

특수시멘트 고화재를 이용한 지정폐기물의 고형화/안정화(I)

Solidification/Stabilization of Hazardous Wastes Using Cementitious Material(I)

임채용^{*} 백상현^{**} 엄태선^{***} 최릉^{****} 오병환^{*****} 이경훈^{*****}
Lim, C. Y. Paik, S. H. Um, T. S. Choi, L. Oh, B. H. Lee, K. H.

This study concerns the cement-solidification/stabilization of the electric furnace dust. Compressive strength and leaching test of heavy metals were evaluated for varying types and ratios of cements and the effects of some additives of haufyne clinker and slag were also discussed.

In the cases of using cement binders more than 30%, the compressive strength showed the values over 150kgf/cm². So it can be used as filler for concrete precastings. Type III cement and Haufyne clinker improved the compressive strength, especially early strength. Leaching amount of heavy metals was decreased when using type III cement and adding haufyne clinker and slag. The values were especially low in the cases of slag addition.

1. 서론

현대 사회에서 급격한 산업의 발달 및 생활 활동의 고형화는 각종 유해한 폐기물을 양산하고 있으며, 이러한 생활 및 산업폐기물의 적절하고 안정적인 처리 및 재활용 방안의 모색은 한 국가에서뿐만 아니라, 인류 미래의 번영에 있어서 중요한 과제이다. 특히 최근 중금속 등의 유해물질들을 함유한 지정폐기물의 급격한 증가는 심각한 환경문제이며, 중금속을 함유한 무기폐기물의 경우는 더이상 분해할 수 없어 무해화 하기가 어렵다. 이러한 유해 무기폐기물을 무해화 시키는 방법으로 고형화 방법이 주로 이용되고 있다. 고형화 하는 방법에는 시멘트고형화법, 아스팔트고형화법, 플라스틱고형화법, 소결고형화법, 고온용융고형화법 등이 있고, 이 중에서 시멘트에 의한 고형화는 다른 고형화법에 비해 가장 경제적인 뿐만 아니라, 시멘트의 무기/화학적 특성으로 중금속 및 유기독성 물질의 고형화에 적합하기 때문에 가장 폭넓게 이용되고 있다. 시멘트는 복잡한 수화과정, 다양한 수화생성물과 다공질의 미

비회원. 쌍용양회공업(주) 중앙연구소 콘크리트연구실 연구원
정회원. 쌍용양회공업(주) 중앙연구소 콘크리트연구실 주임연구원
· 임회원. 쌍용양회공업(주) 중앙연구소 콘크리트연구실 책임연구원
· · · 김회원. 쌍용양회공업(주) 중앙연구소 소장
· · · 심회원. 서울대학교 토목공학과 교수
· · · · · 비회원. 광양개발 환경안전부 자원화팀장

세구조에 의해 물리적 뿐만 아니라 화학적 반응에 의해 유해 폐기물을 안정화할 수 있는 특징을 가지고 있기 때문에 유해폐기물을 가장 효과적으로 무해화할 수 있는 재료라고 말할 수 있다. 또한 풍부한 원료를 바탕으로 값싸게 제조할 수 있을 뿐만 아니라 상온에서 고형화시킴과 동시에 함수상태로 폐기물을 처리할 수 있는 특징을 가지고 있어 고화방법 중에서 경제성을 가지고 있다.

본 연구에서는 지정폐기물중의 하나인 전기로 더스트를 선정하여 시멘트 고형화한 결과이다. 시료로 사용한 전기로 더스트는 고철, 생석회, 경소 백운석을 주 원료로 하여 열연코일을 생산시 발생되는 더스트를 포집한 것으로서 다량의 납을 함유하고 있다. 그러나 대부분 단순매립으로 처리하고 있어 향후 부지의 활용이 불가능해지고 토양의 오염이 우려된다. 따라서 전기로더스트에 대해 시멘트 품종별, 배합비별 고형화 처리하여 그 특성을 비교, 분석함으로써 적정 처리방법을 모색하고자 하였다.

2. 실험계획 및 사용재료

2.1 실험계획

폐기물의 고형화를 위해 보통포틀랜드시멘트, 혼합시멘트를 사용하여 각 폐기물별 고형화특성을 파악하고자 하였으며, 또한 특수시멘트계 고화제로서 중금속 고정특성이 우수하고 조강성 및 고강도성을 갖는 C₁A₃S(아린)계 클링커와 무수석고 분쇄물을 사용하여 조합비별 고형화 특성을 파악하였다. 고화 특성 파악을 위한 시험항목은 압축강도, 길이변화, 중금속용출, 수밀성 등이었다.

2.1 사용 재료

2.1.1 전기로 더스트

전기로 더스트의 화학성분 분석결과는 표 1 과 같다. 원료로 고철을 사용하기 때문에 다량의 Pb과 Zn을 함유하고 있으며 Cr⁶⁺ 및 Cu도 함량이 높은 수준이어서 지정폐기물로 분류된다

표 1 폐기물 화학성분 및 중금속 함량

화학성분 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cl ⁻	LOI	P ₂ O ₅	SO ₃
	3.4	5.1	64.2	7.5	3.3	8.79	6.4	-	-
중금속함량 (ppm)	Pb		Cr ⁶⁺		Cu		Zn		
	1~8%		336		66		15~35%		

2.1.2 고화재

폐기물 고화에 사용한 각 시멘트별 물리성능은 다음의 표 2 와 같다 3종시멘트는 Blaine이 높아 초기 강도발현이 우수하고 슬래그시멘트는 초기강도는 작으나 후기강도는 3종시멘트와 거의 동일한 수준의 특성을 갖고 있다

표 2 시멘트 품종별 물리성능

시멘트 품종	응 결 시 간			압축강도			길이변화율(×10 ⁻⁴)		
	W/C(%)	초결 (min)	종결 (hr:min)	3일	7일	28일	수중1주	기건1주	기건4주
1종시멘트	24.1	251	6:30	223	310	391	0.87	-1.69	-4.06
3종시멘트	25.4	175	4:55	290	365	455	-	-	-
슬래그시멘트	26.9	284	8:09	183	289	453	1.68	-3.73	-8.96

2.2 실험 방법

2.2.1 시편 제작 및 실험방법

전기로 더스트와 고화재를 표 3 의 배합으로 혼합한 시료를 KSL5105에 따라 시편을 제작한 후 3, 7, 28일 재령별 압축강도를 측정하였으며, KSF2424에 의해 재령별 길이변화를 측정하였다. 중금속 고특성을 평가하기 위해 28일 압축강도 측정 후 부서진 시편을 5mm이하로 파쇄, 폐기물 공정시험법에 의해 용출조작하여 ICP로 측정하였다. 또한 고화재별 수밀성 평가를 위해 투수실험을 실시하였다.

표 3 특수고화재 배합

비고	배합조건				
	시멘트				전기로 더스트
	1종	3종	슬래그	아원*	
J1-05	5				95
J1-10	10				90
J1-20	20				80
J1-30	30				70
J3-05		5			95
J3-10		10			90
J3-20		20			80
J3-30		30			70
JS-05			5		95

비고	배합조건				
	시멘트				전기로 더스트
	1종	3종	슬래그	아원*	
JS-10			10		90
JS-20			20		80
JS-30			30		70
J1H-0	20			-	80
J1H-15	17			3	80
J1H-30	14			6	80
J3H-0		20		-	80
J3H-15		17		3	80
J3H-30		14		6	80

*아원 : 아원클링커와 천연무수석고의 7:3 혼합 분쇄물

3. 실험결과 및 고찰

3.1 압축강도 및 길이변화

3.1.1 포틀랜드시멘트를 사용한 고형화

그림 1과 같이 모든 조건에서 시멘트의 양이 증가할 수록, 양생기간이 길어질 수록 강도는 증가하고 있다. 3종시멘트를 사용하는 경우는 Blaine이 높아 초기 수화속도가 빠르므로 초기강도가 높게 나타났다. 슬래그시멘트는 1종 및 3종시멘트 대비 강도가 낮았는데, 이는 폐기물의 사용량이 많아 알칼리에 의한 슬래그의 잠재수경성 발현이 미약한 때문인 것으로 판단된다

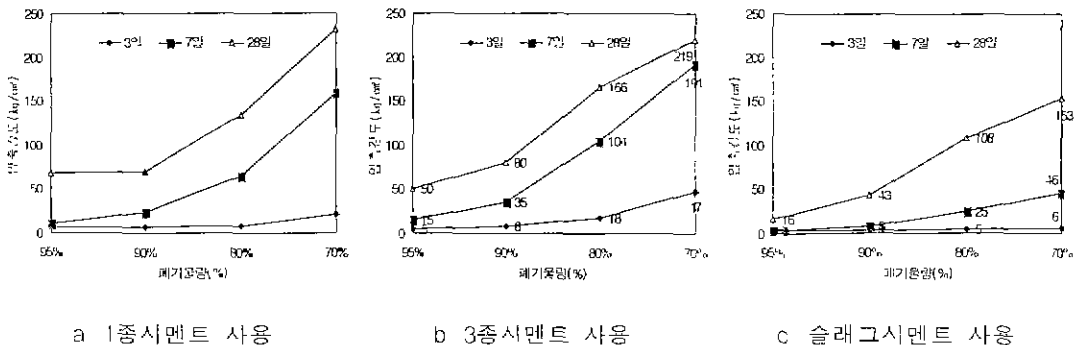


그림 1 전기로더스트 사용량에 따른 결합재 종류별 강도

한편 시멘트를 이용한 폐기물 고형화시 국내에서는 시멘트를 150kg/m³ 이상 사용하도록 규정하고 있는데 이는 폐기물중량에 시멘트를 약 7~8% 사용하는 수준에 해당된다. 시멘트를 7~8% 사용하는 경우 28일 재령에서 모든 경우에 일본의 매립기준 강도인 10kgf/cm² 이상을 나타내고 있지만, 고형화처리 후 조기탈형 및 배립을 위해서는 1종시멘트 및 슬래그시멘트는 사용량을 증대하거나, 조강성이 있는 3종시멘트 및 특수 고화제를 사용하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

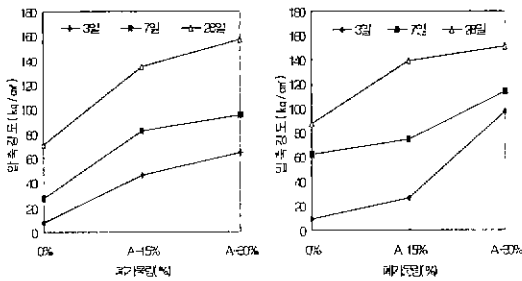
전기로 더스트를 2차 제품 제조시 Filler로 재활용 하려면 벽돌의 압축강도 요구조건인 80kgf/cm² 이상의 강도가 요구되며 15~20%이상 시멘트를 사용해야 하고, 이 경우에서도 양생기간(14일 이내)을 고려할 경우 3종시멘트 및 특수 고화제가 필요하다.

3.1.2 아원계 특수클링커를 이용한 고형화

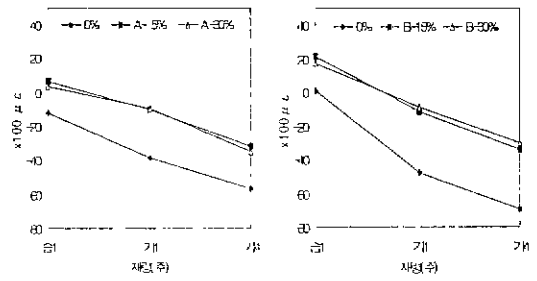
아원클링커는 다량의 C₁A₃S 광물을 함유하고 있어 수화 초기에 다량의 에트란자이트를 형성함으로써 조강성이 크고, 또한 치밀한 수화물을 형성하여 중급속 고경특성도 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 C₁A₃S 광물을 약 70% 함유하고 있는 아원클링커를 사용하여 고형화 실험을 실시하였다.

그림 2 는 압축강도 측정 결과로 고형화 시험에서는 1종시멘트 및 3종시멘트 모두 아원클링커의 사용량이 증가할 수록 강도가 크게 증가하였다. 특히 초기 3일 및 7일강도의 증가는 1종시멘트에서는 아원을 15%사용한 경우, 3종에서는 30%를 사용한 경우에 그 영향이 크고, 28일강도는 15%에서는 그 영향이 크나 30%사용시는 15%사용시 대비 강도의 증가가 크지 않았다.

길이변화는 그림 3 과 같이 아원클링커를 사용한 경우가 1종, 3종시멘트 단독의 경우보다 수축이 감소하였다 그러나 15%와 30%사용량에 차이는 거의 없는 것을 확인하였다.



a. 1종 및 아원 사용 b. 3종 및 아원 사용
그림 2 전기로더스트 고형화-압축강도



a. 1종 및 아원사용 b. 3종 및 아원사용
그림 3 전기로더스트 고형화-길이변화

따라서 전기로더스트의 고형화시 아원클링커를 일정량 사용하는 것이 고형화 처리에 매우 유리하게 작용하나 일정량 이상에서는 사용량 대비 효과가 크지 않으며 적정량은 15%내외로 판단된다.

3.2 중급속 용출시험

대상 폐기물의 고형화 처리시 결합제 조건별 중급속 고경특성을 파악하기 위해 31절에서 28일 압축강도 시험을 마친 공시체를 5mm 이하로 파쇄하여 폐기물농정시험법에 의한 중급속 용출시험을 실시하였다 표 4 는 중급속 용출시험 실험과이다.

표 4 전기로더스트의 시멘트 고형화에 따른 용출시험 결과

배합비(%)				전기로 더스트	중금속 용출량(ppm)			
결합재 조건					Cr ⁶⁺	Cu	Cd	Pb
1종	3종	슬래그	아원A					
-	-	-	-	100	15	0.10	0.02	3.73
10	-	-	-	90	7.5	tr	tr	0.14
20	-	-	-	80	2.8	tr	tr	0.42
30	-	-	-	70	2.4	tr	tr	0.22
-	20	-	-	80	1.9	tr	tr	0.15
-	-	20	-	80	0.89	tr	tr	0.13
17	-	-	3	80	2.36	tr	tr	0.11
-	17	-	3	80	1.28	tr	tr	0.07
환 경 기 준					1.5	3.0	0.3	30

전기로 더스트의 중금속 용출시험 결과 Pb 및 Cr⁶⁺이 환경기준을 초과하고 있으며 Cu 및 Cd도 적은 양이나 검출되고 있다. 그러나 시멘트 고형화 처리후 Cu 및 Cd는 검출되지 않았고 Pb도 모든 수준에서 환경기준치 이하로 검출되었다. 특히 3종시멘트 및 슬래그시멘트를 사용한 경우와 아원클링커를 사용한 경우에서 매우 양호한 중금속 고정특성을 보이고 있다. Cr⁶⁺의 경우 1종시멘트만을 사용한 경우 사용량에 따라 용출량이 20~50%까지 감소하였으나 환경기준을 초과하는 수치였다. 그러나 3종시멘트와 슬래그시멘트를 사용한 경우 및 아원클링커를 사용한 경우에는 용출량이 크게 감소하였으며, 슬래그시멘트를 사용한 경우와 3종시멘트와 아원클링커를 병행하여 사용한 경우에는 환경기준을 만족하는 수준의 용출량을 나타냈다. 따라서 전기로더스트를 고형화하는 경우는 슬래그시멘트를 사용하는 것이 중금속 고정화에 가장 우수하나 양생시간을 고려하는 경우 3종시멘트와 아원클링커 및 슬래그미분말을 병행하여 사용하는 것을 검토하여야 할 것으로 판단된다.

3.3 결합재 배합별 투수시험

3.3.1 시험방법

일반적으로 폐기물의 시멘트 고형화에 사용되는 1종시멘트(OPC)와 3종시멘트 및 특수고화재의 수밀성을 평가하기 위하여 고화재 종류별 배합조건에 대한 투수성을 시험하였다.

공시체는 표준 모르타르(KS L 5105) 배합으로 각 시험 변수에 대하여 2개의 cylinder형 모르타르 공시체(∅15 x 4 cm)를 성형하고, 48시간 경과 후 탈형하여 이후 19일간 온도 20±3℃, 습도 80% 이상의 습기함에 양생하였다. 양생이 끝난 공시체는 약 100℃에서 1일간 저장하여 절기 상태로 유지시킨 후 투수시험을 실시하였다. 표 5 는 배합조건 및 투수성 시험결과이다.

표 5 고화재의 투수성 시험결과

시험 구분	바인더 배합비(중량비)					투수량 (g)	투수비 (%)
	1종 시멘트	3종 시멘트	슬래그 미분말	아원			
CTR	100			-		8.07	100
A	90			10		7.97	99
S4A	50		40	10		7.18	89
3		100		-		7.58	94
3S4A		50	40	10		4.95	61

시험결과 일반적으로 시멘트 고행화 처리에 사용되는 1종시멘트에 비하여 검토된 고화재는 모두 투수성이 감소하였다. 아원계 클링커를 단독으로 사용하는 경우는 투수성이 유사하였으며, 슬래그시멘트 및 3종시멘트를 사용하는 경우 투수성이 감소하여, 3S4A(3종시멘트-슬래그시멘트-아원계)의 경우는 투수성이 현저하게 감소되었다.

시험 결과로부터 3종시멘트와 슬래그시멘트의 병행 사용은 고화재 및 고행화물의 수밀성을 크게 증진시킬 것으로 예견되며, 1종시멘트를 고화재로 사용시는 시멘트의 사용량을 증가시켜야 할 것이다. 이와 같은 특수 고화재의 사용에 의한 수밀성 증진은 시멘트 고행화시 고행화물의 수밀성을 증진시켜 중금속 및 유기 독성물질의 용출을 억제시킬 것으로 판단된다.

4. 결론

전기로 더스트를 보통 및 특수시멘트 고화재를 사용, 고행화하여 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

- 1) 전기로 더스트를 시멘트 고행화처리 하는 경우 강도발현이 양호하여 매립을 위한 고행화 강도가 쉽게 확보되고 중금속 용출도 크게 억제되므로, 이를 이용하여 제조된 고행화물은 일반 매립용 복토제로써 활용이 가능하며, 전기로 더스트는 콘크리트제품의 Filler로서도 사용 가능하다.
- 2) 조기 강도발현 및 고강도를 위해 특수 고화재를 사용하는 경우, 3종시멘트나 아원클링커를 사용하는 경우가 우수한 강도발현 특성을 나타내었다.
- 3) 슬래그를 사용하는 경우 중금속 고정특성이 가장 우수하였다 그러나 이 경우 강도발현이 불리하므로 강도증진 및 조기탈형을 위해서는 아원클링커를 일정량 병용하는 것이 필요하다.

참고문헌

1. Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms, Edited by Rodger D Spence 1993, Lewis Publishers.
2. 감삼관, 1995, 폐기물처리 공정시험방법 해설, 동화기술
3. Conner, J R., 1990, "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes", Van Nostrand Reinhold, New York
4. I. Jawed, J. Skalny and J F Young, 1983, " Hydration of Portland Cement ", Applied Science Publishers, London and New York.