

下水슬러지와 廢觸媒를 原料로한 輕量骨材의 製造

朴一文 · 吳俊成 · 林湧武

全南大學校 資源工學科, 光州保健大學 眼鏡光學科*

Fabrication of Lightweight Aggregates Using Sewage Sludge and RFCC

Il-Moon Park, Joon-Seong Oh and Yong-Mu Lim

Dept. of Mineral and Energy Resources Eng., Chonnam National University

*Dept. of Ophthalmic Optics, Kwangju Health College

요 약

생활하수처리장에서 발생하는 슬러지연소재(SA)에 정유공장의 폐촉매(RFCC)를 첨가시켜 경량골재를 제조하려는 실험·연구를 행하였다. SA만의 경우에는 1250°C에서 열처리하였을 때 비중이 1.67인 골재를 얻을 수 있었으며, 부피팽창율은 승온속도에 큰 영향이 없었고 소성시간에 따라서는 다소 저하하는 경향을 보였다. SA에 RFCC를 10 wt% 첨가한 경우에 1250°C에서 비중이 1.07인 경량골재를 얻을 수 있었으며 소성시간에 따라 부피팽창율이 다소 증가하였다. 경량골재를 제조하기 위한 최적 RFCC 첨가량은 10 wt%이었으며 최대 부피팽창율을 보인 조건은 승온속도; 20°C/min, 소성온도; 1250°C, 유지시간; 50분의 경우였다. RFCC의 첨가량에 따라 제조된 시편의 압축강도는 30 wt% RFCC>SA>20 wt% RFCC>10 wt% RFCC의 경향을 보였다.

주제어: 슬러지연소재, 폐촉매, 경량골재, 비중, 부피팽창율

ABSTRACT

An experimental study for manufacturing lightweight aggregates from sewage sludge ash of sewage sludge treatment facilities was carried out in senses of sludge disposal and utilization. In case of SA alone, aggregates with S.G. 1.67 was obtained at sintering temperature of 1250°C, and heating rate affects little to volume expansion rate and volume expansion rate was decreased more or less by heating time. In case of adding 10 wt% of RFCC to SA, lightweight aggregates with S.G. 1.07 was obtained and volume expansion rate was increased by heating time. The optimum adding amounts of RFCC to manufacture lightweight aggregates was 10wt% and the condition that shows maximum volume expansion rate was 20°C/min of heating rate, 1250°C of sintering temperature and 50 minutes of heating time. According to adding amounts of RFCC, Compressive strength of sample results in 30 wt% RFCC>SA>20 wt% RFCC>10 wt% RFCC.

Key words: sludge ash, RFCC, Lightweight aggregate, Specific gravity, Volume expansion rate.

1. 서 론

국내의 하수처리장에서 발생하는 슬러지의 처분방법은 매립 또는 해양투기에 의하여 이루어지고 있으나,¹⁾

이러한 처리방식은 장기적인 안목으로 볼 때 매립지 확보와 해양오염이라는 문제를 안고 있어서 하수슬러지의 적절한 처리방법이 필요하다. 최근 대두되고 있는 방안 중의 하나는 구형입자화시킨 건조 슬러지를 소각하여 열에너지를 회수한 후 경량골재 등의 제품을 제조하는 것이다. 이와같은 하수슬러지의 처리는 국외에서 많은 연구가 진행 중인 반면, 국내에서는 소각에 대한 처리

* 1999년 3월 5일 접수, 1999년 5월 17일 수리

* E-mail: parkilmoon@yahoo.co.kr

가 미진한 실정이다. 일본을 비롯하여 캐나다, 미국, 독일 등에서 하수슬러지를 감량화하거나 안정화시키는 방법으로 소각처리가 일반화되어 있으며, 국내에서도 향후 소각처리에 의한 하수슬러지의 처리가 적용될 예정이다. 따라서 하수슬러지의 효율적인 처리 방안은 적절한 재활용품의 개발이며 이를 위한 꾸준한 연구가 필요하다. 외국의 경우를 고려해 볼 때 소각재의 최종처리 방안으로서 가장 중요시되는 재활용품은 경량골재이다. 경량골재는 부산물의 자원화를 목적으로 주로 점토나 fly ash를 원료로하여 제조되고 있다.^{2,3)} 이와 관련된 국내의 연구동향을 살펴보면 점토와 fly ash를 이용한 경량골재 제조는 최상훈,⁴⁾ 정형진 등,⁵⁾ 이현구 등,⁶⁾ 김원태,⁷⁾ 골재자원의 개발은 전용원,⁸⁾ 이현구 등⁹⁾이 있으며, 하수슬러지를 이용한 경량골재 제조는 장복기 등,¹⁰⁾ 오준성 등¹¹⁾의 연구가 있다. 대부분의 연구자들은 첨가제로서 점토, 플라이애쉬, CaCO₃, 혈암, 미분탄 등을 첨가하여 그 효과를 고찰하고 있다. 본 연구에서는 블라이트(mullite)를 다량 함유하고 대부분의 조성이 SiO₂와 Al₂O₃로 구성되어 있는 정유공장의 폐촉매(RFCC: residue fluidized catalytic cracking)를 하수슬러지에 첨가하여 경량골재의 제조에 있어서 그 효과를 분석, 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 주원료는 K시의 하수종말처리장에서 발생하는 하수슬러지이며 이를 800°C에서 1hr 동안 하소하여 얻은 무기질분말(Sewage sludge Ash, 이하 SA로 표기)을 사용하였다. L사 정유공장에서 배출되는 분말상태의 폐촉매(Residue Fluidized Catalytic Cracking, 이하 RFCC로 표기)를 첨가원료로 사용하였다. 이들 원료의 특성을 평가하기 위하여 화학조성(ICP; Jobin Yvon사, jY 38 plus)과 입도분포(Malvern사, particle size analyzer) 그리고 열분석(TG-DTA; Rigaku사)을 행하였다. 이 원료들로부터 경량골재를 제조하는 공정을 Fig. 1에 제시하였다. SA에 RFCC의 첨가량(10~30%)을 달리하여 불밀 분쇄를 행하여 얻은 SA-RFCC의 2성분계 원료분말을 금속원형몰드(25φ)를 사용하여 원주형의 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 실험용 Box형 전기로를 이용하여 소성의 온도(1050~1250°C)로 소성(승온 및 냉각속도: 5~20°C/min)하여 분석용 시편을 마련하였다. 성형체의 최적 발표특성을 조사하기 위한 실험조건으로는 소성온도, RFCC첨가량, 소성시간, 가열승온속도 등에 따른 소성체의 비중(아르키메데스 원리), 부피팽창률

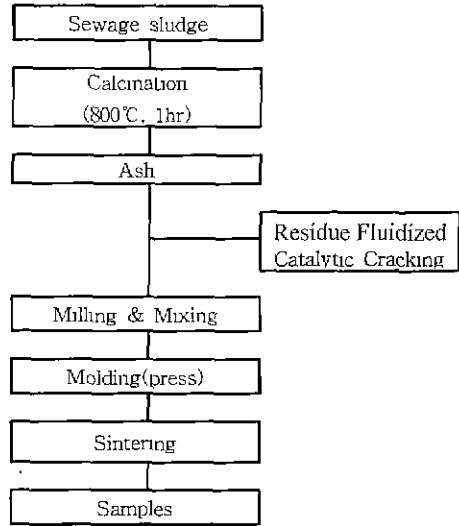


Fig. 1. Flow chart of preparing lightweight aggregate from sewage sludge ash and residue fluidized catalytic cracking.

(소성 전·후의 부피변화율), 흡수율, 압축강도(민능테스터; 대영정밀, DTHC-97-119) 등을 측정하여 경량골재로서의 적합성 여부를 고찰하였으며, 골재의 내부 단면에 대한 미세구조의 분석(광학현미경: 삼성전관, microworld mw-200)도 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 특성

실험에 사용한 하수슬러지 소각재(SA)와 RFCC의 화학조성을 Table 1에 제시하였으며 이들 입도분포는 각각 Fig. 2에 나타냈다. SA는 일반점토의 성분과 같이 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분으로서 80 wt%이상을 차지하며 특히 Fe₂O₃가 8.64 wt%의 높은 함량을 보인다. 그리고 RFCC의 주성분 또한 SiO₂와 Al₂O₃가 94 wt%이며, 그 외는 기타의 미량성분이 함유되어 있다. SiO₂-Al₂O₃ 2 성분계의 혼합물에서는 세라믹의 정형제품에서 높은 강도특성을 나타내는 침상의 몰라이트(3Al₂O₃ · 2SiO₂)가 고온에서 합성되며, 여분의 SiO₂는 α-cristobalite로 존재한다.

입도분포의 결과를 보면 SA의 입자는 0.5 μm에서 180 μm에 걸쳐 분포되어 있지만 100 μm이하가 약 99%이며 비표면적은 0.53 m²/cc에 달하였다. 또한 RFCC는 20~200 μm 크기의 입자들이 비교적 균등하

Table 1. Chemical composition of SA and RFCC

component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	L.O.I	Total
SA	50.58	31.80	8.64	4.28	2.50	0.43	0.89	0.40	0.38	99.90
component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	Na ₂ O	V ₂ O ₅				Total
RFCC	66.10	28.17	1.43	0.50	0.80	1.28				98.28

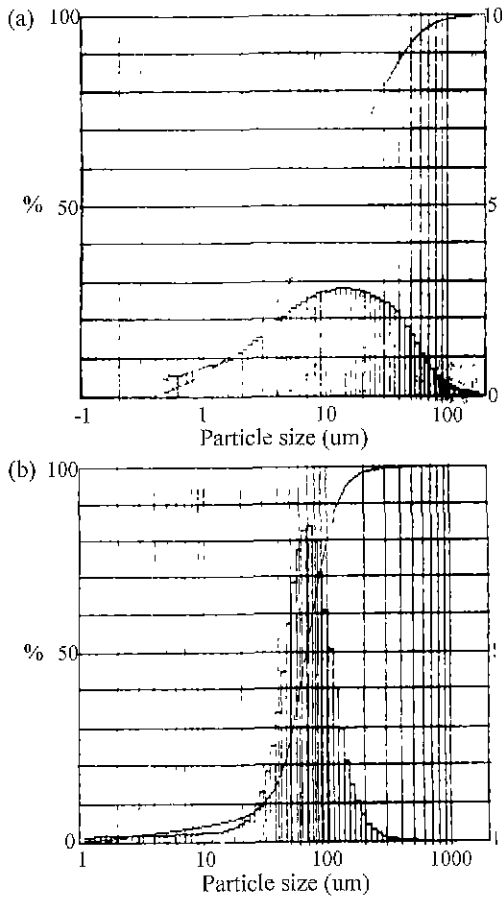


Fig. 2. Particle size distribution of SA(a) and RFCC(b).

계 분포되어 있음을 알 수 있다. 경량골재의 제조에 있어서 고온에서의 안정성이 높고 비교적 입도가 큰 RFCC가 기본 골격을 이루며 SA가 입자사이를 충전하는 조직을 갖으리라 생각된다.

Fig. 3은 하소전의 SA와 RFCC의 열분석의 결과이다. SA의 경우에 약 290°C와 388°C 영역에서의 발열과 함께 유기물의 열분해가 있음을 알 수 있으며 약 800°C 부근에서 열적 평형에 도달하였다. 이로부터 하소온도를 800°C로 산정하였으며 이 온도까지의 무게감량은 약

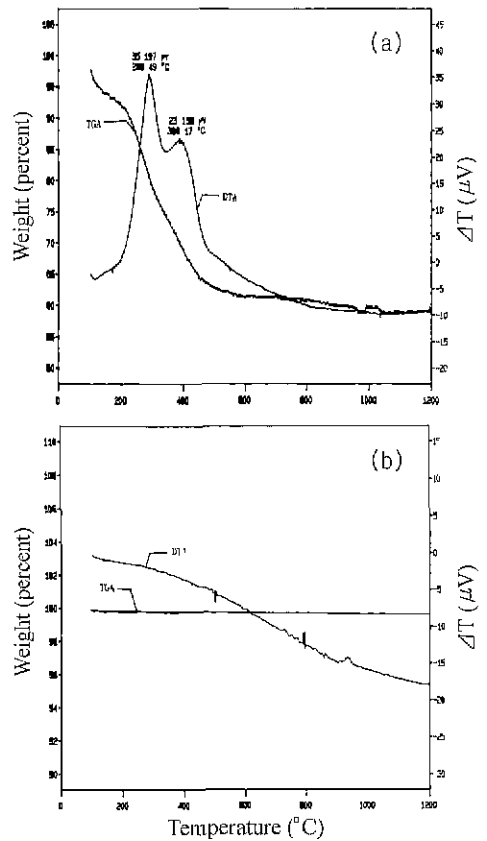


Fig. 3. TG-DTA for SA(a) and RFCC(b).

40%에 달하였다. 이는 유기물의 wt%에 해당하며 이 때문에 열량회수에 이용될 수 있다고 판단된다. 한편 RFCC의 경우에는 전 온도구간에서 열적거동이 없으며 앞서 언급한 바와같이 1200°C이상까지도 안정하다는 것을 알 수 있다. 따라서 골격으로서의 역할이 가능하다고 생각된다.

3.2. SA 단일조성의 특성

Fig. 4는 SA단일조성형체의 소성온도(승온속도:5°C/min, 1 hr)에 따른 비중과 흡수율의 변화이다.

소성온도가 증가함에 따라 시편의 소성수축으로 인하

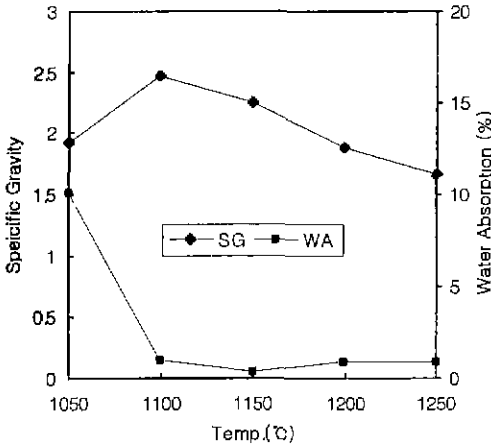


Fig. 4. Specific gravity and water absorption rate of SA as a function of reaction temperature. (5°C/min, 1 hr).

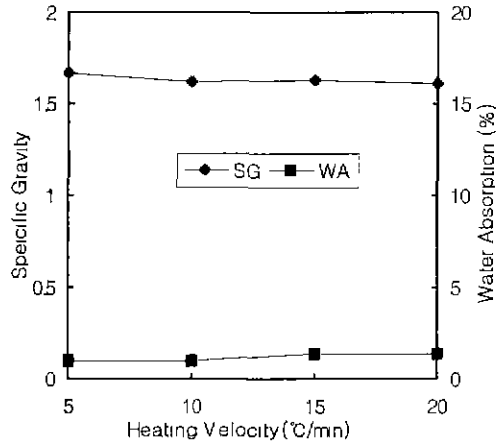


Fig. 6. Specific gravity and water absorption of SA as a function of heating velocity at 125°C.

여 1100°C에서의 비중이 2.47까지 증가하다가 이를 정점으로 하여 1150°C부터는 점차 감소하여 1250°C에서는 1.67을 나타낸다. 반면에 1050°C에서 약 11%에 달하던 흡수율은 1100°C 이상의 온도에서는 거의 1% 이하의 값을 보인다. 이는 소성온도 대역에 해당하는 1100°C에서부터 시편내부가 외부와 차단되어 1150°C이상의 발포 온도대역에서는 시편내부의 기공이 폐기공으로 존재함을 알 수 있다. 또한 Fig. 5의 1250°C에서 소성한 시편의 광학현미경사진을 보면 미세기공들이 비교적 균질하게 분포되어 있어서 이를 잘 뒷받침해 준다 이와같이 소성 온도 이상으로 온도가 증가함에 따라 비중이 감소하는

경향을 나타내는 것은 SA내에 함유된 특정성분의 발포나 휘발에 의해 시편 내부에 기공이 형성된 것으로 사료된다. 이는 SA내에 다량 함유된 Fe₂O₃가 FeO로 환원되면서 발생하는 O₂가스에 의한 것이라고 Heuschkel 등,¹²⁾ Detmer,¹³⁾ Hill 등,¹⁴⁾ 최상훈 등⁴⁾이 보고한 바 있다.

Fig. 6은 1250°C, 1 hr의 소성에 있어서 승온속도의 변화에 의한 SA의 비중과 흡수율의 변화를 도시한 것이다. 승온속도에 따른 비중은 급속가열시 약간 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 흡수율은 큰 차이를 보이지는 않는다. 김원태⁷⁾의 연구에서 밝힌 경량골재 제조에서 필수조건을 급속가열이라는 주장도 있지만 승온속도

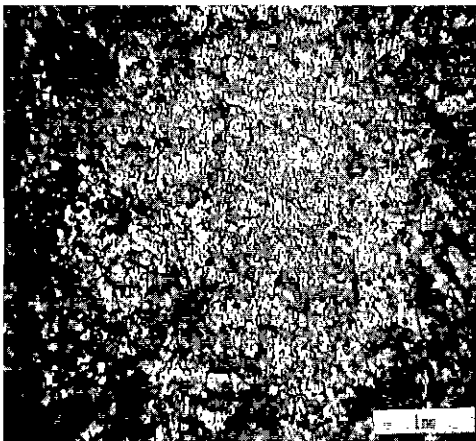


Fig. 5. Optical micrograph for cross-section of SA sintered at 1250°C.

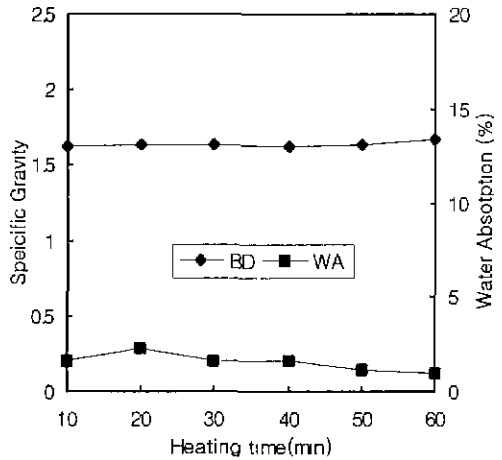


Fig. 7. Specific gravity and water absorption of SA as a function of heating time at 1250°C.

가 20°C/min 이하인 본 실험의 조건하에서는 큰 변화를 볼 수 없었다.

Fig. 7은 승온속도를 20°C/min로 하고 1250°C에서 유지시간을 변화시키면서 소성한 SA의 비중과 흡수율의 관계를 도식한 것이다. 소성시간의 변화에 따른 흡수율은 감소의 추세를 보인 반면 비중은 다소 증가하는 경향을 보이는데 이는 유지시간이 길어짐에 따라 부피 팽창율이 감소함을 의미한다. 따라서 소성온도대역에서 유지시간이 길면 발포된 형태의 구형시편이 고온자체하중으로 인하여 원형에서 평면형으로 변형함에 따라 비중의 저하가 발생한다고 사료된다.

3.2. SA와 SA-RFCC 2성분계의 특성

Fig. 8은 SA에 RFCC첨가량을 10~30 wt%까지 변화

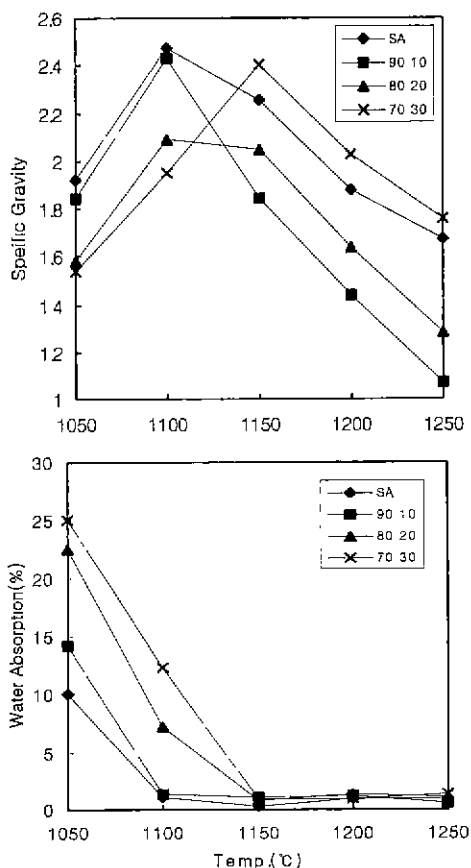


Fig. 8. Specific gravity, expansion of volume and water absorption of SA-RFCC specimens as a function of heating temperatures at various RFCC contents (5°C/min, 1 hr).

시키면서 제조한 시편의 소성온도에 따른 비중과 흡수율의 변화에서 살펴보면 최적 소성온도는 RFCC의 첨가량이 20 wt% 이하일 때 SA와 비슷한 1100°C 정도이나 30 wt% 이상 첨가시에는 1150°C의 고온으로 변화했다. 또한 발포온도대역에 해당하는 1150°C이상에서의 RFCC를 20 wt%까지 혼합한 경우에 SA만을 소성한 경우보다 더 낮은 비중을 보여주며 30 wt%첨가시에는 오히려 증가현상을 보이고 있다. 10 wt% 첨가시에 1250°C에서 소성한 경우의 비중은 1.07로 나타나 SA만의 소성시의 1.67에 비하여 훨씬 낮은 값을 보인다. 이를 부피팽창율로 변환하여 보면 1200°C 이상의 온도에서 소성시 RFCC를 10wt%혼합한 경우에는 성형체보다 소결체의 체적이 더 크게 팽창된 결과를 나타냈다. 이는 소성과정에서 용융과 동시에 화학분해반응에 의하여 가스가 발생되어 기포가 형성되는 열적반응기구¹²⁻¹⁴⁾를 따른다고 생각된다.

또한 많은 RFCC의 첨가는 비중이 높아지므로 최적 첨가비는 10 wt%임을 알 수 있다.

Fig. 9는 1250°C에서 소성한 RFCC가 10 wt% 첨가된 시편의 광학현미경사진이다. SA만의 경우(Fig. 5)에 비하여 다소 큰 기공(≤ 1 mm)이 균질하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 승온속도가 시편의 경량화에 미치는 영향을 나타낸 결과이다. 승온속도가 빨라질수록 비중은 미소한 감소의 경향을 보이나 흡수율은 큰 변화를 보이지 않는다.

Fig. 11은 20°C/min의 승온속도로 1250°C에서 10분

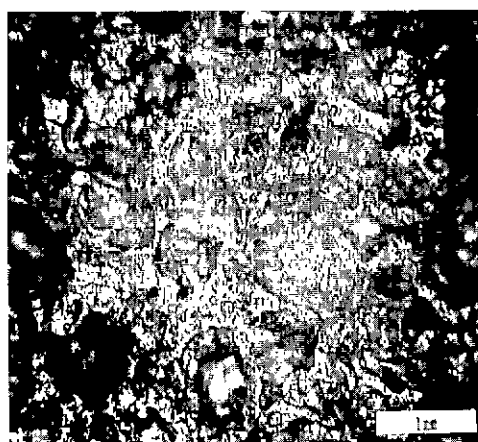


Fig. 9. Optical micrograph for cross-section of SA/RFCC=90:10 sintered at 1250°C.

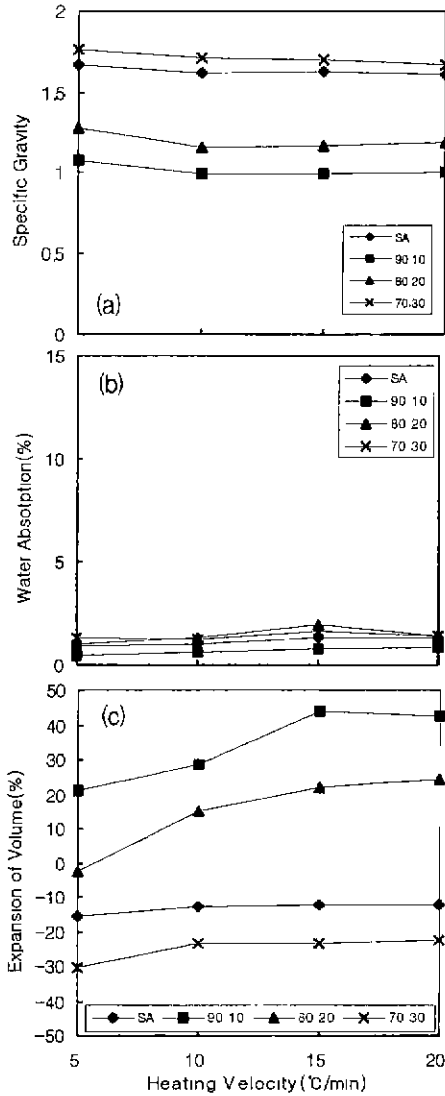


Fig. 10. Specific gravity (a), expansion of volume (c) and water absorption (b) of SA-RFCC specimens as a function of heating velocity at various RFCC contents (1250°C, 1 hr).

에서 60분까지의 소성시간에 대한 시편의 비중과 흡수율의 변화를 나타낸 것이다. 비중은 미소한 감소를 보인 반면에 부피팽창율은 다소 증가하는 경향을 보인다. 특히 RFCC 10 wt%가 혼합된 경우에 유지시간 50분까지 발포가 계속되어 부피팽창율이 약 40%에 달함을 알 수 있다. 따라서 앞서 언급한 최적 RFCC의 혼합비 10 wt%의 경우에 승온속도 20°C/min, 소성온도 1250°C,

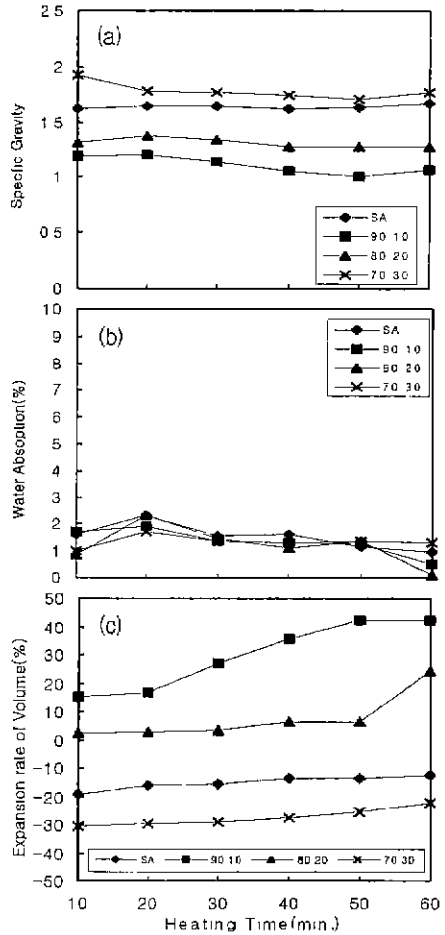


Fig. 11. Specific gravity (a), expansion of volume (c) and water absorption (b) of SA-RFCC specimens as a function of heating time at various RFCC contents (1250°C, 20°C/min).

유지시간 50분의 경우에 최대의 부피팽창율을 보였으며 SA만의 경우와 다른 거동을 뚜렷이 보임을 알 수 있다.

Fig. 12는 각 소성온도에서의 RFCC의 첨가량에 따른 시편의 압축강도를 측정된 결과이다. 모든 조성의 압축강도가 시편의 비중의 변화와 거의 일치하며 1250°C에서의 압축강도를 비교해 보면 30 wt% RFCC > SA > 20 wt% RFCC > 10 wt% RFCC의 경향을 보여서 부피팽창율이 높은 시편의 경우에 낮은 압축강도를 나타내었다.

이와같은 시편내부에서의 가스 발생에 따른 압력 때문에 소성체는 많은 기공이 생겨 체적이 팽창하는데, 그 이유는 시편의 내부에서 분해 생성되는 가스가 점성이

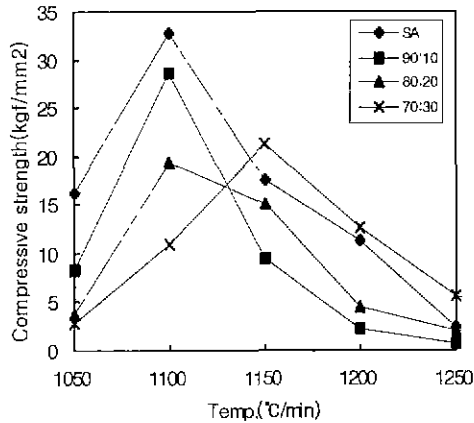


Fig. 12. Compressive strength of specimens at various SA:RFCC ratio as a function of firing temperature.

높은 치밀한 유리질층을 빠져 나가지 못하고 소결체 내부에 갇히면서 시편이 이 가스의 내부압력에 따라서 팽창을 일으킨다. 이러한 bloating현상¹⁵⁻¹⁶⁾을 응용하는 경량골재의 제조에 있어서, 비중의 감소에 따른 골재의 경량화는 가능하나 골재 자체의 강도가 급속히 저하하는 단점이 있다. 따라서 최적의 비중과 강도의 적절한 설계가 선행되어야 한다고 판단된다.

4. 결 론

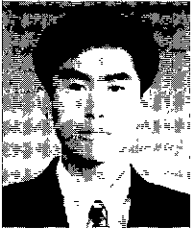
K시의 생활하수처리장에서 발생하는 슬러지의 연소체에 정유공장의 폐촉매를 첨가하여 경량골재를 제조하기 위한 연구실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. SA만의 경우에는 1250°C에서 열처리하였을 때 비중이 1.67인 골재를 얻을 수 있었으며, 부피팽창율은 승온속도에 큰 영향이 없었고 소성시간에 따라서는 다소 저하하는 경향을 보였다.
2. SA에 RFCC를 10 wt% 첨가한 경우에 1250°C에서 비중이 1.07인 경량골재를 얻을 수 있었으며 소성시간에 따라 부피팽창율이 다소 증가하였다. 경량골재를 제조하기 위한 최적 RFCC 첨가량은 10 wt%이었으며 최대 부피팽창율을 보인 조건은 승온속도; 20°C/min, 소성온도; 1250°C, 유지시간; 50분의 경우였다.

3. RFCC 첨가량에 따라 제조된 시편의 압축강도는 30 wt% RFCC>SA>20 wt% RFCC>10 wt% RFCC의 경향을 보였다.

참고문헌

- 1 김갑수 : "하수슬러지의 감량 및 재이용방안". 첨단환경기술 환경관리연구소, 제6권 제7호, 10-17 (1998).
2. W. Kunze . "Gesinterte Flugaschepellets als Zuschlag für Konstruktionsleichtbeton. Betonwerk+Fertigteile-Technik", 40(1), 50-55 (1974).
- 3 D. W. Moss : "Lightweight Aggregates from Fly Ash in the United Kingdom", Precast Concrete, 76/8, 409-411 (1976).
4. 최상훈, 한상목 : "경량골재의 제조에 관한 연구", R-71-46, 과학기술처 (1971).
5. 정형진, 강일구, 심문택 . "Brick Clay를 이용한 경량골재 제조에 관한 연구", Journal of the Korean Ceramic Society, 8(2), 113-120 (1971).
6. 이현구 박영훈 : "플라이애쉬와 세일을 이용한 경량골재 개발에 관한 연구". 한국자원공학회 95년도 추계총회, 제 65회 학술발표회 프로그램, 29-31 (1995).
- 7 김완테 · "산업폐기물인 석탄회를 이용한 경량골재 제조에 관한 연구", 전남대학교원 자원공학과. 석사학위논문 (1996).
8. 전용원 : "우리나라 경량골재 원료자원의 개발활용에 관한 연구", 대한광산학회지, 14(4), 221-229 (1977).
9. 이현구, 정현희 : "우리나라 일부지역에서 산출되는 경량골재의 발포특성에 관한 연구", 한국자원공학회 94년도 추계총회, 골재자원 Forum 및 제63회 학술발표회 프로그램 및 논문, 228-229 (1994).
10. 장복기, 오준성 : "하수슬러지의 연소재로부터 경량골재 제조", 한국폐기물학회지, 12(1), 1-8 (1995).
11. 오준성, 장복기, 임우무 : "Red Mud를 원료로한 경량골재의 제조", 한국폐기물학회지, 15(1), 16-23 (1998).
12. Heuschkel H, Muche K. : "ABC Keramik", S.28, VEB Verlag für Keramik, Leipzig (1974).
13. F. Dettmer : Keram Z., 13, 58 (1961), 13, 373 (1961).
14. R.D. Hill, et al. : Austr. J. of App. Sci., 11, 374 (1960).
15. W. Scholz : "Baustoffkenntnis", 8. Auflage, Werner-Verlag, D. Sseldorf (1972).
16. S. Meriani and E. Lucchini . "Clays of the Friuli-Venezia Giulia Region. Ceramic Powders", edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 161-172 (1984)



朴一文

- 전남대학교 공과대학 자원공학과 학사, 석사, 박사



吳俊成

- 독일 아헨공대 박사
- 전남대학교 공과대학 자원공학과 교수



林湧武

- 전남대학교 공과대학 무기재료공학과 학사, 석사, 박사
- 광주보건대학 안경광학과 전임강사

《광 고》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 · 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호)
- * 한· 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 . 30,000원
- * 한· 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * 日本의 자원리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社