대한위생학회지. 제16권 제2호(2001)
Korean J. Sanitation. Vol. 16, No. 2, pp63~70(2001)

시멘트를 이용한 소각비산회의 안정화공정에 따른 문제점과 해결방안

배 해 룡
경주대학교 건설환경시스템 공학부

Evaluation and improvement of the stabilization process of the MSW Incinerator fly ash into the cement

Hae Ryong Bae
School of construction & environment system engineering, Kyongju University, Kyongju, Kyongpook 780-712, Korea

Abstract

This study was initiated to evaluate and resolve the potential problems caused as the MSWI(Municipal Solid Waste Incinerator) fly ash were stabilized and solidified into the cement. The physical and chemical properties of fly ashes (K and M) used in this study were fixed according to the operating conditions of the incineration plant. The compressible strength of the solidified matrix used in this study were measured at 7, 28, and 56 curing days, respectively, to evaluate the stability of the solidified matrix, which were further analyzed by XRD and SEM.

The experimental results obtained in this study showed that the relatively long hours of curing periods were needed to solidify the fly ash. The solidified matrix containing K ash had the high and excellent compressible strength of 200 kg/cm^2, after 56 curing days, but was not good enough in appearance. The analytical data by SEM confirmed that the alkaline Na and K, which are highly dissolved in water, were included in the fly ash and evenly distributed into the exterior surface of the solidified matrix. Whereas, the solidified matrix containing M ash never showed such a compressible strength as shown in the K ash due to the severe fracture, even as early as 7 curing days. Based on its XRD analysis, it appeared that both C_2S and C_3S highly related to the compressible strength were not crystallyzed into the solidified matrix. However, the compressible strength of the solidified and cemented M ash was remarkably improved by 100 times, after the alkalinity was washed out, which indicated that it is equivalent to 30 to 40 g per one kg of fly ash.

I. 서 론

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 처리기

술 개발이 절실히 요구되고 있다. 소각장의 플라이 애쉬와 다이옥신, PCB 물질, 석유화학공단의 휘발성 용제등의 유해폐기물은 환경오염과 인체의 건강에 대한 위해성이 심각함에도 불구하고 산업화의 와중에서 적절히 관리되고 처리되지 못한 실정에 있다.

생활폐기물 소각로에서 발생한 fly ash는 다량의 중금속을 함유하고 있어 생태계에 노출시 토양, 지하수 및 식물을 오염시켜 인간에게 직접적인 피해를 초래할 수 있으나 현재 일반 매립되고 있는 실정이다. 이에 이를 적정처리하기 위하여 현재 여러 처리방법들이 개발 사용되어 지고 있다[1,7]. 이들 방법 중 가장 대표적인 방법으로 저온공정인 시멘트 화법과 고온공정인 유리화법을 들 수 있다. 하지만 고화체의 안정성 및 공정자체의 경제성면에서 아직 많은 문제점들이 제기되고 있는 실정이다[1~6]. 유럽에서 널리 사용되고 있는 시맨트화법의 경우 다량의 염의 용출이 우려되는 폐기물이나 용출되기 쉬운 금속을 내포한 폐기물에는 사용이 불가능한 실정이다. 그리고 열처리 방법, 즉 plasma나 용융로를 이용하는 공정은 금속물질을 포함한 폐기물의 안정화/고형화 측면에선 좋은 결과를 제시하고 있지만 휘발성 중금속과 휘발된 염이 2차 fly ash에 농축될 우려가 있다[2,3].

우리나라의 경우 1995년 폐기물 관리법이 개정되기 이전에는 시맨트를 사용한 소각비회의 고형화에 있어서 고화물 $1m^3$ 당 150 kg 이상의 시멘트를 혼합하도록 규정하였으며 고화체의 압축강도도 10 kg_f/cm^2이상으로 규정하였다. 하지만 개정된 법규에서는 강도제한을 삭제함으로써 기술적으로 오히려 퇴보한 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는 생활폐기물의 fly ash의 성상을 분석한 후 시멘트로 사용하여 안정화/고형화시킬 때 발생되어지는 문제점을 지적하고 해결방안을 제시함으로서 시멘트 고화체 내 소각비회의 효율적인 화학적 안정성을 기대하고자 하였다. 그리고 생성되어진 고화체의 안정성 여부를 규명하기 위하여 여러 가지 물성실험과 용출실험을 시행하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 fly ash는 국내에서 실제 운전중인 두 소각장에서 발생된 fly ash로써 소각장의 운전조건에 따라 상이한 물리-화학적 특성을 나타냈으며 bag filter로 포집되었다. 이들은 K 소각장의 fly ash (이하, ash K)와 서울 M 소각장의 fly ash (이하, ash M)이다.

구조재료 실험방법 중 잔골재의 비중 실험(KSF2505)과 단위용적 중량실험방법(KSF2505)을 이용하여 밀도와 겉보기 비중을 측정하였다. 그 결과 Table 1에 나타난 바와 같이 Ash K는 ash M에 비하여 밀도가 크고 진회색을 띠고 있으며 ash M은 회백색의 미세분말 형태를 하고 있었으며 입경분포를 보았을 때 ash K의 중간값은 30.77㎛, ash M은 24.13㎛으로 ash K가 ash M에 비해 입경이 큰 입자가 많이 분포되어있음을 알 수 있었다. 그리고 유도결합플라즈마발광광도법(inductively coupled plasma emission spectroscopy)를 사용하여 Ash중에 포함된 SiO_2, Al_2O_3, CaO 등 시멘트 고화와 관련한 주요 구성 산화물을 분석하고, 중금속 함유량을 분석한 결과 사용된 소각비회의 화학적 성상은 Table 2와 같았다. 이는 fly ash의 주성분이 일반 포오트란시멘트(OPC)의 주성분과 일치함을 보여 주고있다.

2. 실험방법

고화체의 성형은 한국공업규격 KS L 5105에 규정된 방법에 의거하여 50×50×50mm의 성형틀을 사용하여 실험하였다. 반죽된 시료는 KS L5011의 규정된 다짐방법으로 다져 입방체 안에 균일하게 차도록 하였으며 28일간 습공양생을 하였다.

Table 1. Physical properties of ashes

Items \ Sample	Ash K	Ash M
Specific gravity	0.57	0.65
Density	2.44g/㎤	2.36g/㎤

Table 2. Chemical composition of Fly Ash used and OPC

composition \ Sample(%)	Ash K	Ash M	OPC
SiO_2	18.87	5.36	21.71
Al_2O_3	8.37	2.39	5.46
CaO	19.82	40.85	62.27
Fe_2O_3	2.63	0.58	3.45
MgO	4.18	2.78	2.61
K_2O	6.45	4.53	-
Na_2O	6.08	4.37	-
CuO	0.48	0.078	-
PbO	0.51	0.22	-
CdO	0.03	0.024	-
Zn	0.86	-	-
Cr	0.03	0.023	-
As	17ppm	30ppm	-
SO_3	2.75	-	2.11

시멘트는 일반 포오트란 시멘트(OPC)를 사용하였으며, 대상 fly ash는 공정에 투입하기 전에 먼저 105 ℃로 일정하게 유지되는 건조기에서 48 시간동안 건조시킨 후 사용하였다. 이는 여과후 fly ash가 함유하고 있는 수분의 양을 계산하기 위한 것이다. 그리고 fly ash가 함유하고 알칼리 성분이 고화체에 미치는 영향을 분석하기 위하여 세척방법을 사용하였으며 세척액으로는 증류수를 사용하였으며 이때 첨가되어진 용매의 양은 여과시간과 알칼리 성분제거량을 고려하여 fly ash와의 무게비로 L/S=1.5로 하였다. 세척 후 여과를 통하여 고액간 분리를 시켰으며 용출액의 성분분석을 위하여 금속성분은 ICP(model : IRIS-AP)를 이용하였다. 전체공정의 개략도는 Fig. 1과 같다.

고화체의 제작 구성비는 아래의 Table 3와 같이 paste형 고화체를 제조하였으며 water/cement 비와 water/(fly ash+cement) 비는 0.35~0.37로 하였으며 이는 이론적 시멘트 수화반응에 필요한 수량을 만족시킨다. 그리고 fly ash/시멘트의 무게비는 ash K의 경우 3.8이며 ash M의 경우 약 4.3이다. 이는 fly ash의 비중의 차이에 의한 것이다.

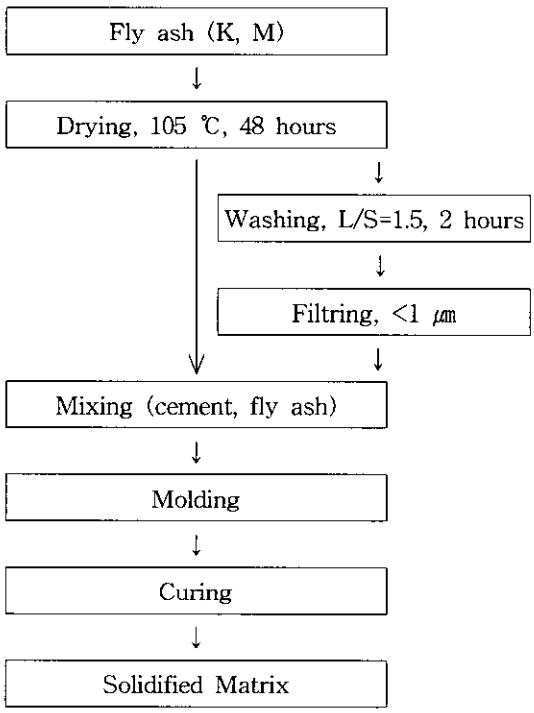


Fig. 1. Experimental flowchart of the stabilization processes

Table 3. Compositions of paste types

component	control paste g	paste (ash K) g	paste (ash M) g
cement	2000	394.7	346.0
fly ash	0	1500	1500
water	700	700	650
total	2700	2594.7	2496.0

제작되어진 고화체는 한국공업규격 KS L 1505 (수경 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 따라 압축강도를 측정하였으며, 압축강도 실험 후 파괴된 시편은 주사전자현미경 관찰(SEM photographs)으로 표면결정구조를 관찰하였고, 동시에 XRD 실험으로 결정화도를 알아보았다. 그리고 중금속 용출시험은 공정시험방법을 이용하여 실시하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. Fly ash 세척 후 용출액의 특성

Table 4는 fly ash를 세척한 후 추출된 여과액의 성분을 분석한 결과를 나타냈다. 추출액의 농도는 fly ash kg당 추출되어진 물질의 무게(mg 혹은 g)로 나타내었다.

표에서 나타난 바와 같이 두 종류의 fly ash에 대하여 Hg는 검출되지 않았으며 As, Cd, Cr, Cu는 미량 용출되었다. 그리고 Na와 K의 경우 slag의 특성에 거의 무관하게 30g~40g 가량 추출되었다. 다시 말하면, 세척을 통하여 다량의 알칼리 성분이 제어됨으로써 시멘트 고형화 공정시 고화체에 물성 향상을 예상할 수 있었다.

Pb의 용출의 경우 두 종류의 fly ash에 함유되어 있는 전체 함량은 비슷하였으나 세척 후 추출액의 농도는 큰 차이를 보였다. 즉 1kg의 ash K를 세척할 경우 0.21mg 이하의 납에 추출된 반면 ash M의 경우는 55.37mg까지 제거되었다. 이는 표면에 유리질 성분과 같이 포착되어져 있든 납 성분이 ash M가 함유한 다량의 CaO 성분에 의해 유리질 성분이 파괴됨으로 용출되어진 것으로 사료되었다.

2. 고화체의 물성 및 용출특성

2.1 고화체의 물성

시멘트 수화반응의 강도발현은 생성물의 alite와 belite 함량에 따라 결정되며 특히 규산 삼칼슘(C_3S)의 경우는 초기 강도발현에 기여하고 규산이칼슘(C_2S)은 고화체의 후기 강도에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[10].

Fig. 2는 ash M과 K를 일반 포오트란 시멘트를 사용하여 paste 형으로 고형화하였을 경우 7, 28, 56일 양생 이후에 고화체의 압축강도를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 고화체의 압축강도는 fly ash의 물리 화학적 특성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Ash K의 경우 56일 습윤양생 이후에 압축강도가 200 kg/cm^{2}이상으로 매우 우수한 강도 발현을 보여주었으며 양생기간의 경과에 따라 압축강도가 지속적으로 증가하는 것으로 보아 C_2S의 형성이 완만히 진행됨을 알 수 있다. 하지만 세척을 거치지 않은 ash K를 사용한 고화체의 경우도 높은 압축강도를 보여 주었으나 고화체의 표면에 다량의 수분이 지속적으로 응집되며 백화와 같은 흰 고체상 물질이 물방울처럼 포집되는 외관상 문제

Table 4. Leachate element concentrations after filtration process

fly ash type	leachate element concentrations							
	As mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg	Na g/kg	K g/kg
ash K	0.04	0.42	0.09	0.07	ND	0.19	31.18	39.0
ash M	0.07	0.02	0.04	0.67	ND	55.37	34.85	39.32

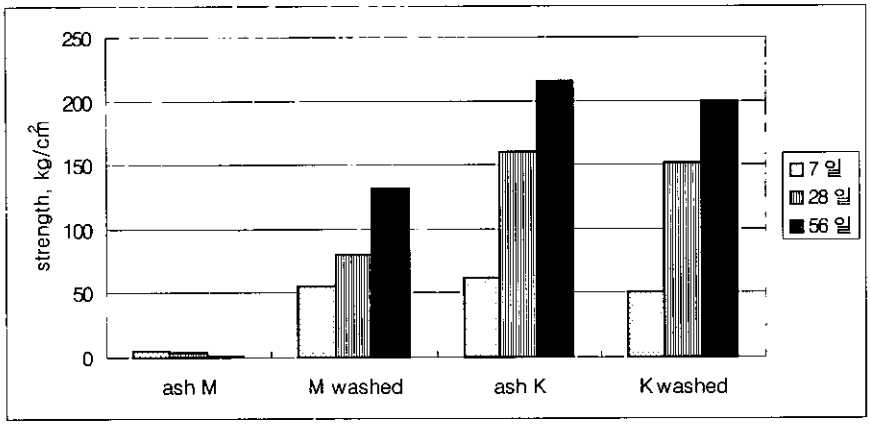


Fig. 2. Variation of compressive strength for OPC paste contained ash M and K

와 추출되어진 용출액속에 다량의 염소이온이 검출되어졌다.

Ash M을 사용한 고화체의 경우를 살펴보면 7일 양생이후에 심한 균열로 말미암아 강도발현이 전혀 일어나지 않았다. 이를 세척을 거친 ash M을 사용한 고화체와 비교해 보면 100배 이상의 압축강도 상승효과를 나타내었다. 그리고 양생시간의 경과할수록 세척을 거치지 않은 ash M을 사용한 고화체의 경우 압축강도가 지속적으로 감소한 반면 세척을 거친 ash M을 사용한 고화체는 압축강도가 증가하였다. 이는 fly ash 내의 알칼리 성분이 시멘트 고화체 세공용액 속에서 alite와 belite 형성에 필수적인 실리카 광물과 반응하여 알칼리 실리카반응을 일으키게 되며 이 반응에 의해서 생기는 알칼리 실리카겔이 주위의 수분을 흡수함에 팽창되어 고화체의 균열이 발생되어졌다. 또한 실록산 결합이 알칼리 성분에 의해 절단됨에 따라 고화체의 강도를 저하를 유발시키게 된 것으로 사료된다[10].

이상의 결과를 종합해 보면, fly ash 고형화의 경우 강도발현을 위하여 비교적 긴 양생시간이 필요하며 알칼리 성분을 제거된 fly ash를 삽입한 고화체가 국내 시멘트 블록의 강도기준치 80 kg_f/cm^2 를 만족시킴으로서 물성면에서 건축현장에서의 사용가능성을 보였다.

2.2 고화체의 XRD 와 SEM 분석

Fig. 3은 OPC paste와 세척되지 않은 ash M을 고형화한 고화체의 XRD 분석한 결과를 비교한 것으로 ash M를 첨가한 고화체의 경우 많은 sharp한 피크를 보였다. 그러나 고화체의 강도를 결정짓는 C_2S와 C_3S의 결정화는 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 이는 ash M이 포함한 알칼리 성분에 의해 시멘트 수화물이 비정질 상태로 존재함을 알 수 있다. 따라서 이들 성분으로 인하여 시멘트의 수화가 진행되더라도 비정질 상태로 존재함으로써 결국 고화체의 강도를 감소시킨 것으로 사료된다.

Fig. 4는 증류수로 세척된 ash M을 사용한 고화체와 그렇지 않은 고화체의 XRD분석 결과를 비교한 것으로 ash M 성분중 상당량의 알칼리 성분이 세척을 통하여 제거되어짐이 증명되었다. 특히 2θ 값 37도 부근에서 나타난 강한 CaO 피크가 거의 제거되었으며 KCl와 NaCl의 피크도 현저히 감소함을 보여 주고 있다. 그리고 세척된 ash M를 사용한 고화체의 경우 2θ값이 28.4도 부근에서 강한 C_3S 피크가 보임으로써 고화체의 강도발현의 근거를 보였다.

Fig. 5는 ash K와 M를 사용하여 고형화한 paste형 고화체와 세척된 ash K와 M를 사용한 고화체의 파단면을 SEM 분석한 결과이다. 사진에서 볼 수 있듯이 세척공정을 거치지 않은 고화체의 경우 fly ash의 구성성분중 용출이 빠른 Na와 K가 시멘트 입자 표면에 고르게 분포되어 있음을

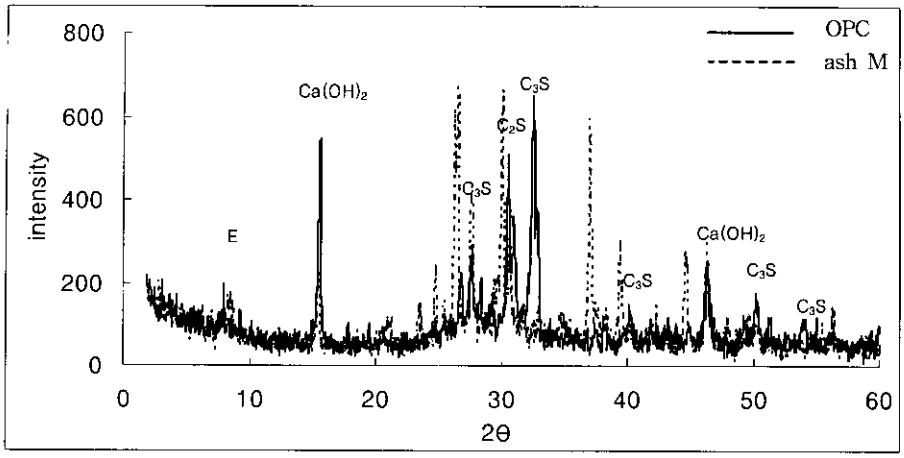


Fig. 3. XRD patterns of OPC paste and OPC paste containing ash M

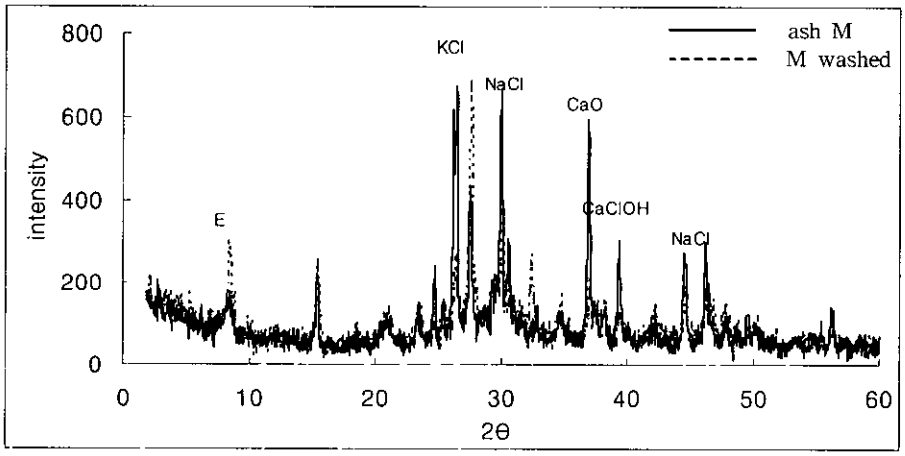


Fig. 4. XRD patterns of OPC pastes containing ash M

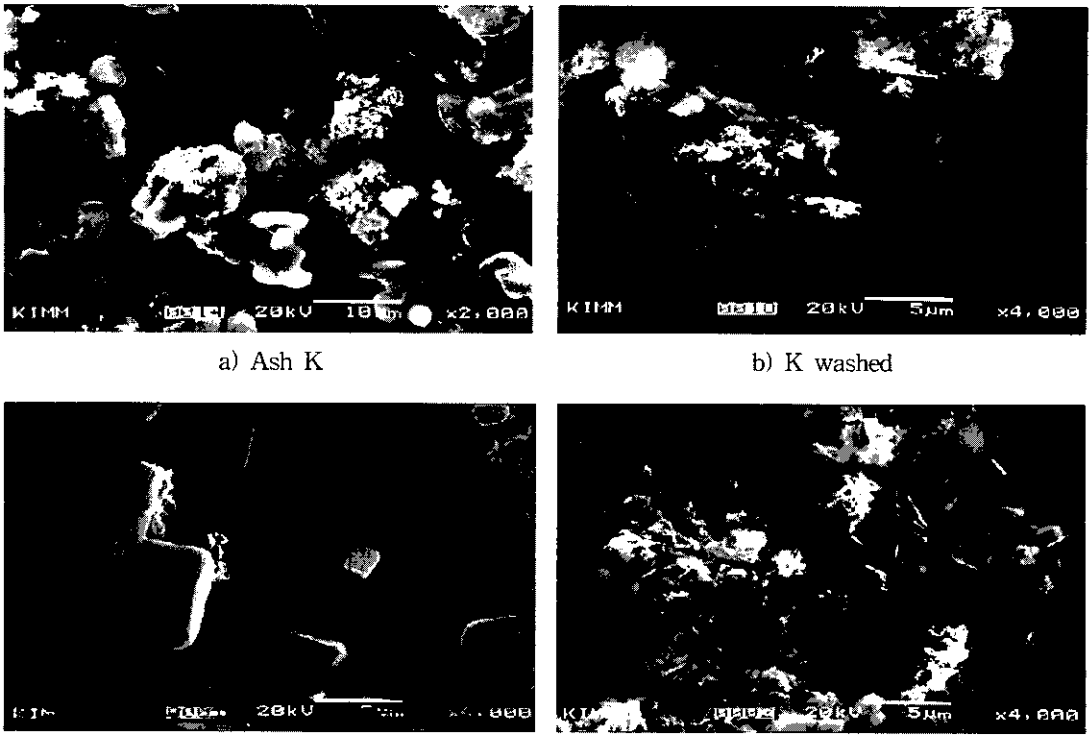
확인하였다.

그리고 ash M를 사용한 고화체의 경우 파단면의 단위 면적당 관찰된 원소를 백분율로 계산한 결과 세척으로 인하여 Na는 11.39%에서 3.66%로, K는 5.52%에서 2.53%로 감소하였으며 Si는 4.12%에서 6.52%로, Ca는 39.06%에서 56.29%로 증가함을 보였다.

이상의 결과를 종합해 보면 fly ash 성분 중에 Na와 K은 물과 반응하여 빠르게 석출되어 시멘트 입자표면에 고르게 분포되어 시멘트 입자가 수화하는 것을 방해하는 작용을 하므로 시멘트 고화체의 강도가 저하된 것으로 판단된다. 그리고 세척공정을 통하여 이들 원소를 미리 제거함으로써 fly ash를 함유한 시멘트 고화체의 물성과 내구성을 향상시키는데 기여한 것으로 사료된다.

2.3 고화체의 용출실험

Table 5는 56일 습윤양생을 거친 paste형 고화체의 용출실험 결과를 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 모든 시료에 있어 지정폐기물 기준치 이하임을 알 수 있었으며 Cd와 Hg는 검출되지 않았다.



a) Ash K b) K washed

c) Ash M d) M washed

Fig. 5. SEM photographs for OPC paste containing ash K and M

Table 5. Results of Korea leaching test for solidified matrix

composition / fly ash tpyes	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Pb mg/l
Ash K	0.06	ND	0.04	0.05	ND	0.08
K washed	0.03	ND	0.11	0.03	ND	0.06
Ash M	0.06	ND	0.05	0.02	ND	1.28
M washed	0.06	ND	0.03	0.02	ND	0.68

Ash K를 사용한 고화체의 Cr 용출의 경우 세척공정을 거치지 않은 ash K를 사용한 고화체가 더 낮은 용출정도를 보였으며 ash M을 사용한 고화체의 경우 세척공정으로 말미암아 Pb의 용출이 50% 감소함을 보였다.

위의 결과로 보아 fly ash를 고형화한 고화체의 경우 오염물질의 용출정도가 극히 미량인 것을 알 수 있었으며 Cr을 제외한 모든 금속에 있어 세척으로 말미암아 OPC 수화반응을 통하여 고화체내에 화학적으로 더 안정화/고형화됨을 알 수 있다.

Ⅳ. 결 론

국내 생활폐기물 소각장에서 발생되어진 fly ash를 시멘트와 혼합하여 안정화/고형화 시킬 때 유발되는 문제점을 지적하고 해결방안을 모색한 결

과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ash K의 경우 56일 습윤양생 이후에 압축강도가 200 kg/cm^{2}이상으로 매우 우수한 강도 발현을 보여주었으나 고화체의 표면에 다량의 수분이 지속적으로 응집되며 백화와 같은 흰 고체상 물질이 물방울처럼 포집되는 외관상 문제와 추출되어진 용출액속에 다량의 염소이온이 검출되어졌다. 이 고화체의 표면을 SEM 분석한 결과 fly ash의 구성성분 중 용해가 빠른 알칼리성분(Na, K)이 시멘트 입자 표면에 고르게 분포되어 있음을 확인하였다.

2. Ash M을 사용한 고화체의 경우를 살펴보면 7일 양생이후에 심한 균열로 말미암아 강도발현이 전혀 일어나지 않았으며 XRD로 분석한 결과 고화체의 강도를 결정짓는 C_2S와 C_3S의 결정화가 이루어지지 않은 것으로 판단되었다. 세척을 거쳐 알칼리 성분을 소각비회 kg당 30~40g까지 제거한 ash M을 사용한 고화체의 경우 100배 이상의 압축강도 상승효과를 나타내었다.

3. 이상의 결과를 종합해 보면 fly ash 고형화의 경우 강도발현을 위하여 비교적 긴 양생시간이 필요하며 알칼리 성분을 일부 제거한 fly ash를 시멘트로 고형화 하였을 경우 고화체의 물성 및 중금속의 안정화/고형화 측면에서 뛰어난 효과를 나타내었으며 국내 시멘트 블록의 강도 기준치 80 kg$_f$/cm^2 를 만족시킴으로서 물성면에서 건축현장에서의 사용가능성을 보였다.

참 고 문 헌

1. 배해룡 : 소각로 fly ash 재 사용을 위한 안정화, 고형화 기술개발, Post-Doc. 연구논문, 한국기계연구원, p.57, 1999.
2. BAE, H.R. : Stabilization/Solidification of waste : Environmental evaluation of the perspectives of Waelz slag utilization in construction material, Doctoral thesis, INSA de LYON, p.197, 1998.
3. BAE, H.R., MEHU, J., and BARNA, R. : How to improve chemical and physical stability of Waelz slag to withstand long term exposure to weathering and leaching conditions, Report of INSAVALOR/POLDN France, 1997.
4. BAE, H.R., MEHU, J.. MOSZKOWICZ, P., and BARNA, R. : Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag, Proceeding of international conference, WASCON97, edited by Goumans.J.J.M..Van Der Sloot.H.A..Albers. Th.G.. Elsevier.Amsterdam, pp. 647 - 660, 1997.
5. MEHU, J., MOSZKOWICZ, P., BARNA, R., PHILIPPE, P., et MAYEUX, V. : French qualification procedure for solidification processes, Proceeding of international conference, WASCON94, edited by Goumans. J.J.M..Van Der Sloot.H.A..Albers. Th.G.. Elsevier. Amsterdam, pp. 281 - 292, 1994.
6. Conner, J. R., : Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste, New York : Van Nostrand Reinhold, p692, 1990.
7. 환경부 : 폐기물관리법, 1996.
8. 환경부 : 전국지정폐기물 발생 및 처리현황('95), 1996.
9. U. S. EPA, Technical Resource Document, : Solidification/Stabilization and its Application to Waste Materials, EPA/530/R-93/012, June 1993.
10. 쌍용양회공업(주) : 시멘트화학총론, pp.110-148, 1994.
11. Copeland, L. E. and Kantro, D. L., : Hydration of Portland Cement, Proc. Symp. Chem. Cement Tokyo, 2, pp.387-421, 1968.