

生活廢棄物 燒却재中 바닥재를 利用한 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ 클링커의 製造

*安芝煥 · 金亨錫 · 韓基天 · 趙鎭相 · 韓基錫

韓國地質資源研究院 資源活用研究部

Manufacture of $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ Clinker Using the Bottom Ash of Municipal Solid Waste Incinerator Ash

*Ji-Whan Ahn, Hyung-Seok Kim, Gi-Chun Han,
Jin-Sang Cho and Ki-Suk Han

Korea Institute of Geosciences & Mineral Resources, Minerals & Materials Processing Division

요 약

생활폐기물의 소각으로 발생하는 바닥재(bottom ash)로 calcium-chloroaluminate($11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$)가 함유된 클링커를 제조한 후 이들 클링커의 수화반응성 및 보통 포틀랜드 시멘트와 혼합 사용할 때의 압축강도 및 중금속 용출특성을 연구하였다. 시약으로 calcium-chloroaluminate를 제조한 결과, calcium-chloroaluminate는 800°C 부터 생성되며, CaSO_4 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 수화반응에 의해 ettringite($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)가 생성된다. 4 mesh 이하의 바닥재를 분쇄하지 않고 온도별로 1시간 소성한 결과, 800°C 부터 calcium-chloroaluminate가 30 mesh 이하의 입도에서 합성되었다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서 소성한 30 mesh 이하의 바닥재에 무수석고(CaSO_4)를 10 : 6의 중량비로 혼합한 후 이들 혼합물을 보통 포틀랜드 시멘트에 3~13 wt.% 첨가하여 제조한 모르타르의 압축강도를 측정된 결과, 이들 혼합물의 치환량이 11 wt.%까지 증가됨에 따라 보통 포틀랜드 시멘트의 압축강도보다 높았다. 각 모르타르 공시체를 1 mm 이하로 분쇄하여 중금속 용출시험 결과, 용출된 중금속의 농도는 환경규제치보다 낮았다.

주제어: 생활폐기물 소각재, 바닥재, 재활용, calcium-chloroaluminate, $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$

ABSTRACT

The clinker of which main component was calcium-chloroaluminate ($11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$), was synthesized with the bottom ash of municipal solid waste incinerator ash. The hydration mechanism and synthesis temperature of calcium-chloroaluminate were investigated. The synthesized clinker was blended with a cement. It was substituted with 3~13 wt.% for clinker and CaSO_4 of ordinary portland cement. The compressive strength and the content of leached heavy metals of its mortar were measured. Calcium-chloroaluminate was synthesized above 800°C and its main hydrate was ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). The calcium-chloroaluminate was also synthesized above 800°C with the bottom ash of which size fraction was below 30 mesh mainly. The compressive strength of the blended cement mortar was increased as the additive content of the clinker synthesized from the bottom ash was increased by 11 wt.%. The concentration of heavy metals leached from each mortar was satisfied with the value of the environmental standards and regulations.

Key words: municipal solid waste incineration ash, bottom ash, calcium-chloroaluminate, $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$

* 2002년 7월 12일 접수, 2002년 8월 7일 수리

* E-mail: ahnjw@kigam.re.kr

1. 서 론

기존 매립장의 포화 및 NIMBY 현상 등으로 신규 매립장의 확보가 어려워짐에 따라 매립에 의존하던 폐기물의 소각 비율이 점차 높아지고 있다. 이에 따라 생활폐기물의 소각비율도 높아져 2000년에는 생활폐기물 발생량의 약 11 wt.%가 소각처리 되었으며 점차 증가 추세에 있다.¹⁾ 생활폐기물의 소각으로 발생하는 소각재는 크게 바닥재(bottom ash)와 비산재(fly ash)로 구분된다. 이때 바닥재는 소각재량의 90 wt.% 정도 발생되고, 시멘트의 구성성분인 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃의 함유량이 높다. 바닥재는 비산재에 비해 중금속과 염류(염소성분)가 낮게 함유되어 있지만, 보통 포틀랜드 시멘트의 원료나 토건재료로 안정하게 사용하기 위해서는 중금속을 안정화시키고 염소성분을 규정농도 이하로 제거하는 전처리가 필요하다. 이에 일본에서는 1,990년대에 소각재와 하수 오니를 염소성분이 함유된 alinite와 calcium-chloroaluminate(11CaO · 7Al₂O₃ · CaCl₂, 이하 C₁₁A₇ · CaCl₂)를 주성분으로 하는 일명 ecology cement(eco-cement)라는 시멘트를 개발하여 현재 상용화 단계에 있다.²⁾

Eco-cement는 염소성분이 고용된 alinite(C₃S · CaCl₂) 및 C₁₁A₇ · CaCl₂와 belite(β-C₂S) 및 ferrite(C₄AF) 등으로 구성된 시멘트로서, 보통 포틀랜드 시멘트의 제조 온도보다 100°C 정도 낮은 1,350°C에서 안정되게 합성되며 조강성과 피분쇄성이 좋다.^{3,4)} 이들로 제조한 콘크리트는 건조수축이 작기 때문에 콘크리트의 균열발생 억제에 사용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 염소성분의 함유로 철근이 부식될 수 있기 때문에 무근콘크리트 용도로만 제한적으로 사용해야하는 단점이 있다. Eco-cement는 CaCl₂를 용제로 사용하는 에너지 절약형 시멘트로서 CaCl₂가 약 770°C에서 용융되어 1,000°C 이하에서 C₁₁A₇ · CaCl₂와 β-C₂S가 합성되고, 1,100°C 이상에서는 alinite가 안정하게 합성되며 공기분위기에서는 초기 염소량의 50 wt.% 이상이 휘발하는 것으로 보고⁵⁾되고 있다. 그러나 C₁₁A₇ · CaCl₂는 분자식에서 알 수 있는 바와 같이 alinite보다 염소성분의 고용효과가 높고, 무수석고(CaSO₄) 및 소석회[Ca(OH)₂]와 혼합하여 물속에서 반응시키면 3CaO · 3Al₂O₃ · CaSO₄, C₁₂A₇ 및 C₁₁A₇ · CaF₂와 유사한 수화반응으로 ettringite(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O)가 생성⁶⁾되므로 보통 포틀랜드 시멘트의 불성(강도 증진 및 건조수축저감)을 향상시킬 수 있는 첨가제로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 생활폐기물의 소각으로 발생된 바닥재를 C₁₁A₇ · CaCl₂의 제조 원료로 활용하기 위해 먼저 시약으로 C₁₁A₇ · CaCl₂와 alinite의 합성조건과 공기분위기에서의 염소 휘발량을 비교하였으며, 또한 C₁₁A₇ · CaCl₂의 수화특성과 C₁₁A₇ · CaCl₂와 보통 포틀랜드 시멘트를 혼합하여 제조한 모르타르의 압축강도를 측정하였다. 그리고 4mesh 이하의 바닥재로 C₁₁A₇ · CaCl₂가 함유된 클링커를 제조하여 이들의 수화생성물, 압축강도, 중금속 용출량 등을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 바닥재 시료는 부산, 서울, 대전 지역의 생활폐기물을 스토커 방식으로 소각하고 있는 다대, 일산, 대전 소각장에서 발생된 것으로, 소각후 물로 냉각시켜 대기중에 1개월 정도 노출된 바닥재중 4mesh 이하의 것을 105±5°C에서 항량으로 건조시켜 사용하였다. 이때 바닥재의 화학성분은 X-선 형광분석기(XRF-1700, Shimadzu)로 분석하였다.

Alinite 및 C₁₁A₇ · CaCl₂의 합성특성과 열처리시 염소의 휘발특성을 알아보기 위해 1급 시약인 CaCO₃, SiO₂, Al(OH)₃, CaCl₂, MgO를 사용하여 alinite는 Neubauer 등이 제안한 조성식³⁾에서 CaCl₂의 배합량을 당량의 3배까지, C₁₁A₇ · CaCl₂의 경우도 CaCl₂의 배합량을 당량의 3배까지 증가시켜 혼합하였다. 그리고 이들 혼합물을 700°C부터 1,300°C까지 100°C간격으로 각각 1시간 소성한 후 클링커의 광물상은 X-선회절분석기(X'pert, Shimadzu)로 분석하였고, 염소 함유량은 질산은 적정법으로 정량하였다. 시약으로 제조된 C₁₁A₇ · CaCl₂(1,000°C에서 1시간동안 소성함)를 3,200 cm²/g 정도의 분말도를 갖게 분쇄한 후, 무수석고(시약급의 CaSO₄ · 2H₂O를 900°C에서 1시간 열처리) 및 Ca(OH)₂를 ettringite가 생성될 수 있는 조성으로 배합하였다. 그리고 이들의 혼합물을 물과 1:1의 중량비로 혼합하여 23°C에서 수화시켜 재령에 따른 수화반응생성물을 X-선 회절분석기로 분석하였다.

4 mesh 이하의 바닥재를 1,000°C에서 1시간동안 소성한 바닥재중 C₁₁A₇ · CaCl₂가 함유된 30 mesh 이하를 3,200 cm²/g 정도의 분말도로 분쇄하였다. 그리고 소성된 바닥재에 함유된 C₁₁A₇ · CaCl₂의 양을 Al₂O₃의 함유량으로 계산하여 C₁₁A₇ · CaCl₂가 ettringite를 형성할 수 있도록 무수석고를 혼합하였다. 그리고 이들의 혼합물을 보통 포틀랜드 시멘트에 3~13 wt.% 치환하여

KS L 5109에 규정된 방법으로 재령에 따른 모르타르의 압축강도를 측정하였다. 또한 재령별 모르타르 강도 측정 후, 공시체를 1 mm 이하로 분쇄한 후 폐기물공정 시험법에 의해 중금속 용출실험을 하였으며, ICP(ICP-AES 7500, Shimadzu)를 이용하여 중금속의 농도를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시약에 의한 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 와 alinite의 합성특성 및 물질

Fig. 1 과 2는 각각 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 와 alinite의 광물 조성에 맞게 1급 시약인을 Table 1 과 같이 혼합한 후 공기분위기 및 CaCl_2 포화분위기가 유지되도록

Table 1. Mixing ratio for $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ and alinite with various chlorine content.

Mineral	Mixing Ratio(mol)				
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaCl_2
Alinite	9.5	0.3	3.4	0.8	0.5(equivalent)
					1.0
					1.5
$\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$	11	7	-	-	1.0(equivalent)
					2.0
					3.0

crucible by crucible법³⁾으로 온도별로 1시간 동안 소성하였을 때 생성된 클링커를 X-선회절분석기로 분석한 결과이다.

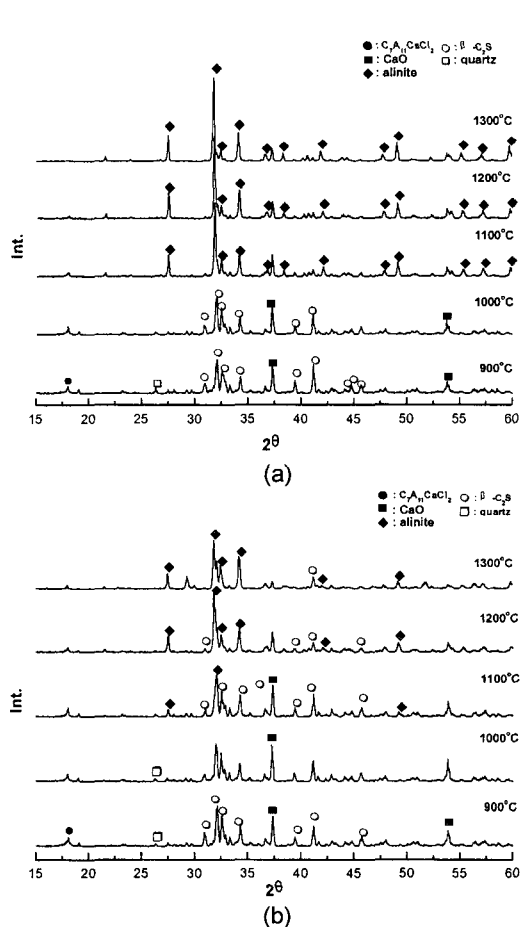
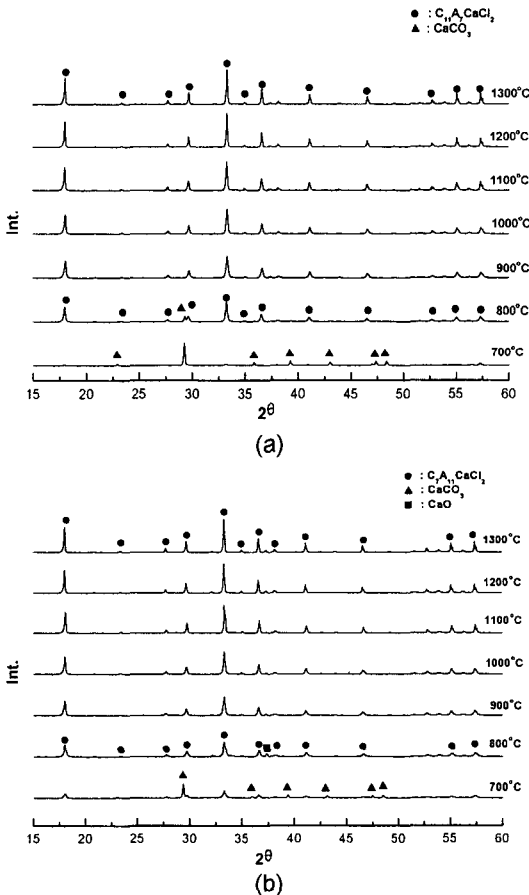


Fig. 1. XRD patterns of $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ samples with various sintering temperatures in (a) chlorine, and (b) air atmosphere.

Fig. 2. XRD patterns of alinite samples with various sintering temperatures in (a) chlorine, and (b) air atmosphere.

Fig. 1 에서 알 수 있는 바와 같이 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 는 $700^\circ C$ 에서는 열분해되지 않은 $CaCO_3$ 의 회절선과 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 의 미소한 회절선이 관찰되므로 일부 열분해로 생성된 CaO 와 반응으로 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 가 합성되기 시작하며, $800 \sim 1,300^\circ C$ 의 온도범위에서는 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 의 광물상만으로 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 $CO_2(g)$ 로 포화되면 석회석이 약 $900^\circ C$ 이상에서 분해되기 때문에⁷⁾ $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 가 안정하게 합성하려면 최소한 $900^\circ C$ 이상의 온도에서 소성해야 한다.

Alinite의 경우는 Fig. 2 에서 알 수 있는 바와 같이 $800 \sim 1,000^\circ C$ 의 온도범위에서 $\beta-C_2S$ 와 미소한 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 의 회절선, 미반응한 CaO 의 회절선이 관찰되었다

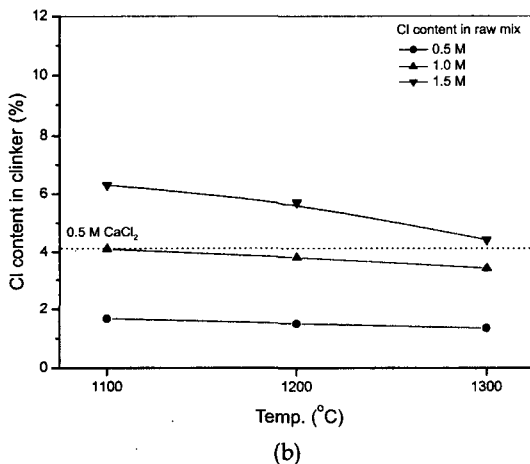
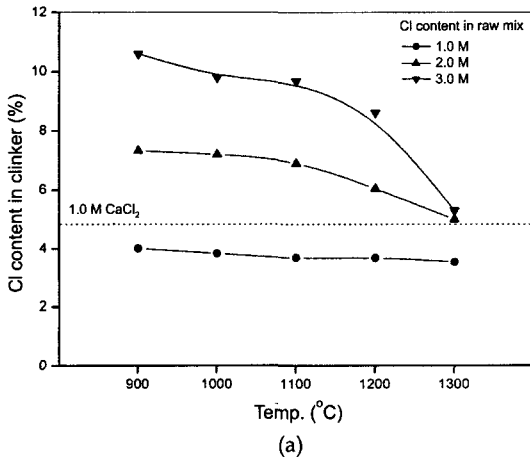


Fig. 3. Residual chlorine contents of (a) $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$, and (b) alinite samples according to various sintering temperatures and chlorine addition contents.

$1,100^\circ C$ 부터는 alinite가 합성되기 시작하여 온도가 높아짐에 따라 $\beta-C_2S$ 와 CaO 이 회절선이 작아지므로 alinite의 생성량은 증가되어 $1,300^\circ C$ 에서는 주로 alinite만으로 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 공기분위기에서는 $1,100^\circ C$ 에서도 $\beta-C_2S$ 가 존재하고, $1,300^\circ C$ 에서는 alinite 이외에 CaO 의 회절선이 관찰되는데, 이는 본 실험이 공기분위기에서 이루어져 $CaCl_2$ 의 일부가 휘발되어 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 3 은 Table 1 과 같은 조합비로 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 와 alinite 화합물의 조성식에서 $CaCl_2$ 를 당량의 2배, 3배 첨가하여 소성한 후 생성된 클링커에 함유된 염소의 양을 분석한 결과이다. 이때 그림에서 점선은 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 및 alinite의 클링커 속에 함유된 염소의 이론적 함유량을 나타낸 것이다.

$C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 의 경우 당량으로 $CaCl_2$ 를 혼합하여 소성하였을 경우 $900^\circ C$ 에서는 초기 염소량의 75 wt.%가 남아 있어 약 25 wt.%의 염소성분이 휘발되었고, $1,300^\circ C$ 까지는 거의 휘발되지 않는 것으로 나타났다. 그리고 당량의 2배 및 3배의 $CaCl_2$ 를 첨가한 경우 소성온도가 높아짐에 따라 염소의 함유량의 감소되지만, $1,300^\circ C$ 에서는 당량에 해당하는 염소 함유량으로 수렴하였다. 이때 염소량이 감소되는 것은 반응하지 않고 남아 있는 $CaCl_2$ 가 휘발되었기 때문이다.

Alinite의 경우는 당량인 0.5 mol의 염소를 첨가하였을 때, $1,100^\circ C$ 에서 초기 첨가량의 약 40 wt.%만이 존재하여 약 60 wt.%에 해당하는 염소가 휘발되었음을 알 수 있다. 이것은 alinite의 생성온도가 $1,100$ 정도이기 때문에 상대적으로 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 에 비해 많은 양의 염소가 휘발한 후에 alinite가 합성되기 때문으로 생각된다. 그러나 당량의 3배인 1.5 mol을 첨가되었을 때 $1,300^\circ C$ 에서 alinite에 당량으로 결합된 $CaCl_2$ 가 존재하는 것으로 나타났다.

이상의 결과로 보아 alinite보다는 염소 휘발량이 적고 낮은 온도에서 생성되는 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 를 합성하여 시멘트 첨가제로 활용하는 것이 바람직하다.

Fig. 4 는 $CaCl_2$ 포화분위기의 $1,000^\circ C$ 에서 합성한 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 클링커를 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2 : CaSO_4 : Ca(OH)_2$ 를 1:21:10의 몰비(중량비 1:1.95:0.51)로 혼합한 후 물을 혼합하여 재령에 따른 수화반응 생성물의 X-선회절 피크이다. 이와 같이 혼합비를 설정한 것은 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 와 유사한 광물인 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 가 반응식 (1)과 같은 수화반응식으로 ettringite와 CaF_2 를 형성하기 때문이다.⁶⁾

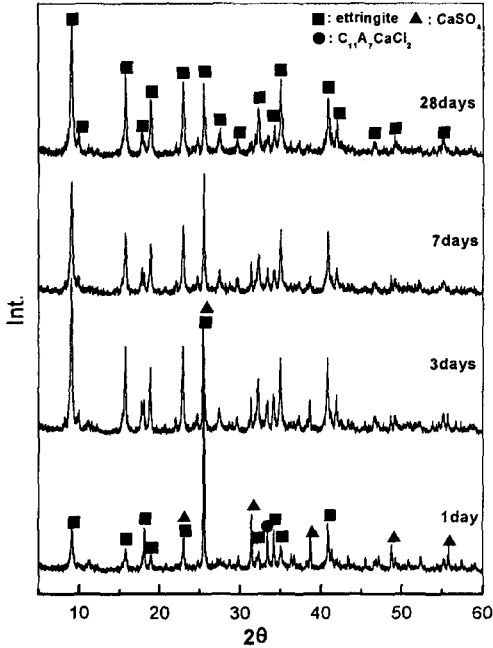


Fig. 4. XRD patterns of hydrated $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$, CaSO_4 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mixture according to curing time (mixing ratio of $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ clinker : anhydrite : $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 1.00 : 1.95 : 0.51$, W/C: 1.0, hydration temp.: 23°C).

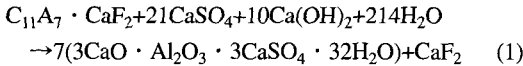


Fig. 4 에서 알 수 있는 바와 같이 수화시간이 1일이 경과되면 ettringite가 생성되기 시작하여 7일 이후에는 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 가 대부분 ettringite로 전이되는 것으로 나타났다. 따라서 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 는 반응식 (2)와 같은 수화반응식으로 ettringite와 CaCl_2 를 형성하며, 이러한 ettringite의 형성으로 보통 포틀랜드 시멘트의 물성을 향상시키는 CSA(calcium-sulfoaluminate, $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$) 시멘트와 같이 보통 포틀랜드 시멘트의 첨가제로 충분히 활용할 수 있다.

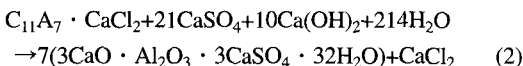


Fig. 5 는 시약으로 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 제조된 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 클링커를 무수석고와 혼합하여 보통 포틀랜드 시멘트에 치환한 후 KS L 5109의 방법으로 제조한 모르타르의 재령별 압축강도를 측정된 결과이다. 이 때, 보통 포틀랜드 시멘트의 구성광물인 calcium silicate 화합물인

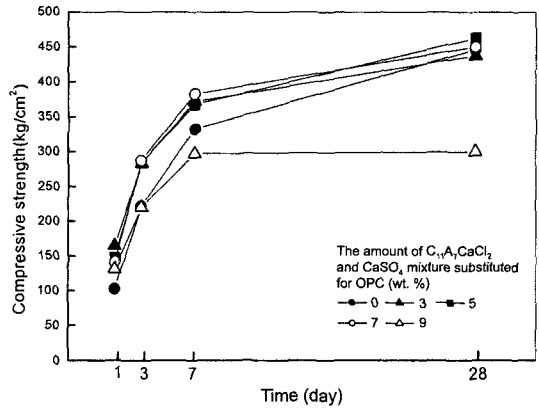


Fig. 5. Compressive strength of mortar with curing time according to the amount of $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ clinker and anhydrite substituted for ordinary portland cement by KS L 1509 (mixing ratio of $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ clinker : anhydrite = 1 : 1.95).

C_3S 및 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 수화반응으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 다량 생성되어 공급되기 때문에⁸⁾ ettringite의 생성에 필요한 무수석고량 만큼 고려하여 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$: 무수석고를 1 : 21의 몰비(중량비 1 : 1.95)로 혼합한 후 이들 혼합물을 보통 포틀랜드 시멘트에 첨가하였다.

$\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 클링커와 무수석고의 혼합물을 7 wt.% 까지 보통 포틀랜드 시멘트에 치환하였을 때, 보통 포틀랜드 시멘트 단독으로 제조한 모르타르보다 28일까지 압축강도가 증가되었지만, 7 wt.% 이상을 치환하였을 경우에는 오히려 압축강도가 보통 포틀랜드 시멘트보다 낮아졌다. 이러한 현상을 보인 것은 7 wt.% 이하의 치환량에서는 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 와 무수석고가 시멘트의 수화반응물인 소석회와 반응하여 ettringite를 생성함으로써 이들이 시멘트 수화물의 모세관 및 gel 공극을 충전하여 강도가 증가되었지만 7 wt.% 이상에서는 과량으로 생성된 ettringite의 결정 성장력으로 경화체를 파괴시키기 때문으로 생각된다.⁹⁾

3.2. 바닥재로부터 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 의 합성

생활폐기물의 소각으로 발생하는 바닥재는 육안으로도 관찰되는 유리질류, 자기질류, 철질류, 그리고 비철 금속질 물질이 함유되어 있으며, 30 mesh 이상에서는 일산 및 다대 바닥재 전체중량의 55.4 wt.% 및 55.9 wt.% 정도가 함유되어 있다. 또한 4 mesh 이상의 바닥재에는 Cd, Hg, As가 0.5 mg/kg 이하로 매우 낮게 함유되어 있고, Cr, Pb, Cu의 함유량은 입도가 커짐에

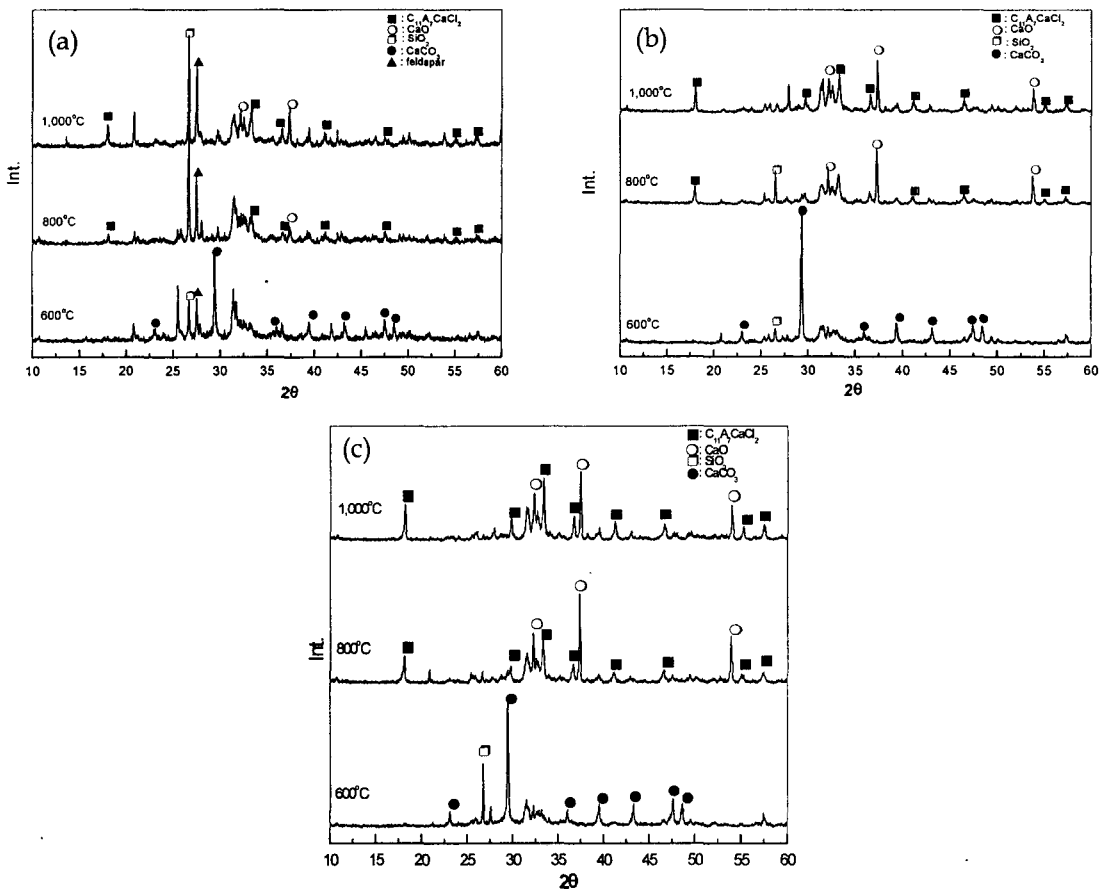
Table 2. Chemical composition of bottom ashes (below 4 mesh)

Bottom ash	Element (wt.%)											
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	ZnO	Cl
Ilsan	24.50	25.70	11.25	0.99	8.01	1.90	2.59	2.05	0.11	4.25	0.90	2.30
Dadae	23.29	24.70	10.27	1.07	8.78	2.21	3.47	1.65	0.21	5.75	1.10	2.19
Daejeon	25.60	23.55	10.55	1.20	9.05	1.25	2.20	1.77	0.25	3.80	1.12	1.95

따라 급격히 감소된다.¹⁰⁾

따라서 4 mesh 이상의 바닥재에서 철편류와 비철금속을 제거하게 되면 굳이 시멘트 원료로 사용하기 위해 분쇄하지 않아도 골재로도 활용할 수 있을 것으로 생각되므로, 본 연구에서는 4 mesh 이하의 바닥재를 C₁₁A₇·CaCl₂의 제조용 원료로 활용할 목적으로 4 mesh 이하의 대진, 일산, 다대소각로에서 발생한 바닥재의 화학성분을 분석하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 4 mesh 이하의 바닥재의 주요성분은 CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃이고, 염소 함유량은 1.95~2.30 wt.% 정도였으며, XRD 분석한 결과 주로 α-SiO₂, CaCO₃ 등으로 구성되어 있었다.¹⁰⁾ 화학양론적으로 계산한 결과 4 mesh 이하의 바닥재에 함유된 Al₂O₃ 성분의 함유량으로부터 C₁₁A₇·CaCl₂를 합성시키기 위해 필요한 염소성분(CaCl₂)과 CaO 성분이 충분하므로 별도로 이와같은 성분을 첨가하지 않아

**Fig. 6.** XRD patterns of (a) Daejeon, (b) Ilsan, and (c) Dadae bottom ash (below 4mesh) with various sintering temperatures.

도 바닥재 자체만으로 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 를 충분히 합성할 수 있다.

Fig. 6 은 4 mesh 이하의 대전, 일산, 다대 바닥재를 온도별로 각각 1시간씩 소성하여 X-선회절분석기로 분석한 결과이다.

대전, 일산, 다대 소각장에서 발생된 바닥재 모두 600°C 이하에서는 주로 calcite, $\alpha\text{-SiO}_2$ 가 주요 상이며, Fig. 1의 시약으로부터 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 를 합성한 경우와 마찬가지로 800°C 부터 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 가 합성되고 미반응한 CaO가 일부 존재하였다.

Fig. 7 은 4 mesh 이하의 대전, 일산, 다대 바닥재를 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 소성한 후 체질하여 입도별 XRD를 분석한 결과이다. 3가지 종류의 바닥재 모두가 유사하게 30 mesh 이상에서는 반응하지 않은 $\alpha\text{-SiO}_2$ 와 CaCO_3 의 열

분해로 생성된 free CaO 등이 존재하며, 30 mesh 이하에서는 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 가 주로 합성되었다. 따라서 바닥재를 분쇄하지 않고 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 를 합성하기 위한 입도는 30 mesh 이하임을 알 수 있다. 이 때 전체 바닥재 중 30 mesh 이하가 차지하는 비율은 약 25 wt.%¹⁰⁾이므로, 생활폐기물 소각으로 발생된 바닥재의 25 wt.% 정도는 calcium-chloroaluminate의 제조 원료로 활용 가능하다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 는 반응식 (2)와 같이 ettringite를 형성하는 것으로 나타났기 때문에 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소성하여 얻어진 바닥재 중 30 mesh 이하의 대전 바닥재 만을 대상으로 클링커에 함유된 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 성분의 함유량을 Al_2O_3 의 함유량으로 계산하였다. 이들이 ettringite로 형성되기 위해 필요한 CaSO_4 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 혼합하여 수화시간에

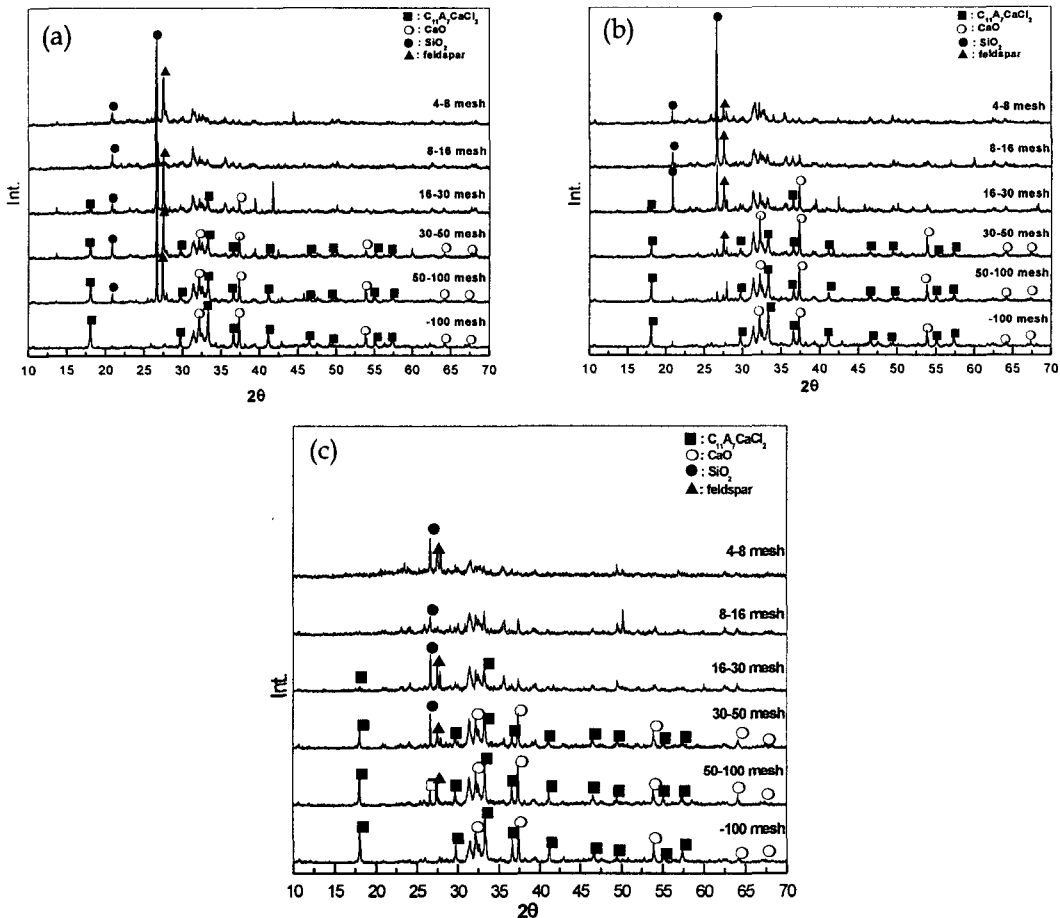


Fig. 7. XRD patterns of (a) Daejeon, (b) Ilsan, and (c) Dadae bottom ash according to particle size after sintered at $1,000^\circ\text{C}$ for 1 hour.

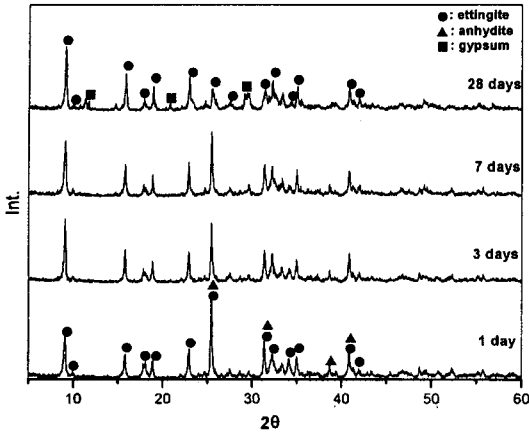


Fig. 8. XRD patterns of hydrated bottom ash clinker with 30 wt.% addition of CaSO_4 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mixture according to curing time. (mixing ratio of anhydrite : $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 23.8 : 6.2$, w/c ratio : 1.0, hydration temp.: 23°C).

다른 수화생성물을 X선 회절분석기로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 4의 시약으로 제조된 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ 의 수화반응과 유사한 수화특성을 나타냈으며, ettringite를 생성하기 위해 계산된 무수석고 및 소석회 혼합물의 배합량은 30 wt.%임을 알 수 있었다.

Fig. 9는 대전 바닥재로부터 제조된 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ (바닥재에 약 30 wt.% 함유됨)에 무수석고를 혼합하여 보통 포틀랜드 시멘트에 치환한 후 KS L 5109의 방법으로 제조한 모르타르의 재령별 압축강도를 측정된 결과이다. 이 때, 보통 포틀랜드 시멘트의 구성광물인 calcium silicate 화합물인 C_3S 및 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 수화반응으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 다량 생성되어 공급되기 때문에⁸⁾ ettringite의 생성에 필요한 무수석고량만을 고려하여 바닥재 클링커 : 무수석고를 10 : 6의 중량비로 혼합한 후 이들 혼합물질을 보통 포틀랜드 시멘트에 첨가하였다.

치환량이 11 wt.%까지 증가함에 따라 압축강도는 증가하였으며 그 이상에서는 압축강도가 낮아지는 결과를 보였다. 이와 같이 치환량의 증가에 따라 압축강도가 증가

Table 3. Concentration of heavy metals leached from mortar (partial size: below 1 mm, leaching time: 6 hours, solid/liquid=1/10)

Amount of bottom ash clinker substituted for OPC (wt.%)	Curing time (day)	Conc. of heavy meatalns in leachate (mg/L)					
		Cr	Cu	As	Cd	Pb	Hg
3	1	0.028	0.004	0.032	0.013	0.022	ND*
	28	0.037	ND	0.067	ND	0.046	ND
5	1	0.028	ND	0.056	0.013	0.025	ND
	28	0.011	ND	0.022	0.005	0.010	ND
7	1	0.027	ND	0.069	0.008	0.041	ND
	28	0.015	ND	0.050	ND	ND	ND
9	1	0.041	0.003	0.057	0.009	0.010	ND
	28	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	1	0.030	ND	0.048	0.011	0.017	ND
	28	0.028	ND	0.054	0.008	0.007	ND
13	1	0.037	ND	0.066	0.007	0.036	ND
	28	0.027	ND	0.063	0.014	0.034	ND
15	1	0.031	ND	0.055	0.010	0.055	ND
	28	0.011	ND	0.054	0.005	0.035	ND
20	1	0.030	ND	0.065	0.011	0.055	ND
	28	0.012	ND	0.030	0.007	ND	ND

*ND : not detected.

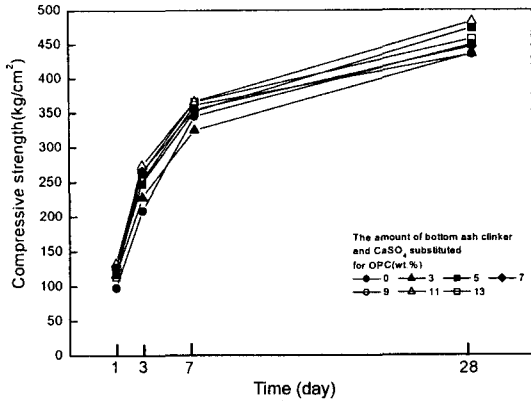


Fig. 9. Compressive strength of mortar with curing time according to the amount of bottom ash (below 30 mesh) substituted for ordinary portland cement by KS L 1509 (mixing ratio of bottom ash clinker : anhydrite = 10 : 6).

되는 것은 전술한 바와 같이 무수석고가 시멘트 수화반응물인 소석회와 반응하여 생성된 ettringite에 의한 것으로 생각된다. 한편, Table 3 은 압축강도를 측정하기 위해 제조한 공시체의 중금속 용출 시험 결과로서 바닥재로부터 제조된 팽창재의 보통 포틀랜드 시멘트 치환율과 관계없이 분쇄된 모든 중금속이 0.1 mg/L 이하의 미량으로 용출되는 것으로 나타나 환경적인 문제는 없을 것으로 판단된다. 이와 같이 중금속의 용출량이 감소되는 것은 보통 포틀랜드 시멘트의 수화반응으로 생성된 수화물에 중금속이 calcium silicate hydrates에 치환, 흡착되는 영향도 있겠지만 이들 중금속이 ettringite에 치환 고용되기 때문으로 생각된다.¹¹⁾

4. 결 론

생활폐기물의 소각으로 발생되는 바닥재로 calcium-chloroaluminate 클링커를 합성하고, 이들 클링커를 보통 포틀랜드 시멘트와 혼합하여 압축강도, 중금속 용출 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. Calcium-chloroaluminate는 alinite에 비해 약 300°C 낮은 800°C부터 합성되며, alinite에 비해 3배 이상의 염소 고용효과를 갖는 것으로 나타났다.
2. 바닥재로 제조된 클링커에 무수석고를 혼합한 후 보통 포틀랜드 시멘트에 치환하여 제조한 모르타르의 압축강도와 중금속 용출량을 측정된 결과, 보통 포틀랜드 시멘트에 대한 치환율이 11 wt.%가

지는 재령에 따라 조기 강도가 발현되고 압축강도가 증진되었으며, 중금속은 환경규제치 이하로 용출되었다.

3. 생활폐기물의 소각으로 발생된 4 mesh 이하의 바닥재를 분쇄하지 않고 소성한 결과, calcium-chloroaluminate는 800°C부터 합성되며 30 mesh 이하에 존재하므로 생활 폐기물 소각으로 발생된 바닥재의 25 wt.% 정도는 calcium-chloroaluminate의 제조 원료로 활용 할 수 있다.

참고문헌

1. 환경부 : “제 5장 폐기물관리”, 환경백서 2001 (2001).
2. 송태용 : “도시 쓰레기와 하수 오니를 자원화한 에코시멘트”, 세라미스트, 제2권, 제2호, 43-53 (1999).
3. J. Neubauer and H. Pollmann : “Alinite-Chemical Composition, Solid Solution and Hydration Behaviour”, Cement and Concrete Research, 24, 1413-1442 (1994).
4. D. Mowla, A. Jahanmiri and H. R. Fallahi : “Preparation and Optimization of Alinite Cement in Various Temperatures and CaCl_2 Content”, Chem. Eng. Comm., 171, 1-13 (1999).
5. Pradip, D. Vaidyanathan, P. C. Kapur and B. N. Singh, Cement and Concrete Research, 20, 15 (1990).
6. Muneki Kanaya and Makihiko Ichikawa, “Influence of Temperature on Initial Hydraulic Properties of $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ and $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ”, Inorganic Materials, 6, 16-21 (1999).
7. 김병희 외 19인 : “理化學辭典”, 1305, 교육서관 (1993).
8. 荒井康夫 : “시멘트 材料化學”, 2판, 장복기 외 3인 공역, 159-169, 전남대학교 출판부 (1998).
9. P. K. Mehta : “Mechanisms of Expansion Associated with Ettringite Formation”, Cement and Concrete Research, 13, 1-6 (1973).
10. 안지환, 한기천, 김형식 : “生活 廢棄物 燒却中 바닥재의 特性”, J. of Korean Inst. Resources Recycling, 10(4), 48-57 (2001). form stabilized/solidified hazardous wastes”, Hazardous Wastes Hazardous Mater. 5(2), 129-143 (1988).
11. P. L. Bishop, “Leaching of inorganic hazardous constituents form stabilized/solidified hazardous wastes”, Hazardous Wastes Hazardous Mater. 5(2), 129-143 (1988).

安 芝 煥

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
- 본 학회지 제10권4호 참조

金 亨 錫

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
- 본 학회지 제10권 4호 참조

韓 基 天

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
- 본 학회지 제10권 4호 참조



趙 鎮 相

- 1999년 단국대학교 재료공학과 학사
- 2001년 단국대학교 재료공학과 석사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부



韓 基 錫

- 1974년 인하대학교 무기재료공학과 학사
- 1981년 인하대학교 요업공학과 석사
- 2001년 쌍용양회공업(주)중앙연구소
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부

〈광 고〉 본學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 "