

생활쓰레기 燒却비산재로부터 CaCO₃ 製造에 관한 研究[†]

*崔佑鎭 · 朴銀奎

水原大學校 環境工學科

Study on CaCO₃ Preparation from MSWI Fly Ash[†]

*Woo Zin Choi and Eun Kyu Park

Department of Environmental Engineering The University of Suwon.

요 약

국내 생활쓰레기 소각시설에서 발생하는 소각재의 양은 2005년 경우 약 420,000톤에 달하고 있으며, 그중 비산재 발생량은 약 68,000톤에 달하고 있다. 비산재는 지정폐기물로 분류되어 일반적으로 고형화 및 안정화 처리 후 매립되고 있으며, 단지 발생량의 약 20%만이 재활용되고 있다. 비산재의 경우 CaO의 함량이 50%까지 이르고 있으며, 그 이유는 배가스 처리시 CaO를 기본으로 하는 물질을 다량으로 사용하기 때문이다. 본 연구에서는 비산재에 함유되어 있는 CaO를 회수하여 CaCO₃분말을 제조하기 위한 기초실험을 수행하였다. CaO를 선택적으로 용해하기 위하여 설탕용액을 사용하였으며, 기초 실험결과에 의하면 CaO 용해를 위한 최적조건은 비산재 농도 10%, 반응시간 15분, 설탕농도 10~15% 및 적정 pH는 10.5~11로 나타났다. CaCO₃ 분말은 회수된 CaO 용해액에 CO₂ 가스를 주입시켜 제조하였으며 회수된 CaCO₃의 백색도는 매우 우수한 것으로 조사되었다.

주제어 : 생활쓰레기, 비산재, CaO 회수, CaCO₃ 제조

Abstract

The total amount of ash generated from the municipal solid waste incineration(MSWI) in Korea was approximately 420,000 tons in 2005 including 68,000 tons of fly ash. Fly ash from MSWI generally contains high amount of CaO (upto ~50%) due to the treatment of flue gas by spraying CaO-base materials. Currently, most of fly ash generated is finally ended up with specially designed landfill sites and only less than 20% of fly ash is recycled. In the present work, preparation of CaCO₃ from the MSWI fly ash was studied to promote the fly ash recycling. Fly ash obtained from the dust collector in stoker-type MSWI is used to selectively dissolve CaO by using the sugar solution. Then, CO₂ gas was passed through the dissolved solution to produce CaCO₃ powder. The optimum conditions for CaO dissolution were solid content 10%, reaction time 15 minutes, sugar concentration 10~15% and pH 10.5~11.0. The high grade CaCO₃ powder was obtained and the experimental conditions are also discussed.

Key words : MSWI, fly ash, CaO recovery, CaCO₃ preparation

1. 서 론

오늘날 산업화와 도시화에 따른 산업기술과 생활수준의 향상으로 인하여 도시폐기물 발생량이 양적으로 크게 증가하고 있으며 아울러 질적으로도 종류와 성상이 다양해지고 있다. 그로 인하여 발생하는 생활폐기물의

적정처리 방법에 많은 관심이 집중되어 있다. 발생하는 폐기물의 처리방법 중에서 국내뿐만 아니라 국외에서도 대량으로 처리가 가능하고, 부피와 양의 90% 이상 감소가 가능한 소각처리 방법이 가장 효과적인 최종처리 방식으로 널리 이용되고 있다. 그러나, 대량으로 발생하는 생활폐기물은 현재 대부분이 재이용되지 못하고 매립 또는 해양투기 등의 방법으로 최종처리되고 있다. 이로 인한 매립지 확보 문제 및 2차 오염으로 인한 환경파괴

[†] 2006년 9월 5일 접수, 2006년 10월 4일 수리

*E-mail: wzchoi@suwon.co.kr

Table 1. Amounts of ash generation from the MSWI in 2005.

(Unit: ton)

MSWI Amount	Bottom Ash		Fly Ash		Ash		Remark
	Amount	Recycling	Amount	Recycling	Amount	Recycling	
2,258,217	352,697	34,708	67,759	13,617	420,456	48,325	Ash Generation Ratio (16.16%)

Table 2. Chemical composition of the fly ash sample.

(Unit: %)

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Remark
Fly Ash	8.95	3.84	29.8	2.45	11.6	8.16	2.91	15.85	Cl ⁻ 6.79 SO ₃ 6.22

문제는 매우 심각한 실정이다.

국내의 경우 2005년 말 현재, 생활폐기물 소각시설은 모두 33개소 59기의 소각로가 운영되고 있다. Table 1에서 알 수 있듯이 연간 국내 생활쓰레기 소각량은 약 2,258,217톤으로 바닥재 352,697톤, 비산재 67,759톤 등 모두 약 420,000톤의 소각재가 발생되고 있으며, 따라서 소각재 발생률은 약 16.16% 수준이다. 또한 발생되는 비산재의 대부분은 매립 처분되고 있으며, 단지 약 20%인 13,617톤만이 재활용 되고 있다¹⁾.

일반적으로 생활쓰레기 소각장에서 발생된 소각재 중 비산재(Fly Ash)는 중금속 및 다이옥신과 같은 유해물질을 다량으로 함유하고 있어 지정폐기물로 분류되어 고형화 및 안정화(Solidification/Stabilization) 처리 후 매립되고 있다. 그러나, 비산재 등을 매립에만 의존할 경우 매립지 사용기간의 단축을 가져 올 수 있고, 또한 추가 매립지 조성비용 및 부지 선정 등 추가적인 사회간접비용이 필요하다. 현재까지 중금속 및 다이옥신과 같은 유해물질을 함유한 소각재의 처리에 관한 연구는 고형화 및 안정화(Solidification/Stabilization)가 주를 이루었으나, 최근에는 아연이나 구리, 납 등을 회수하여 재이용하기 위한 연구가 활발하게 진행 중이다²⁻⁸⁾.

본 연구에서는 생활쓰레기 소각장에서 발생하는 비산재로부터 CaO를 경제적으로 회수하는 방법을 검토하였으며, 또한 회수된 CaO로부터 CaCO₃를 제조하는 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 비산재는 일산의 I 소각장에서 발생된 것으로 주요 구성 성분은 Table 2와 같다. 표에서 알 수 있듯이 주성분은 CaO, Na₂O, SiO₂, K₂O, Al₂O₃, MgO, P₂O₅의 순이며, 상대적으로 Cl⁻, SO₃가 각각

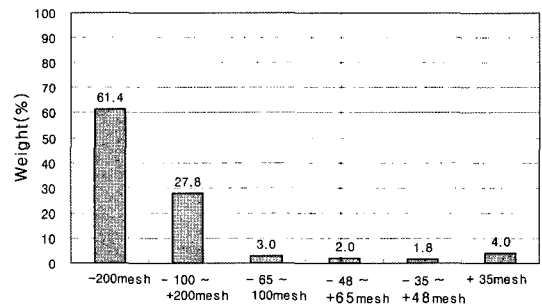


Fig. 1. Particle size distribution of fly ash used in the present study.

6.79%와 6.22%로 다소 높게 나타났다. 본 연구에서는 비산재 시료에 함유된 자성물질을 자석을 이용하여 우선적으로 제거한 후 기초 실험에 사용하였다.

본 실험에 사용된 비산재 시료의 입자분포를 확인한 결과 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 100 mesh 이하 크기를 갖는 입자가 약 92% 이상을 차지하는 것으로 나타났으며, 실험에 사용한 비산재는 100 mesh 이하의 크기를 가지는 입자를 분리 선별하여 실험에 사용하였다.

비산재에 함유되어 있는 CaO 성분을 선택적으로 용해시키기 위하여 설탕용액을 사용하였으며, 최적 실험 조건을 찾기 위한 방법으로 설탕용액의 농도, 비산재 함량, 반응시간, pH 변화 등을 조사하였다.

본 실험에서는 설탕용액에 용해된 CaO로부터 CaCO₃ 분말을 제조하기 위하여 CO₂ 가스를 이용하였으며, CO₂ 가스 투입량은 약 2 l/min이었다. 제조된 분말의 CaCO₃ 순도는 X-Ray Diffractometer(Advana D8/Bruker Co. Germany)와 X-Ray Fluorescence Spectrometer(SRS 3400/BRUKER AXS. Germany)를 이용하여 확인하였다. Fig. 2는 본 연구에서 사용한 CaO 용해 및 CaCO₃ 제

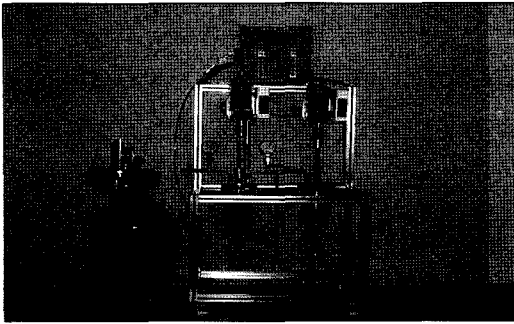


Fig. 2. Reactor for CaO dissolution and CaCO₃ recovery.

조장치를 보여주는 사진이다. 본 장치의 경우 CaO 용해 및 CaCO₃ 제조용 반응기로 각각 구성되어 있으며, 각 반응기의 용량은 11크기이다. 각 반응기에는 교반기와 CaO 용해물과 CaCO₃ 분말을 회수할 수 있는 장치가 반응기 밑 부분에 각각 부착되어 있다.

3. 실험결과

본 실험에서는 비산재에 함유된 CaO를 회수하기 위한 최적 용해 조건 검토를 위하여 반응시간, 고형물(비산재) 농도, 설탕농도, 적정 pH 등을 조사하였다.

Fig. 3은 설탕농도에 대한 CaO의 용해율을 나타낸 것으로서, 본 실험에서는 설탕농도를 5%에서 20%까지 증가하면서 비산재로부터 CaO가 용해되는 양을 조사하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 설탕 농도가 5%에서 10%로 증가시 CaO 용해량이 크게 증가하는 것으로 나타났으나, 설탕농도를 15%, 20%까지 증가시 CaO 용해량은 큰 변화가 없는 것으로 조사되었다.

본 조사의 경우 비산재가 용해되면서 용액의 초기 pH가 8.7에서 12.7까지 크게 증가되었다. 따라서, 본 실험에서는 pH 변화에 대한 CaO 용해율을 조사하였으며, 실험결과에 의하면 pH를 10.5~11로 조절하면 CaO 용해율이 개선됨을 알 수 있었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 pH 8.5부근에서 CaO 용해율은 56%이었으나 pH가 10.5인 경우 CaO 용해율이 74% 수준으로 크게 증가되었다. 그러나, pH 값이 12.7로 증가시 CaO 용해율은 70%수준으로 다소 감소하는 것으로 조사되었다.

Fig. 5는 비산재 농도에 대한 CaO의 용해율을 보여주고 있으며, 이 경우 비산재 농도를 10%까지 증가시키면 CaO의 용해율은 증가하였으나, 비산재 농도를 15, 20%까지 증가시키면 CaO 용해율은 56% 수준까지 크게 감소하는 것으로 나타났다.

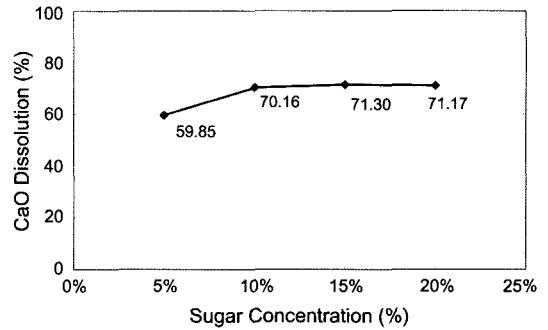


Fig. 3. CaO dissolution ratio as a function of sugar concentration.

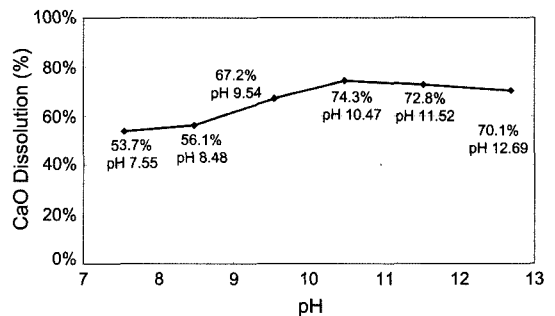


Fig. 4. CaO dissolution ratio as a function of pH.

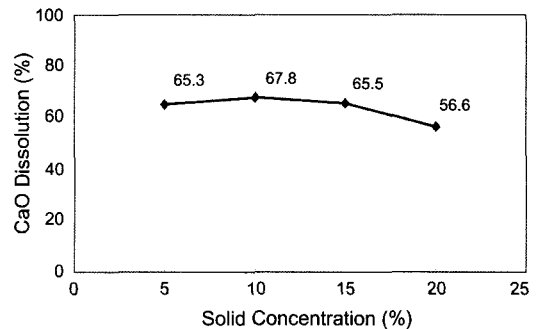


Fig. 5. CaO dissolution ratio as a function of solid concentration.

Fig. 6은 비산재의 반응시간에 따른 CaO 용해율을 조사한 결과를 보여주고 있다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 반응시간을 10분에서 30분까지 증가시켜도 CaO의 용해율은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다.

실험 결과를 종합해 보면 비산재로부터 CaO 회수를 위한 최적조건은 설탕농도 10~15%, 적정 pH 10.5~11, 비산재 농도 10% 및 반응시간은 15분인 것으로 조사

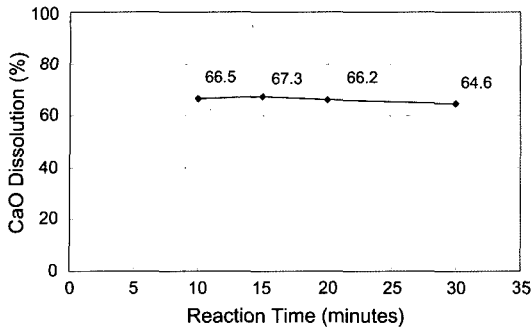


Fig. 6. CaO dissolution ratio as a function of reaction time.

되었다. 설탕은 일반적으로 수크로오스(Sucrose)의 Carbohydrate 산물로서 본 연구에서는 설탕이 칼슘산화물을 선택적으로 용해시키는 것을 확인하였다.

Table 3 및 Fig. 7은 설탕용액을 이용하여 비산재로부터 선택적으로 용해된 CaO의 용해율과 용해된 CaO로부터 회수된 CaCO₃ 분말의 회수율을 나타내고 있다. 본 실험에서 사용된 시료의 양은 20 또는 30 g 이었으며, 반응시간 15분 및 pH 10.5~11의 동일한 조건에서 설탕농도 변화에 따른 CaO 용해율 및 CaCO₃ 회수율을 조사하였다. 표에서 알 수 있듯이 10%의 설탕물을 사용하였을 경우 시료 I은 약 52.0%의 CaO가 용해되었으며, 이 용액을 CO₂ 가스와 반응하여 약 13.7 g (68.5%)의 CaCO₃ 분말을 회수하였다. 시료 II의 경우는 CaO 51.5%가 용해되었으며, 이 용액을 CO₂ 가스와 반응하여 약 20.31 g (67.7%)의 CaCO₃ 분말을 회수하였다. 반면에 15%의 설탕용액을 사용한 경우 시료 III은 CaO 53.7%가 용해되었으며, 이 용액을 CO₂ 가스와 반응하여 약 14.28 g(71.45%)의 CaCO₃ 분말을 회수하였다. 시료 IV의 경우는 CaO 55.7%가 용해되었으며, 회수된 CaCO₃ 분말의 양은 약 22.44 g 및 회수율 74.8%이었다. CaO의 용해율은 15%의 설탕물에서 비산재 함량이 15%일 때, 비산재의 함량이 15%일 경우에는 설탕용액의 농도가 10%에 비해 15%일 경우와 CaO 용해율이 더 우수한 것으로 조사되었다.

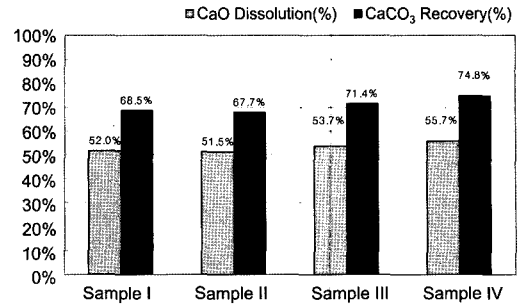


Fig. 7. CaO dissolution and CaCO₃ recovery ratio from the fly ash.

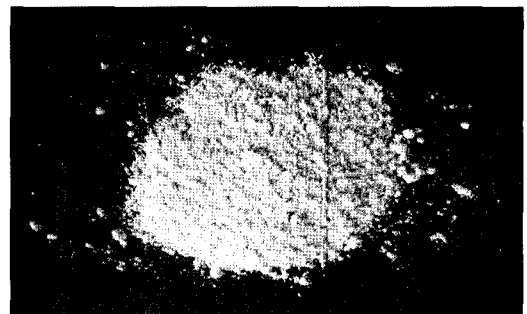


Fig. 8. CaCO₃ powder obtained from the fly ash.

설탕용액 10%를 사용하였을 때 비산재 농도가 높은 시료 II의 CaCO₃ 회수율 67.7%보다 비산재 함량이 낮은 시료 I의 경우 68.5%로 CaCO₃의 회수율이 다소 높게 나타났으며, 15%의 설탕물을 사용하였을 때는 비산재 농도가 낮은 시료 III의 71.45%보다 비산재 농도가 높은 시료 IV가 CaCO₃ 회수율 74.8%로 회수율이 더 우수한 것으로 조사되었다.

Fig. 8은 CaO로부터 제조된 CaCO₃ 분말을 보여주는 사진이며, 회수된 CaCO₃ 분말의 백색도는 매우 우수한 것으로 나타났다. Fig. 9는 CaCO₃ 분말의 XRD 분석 결과를 나타내며, 대부분의 Peak가 CaCO₃를 나타내고 있어서 높은 순도를 보이고 있지만, NaAlSO₄, (Fe,

Table 3. CaO dissolution and CaCO₃ recovery ratio from the fly ash.

	Sugar Concentration	Solid Content	CaO Dissolution (%)	CaCO ₃ Recovery (%)
Sample I	10%	20 g(10%)	52.0	13.7 g(68.5%)
Sample II	10%	30 g(15%)	51.5	20.3 g(67.7%)
Sample III	10%	20 g(10%)	53.7	14.28 g(71.45%)
Sample IV	10%	30 g(15%)	55.7	22.44 g(74.8%)

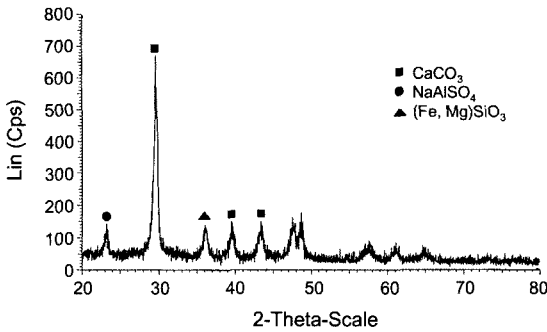


Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the obtained CaCO₃ sample.

Mg)SiO₃ 등의 불순물이 소량 포함되어 있는 것으로 조사되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 생활쓰레기 소각시설에서 배출되는 비산재에 함유되어 있는 CaO를 회수하여 CaCO₃ 분말을 제조하는 연구를 수행하였다. 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 비산재로부터 CaO를 회수하기 위하여 설탕용액을 사용하여 CaO 용해를 위한 최적조건은 비산재 농도 10%, 반응시간 15분, 설탕농도 10~15%, 적정 pH는 10.5~11인 것으로 조사되었다.

2. 회수된 CaO 용액에 CO₂ 가스를 반응시켜 CaCO₃ 분말을 제조하였다. 회수된 CaCO₃ 분말의 백색도는 매우 우수한 것으로 나타났으며, 일부 불순물은 NaAlSiO₄, (Fe, Mg)SiO₃인 것으로 추정된다.

3. 설탕용액 10%와 10, 15%의 비산재 농도 시료의 경우 각각 52.0%, 51.5%의 CaO 용해율과 그에 따른 CaCO₃ 회수율은 각각 68.5%, 67.7%로 조사되다. 특히, 설탕용액 15%와 비산재 농도 10, 15%의 경우 CaO 용해율은 각각 53.7%, 55.7%였으며, CaCO₃ 회수율은 각각 71.45%, 74.8%였다.

4. 동일한 실험조건에서는 비산재 농도 변화에 따른

CaO 용해율과 CaCO₃ 분말 회수율은 큰 차이가 없는 것으로 나타났으나, 설탕용액의 농도를 10%에서 15%로 변화시키면 CaO 용해율과 CaCO₃ 분말 회수율이 향상되는 것으로 조사되었다.

5. 본 연구에서는 비산재의 재활용을 제고시키기 위한 기초조사를 수행하였으며, 향후 CaO 용해율과 CaCO₃ 회수율을 향상시키기 위한 체계적인 연구가 필요하다. 또한, CaO 용해 후 회수된 비산재의 재활용 방안에 대한 추가적인 연구가 요망된다.

사 사

본 연구는 수원대학교 환경정정기술연구센터(RIC)와 (주)서희건설의 지원으로 수행되었음을 밝히며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, 2006 : 2005 전국 폐기물 발생 및 처리현황.
2. 환경관리공단, 2000 : 소각재 안정화 및 재활용기술에 관한 연구.
3. 송종택 외 4인, 1998 : 화학활성화제에 의한 플라이애쉬-생석회계의 수화반응, 한국세라믹학회지, 35(2), pp.185-195.
4. Wiles, C. and Shepherd, P., 1999 : Beneficial use and recycling of municipal waste combustion residues A Comprehensive Resource Document, Nation Renewable Energy Laboratory(NPEL), 6-11.
5. Grasso, D., 1993 : Hazardous Waste Site Remediation : Source Control, Lewis Publishers.
6. Kim, C. E. and Lee, S. K., 1993 : The Effects of Heavy Metal Ions on the Hydration and Microstructure of the Cement Paste, J. of Korean Ceramic Society, 30(11), pp. 967-973.
7. 송효석, 이창희, 2001 : CaO계 슬래그 중 탄산가스 용해 거동에 관한 연구, 대한금속·재료학회지, 39(4), pp. 474-479.
8. 이우근, 김준수, 김진범, 1998 : 소각장별 비산재 중의 중금속 용출특성 및 존재형태, 대한환경공학회지, 20(3), pp. 421-432.

崔 佑 鎮

· 현재 수원대학교 환경공학과 교수
· 본 학회지 제9권 1호 참조

朴 銀 奎

· 현재 수원대학교 환경공학과 박사과정