

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 계 제강슬래그를 이용한 하수슬러지 고화체 물성연구

이훈하¹⁾, 손진군¹⁾, 이박석²⁾, 조규용³⁾
포항산업과학연구원¹⁾, POSCO 자원재활용팀²⁾, (주)KRT³⁾

Properties for Solidification of Sewage Sludge by Steelmaking Slag with CaO-Al₂O₃-SiO₂ system

Hoon-Ha Lee¹⁾, Jin-Gun Sohn¹⁾, Park-Seok Lee²⁾, Gyu-Yong Cho³⁾
Research Institute of Industrial Science & Technology¹⁾, POSCO²⁾, Korea Resources Technology³⁾

요약

제강공정에서 발생하는 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 계 조성을 갖는 2 차 정련슬래그 (래들 슬래그)를 이용하여 하수슬러지용 고화재개발 및 하수슬러지 고화체의 물성에 관한 연구를 수행하였다. 래들슬래그는 냉각과정에서 분화되는 성질이 있어 냉각후 분말상의 슬래그가 만들어진다. 분말상 슬래그의 주 결정상은 12CaO·7Al₂O₃ 및 2CaO·SiO₂ 로 구성되어 있다. 12CaO·7Al₂O₃ 상은 속경성 시멘트의 특징이 있다. 또한 CaSO₄ 와 혼합사용시 ettringite 상을 형성시켜 하수슬러지의 함수율 저감효과 및 강도발현 효과가 우수한 결과를 얻었다. Cl⁻ 이온의 고정화면에서는 고화재중 래들슬래그의 혼합비가 높을수록 고화체 구조내에 Cl⁻ 이온이 고정화되어 용출량은 감소하였다. 고화재로서 제강부산물을 사용하기 때문에 경제성이 있으며, Cl⁻ 이온 함량이 높은 하수슬러지 고화재로서의 재활용이 기대된다.

Key Words: Sewage Sludge, Solidification, Ladle Slag, Cl Stabilization, Cement, Binder

1. 서론

국내 하수슬러지 발생량은 240 여만톤/04 년 발생되고 있다. 이중 해양투기가 77%, 소각 11.7%, 육상매립 1.4% 및 기타 재활용이 9.9%이다.¹⁾ 이와같이 대부분의 국내 하수슬러지가 해양투기 되고 있고, 해양투기로 인한 환경문제가 심각하게 대두되고 있다. 하수슬러지의 해양투기에 대한 대안책으로 고품화, 소각, 건조, 부속토 제조, 지렁이 사료 등 다양한 기술이 소개되고 있지만 해양투기와 비교시 경제성 결여로 현재 국내에서 확산되지 못하고 있다.

하수종말처리장이 해안가에 위치하여 하수관거가 해수면보다 낮은 경우 해수가 하수종말처리장으로 유입되는 경우가 많다. 이 경우 Cl⁻ 이온 함량이 높은 하수슬러지가 발생된다. 이러한 슬러지는 전량 해양투기 되고 있다. 따라서 Cl⁻이온 함유량이 높은 하수슬러지의 재활용 기술개발이 필요하다.

하수슬러지를 고품화 처분할 경우, 고품화 목적은 일반적으로 운반시 편리도모, 강도발현,

중금속등 용출방지, 악취저감 및 개량후 성토재 복토재 등으로의 유효이용을 위하여 실시한다. 고형화를 위한 고화재로서 포틀랜드시멘트의 성능을 개선한 시멘트계 고화재에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구는 제강공정 부산물인 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 2차 정련슬래그인 래들슬래그를 주원료 로한 하수슬러지용 고화재의 고화기구 및 Cl⁻ 이온 함량이 높은 하수슬러지 고화처리시 고화체의 물성연구에 대하여 발표하고자 한다.

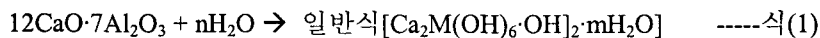
2. 이론

2.1 시멘트계 고화재 원리

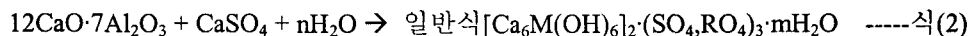
시멘트계 고화재는 시멘트의 수화가 90% 정도 진행되었을 때 ettringite가 결합하는 수량은 이론상 32~40%에 달하고 물과 결합하여 생성된 공극에 침상 결정이 성장한다. 이 결정이 망목 결합하여 흙 입자의 이동을 구속하고 함수비 저하와 흙의 강도를 증가시키는 작용을 한다.

2.2 래들슬래그 수화기구 및 양이온&음이온 고정화 기구

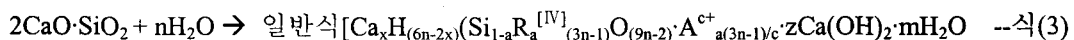
래들슬래그의 주결정상은 12CaO·7Al₂O₃ (일부 C₁₁A₇·CaF₂) 및 2CaO·SiO₂로 구성되어 있다. 이들 결정상이 물과 반응하거나 석고와 혼합되어 수화반응시 반응식은 아래와 같이 표현된다.



상기식(1)에서 Cl⁻등의 음이온은 OH⁻ site에 치환되어 고정화 된다. 양이온은 M³⁺ site에 치환고정화 된다. 또한 래들슬래그 자체만으로도 수화반응하여 하수슬러지중의 수분을 저감시킬수 있다.



상기식(2)에서 RO₄ site에 Cl⁻ 등 음이온이 치환되어 고정화되며, 양이온은 M³⁺ site에 치환고정화 된다. 래들슬래그가 석고와 혼합되어 수화되면 ettringite가 생성되어 하수슬러지중 다량의 수분을 저감시킬 수 있다.



상기식(3)의 OH⁻ site에 Cl⁻등의 음이온이 치환고정화 되며, R 4면체 배위에 양이온이 치환고정화 되어 안정화된다고 한다.²⁾

2.3 하수슬러지 고화시 악취발생원 및 저감대책

시멘트 및 생석회계 고화재의 단점중 하나는 고화처리시 악취문제이다. 이는 고화재중 알칼리 성분으로 인해 하수슬러지중의 NH⁴⁺가 NH₃ gas로 전환되면서 암모니아성 가스등 특유의 냄새를 발생시킨다. pH9에서 NH₃ gas와 NH⁴⁺ 이온은 평형상태를 유지하지만 pH 9이상에서는 NH⁴⁺이온은 NH₃ gas로 전환되어 대기중으로 발산하게 된다. 따라서 고화체의 pH를 낮추는 것이 악취저감 방안중 하나이다. 또한 악취저감 방법으로는 zeolite 혼합, 인산 및 마그네슘 첨가에 의한 struvite생성 및 탄산화 반응에 의한 Ca(OH)₂ 제거 등이 있다.

3. 실험방법

3.1 고화재 물성분석

1) 결합수율 측정방법:

하수슬러지용 고화재의 함수분 제거능력을 측정할 필요가 있다. 따라서 고화재 단독과 물과 혼합시켰을 때 고화재의 보수능력을 측정하기 위하여 고화재의 결합수율을 측정하였다. 결합수율 측정방법은 우선 고화재와 물을 0.6으로 고정한 후 균일 혼합하였다. 균일 혼합한 시료를 1일 양생을 실시한 후 시료를 파쇄하여 아세톤에 4시간 담궈 수화반응을 정지시켰다. 이 시료를 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 진공건조기에서 24시간 건조시킨 후, $1,000^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 열처리하여 무게감량을 측정하고 결합수율을 계산하였다.

2) Cl⁻ 이온 고정화 비교시험

하수슬러지 고화재 및 고화체의 Cl⁻ 이온 고정화 정도를 확인하는 실험을 실시하였다. 고화재 대한 Cl⁻ 이온 고정화 확인은 NaCl을 미리 용해시킨 용액(Cl⁻ 농도 4%)을 고화재와 혼합한 후 경시에 따른 시료를 채취하여 0.5mm 이하로 분쇄하고, 고/액비를 1/10으로 하여 증류수에 6시간 교반 용출 후 여과지($0.45\mu\text{m}$) 통과 여액을 분석하였다.

3.2 하수슬러지 고화체 물성분석

1) 일축압축강도 측정방법

하수슬러지 고화처리후 양생한 시료의 일축압축강도 시험은 KS F 2314에 준하여 실시하였다.³⁾ 공시체 제조방법은 다음과 같다. 하수슬러지와 고화재를 중량비로 혼합한 것을 비닐에 넣고 48시간 양생 후 반복하여 이긴다. 이긴 시료를 사용하여 공시체를 제조하였다. 그후 7일간 20°C 습한 공기중에서 양생 후 일축압축강도를 측정하였다.⁴⁾

2) NH₃ gas 측정방법

하수슬러지와 고화재 혼합시 및 고화체의 경시에 따른 암모니아성 냄새는 NH₃ gas 검출기를 이용하여 측정하였으며 측정값의 상대 비교분석으로 악취의 저감여부를 판단하였다. 측정방법은 일축압축강도를 측정하기 위하여 제조한 공시체의 비닐 입구에서 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 하수슬러지 및 래들슬래그의 물성

본 연구에서 사용한 하수슬러지 및 래들슬래그의 기본 물성을 표1.~ 표5.에 나타내었다.

표1. 대상 하수슬러지 화학성분

(wt%)

Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
3.84	2.47	1.72	13.41	5.83	4.13	0.22	0.51	2.26	0.61	1.85

표2. 대상 하수슬러지 중금속 함량

(wt%)

Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	CdO	PbO
0.033	0.014	0.043	0.15	<0.01	<0.01

표3. 대상 하수슬러지 용출시험 (KLT법)

(mg/ℓ)

Pb	As	Cd	Cu	Cr6+	CN-	Hg
<0.05	0.30	<0.05	1.10	tr	tr	<0.1ppb

표4. 사용 래들슬래그 주요화학적성분

T-Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	MnO	C	S
2.4	8.5	49.4	28.9	4.4	0.1	1.2	0.57	0.37

표5. 사용 래들슬래그 주요물성

부피밀도 (g/cc)	진비중	분말도 (cm ² /g)	평균입경 (μm)	주요 결정상
1.1	2.9	2900	21	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂) [51%], Ca ₂ SiO ₄ [44%] Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ [4%]

4.2 고화재용 원료 배합비에 따른 결합수율

표6.의 구분 A1, A2에 의하면 용액중 Cl 이온이 존재할 경우 보다 존재하지 않을 경우 고화체의 결합수율이 높았다. 또한 표6.의 구분 A1, A3, A4 및 A7에 의하면 고화재중 석고가 첨가될 경우 결합수율이 높았으며 무수석고의 첨가량이 많을수록 고화체의 결합수율이 높았다. 이는 미분의 래들슬래그가 물과 반응하여 수화되면 katoite상(Ca₃Al₂(OH)₁₂)이 형성되면서 화학식 3CaO·Al₂O₃·6H₂O을 취하면서 결정수를 흡수한다. 반면, 미분의 래들슬래그가 석고와 혼합하여 수화되면 ettringite상(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O)이 형성되면서 화학식 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O을 취하면서 보다 많은 결정수를 흡수하기 때문이다. 결합수율에 미치는 석고 종류에 대한 효과를 시험한 결과, 무수석고가 반수석고나 이수석고에 비하여 결합수율면에서 우수하였다.(구분 A4, A5 및 A6) 이는 무수석고가 다른 석고에 비하여 용해도가 크기 때문인 것으로 사료된다.

4.3 고화재용 원료 배합비에 따른 Cl⁻ 이온 용출량

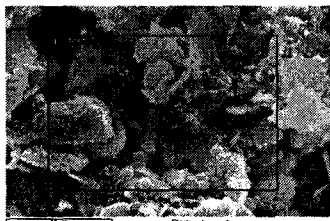
래들슬래그와 CaO 및 석고의 배혼합비를 변화시킨후 고화재 자체를 Cl⁻ 이온이 함유된 용액으로 수화반응 시킨 후 1일 양생후 Cl⁻ 용출량을 분석한 결과를 표6.에 나타내었다. 시험결과에 의하면 래들슬래그를 단독으로 사용하였을 경우 Cl⁻ 용출량이 가장 적었다. CaSO₄와 혼합사용 시 래들슬래그 혼합비율이 높을수록 Cl⁻ 용출량이 적었다. 석고 종류에 있어서는 무수석고를 사용하는 것이 이수석고나 반수석고를 사용하는 것 보다 Cl⁻ 용출량 저감에 있어 효과적이었다. 또한 CaO가 주성분이거나 CaO가 첨가된 고화재의 경우 Cl⁻ 이온 용출 안정화에 대한 효과는 적었다.

래들슬래그에 무수석고의 첨가유무에 따른 고화체 결정상과 Cl⁻ 안정화 기구를 조사하기 위하여 EPMA 및 XRD 분석을 실시하였다. 그림1.(A)은 래들슬래그 단독을 Cl⁻ 4% 용액으로

표6. 래들슬래그를 이용한 하수슬러지용 고화재 원료 배합비에 따른 결합수율 및 Cl⁻용출량

실험조건								실험결과	
구분	배합비					W/S		결합수율 (%)	Cl ⁻ 용출량 (mg/L)
	래들 슬래그	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄	CaO	NaCl용액 (Cl ⁻ 4%)	증류수		
A1	100					0.6		13.8	414
A2	100						0.6	16.1	5.2
A3	80			20		0.6		21.2	1091
A4	67			33		0.6		25.0	1432
A5	67	33				0.6		17.8	1628
A6	67		33			0.6		20.8	1567
A7	57			43		0.6		25.3	1514
A8	57			29	14	0.6		16.7	1472
A9	67			33			0.6	26.6	16.0
A10	57			29	14		0.6	17.9	7.4

수화시킨 고화체의 전자현미경 및 EPMA 분석한 것이고(구분 A1), 그림1.(B)는 래들슬래그(67%)에 CaSO₄(33%)를 혼합한 고화재를 Cl⁻ 4% 용액으로 고화한 고화체의 파단면이다.(구분 A4) 시험결과에 의하면 래들슬래그 단독으로 사용한 경우 고화체의 주 결정상은 Ca₃Al₂(OH)₁₂으로 OH⁻ site에 Cl⁻ 이온이 치환되어 안정화되기 때문에 용출시험 시 Cl⁻ 이온이 재용출 되지 않는다. 반면 래들슬래그에 CaSO₄가 혼합되어 고화재로 사용하면 육각침상의 ettringite상(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O)이 형성되면서 수분 흡수효과는 우수하나 ettringite 상생성 시 Cl⁻ 이온은 고정화 되지 못하고 석출되어 NaCl 결정상이 생성된다. 따라서 고화체의 용출시험 시 Cl⁻ 이온은 재용해 됨을 알 수 있다.



Element	Wt(%)
O K	51.10
Mg K	3.11
Al K	10.37
Si K	3.29
Cl K	0.83
Ca K	31.31
Totals	100.00

(A) A1 고화체 파단면



Element	Wt(%)
O K	53.23
Na K	5.38
Al K	4.64
S K	7.72
Cl K	10.09
Ca K	18.94
Totals	100.00

(B) A4 고화체 파단면

Fig1. SEM and EPMA of Hydrates

4.4 래들슬래그를 이용한 하수슬러지 고화체의 물성

그림2는 래들슬래그를 단독 사용하여 하수슬러지를 고형화하였을 경우, 경시 및 래들슬래그의 첨가량비에 따른 고화체의 함수율 및 Cl⁻ 이온 용출량 변화를 나타낸 것이다. 래들슬래그 첨가량비가 클수록 고화체의 함수율은 낮았고 경시에 따라 함수율은 급격히 감소하였다. 고화체의 Cl⁻ 이온 용출량을 측정된 결과 래들슬래그 첨가량비가 클수록 Cl⁻ 이온의 용출량은 크게 감소하였다. 래들슬래그를 하수슬러지에 대하여 30% 이상 혼합한 경우에는 28일이 경과한 후에도 Cl⁻ 이온은 재용출 되지 않았으며, 고화체 내에 고정화 & 안정화 된 것으로 사료되었다.

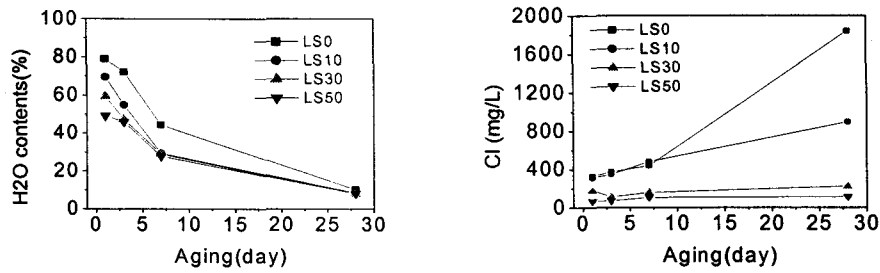


Fig.2 Water contents and Cl⁻ concentration to aging of solidified sewage sludge with ladle slag.

표7.은 래들슬래그와 석고를 혼합한 고화재를 이용하여 하수슬러지와 혼합 고화한 후의 물성을 분석한 것이다. 래들슬래그 및 무수석고를 사용한 경우가 CaO 및 OPC를 사용한 것 대비 pH는 낮았다. CaO만 사용할 경우 시료량이 적고 혼합시 고온의 발열에 의해 수분 감소가 많았다. 그러나 OPC 사용시 보다는 함수율이 낮았고 악취저감 면에서는 CaO나 OPC 사용시 보다는 우수하였다. 그러나 악취의 저감을 위한 저 pH형 혼화재의 연구가 추가되어야 할 것으로 사료된다.

표7. 하수슬러지 고화체 제조 및 물성분석

구분		5일차 물성			0일차	일축 압축강도 (kgf/cm ²)
		pH	Cl- 용출량 (mg/l)	함수율 (%)	NH ₃ gas	
B1	SS[100]:고화재[35], LS(67)+CS(33)	11.0	237	53.6	150	1.15
B2	SS[100]:고화재[35], LS(57)+CS(43)	10.1	284	51.6	100	1.58
B3	SS[100]:고화재[35], LS(57)+CS(29)+C(14)	12.5	336	52.8	200	4.15
B4	SS[100]: CaO[35]	12.8	291	44.5	650	1.82
B5	SS[100]: OPC[35]	12.3	289	54.7	180	3.55
B6	SS[100] 단독	7.8	391	77.9	50	0.68

SS; Sewage Sludge, LS; Ladle Slag, CS; CaSO₄, C; CaO

습지 불도저의 주행이나 반입토를 고르게 깔고 작업을 가능하게 하는 고화체의 요구강도는 일축압축강도로 0.5~1.0 kgf/cm² 정도이다.⁴⁾ 표7.의 결과에 의하면 일축압축강도는 고화체의 요구강도인 0.5~1.0 kgf/cm²를 만족하였다. 그러나 실제 현장에 적용시에는 덤프트럭에 의한 주행이나 반복주행을 행하는 경우 고화처리토의 반복하중에 의한 강도 저하를 고려하여 처리토 표면을 모래로 깔든가 아니면 모난쇄석 등을 첨가한다든가 아니면 고화강도를 높이는 대응이 필요할 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. 환경부 통계자료(2005)
2. I.G Richardson and G.W. Groves: Cem. & Concr. Res., 23 (1993), p.131
3. KS F 2314 “흙의 일축압축강도 측정방법”
4. “セメント系固化材による地盤改良マニュアル”(1994), (社)セメント協會