다.

본 연구는 도시 폐기물 소각장에서 발생하는 다이옥신과 같은 유해 가스 및 독성물질 등의 연소가스 처리로 사용되며, 발생한 비산재에 약 50% 가량 함유되어 있는 CaO를 회수하여 CaCO₃를 제조하는 연구를 수행하였다. 또한 고형화 제품에 대한 물리적 특성 및 환경성 검토를 통하여 인공골재로의 활용 가능성을 검토하였으며, 비산재의 재활용을 촉진하기 위하여 수행되었다.

II. 실험방법

2004년 말 현재, 우리나라에서 운영중인 대형 생활폐기물 소각시설은 32개소 53기의 소각로가 운영되고 있다. 발생한 폐기물의 소각량은 Table 1과 같이 2,156,339톤으로 바닥재가 315,334톤 비산재가 64,713톤 발생되며, 소각재의 발생률은 17.6%이다. 또한 대부분의 비산재는 매립 처분되고 있으며, 단지 약 13%인 8,500톤만이 재활용 되어지고 있다.

Table 1. Amounts of ash generation from the MSWI in 2004.

(단위 : 톤)

폐기물 소각량	바닥재 발생량	비산재 발생량	소각재 발생량	비 고
2,156,339	315,334	64,713	380,047	소각재 발생률 (17.6%)

실험에 사용한 비산재는 I 소각장에서 발생한 것으로 그 성분은 Table 2와 같으며, 주성분은 CaO, Na₂O, SiO₂, K₂O, Al₂O₃, MgO, P₂O₅의 순이며, 상대적으로 Cl⁻, SO₃가 각각 6.79%와 6.22%로 다소 높게 나타났다.

Table 2 Chemical composition of the fly ash sample. (단위: %)

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	비고
비산재	8.95	3.84	29.8	2.45	11.6	8.16	2.91	15.85	Cl ⁻ 6.79 SO ₃ 6.22

비산재에 함유되어 있는 CaO 성분을 선택적으로 용해시키기 위하여 설탕용액을 사용하였으며, 최적조건을 찾기 위한 방법으로 설탕용액의 농도, 비산재 함량, 반응시간, pH 변화 등을 조사하였다. CaO가 용해되어 있는 설탕용액으로부터 CaCO₃의 제조를 위해 CO₂를 이용하였다.

고형화실험은 시멘트와 피아그린이라는 특수고화제를 투입 후 교반하여 고형화 시켰으며, I 소각장 비산재를 혼화제로 사용하였다. 피아그린의 주요성분은 펄프에서 추출한 Lignin sulfonate로 무독성 환경친화적 제품이며, 피아그린은 분산, 습윤 및 침투작용을 통하여 시멘트의 수화반응을 촉진시켜 고형화 촉진 및 강도증진에 기여한다. 실험에 사용한 시료 1m³ 당 200kg의 시멘트와 피아그린 원액기준 0.3~0.5L를 투입하였으며, 직경 15cm, 높이 30cm의 원통형으로 제작하여 대기 중에서 상온 양생하였다. 양생된 시료는 분쇄하여 폐기물 공정시험방법에 따라 중금속 용출시험을 수행하였으며 중금속 분석은 ICP-MS를 이용하였다. 실험에 사용된 장비는 모르타르 혼합기와 가압 성형기였으며 일축 압축강도 시험을 위해서는 만능시험기(Universal Testing Machine)가 사용되었다. 그밖에 골재의 비중측정을 위해 디지털 골재비중 시험기를 이용하였다.

III. 실험결과

실험에 사용된 I 소각장 비산재 중 92% 이상을 차지하는 150 mesh 이하의 크기를 가지는 입자를 분리 선별하여 실험에 사용하였다. CaO 용해 실험을 기준으로 비산재 중에 함유된 CaO의 용해 최적조건은 반응시간 15분, 비산재 함량 10%, 설탕농도 10~15% 등을 확인할 수 있었다. Fig. 1은 설탕농도에 대한 CaO의 용해율을 나타내며, 설탕농도 15%까지는 증가하지만 20%부터는 줄어드는 것을 알 수 있다. 비산재의 용해로 인하여 pH가 12.7까지 증가하는 것을 나타냈으며, pH를 10.5~11로 조절하면 용해율이 개선됨을 알 수 있었다.

설탕물에 용해된 CaO로부터 2ℓ/min의 CO₂ 가스와 10분간 반응시켜 순백색의 CaCO₃ 분말을 제조하였다.

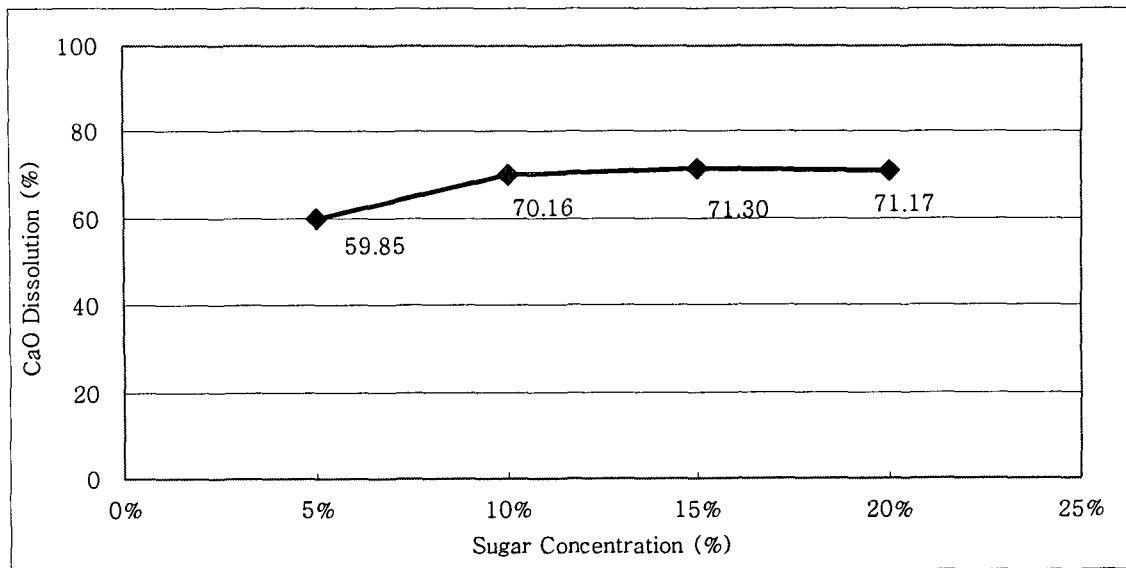


Fig. 1 Dissolution ratio as a function of sugar concentration.

Fig. 2는 CaO로부터 제조된 CaCO₃ 분말의 XRD 분석결과를 나타내며, 대부분의 Peak는 CaCO₃를 나타내지만 NaAlSi₃O₈, (Fe, Mg)SiO₃ 등이 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.

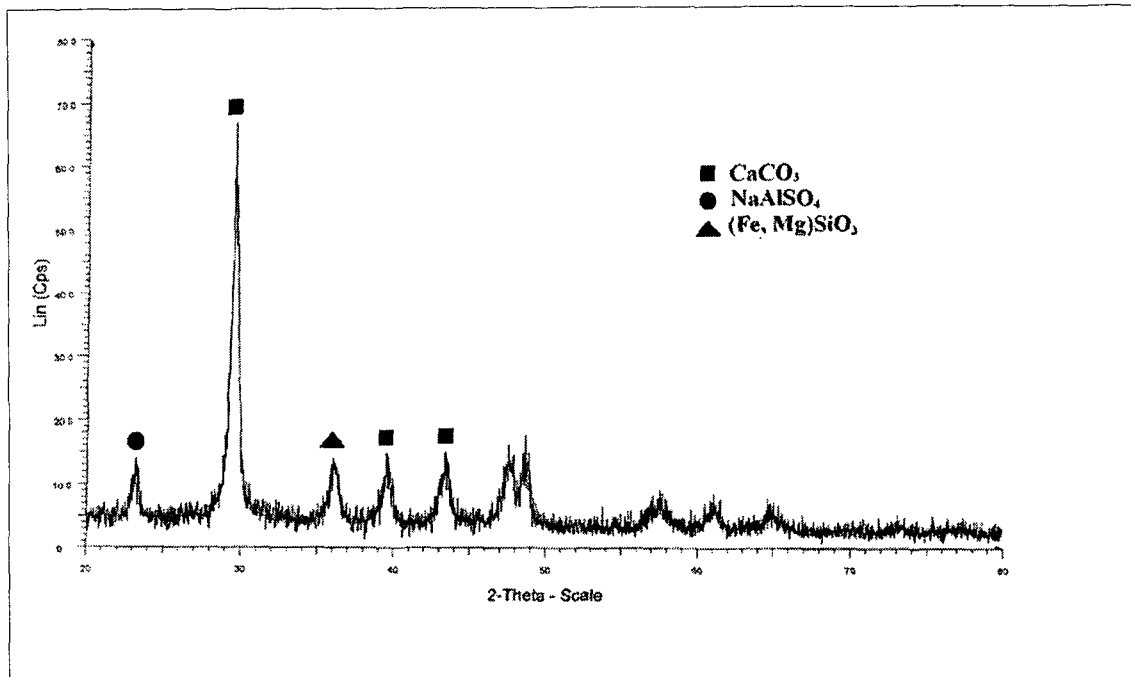


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the obtained CaCO₃ sample.

고형화 제품에 대한 압축강도 실험결과 Table 3과 같다. Table 3에서 알 수 있듯이 고형화 시험시 시멘트 첨가량은 200kg 수준으로 기존의 고형화 공정에 비해 20~30% 적은 양을 사용하였다. 강도시험결과 합금철분진을 고형화시킨 제품의 경우 20일 강도가 309kg/cm² 수준으로 매우 높게 나타났으며, 시료들 모두 130kg/cm² 이상의 강도를 가진 것으로 나타났다.

마모실험 결과 마모율이 44.5%로 한국표준규격에서 정하는 50%이하로 나타나 재생골재로의 사용이 적당한 것을 알 수 있었다.

Table 3 Compression strengths of the recycled aggregates.

번호	재생 골재명	첨가 재료	압축강도(kg/cm ²)	비 고
1	바닥재 단독	시멘트 (200kg) 피아그린 (0.3L)	137	20일 강도
2	비산재 (20%) + 바닥재 (80%)	시멘트 (200kg) 피아그린 (0.5L)	154	20일 강도
3	비산재 (20%) + 바닥재 (60%) + 합금철 분진 (20%)	시멘트 (200kg) 피아그린 (0.1L)	309	20일 강도
4	비산재 (50%) + 합금철 분진 (50%)	시멘트 (200kg) 피아그린 (1L)	139	20일 강도

Table 4는 원시료에 대한 중금속용출시험 결과이다. 본 실험결과에 의하면 중금속 용출 기준치이하로 나타나고 있으나, 비산재의 경우 Pb가 90ppm으로 매우 높게 나타났다. 고형화 처리 후 분쇄한 시료에 대한 중금속용출시험 결과는 Table 5와 같다. 용출시험결과에 의하면 중금속용출이 기준치 이하로 현저히 낮게 조사되었다. 바닥재 단독으로 고형화 처리한 경우 Pb는 10배 이상 감소하였으며 그 외의 중금속성분도 50%이상 감소한 것으로 나타나서 대부분의 중금속에 대한 용출억제 효과를 보이고 있다.

Table 4 Leaching test results for fly and bottom ash.

(단위 : ppm)

구 분	Cr	Cu	As	Cd	Hg	Pb	비 고
바닥재	0.043	0.79	0.007	0.0001	0.0008	1.443	I 소각장
비산재	0.1008	0.9072	0.1422	0.0207	0.0167	90.660	I 소각장

Table 5 . Leaching test results for recycled aggregates.

(단위 : ppm)

번 호	기 준 재생 골재명	폐기물 관리법상 용출 기준						비 고
		Cr ⁶⁺	Cu	As	Cd	Hg	Pb	
		1.5미만	3미만	1.5미만	0.3미만	0.05미만	3미만	
1	바닥재 단독	0.0201	0.2074	0.0017	0.0001	0.0001	0.1281	
2	비산재(20%) + 바닥재(I)(80%)	0.0120	0.0340	0.0082	0.0001	0.0001	0.1519	
3	비산재 (20%) + 바닥재(II) + 합금철 분진(20%)	0.0084	0.0028	0.0026	0.0001	0.0002	0.0178	
4	비산재(50%) + 합금철 분진(50%)	0.0220	0.0044	0.0010	0.0001	0.0000	0.024	

IV. 결론

본 연구에서는 Stoker형 도시쓰레기 소각시설에서 배출되는 비산재에 함유되어 있는 CaO를 회수하여 CaCO₃를 제조하는 연구를 수행하였다. 또한 고흥화 제품에 대한 물리적 특성 및 환경성 검토를 통하여 인공골재로의 활용 가능성을 검토하였다. 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 본 연구에서는 Stoker형 도시쓰레기 소각시설에서 배출되는 비산재를 설탕용액을 이용하여 CaO를 선택적으로 용해하였으며, CaO 용해를 위한 최적조건은 비산재 함량 10%, 반응시간 15분, 설탕농도 10~15% 등으로 나타났다.
2. CaO가 용해된 설탕용액과 CO₂ 가스의 반응으로 우수한 백색도를 가지는 균일한 크기의 CaCO₃를 제조할 수 있었으며, 경제성 측면에서의 CaCO₃를 제조를 극대화하기 위해서는 보다 계획적인 조사와 용해의 최적화에 관한 연구가 체계적으로 요구된다.
3. 도시쓰레기 소각시설에서 배출되는 비산재를 기본으로 바닥재, 합금철 분진을 이용하여 다양한 고흥화 제품을 제조하였으며, 제조된 인공골재에 대한 강도 및 마모실험 등을 통하여 재생골재로의 사용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.
4. 제조된 재생골재에 대한 중금속 용출시험에서도 중금속의 용출율이 크게 감소되는 것으로 나타났으며, 용출시험 결과도 환경 기준치를 만족하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 소각재 안정화 및 재활용기술에 관한 연구, 환경관리공단, 2000년 9월
2. 김창은, 이승규, 시멘트를 이용한 폐기물의 고흥화 처리기술, 요업재료의 과학과 기술, 9권 5호, pp. 517~528, 1994.
3. Wiles, C and Shepherd, P., Beneficial use and recycling of municipal waste combustion residues A Comprehensive Resource Document, Nation Renewable Energy Laboratory(NPEL), 6-11, 1999.
4. Grasso, D., Hazardous Waste Site Remediation: Source Control, Lewis Publishers, 1993.
5. Kim, C. E and Lee, S. K., The Effects of Heavy Metal Ions on the Hydration and Microstructure of the Cement Paste, J. of Korean Ceramic Society, Vol. 30, No. 11, pp. 967~973, 1993.
6. 송기수, 특수고화제를 이용한 유해폐기물의 고흥화 및 재활용에 관한 연구, 석사학위 논문, 수원대 환경공학과, 2003.