

고로 슬래그와 폐주물사를 이용한 염색슬러지의 고형화

김세범 · 이수구 · 한종욱*

서울산업대학교 환경공학과

* 서울산업대학교 토목공학과

I. 서 론

섬유산업 발달과 더불어 염색폐수가 대량 발생하고 있는데, 국내에서는 반월염색공단과 대구비산 염색단지등 대규모 공단폐수처리장을 운영하고 있다. 염색폐수는 공정의 특성상 염료로 인해 색도가 높고 온도 및 pH가 높으며, 또한 난분해성 물질을 다량으로 함유하고 있어 COD의 처리에 어려움이 많다. 일반적인 생물학적 처리 방법으로는 난분해성 물질의 처리가 쉽지 않으므로, 최근에는 과산화수소와 2가 철을 이용한 Fenton처리방법을 이용한 고도처리 방법이 많이 사용되고 있다. 황색슬러지법에 의한 폐수처리시 발생하는 슬러지는 유기물 함량이 높아 고형화하는데 애로점이 많은 반면, Fenton reagent를 이용하여 처리한 염색 폐수 슬러지의 경우 유기물질 농도가 낮고 철분 등 무기 물질의 함량이 높아 고형화를 통한 재활용이 가능한 슬러지로 판단된다. 염색공단등에서 배출되는 슬러지량도 대량으로 이의 처리방법으로는 주로 해양투기를 하고 있는데, 앞으로는 매립뿐만 아니라 해양투기도 금지될 것으로 예상된다. 따라서 염색폐수 슬러지는 소각 또는 재활용하는 방향으로 진행될 것으로 예상된다.

또한 산업활동의 부산물로서 발생되는 광재류 및 폐주물사, 모래류의 경우에는 지속적으로 그 발생량이 증가하고 있으며, 그 발생규모면에서는 옌류의 경우 99년 현재 142천톤/년, 광재류는 34,721 ton/day, 폐주물사 및 모래류는 4,295 ton/day로서 대규모로 발생하고 있다. 국내에서는 이러한 폐기물들을 그간 매립이나 해양 투기에 의존하여 처리하여 왔으며, 이들 폐기물로 인한 지하수나 우수로의 침투등으로 인한 중금속 용출등의 2차오염을 유발시킬 수 있는 문제점과 재활용시 자원으로서의 경제성이 크므로, 이러한 폐기물의 환경친화적 처리와 재이용 방안의 모색이 시급한 현실이다.

본 연구에서는 Fenton reagent를 이용하여 처리한 염색 폐수 슬러지의 재활용을 목적으로 고형화에 관한 연구를 실시하였다. 시멘트와 산업부산물인 고로슬래그, 폐주물사, Fly ash 등을 사용하여 각 Matrix조건에서 특히 일축압축강도를 향상시키는 방향으로 실험하였다. 또한 보다 높은 압축강도를 얻기 위하여 새로운 고화조제를 제조 첨가하여 각 실험조건에 따른 압축강도에 미치는 영향을 실험고찰하였으며, 시편의 미세구조를 분석하기 위하여 SEM분석을 실시하였다. 또한 제조된 시편의 염색슬러지를 이용한 고형화 실험을 통하여 높은 압축강도를 얻는 최적조건 등을 구하였으며, 폐기물공정시험법의 용출시험을 통하여 제작된 고화체의 환경에 미치는 영향을 파악하여 재활용 가능성을 연구하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험 재료

[연락처] (우) 139-743 서울특별시 노원구 공릉2동 172번지 서울산업대학교 환경공학과 이수구

Tel : 02-970-6624, Fax : 02-971-5776, E-mail : Sookulee@duck.snut.ac.kr

본 실험에 사용된 염색슬러지는 B 염색공단에서 발생하는 펜던처리 폐수슬러지를 대상으로 하였으며, 제철공장에서 발생하는 고로 슬래그와 주물공장에서 발생하는 폐주물사를 이용하여 슬러지의 고화실험을 실시하였다. 염색 슬러지는 100~105℃로 2일간 완전 건조시킨 후 Ball mill로 분쇄 후 25mesh로 체분리한 것을 이용하였으며, 시멘트는 S사의 보통 포트랜드 시멘트를 이용하였고, 고화재로는 실험실에서 직접 조제한 SB series를 이용하였다. 또한 폐주물사로는 인천 주물공장에서 발생하는 것을 구하여 충분히 건조시킨 후 체분리를 하여 입경이 0.8mm이하인 것을 사용하였고, Fly Ash는 A시 유연탄 열병합 발전소에서 발생하는 것을 사용하였다.

2. 실험방법

염색슬러지와 고화재로서 시멘트와 고로슬래그, Fly ash, 폐주물사 등의 배합비를 변화시켜 실험하였으며, 고화조제로서 SB series를 이용한 강도에 미치는 영향 등을 실험고찰하였다. 혼합방법으로는 Mortar Mixer 를 이용하여 기건혼합 후 수분을 첨가하여 10분간 완전혼합을 하였다. 첨가되는 폐주물사등의 최적 첨가량을 실험하였고, SB series실험에서는 산업부산물 각각의 최적 첨가량과 고화재의 첨가량을 변화시켜 사용하였으며, 고화재의 효과와 아울러 CaCO₃첨가효과도 파악하고자 하였다. 이때 수분량은 W/C로 0.65~1.0범위로 유지시켜 실험하였다.

모든 시편들은 KSF 5105에 따라 시편을 제작하였다. 본 연구에 이용된 Mold는 시멘트의 화학적 반응에 견디고 비흡수성인 주철재로서 5×5×5 cm 크기의 Cube mold를 이용하였다. 시편제작은 Mold 성형후 1~2일후 탈형하였으며, 양생기간은 7, 14, 28일로서 습윤상태로 양생한 후 UTM(Universal Test Machine, Instron Model 4201)을 이용하여 각각의 압축강도를 측정하였다. 압축강도 측정후 파쇄된 시편 조각을 이용하여 미세구조를 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope) 촬영을 실시하였다.

압축강도 측정 후 파쇄된 시편을 5mm 이하 것을 이용하여 폐기물공정시험법의 용출시험방법(KSLT)에따라 용출시험을 실시하였다. 또한 용출액은 여과지를 이용하여 여과후, AAS(atomic adsorption spectrophotometer)를 이용하여 Cd, Cr, Zn, Fe, Cu 등의 농도를 측정하였다. 특히, Fenton 처리된 염색슬러지에 다량 함유되어 있는 Fe와 Cd를 대상으로 고형화 처리 전후의 농도변화를 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 압축강도변화

(1) 고로슬래그와 폐주물사 첨가 실험

고로 슬래그의 경우 잠재 수경성으로 인한 포졸란 효과가 있어 염색슬러지 고화체에 첨가함으로써, 재활용과 포졸란 반응을 통한 염색슬러지의 고화에 있어 압축강도의 증진을 유도하고자 하였다. 그 첨가량은 Slag : Dyeing Sludge = 0.1 ~ 0.6의 범위로 변화시켜 그 효과를 실험하였으며, 그 결과를 Fig.3.1에 나타내었다. 건조 염색슬러지에 대해 고로 슬래그의 주입량이 증가할수록 일축압축강도가 증가되는 경향을 나타냈는데, 28일 강도를 기준으로 비교하여 보면, Slag : Dyeing Sludge = 0.4의 경우 23.5 kg/cm²로서, 0.6인 경우에 비하여 오히려 높은 값을 보였다. 이는 고로슬래그의 성분이 시멘트의 성분과 유사하며, 과량으로 투입될 경우 오히려 강도저하를 가져오게 됨을 알 수 있다. 슬래그 중에 함유된 CaO등이 과량으로 존재할 경우 수화열로 인해 온도가 높아지고 Crack이 생성될 수 있다. 본 실험결과 염색 슬러지 고화체의 강도증진과 슬래그의 재활용을 위해 Slag/Sludge=0.4 정도가 적정한 것으로 사료되며, 이는 Slag의 주입량은 건조중량 기준으로 전체의 15%정도에 해당된다.

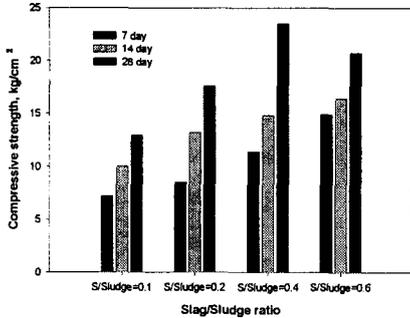


Fig.3.1 Changes of unconfined compressive strength with various Slag/dry sludge mixed ratios.

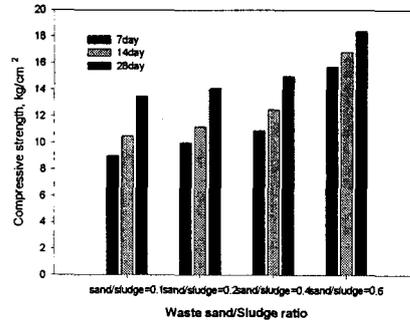


Fig.3.2 Changes of unconfined compressive strength with various Sand/dyeing sludge mixed ratios.

또한 시멘트콘크리트에서 골재로 사용되는 모래를 산업부산물인 폐주물사로 대체하여, 폐주물사의 재활용을 도모하였는데, 폐주물사의 투입량을 Waste Sand : Dyeing Sludge = 0.1 ~ 0.6까지 변화시켜 실험하였으며 그 결과를 Fig. 3.2에 나타내었다. 폐주물사의 투입량이 높아질수록 압축강도는 약간씩 증가하는 양상을 보여주고 있으나, 고로슬래그 변화실험에서와는 달리 큰 차이는 없었다. 폐주물사/슬러지 비가 0.4까지는 약간 증가하는 경향을 보이나, 0.6인 경우는 상당량 증가하고 있다. 폐주물사의 투입량이 높으면 강도는 높아지는 경향이 있으나, 이에 따라 슬러지 투입량이 감소되므로 적절한 폐주물사의 양을 결정하는 데는 고화대상에 따라 달라질 수 있으며, 본 연구는 염색슬러지의 고화에 대한 연구로서 폐주물사의 투입비를 0.6이하로 하는 것이 타당한 것으로 사료된다.

(2) 고화제 첨가실험

고화제인 SB첨가 실험에서는 시멘트와 염색슬러지 비율 1 : 2.75로 비교적 낮은 비율로 고정된 상태에서 SB의 첨가량을 변화시켰다. 이 때 적절한 수분량은 Flow test를 통하여 조절하였다.

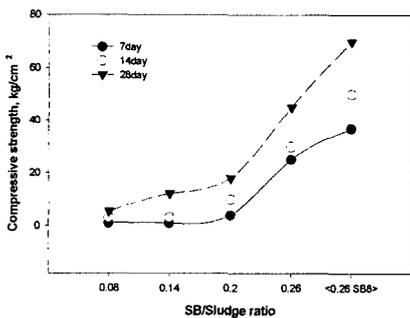


Fig. 3.3 Changes of unconfined compressive strength with various SB/ dry-sludge mixed ratios.

양에 대한 고화제 첨가비를 0.08-0.26범위로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 3.3에 나타내었다. SB의 첨가비가 0.2까지는 압축강도가 거의 변화가 없었으나, 0.26인 경우 45kg/cm²으로 강도가 훨씬 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 염색슬러지의 고화에 있어 일반적인 시멘트와 lime 및 폐주물사등의 첨가보다 고화제의 투입으로 강도를 크게 향상시킬 수 있어 우수한 제품의 가능성을 보여주고 있다. 따라서 다음 실험으로는 여러 가지 성분을 조합한 SB series 고화제 개발을 위한 실험을 실시하였으며, 이중 SB-8을 이용한 고화실험결과를 Fig3.3에 나타내었다. 이 경우 압축강도는 70kg/cm²를 나타내어 크게 강도가 향상된 결과를 보여주고 있다. 본 실험결과를 결과를 통하여 시멘트 첨가량이 낮은 경우에도, SB와 같은 고화제와 고로슬래그 및 폐주물사등의 첨가를 통하여, 염색폐수

슬러지 고화체의 압축강도를 아주 크게 향상시킬 수 있었다. 따라서 염색슬러지와 고로 슬래그, 폐주물사 등을 이용한 고화체를 건설 자재등으로 재활용할 수 있는 가능성이 충분할 것으로 판단된다.

3. 고화체 첨가시의 미세구조 관찰

압축강도를 측정된 시편중 SB 혼합시편의 미세구조를 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였다. 압축강도가 낮은 경우의 SB-1 시편과 높은 강도를 보인 SB-8 시편에 대한 SEM 사진을 Fig. 3.4와 Fig. 3.5에 나타내었다. SB-8의 미세구조를 살펴보면, 에트링가이트(ettringite)로 보이는 침상의 결합물질들이 대단히 많아 포졸란 반응으로 인해 내부가 치밀하게 매워주고 있는 것으로 사료된다.

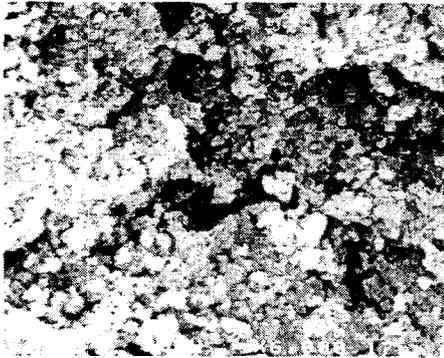


Fig. 3.7. SEM photograph of SB1

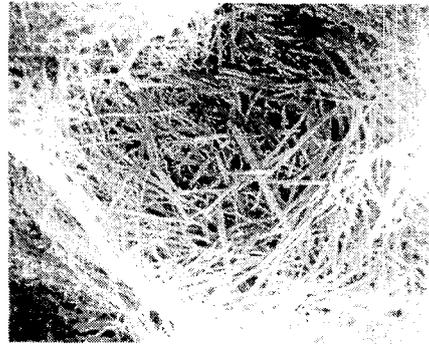


Fig. 3.8. SEM photograph of SN8

4. 중금속 용출 특성

Fenton 처리방식의 특성상 염색폐수슬러지에 다량으로 함유된 Fe와 환경으로 유출되었을 때 2차오염등의 악영향을 미치는 Cd, Cu, Cr, Zn등의 중금속을 고형화된 시료에 대해 28일 압축강도 측정후 용출실험을 실시하였으며, 그 결과를 Table 4.1에 나타내었다.

Table 4.1 Leaching tests of different solidified samples for the heavy metals. (mg/L)

Sample	Item	Cu	Fe	Cd	T-Cr	Zn
Standard		3	none	0.3	(Cr ⁶⁺ 1.5)	none
SB4		0.04	0.015	ND	ND	0.055
SB8		0.068	0.017	ND	ND	0.0715

* ND : Not detected

고형화처리 전과 비교해 볼 때 대부분의 항목에서 낮은 용출율을 보였으며, 모든 항목에 대하여 폐기물 관리법상의 기준치에 훨씬 못 미치는 아주 낮은 용출율을 나타내었다. 따라서 고로 슬래그와 폐주물사를 이용한 염색슬러지 고화체는 높은 압축강도와 함께 중금속이 거의 용출되지 않는 환경에 안정된 결과를 보이고 있어 앞으로 강도 등을 보완하면 우수한 재활용품으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.