

高周波 誘導爐를 이용한 産業 廢棄物의 熔融處理

鄭鎮己 · 鄭憲生 · 李在天 · 尹人主 · 南基大*

韓國資源研究所, *忠北大學校 工業化學科

Treatment of Industrial Wastes by Melting Using H.F. Induction Furnace

Jinki Jeong, Hun-saeng Chung, Jae-chun Lee, In Ju Youn and Kie-Dae Nam*

Korea Institute of Geology, Mining & Materials

*Dept. Industrial Chem., Chungbuk Nat'l Univ

요 약

고주파 유도로에서 철캔, 석회석 슬러지, 폐주물사, 석탄회, 그리고 폐유리병을 용융하여 철과 슬래크를 얻고 그 특성을 연구하였다. 적교 배열표를 이용하여 각 폐기물의 장입비가 최종 용융물의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 염기도 1.2에서 β - C_2S 상과 C_2AS 상이 주요한 상인 용융물이 생성 되었으며 두 상의 비율은 폐기물 원료의 배합비율에 따라 변하였다. 철의 회수율은 93~95% 정도였으며 슬래크는 용출 및 압축시험 결과 일반 골재로서의 사용 가능성이 확인 되었다

ABSTRACT

Iron and slag were prepared by melting mixed industrial wastes in an induction furnace. The wastes were steel can, limestone sludge, waste foundry sand, coal fly ash, and glasses. The effects of their mixing ratio on the characteristics of the melted slag were investigated. The wastes were melted to slag under the constant basicity of 1.2. It was found that the major phases of the slag were β - C_2S and C_2AS and their ratio was determined by the mixing ratio of waste materials. The recovery of iron was about 93~95%. The feasibility of using the slag as the aggregate was confirmed by the elution and compression tests.

1. 서 론

최근 대량으로 발생할 뿐만 아니라 구성성분의 부가가치가 낮은 폐기물을 대상으로 고온용융처리에 의한 재활용 연구가 시도되고 있다. 이 방법은 폐기물들을 적절히 혼합하여 용융한 뒤 제철소에서 발생하고 있는 슬래크와 유사한 성분의 용융물을 합성하면 제철소 슬래크가 활용되고 있는 분야에 재활용할 수 있다는 점에 착안한 것이다. 그 중에 하나가 석회석 슬러지, 폐주물사, 석탄회 그리고 폐유리병 등과 같은 폐기물을 고온 용융으로 슬래크화하여 시멘트의 원료 및 첨가제, 콘크리트용 골재, 고로 시멘트 원료, 비료, 벽돌 등으로 이용하는 것이다.^{1,2)} 황연 등은 CaO , SiO_2 및 Al_2O_3 을 함유하고 있는 폐기물들을 염기도를 1.2로 혼합 용

융하여 증용열 또는 저발열용 시멘트의 주성분인 C_2S 를 합성할 수 있다고 보고하였다.³⁾ 일반적인 제철 슬래크의 염기도는 1.2 정도이며 염기도가 높아지면 용융시에 연화점, 용융점, 유동점등이 높아진다.

한편, 이러한 폐기물의 고온 용융처리에 유해한 불순물 문제로 제강공장에서 처리가 곤란한 합철 폐기물들을 같이 장입하면 슬래크의 생성과 동시에 철의 회수도 할 수 있는 장점이 있다. 근래에 대량으로 발생하는 철캔의 경우 일부 제강원료로 투입되기도 하나 Sn 등에 의한 철강의 품질저하가 우려되기 때문에 사용하기를 꺼려하는 실정이다.

본 연구에서는 이와 같은 관점에서 석회석 슬러지, 폐주물사, 석탄회 그리고 폐유리병 등과 같은 폐기물들을 골재와 시멘트 첨가제로 재활용하기 위한 고온용융처리 과정에

서 폐철캔을 동시에 처리하는 가능성을 조사하고자 하였다.

고주파 유도로를 사용하여 석회석 슬러지, 폐주물사, 석탄회, 폐유리병 그리고 폐철캔 등과 같은 폐기물들을 혼합 용융하여 슬래크를 합성하고 철을 회수하는 실험을 수행하였으며 각 폐기물의 장입비가 슬래크의 물성과 철의 회수에 미치는 영향을 연구하였다. 그리고 합성한 슬래크의 물성시험을 통하여 재활용 가능성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

실험에서 사용된 시료는 석회석 슬러지, 폐주물사, 석탄회, 폐유리병, 폐철캔 등으로 석회석 슬러지는 포함재철소, 석탄회는 삼천포 화력 발전소, 폐유리병은 농약제조업체, 그리고 폐주물사는 주물제조공장에서 발생된 것을 사용하였다. 폐철캔은 시중에서 구하였다. 실험에 사용된 시료의 화학조성은 Table 1과 같다. 석회석 슬러지, 석탄회 및 주물사는 현장에서 배출되는 것을 전기오븐에서 완전히 건조시켜서 사용하였으며 폐유리병은 -70 mesh로 분쇄하고, 폐철캔은 5 mm 이하로 절단하여 사용하였다.

2.2. 시료의 준비

본 실험에서 염기도는 1.2로 고정하였으며 시료의 주성분이 CaO, SiO₂ 및 Al₂O₃ 인 것을 고려하여 다음과 같은 식으로 정하였다. 염기도의 결정시 폐주물사, 석탄회 그리고 폐유리병의 함량을 변수로 하였으며 석회석 슬러지의 함량은 염기도에 따라 결정하였다.¹⁾

$$\text{염기도} = \%(\text{CaO}) / (\%(\text{SiO}_2) + \%(\text{Al}_2\text{O}_3))$$

본 연구에서는 실험횟수를 줄이고자 L₉(3⁴) 직교배열표를

Table 1. Chemical composition of waste materials (wt. %)

	Limestone sludge	Foundry sand	Glass bottle	Coal ash		Steel can
CaO	51.38	0.10	10.45	3.35	C	1.27
MgO	0.71	0.033	1.41	0.78	S	0.014
SiO ₂	3.30	90.36	63.04	51.11	Fe	87.46
Al ₂ O ₃	1.26	2.73	4.20	27.20	Zn,ppm	139
Fe ₂ O ₃	0.83	0.36	0.17	5.51	Mn	
Na ₂ O	0.018	1.17	14.42	0.43	P	0.19
K ₂ O	0.20	1.31	1.27	1.35	Si	0.038
TiO ₂	0.047	0.14	0.14	1.29	Sn	0.089
MnO	0.029	0.006	0.01	0.045		0.19
B ₂ O ₃	-	-	4.28	-		
L.O.I.	42.28	-	-	-		

이용하여 실험조건을 결정하였다.^{5,6)} 석회석 슬러지(L), 폐주물사(A), 석탄회(B) 및 폐유리병(C). 폐철캔 등 5성분 모두를 시료로 사용하는 실험에서 폐주물사(A), 석탄회(B) 및 폐유리병(C)의 함량을 변수로하여 각각 3수준으로 변화시켰을 때 각 시료의 무게비를 Table 2에 나타내었다.

2.3. 용융실험

본 실험에서 용융실험을 위하여 최대출력이 30 Kw인 고주파 유도로(Inducto Therm Corp사의 Inducto 30)를 이용하였다. 유도로에 사용된 도가니는 graphite 재질이며 크기는 내경이 135 mm, 높이가 210 mm 였다.

용융실험을 위하여 각각의 시료를 칭량하고 2시간 동안 건식혼합한 다음 도가니에 장입하였다. 이 때 장입물의 부피변화에 따른 실험오차를 최소화하기 위하여 모든실험에서 석회석 슬러지와 폐철캔은 각각 1000 g, 666 g으로 일정하게 장입하였으며 폐주물사(A), 석탄회(B) 및 폐유리병(C)의 장입량은 Table 2에 나타나 있는 무게비를 환산하여 장입하였다. 유도로에서 철캔만으로는 용융조를 형성할 수 없으므로 초기 유도체로 철봉(직경 10 cm, 두께 1 cm)을 사용하였다. 먼저 시료를 소량 장입하고 철봉을 노의 중심에 위치시킨 다음 그 위에 나머지 시료를 장입하였으며 폐철캔은 마지막으로 장입하였다. 가열 후 장입물이 완전히 용융하면 이 상태로 5분간 유지한 다음 전원을 차단하여 노냉시켰다. 모든 실험은 대기 중에서 시행되었다.

유도로에서 용탕의 온도는 Minolta Spot Thermometer IR-630(일본 Minolta Camera Co. Ltd.)를 이용하여 측정하였다 부위에 따라 온도가 다르며 slag가 표면을 덮고 있는 상태에서 측정을 하여서 철이 녹은 상태인 내부의 온도는 정확히 측정할 수 없는 것으로 보이나 순환이 될 때 밝은

Table 2. Experimental layout of three variables and their levels by the L₉(3⁴) array (basicity=1.2) (gram)

Exp. no.	L	A	B	C	Steel can	Combination
	Sludge	Foundry sand	Fly ash	Glass bottle		
1	41	7	7	7	666	A ₇ B ₇ C ₇
2	76	7	17	17	666	A ₇ B ₁₇ C ₁₇
3	111	7	27	27	666	A ₇ B ₂₇ C ₂₇
4	96	17	7	27	666	A ₁₇ B ₇ C ₂₇
5	85	17	17	7	666	A ₁₇ B ₁₇ C ₇
6	120	17	27	17	666	A ₁₇ B ₂₇ C ₁₇
7	105	27	7	17	666	A ₂₇ B ₇ C ₁₇
8	142	27	17	27	666	A ₂₇ B ₁₇ C ₂₇
9	129	27	27	7	666	A ₂₇ B ₂₇ C ₇

부위는 1510°C의 값을 가리켰다.

2.4. 물성조사

용융물의 상을 분석하기 위하여 X-선 회절분석기(일본 Rigaku사 RTP 300)를 사용하여 전압 30 kv, 시편전류 40 mA, scan speed 8°/min, step 0.05°의 조건에서 회절도를 측정하였다. 또한, JEOL사의 주사전자현미경(SEM, JSM 6400)을 사용하여 표면관찰과 EDS 분석을 하였다. 진비중의 측정에는 Penta-Picnometer(Quanta Chrome Co.)을 이용하였다.

용융물의 압축강도시험은 ASTM/D2938-86에 따라 실시하였다. 시험편의 축방향으로 압축력을 가한 후 파괴될 때의 하중을 측정할 다음 시험편의 단면적으로 나누어서 단축 압축강도를 산출하였다.

용출시험에는 고상 또는 반고상 폐기물에 대하여 폐기물 관리법에서 규정하고있는 "특정 폐기물의 판정 및 특정폐기물의 중간처리방법 또는 매립방법을 결정하기 위한 시험방법"을 적용하였다. pH 6의 염산용액에 시료를 1:10(W:V) 비율로 혼합하고 시료액을 진탕기에서 진탕횟수가 200회/분, 진폭 4 cm로 6시간 연속 진탕한 다음 용출액을 분석하여 용출도를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료배합에 따른 용융물의 상변화

염기도를 1.2로 고정하고 각 폐기물의 첨가량을 나타낸 Table 2에 따라 혼합시료 9가지를 각각 고주파 유도로서 용융한 후 노냉하여 얻어진 용융물의 XRD 분석을 결과를 Fig. 1에 나타내었다. X-선 회절 peak에서 보는 바와 같이 혼합물의 용융물은 주로 β-C₂S 상(2CaO · SiO₂)과 C₂AS 상

(2CaO Al₂O₃ · SiO₂)으로 구성되어 있으며 각 폐기물의 장입비가 변함에 따라 용융물중의 β-C₂S 상과 C₂AS 상의 비율이 변하였다. 이것은 황 등³⁾이 폐철캔을 장입하지 않은 조건에서 전기로서 용융하여 얻은 실험결과와 동일한 경향을 보여주는 것이다. 따라서 용융물의 상변화에 대한 폐철캔의 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 β-C₂S 상과 C₂AS 상의 주 peak의 강도비를 Fig.

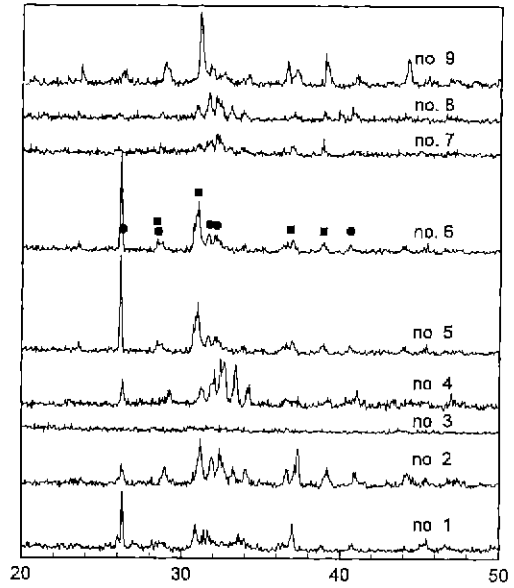


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of slags (●: β-C₂S phase and ■: C₂AS phase).

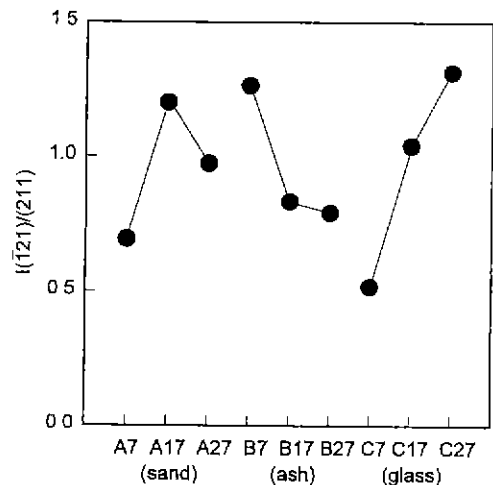


Fig. 2. Change of x-ray intensity ratio with waste composition

Table 3. Chemical analysis of leachate (PPM)

성분 번호	Mn	Cr	Cu	Pb	Zn	As
1	<0.01	0.020	<0.01	0.049	0	0
2	<0.01	0.016	<0.01	0.020	0	0
3	<0.01	0.021	<0.01	0.017	0	0
4	<0.01	0.020	<0.01	0.024	0	0
5	<0.01	0.022	<0.01	0.016	0	0
6	<0.01	0.022	<0.01	0.017	0	0
7	<0.01	0.023	<0.01	0.024	0	0
8	<0.01	0.019	<0.01	<0.01	0	0
9	<0.01	0.020	<0.01	0.014	0	0
배출허 용기준	10	2	3	1	5	0.5

Table 4. Compositions of steel products

	C,	S,	Fe,	Zn,	Mn,	P,	Si,	Sn,
no. 5	2.242	0.0244	96.10	130	0.17	0.087	1.32	0.057
no. 6	1.876	0.0080	95.33	117	0.16	0.032	1.55	0.04
no. 7	2.245	0.0128	93.01	85	0.13	0.065	4.51	0.024

1의 X선 회절 peak로부터 계산하여 표시한 그림이다. β - C_2S 상의 주 peak는 (121)면이며, C_2AS 상의 주 peak는 (211)면이다. 각 수준에 대한 주 peak의 강도비는 다음과 같은 방법으로 구하였다. 예를 들어 A_7 일 때의 주 peak 강도비는 Table 2에서 A_7 수준의 배합비율인 실험번호 1, 2 및 3의 용융물의 주 peak 강도비의 평균값이며, 마찬가지로 B_7 수준일 경우는 실험번호 1, 4 및 7의 평균값이다. 이때 나타나는 주 peak 강도비는 다른 변수의 조건을 변화시키면서 구한 평균값이다. 그림에서 보이는 바와 같이 페유리의 첨가량이 증가하면 β - C_2S 상의 비율이 높아졌다. 반면에 석탄회를 많이 첨가할수록 C_2AS 상의 비율이 높아지는데 이것은 C_2AS 상을 구성하는 성분인 Al_2O_3 가 석탄회의 주요성분이기 때문이다. 폐주물사의 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 β - C_2S 상의 비율이 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 주성분이 각각 SiO_2 인 페유리와 폐주물사가 서로 다른 경향을 보이는 것은 페유리에 β - C_2S 상의 촉진원소인 B_2O_3 가 함유되어 있기 때문으로 사료된다.³⁾ 즉, 페유리의 첨가량이 증가하면 투입되는 B_2O_3 의 양도 증가하기 때문에 β - C_2S 상의 생성이 촉진된다.

Fig. 3은 No 4 혼합시료의 용융물에 대한 SEM 사진과 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. Fig 3(a)의 SEM 사진을 보면 기지조직(matrix)에 불규칙한 형상의 상들이 석출되어 있다. 기지조직의 EDS 분석결과(Fig. 3(b))를 살펴보면 Si, Ca, Al, Na 및 O의 peak들이 나타났는데 이로부터 기지조직이 C_2AS 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 석출상들의 EDS 분석(Fig 3(c))에서는 Ca, Si 그리고 O의 Peak들이 관찰되었으며 이것은 석출물이 β - C_2S 상임을 의미하는 것이다. 그리고 SEM 사진의 좌측 중앙에 구형의 입자가 관찰되었는데 EDS 분석결과 철입자인 것으로 밝혀졌다.

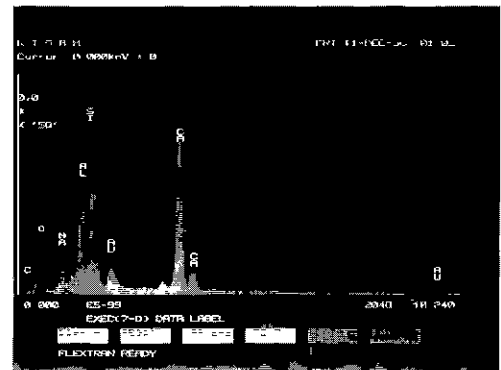
3.2. 용융물의 물성

No 1, 2, 5, 6, 9의 장입 시료로부터 합성한 용융물의 비중을 측정하였다. 용융물의 비중은 폐기물의 장입비에 관계없이 3.06~3.10로 거의 같았다. 본 실험에서 얻어진 용융물의 비중이 일반 제강 슬래크의 밀도보다 높은 것은 고주파 유도로에서 용융물이 고밀도화 된 것을 의미한다.

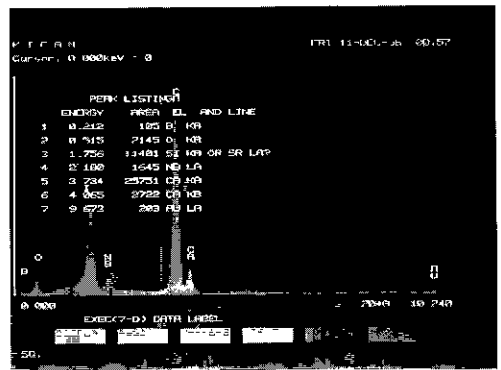
Fig. 4는 합성한 용융물의 압축강도 실험 결과이다. 용융물



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. (a) SEM micrograph of sample no. 4, (b) EDS analysis of sample no. 4 (matrix), (c) EDS analysis of sample no. 4 (grain)

의 압축강도는 폐기물의 장입비에 따라서 1,820~2,890 Kgf/cm^2 범위의 수치를 나타 내었으며 C_2AS 상에 대한 β - C_2S 상의 비가 증가할수록 증가하였다. 이것은 β - C_2S 상의 석출이 증가함에 따라서 석출강화에 의하여 기지조직의 강도가 증가

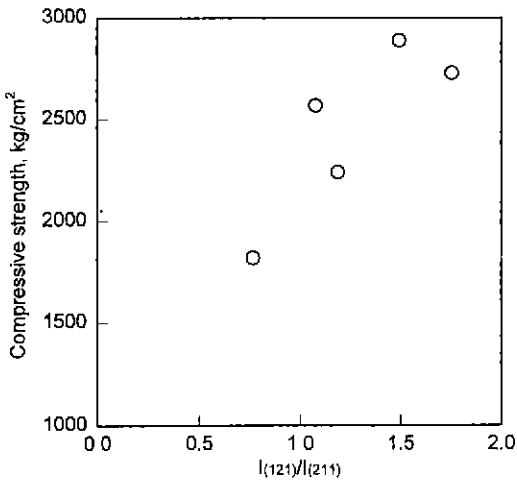


Fig. 4. Compressive strength vs. x-ray intensity ratio.

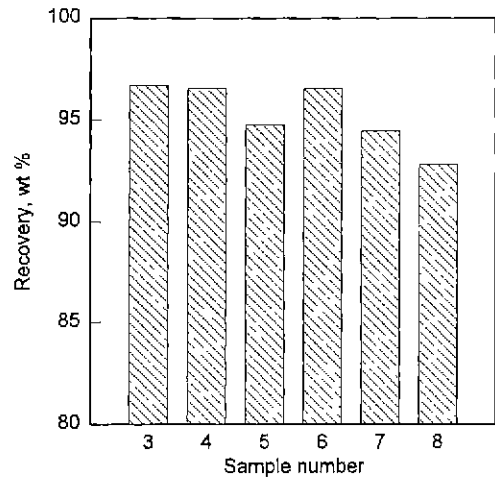


Fig. 5. Recovery of iron.

하기 때문으로 사료된다. 한편, KS F2325의 도로용 슬래그 일축 압축강도 기준은 12 kgf/cm² 이상이며 이와 비교하면 본 연구에서 합성한 용융물의 강도는 200배 이상 강하였다.

9가지 조성으로 합성된 용융물의 용출실험 결과는 표 3과 같다. 표에서 보듯이와 같이 합성된 용융물로부터의 금속원소 용출율은 매우 낮았다. Zn은 전혀 용출되지 않았으며 Cr과 Pb의 경우 미량이 용출되었지만 수질환경보전법(1996년)에 의한 폐수배출허용기준에서 '가지역 기준의 허용치보다 훨씬 작은 양이다. 따라서 이 결과로부터 본 합성 용융물이 특정폐기물로 판정되지 않으며 매립이나 활용 등의 재처리에 문제가 없음을 알 수 있다⁸⁾

3.3. 폐철캔으로부터 철의 회수

Fig. 5는 철의 회수율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이와 같이 철의 회수율은 약 93~97%이었으며 폐기물의 장입 비율에 따른 영향은 없는 것으로 나타났다. 폐철캔으로부터 철을 완전히 회수할 수 없었지만 슬래크를 포틀랜드 시멘트의 원료로 사용할 경우 Fe₂O₃가 포틀랜드 시멘트의 주성분 중의 하나인 것을 고려하면 문제는 아닌 것으로 판단된다.

회수된 철에 함유되어 있는 성분들을 분석하여 표 4에 표시하였다. 회수된 철은 폐철캔에 비하여 C, S, P 및 Si의 함량이 증가한 반면 Sn은 상당히 감소하였었다. C의 경우 graphite 도가니로부터 유입되었으며 Si는 폐주물사, 석탄회, 폐유리병으로부터 유입된 것으로 추정된다 Sn의 경우 미량 휘발하고 나머지는 슬래크로 이동한 것으로 보인다.

4. 결 론

고주파 유도로에서 철캔, 석회석 슬러지, 폐주물사, 석탄회, 그리고 폐유리병 등의 폐기물을 용융처리하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 염기도를 1.2에서 폐기물의 용융물은 주로 β-C₂S 상 (2CaO · SiO₂)과 C₂AS 상 (2CaO · Al₂O₃ · SiO₂)으로 구성되었으며 두 상의 비율은 폐기물의 장입비에 따라 변하였다.
2. 폐유리의 첨가량이 증가하면 β-C₂S 상의 비율이 높아지며 석탄회를 많이 첨가 할수록 C₂AS 상의 비율이 높아졌다.
3. 용융물의 기지조직은 C₂AS 상, 석출상은 β-C₂S 상이었다.
4. 용융물의 압축강도는 폐기물의 장입비에 따라서 1, 820~2,890 Kgf/cm²의 값을 갖으며 C₂AS 상에 대한 β-C₂S 상의 비가 높을수록 증가하였다.
5. 용출실험을 통하여 용융처리한 폐기물의 매립이나 활용 등의 재처리에 문제가 없음을 확인 하였다.
6. 철의 회수율은 약 93~97% 였으며 이에대한 폐기물 장입비율의 영향은 거의 없었다.

참고문헌

1. 정현생 등: "폐기물 합성효과를 위한 열간 특성실험", 연구보고서, 한국자원연구소, (1995)
2. 한국자원리싸이클링학회 편저: "자원리싸이클링의 실제", 동화기술 (1994).
3. 황연, 손용은, 정현생, 이흥기 등: "폐기물의 용융처리에 의한 시멘트 원료의 합성". 한국리싸이클링학회지, 5(1),

- 3-8 (1996).
- 4. 심재동, 반봉찬 : "금속공학에서의 슬래그", 대광문화사, 서울 (1991).
- 5. 박성현 : "현대 실험계획법", 503~511, 대영사, 서울 (1989).
- 6. M.S. Phadke : "Quality Engineering Using Robust Design", Prentice Hall, New Jersey(1987)
- 7. 설수덕, 김학준 외 : "무기공업화학", 297~308, 대영사, 서울(1993).
- 8. "수환경정책자료집(1)-행정자료집-", 환경처(1994).

學會費 引上 案內

학회 재정이 어려우므로 16차 이사회에서 학회비(정회원, 종신회원 및 단체회원) 인상과 학회지 원고투고료 및 광고료 인상을 결의하였습니다. 인상내용은 다음과 같으며 1997년도부터 시행하기로 하였습니다.

정 회 원 : 20,000원에서 30,000원으로

종신회원 : 200,000원에서 300,000원으로(단, 97년도에 한해서 250,000원으로 하고, 과거 밀린 정회원비를 탕감하여 드립니다.)

단체회원 : 70,000원에서 100,000원으로

투 고 료 : 페이지당 10,000원에서 15,000원으로

광 고 료 : 다음표와 같습니다.

	칼라인쇄	흑백인쇄	1년 4회 게재 기준			
			칼라인쇄	특별회원사	흑백인쇄	특별회원사
겉표지 안 쪽	50만원	40만원	180만원	150만원	140만원	120만원
뒷표지 안 쪽	50만원	40만원	180만원	150만원	140만원	120만원
뒷표지 바깥쪽	60만원	50만원	220만원	180만원	180만원	140만원
학회지 안(속지)	35만원	25만원	120만원	100만원	80만원	60만원

* 학회지는 연간지로 1년에 4회 발간되며, 필름을 주시는 것을 기준으로 책정된 금액입니다.