

도시 소각장 소각재(바닥재)를 이용한 건설자재 재활용에 관한 연구

한상민[†] · 강성원 · 최유정 · 김미희 · 김시영 · 김효진 · 김도훈
토양폐기물과

Study on the Recycling of the Construction Materials by Utilizing Bottom Ash in Municipal Solid Waste Incinerator

Han Sang-min[†], Kang Seong-won, Choi You-jeung, Kim Mi-hee,
Kim Si-young, Kim Hyo-jin and Kim Do-hoon

Soil and waste Division

Abstracts

In Korea, MSWI(Municipal Solid Waste Incinerator) has been continuously constructed since 1984. About 12 - 15 % of bottom ashes were generated in MSWI, 2011. The amounts of municipal solid wastes which were treated in incinerators were 3.2 million tons in 2011. The estimated quantity of ashes generated from incinerators is approximately 1,700 tons per day in Korea. The approximately 30,000tons of ashes was generated at 3 large incineration plants located in Busan(Dadae, Myoungji, Haewoondae) during 2013. We need to find a treatment method for stabilizing heavy metals contained in ashes and recycling ashes. This study was conducted to develop a new solid stabilizer that can prevent to elute heavy metals from ashes and to reuse solidified ashes as construction materials.

Because most polyvalent cations transfer to insoluble hydroxide or carbonate with pH of cement mixture in solidification process, the solidification is effective treatment method for hazardous heavy metals in waste. Hazardous heavy metals sludge generated from incineration process contains various inorganic ions as well as organic substances, so it possibly occur negative effect on the hydration of cement. Most of the inorganic ions generally are help to speedup hydration reaction.

In elution test, bottom ashes mixed with new solid stabilizer were effective in reducing heavy metals. The removal rates of Pb and Cu in bottom ashes with solid stabilizer were 73 % and 88 %, respectively. The compressive strength of solidified ashes with 2 % of solid stabilizer(S type) increased to 45 kg/cm². The compressive strength of S type was 1 - 2 kg/cm² higher than that of M and H type.

The stabilizer helped to distribute homogeneously particles of cement and to promote hydration reaction by adding accelerators(Na and K ions).

Key words : bottom ash, stabilizing heavy metals, compressive strength, solid stabilizer

서 론

산업화와 도시화에 따른 도시의 폐기물 발생량은

증가되고 있고, 종류와 성상 또한 복잡·다양해져 이들의 적정처리 방법에 관심이 집중되고 있다. 발생 폐기물의 소각처리는 부피와 양을 85 % 이상

[†] Corresponding author. E-mail : hsm7777@korea.kr
Tel : +82-51-309-2943, Fax : 82-51-309-2929

감소시킬 수 있어 매우 효과적인 처리방법이다. 그러나 매립지의 사용기간 연장과 발생되는 열의 재사용이 가능하지만 유해한 금속성분을 함유한 재의 발생으로 단순 매립 처분이라는 문제점을 안고 있다.

산업화는 유해물질이나 고분자재료의 사용 확대에 따른 폐기물의 질적인 악성화를 가져왔다. 폐기물 문제의 원인을 산업화, 도시화로 특징되는 현대 사회의 대량생산, 대량소비문화에서 찾는다면 이를 해소하기 위한 대안도 소모적인 생산·소비문제화를 폐기물을 발생을 최소화하는 「자원순환형 사회경제체계」로 전환하는 데에서 출발하여야 할 것이다.

폐기물이 환경오염의 가장 큰 문제로 인식되기 시작한지 불과 20 - 30년 밖에 지나지 않으나 실제로 발생하는 환경오염 사례 혹은 잠재적인 환경피해의 심각성 때문에 유해폐기물의 관리 및 처리기술 개발이 절실히 요구되고 있으며, 또한 폐기물의 재활용을 활성화하기 위해 정부는 자원 재활용을 촉진하기 위하여 정부 발주 공사의 경우 일정비율 이상의 재생 골재 사용을 의무화 하는 법안이 추진 중에 있다.

정부에서는 생활폐기물의 감량화 및 자원화 시책의 적극적인 추진을 통하여 2015년까지 추정발생량의 20 %를 감량하고 재활용기반시설의 확충과 재활용기술개발 및 재활용산업을 육성하여 재활용율을 53 %로 제고시켜 나가는 한편 국토여건 및 매립부지난 등을 고려하여 소각처리 목표를 30 %(2011년도 23 %)로 설정하고 재활용이 어려운 폐기물과 불연성폐기물 소각잔재물에 한정하여 매립처리율을 17 %(2011년도 30 %)수준까지 낮춤으로써 현재 사용중인 매립시설의 사용기간을 연장해 나갈 계획이다.

폐기물의 통합관리시스템(integrated solid waste management)에서 소각로는 가연성 폐기물의 중간

처리기술로써 현재까지 범용적으로 사용되고 있는 기술이다. 국내에서 현재 가동중인 대단위 생활폐기물 소각시설이 37개소(2011:환경부)가 있으며, 폐기물관리 정책에 따라 폐기물을 효율적으로 재활용하고 발생을 최소화하기 위하여 생활폐기물의 발생 억제, 감량, 재활용, 에너지 회수를 포괄하는 개념으로 소각을 통해 최종처리되는 폐기물을 최소화하려는 정책이다. 따라서 국내에서 소각시설로 반입되는 생활폐기물의 양은 약 320만t/y이며 소각재(바닥재)발생량은 약 51만t/y(2011:환경부)이 발생되고 있다. 현재 우리시 3개 소각장(명지, 해운대, 다대: 2013년 6월말폐쇄)에서 하루 약 550t/d 생활폐기물이 반입 소각되며, 하루 약 90t/d(약 3만t/y)의 소각재(바닥재)가 발생되고 있다.

이러한 소각시설에서 배출되고 있는 소각재는 일반폐기물로 분류하여 도시쓰레기와 같이 매립 처리할 수 있으나, 일부 비산재 등의 소각재에서 중금속이 용출될 수 있는 위험성이 존재하기 때문에 물리화학적인 처리를 한 후에 매립을 하고 있다. 또한 생활쓰레기 매립장에서는 소각재의 반입을 반대하는 입장으로 소각시설의 운영 시 소각재의 처리 문제가 발생하고 있다. 소각재의 처리기술은 시멘트나 아스팔트를 이용한 첨가제 고형화 기술과 저온에서 소결시키는 소결기술, 고온에서 용융 고화시키는 용융기술 등이 있다. 최근에 와서는 중금속 용출현상이 거의 발생되지 않고 부산물을 재활용할 수 있는 용융기술의 개발에 많은 연구가 진행되고 있으나 고비용 및 운전의 어려운 점 등 많은 단점이 있다. 소각재 등과 같은 폐기물의 재활용을 위해서는 먼저 선행되어야 하는 부분이 환경에 대한 안전성의 확보이다. 우리나라의 경우 1995년 폐기물 관리법이 개정되기 이전에는 시멘트를 사용한 소각비회의 고형화에 있어서 고화물 1 m^3 당 150kg 이상의 시멘트를 혼합하도록 규정하였으며 고

화체의 압축강도도 10 kg/cm^3 이상으로 규정하였 다. 특히 소각재의 경우에는 중금속에 의한 위해성 의 우려가 높으므로 처리 및 재활용을 위한 대책 마련 시 이를 필히 고려하여야 한다.

연구배경 및 이론적 고찰

연구배경

본 연구는 소각재 등의 폐기물을 시멘트, 골재, 물과 혼합 고형화 할 때에 첨가하는 액상의 고화 안정처리제(HSM제)의 효과로써, 본 약제는 염화나트륨(NaCl), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 알루민산나트륨(NaAlO_2), 염화제이철(FeCl_3)등의 Na, Ca 및 K이 온화합물과 리그닌 설포산소다 및 멜라민수지 설포산 소다 등을 함유하고 있다. 이 고화안정처리제는 ①시멘트 수화반응을 강력히 촉진하는 것과, ②동시에 수화반응의 지속효과도 있어 CaO , C-S-H(Tobermorite)등의 생성증대로 고형물의 강도를 현격히 증가시키게하며, ③장기간노출시 시멘트수화 생성물의 유리수로 인한 공극 등을, 증대생성된 팽창재 CaO 등이 충진시킴으로써 장기강도 및 장기저항성이 우수해지는 시멘트고형체를 제조하여 소각재 등의 폐기물을 안정처리하여 재활용 제품화 할 수 있는 기술이다.

유해폐기물을 처리하는 방법 중에서 시멘트법은 경제성 및 처리의 용이성 등으로 가장 널리 이용되고 있으나, 고형화 과정에서 고화체의 부피가 폐기물 양의 최고 두배 이상까지 증가하기 때문에 고화체의 부피를 최소화하고 중금속 폐기물을 고형화하기 위해서는 적은양의 고화체로 많은 양의 중금속 폐기물을 안전하게 고정시킬 수 있어야 한다. 또한 고형화 시킨 폐기물 고화체의 용출특성이나 기계적 강도 등이 다른 고형화 방법에 의해 생성된 폐기물 고화체와 같거나 향상되어야 한다고 보고되

어져 있다.⁵⁾

또한 폐기물의 양에 따라 시멘트 고화체의 강도가 시멘트 모르타르의 강도에 비해 크게 감소하는데 이러한 강도 저하를 방지하기 위해 각종 첨가제 등을 사용하고 있으며, 이러한 첨가제중 시멘트에 석탄회나 제철슬래그 등을 일정비율만큼 첨가하는 방법들이 연구되어왔다. 한편 폐기물내 유해성분의 평가는 용출실험을 통하여 그 폐기물의 유해정도를 판단할 수 있는데 이러한 판정의 여부는 유해 폐기물의 중간처리방법 및 최종처리 방법을 결정하거나 폐기물이 매립되었을 경우 침출수로 배출될 수 있는 오염물질의 양을 예측하는 것이라 할 수 있다. 이러한 용출실험은 전 세계적으로 시행되고 있으나, 용출방법과 용출액 판정기준이 상이하여 결과의 객관적인 비교가 어렵다는 문제점을 가지고 있다.

이론적 고찰⁵⁾

폐기물의 고형화 반응은 시멘트 혼합물의 pH에 따라 대부분의 다가 양이온이 불용성의 수산화물이나 탄산염으로 변화되기 때문에 특히 독성이 큰 고농도의 중금속 폐기물 처리에 효과적이다. 각종 공정 중에 발생되는 유해한 중금속 폐기물에는 다양한 종류의 무기이온들 외에도 유기물질들이 존재하므로 시멘트의 수화 반응에 악영향을 나타내지만 일반적으로 F^- , PO_4^{3-} , OH^- 등에 의해 침전 가능한 이온들을 제외한 대부분의 무기 이온들은 수화 반응을 촉진시킨다.

수화반응을 저해하는 요인에는 2가지가 있는데, 첫째 시멘트입자 표면에 침전물을 형성하여 물과 시멘트의 접촉을 억제하는 경우로 석고를 예로 들 수 있다. 또한 중금속 수산화 침전물과 그 밖의 무기성 침전물도 시멘트 입자 표면에 흡착되면 수화 반응을 저연시키는 것으로 알려져 있다.

Tashiro^{5,27)}에 의하면 Zn, Pb, Cu 등은 시멘트의 칼슘이온과 반응하여 수산화물로 침전하거나 Ca(OH)₂와 반응하여 복염을 형성함으로써 시멘트 수화에 악영향을 미칠 뿐만 아니라 시멘트의 초기 강도 저하를 가져온다고 하였다. 그러나, Frank^{5,28)} 등에 의하면 Cd의 경우 반응 초기에 Cd(OH)₂를 생성하여 CSH(calcium silicate hydrate)와 Ca(OH)₂의 침전핵으로 작용함으로써 강도 증진에 기여하는 것으로 알려져 있으며, Bishop⁵⁾ 등은 수화반응 초기에 생성되는 수화물인 ettringite의 자유도가 크기 때문에 이온 치환 등에 의해 중금속이 온을 효율적으로 고정화시키는 것으로 발표 한 바 있지만, 이에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 중금속이 고화체 내에 갇히게 되는 것은 수화 반응에 의해 일어나는 작용이므로 효율적인 중금속처리, 유해폐기물의 안정화를 위해서는 시멘트 수화 반응에 대한 고찰이 필요하여 다음 장에 시멘트 수화반응에 대하여 이론적 근거를 상세히 기술 하였으며, 시멘트 고화체에 있어서 수화 반응에 영향을 주는 인자들이 직접 중금속 용출과도 밀접한 관련이 있다.

중금속 용출에 영향을 미치는 물리적 성질로는 물과 시멘트의 비율, 폐기물과 시멘트 비율, 양생기간, 공극의 크기, 투수계수, 압축강도, 기타 고화체에 대한 첨가물질의 종류 및 양 등을 들 수 있다. 이들은 서로가 복합적으로 작용하므로 각각의 영향

을 규명하기는 매우 어려우며, 1차적인 영향인자들로는 물과 시멘트의 비율, 폐기물과 시멘트의 비율, 양생기간, 고화체에 대한 첨가물질을 들 수 있고, 2차적인 영향으로 물리적 성질과 관계되는 공극의 크기, 투수계수, 압축강도 등의 성질을 거론 할 수 있다. 시멘트가 수화반응을 일으키면 체적이 증가해서 수화생성물이 입자사이의 공극을 채우게 되며, 이 때 수화정도와 물과 시멘트의 비율에 따라서 공극율이 달라지게 되는데, 물과 시멘트의 비율이 증가하면 공극율도 커지게 되고, 공극율이 커지면 용매의 침투율이 또한 증가하여 용출량이 증가하게 된다. 또한, 폐기물과 시멘트의 경우는 이 값이 증가하면 시멘트양에 대한 중금속 양이 상대적으로 증가하게되고, 증가한 폐기물 양만큼 시멘트의 양이 줄어들어서 수화를 일으킬 수 있는 물질이 줄어들기 때문에 강도가 저하되어 중금속 용출량이 높아지게 된다.

1) 시멘트의 수화반응^{5,6)}

시멘트 화합물의 상온에서의 수화반응을 요약하여 화학양론적인 식으로 나타낸 것으로 특히 Table 1 식(1.5), (1.6), (1.8)는 석고 공존 하에서의 화학반응식이다.

시멘트 화합물인 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF는 반응성이 높은 무수화물로서 물과 반응하여 용해도가 낮은 안정한 수화물을 생성한다.

Table 1. Hydration reaction of cement

2C ₃ + 6H ₂ O → C ₃ S ₂ H ₃ + 3Ca(OH) ₂	(1.1)
2C ₃ + 4H ₂ O → C ₃ S ₂ H ₃ + Ca(OH) ₂	(1.2)
2C ₃ A + 27H ₂ O → C ₄ AH ₁₉ + C ₂ AH ₈	(1.3)
C ₄ AH ₁₉ + C ₂ AH ₈ → C ₃ S ₂ H ₃ + Ca(OH) ₂	(1.4)
C ₃ A + 3CaSO ₄ + 32H ₂ O → C ₃ A · 3CaSO ₄ · 32H ₂ O	(1.5)
2C ₃ A + C ₃ A · 3CaSO ₄ · 32H ₂ O + 4H ₂ O → 3[C ₃ A · CaSO ₄ · 12H ₂ O]	(1.6)
C ₄ HF + (8+n)H ₂ O → C ₂ AH ₈ + C ₂ FH _n	(1.7)
C ₄ AF + 3CaSO ₄ + 32H ₂ O → C ₃ (AF) · 3CaSO ₄ · 32H ₂ O + Ca(OH) ₂	(1.8)

다음 Fig. 1과 Fig. 2에서와 같이 각 화합물의 수화속도는 91일간의 장기재령으로 보면 C_3S 가 가장 빠르지만, 수화개시 후 5시간 이내의 수화는 C_3A 의 수화속도가 가장 빠른 것을 볼 수 있다. 이와 같이 수화속도에 따른 응결 → 경화로의 진행이 클링커 광물의 강도발현에 영향을 미치며 Fig. 3과 같이 C_3S 와 $\beta-C_2S$ 가 장기적으로 높은 강도 발현을 보이고 있다.

2) 도시 소각 생활폐기물의 조성비 및 화학·물리적 특성

(1) 소각되는 생활폐기물의 조성비^{1,3)}

우리시 및 전국 소각장에서 소각되는 생활폐기물

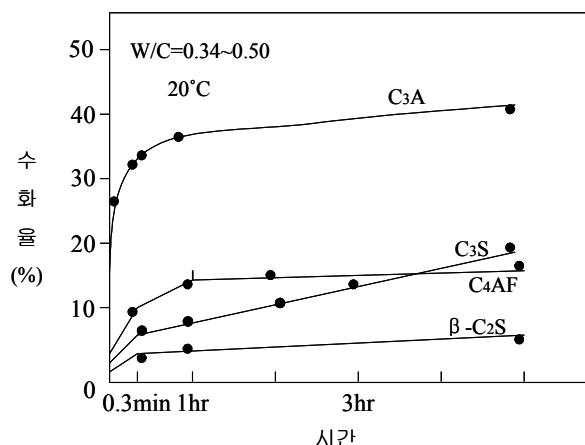


Fig. 1. Hydration velocity of cement compound(1).

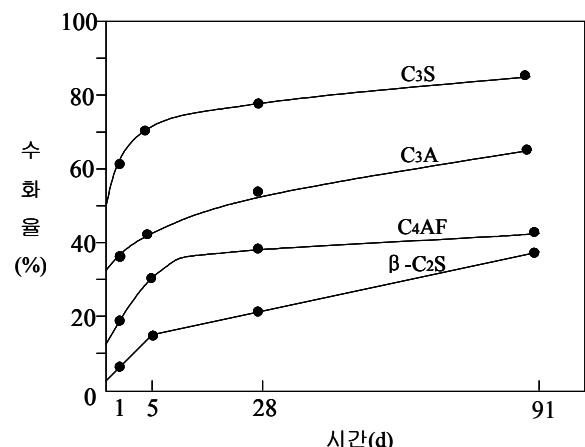


Fig. 2. Hydration velocity of cement compound(2).

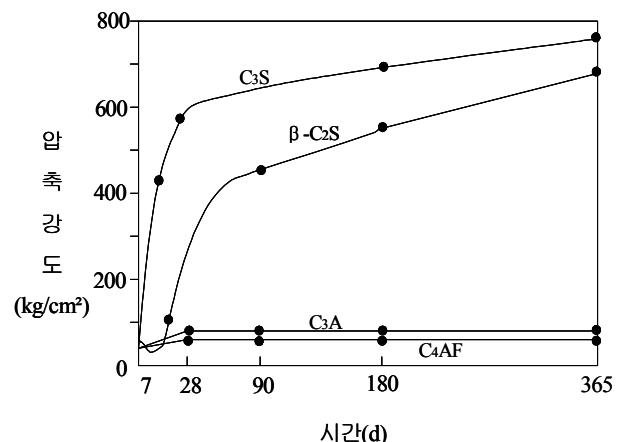


Fig. 3. Compressive strength of hydration cement compound.

의 성상을 Table 2 및 Fig. 4에 나타내었다.

Table 2에 나타난 물리적 조성비율을 보면 종이류가 33.92 %(전국) - 50.70 %(부산시)로 가장 많은 부분을 차지하고 있으며, 나무류가 1.4 %(부산시) - 7.85 %(전국)로 적은 부분을 차지하고 있고, 특히한 것은 전국적으로 음식물쓰레기에 분리수거가 이루어지고 있으나 소각되는 생활폐기물에 음식물조성비가 11.60 %(부산시) - 13.1 %(전국)로 아직도 많은 부분을 차지하고 있는 실정이다.

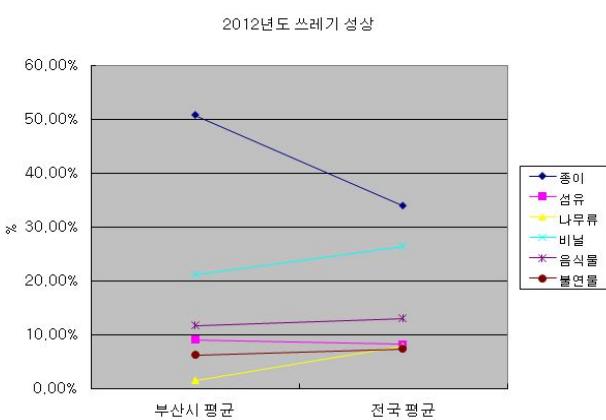
(2) 화학적 특성⁵⁾

도시 쓰레기를 소각하면 바닥재, 보일러더스트, 비산재 등 3가지 폐기물이 발생된다. 바닥재는 수분 함유기준 소각되는 쓰레기량의 10 - 15 %가 발생하고 보일러 더스트 및 비산재는 수분 함유 기준 쓰레기량의 1 - 1.5 %가 발생한다. 소각재의 물리적 조성에 있어 순수한 소각재가 64 %, 유리, 금속 등 불연물의 비율이 35 %를 차지하고 있다.

바닥재의 구조특성을 분석하면 유리상형태(Vitreous Type), 공극형태(Porous), 미세결정상(Micro-crystalline Type) 등 3가지 형태로 발생이 되었다. 유리상 형태는 매우 밝은 금속표면과 매우 단단한 구조로 된 검은 암석과 같은 형태이고, 공극형태

Table 2. Physical composition ratio of wastes from Busan and National(2012)

구분	물리적 조성						합계
월	종이	섬유	나무류	비닐	음식물	불연물	
1월	49.5 %	9.0 %	1.2 %	21.5 %	12.0 %	6.8 %	100 %
2월	49.4 %	9.9 %	1.0 %	20.9 %	11.9 %	6.9 %	
3월	50.2 %	8.8 %	1.8 %	21.5 %	10.9 %	6.8 %	
4월	51.0 %	9.0 %	1.8 %	20.9 %	11.0 %	6.3 %	
5월	51.5 %	8.8 %	1.7 %	20.5 %	11.0 %	6.5 %	
6월	51.4 %	8.8 %	1.5 %	21.0 %	11.5 %	5.8 %	
7월	51.0 %	8.7 %	1.1 %	21.2 %	12.0 %	6.0 %	
8월	50.5 %	8.5 %	1.2 %	21.5 %	12.5 %	5.8 %	
9월	51.0 %	9.0 %	1.4 %	22.0 %	12.0 %	5.6 %	
10월	51.0 %	9.0 %	1.5 %	20.0 %	12.5 %	6.0 %	
11월	51.5 %	9.6 %	0.7 %	22.0 %	11.0 %	5.2 %	
12월	50.7 %	9.0 %	1.4 %	21.1 %	11.6 %	6.2 %	
부산시 평균	50.70 %	9.00 %	1.40 %	21.10 %	11.6 %	6.20 %	
전국 평균	33.92 %	8.13 %	7.85 %	26.39 %	13.01 %	7.32 %	

**Fig. 4.** Physical compositions ratio of waste from Busan and National.

구조는 소각처리 시 낮은 온도에서 발생하고, 미세 결정사 형태는 바닥재의 가장 빈번한 형태로

서 매우 단단한 구조를 갖고 있다.

Table 3에서 바닥재에 대한 Microscopic 특성 결과를 보면, 유리상(Glass newly formed), magnetite(Fe_2O_3), Quartz(SiO_2), Melilites(황장석)를 주요 성분으로 하여 60여 가지의 암석 성분으로 구성되어있다. 이들 성분들은 소각장 순간 소각 온도와 시간, 반입되는 쓰레기 성상에 따라서 다른 형태로 석출되는데 거의 $1000^{\circ}C$ 이상에서는 glass상, $600 - 1000^{\circ}C$ 에서는 magnetite상, $700 - 800^{\circ}C$ 에서는 Melilites가 형성되어 온도 조건에 따라 생성되는 소각재의 성상이 크게 달라지고 있음을 보여주고 있다. 바닥재의 함유된 중금속은 Zn, Cu, Pb, Cr, Ni 정도가 함유되어있으나, 이 중

Table 3. Chemical compositions of bottom ash and fly ash

구분	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO ₃	ZnO	비고	단위(%)
바닥재	26.93	17.86	11.30	8.79	3.67	2.92	1.72	1.57		
비산재	34.40	14.46	8.03	2.60	4.80	1.45	3.95	0.92		

금속 성분들은 Table 3에서 구조 분석한 암석들 내에서 매우 견고한 형태로 고정화·안정화되어 있는 형태로서 낮은 용출농도를 나타내게 된다.

(3) 물리적 특성⁵⁾

건설골재는 제품의 품질에 직접적인 영향을 주는 것이기 때문에 관리가 매우 중요하며, 표면상태는 골재의 표면이 매끈함과 거칠기 정도에 따라 구분되지만, 특히 경도, 골재의 광물 크기, 공극의 특성에 따라 차이가 나고, 골재에 미친 힘의 정도에 따라 차이가 난다. 특히 골재의 표면은 입형과 같이 시멘트 혼합물의 강도 및 작업성에 큰 영향을 미치며, 때로는 표면의 거칠기가 입형보다 더 중요한 요소로 여겨진다. 부드럽고 매끄러운 표면과는 달리 거친표면은 혼합물의 강도를 증가시키는 하지만 작업성의 향상을 위해서는 더 많은 양의 시멘트를 요구하게 된다. 도시쓰레기 소각재의 입도 분석을 위하여 KS규격에 따라 입도를 분석한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4를 보면 도시쓰레기소각재의 입도는 대체적으로 10 mm이상의 크기가 많이 함유되어 있다. 또한 소각재 중에는 금속류(철, 비철금속)등을 함유하고 있어, 이 부분을 제거한 후 잔골재로서

사용해야 할 것으로 판단된다. 골재의 입형과 입도 분포는 콘크리트의 배합과 유동성에 커다란 영향을 끼치며 일반적으로 입형과 입도가 좋은 골재는 실적율이 크고 동일 슬럼프를 얻기 위한 단위 수량이 적다. 또한 콘크리트의 작업성(Workability)과 타설도(Pumpability)를 좋게 하기 위해서는 미세한 입자분이 필요하지만 그렇다고 해서 지나치게 미세한 입자가 많으면 단위 수량이 커진다.

고화 안정처리제 개발의 필요성

기존의 시멘트 고화법으로 ①환경적 측면에서 중금속 용출방지 문제와, ②자원재활용적 관점 및 폐기물 재활용성 측면에서도 적절한 처리 방법이 될 수 없으며, ③더욱이 소각재속에 함유된 중금속은 일반 시멘트 고화처리 시 그 수화 반응을 방해하는 것으로 알려져, 더욱 소각재의 안정처리 및 재활용을 어렵게 하므로 새로운 고화 안정처리제의 개발이 이를 문제점들을 해결할 수 있는 해결책이 될 수 있다.

중금속 이온을 함유한 산업폐기물을 시멘트를 이용하여 고화시키는 경우에 시멘트의 수화 및 경화 과정에 지대한 영향을 준다. Leiber는 ZnO와 PbO에 의한 시멘트의 수화지연에 관한 연구에서 이러한 중금속들은 단지 C₃S상 수화에만 영향을 주며 수화지연 정도는 중금속이온의 첨가량이 증가함에 따라, 그리고 비표면적과 C₃S의 양에 따라 좌우된다고 보고하였으며, Zn의 경우에는 결정질의 calcium zincate를 형성하지만, Pb의 경우는 비정량적인 결정질의 납화합물을 형성한다고 보고 하였다. Cu 및 Pb는 알카리와의 반응에 의하여 중금속이 가용성의 수화물을 형성한 후 서서히 반응이 진행됨에 따라 불용성의 metal 수산화물을 형성하여 시멘트 입자 주위에 impermeable membrane(불침투성 수지)이 피복되어 물과의 반응이 차단되는 것으로

Table 4. Compositions rate of bottom ash each particle size

체번호	체에 남은 무게(%)
20 mm이상	2
20 mm미만 - 13 mm이상	24
13 mm미만 - 10 mm이상	30
10 mm미만 - 5 mm이상	7
5 mm미만 - 2.5 mm이상	17
2.5 mm미만 - 1.25 mm이상	9
1.25 mm미만	11

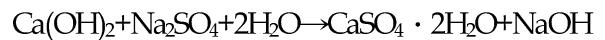
사료되어진다. 향후 소각재의 중금속 용출 기준치 강화(일본의 경우 2002년도부터 Pb의 경우 3 ppm → 0.3 ppm으로 강화) 등과 직 매립에 따른 환경오염 논란은 계속될 것으로 보여 근본적인 대책이 절실히 필요한 것이 현실이다.

고화안정처리제의 역할

일반적 시멘트 고화법으로 폐기물을 처리하기에는, ①시멘트 자체의 경화력만으로 중금속의 안정적 용출억제가 힘들며, ②폐기물에 함유된 중금속들이 시멘트 수화반응을 지연시킴으로써 더욱 초기의 목적을 달성하기 어렵고, ③재활용의 경우 GR규격 등의 제품기준치 및 제품강도 등을 발현하기 어려운 기술적인 문제가 있어 새롭게 개발한 고화안정처리제(HSM제)는 ⑦Na, Ca, 및 K이온이 많아지면 수화가 촉진됨에 주목하여 초기강도를 높일수 있음에 주목하여, ⑧급결에 따른 사후문제인 크랙 등을 방지함과 응결·경화를 지연시켜 더많은 수화생성물을 얻을 목적으로, W/C비를 줄여 사용할 수 있는 고성능 AE감수제를 첨가, ⑨시멘트중의 주된 성분인 CaO와 SiO₂등이 더욱 많은 시멘트 수화화합물을 생성할 수 있도록 하는데 주목 하였고, ⑩특히 시멘트의 특성인 그 원료물질들이 소성반응에서 생성되어야 반응이 이뤄짐과, 도시 쓰레기 소각재의 조성물질이 시멘트 조성물질과 유사함과 역시 열에너지를 흡수하는 소성 유사과정을 거침에도 주목하였다. 그러나 상기의 효과를 기대하기 위한 첨가물들이 선택적인 반응을 보여 그 선택은 대단히 까다로운 과정이다.

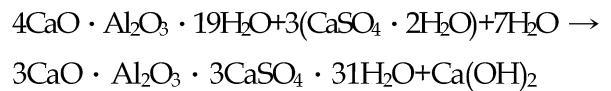
Na와 K이온 등의 accelerator의 역할에 대하여 설명하여보면, 유도기중 Na⁺, K⁺의 농도가 높아지면 제2피크의 출현은 촉진되며, 유도기는 짧아지는 경향이 있다. 여기서 석회질 콜재와 시멘트 페이스트간의 부착강도의 개선은, 탄산염이 시멘트페이스

트중의 알카리용액에 침식되어 Ca(OH)₂층이 형성되는 것에 기인한다고 언급하고 있다. 그러나 그 알카리 농도가 높으면 재료중의 SiO₂가 물의 존재에 있어서 장기간에 걸쳐 반응하고 규산소다(혹은 규산칼륨)를 만드는 알카리·실리카 반응이 일어나며, 그때의 팽창압에 의해 콘크리트의 균열이 발생하게 된다. 이는 본 첨가제의 적정배합비 결정에 유효한 결과를 제시하였음. Na와 K는 시멘트 조성물질의 아황산과 물과 반응에서 Na₂SO₄와 K₂SO₄와 같은 황산알카리금속으로 수산화칼슘과 다음과 반응하여 석고를 생성한다.



그리하여 이 결과 생긴 석고가 알루민산칼슘수화물 반응하여 ettringite로 알려진 불용성의 칼슘설퍼알루미네이트를 생성한다.

즉,



이상의 반응은 수산화나트륨과 수산화칼슘의 각각의 포화수용액의 pH값이 14.0과 12.4인 것으로, 수화직후의 알루미네이트(C₃A) 입자주위에 불용성의 ettringite막에 의해 덮여있고, 아리트(C₃S)입자주위에 피복된 C—S—H막을 용해시켜 수화를 지속적으로 촉진시키며 또 ettringite의 생성을 유도하는 것으로 추정되어진다.

새로운 고화안정처리제(HSM)의 기술적인 특성

이 고화안정처리제의 특성은 소각재+시멘트+물의 반응시, 고화안정처리제에 포함된 Na, Ca 및 K이온 화합물이 수화생성물 Ca(OH)₂와 반응함에 따라 시멘트 수화반응의 아리트(C₃S), 베리트(C₂S), 셀리트(C₃A), 페라이트(C₄AF)등에 작용하여 수화작용을 더욱 촉진시켜 유해 중금속을 콘크리트 제

품 안에 안정 고정시킴으로써 용출을 억제 시키는 기술이며, 도 시멘트 수화반응을 지속 반응케 하여 시멘트고형물의 강도를 증가시키고 장기저항력에 우수한 효과도 거둘 수 있을 것으로 예상되어, 기존 도시쓰레기 소각재를 재활용시의 문제점인 ① 소각재의 중금속 용출의 억제효과와 ② 시멘트 고형체의 강도증대에 효과가 있어 소각재를 재활용할 수 있는 안정적 처리기술이라고 할 수 있다. 또한, 소각재 함유율을 골재 사용량의 중량 50 % 이상 사용할 수 있어 환경부의 재활용 기준을 충족시킬 수 있는 기술의 특성을 가지고 있다.

고화안정처리제의 개발 및 조성성분

바닥재의 중금속 용출을 억제하기 위하여 Na, Ca, 및 K이온이 많아지면 수화가 촉진되는 점에 주목하여 이들 물질들을 함유한 화학약품을 혼합하여 새로운 고화 안정제(HSM제)를 개발하여 사용하였다.

Table 5는 새로 개발한 고화안정처리제(HSM제)의 조성 성분을 나타낸 것으로, 고화안정처리제(HSM제)는 액상으로서 성분적으로는 유기물이나 유해성분이 포함되어 있지 않으므로 사용시 특별히 주의 사항이 필요 하지 않으며, 시멘트 첨가량의 2

%양으로 물 투입량과 합산하여 투입하여 사용한다.

실험자료 및 방법

실험자료

고형화 재료로 시멘트는 국내에서 많이 생산되고 있고 또한 건설 현장에서 일반적으로 사용되고 있는 포틀랜트 시멘트(TYPE I, S 시멘트 공업)을 사용하였으며, 고화안정제에 제조에 사용된 시약들은 국내·특급 이상의 제품을 사용하였다.

소각재 시료채취 및 시료

Fig. 5는 대단위 소각장 ash bunker에서 바닥재를 채취하는 사진이며, 시료의 균질성을 기하기 위하여 바닥재를 크레인으로 균등히 혼합하여 채취하였다.

Fig. 6의 사진(a)는 다대소각장 원 바닥재 사진이며, 사진(b)는 원 바닥재를 바로 실험에 사용하긴 균질하지 않아 8 mm체로 sieving한 사진이다.

Fig. 7의 사진(a)는 해운대소각장 원 바닥재 사진이며, 사진(b)는 원 바닥재를 바로 실험에 사용하긴 균질하지 않아 8 mm체로 sieving한 사진이다.

Table 5. Chemical compositions of HSM material

성분	함량(g)	비고
염화나트륨(NaCl)	100 – 200	
염화칼륨(KCl)	100 – 150	
질산나트륨(NaNO ₃)	50 – 100	
탄산나트륨(Na ₂ CO ₃)	500 – 800	
알루민산나트륨(NaAlO ₂)	50 – 150	
염화제일철(Fe ₂ Cl ₃)	20 – 50	
황화나트륨(Na ₂ SO ₄)	30 – 100	
염화칼슘(CaCl ₂)	50 – 150	
염화칼륨(KCl)	100 – 150	
질산나트륨(NaNO ₃)	50 – 100	
※위 10개 조성성분 외 2종의 화학약품 추가하여 제조		※물 10 L에 용해



Fig. 5. Bottom ash sampling from ash bunker of incineration plants.

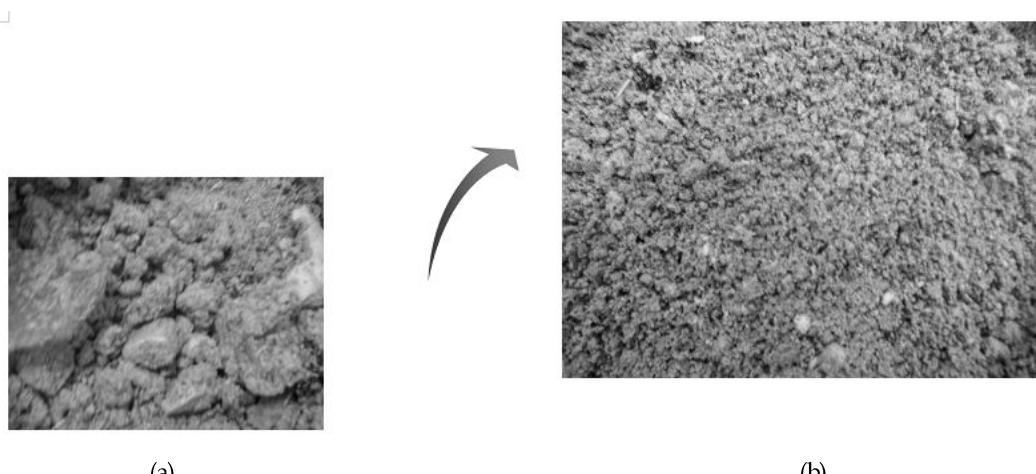


Fig. 6. Sieving (a), (b) from 8 mm sieve(Dadae).

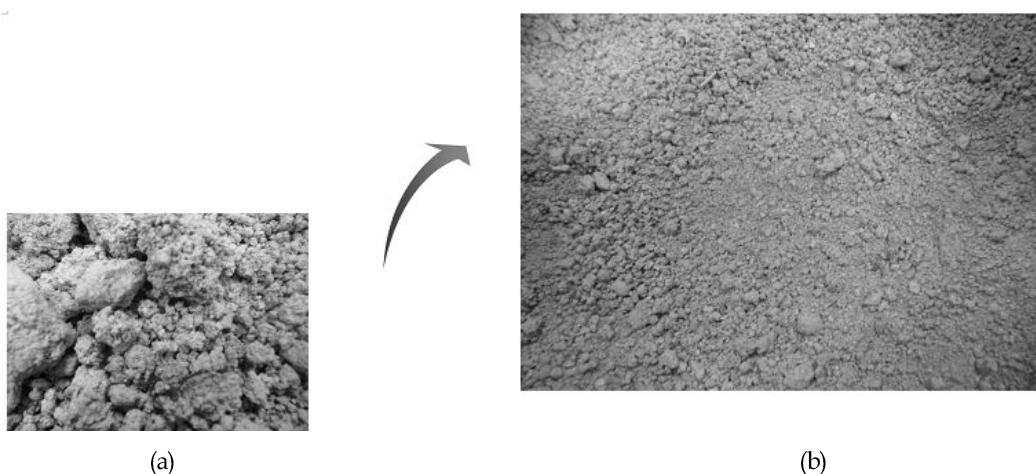


Fig. 7. Sieving (a), (b) from 8 mm sieve(Haeundae).

Fig. 8의 사진(a)는 명지소각장 원 바닥재 사진이며, 사진(b)는 원 바닥재를 바로 실험에 사용하기 균질하지 않아 8 mm체로 sieving한 사진이다.

3개 소각재(바닥재)의 성분분석

Fig. 9의 다대 소각장 바닥재를 SEM(JSM-6701F)으로 분석한 결과를 보면 중량비 조성 비율이 Ca(45.46 %), Zr(13.79 %), Cl(8.31 %), Al(7.89 %), Na(6.25 %)등의 순으로 분석되었다.

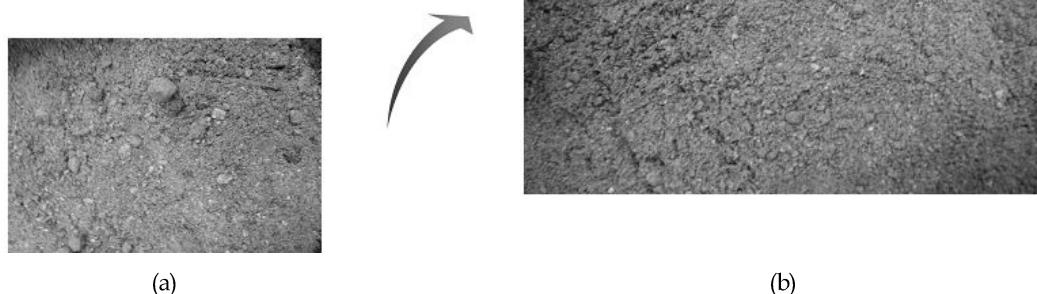


Fig. 8. Sieving (a), (b) from 8 mm sieve(Myungji).

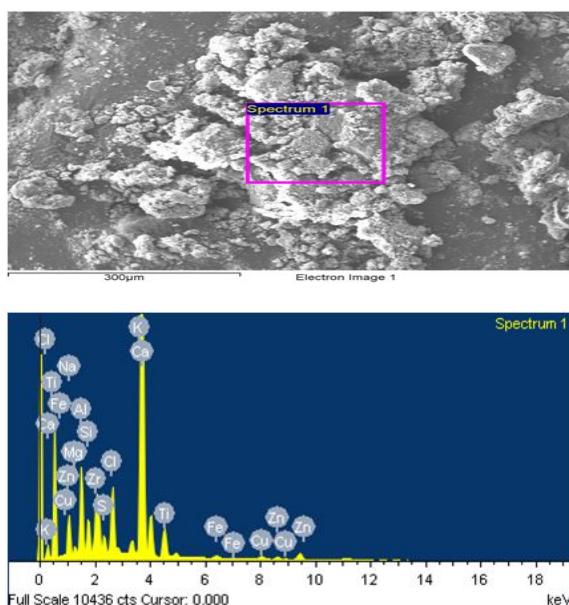


Fig. 9. SEM photographs of bottom ash(Daedae).

Fig. 10의 해운대소각장 바닥재를 SEM으로 분석한 결과를 보면 중량비 조성 비율이 Ca(64.31 %), Al(15.20 %), Si(5.92 %), Cu(3.47 %), Cl(2.68 %), Zn, Na 등의 순으로 분석되었다.

Fig. 11의 명지 소각장 바닥재를 SEM으로 분석한 결과를 보면 중량비 조성 비율이 Ca(41.95 %), Cu(14.5 %), Zn(13.23 %), Na(6.8 %), Cl(5.98 %), Al (4.57 %) 보였으며, Fe, Si 등의 순으로 중량비를 나타내었다. 3개 소각장의 바닥재의 화학조성비



Element	Weight %	Atomic %
Na	6.25	10.72
Mg	0.88	1.42
Al	7.89	11.53
Si	3.04	4.27
S	2.13	2.62
Cl	8.31	9.24
K	1.49	1.50
Ca	45.46	44.71
Ti	6.52	5.36
Fe	0.77	0.54
Cu	1.78	1.11
Zn	1.69	1.02
Zr	13.79	5.96
Totals	100.0	

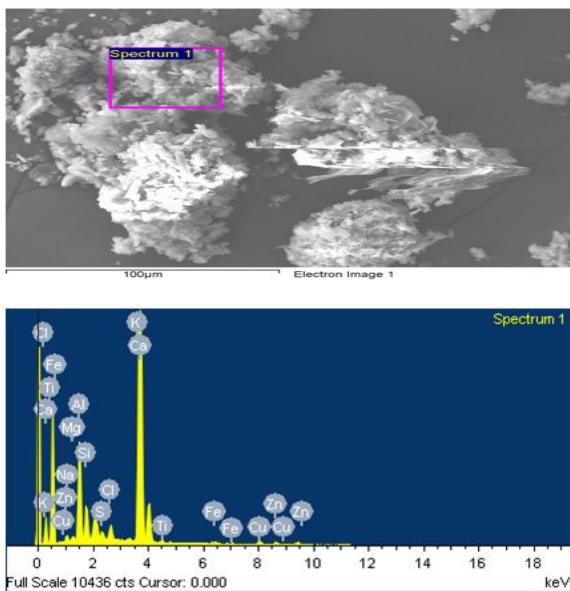


Fig. 10. SEM photographs of bottom ash(Haeundae).

Element	Weight %	Atomic %
Na	1.51	2.40
Mg	0.66	0.99
Al	15.20	20.60
Si	5.92	7.71
S	1.71	1.95
Cl	2.68	2.76
K	0.37	0.34
Ca	64.31	58.68
Ti	0.58	0.44
Cu	3.47	2.00
Zn	2.50	1.40
Totals	100.0	

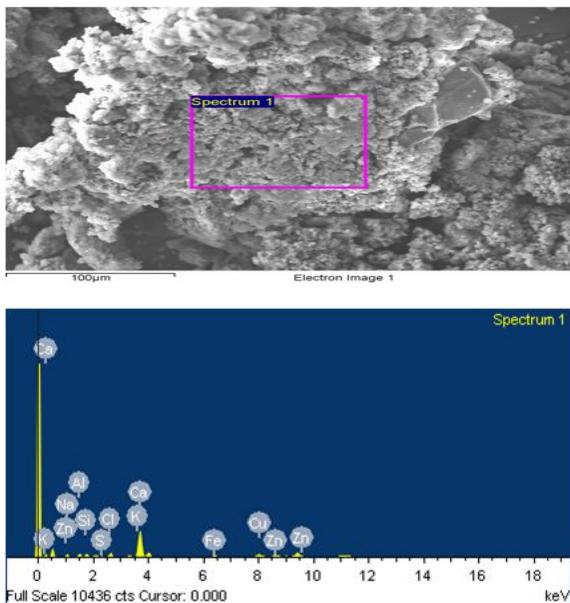


Fig. 11. SEM photographs of bottom ash(Myungji).

Element	Weight %	Atomic %
Na	6.80	12.02
Al	4.57	6.88
Si	4.46	6.45
S	1.52	1.92
Cl	5.98	6.85
K	2.50	2.60
Ca	41.95	42.52
Fe	4.48	3.26
Cu	14.51	9.28
Zn	13.23	8.22
Totals	100.0	

를 보면 Ca이 가장 높게 나타났는데 그 이유를 살펴보면 소각재의 주 구성요소인 음식물(소각재 중 약 12 %)중 닭뼈등의 요인으로 생각된다.

소각재(바닥재)와 시멘트의 화학분석

본 연구에서는 우리시 3개 대형소각장(다대, 명

지, 해운대)에서 소각후 배출되는 바닥재를 대상 시료로 사용하였으며, 고형화 재료로 시멘트는 국내에서 많이 생산되고 있고 또한 건설현장에서 일 반적으로 사용되고 있는 포틀랜드 시멘트(TYPE I, S시멘트 공업)를 사용하였다.

실험에 사용한 바닥재와 시멘트의 화학분석 결과

를 XRF(IRX2000, RIGAKU, JAPAN)로 분석하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 바닥재와 시멘트는 105 °C에서 항량이 되도록 각각 건조한 다음 데시케이터에 보관하면서 실험에 사용하였다.

분석시료 제조 및 건조

도시쓰레기 소각재(해운대+명지+다대)의 입도는 10 mm 이상의 크기가 많아 8 mm 체로 sieving 하여 사용하였고, 시멘트와 모래는 일반 시장에서 유통되는 제품을 사용하여 sample을 제조하여 토양건조실에서 자연 통풍으로 건조하여 모든 실험에 사용하였으며, 샘플 제조 및 건조 사진을 Fig. 12에 나타내었다.

실험방법

시료의 용출실험은 드라이오븐(105 °C)에 건조한 후 입도가 0.2 - 3 mm 정도가 되도록 체분석을 하여 용출용 시료로 하였으며 국내 폐기물공정시험법에 규정된 표준용출실험법 KSLT(Korea Standard Leaching Test)에 따라 KSLT법의 용출조건은 pH 5.8 - 6.2, 1:10의 고액비, 200 rpm의 속도로 6시간 진탕하고 여액을 여지로 여과후 ICP를(Inductively coupled plasma emission spectroscopy : Varian 720-ES)사용하여 분석하였으며, 압축강도시험은 지름 150 m, 높이 300 mm의 원주형 공시체를 제작하여 LABTRON2100(압축강도기)를 이용하여 KS가 규정하고는 방법에 따라 재령 28일 압축강도를 측정하였다.

결과 및 고찰

용출실험 결과의 분석

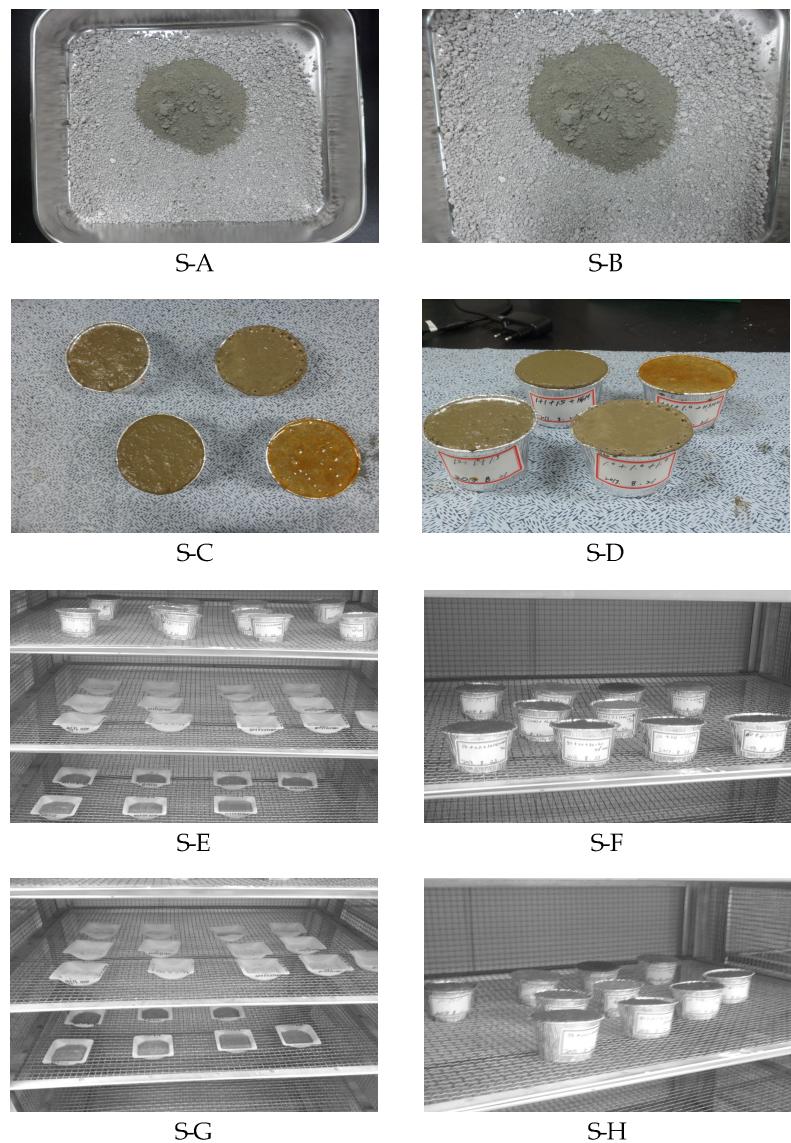
Table 7은 용출분석결과로서, 다대, 해운대, 명지 소각장 소각재의 경우 모두 폐기물관리법 중금속 유해물질 함유기준 이내로 조사되었다.

Fig. 13은 해운대 소각장에서의 최종 소각되어 최종처분(매립)전 바닥재 중금속 Cr의 용출결과는 0.129 mg/L로 조사되었으며, 바닥재+시멘트 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.045 mg/L, 바닥재+시멘트+HSM제로 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.021 mg/L로 조사되었다. Cu의 용출시험결과를 보면 바닥재 0.058 mg/L, 바닥재+시멘트 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.028 mg/L, 바닥재+시멘트+HSM제로 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.010 mg/L로 조사되었다. 그 밖의 중금속들 용출시험 결과도 Table 7에 나타내었다.

Fig. 14는 명지 소각장에서의 최종 소각되어 최종처분(매립)전 바닥재 중금속 Cr의 용출결과는 0.129 mg/L로 조사되었으며, 바닥재+시멘트 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.045 mg/L, 바닥재+시멘트+HSM제로 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.021 mg/L로 조사되었다. Cu의 용출시험결과를 보면 바닥재 0.058 mg/L, 바닥재+시멘트 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.028 mg/L, 바닥재+시멘트+HSM제로 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.010 mg/L로 조사되었으며 그 밖의 중금속들 용출시험 결과도 Table 7에 나타내었다.

Table 6. Chemical compositions of cement and bottom ash

Sample	chemical composition(wt. %)								specific gravity	
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	FeO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		
cement	63.28	24.75	5.80	2.53	2.04	1.50	-	-	0.1	3.12
ash	3.22	54.80	25.30	0.24	4.29	0.50	0.68	0.79	10.18	2.15

**Fig. 12.** Maked sample and dry in the Dryroom.**Table 7.** Leaching test results of bottom ash and mixed HSM in Busan(mg/L)

		Cr	As	Cd	Cu	Pb
해운대	소각재	0.129	0.018	ND	0.058	ND
	소각재 +시멘트	0.045	0.015	ND	0.028	ND
	소 +시 + HSM제	0.021	0.005	ND	0.010	ND
명지	소각재	0.098	0.009	ND	1.162	0.001
	소각재 +시멘트	0.063	0.007	ND	0.380	0.004
	소 +시 + HSM제	0.033	0.006	ND	0.124	0.004
다대	소각재	0.391	0.028	ND	1.496	ND
	소각재 + 시멘트	0.210	0.020	ND	0.261	ND
	소+시 + HSM제	0.119	0.016	ND	0.115	ND

Fig. 15에 다대 소각장에서의 최종 소각되어 최종처분(매립)전 바닥재의 중금속 농도를 나타내었

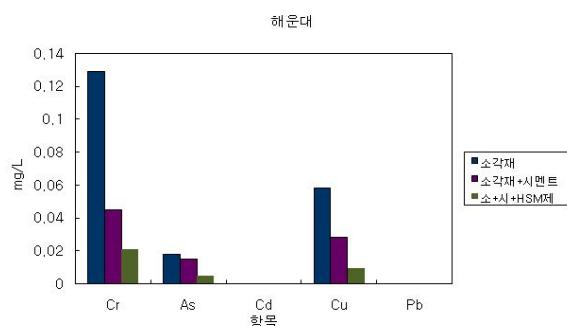


Fig. 13. Leachate element concentrations from parts (Haeundae).

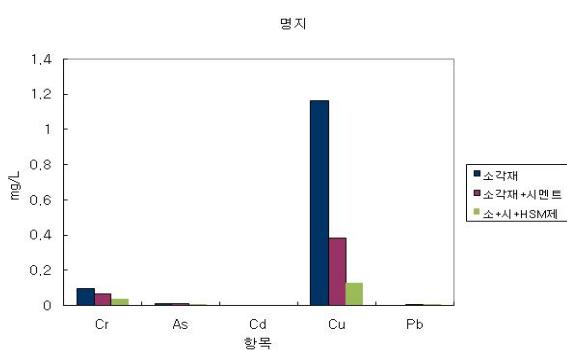


Fig. 14. Leachate element concentrations from parts (Myeongji).

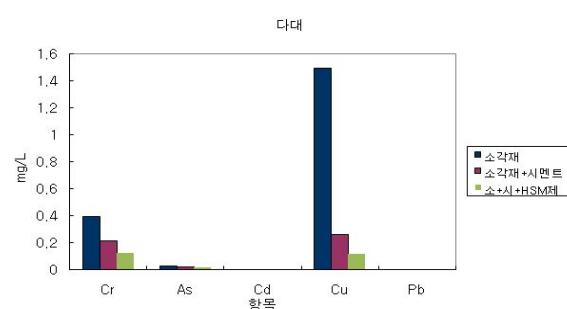


Fig. 15. Leachate element concentrations from parts (Dadae).

다. Cr의 용출결과는 0.391 mg/L로 조사되었으며, 바닥재+시멘트 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.210 mg/L, 바닥재+시멘트+HSM제로 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.119 mg/L로 조사되었다. Cu의 용출시험결과를 보면 바닥재 1.496 mg/L, 바닥재+시멘트 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.261 mg/L, 바닥재+시멘트+HSM제로 혼합한 시편의 용출시험결과는 0.115 mg/L로 조사되었다.

Fig. 13, 14, 15에 나타난 중금속 용출 결과를 요약해보면, Cr의 경우 해운대 소각장 바닥재가 83.7 %, 명지소각장 66.3 %, 다대소각장 70 %의 중금속 용출이 저감되었으며, Cu의 경우에도 해운대 83 %, 명지 89 %, 다대 92 %로 중금속 용출이 저감되었다. 그 이유를 고찰해보면 고화안정제(HSM제)의 Na, Ca, K의 이온들이 많아지면 수화가 촉진됨과 동시에 초기에 강도가 증가하는 현상에 의한 것으로 보여진다. Na, K이온의 accelerator의 역할에 대해서는 유도기중 Na^+ , K^+ 의 농도가 높아지면서 제2피크의 출현은 촉진되면서 유도기는 짧아지는 경향이 있다고 보고 되어 있다.^{2,4)}

Table 8은 서울시 5개 소각장 바닥재 용출 결과는 서울특별시에서 “소각재 적정처리 대책”(발표자: 서용찬) 마련을 위한 공청회에서 발표한 자료로 우리시 3개 소각장의 결과와 비교하여 큰 차이는 없는 것으로 조사되었다.

HSM제 투여량의 적정 비율을 알아보기 위하여

Table 8. Leachate element concentrations from Municipal solid waste incineration in Seoul

(단위 : mg/L)

	Pb	Cu	As	Cd	Cr
일산	0.035	1.162	0.011	N.D	0.035
상계	0.007	0.617	0.006	N.D	0.025
목동	2.111	1.290	0.009	N.D	0.024
광명	2.916	0.020	0.017	0.001	0.018
종동	2.137	0.736	N.D	N.D	0.023

투여량에 대한 용출 시험결과를 Table 9 및 Fig. 16에 나타내었다. 용출시험 결과를 분석해본 결과를 바탕으로 용출되는 중금속 3개 항목을 선택하여 폐기물공정시험기준에 따라 시험하였다.

Table 9의 고화안정제 투여량에 따른 중금속 용출결과를 중금속별로 분석해보면 먼저 Cr의 용출결과를 보면 HSM제 0.5 %(0.090 mg/L)에서 1 %(0.088 mg/L) 투입시 10 % 용출이 저감되었고, 2 %(0.062 mg/L) 투입시 약 30 % 용출이 저감되었고, 3 %(0.060 mg/L) 투입시 약 10 % 저감되었다. As의 경우를 살펴보면 0.5 %(0.018 mg/L)에서 1 %(0.017 mg/L) 투입시 약 9 % 용출이 저감되었고, 2 %(0.010 mg/L) 투입시 약 60 % 용출이 저감되었고, 3 %(0.010 mg/L) 투입시 거의 저감되지 않았다. 끝으로 Cu의 용출 결과를 보면 0.5 %(0.128 mg/L)에서 1 %(0.118 mg/L) 투입시 약 9 % 용출이 저감되었고, 2 %(0.076 mg/L) 투입시 약 36 % 용출이 저감되었으며, 3 %(0.060 mg/L) 투입시 약 9 % 저감되었다. 이와같은 용출시험결과를 종합해보면 HSM제의 투여량이 2 %일 때가 가장 효율적인 결과를 얻어 경제성 평가 문제에 효율적으로 대처하기 위하여 모든 시험결과에 고화안정제 투입을 2 %로 고정하여 적용하기로 하였다.

압축강도 시험

본 연구에서는 압축강도시험을 위하여 콘크리트의 압축강도를 결정하는데 사용될 수 있는 공시체

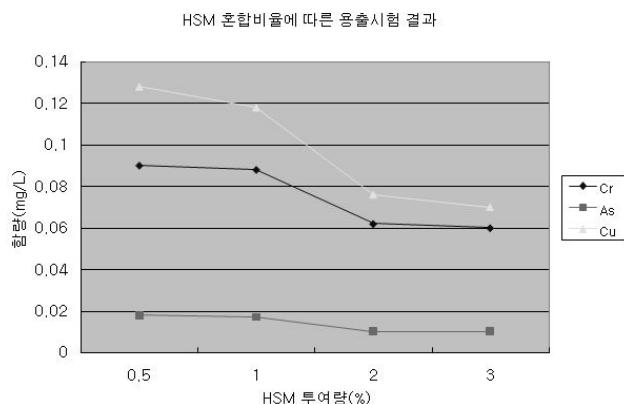


Fig. 16. Leachate element concentrations from mixed of rate HSM.

로는 현재 우리나라의 KS(한국산업규격)가 규정하고 있고, 미국, 일본에서도 사용하고 있는 지름 150 mm, 높이 300 mm의 원주형 공시체(cylindrical specimen)를 제작하여 LABTRON2100(압축강도기)을 사용하여 KS(한국산업규격)가 규정하고 있는 방법에 따라 고화제 투입량의 변화에 따라 Sample-1(H형: 1 %), Sample-2(S형: 2 %), Sample-3(M형: 3 %)의 3가지의 공시체를 제작하여 재령 28일 압축강도를 측정하였다.

Table 10 및 Fig. 17은 공시체 시료들의 압축강도가 43.0 - 45.0 MPa의 분포로 나타내었으며,

Table 10. Compressive strength of samples after 28 days

시료명	압축강도(MPa)	비고
S-1(H형)	43.0	28일(1 %)
S-2(S형)	45.0	28일(2 %)
S-3(M형)	44.0	28일(3 %)

Table 9. Leachate element concentrations from mixed of mixed rate HSM

소각재함량(60 %)	HSM 투여량	Cr	As	Cu
해운대+명지+다대	0.5 %	0.090	0.018	0.128
	1 %	0.088	0.017	0.118
	2 %	0.062	0.010	0.076
	3 %	0.060	0.010	0.070

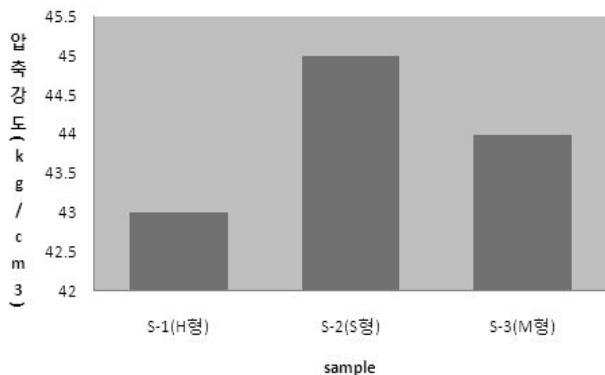


Fig. 17. Compressive strength of samples after 28 days.

KS8520의 연소재 벽돌 압축강도 기준 8.2 MPa 이상 이었으며, 폐기물관리법의 지정 폐기물 고형화 처리기준 cement 함유량 15.0 MPa 이상의 규격도 만족하였다. 특히, 새로 개발한 고형안정제의 함유량이 2 %일때(S형) 압축강도의 강도가 1(M형) - 2(H형) MPa 증가된 45.0 MPa으로 고형안정제(HSM제) 적정 배합비율도 확인 할 수 있었다.

재령별 강도변화에 관한 국내의 실험결과가 충분치 않기 때문에, 외국의 문헌을 참고(일본건축학회) 하면 28일 강도에 대한 보통시멘트콘크리트의 재령별 상대 강도를 Table 11에 나타내었다.

주사 현미경 구조분석

1) 주사 현미경 구조 촬영

수화 응결중인 sample의 수화진행 상황을 파악하기 위하여 전개방사형주사전자현미경(FE-SEM: field emission scanning electronic microscopy)으로 고화체 시료의 표면을 관찰하여 Fig. 18에 그림으로 나타내었다. 양생일이 짧은 3일째와 7일째의 사진을 보면 작은 기공들이 분포하여 용출이 비교적 높게 일어났음을 알 수 있고, 14일째의 경우

기공들의 분포가 거의 보이지 않았으며, 양생일 28일의 경우 기공과 균열이 거의 타나지 않아 수화반응이 거의 끝난 것으로 보여진다. 이와같이 시료에 기공들이 많으면 고화체의 강도 및 안정도는 감소하므로 기공율을 낮추는 것이 압축강도를 높이는 방법이다. 또한 3일 경과후의 사진을 보면 수화초기에 형성된 불용성 막이 여전히 미수화 시멘트 입자주위에 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 19는 HSM제의 역할 구조를 좀더 명확히 파악하기 위하여 전개방사형주사전자현미경(FE-SEM: field emission scanning electronic microscopy)으로 고화체 시료의 표면을 2000배 확대하여 Fig. 18 A, B에 그림으로 나타내었다. 고화안정제(HSM)를 2 % 첨가한 사진 b와 첨가하지 않은 사진 A와 비교해보면 HSM제를 첨가한 사진 B가 좀 더 강력히 결합된 구조를 보여주고 있음을 확인 할 수 있었다.

위의 사진의 결과들은 수산화나트륨과 수산화칼슘의 각각의 포화수용액의 pH값이 14와 12인 것으로 수화 직후의 알루미네이트(C3A) 입자주위에 불용성의 ettringite(칼슘설퍼알루미네이트)막에 의해 덮여있고, 아리트(C3S)입자주위에 피복된 C-H-S막을 용해시켜 수화를 지속적으로 촉진시키며, 또한 ettringite의 생성을 많게 하며 석고의 생성의 계속하여 지속적인 ettringite 생성을 유도하는 것으로 사료된다.

2) 소각재 함량에 따른 주사현미경의 화학성분 분석

Fig. 20은 개방사형주사전자현미경(FE-SEM:Field Emission Scanning Electronic Microscopy)으로

Table 11. Ratio of Degree strength after 28 days

재령	7 day	14 day	28 day	3 month	6 month	1 year	2 year	5 year
강도비	0.67	0.86	1.00	1.17	1.23	1.27	1.31	1.35

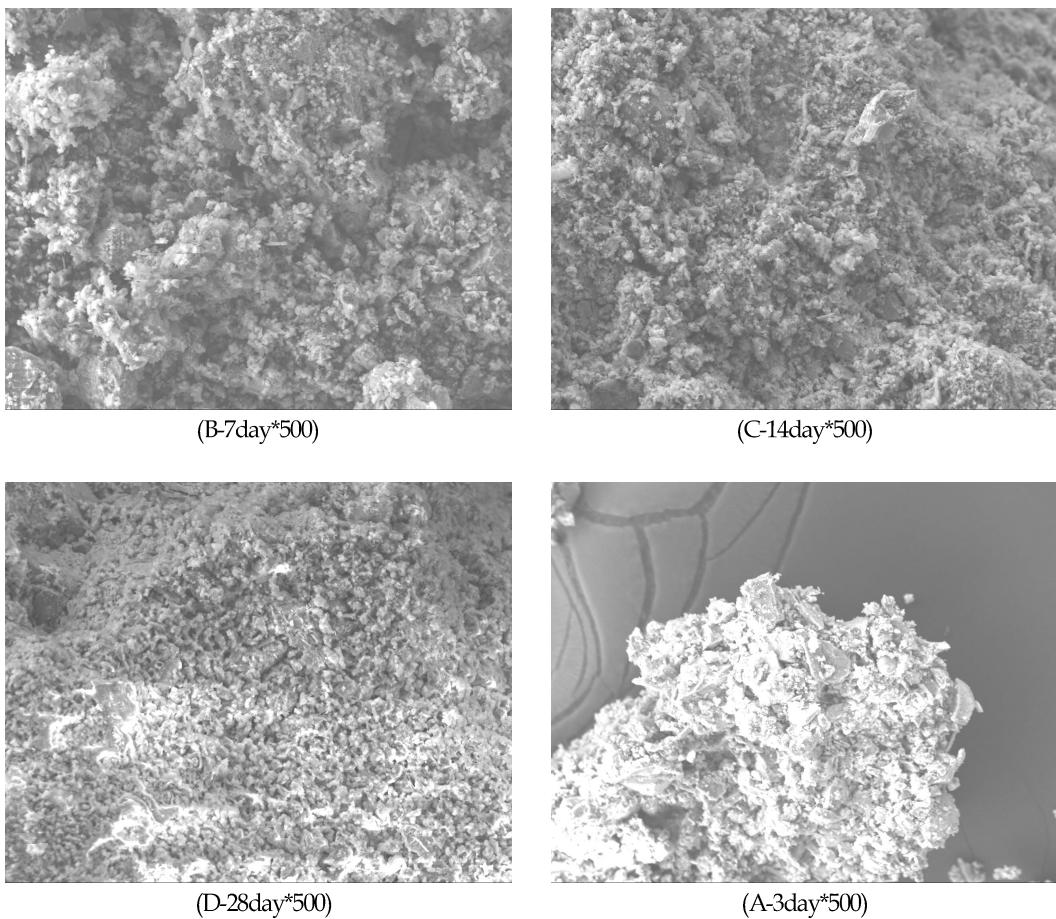


Fig. 18. SEM photographs of parts(3d, 7d, 14d, 28d).

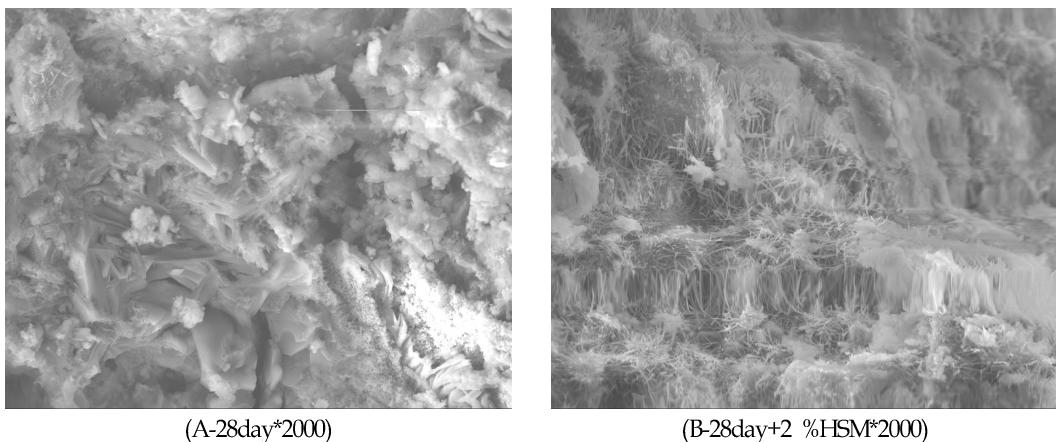


Fig. 19. SEM photographs of parts(Sample B is mixed 2 % HSM).

성분 분석한 결과이다. 성분분석결과 O가 50.68 %, Ca가 20.50 %, C가 11.22 %, Al이 4.67 % 등의 순서의 결과를 보였다. 이결과를 오리지널 바닥재(3

개 소각장 바닥재) 성분분석 결과(Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11)와 비교해보면 약간의 성분 분석이 다름을 알 수 있는데 그 이유는 소각재와 혼합된 시멘트,

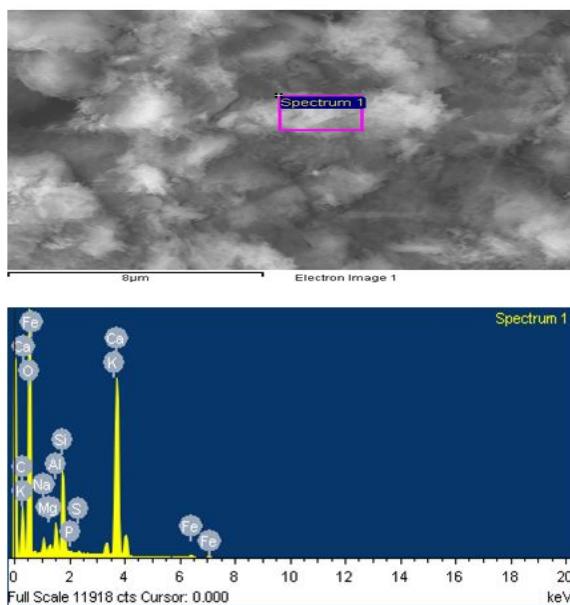


Fig. 20. SEM photographs of parts after 28days(mixed ash 50 %).

HSM제의 주성분 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 21은 전개방사형주사전자현미경(FE-SEM: Field Emission Scanning Electronic Microscopy)으로 성분 분석한 결과이다. 성분분석결과 O가 42.94 %, C가 14.57 %, Ca가 14.16 %, Na이 2.85

% 등의 순서의 결과를 보였다. 60 %를 첨가한 소각재도 50 %를 첨가한 소각제와 비슷한 결과를 얻어 공시체 시료 제작시 60 %의 소각재를 사용하여 실험(샘플 및 인터로킹블록 등)에 적용했다.

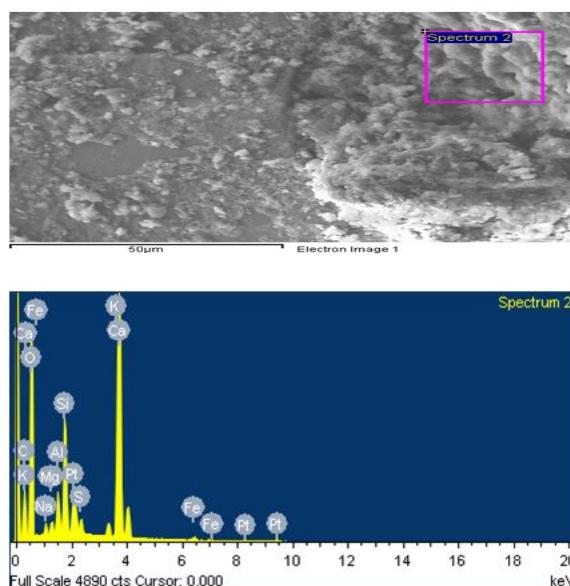


Fig. 21. SEM photographs of parts after 28days(mixed ash 60 %).

Element	Weight %	Atomic %
C	11.22	18.09
O	50.68	61.38
Na	0.80	0.68
Mg	0.45	0.34
Al	4.67	3.04
Si	0.15	0.09
P	0.15	0.09
S	0.18	0.10
Ca	20.50	9.36
Fe	1.00	0.33
Totals	100.0	

Element	Weight %	Atomic %
C	14.57	23.97
O	42.94	53.02
Na	2.85	2.45
Mg	0.72	0.59
Al	1.11	0.81
Si	15.15	10.65
S	0.57	0.35
K	0.75	0.38
Fe	0.32	0.11
Pt	6.86	0.69
Totals	100.0	

인터로킹블록 시편 제작

실제 소각재(바닥재) 자원화기술을 실용화하기 위한 첫 단계인 성형하기 위하여 혼합(해운대+다대+명지) 소각재 60 %+시멘트 30 %+모래 10 %를 이용하여 가로 20 cm - 세로 15 cm - 두께 3 cm의 인터로킹블록 공시체를 다양하게 제작하여 Fig. 22에 나타내었다.

결 론

우리시 대단위 생활폐기물 소각장에서 발생되어진 바닥재를 시멘트와 새로운 고화안정처리제(HSM제)를 혼합하여 바닥재를 고형화 하고, 안정

성을 평가하기 위하여 SEM을 이용한 구조촬영, 성분분석 및 용출실험 및 압축강도 실험을 하여 건설자재(인터로킹블록 및 도로 기충보조제)로의 활용하기 위한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소각장으로 반입되어 소각되는 생활폐기물의 물리적 조성비율을 보면 종이류가 33.92 %(전국 평균) - 50.70 %(부산시)로 가장 많은 부분을 차지하고 있으며, 나무류가 1.4 %(부산시) - 7.85 %(전국)로 적은 부분을 차지하고 있고, 특이한 것은 전국적으로 음식물쓰레기에 분리수거가 이루어지고 있으나 소각되는 생활폐기물에 음식물조성비가 11.60 %(부산시) - 13.1 %(전국)로 아직도 많은 부분을 차지하고 있다.

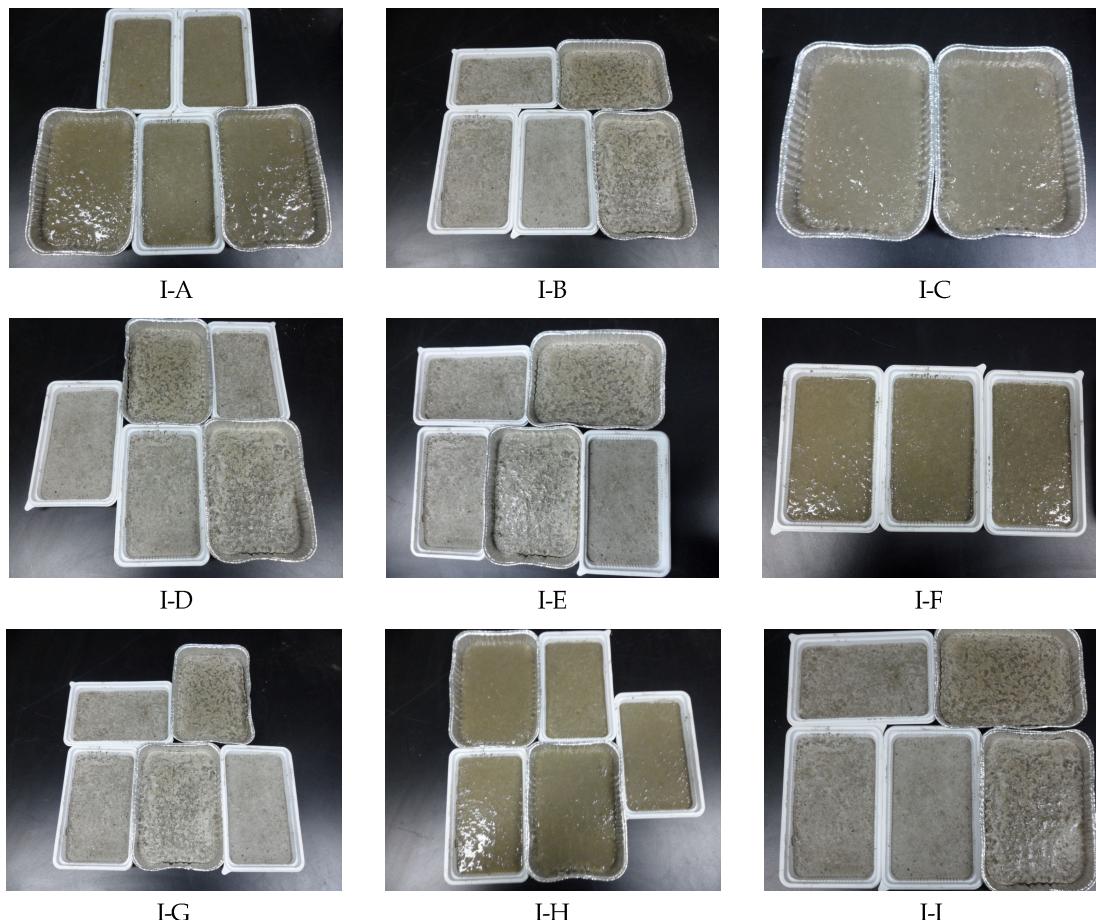


Fig. 22. Photographs of interlocking block samples.

2. 우리시 3개 소각장 바닥재의 SEM으로 분석한 화학조성을 보면 다대소각장 바닥재 중량비 조성 비율이 Ca(45.46 %), Zr(13.79 %), Cl(8.318 %), Al(7.89 %), Na(6.25 %)등의 순으로 분석되었으며, 해운대소각장 바닥재는 중량비 조성 비율이 Ca(64.31 %), Al(15.20 %), Si(5.92 %), Cu(3.47 %), Cl(2.68 %), Zn, Na 등의 순으로 분석되었으며, 명지 소각장 바닥재를 보면 중량비 조성 비율이 Ca(41.95 %), Cu(14.5 %), Zn(13.23 %), Na(6.8 %), Cl(5.98 %), Al(4.57 %), Fe, Si 등의 순으로 중량비를 나타내었다. 3개 소각장의 바닥재의 화학조성비를 보면 Ca이 가장 높게 나타났는데 그 결과를 살펴보면 소각재의 주 구성요소인 음식물(소각재중 약 12 % 차지)중 축산물 및 가금류(닭)뼈 등의 요인인 것으로 추정 된다.
3. 중금속 용출 결과를 종합적인 결론을 요약해보면 Cr의 경우 해운대 소각장 바닥재가 83.7 %, 명지소각장 66.3 %, 다대소각장 70 %의 중금속 용출이 저감되었으며, Cu의 경우에도 해운대 83 %, 명지 89 %, 다대 92 %로 중금속 용출이 저감되었다. 그 이유를 고찰해보면 고화안정제(HSM제)의 Na, Ca, K의 이온들이 많아지면 수화가 촉진됨과 동시에 초기에 강도가 증가하는 현상에 의한 것으로 보여진다. Na, K이온의 acclerator의 역할에 대해서는 유도기중 Na^+ , K^+ 의 농도가 높아지면서 제2피크의 출현은 촉진되면서 유도기는 짧아지는 경향을 볼 수 있었다.
4. 고화안정제 투입량에 따른 중금속 용출결과를 중금속별로 분석해보면 먼저 Cr의 용출결과를 보면 HSM제 0.5 %(0.090 mg/L)에서 1 %(0.088 mg/L) 투입시 10 % 용출이 저감되었고, 2 %(0.062 mg/L)투입시 약 30 % 용출이 저감되었고, 3 %(0.060 mg/L)투입시 약 10 % 저감되었다. As의 경우를 살펴보면 0.5 %(0.018 mg/L)

에서 1 %(0.017 mg/L) 투입시 약 9 % 용출이 저감되었고, 2 %(0.010 mg/L) 투입시 약 60 % 용출이 저감되었고, 3 %(0.010 mg/L) 투입시 거의 저감되지 않았다. 끝으로 Cu의 용출 결과를 보면 0.5 %(0.128 mg/L)에서 1 %(0.118 mg/L) 투입시 약 9 % 용출이 저감되었고, 2 %(0.076 mg/L) 투입시 약 36 % 용출이 저감되었으며, 3 %(0.060 mg/L) 투입시 약 9 % 저감되었다. 이와 같은 용출시험결과를 종합해보면 HSM제의 투여량이 2 %일 때가 기술적인 측면뿐 아니라 경제적으로도 적정한 결과를 도출하였다.

5. 공시체 시료 샘플들의 수화진행 상황을 파악하기 위하여 전개방사형주사전자현미경(FE-SEM: field emission scanning electronic microscopy)으로 고화체 시료의 표면을 관찰하여 얻은 결과는 양생일이 짧은 3일과 7일의 사진을 보면 작은 기공들이 분포하여 용출이 비교적 높게 일어났음을 알 수 있고, 14일의 경우 기공들의 분포가 거의 보이지 않았으며, 28일의 경우 기공과 균열이 거의 나타나지 않아 수화반응이 거의 끝났고, 이와같이 시료에 기공들이 많으면 고화체의 강도 및 안정도는 감소하므로 기공율을 낮추는 것이 압축강도를 높이는 방법으로 사료되며, 또한 3일 경과후의 사진을 보면 수화초기에 형성된 불용성 막이 여전히 미수화 시멘트 입자주위에 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.
6. HSM제의 역할 구조를 좀더 명확히 파악하기 위하여 전개방사형주사전자현미경(FE-SEM: field emission scanning electronic microscopy)으로 고화체 시료의 표면을 2000배 확대하여 분석한 결과 고화안정제(HSM)를 2 % 첨가한 시료와 첨가하지 않은 시료를 SEM으로 확대비교한 결과 HSM제를 첨가한 시료 사진이 좀더 강력(미세 거미줄 형태 발생)히 결합된 구조를 보

여주고 있음을 확인 할 수 있었는데 그 이유는 고형안정제(HSM제)에 들어있는 Na, Ca, K이온이 많아지면서 수화가 촉진되어 초기강도가 높아지고 급결에 따른 사후문제인 crack 등을 방지하는 응결·경화가 일어났음을 알 수 있었다.

7. 위와같은 결론들은 수산화나트륨과 수산화칼슘의 각각의 포화수용액의 pH값이 14와 12인 것으로 수화 직후의 알루미네이트(C3A) 입자주위에 불용성의 ettringite(칼슘설피알루미네이트)막에 의해 덮여있고, 아리트(C3S)입자주위에 피복된 C-H-S막을 용해시켜 수화를 지속적으로 촉진시키며, 또한 ettringite의 생성을 많게 하며 석고의 생성의 계속하여 지속적인 ettringite 생성을 유도하는 것으로 사료된다.
8. 본 연구에서 공시체 S-1형, S-2형, S-3형의 압축강도 측정결과 압축강도가 43.0 - 45.0 MPa의 분포로 나타 내었으며, KS 8520의 연소재 벽돌 압축강도 기준 8.2 MPa 이상 이었으며, 폐기물 관리법의 지정 폐기물 고형화 처리 기준 cement 함유량 15.0MPa이상의 규격도 만족하였다. 특히, 새로 개발한 고형안정제의 함유량이 2 %일 때(S형) 압축강도의 강도가 1(M형) - 2(H형) MPa 증가된 45.0 MPa으로 고형안정제(HSM 제) 적정 배합비율도 확인 할 수 있었다.
9. 생활폐기물 소각시설에서 발생하는 바닥재를 『골재채취법』에 따른 골재 및 『건설폐기물의 재활용촉진에 관한 법률』에 따른 순환골재를 대체 (도로 보조기층재용)로 사용되는 경우 한국산업 규격이나 도로공사시방서 및 환경적 기준으로 안정화기준을 충족해야되는데 본 연구사업의 결과들이 이모든 규격을 충족하는 것으로 확인되었으며, 『자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률』의 폐기물의 재활용기준 및 구체적인 재활용 방법에 따르면 토목·건축자재로 가공하는

경우에는 무게기준으로 원료의 40 % 이상 사용하여야 하는데 본 연구에서는 소각재를 60 %이상 사용하여서 좋은 성과를 달성 할 수 있어 법률적으로 따르는 지침도 준수할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 부산광역시, 환경백서(2012)
2. 환경부, 제1차 자원순환기본계획(2011 - 2015)
3. 환경부, 폐기물 발생현황 및 처리현황(2011)
4. 환경부, 국가생활폐기물처리계획(2011)
5. 최신 콘크리트공학, 한국콘크리트학회(2001)
6. 한상민, 폐석고와 국내산 저품위 질석을 이용한 내화 내장재 개발에 관한 연구, 동아대학교, 박사학위논문(2002)
7. 조준현, 건축재료학, 기문당(1998)
8. 장준호, 도시쓰레기 소각재를 혼입한 시멘트 모르타르의 특성, 한국환경과학회지(2010)
9. 박준석, T시 생활폐기물의 물리화학적 특성 및 소각재용출특성, 유기물자원화(2010)
10. 김우일, 소각재에 함유된 다이옥신의 확장불화도 평가, 한국분석학회(2010)
11. 장현종, 소각재에서의 용출억제제를 이용한 중금속 안정화에 관한 연구, 유기물자원화(2009)
12. 반효진, 소각재를 이용한 건축외장재 제조, 대한환경공학회지(2009)
13. 김종향, 소각시설 소각재의 잔류성 유기오염 물질 분포특성, 한국분석학회(2009)
14. 연익준, 소각재와 폐콘크리트를 이용한 재생골재의 고형화 특성, 한국지반환경공학회(2008)
15. 홍지훈, 접토질 모래에 활성규조토 첨가시 투수계수와 중금속 고정능력에 관한 연구, 환경관리학회(2008)
16. 황현욱, 무기슬러지 고형화 시 고화제주입량

- 및 양생방법에 따른 강도와 용출변화의 특성, 환경공동학술대회(2007)
17. 반효진, 소각재로 제조한 기능성 외장재의 VOC 흡착특성에 관한 연구, 한국대기학회 추계학술대회논문집(2007)
18. 홍석영, 생활폐기물 소각시설 소각재에서의 유기 오염물질 정성분석 및 용출특성, 한국분석학회(2006)
19. 황희진, 단일입자분석(Low-Z particle electron probe X-ray microanalysis)를 이용한 도시 소각재 입자의 특성 분석, 한국대기환경학회지(2005)
20. 이용수, 도로건설재료로 순환골재의 공학적·환경적 특성에 관한 기초 연구, 한국지반환경공학회(2005)
21. 장주영, 재생골재 및 슬러지를 이용한 기능성 폴리머 원심력 도로경계블록의 개발에 관한 실험연구, 대한건축학회(2005)
22. 안지환, 소각폐기물 소각재를 이용하여 합성한 클링커의 중금속 및 수화반응 거동에 관한 연구, 자원리사이클링(2004)
23. 資源環境對策, 일본 도시쓰레기소각재의 처리·리사이클링의 최전선, Vol.39 NO.2(2003)
24. 박주량, 생활쓰레기 소각재의 중금속 함량 및 용출특성에 관한 연구, 환경관리학회(2002)
25. 주소영, 시멘트고화에 의한 카드뮴슬러지의 안정성 및 용출실험방법 비교 검토, 대한위생학회지, 제17권 제3호(2002)
26. 김석완, 도시폐기물 소각로에서 발생된 바닥재와 비산재의 용융특성, 대한환경공학회지, Vol 24. NO.5(2002)
27. 정다위, 도시폐기물 소각로에서 발생되는 바닥재중의 금속류 유해특성에 관한 연구, 한국분석학회(2001)
28. 박주양, 고형화 폐기물의 안정적 처분과 재활용을 위한 환경위해성 평가 체계의 연구, 한국지반 환경공학회(2001)
29. 김병기, 고성능 콘크리트에서 시멘트와 고성능 감수제의 사용성에 관한 연구, university de shervrooke(2001)
30. 권용준, 점토/소각재/첨가제계 인공 경량골재의 발포기구, 한국세라믹학회지(2001)
31. 이종근, 무기재료원료공학, 반도출판사(1988)
32. 성낙창, 폐콘크리트의 중화 및 중금속 제거를 위한 재활용에 관한 연구(I), 한국환경과학회지 제6권 제5호(1997)
33. 신항식, 시멘트고형화에 의한 유해폐기물의 처분, 한국과학기술원(1994)