大韓環境工學會誌 論文 – Original Paper 857~861. 2010

# 소각재로 제조한 건축외장재의 VOCs 흡착 특성 평가
# Characteristics of VOCs Adsorption of Brick Prepared by MSWI Fly Ash

반효진* · 정재아 · 이우근†
Hyo-Jin Ban* · Jae-A Jeong · Woo-Keun Lee†

강원대학교 환경공학과 · *한국건설기술연구원 첨단환경연구실
*Department of Environmental Engineering, Kangwon National University*
**Advanced Environment Technology Research Division, Korea Institute of Construction Technology*

(2008년 11월 12일 접수, 2010년 9월 30일 채택)

**Abstract :** Recently photochemical smog has become a serious urban air pollution. And VOC is the major pollutant for it. With the advance of industrialization and urbanization, MSWI fly ash and sewage sludge and melting slag were generated. It is necessary to de-toxificate ashes, because they contain many toxic constituents and probably lead to contaminate the environment. The objective of this research was to prepare multi-functional brick which is able to remove VOCs in ambient air. The bricks were made of MSWI fly ash, sewage sludge and slag. The benzene adsorption experiment by brick was acted to evaluate its adsorptivity. And also photocatalyst material was coated to enhance its adsorptivity and the endurance on the brick. According to the result, the benzene showed 74~96%. The removal efficiency was increased and the breakpoint time was lengthened by coating a brick.
**Key Words :** *VOCs, Bricks, Waste, MSWI Fly Ash, Melting Slag, Sewage Sludge*

**요약 :** 매년 대도시 지역과 그 주변에 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가하여 오존주의보 발령횟수가 증가하는 추세이다. 따라서 오존의 전구물질인 VOCs에 대한 제어과정이 시급한 실정이다. 국내에서 발생되는 폐기물 중 소각재와 하수슬러지는 발생량이 증가됨에 따라 그 처리 방안이 요구되고 있다. 소각재와 다른 폐기물을 이용하여 건축외장재를 제조하여 소각재 중의 유해중금속을 안정화시키고 제조한 외장재로 대기 중의 VOCs를 흡착, 제거할 수 있다면 환경 부하 저하, 자원 재활용 및 VOCs control이라는 면에서 매우 유용할 것으로 판단된다. 제조한 외장재의 VOC 흡착특성을 알아보기 위해 벤젠 흡착실험과 SEM분석, BET분석을 수행하였고 외장재의 흡착특성을 유지하기 위해 광촉매 코팅을 하여 그 효과를 알아보았다. 실험결과 벤젠 제거 능력은 74~96%로 높게 나타났고 제조한 외장재의 표면에는 다양한 공극이 발달되어 있음을 알 수 있었다. 또한, 외장재의 환경안정성을 알아보기 위해 중금속 용출실험을 수행한 결과 중금속이 안정화 되어 용출양이 현저히 감소한 것을 알 수 있었다.
**주제어 :** VOCs, 폐기물, MSWI Fly Ash, 용융슬래그, 하수슬러지

## 1. 서 론

최근 대도시 주변의 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가하여, 오존주의보 발령횟수 또한 증가하고 있다. 오존 생성물질 중 VOCs는 주로 도장, 세정, 대형 배출원(제조업)등 점오염원에서 많이 발생된다. 이런 점오염원에서의 배출은 정부의 적극적인 규제강화로 배출관리가 이뤄지고 있으나 주유소, 세탁소, 정비소 등 비점오염원의 VOCs 배출 특성은 배출원의 수가 많고 농도가 높아 환경에 미치는 영향이 크지만 시설의 크기가 영세하며 배출억제 방지시설을 설치하기 위한 기본 준비가 미흡하고, 방지기술면에서도 국내 기술이 낙후되어 그대로 VOCs를 대기 중으로 배출하고 있는 실정이다.[1] VOCs는 대기로 배출되면 바로 확산되어 처리가 매우 어렵다는 단점을 가지고 있어 배출원에서의 처리 방법이 요구된다.

또한 최근 소각시설이 증가함에 따라 소각재의 발생량이 증가하고 있어 소각재의 처리가 또 다른 문제점으로 부각되고 있다. 소각재는 다량의 중금속 등 유해물질을 함유하고 있어 소각재가 부적절하게 처리 될 경우 2차 환경오염을 유발할 가능성이 있기 때문에 이들의 적정처리에 대한 연구가 시급하다. 특히 소각비산재(Municipal solid waste incineration fly ash: MSWI fly ash)는 3,000~8,000 $cm^2/g$ 범위의 넓은 비표면적을 가지고 있어 흡착능이 매우 크고 구성성분이 제올라이트와 비슷하여 과거로부터 흡착제 제조에 관한 연구가 진행되어 왔다.[2]

그리고 정부의 수질개선 및 환경오염 방지를 위한 노력으로 하수처리장의 신설 및 확장계획에 따라 하수슬러지의 양은 향후 계속하여 늘어날 것으로 예상되나, 2006년 3월 런던협약의정서가 발효됨에 따라 하수슬러지는 2010년 까지만 해양배출이 허용되기 때문에 하수 슬러지 처리가 새로운 문제로 대두되고 있다. 하수슬러지 및 중간 잔류물에 대한 연구는 친환경적인 재활용에 중점을 두고 건조, 소각, 탄화, 고화 등 다각적인 방향으로 진행되고 있다.[3,4]

이와 같은 폐자원을 외장재의 소재로 개발하고, 원천적으로 제어되지 않고 대기 중에 배출되는 VOCs를 제거할 수 있는 기능성을 추가한다면, 폐자원의 처리 및 VOCs 제거

† Corresponding author E-mail: woklee@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6533 Fax: 033-254-6357

라는 일석이조의 효과를 기대할 수 있다. 그동안 비산재와 하수슬러지의 특성을 이용하여 흡착제,[5] 경량골재[6] 및 벽돌소재[3,4,7,8]로 활용한 선행연구가 있었으나 아직 VOCs 제거에 적용한 연구는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 소각재, 용융슬래그 및 하수슬러지 등 폐자원을 이용하여 대기중의 VOCs 제거 기능을 가진 외장재를 제조하여 그 특성을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 대상시료

본 연구에서는 넓은 비표면적을 가져 흡착능이 큰 소각비산재를 사용하여 외장재를 제조하였다. 시료는 750 ton/day의 처리 용량을 가진 도시고형폐기물 소각장에서 배출된 비산재를 채취하여 사용하였다. 또한, 콘크리트 골재나 아스팔트 혼화재 등으로 널리 재활용되고 있는 용융슬래그를 채취하여 사용하였다. 외장재의 VOCs 흡착능 향상을 위한 탄소원으로 유기물이 풍부한 하수슬러지를 첨가하였다. 본 연구에서 사용한 하수슬러지는 C시 하수처리장에서 채취하였으며, 탈수 후 중력식 벨트로 이동되는 슬러지케이크를 임의적으로 채취한 후, 냉장보관하여 사용하였다.

폐자원에 부족한 벽돌의 주요성분을 보충하기 위해서 점토를 첨가하였다. 점토는 벽돌공장에서 사용하고 있는 배합토를 사용하였다.

### 2.2. 외장재 제조

본 연구에서는 점토벽돌을 제조하는 방식으로 외장재 시편을 제조하였다. 시편 제조 방법은 다음의 Fig. 1과 같다.

먼저 원료로 사용되는 소각재와 점토, 용융슬래그는 모두 105℃ 오븐에서 24시간 이상 건조 시킨 후 16 mesh (>1.13 mm)체로 체가름하였다.

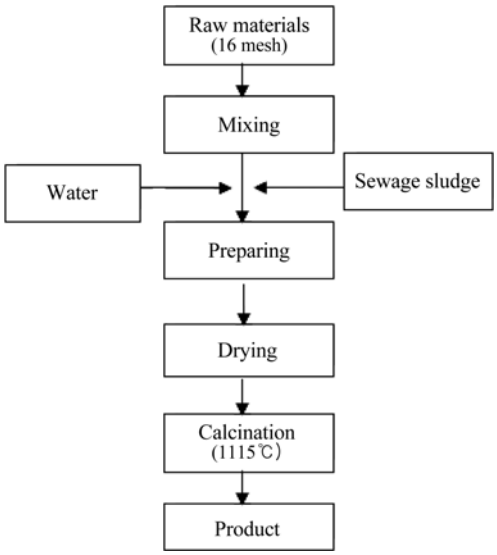



Fig. 1. Schematic diagram for brick preparation.

건조된 재료를 선행연구에 따라[9] 소각재 20%, 용융슬래그 10%, 점토 65%의 비율로 칭량한 다음 혼합기를 이용해서 약 1분 동안 혼합한 뒤 물과 하수슬러지(5%)를 첨가하여 배합토를 만들어 압축성형기에 넣고 100 $kg_f/cm^2$의 압력을 가하여 성형하였다. 성형 후 24시간 자연건조 시킨 다음 건조기에 넣어 80℃에서 24시간, 160℃ 24시간 건조시킨 후 1,115℃의 온도조건에서 소성하였다. 승온율은 5℃/min이었으며 2시간 유지 후 로내에서 서냉시켜 급속한 온도변화로 인한 외장재의 변형을 방지하였다. 실험에 사용한 외장재 시편은 230 × 114 × 25 mm 크기로 제조하였으며 105℃ 오븐에서 24시간 건조 후 사용하였다.

### 2.3. 광촉매 코팅

본 연구에서 제조한 외장재는 한번 시공되면 탈착이 불가능하며 흡착할 수 있는 양이 한정되어 있으므로 재생에 대한 검토 없이 장시간 사용하기 위해서는 흡착특성에 분해특성을 부가 할 필요가 있다.

$TiO_2$ 광촉매는 환경오염물질 분해능과 자정기능을 갖는다. 이러한 기능을 이용한다면 외장재 내에 흡착되어 있던 VOCs를 광분해 반응에 의하여 분해시킨 후 또 다른 VOCs를 흡착시킬 수 있고 초친수성을 나타내므로 외장재의 표면오염을 저감시킬 수 있을 것이다.

광촉매는 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 시판되는 P-25 (Degussa, Germany) 40 g과 $Na_2SiO_3$ (Jun-sei, Japan) 10 g을 증류수 500 mL에 녹여 코팅액으로 제조하였고, 코팅액을 시편 표면에 도포한 다음 80℃에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다.[10]

### 2.4. 벤젠흡착실험

제조한 외장재의 VOCs 흡착능을 알아보기 위해서 벤젠을 이용하여 흡착실험을 수행하였다.

흡착실험장치는 Fig. 3과 같이 가스 발생부, 흡착반응부, 측정부(GC)로 구성하였다. 가스 발생부에서는 가스발생기(impinger)에 벤젠(Junsei, Japan)을 넣고, 그 전단에서 공기를 유입시켜 벤젠이 기화되어 벤젠가스가 발생되도록 하였다. 이 과정에서 일정한 농도로 벤젠(gas)을 발생시키기 위해서 가스발생기 전단에 유량계(Cole-Parmer, USA)를 설치

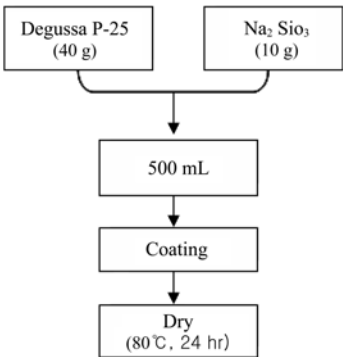



Fig. 2. Schematic diagram for photocatalst coating.

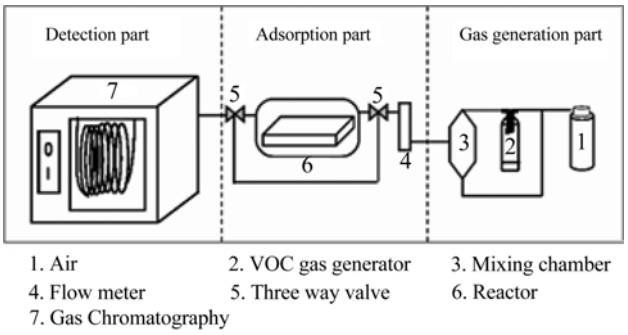



Fig. 3. Experimental apparatus of Benzene adsorption.

하였고, 가스발생기는 항온수조에 넣어 일정 온도를 유지할 수 있도록 하였다.

발생된 벤젠의 농도를 분석한 결과 대기 중에 비해 매우 고농도로 발생되는 것으로 분석되어 Mixing Chamber를 연결하여 대기 중 공기를 불어넣어 농도를 희석하는 것과 함께 반응조 내 환경을 대기 중의 공기와 유사한 환경으로 만들도록 하였다.

흡착반응부의 아크릴 반응조는 Fig. 4의 형태로 제작하였다. 반응조 내로 유입된 유체가 확산되기 위해서 유입구 부분은 60° 기울여지도록 제작하였고 이에 따라 제조한 시편도 60°로 기울여 놓았으며 반응조의 총 용량은 10 L가 되도록 제조 하였다. 또한 광촉매 코팅에 대한 효과를 알아보기 위해 반응조 상단에 UV램프를 설치하였다.

벤젠 흡착 반응은 먼저 회분식으로 반응조 내 일정량의 벤젠을 유입시킨 뒤 시간에 따른 벤젠 농도의 변화를 알아보았다. 그리고 같은 농도의 벤젠을 가지고 연속적으로 주입해 농도변화를 알아보는 실험도 수행하였다. 대기 중 벤젠의 농도는 매우 적지만 국부적으로 발생되는 고농도의 VOCs를 처리하는 경우의 흡착이 우선 필요할 것으로 판단되어 100~1,000 ppm 사이의 농도에서 흡착 실험을 수행하였다.

반응조 내의 벤젠 농도는 on-Line로 연결된 검출기 FID가 장착된 Gas Chromatography (DS3200, Korea)를 사용하여 분석하였다.

### 2.5. 미세구조 관찰

본 연구에서 제조한 외장재의 미세구조를 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscope (JSM-5410, Japan)로 분석하였다.

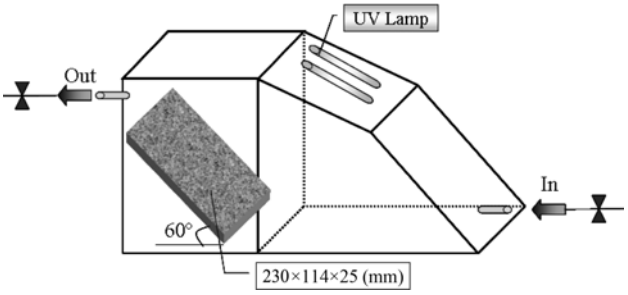



Fig. 4. Experimental apparatus for Benzene adsorption.

### 2.6. 중금속 용출시험

외장재 제조에 사용한 재료는 모두 폐자원으로 중금속이나 유해 물질로 인한 2차오염이 우려되어 환경안정성을 살펴보기 위해 중금속 용출실험을 하였다. 용출실험은 한국표준용출실험법(Korea Standard Leaching Test:KSLT)과 미국 EPA (Environmental protection Agency)가 지정한 방법인 TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure)법으로 실험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 벤젠 흡착 실험

본 연구에서 제조한 외장재의 VOC 흡착특성을 알아보기 위하여 벤젠을 이용하여 흡착실험을 수행하였다.

#### 3.1.1. 흡착 농도에 따른 영향

외장재를 반응조 안에 넣고 벤젠의 농도를 각각 100 ppm, 200 ppm, 500 ppm, 1,000 ppm으로 하여 0.5 L/min의 속도로 20분 동안 반응조로 주입한 후 반응조 내의 농도 변화를 살펴본 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응조에 주입한 농도에 대한 시간별 농도 변화를 살펴보면, 1,000 ppm의 경우 초기에 급격히 농도가 감소하다가 50분 이후에 농도변화가 작아지면서 일정한 값에 도달함을 알 수 있었다. 이는 모든 농도에서 비슷한 경향을 나타내고 있다. 또한, 농도가 증가함에 따라 그래프의 기울기가 커지고 흡착시간이 감소되는 것을 볼 수 있다. 초기농도에 대한 제거율은 반응 농도가 증가함에 따라 70~95%로 증가하는 것으로 나타났다. 초기 벤젠이 유입되는 시기에 흡착량을 고려하지 않고 반응조 내의 농도변화량으로 흡착량을 살펴보면 농도가 높아질수록 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 6).

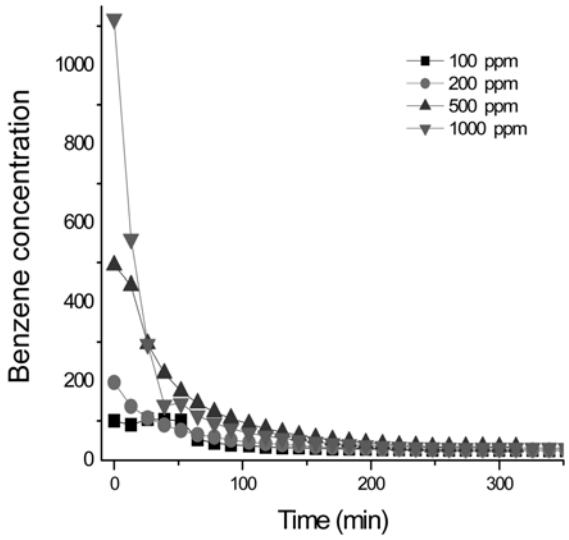



Fig. 5. Result of Benzene adsorption before photocatalyst coating.

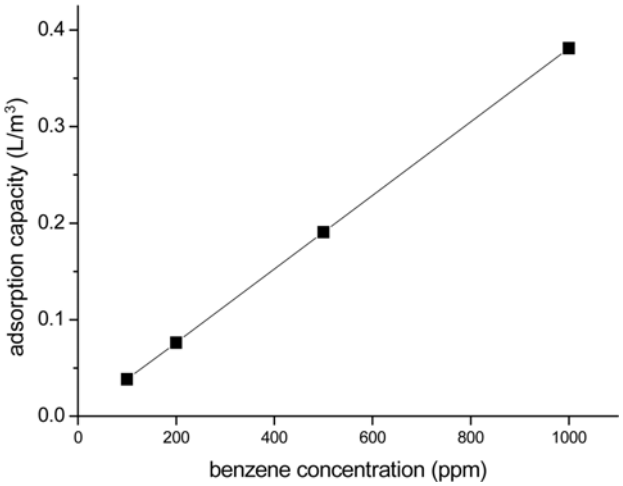



Fig. 6. Adsorption capacity on surface of brick by initial benzene concentration.

고농도일수록 흡착되는 양이 증가함에 따라 반응 시간이 증가되는 것이고, 초기 흡착질의 분압이 증가함에 따라 흡착속도가 증가하여 초기 흡착량 증가로 인해(50분 이내 대부분 흡착됨) 최종 흡착량도 증가하는 것으로 판단된다.[2] 주어진 온도에서 가스의 농도(분압)에 비례하여 평형 흡착량(능)이 증가하는 것은 Langmuir이나 Freundlich의 등온흡착식에서 제시된 일반적 흡착특성과 부합하는 것이다.[12]

또한 일정 농도의 벤젠 가스를 연속으로 주입하고 벤젠 가스의 유입 유출 농도를 알아보기 위해 Three way valve를 이용하여 유입농도와 유출농도를 분석하였다.

Fig. 7에 나타낸 실험결과에 따르면 농도가 증가함에 따라 파과 곡선의 기울기가 커지고 파과가 빨리 일어남을 알 수 있었다. 초기 주입 농도가 100 ppm인 경우 벤젠을 주입 후 약 26분까지는 처리 효율이 높았으나, 그 후 급격히 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 모든 농도에서 비슷한 경향을 나타내었고, 농도가 높을수록 그 속도는 점점 빨라졌다.

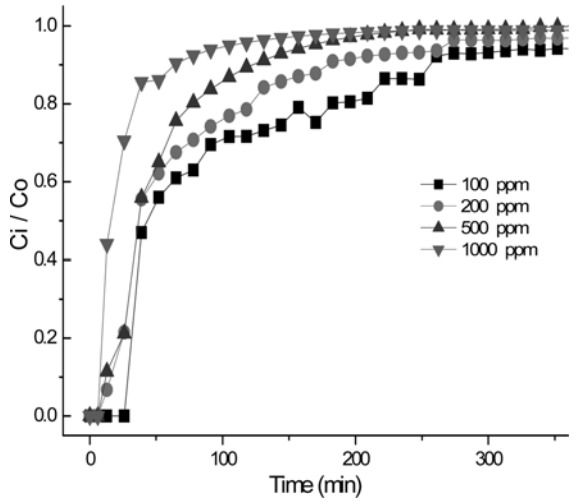



Fig. 7. Effect of Benzene concentration on the breakthrough curve onto the prepared brick.

또한 파과시간은 100 ppm이 261분, 1,000 ppm이 105분으로 농도가 증가함에 따라 파과 시간이 단축되는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 회분식과 마찬가지로 주입되는 가스의 농도가 증가 할수록 흡착질의 분압이 높아져 외장재 표면에서의 물질 이동 속도가 커지므로 흡착 속도가 증진되어 초기 흡착량이 증가한 것으로 판단된다.

### 3.2. 광촉매 영향 분석

본 연구에서 제조한 외장재는 VOCs가 흡착되더라도 그 효과가 일회성이거나, 지속되지 않는다면 외장재의 기능성은 유효하지 못할 것이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 제조한 외장재에 광촉매 코팅을 하여 광촉매영향을 분석하였다.

외장재에 광촉매를 코팅하기 전·후의 흡착 반응을 살펴보면(Fig. 8), 벤젠의 농도가 200 ppm인 경우에는 광촉매 코팅에 따른 변화가 나타나지 않았으나 고농도인 1,000 ppm에서는 광촉매 코팅전 반응초기에 급격히 흡착반응이 일어났으나 광촉매를 코팅한 외장재의 경우 반응조 내 농도 변화가 서서히 일어남을 알 수 있다. 광촉매를 코팅한 외장재의 경우 초기 농도의 감소가 완만히 이루어져 반응시간이 길어 순간 흡착량이 급격히 감소하지 않고 서서히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 외장재 표면에 광촉매를 코팅함으로써 외장재 표면의 공극(pore)을 막아 흡착능을 감소시키는 것으로 판단된다. 그러나 300분 이후의 처리효율은 광촉매를 코팅하지 않은 것과 같은 것으로 나타났다. 이는 광촉매의 코팅에 의해 외장재 자체의 흡착량은 감소하였으나, 광촉매의 광산화 작용으로 인해 벤젠이 추가적으로 더 제거 된 것으로 판단된다. 또한 VOCs가 장시간 배출될 때 VOCs의 흡착 및 분해 반응이 동시에 일어나 흡착능의 급격한 저하를 막아줄 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 일조시간 동안 외장재 내에 흡착 되어 있는 VOCs를 분해하여 외장재의 흡착특성을 유지시키는데 긍정적인 요인으로 작용할 것이라 판단된다.

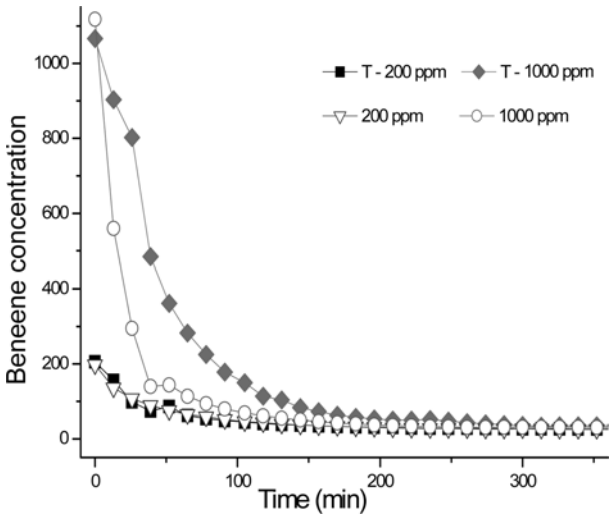
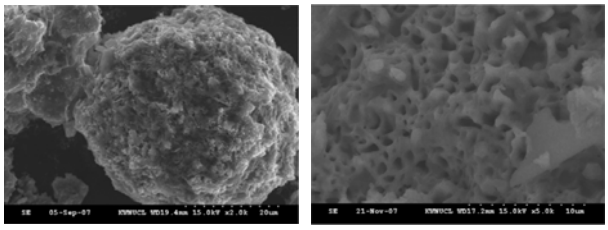



Fig. 8. Result of Benzene adsorption after photocatalyst coating.

### 3.3. 미세구조 관찰

제조한 외장재의 물리적 특성을 알아보기 위해 SEM과 비표면적을 분석하였다.

소각비산재의 형태를 관찰해보면 일반적으로 구형의 형태를 가지고 있는 것으로 나타났으나, 본 실험에서 제조한 시편에서는 소각재의 이런 구조적 특성이 뚜렷하게 나타나지 않았다(Fig. 9). 제조한 외장재의 표면부분의 비표면적 분석 결과 비표면적은 7.937 $m^2/g$으로, 이는 소결작용이 진행되면서 표면에 다양한 공극(pore)이 생성되어 VOCs 흡착능을 갖고 있는 것으로 판단된다.



MSWI fly ash (×2000) Brick (×1000)

Fig. 9. SEM analysis result of MSWI fly ash and Brick.

### 3.4. 환경안정성 평가

실험에 사용된 소각재와 제조한 외장재의 중금속 용출실험결과를 Table 1에 나타내었다. 실험 결과, 소각재 내에 다량 함유되어 용출되던 중금속이 소성과정동안 열처리 과정을 통해 중금속이 안정화 되어 용출량이 현저히 감소된 것을 알 수 있다. 이는 폐기물 용출기준에 크게 미치지 못하는 수치로 환경적으로 안정한 것으로 판단된다.

Table 1. Result of Leaching teat by KSLT method and TCLP method (Unit : mg/L)

| Method | Material | Pb | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|
| KSLT | MF* | 29.47 | 0.12 | 20.51 |
| | Brick | N.D** | 0.23 | 0.06 |
| | L.S*** | 3.0 | 3.0 | – |
| TCLP | MF | 29.05 | 0.13 | 2.86 |
| | Brick | 0.22 | 0.30 | 0.01 |

*MF : MSWI fly ash
**N.D : Not detected
***L.S : Leching Standard

## 4. 결 론

1) 제조한 외장재의 VOCs 흡착능을 알아보기 위해 벤젠 흡착실험을 수행한 결과, 벤젠 제거 효율은 74~96%, 저감효과가 있는 것으로 나타났다. 반응조 내에 주입되는 벤젠의 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다.

2) VOCs 흡착능을 유지하기 위해 제조한 외장재에 광촉매 코팅을 한 결과, 광촉매 코팅으로 인해 외장재 표면에 발달된 공극(pore)이 감소되어 흡착속도가 저감되었으나 광촉매의 광산화 작용으로 외장재 흡착 반응과 분해 반응이 동시에 일어나 외장재의 흡착능을 유지시켜 줄 것으로 판단된다.

3) 제조한 외장재의 환경안정성을 알아보기 위해 중금속 용출실험을 한 결과 소성과정동안 중금속이 안정화되어 외장재로 사용 시 환경적으로 안정할 것으로 판단된다.

KSEE

## 참고문헌

1. 안형환, “극세섬유와 광촉매를 이용한 포름알데히드의 광분해 특성,” *Journal of Korean Institute of Gas*, **10**(2), 1~6 (2006).
2. 심영숙, 구명희, 이우근, “소각재에 활성화제 첨가에 따른 흡착제 제조와 Benzene의 기상 흡착특성,” *J. Kor. Soc. Waste Manage.*, **20**(3), 214~221(2003).
3. Zhang, H., Zhao, Y. and Qi, J., “Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile,” *J. Hazard. Mater.*, **141**, 106~114 (2007).
4. Lee T. C., Wang W. J. and Shih P. Y., “Slag-cement mortar made with cement and slag vitrified from MSWI fly-ash/scrubber-ash and glass frit,” *Construction and Building Materials*, **22**(9), 1914~1921(2008).
5. 심영숙, 이우근, “소각재를 이용한 흡착제 제조(I),” 대한환경공학회지, **23**(8), 1379~1387(2001).
6. Chiou, I. J., Wang, K. S., Chen, C. H. and Lin, Y. T., “Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash,” *Waste Manage.*, **26**, 1453~1461(2006).
7. Dondi, M., Ercolani, G., Guarini G. and Raimondo, M., “Orimulsion fly ash in clay bricks-Part 1: composition and thermal behaviour of ash,” *J. European Ceram. Soc.*, **22**, 1729~1735(2002).
8. Jordan, M. M., Almendro-Candel, M. B., Romero, M. and Rincon, J. Ma., “Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies,” *Appl. Clay Sci.*, **30**, 219~224(2005).
9. 반효진, 박은주, 이우근, “소각재를 이용한 건축외장재 제조,” 대한환경공학회지, **31**(2), 114~118(2009).
10. 윤석영, 노준형, 류봉기, 박순제, 이승호, “산화티탄 광촉매를 이용한 VOC 가스 처리효과에 관한 연구,” *Kor. J. Mater. Res.*, **10**(5), 328~334(2000).
11. Mun, K. J., “Development and tests of lightweight aggregate using sewage sludge for nonstructural concrete,” *Construction and Building Materials*, **21**, 1583~1588(2007).
12. 박병배, 이석기, 박영성, “NaOH로 첨착된 활성탄의 표면특성과 $H_2S$ 흡착능,” *J. Korean Ceram. Soc.*, **38**(4), 319~324(2001).