

Solidification of sludge by reactive amendment agent

¹⁾ Yong-kook, Koh

¹⁾ () , President, Futura Co., Ltd

SYNOPSIS : A study on the solidification of sludge by reactive amendment agent was carried out in this paper. The reactive amendment agent used in this study is mainly composed of inorganic solidification agent and reactive adsorptive material. The reactive agent has a function of soil-cement-agent solidification and harmlessness of contaminant in waste. The reactive agent is environmentally friendly material to the surrounding environment. In this study, a series of tests and experiments including unconfined compressive strength, permeability, pH test, constituent analysis, leaching test were carried out to analyse engineering and environmental characteristics of solidified sludge treated reactive agent. The result of this research shows that the solidified sludge treated reactive agent is increased in strength and decreased in contaminant concentration.

Keywords: Reactive material, Amendment agent, Solidification, Sludge, Treatment

1. 서론

슬러지는 생산공정 및 처리공정 중에 최종적으로 산출되는 부산물로 매우 함수비가 높고 연약하며 유기물질이나 중금속 등으로 오염되어 있는 경우가 많다. 이와 같은 슬러지를 처리하고자 할 경우에는 함수비가 높고 유해물질이 존재하기 때문에 이의 환경적인 및 구조적인 안정을 위하여 무해화, 고형화 및 고정화 작업이 요구된다.

이와 같은 목적을 달성하고 종래의 결점을 제거하기 위하여 본 논문에서는 슬러지에 반응성 고화제를 혼합하여 오염된 고함수비의 슬러지를 무해화하고 고형화하는 기술을 연구하였다. 즉, 슬러지에 반응성 물질을 투여함으로써 슬러지내의 오염물질이 화학적으로 분해되어 무해화 되고, 고화제를 투여함으로써 슬러지내 수분이 탈수화 되고 및 슬러지내 구성입자가 고형화되는 방안을 강구하였다.

특히, 본 연구에서는 슬러지를 탈수화·무해화·고형화 하여 고형화슬러지로 만드는 반응성 고화제 및 그 제조방법과 반응성 고화제로 처리된 고형화슬러지의 재활용하는 방법을 고안하였다. 이로부터 슬러지를 고형화하는 반응성 고화제와, 이를 이용하여 오염물질이 함유된 고함수비의 슬러지를 탈수화·무해화·고형화 방법과, 이로부터 제공되는 고형화슬러지를 폐기물매립장의 복토재 및 제방성토재, 하천의 바닥보강재, 법면보강재, 단지성토재, 식물식생토, 관로베딩으로 재활용하는 방법을 고안하였다.

상기의 연구를 위하여 슬러지를 고화하는 고화제에 있어서, 석탄비산재, 반응제, 고화제, 보통포틀랜드 시멘트로 조성한 반응성 고화제를 개발하였다. 본 논문에서는 반응성 고화제를 이용한 슬러지 고형화에 대한 각종 시험을 실시하였다. 시험종목으로는 일축압축강도시험, CBR시험, 용출 및 용탈 시험, 오염농도시험 등을 실시하였다. 본 연구를 통하여 반응성 고화제에 의하여 처리된 오염된 고함수비의 슬러지가 청정하고 견고한 슬러지 고형체가 형성되는 것으로 나타났다.

2. 반응성 고화제의 고형화 원리

본 연구에서는 슬러지를 탈수화·무해화·고형화 하여 고형화슬러지로 만드는 반응성 고화제 및 그 제조방법과, 반응성 고화제로 처리된 고형화슬러지의 재활용하는 방법을 고안하였다. 이는 산업공단 및 수처리장 등에서 발생하는 슬러지에 반응성 물질을 혼합하여 슬러지 및 폐기물에 함유된 오염물질을 무해화하고, 고화성 물질을 혼합하여 슬러지 및 폐기물 내에 존재하는 수분을 제거하여 탈수화함과 동시에 단단하게 고형화하는 것이다.

슬러지에는 광산슬러지, 제지슬러지, 피혁슬러지, 도금슬러지, 하수슬러지, 상수슬러지, 관로퇴적슬러지, 하천퇴적슬러지, 호소퇴적슬러지, 해안퇴적슬러지 등이 있다. 이들은 생산공정 및 처리공정 중에 최종적으로 산출되는 부산물로 매우 함수비가 높고 연약하며 유기물질이나 중금속 등으로 오염되어 있는 경우가 많다. 이와 같은 슬러지를 처리하고자 할 경우에는 함수비가 높고 유해물질이 존재하기 때문에 이의 환경적인 및 구조적인 안정을 위하여 무해화, 고형화 및 고정화 작업이 요구된다. 현재 국내 슬러지의 대부분은 폐기물매립지에 직매립을 하는 단순처리에 의존하고 있고 일부분 소각처리가 되고 있으며 재활용은 매우 미미한 실정이다. 국내의 경우 폐기물관리법의 개정에 의하여 2003년도 하반기부터 슬러지를 매립지에 직매립을 못하고 고화처리, 소각처리 등의 1차 처리를 하여 함수비를 저감시키고 어느 정도 안정화시킨 다음에 매립을 하도록 하고 있다. 따라서 이에 대한 대책이 필요하나 아직까지 이에 대한 뚜렷한 대책이 강구되지 않은 실정이다.

국내 폐기물매립지의 경우 일일복토, 중간복토, 최종복토재로 토사가 사용되고 있으나 이의 채취 및 입수에 매우 어려움을 겪고 있다. 그리고 하천준설의 경우 하천슬러지의 처리에 매우 골머리를 앓고 있으며 이의 재활용이 매우 저조한 실정이다. 현재까지의 슬러지 처리는 부분적으로 소각 및 고형화 기술이 적용되고 있다.

현재의 고형화기술은 시멘트, 석회 등의 일반적인 고화제를 사용하거나, 일부 무기물을 함유한 고화제를 사용하는 비교적 단순한 고형화 기술이 개발된 정도이다. 이들 고화제는 대부분이 슬러지를 단순히 고화원리에 의하여 단단하게 고형화하여 슬러지가 풀리지 않고 결합되도록 하며 슬러지내의 오염물질이 용출이 되지 않도록 불용출화하는 기능을 하게 된다. 이는 장기적으로 슬러지내의 오염물질을 함유하게 되어 차후에 만약의 경우 고결성이 저하되게 되면 재용출이 될 수 있는 소지가 있다.

따라서 지금까지 개발된 고형화 기술은 슬러지내에 존재하는 오염물질을 분해시키거나 무해화시키는 기능을 가지지 못하므로 고형화는 시킬 수 있어도 슬러지내의 오염물질을 제거하지 못하여 항상 오염물질의 장기적인 용출 및 확산의 문제점을 가지고 있다. 현재까지의 슬러지 재활용기술은 일부 제안된 것도 있기는 하지만 아직까지 실용적으로 상용화하여 적용할 수 있는 기술이 개발된 것이 없는 실정이다. 따라서 매년 슬러지 발생량이 증가하고 있는 상황을 고려할 때 재활용재를 대단위적으로 사용할 수 있는 건설 및 환경분야에 대한 슬러지 재활용기술의 개발이 시급히 요구된다.

상기한 바와 같은 목적을 달성하고 종래의 결점을 제거하기 위한 과제를 수행하는 본 연구는 슬러지에 반응성물질 및 고화제를 혼합하여 오염된 고함수비의 슬러지를 무해화하고 고형화하는 기술을 특징으로 한다. 즉, 슬러지에 반응성물질을 투여함으로써 슬러지내의 오염물질이 화학적으로 분해되어 무해화되고, 고화제를 투여함으로써 슬러지내 수분이 탈수화 되고 및 슬러지내 구성입자가 고형화 된다. 따라서 오염된 고함수비의 슬러지가 본 처리과정을 거침으로 청정하고 견고한 슬러지 고형체로 형성된다.

여기에서, 본 기술의 주요 핵심인 반응성 고화제의 구성성분은 다음과 같다. 반응성 고화제의 구성성분은 석탄비산재(fly ash), 반응제(reactive material), 고화제(ECO-CURE), 보통 포틀랜드시멘트를 일정하게 혼합한 것이다. 석탄비산재(fly ash)의 역할은 고화제의 포졸란반응을 촉진시켜 침상결정구조를 치밀하게 하는 것이고, 석탄비산재를 사용하는 이유는 본 기술에서 슬러지의 주요 경화제인 시멘트보다는 기능이 떨어지지만 이와 동일한 기능을 가지고 있으면서 산업부산물이기 때문에 시멘트보다 매우 저렴하기 때문이다. 반응제(reactive material)의 역할은 대상 시료내의 오염물질을 화학적으로 분해하여 무해화 시키는 작용을 하는 것이다. 고화제(ECO-CURE, solidification agent or binder)의 역할은 시멘트 및 석탄비산재의 반응성을 증가시키는 것이다. 보통 포틀랜드 시멘트의 역할은 수화반응 및 포졸란반응

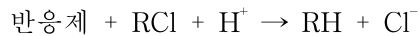
을 통하여 슬러지를 응결 및 경화함으로 고형화 및 안정화하여 강성을 증진시키고 고형체의 매트릭스를 형성하는 것이다.

보다 자세하게 본 발명의 착안점인 고화제에 의한 슬러지내의 오염물질의 이온교환 및 불용출화 메카니즘은 다음과 같다.

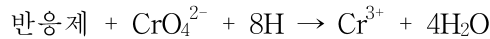
- ① 고화제의 화학약품에 존재하는 양이온 Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 등과 슬러지내에 존재하는 중금속의 오염물질이 이온교환반응을 일으킨다.
- ② 고화제에 의하여 슬러지의 입자사이에 에트링가이트(ettringite)의 침상결정구조가 생성되어 슬러지내의 유기물질 및 중금속이 침상결정구조의 간극속에 갇히게 되어 흡착되어 불용출화 된다.

반응성 고화제에 의한 슬러지 고형화 및 슬러지내 오염물질의 무해화 메카니즘은 다음과 같다.

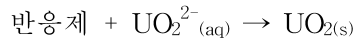
- ① TCE, PCE 등의 염화유기오염물은 고화제 내의 반응제에 의한 탈염반응(dehalogenation)에 의하여 무해화된다.



- ② Cr^{6+} 등과 같은 중금속은 주로 중금속염(예, 크롬산염 CrO_4^{2-})의 형태로 존재하게 되는데 고화제 내의 반응제에 의하여 Cr^{3+} 로 환원되어 무해화 된다.



- ③ 우라늄(U)과 같은 방사성오염물은 고화제 내의 반응제에 의하여 산화침전물로 되어 무해화된다.



3. 반응성 고화제로 처리된 고형화 슬러지의 특성

본 연구에서 사용한 반응성 고화제로 처리된 슬러지의 공학적 및 환경적 특성을 살펴보았다. 공학적 특성으로는 일축압축강도시험, 투수시험, 함수비시험 등을 실시하였고, 환경적 특성으로는 pH시험, 흡착성능, 성장분석, 용출시험 등을 실시하였다.

이중에서 대표적인 공학적 특성으로는 일축압축강도, 환경적 특성으로는 용출특성을 언급하고자 한다. 하수슬러지에 반응성 고화제를 혼합한 시료에 대한 일축압축강도 특성을 살펴보면 표 1과 같다. 표에서와 같이 시간이 경과함에 따라 일축압축강도가 증가함을 알 수 있다. 그리고 하수슬러지에 반응성 고화제를 혼합한 시료에 대한 용출시험결과를 표 2에 제시하였다. 표에서와 같이 반응성 고화제로 처리된 슬러지에 Cr^{6+} 중금속을 인위적으로 10,000mg/kg을 넣은 결과 약 99.8%이상의 중금속이 제거됨을 알 수 있다.

표 1. 반응성 고형화 슬러지의 강도특성

시험종류	반응성 고형화 슬러지의 강도 (kg/cm^2)				
	3일 경과	7일 경과	14일 경과	21일 경과	28일 경과
Case 1	0.32	5.07	11.4	12.6	13.7
Case 2	0.57	7.46	9.34	10.3	11.6

표 2. 반응성 고형화 슬러지의 오염제거특성

오염물질	반응성 고형화 슬러지의 용출농도 (mg/kg)					
	초기	3일 경과	7일 경과	14일 경과	21일 경과	28일 경과
Cr^{6+}	10,000	320	224	165	88	17

4. 결론

본 연구에서는 기존의 단순형 고화제에 비하여 오염제거 특성이 뛰어난 반응성 고화제를 개발하였으며 이로 처리된 슬러지에 대한 공학적, 환경적 특성을 살펴보았다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

- 1) 반응성 고화제로 처리된 슬러지 고화체는 시간이 경과함에 따라 일축압축강도가 증가하는 것으로 나타나 슬러지 고화체의 안정성을 증진시키는 것으로 나타났다.
- 2) 반응성 고화제로 처리된 슬러지에 중금속을 인위적으로 넣은 결과 약 99.8%이상의 중금속이 제거되어 반응성 고화제에 의하여 중금속이 슬러지내에서 분해됨을 알 수 있었다.
- 3) 본 반응성 고화제는 슬러지내에서 반응을 일으켜 오염성분을 무해화하고 분해화하는 것으로 나타나 오염농도가 높은 슬러지나 폐기물의 무해화 안정화처리에 효과적인 것으로 평가되었다.
- 4) 고화제내에 함유된 반응성물질에 의하여 슬러지내에 존재하는 오염물질을 분해, 환원, 침전, 이온교환, 흡착하여 무해화 및 불용출화 함으로서 오염된 슬러지를 청정의 슬러지로 변환하게 하는 것으로 평가된다.

참고문헌

1. 고용국, 고행화 슬러지의 공학적 특성 및 현장적용성 분석, 2003 봄학술발표회논문집, 한국지반공학회, 2003.3.
2. Futura Co., Ltd, Scientific approaches to the soil environment.
3. Futura Co., Ltd, ECO-CURE Process.
4. S. Valls and E. Vazquez(2000), Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement, Cement and Concrete Research, Volume 30, Issue 10, October 2000, Pages 1671-1678.
5. A. K. Minocha, Neeraj Jain and C. L. Verma(2003), Effect of organic materials on the solidification of heavy metal sludge, Construction and Building Materials, Volume 17, Issue 2, March 2003, Pages 77-81.
6. R. Cioffi, M. Lavorgna and L. Santoro(2002), Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge, Journal of Hazardous Materials, Volume 89, Issues 2-3, 28 January 2002, Pages 165-175.
7. A. Andres, R. Ibanez, I. Ortiz and J. A. Irabien(1998), Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/stabilization process of heavy metal sludges, Journal of Hazardous Materials, Volume 57, Issues 1-3, January 1998, Pages 155-168.
8. Gordon C. C. Yang and Kai-Lun Kao(1994), Feasibility of using a mixture of an electroplating sludge and a calcium carbonate sludge as a binder for sludge solidification, Journal of Hazardous Materials, Volume 36, Issue 1, January 1994, Pages 81-88.