

알칼리 활성화된 도시 폐기물 소각재 모르타르의 특성

Properties of Alkali Activated MSWI (Municipal Solid Waste Incinerator) Ash Mortar

조병완* 구자갑** 박승국** 고희철***
Jo, Byung Wan Koo, Ja Kap Park, Seung Kook Ko Hee Cheol

ABSTRACT

MSWI ash is the residue from waste combustion processes at temperature between 850°C and 1000°C. And the main components of MSWI ash are SiO₂, CaO and Al₂O₃.

The aim of this study is to find a way to useful application of MSWI ash(after treatment) as a structural material and to investigate the hydraulic activity, compressive strength development, composition variation of such chemically-activated MSWI ashes concrete. And it was found that early cement hydration, followed by the breakdown and dissolving of the MSWI-ashes, enhanced the formation of calcium silicate hydrates(C-S-H). The XRD and SEM-EDS results indicate that, both the hydration degree and strength development are closely connected with a curing condition and a chemically-activator. Compressive strengths with values in the 40.5 MPa were obtained after curing the activated MSWI ashes with NaOH+water glass at 90°C.

1. 서론

소각재는 플라이 애시(fly ash)와 바텀 애시(bottom ash)로 구분되고, SiO₂, CaO, Fe₂O₃ 등의 무기물을 함유하고 있으며 플라이 애시(Fly ash)는 도시폐기물의 소각시 비산하는 재료로서 분말도가 매우 높고, 바텀 애시(Bottom ash)에 비하여 염류와 중금속의 함량이 높은 것으로 알려져 있으나 중금속의 경우 적절한 고형화 처리시 용출되지 않는 것으로 알려져 있다. 소각재는 자체로는 수경성이 미약하므로 반응을 활성화시킬 화학적 활성화제가 필요하며, 소각재를 이용한 비시멘트 계열의 모르타르와 콘크리트를 제조하기 위해서는 소각재의 적절한 화학적 활성화가 이루어져야 한다. 본 연구에서는 소각재 플라이 애시(Fly ash)와 바텀 애시(bottom ash)를 화학적 활성화시켜 모르타르를 제조하여, 강도실험과 분석 등을 통하여 적절한 활성화제 종류, 양생온도, 재령의 상관성 및 강도발현 메카니즘과 생성물을 분석하였으며, 그에 따른 역학적 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험의 소각재는 850°C~1,200°C의 온도로 연소되어 발생하는 연소가스속의 플라이 애시를 사용하였다. 표 1에서 보는 바와 같이, 소각재의 주요 구성성분은 SiO₂, CaO, Al₂O₃로 구성되어 있으며 그 외에 각종 중금속 및 염화물이 포함되어 있어 콘크리트 재료로의 사용을 어렵게 하는데 이를 제거하기 위하여 수세 공정에 의한 전처리를 통하여 염소이온의 허용기준치인 0.3% 이하로 떨어뜨려 실험에 사용하였다.²⁾

*정회원, 한양대학교 토목공학과 교수

**정회원, 한양대학교 대학원 박사과정

***정회원, 한양대학교 대학원 석사과정

소각재의 반응을 활성화하기 위해 화학적 활성화제(Chemically activator)로서 NaOH 50%액상용액과 물유리(water glass, Na₂SiO₃ 액상 40%)를 사용하였으며 성분은 표 2와 같다. 잔골재로는 비중 2.6, 조립율은 2.9인 모래를 사용하였으며 골재의 물리적 성질은 표 3과 같다.

표. 1 도시폐기물 소각재의 물리적·화학적 성질

	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Fly ash	3.42	21.31	8.13	3.42	42.14	0.63	3.86	5.50	1.72

표 2 물유리의 성분

SiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂ /Na ₂ O	specific gravity
29.85%	9.13%	3.27	1.406

표 3 골재의 물리적 성질

	gravity	absorptance	fineness modulus
fine agg.	2.6	0.94	2.9

2.2 실험 방법

실험변수에 따라 표 4의 배합비에 대해 물(W)과 플라이 애시의 비는 0.21를 유지하였으며 플라이 애시와 잔골재를 혼합기를 이용하여 2분간 건비빔 후 화학적 활성화제와 소량의 물을 첨가하여 3분간 혼합하였다. 화학적 활성화제의 종류는 NaOH와 NaOH+물유리를 사용하였으며, 양생온도의 영향을 분석하고자 초기의 양생온도를 상온(20℃)과 50℃, 90℃로 하였다. 배합별로 각주형 공시체(50×50×50mm)를 제작하여 재령 3, 7, 14, 28일에 KS F 2405에 의해 압축강도를 측정하였다. 또한, 소각재와 화학적 활성화제에 의해 생성된 수화물을 확인하기 위해서 Rigaku사의 XRD(D/MAX RINT 2000)를 사용하였고 경화체의 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 SEM(광학현미경) 촬영과 EDS분석을 실시하였다.

표 4 실험 배합비 및 재령별 압축 강도

Specimen	W/Fly ash (%)	NaOH Solution(%)	Water glass (%)	Compressive Strength (MPa)			
				3days	7days	14days	28days
F-A1-H1	21.0	30	0	5.7	9.8	13.2	15.3
F-A1-H2	21.0	30	0	11.7	15.3	19.5	21.2
F-A1-H3	21.0	30	0	12.2	15.7	20.7	22.3
F-A1-H4	21.0	30	0	23.2	32	35.3	36.5
F-A1-H5	21.0	30	0	26.0	36.1	37.2	38.3
F-A1-H6	21.0	30	0	24.3	35.7	35.8	36.8
F-A1-H7	21.0	30	0	27.4	36.3	37.2	38.4
F-A2-H1	21.0	15	18.7	6.2	11.5	15.8	17.2
F-A2-H2	21.0	15	18.7	14.6	18.4	22.9	25.1
F-A2-H3	21.0	15	18.7	15.3	19.1	23.2	25.9
F-A2-H4	21.0	15	18.7	24.7	35.3	36.7	39.1
F-A2-H5	21.0	15	18.7	26.5	38	39.7	40.5

※ X#-Y#-Z#

X#(reactant bulk) : F = fly ash

Y#(chemically activator) : A1 = NaOH, A2 = NaOH +Water glass

Z#(curing condition) : H1 = curing at room temperature(20℃)

H2 = curing at room temperature(20℃) after 24hr of moist curing at 50℃

H3 = 24hr of moist curing at 50℃ after 24hr of curing at roomtemperature

H4 = curing at room temperature(20℃) after 24hr of moist curing at 90℃

H5 = 24hr of moist curing at 90℃ after 24hr of curing at room temperature)

H6 = curing at room temperature(20℃) after 48hr of moist curing at 90℃

H7 = 48hr of moist curing at 90℃ after 24hr of curing at room temperature

3. 실험결과

3.1 강도 발현 특성

알칼리 활성화제의 종류와 양생조건 및 재령에 따른 화학적 활성화 소각재의 압축강도 변화는 그림 1~2와 같다. 화학적 활성화제에 따른 압축강도를 살펴보면, NaOH+물유리를 사용한 공시체는 NaOH를 사용한 경우보다 높은 압축강도를 가지는 것으로 나타났다. 이런 결과는 물유리의 Na_2SiO_3 가 수분증발에 의해 빠른 시간에 결합력이 발생하는 필름 타입(film-type) 결합제로 초기 압축 강도발현에 큰 영향을 미친다고 판단된다.

NaOH + 물유리로 활성화시켜 90°C에서 양생한 모르타르의 28일 양생 공시체에서 최대 강도인 40.5 MPa를 나타내었으며, 3일 강도는 26.5 MPa, 7일 강도는 38.0 MPa, 14일 강도는 39.7 MPa를 나타내었다. 상온 양생한 모르타르는 낮은 강도와 낮은 강도 상승을 나타내었는데 특히, 재령 3일과 7일 사이 다른 공시체가 급격한 강도증진을 보이는데 비해, 상온양생의 경우 그 기울기가 상당히 완만한 편이나, 28일까지 지속적으로 강도가 증가되는 것으로 보아 낮은 온도에서의 소각재의 화학적 활성화 반응은 매우 느리게 진행되는 것으로 판단된다.

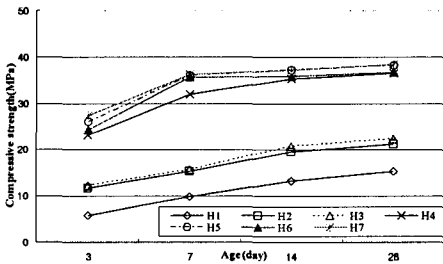


그림 3 NaOH를 사용한 모르타르의 재령별 압축 강도

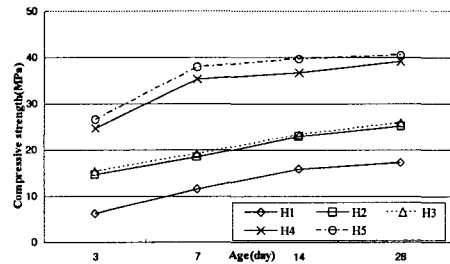


그림 4 NaOH+물유리를 사용한 모르타르의 재령별 압축 강도

3.2 경화 메카니즘 및 생성물

그림 3~4에서 보는 것과 같이 NaOH를 첨가하였을 시, 실온양생 시에는 유리질 입자 주위에 별다른 반응생성물이 보이지 않고 서로 독립된 모습이나 고온 양생시킬 경우에는 유리질 입자 표면 및 그 주위에 많은 반응생성물이 생겨났음을 알 수 있다. 그림 7~8의 XRD 그래프에서도 같은 사실을 확인 할 수 있는데, 같은 조건하에서, 실온양생 시킬 경우보다, 고온양생한 경우, 반응생성물로 추정되는 수산화칼슘 및 Reinhardbraunsite, Xonotlite 등의 C-S-H 겔, Katoite 등의 C-A-H 겔의 피크값이 더 높게 나타났다.

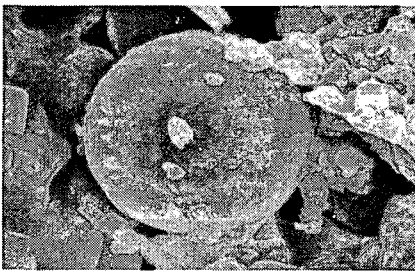


그림 5 실온양생한 소각재 입자의 SEM 촬영 사진

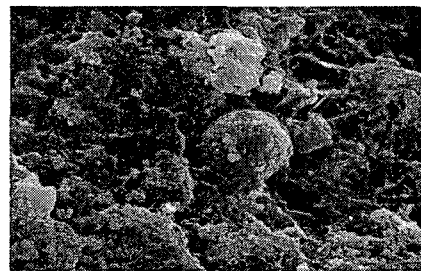


그림 4 고온양생한 소각재 입자의 SEM 촬영 사진

플라이애시 집진 및 유해가스 처리를 위해 첨가된 소석회와 플라이애시 내에 함유된 산화황(SOx) 이온이 반응하여 무수석고(CaSO_4)를 형성하게 되고, 이는 플라이애시 내에 산화물로 존재하는 Al_2O_3 와 수화 생성물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등과 결합하여 그림 5와 같은 ettringite를 형성하게 된다.³⁾ 또 다른 생성물은 그림 7~8의 XRD 패턴에 산발적인 띠형태로 나타나는 CaO, Fe_2O_3 등을 함유한 저차의 결정질인 화합물로서 다른 기수분해 생성물과 함께 조직을 치밀하게 하여, 강도를 증진시키는 것으로 판단된다.

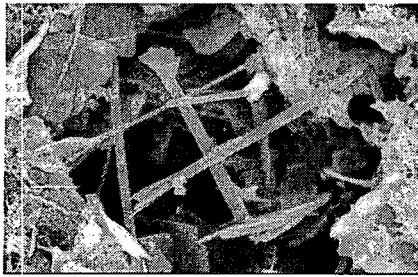


그림 7 알칼리 활성화된 도시 폐기물소각재 모르타르의 반응 생성물

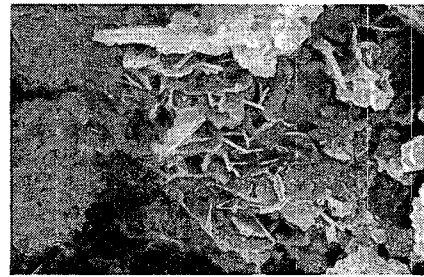


그림 8 알칼리 활성화된 도시 폐기물소각재 모르타르의 반응 생성물

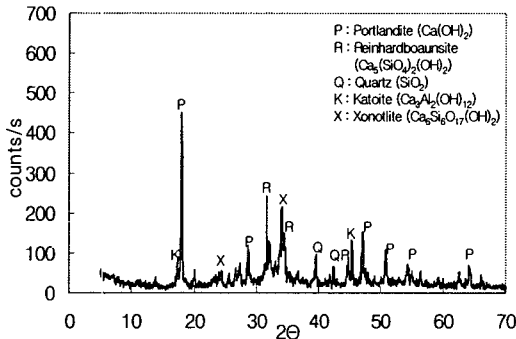


그림 9 NaOH를 첨가한 모르타르의 실온양생 시의 XRD 분석

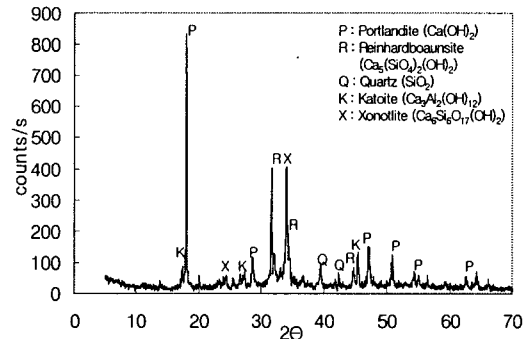


그림 10 NaOH를 첨가한 모르타르의 고온양생 시의 XRD 분석

4. 결론

1. NaOH+물유리를 화학적 활성화제로 사용하고 24시간동안의 상온양생후, 24시간동안 고온(90°C)양생시킨 모르타르의 경우 28일 강도가 40.5 MPa로 가장 높게 나타났다.
2. 화학적 활성화 소각재 모르타르의 주요 반응 생성물은 Ca(OH)₂, 포틀랜드 시멘트의 수화생성물과 유사한 형태의 C-S-H 겔로 판단되며, C-A-H겔, Etringite 및 저차의 비결정상의 생성 또한 확인 할 수 있었다.
3. 상온(20°C)양생 시, 7일 강도는 28일 강도의 45~60%, 고온(90°C)양생의 경우 90% 수준으로, 낮은 온도(20°C)에서의 소각재의 화학적 활성화 반응은 매우 느리게 진행되었으며, 고온(90°C)의 양생은 화학적 활성화에 의한 강도발현을 가속화 시켰다. 양생 초기의 높은 온도는 OH⁻이온을 활성화시켜 높은 강도 발현에 매우 중요한 효과를 보였다.
4. 화학적 활성화제의 경우 NaOH+물유리를 첨가했을 때가 NaOH만을 첨가했을 때보다 더 높은 압축강도를 발현하는 것으로 나타났다. 이는 물유리의 가수분해시 높은 PH환경이 조성되어 적절한 온도조건 아래에서 OH⁻이온이 소각재의 Al₂O₃, Fe₂O₃ 그리고 SiO₂와 같은 반응성 산성화합물의 표면을 공격하여 부식을 촉진하게 되며 이는 소각재 입자표면에서의 포졸란 반응을 통한 수화생성물과 표면 부식에 의한 산성화합물의 결정화 과정을 통하여 강도를 가지게 된다고 판단된다

참고문헌

1. 환경관리공단, "소각재 안정화 및 재활용기술에 관한 연구", 2000. 9.
2. Evert Mulder, "Pre-treatment of MSWI fly ash for useful application", Waste Management, Vol. 16, 1996, pp.181-184
3. G. Pecqueur, C. Crignon, "Behaviour of cement-treated MSWI bottom ash", Waste Management 21, 2001, pp.229-233
4. Kuen-Sheng. W, Kae-Long, Lin, Zuh-Quia Huang, "Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement", Cement and Concrete Research, 31, 2001, pp.97-103
5. Cheng. Fang. Lin, Hsing. Cheng Hsi, "Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis of Zeolite-like Materials", Environmental Science & Technology, Vol. 29, No. 4, 1995, pp.1109-1117