

生活廢棄物 燒却 飛散재의 燒成 條件에 따른 Calcium Chloroaluminate 合成 舉動에 관한 研究[†]

柳光錫 · 李誠浩 · 黃璇浩 · [‡]安芝煥

韓國地質資源研究院

Synthesizing Behavior of Calcium Chloroaluminate with using MSWI Fly Ash in the Different Sintering Conditions[†]

Kwang-Suk Yoo, Seong-Ho Lee, Sun-Ho Hwang and [‡]Ji-Whan Ahn

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

要　　約

본 연구에서는 생활폐기물 소각 비산재를 활용하여 유리화 온도보다 낮은 온도에서 calcium chloroaluminte ($11\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2$, 본문에서는 CCA로 표기)의 시멘트 광물을 합성하였다. CCA를 합성 시 Al_2O_3 성분 부족한 양은 정수 슬러지를 부 원료로 첨가하였다. 생활폐기물 소각 비산재의 CaO 성분과 정수 슬러지를 10:7로 혼합하여 900°C-1300°C 소결 온도에 따른 CCA 합성 거동을 관찰하였다. 혼합 시료는 개방형(Opened System) 소결 조건 전기로와 밀폐형(Closed System) 소결 조건 전기로에서 온도에 따른 CCA 합성 거동을 관찰한 결과, CCA 합성은 개방형과 밀폐형 모두 1,000°C에서 합성이 되었다. 그러나 소성 분위기로 볼 때 개방형보다는 밀폐형의 소성 조건에서 CCA의 합성율이 높았으며, 이는 소각재 소성 과정에서 Cl의 휘발 거동에 따라 CCA의 합성을 및 분해 온도가 결정되는 것으로 나타났다.

주제어 : 생활폐기물, 소각, 비산재, 칼슘클로로알루미네이트, 소성

Abstract

The aim of this study is to investigate the behaviors of synthesis of Calcium Chloroaluminte($11\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2$) under the melting temperature of municipal solid waste incineration fly ash(MSWI fly ash); 900°C-1300°C of sintering temperature. A sludge generated from a water purification plant (SW) was also used to fill up Al_2O_3 source, which might be deficient in MSWI fly ash. MF and SW were mixed at mixing ratio of 10 to 7, which is the mole ratio of CaO to Al_2O_3 of calcium Chloroaluminte. Mixed samples were sintered in the opened sintering reactor and the closed sintering reactor, respectively. The results showed that calcium chloroaluminte was formed at 1,000°C in both reactors, but the temperature of decomposition of calcium chloroaluminte depended upon sintering reactor type; an opened sintering reactor and a closed sintering reactor, owing to the vaporization velocity of Cl.

Key words : Municipal solid waste, Incineration, Fly ash, Sintering, Calcium chloroaluminate

1. 서　　론

2007년 국내에서 발생되는 생활폐기물의 발생량은 1

일 평균 50,346톤에 이르며 매년 증가 추세에 있다. 환경부의 생활폐기물의 처리 동향 보고에 따르면, 2007년에 발생된 생활폐기물의 57.8%인 29,116톤/일이 재활용되었으며, 23.6%인 11,882톤/일이 매립되었고, 18.6%인 9,348톤/일이 소각 처리되었으며, 이중 매립 비율은 전년도 대비 2.2% 감소한 반면, 소각 처리는 1.6% 증가

[†] 2010년 8월 2일 접수, 2010년 9월 24일 1차수정

2010년 10월 14일 수리

[‡]E-mail: ahnjw@kigam.re.kr

된 것으로 조사되었다.¹⁾ Fig. 1은 연도별 생활폐기물의 발생량 및 처리방법별 처리량의 변화 추이를 나타내고 있다. 매년 생활폐기물의 매립에 따른 처리량은 감소되고 있는 반면 소각에 따른 처리량은 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 생활폐기물의 소각 처리량의 증가에 따라 생활폐기물 소각재의 발생량도 꾸준히 증가되고 있다.²⁾

2007년 생활폐기물 소각재는 34만 톤이 발생하였으며, 이중 바닥재가 30만 톤, 비산재가 4만 톤이 발생되었다.¹⁾ 바닥재의 경우 일반폐기물로 분리되어 다양한 용도로 재활용하기 위한 연구가 진행되어지고 있다. 그러나 바닥재와는 달리 비산재의 경우, 다량의 중금속과 염소 성분을 함유하고 있어 지정폐기물로 지정되어 있어 안정화 처리 후 전량 매립 처분되고 있는 실정이다. 최근 국내외에서 이러한 생활폐기물 소각비산재의 안정화 처리를 위해 많은 연구가 진행되어지고 있다.³⁻⁵⁾ 가장 대표적인 생활폐기물 소각 비산재의 처리 방법으로 시멘트 고화 처리 방법을 들 수 있다.⁶⁾ 그러나 이 방법은 다량의 고화재 첨가로 인한 매립 처리량이 증가하여, 매립지의 사용 수명을 단축시키는 단점을 갖고 있다. 최근 들어 1,400°C 이상의 고온에서 비산재를 유리화하여 처리하는 연구도 보고되고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 1,400°C 이상의 고온에서의 비산재를 유리화하여 비산재 내의 중금속 및

염소 성분을 제거 또는 안정화하는 처리 방법이다. 그러나 이 처리 방법은 막대한 처리 비용과 비산재 내의 염소 성분으로 인해 처리 장비의 부식이 발생하여 상용화에 많은 어려움을 있는 것으로 보고되고 있다.

이에 대한 해결책으로 본 연구에서는 생활폐기물 소각 비산재를 활용하여 유리화 온도보다 낮은 소결 온도에서 Calcium Chloroaluminate($11\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2$)의 시멘트 광물을 합성코자 하였다. Calcium Chloroaluminate(이하 CCA로 표기)는 보통포틀랜트시멘트(Ordinary Portland Cement, OPC)의 합성 온도인 1,450°C에 비해 낮은 온도에서 합성되는 시멘트 광물로써 염소 성분을 안정적으로 고용하는 시멘트 광물로 알려져 있다.¹¹⁾ 본 연구에서는 생활폐기물 소각비산재를 개방형(Opened System) 소결 조건과 밀폐형(Closed System) 소결 조건에서 소결 온도에 따른 CCA의 합성 거동을 관찰하였다. 또한 생활폐기물 소각 비산재를 활용하여 CCA를 합성 시 Al_2O_3 성분 부족한 량은 정수 슬러지를 부 원료로 첨가하여 CCA를 합성코자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 원료 및 조성비

본 연구에 사용된 생활폐기물 소각 비산재는 국내 D 시의 소각장에서 발생되는 소각 비산재를 사용하였다. D시 생활폐기물 소각장은 1일 900톤의 생활폐기물을 스토크 방식으로 소각하고 있으며, Spray-dryer system과 baghouse, Activated carbon adsorption column으로 구성된 대기오염 방지 시스템을 운영하고 있다. Al_2O_3 성분의 보충을 위해 서울시 H 정수 취수장에서 발생되는 정수 슬러지를 사용하였다. Table 1과 Table 2는 본 연구에 사용된 생활폐기물 소각 비산재와 정수 슬러지의 화학조성을 나타내고 있다. 본 연구에 사용된 시료의 화학조성은 X-ray Fluorescence(XRF, Philips Axios)를 이용하여 측정하였다.

본 연구에 사용된 생활폐기물 소각 비산재에는 CaO 와 Cl 성분이 주요 구성 물질로 존재하고 있으며, CaO 가 30.64 wt%, Cl 성분이 21.98 wt% 함유되어져 있는 것으로 나타났다. CCA를 합성하기 위해 필요한 Al_2O_3 성분은 0.58 wt%로 매우 미량 함유된 것으로 나타났다. Al_2O_3 성분의 공급 원료로 사용된 정수 슬러지에는 Al_2O_3 성분이 46.8 wt% 함유되어져 있었으며, 이 밖에 SiO_2 가 40.97 wt% 포함되어져 있었다.

생활폐기물 소각 비산재와 정수슬러지 혼합 비율은

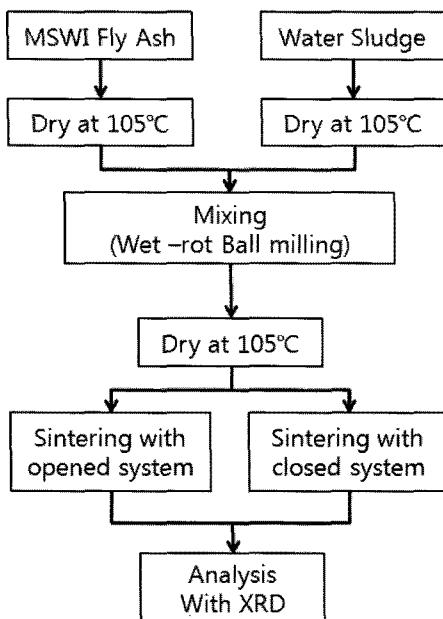


Fig. 1. Flowchart of this experiment.

Table 1. Chemical composition of MSWI fly ash

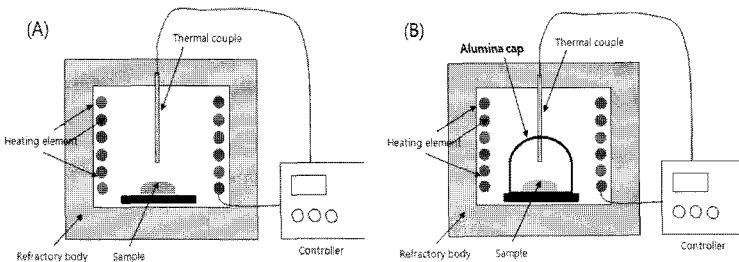
(Unit: wt %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	ZnO	SO ₃	Cl	Ig.loss	Minor
2.12	0.6	30.6	6.7	6.9	0.4	0.5	0.1	1.8	7.0	22.0	20.0	1.4

Table 2. Chemical composition of water purification sludge

(Unit: wt %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	SO ₃
41.0	46.8	1.7	1.3	0.4	5.4	1.6	0.7	7.0

**Fig. 2.** Schematic of sintering furnace (A) Opened system and (B) Closed system.

생활폐기물 소각 비산재의 CaO 성분과 정수 슬러지의 Al₂O₃ 성분을 기준으로 CCA(11CaO·7Al₂O₃·CaCl₂)의 CaO/Al₂O₃ 몰 비가 12/7로 혼합하였으며, 이에 따라 생활폐기물 소각 비산재와 정수 슬러지의 혼합 비율을 중량 비 10:7.4로 혼합하였다. 이때 균일한 혼합을 위해 에탄올을 이용한 습식혼합을 하였다.

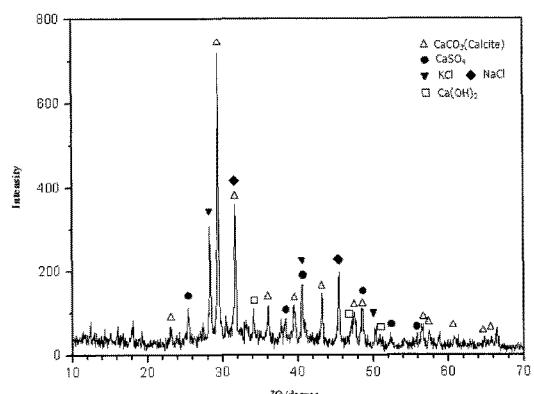
2.2. 실험 방법

Fig. 1은 실험 방법을 나타내고 있다. 본 실험에 사용된 생활폐기물 소각비산재와 정수 슬러지를 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조한 후, 정량된 두 시료를 습식 볼 밀링을 이용하여 혼합하였다. 이때 사용된 용매는 에탄올을 사용하였고, 2,000 rpm으로 2시간 동안 혼합하였다. 혼합된 시료는 다시 105°C의 건조기에서 24시간 동안 2차 건조한 후 건조된 시료를 개방형(Opened System) 소결 조건 전기로와 밀폐형(closed System) 소결 조건 전기로에서 온도에 따른 CCA 합성 거동을 관찰하였다. Fig. 2는 개방형(Opened System) 소결 전기로와 밀폐형(closed System) 소결 전기로를 나타내는 모식도이다. 밀폐형의 경우 알루미나 캡을 시료 위에 덮어 소결 과정에서 시료의 휘발 물질의 량을 최소화 하고자 하였다. 혼합 시료는 1,000°C에서 1,300°C까지 100°C 간격으로 1시간 동안 소성하였으며 이때의 승온 속도는 10°C/min으로 하였다. 소성된 시료는 공기 중에서 냉각하였다. 원 시료와 함께 각각의 소

성 운도에서 합성된 클링커를 분쇄하여 X-ray 회절 분석기(이하 XRD로 표기, Rigaku D/MAX 200V/PC, Target: Cu K α ($\lambda=1.54\text{\AA}$))를 이용하여 시료 중의 구성 광물을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 본 실험에 사용된 생활폐기물 소각 비산재의 X-ray 회절 피크를 나타내고 있다. X-ray 회절 피크를 분석한 결과 생활폐기물 소각 비산재의 주된 결정상은 CaCO₃(calcite)와 Ca(OH)₂(portlandite), CaSO₄, KCl,

**Fig. 3.** X-ray diffraction pattern of MSWI fly ash.

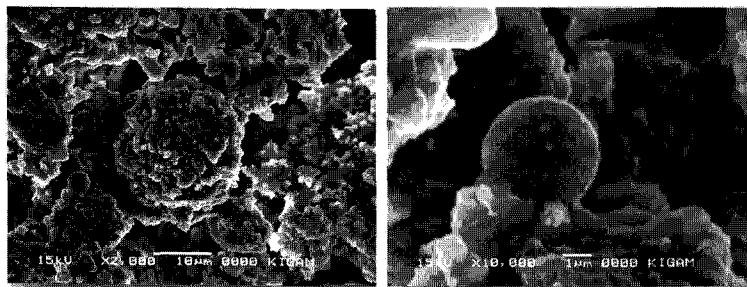


Fig. 4. SEM images of MSWI fly ash.

NaCl로 나타났다. 앞에서 생활폐기물 소각비산재의 화학 성분을 분석한 결과 CaO가 30.64 wt%, Cl 성분이 21.98 wt% 함유되어져 있었다. 이와 같이 비산재에서 다량의 CaO 성분을 함유하고 있는 것은 소각장의 대기 오염 방지 시스템에서 석회계 물질인 산화칼슘 및 수산화칼슘을 사용하기 때문이며, 이때 CaO 성분이 공기 중의 CO_2 와 수분과 반응하여, CaCO_3 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 형태로 존재하는 것으로 판단된다. 석고 성분은 CaO 성분과 배가스 중의 SO_x 성분과 반응하여 생성되는 것으로 판단된다. 비산재에 다량 함유된 Cl 성분은 대부분 수용성 염인 KCl 과 NaCl 형태로 존재하였다.

Fig. 4는 본 실험에 사용된 생활폐기물 비산재를 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 비산재의 입자는 고온에서 소각되면서 구형을 형성하고 여러 구형의 입자가 응집된 형태로 존재하고 있다.

Fig. 5는 본 실험에 사용된 정수슬러지의 X-ray 회절 피크를 나타내고 있다. X-ray 회절 피크를 분석한 결과 정수슬러지의 주요 구성 광물로 quartz가 관찰되었으며, Al_2O_3 성분은 Al_2SiO_5 (sillimanite) 광물로 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 6은 정수 슬러지의 입자형태를 나타내는 전자현미경 사진이다. 정수 슬러지의 입자는 무정형 입자와 알루나노실리케이트 광물 형태인 침상형 결정이 함께 관찰되었다. Fig. 7은 생활폐기물 소각 비

산재와 정수슬러지가 혼합된 시료를 개방형 소성로에서 1,000°C로부터 1,300°C까지 소성한 시료의 X-ray 회절 분석을 분석한 결과이다. 1,000°C 소성 온도에서 생성된 주요 생성물은 gehlenite(CaAlSiO_7), anhydrite(CaSO_4)와 함께 CCA로 나타났다. CCA외에 gehlenite가 생성되는 것은 정수 슬러지에 포함되어져 있는 SiO_2 성분과 Al_2O_3 성분이 반응하여 생성되는 것으로 상대적으로 CaO 성분이 부족하였기 때문으로 판단된다. 1,100°C부터 합성된 CCA 광물의 상분리가 관찰되었으며, 소성 온도가

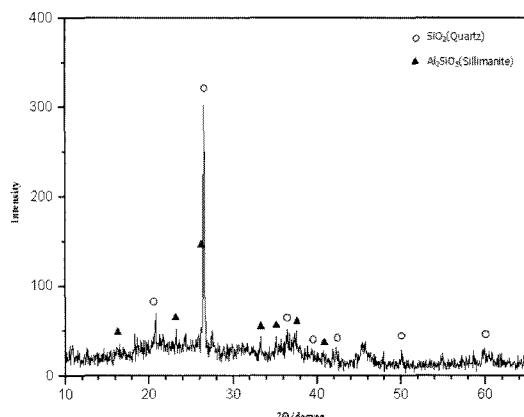


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of water purification sludge.

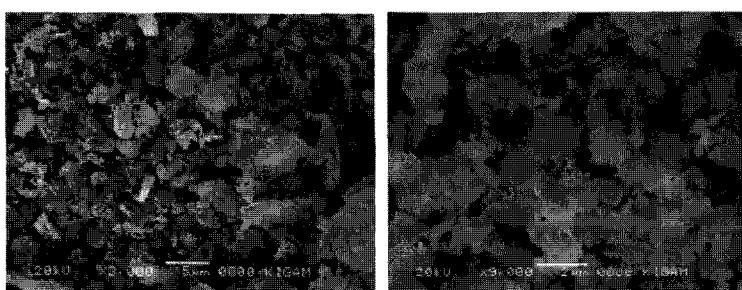


Fig. 6. SEM images of water purification sludge.

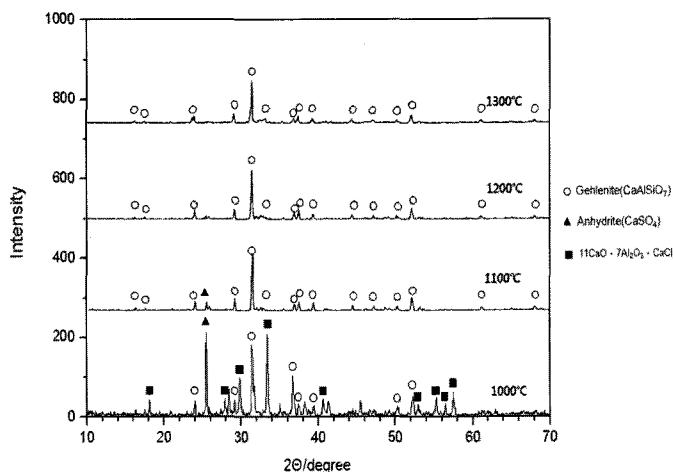


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of samples sintered in opened system at 1000~1300°C.

크게 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 생활폐기물 소각 비산재와 정수 슬러지가 혼합된 시료를 밀폐형 소성로에서 1000°C로부터 1300°C까지 소성한 시료의 X-ray 회절 분석 피크를 나타내고 있다. 1000°C 소성 온도에서 생성된 주요 생성물은 CCA와 미 반응 NaCl과 KCl이 관찰되었다. 개방형 소성로 1000°C 소성 온도에서 합성된 시료와 비교할 때 CCA 광물의 합성 량이 크게 증가한 것으로 나타났다. 이와 같은 차이는 밀폐형 소성로에서 시료의 중에 Cl 성분이 1,000°C의 소성 온도 조건에서 개방형과 비교하여 휘발 속도가 크게 감소하였기 때문으로 사료

된다. 이는 1,100°C 소성에서도 소성 시료에 NaCl과 KCl이 잔존해져 있는 것도 같은 이유라 할 수 있다. 그러나 1,200°C 이상의 소성 온도에서 합성된 CCA와 NaCl과 KCl이 모두 분해되었으며, 개방형 소성 조건에서와 같이 다량의 gehlenite가 합성되었다.

기존 CCA 광물 합성 연구에 의하면 CCA 광물은 900°C부터 합성되며, MgO가 존재하는 경우, 1,000°C 이상의 온도에서 분해되어 alinite($\text{Ca}_{10}\text{Mg}_{0.8}\cdot 0.2[(\text{SiO}_4)_{3.4}(\text{AlO}_4)_{0.6}\text{O}_2\text{Cl}]$)를 합성하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 그러나 MgO가 존재하지 않는 경우, CCA 광물이 1300°C 이상의 소성 온도에서도 존재하는 것으로 보고되었다. 그러나 본 실

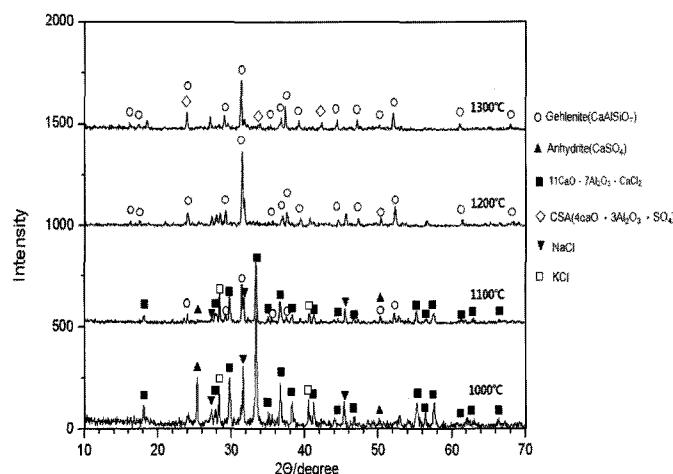


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of samples sintered in closed system at 1000~1300°C.

험에 사용된 생활폐기물 소각 비산재를 활용한 CCA 합성 연구에서는 $1,100^{\circ}\text{C}$ 전후로 하여 CCA가 분해되는 것으로 나타났다. 이는 소각 비산재 내에 다량 함유되어져 있는 Na나 K 성분과 같은 알칼리 성분에 의한 영향으로 판단된다. 일반적으로 시멘트 광물의 소성 공정에서 알칼리 성분은 시멘트 광물의 소성 온도를 낮추는 것으로 보고하고 있다.¹²⁾ 또한 본 연구에서 CCA의 소성 온도에 대한 거동은 Cl 성분의 휘발 거동과 거의 일치하는 것으로 나타났다. 개방형 소성 방법에서는 소성 온도 $1,100^{\circ}\text{C}$ 에서 NaCl 과 KCl 의 분해와 함께 CCA 분해되는 것으로 나타났으며, 밀폐형 소성의 경우 $1,200^{\circ}\text{C}$ 에서 분해되는 것으로 나타났다. 이를 통해 생활폐기물 소각 비산재를 활용한 CCA 합성의 경우 Cl 성분의 휘발 속도를 지연 시키는 개방형보다는 밀폐형 소성 조건이 유리할 것으로 판단된다. 이밖에 CCA 합성과 더불어 생활폐기물 소각 비산재 및 정수 슬러지에 함유되어져 있는 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 미반응 성분이 $1,000^{\circ}\text{C}$ 부근에서 anorthite 광물을 합성하고, $1,200^{\circ}\text{C}$ 이상의 소성 온도에서 gehlenite를 합성하는 것으로 나타났다. Fig. 9는 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 삼성분계의 상평형 도를 나타내고 있다. 이렇게 합성된 gehlenite은 비교적 안정한 광물로 수화 반응성은 없는 비수경성 광물로 알려져 있다.¹³⁾ Yangsheng Liu의 논문에 따르면 생활폐기물이 소각되는 과정에서 발생되는 소각 비산재 내에는 다양한 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)이 존재하며, 이러한 소각 비산재를 900°C 이상 온도에서 소성하면 Mg와 Fe 성분을 함유한 aluminosilicate이 생성되는 것으로 알려져

있다.¹³⁾ 그러나 본 실험에서는 이러한 aluminosilicate 광물과 함께 수경성 광물인 CCA 광물이 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 소성 온도 영역 생성되었으며, 합성된 CCA 광물의 분해 온도는 소성 반응기의 개폐 방식에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. 이렇게 비산재로 합성된 CCA 광물을 제조하여 시멘트 혼화재료로 활용되면, 생활폐기물 소각 비산재를 매립 처분할 때 별도의 시멘트계 고화재를 사용하지 않아도 돼 고화재의 첨가에 따른 매립 처분 량의 증가가 없는 장점이 예상된다.

4. 결 론

본 논문에서는 생활폐기물 소각 비산재를 개방형(Opened System) 소결 조건과 밀폐형(Closed System) 소결 조건에서 소결 온도에 따라 시멘트 광물인 calcium chloroaluminate 광물 합성 거동을 관찰하였다. 실험 결과는 다음과 같다.

1. 본 실험에 사용된 생활폐기물 소각 비산재에는 CaO 와 Cl 성분이 주요 구성 물질로 존재하고 있으며, CaO 가 30.64 wt%, Cl 성분이 21.98 wt% 함유되어져 있는 것으로 나타났다.

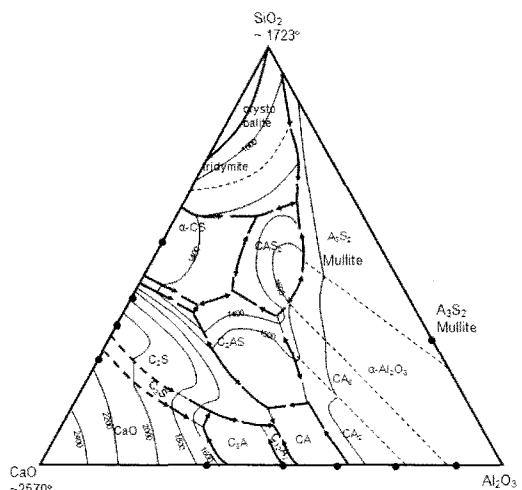
2. Calcium chloroaluminate을 합성하기 위해 Al_2O_3 성분의 공급 원료로 정수 슬러지를 사용하였으며, 생활폐기물 소각 비산재와 정수슬러지의 혼합 비율을 $11\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CaCl}_2$ 에 따라 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 12/7로 혼합하였으며, 이에 따라 생활폐기물 소각 비산재와 정수 슬러지의 혼합 비율을 중량비 10:7.4로 혼합하였다.

3. 소성 온도에 따른 Calcium chloroaluminate의 합성 거동을 관찰한 결과 개방형과 밀폐형 모두 $1,000^{\circ}\text{C}$ 에서 합성이 되었다.

4. 그러나 소성 분위기로 볼 때 개방형보다는 밀폐형의 소성 조건에서 calcium chloroaluminate의 합성율이 높았으며, 이는 소각재 소성 과정에서 Cl의 휘발 거동에 따라 calcium chloroaluminate의 합성을 및 분해 온도가 결정되기 때문이다. 따라서 생활폐기물 소각 비산재를 밀폐형 소성로에서 소성할 경우, 많은 양의 CCA를 합성할 수 있었다.

참고문헌

- 환경부: “2007 전국 폐기물 발생 및 처리현황”(2008).
- 국립환경과학원·한국환경자원공사, 2007 전국 폐기물 발



- 생 및 처리현황, 2008.
3. Zhang, F., Yamasaki, S., Nanzyo M., 2001 : Application of waste ashes to agricultural land-effect of incineration temperature on chemical characteristics, *Sci. Total. Environ.* **264**(3), pp 205-214.
 4. Hui-sheng S., Li-li K., 2009: Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash-cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system, *Construction and Building Materials*, **23**(5), pp 2160-2166.
 5. Wang K. S., Chiang K. Y., Perng J. K., Sun C. J., 1998: The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes, *J. Hazard. Mater.*, **59**(2-3) pp 201-210.
 6. J. Pera, L. Coutaz, J. Ambrosie, M Chababbet, 1997: Use of incinerator bottom ash in concrete, *Cement and Concrete Research* **27** (No. 1) 1-5.
 7. Wang K. S., Chiang K. Y., Perng J. K., Sun C. J., 1998: The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes, *J. Hazard. Mater.*, **59**(2-3) pp 201-210.
 8. Sakai, S., Hiraoka, M., 2000: Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal process,i, *Waste Manage* **20**(2-3), pp 249-258.
 9. Mangialardi T., 2001 : Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate, *J. Hazard. Mater.*, **87**(1-3), pp 225-239.
 10. Cheng T. W., Ueng T. H., Chen Y. S., Chiu J. P., 2002 : Production of glass-ceramic from incinerator fly ash, *Ceram. Int.*, **28**(7), pp 779-783.
 11. 유광석, 안지환, 한동윤, 조계홍, 오명환, 2009: 'Alinite계 클링커 제조 시 MgO의 영향' *J of Korea Inst. of Resources Recycling*, Vol.18, No. 3, pp 49-54.
 12. Inam Jawed and Jan Skalny, 1977: Alkalines in Cement: A Review, Vol 7, pp. 719-730.
 13. Yansheg Liu, Liting Zhegn, Xiaodong Li, Shaodong Xie, XEM/EDS and XRD characterization of raw and wasted MSWI fly ash sintered at different temperatures, *J. of Harazadous Materials* **162**(2009), pp 161-173.

柳光錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
 - 당 학회지 제16권 3호 참조
-

黃漸浩

- 2009년 명지대학교 무기재료공학과 학사
 - 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원처리연구실 연구생
-

李誠浩

- 2009년 명지대학교 무기재료공학과 석사
 - 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원처리연구실 계약연구원
-

安芝煥

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제10권 4호 참조
-