

소각재를 재활용한 세라믹재료 제조

김재명·김형순
 순천대학교 재료·금속공학과
 hskim@sunchon.ac.kr

1. 서론

최근에 들어 우리나라를 비롯한 세계 각국은 급격한 산업 형태의 변화와 다양한 산업분야의 발전으로 환경 오염은 점점 더 심화되면서 환경오염 방지에 대한 관심이 높아지고 있으며 그에 대한 다양한 연구뿐만 아니라, 환경관련 산업의 시장 또한 크게 확장되고 있는 추세이다. 국내의 한 조사보고서에 의하면 근래에 들어 신규 폐기물처리장 건립이 어려운 형편이며, 서울시의 경우 1992년을 기점으로 감소하기 시작하여, 1995년에 실시한 쓰레기종량제에 따라 쓰레기 발생량은 1998년까지 연평균 8.6%씩 감소하였다. 폐기물 발생량의 감소원인은 배출원에서의 원천적인 감량화 노력과 쓰레기 종량제 실시에 따른 분리수거 및 재활용을 제고 등에 기인하였다. 또한 음식물 쓰레기 및 연탄재 발생량의 감소가 크게 나타나고 있으나 건축폐기물은 증가하고 있다. 이러한 생활 쓰레기의 처리 후 발생하는 소각재는 폐기 후 중금속의 용출의 문제와 대기 중에 배출되었을 때 인체에 해를 줄 수 있어 국내·외적으로 사회문제가 되고 있어 소각재의 처리문제가 시급하다. 본 고에서는 사회적으로 문제가 되는 소각재중 비산재를 이용한 세라믹 재료의 제조에 대하여 소개하고자 한다.

2. 소각재 발생현황

소각재는 바닥재(bottom ash)와 비산재(fly ash)로 구분되며, 바닥재의 구성물질은 도시 쓰레기 처리 중 불연(不燃)성분과 미처 타지 못한 일부 가연(可燃)성분으로 소각로 안의 화격자 아래 놓인 잔류물이 호퍼로 떨어진

것을 말하며 소각재 발생량의 약 95%가 바닥재로 배출된다. 비산재는 소각로에서 발생하여 건식 스크러버와 여과식 집진장치에서 걸러진 재를 말하며, 집진재·플라이 애쉬라고도 하며, 발생량의 5%정도가 비산재로 배출된다. 소각재 중 비산재의 경우 구성 입자상의 크기가 마이크로 또는 그 이하 크기의 물질이므로 주의하지 않으면 작업자와 주변 환경에 해를 끼치게 된다. 이들 발생량은 여러 가지 조건에 따라 다르지만 보통 바닥재는 소각대상 쓰레기의 종류가 중요하며, 비산재는 스토킨식과 유동층식 소각로에서 발생하며, 이중 유동층식 소각로에서 비산재 발생비율이 더 많으며, 대기오염 방지 시설의 유해가스 처리에 쓰이는 소석회의 양에 따라서도 다를 수 있다. 바닥재는 대부분 재료 구성되어 있어 중금속 농도가 비교적 낮은 반면, 비산재의 경우 중금속 농도가 상당히 높다. 현재 여러 연구보고서에서 소각재의 유해성을 심각하게 지적하고 있어서 향후 그 처리방안이 커다란 문제가 되고 있다.

우리나라는 '98년 말 현재 1일 50톤 이상 소각시설에서 발생하는 소각재는 '98년 말 현재 운영중인 9개 소각장에서 소각량의 14.7%~19.5%(평균 16.2%)가 소각재로 발생한다. 소각재의 발생량은 여러 가지 조건에 의해 변동되지만 일반적으로 바닥재 발생량은 소각대상 쓰레기의 성분에 따라 달라지며, 비산재는 쓰레기의 물리화학적 성상과 함께 처리기술에 따라서도 변화된다.

도시쓰레기를 소각하면 소각 잔사(바닥재), 보일러 더스트, 집진기 fly ash(비산재) 등 3가지 폐기물이 발생된다. 바닥재는 수분 함유기준 소각되는 쓰레기량의 10~15% 발생하고, 보일러 더스트 및 비산재는 수분 함량 기준 쓰레기량의 1~1.5% 발생한다. 여기서 비산재는



Table 1. 소각재의 화학 성분분포

구분	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	S	ZnO	MgO
비산재	26.93	17.86	11.3	1.72	3.67	2.92	-	-	1.57	8.79
바닥재	34.40	14.46	8.03	3.95	4.8	1.45	-	-	0.92	2.60

(wt%)

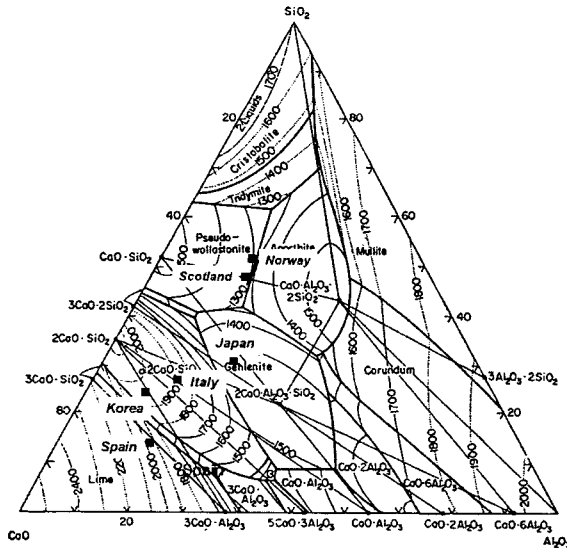


Fig. 1. 각 국의 비산재의 용융 가능구역 및 조성(SiO₂-CaO-Al₂O₃)비교

CaCl₂, γ-CaSO₄, Ca(OH)₂, CaCl₂ · Ca(OH)₂ · H₂O 결정상으로 주로 구성되어 있으며, 이외에 다른 산화물들의 결정상들은 매우 적은 양으로 존재하고 있다. 비산재의 주요 구성성분은 SiO₂, CaO, Al₂O₃ 등이며, 비산재의 경우 소각장의 관계없이 Pb 농도가 높게 검출되는 것을 알 수 있다.

3. 연구 동향

일반적인 소각재중 비산재의 처리방법에 있어 유해성 무기물을 처리하는 방법에는 생물학적, 화학적 및 고형화 및 안정화 기술과 같은 여러 가지 방법이 있는데, 열적 처리기술은 기존 기술 외에 무기성 유해 폐기물의 안정적 처리에 이용할 수 있는 최신기술로 인정되고 있다. 최근에는 소각재를 철강산업에서 활용되고 있는 용융기술을 도입하여 슬래그화 또는 유리화시켜 재활용하는 공정이 개발되고 있다. 이는 반응로에 소각재를 투입하고 약 1500°C 정도의 고온에서 열분해 용융후 유리 또는 슬래그(slag)로 배출하여 이 슬래그를 건축자재

등으로 재활용할 수 있으며, 용융 열원에 따라 전기저항, 아크용융, 플라즈마 및 연료 용융처리 방법으로 구분된다.

그러나 위의 방법은 고온에서 처리하기 때문에 처리비용 등이 문제시되며, 매립지의 확보가 어렵다는 게 단점이다. 적용될 수 있는 사례도 현재는 철저한 감량이 요구되는 경우와 소각재의 비산 및 중금속의 용출방지 등의 안정화가 필요한 경우에 적용될 수 있는 방법이다. 용융고화법은 용융설비를 이용하여 충분히 용융, 고화시키고 소각재를 고온에서 가열함에 따라 용융안정화 처리된 슬래그로 만드는데, 소각재 중의 중금속류는 슬래그의 망상구조 내에서 안정화되어 유리질로 된다. 다만 저 융점 금속은 가스로 휘발되므로 이에 대한 대책이 필요하다. 이 방법은 처리비용이 고가이어서 재활용이 되어야만 널리 보급될 수 있는 기술이다.

1) 국내

국내에서는 재활용의 방안으로 가장 널리 이용되는 있는 방법으로 시멘트 고화법이 있다. 이는 소각재 및 유해폐기물을 이용하여 고형화시 법적으로 시멘트 혼합규정을 150 kg/m³ 이상으로 정하고 있으나, 이는 다양한 폐기물 성상의 고형화/안정화를 위한 요구조건 또는 기술로서는 불충분하다. 그러나, 여러 가지 연구를 통해 비산재의 경우 소량의 시멘트를 첨가하여 100 kgf/cm² 이상의 강도를 얻음으로써 전량 폐기되고 있는 도시 소각재로부터 발생하는 소각재의 고형화와 재활용이 가능한 것으로 나타났다. 또한 이러한 소각재를 이용하여 다른 유해폐기물을 시멘트 고형화하는데 시멘트와 같은 바인더로 이용하거나, 고화처리제로서 이용하려는 연구도 진행 중이다.

위와는 다른 방법으로 일부에서 이용되고 있는 용융법에는 표면용융법, 재용융 전기용융법, 직접용융법으로 크게 나는데, 이러한 용융기술의 장점은 감응효과와 함께 소각재를 용융슬래그 형태로 유효 이용이 가능하고,

용융을 시킴으로서 무해한 슬래그 형태로 전환하므로 공해방지 효과도 있다. 그러나, 단점은 용융기술의 기술 완성도 면에서 아직 미흡한 상태이고, 비용이 지나치게 높으므로 소규모 도시에서의 활용이 어려울 것이라는 것이다. 용융 슬래그화 기술은 현재로서는 상업성이 없는 것으로 간주되나 실제로 일본의 경우에 슬러지나 소각회의 용융 슬래그화 기술은 소규모로 가동되고 있는 실정이다. 또한 국내 용융슬래그 공정의 가동실적 및 설비 실적이 제철소 이외에는 없는 실정이므로, 소각회의 용융 슬래그화 기술은 기술료를 지불하고 기술을 도입해야 하는 실정이며, 용융소각로를 포함한 연소기술은 대부분 일본이나 독일이 특허를 갖고 있기 때문에 기술을 도입해야 한다. 국내의 경우 Siemens, Thermosteel, P.K.A., PEC 등 Plasma를 이용한 기술이 도입되고 있으며, 삼성중공업 등에서 Plasma 이용한 소각재 용융시스템과 slag melting process를 개발 중이다.

2) 국외

미국의 경우 소각재 발생량이 1980년도에는 비해 1990년대 들어서면서 9배 정도 증가하였으며, 발생한 소각재들은 최근에 고품화 처리를 하고 아스팔트 도로포장, 시멘트 안정화, 토양 개량제 등의 재이용 연구가 활발히 진행되고 있으며, 상용화까지 되어 있다. 미국과 같이 매립처리가 일반적이고 매립장 부지확보에 문제가 없는 경우는 원천적으로 발생하는 소각재의 양이 작아 소각재의 처리보다는 재활용에 관심이 집중되고 있다.

미국보다는 좀더 적극적인 연구가 이루어지고 있고, 소각재의 적정처리 및 재활용에 대해 많은 연구가 되고 있으며, 소각재를 파인세라믹으로 재생하고, eco-cement 개발 등의 연구가 진행되고 있는 것으로 알려져 있다. Eco-cement란 도시 생활 폐기물이나 하수 슬러지 등을 사용하여 재자원화하고, 폐기물의 처리부하의 경감 및 이에 기인하는 환경파괴의 방지를 꾀하는 신종의 시멘트를 말한다. Eco-cement는 도시 생활폐기물 소각재 등에 함유된 다이옥신, 중금속, 염소 등의 문제를 해결한 환경에 친밀한 새로운 유형의 시멘트라고 할 수 있다. 또 다른 재활용으로서 용융로를 이용하여 소각재를 파인세라믹으로 재생하는 연구가 진행되고 있는데, 일본

모회사에서 소각재를 1600°C의 고온으로 녹여 재생이용시 장해가 되고 있는 금속성분을 제거하는 용융로를 개발하고, 노로부터 나오는 재를 냉각시켜 분말 상으로 만든 후 압력으로 굳혀 재이용하고 있다.

유럽에서 도시소각재 이용은 소각 잔류물의 재사용 목적보다는 법규에 의한 매립의 전 처리 공정으로 널리 이용되고 있다. 바닥재(bottom ash)의 경우 건축자재로 직접 사용된 예를 보면 도로의 지반이나 확장공사, 제방이나 둑, 그리고 주차장과 인도의 지반에 널리 이용되고 있으며, 비산재의 경우 최근 들어 용융법을 적용하여 슬래그화 및 용융 유리화한 후 결정화유리를 제조하여 건축용 자재로 활용하는 방안을 유럽 각 국에서 활발하게 연구 개발하고 있는 것으로 알려지고 있다.

4. 결정화유리재료의 활용 사례

1) 국내

사례 1 : 소각재중 비산재를 이용한 결정화유리 세라믹스 재료의 제조는 비산재를 1500°C 정도에서 용융 후 유리제조하여 일 단계 열처리에 의해서 결정화유리를 제조하는 단계로 구성되어 진다. 일반적으로 국내소각장에서 배출되는 비산재는 높은 용점을 가지고 있어 용융 후 고화가 쉽지 않고, 내부에는 염소성분이 다량으로 함유되어 있어 유리화 과정 중 염소가스 발생의 문제점이 있어 염소성분의 제거와 용점을 낮추기 위한 저렴한 전처리 공정을 갖는 것이 필요하다. CaO-Al₂O₃-SiO₂계의 결정화유리 조성을 바탕으로 1500°C에서 용융 후 주조하여 유리를 얻은 후 열처리를 거치게 된다. 자세한 제조 방법은 Fig. 2을 따른다.

Fig. 2에 의해 제조된 유리를 열처리하여 Fig. 4처럼 내부에 미세한 결정상이 균일하게 분포된 조직으로 아래의 Fig. 3와 같은 표면에 심미적인 색상을 갖으며, 경도는 모유리보다 열처리 후의 결정화유리가 30%정도 증가하였으며, 내마모도는 모유리에서 결정화유리로 제조되었을 때, 80%정도 증가된 마모성을 보여 열처리 후 크게 증가하였다. 또한 열적 특성에서는 제조된 결정화유리의 선팽창계수는 제조된 유리에서 20%정도 증가된 경향을 보임으로써 비산재 유리를 열처리하게 되면 물

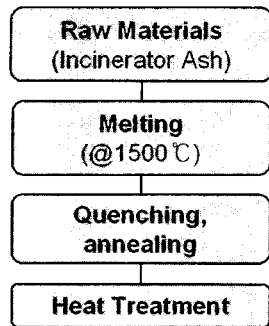


Fig. 2. 소각재를 이용한 결정화유리 제조 공정도.

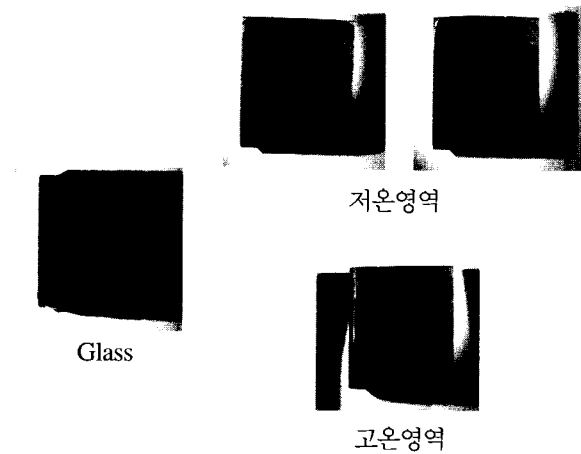


Fig. 3. 용융유리제조 후 열처리에 의한 결정화유리의 표면(색상)변화.

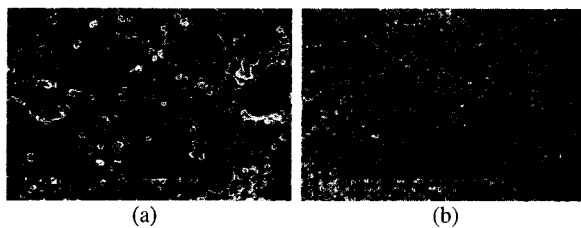


Fig. 4. 결정화유리 내부의 미세구조 관찰 (a) 저온, b) 고온.

성적, 기계적, 열적 특성이 증가하게 된다. 위와 같은 특성은 보인 결정화유리는 고인성, 고경도의 성질을 활용하여 건축자재용으로 사용할 수 있는 가능성을 보였으며, 기계적 특성이 매우 우수한 결정화유리로 제조된다.

사례 2 : 소각재 처리 방법은 일반적으로 소각재 내에 잔류하는 SiO₂의 함량은 소량이어서 그냥 처리할 경우 용융상태 불량으로 되므로 소각재의 유리화를 위해

SiO₂를 첨가하여 1500°C에서 완전 용융 후 700°C에서 열응력을 제거한 후 서냉하여 유리를 제조하였으며, 결정화유리 제조시 MgO를 첨가하여 일 단계 핵생성과 이 단계 결정성장과정을 거쳐 결정화유리로 제조하였다. 이렇게 제조된 결정화유리는 열적·기계적 특성을 증가시켰다. 이때 경도는 4~5 GPa, 강도는 60~90 MPa 이었으며, 파괴인성은 ~0.9 MPam^{1/2} 이었다. 결정화유리의 중금속 용출은 Cd²⁺ < 0.04 ppm, Cr³⁺ < 0.02 ppm, Cu²⁺ < 0.04 ppm, Pb²⁺ < 0.2 ppm으로 나타났다. 위의 결과들로 알아볼 때 도시소각재는 SiO₂의 부재로 인한 유리의 제조가 용이하지 못하므로 SiO₂의 첨가와 MgO의 첨가로 인해 용융유리 및 결정화유리로 제조할 수 있으며, 이때 소각재 내에서 용출될 수 있는 중금속의 용출 정도를 낮출 수 있었다.

2) 국외

일본에서 소개된 이 방법은 착색 결정화유리의 제조 방법 및 물성평가에 관한 것으로 SiO₂·CaO·Al₂O₃의 조성을 결정화제 첨가 없이도 착색의 효과를 얻을 수 있지만 원하는 색을 얻기 위해서 착색제가 추가되는 경우도 있다. 비교적 저온인 1400~1500°C에서 용융, 900°C에서 2시간 동안 일 단계 열처리하여 결정화 유리를 제작하였으며, 또한 이 조성에 알칼리와 알칼리 이외의 용제를 첨가하여 용융온도를 낮추고, 착색의 효과를 얻었다. 이렇게 제작된 결정화 유리는 76 MPa의 굽힘강도와 5.5 GPa의 경도를 갖는 재료를 제조하였다.

위의 결과들로 볼 때, 소각재의 용융 후 열처리에 의하여 제조된 결정화유리는 건축자재용으로 사용될 수 있는 분야는 타일이 가장 일반적인 분야이다. 바닥타일의 경우 경도 및 내마모성이 가장 중요하며 또한 높은 파괴인성을 요구한다. Table 2는 각 국에서 연구되어 발표된 소각재를 이용한 결정화유리의 물성을 비교한 것이다. 이들의 물성특성은 매우 유사한 범위 내에 있으나 제조공정에서 경제적인 방법이 고려되어야 할 것이다.

5. 향후 연구 방향 및 문제점

이와 같이 도시 소각재를 재활용하기 위해서는 기술

Table 2. Comparison of Properties of Glass and Glass-Ceramic from Incinerator Fly Ash

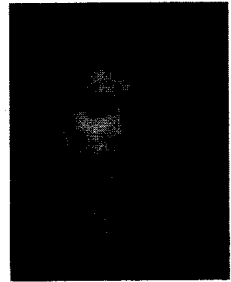
Property	Ash (75%)+ SiO ₂ , MgO TiO ₂ ²⁾		Ash (100%) ⁷⁾		Ash (100%) Our work ⁶⁾	
	glass	glass-ceramic	glass	glass-ceramic	glass	glass-ceramic
Density(g/cm ³)	2.76	2.78	2.80	2.89	3.1	3.33
Hardness(GPa)	5.2	6.7	5.5	7.9	6.3	8.3
Fracture toughness(MPam ^{1/2})	0.92	1.86	0.6	1.7	0.8	1.6
Bending strength(MPa)	78	127	90	240	90	-
CTE(10 ⁻⁶ /K)	9.54	8.95	5.9	6.5	9.8	10-11
Young's modulus(GPa)	-	-	93	124	105	140

적으로 다양한 접근이 필요하다. 본 고에서는 도시소각재를 이용한 결정화유리의 제조에 대하여 소개하였다. 그러나 국내에서는 대부분 시멘트 고화의 방법에만 치중하고 있지만 해외의 경우를 보면 다방면으로 도시소각재를 처리하기 위한 방법들이 소개되고 있으며, 많은 연구가 진행되고 있다. 도시소각재의 발생량 증가와 더불어 도시소각재의 재활용한 제품의 품질을 높일 수 있는 다각적인 기술 개발과 품질기준 및 활용방안의 제시가 요구된다.

참고 문헌


1. 이수구, 도시폐기물 소각재 처리 현황 및 관리방안,

서울산업대학교 환경공학과.
(<http://www.ecoi.or.kr/data/waste/990921s2.asp>).
2. Young Jun Park, Heo-Jong, J. Hazardous Mat. B91 83~93(2001).
3. 일본 특개평 8-310834호(1996).
4. 박현서, 권영배, 이환노, 한국폐기물학회지, 18(4) 59~68(2001).
5. 김재명, 김형순 국내특허출원(10-2002-0020071)(2001).
6. 김재명, 김석원, 허중수, 김형순, 한국세라믹학회지, 39(6), 558~565(2002).
7. M. Romero, J.Ma. Rincon, R.D. Rawlings, A.R. Boccaccini, Mat. Res. Bull., 36 383~395(2001).
8. A.R. Boccaccini, Am. Ceram. Soc., Bull., 76 75~78(1997).



김재명

- 2001년 순천대학교 재료·금속공학과 공학사
- 2001년 순천대학교 대학원 석사과정
- 현재



김형순

- 1983년 서울대학교 금속공학과 공학사
- 1985년 서울대학교 대학원 공학석사
- 1989년 영국 London 대학교(Imperial College) 재료공학 박사
- 1989년 영국 Oxford 대학교 연구원
- 1991년
- 1991년 순천대학교 신소재공학부
- 현재 교수