

산업폐기물 중의 유해중금속의 환경친화적 안정화 처리(II)

원종한 · 최광휘 · 최상훈 · 이춘하* · 손진군* · 심광보[†]

한양대학교 세라믹공학과

*포항산업과학연구원 자원활용연구팀

(2002년 8월 22일 접수; 2002년 12월 2일 승인)

Environmentally Adaptive Stabilization of the Hazardous Heavy Metal Waste by Cementitious Materials(II)

Jong Han Won, Kwang Hui Choi, Sang Hul Choi, Hun Ha Lee*, Jin Gun Sohn* and Kwang Bo Shim[†]

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Environment Energy Research Division, Materials Utilization Research Team, RIST, Pohang 790-660, Korea

(Received August 22, 2002; Accepted December 2, 2002)

초 록

유해 중금속을 함유하고 있는 제철 폐기물 슬러지를 안전하게 처리하기 위하여 고로 수쇄 슬래그와 포틀랜드 시멘트를 이용한 중금속 고화용 슬래그 시멘트, 고황산염 시멘트를 제조하여 폐슬러지의 고화를 시도하였다. 고로 수쇄 슬래그와 보통포틀랜드 시멘트를 6:4로 혼합하고 여기에 자극제로서 CaO를 10% 가한 슬래그 시멘트 재료를 사용한 경우, STS 슬러지는 C-S-H 그리고 ettringite와 monosulfate 등의 수화물이 생성되면서 강도가 지속적으로 증가함을 보여주고 있지만 성분과 성분이 다른 BF 슬러지와 COREX 슬러지에 적용하였을 때는 강도 발현이 좋지 않았다. 하지만 고화처리용 슬래그 시멘트를 이용하여 STS에 BF 및 COREX 슬러지를 각각 5:5로 혼합한 혼합슬러지에 적용한 경우 고화체의 강도는 슬래그 시멘트를 이용한 경우 폐기물 고화 처리 기준을 상회하는 충분한 강도를 보였다. 한편, 수쇄슬래그, 반수석고, 보통 포틀랜드 시멘트에 자극제를 혼합한 폐기물 처리용 고황산염계 시멘트를 이용하여 고화가 힘들었던 COREX 슬러지에 적용한 결과, 3일 강도가 이미 고화처리기준을 상회하는 좋은 결과를 얻어, 이 시멘트 재료로서 COREX 슬러지의 고정/안정화도 가능함을 보여주고 있다.

ABSTRACT

Slag cement and supersulfated slag cement were fabricated by mixing blast furnace slag and ordinary portland cement and adapted to solidify/stabilize heavy metal contained hazardous waste sludge. In case of slag cement, it showed continuous increase of their compressive strengths, which is attributed to the formation of the C-S-H, ettringite and monosulfate with STS sludge. However, BF and COREX sludge has a different shape and composition. therefore, adequate compressive strength could not be achieved with this slag cement. In case of the mixture of the each sludge like the STS-BF or the STS-COREX, the compressive strength over the standard level for disposing the wastes could be obtained with slag cement. The supersulfated slag cement that contain accelerators was very effective in solidifying the COREX sludge, which was difficult to solidify using different cement and obtained high compressive strength only for 3 days.

Key words : Solidification and stabilization, Slag cement, Supersulfated slag cement, Sludge

1. 서 론

환경문제는 인류의 건전하고 안락한 생활유지를 위하여 가장 중요한 과제의 하나로 꼽히고 있으며, 최근의 시멘트 산업의 경우 다른 업종에서 생성되는 부산물이나 폐기물 등을 원료로 이용하여 산업과 지역이 공생하는 자

원 순환에 활용하는데 관심이 고조되고 있다.

이러한 시멘트는 수화 반응을 통하여 다양한 수화생성물과 수화 시 높은 비표면적의 미세구조를 형성하여 물리적 뿐만 아니라 화학적 반응에 의해 유해 폐기물을 효과적으로 고정/안정화 시킬 수 있으므로¹⁾ 이러한 폐기물의 고정/안정화에 경제적이면서 손쉽게 이용할 수 있는 재료로 유용하게 활용되고 있다. 특히 이러한 용도의 여러 시멘트 재료들 중에서 부산자원을 활용하여 경제성을 극대화 시킬 수 있는 슬래그-석고계의 시멘트가 연구되어지고 있는데, 이 경우는 이들을 시멘트 클링커의 소성원

[†]Corresponding author : Kwang Bo Shim
E-mail : kbshim@hanyang.ac.kr
Tel : +82-2-2290-0501 Fax : +82-2-2291-7395

료로 이용하는 경우^{2,3)}와 고로수쇄 슬래그, 석고 그리고 시멘트를 혼합하여 시멘트의 제조에 이용하는 경우^{4,6)}로 나누어 질수 있으며, 후자의 경우 슬래그 시멘트와 고허산염 시멘트에 관한 것이 주를 이루고 있다. 이러한 슬래그-석고계 시멘트의 경우의 수화는 자극제의 자극효과를 받아 슬래그 성분의 용출과 이들의 반응에 따른 ettringite와 gel 상의 C-S-H, AH₃ 등이 생성되면서 진행되며 이들 수화생성물은 ettringite를 골격으로 C-S-H 등의 치밀한 미세구조를 형성하여 경화체를 이루어 강도를 발현한다.^{7,8)} 그러나 이러한 슬래그-석고계의 시멘트를 이용할 경우, 제철 산업에서 발생하는 폐기물인 Stainless Steel Sludge (STS), Blast Furnace Sludge(BF), Coal & Ore Reduction Process Sludge(COREX) 등 슬러지는 그들의 성분과 성상이 다르기 때문에 이에 대한 고화재의 성격 또한 달라야 한다. 그러므로 본 연구에서는 전보¹⁾에 이어 고로 수쇄 슬래그를 이용한 불소성 고화재를 기본으로 이들 폐기물의 고화를 시도하였으며, 각각의 슬러지에 대한 최적의 고정/안정화 조건을 도출하기 위한 실험을 진행하였다.

2. 실험방법

2.1. 단일 폐슬러지의 고화

고로 수쇄 슬래그(GGBS, Ground Granulate Blast-furnace Slag)와 보통 포틀랜드 시멘트(OPC, Ordinary Portland Cement) 등을 혼합하여 고화용 시멘트 재료를 제조한 후 이 시멘트로 폐슬러지를 고화하였다. 고화용 시멘트 제조 시 slag와 OPC를 6:4의 비율로 고정시키고 여기에 반응 촉진제로 CaO를 10 wt% 첨가하였다. 고화 시킬 폐기물 슬러지로는 STS, BF 및 COREX 슬러지로서 이들의 화학 조성과 함유 중금속량을 Table 1에 나타내었다. 고화처리 시 폐슬러지와 시멘트 재료를 각각 7:3의 비로 혼합하여 한국공업규격(KS L5105)에 따라 압축강도 시편을 제조하였다. 각 슬러지의 경우 수분의 함량이 다르기 때문에 W/C는 STS, BF 및 COREX 고화체 제조 시 전체 wt% (sludge + cement)의 0.35, 0.3 및 0.6으로 하였다. 양생은 23±1°C, 95% RH에서 실시하였으며, 양생 후 3, 7, 28일 압축강도를 측정하였다.

2.2. 혼합 폐슬러지의 고화

앞서 기술한 단일 폐슬러지의 고화 실험 결과에서 STS 슬러지는 비교적 고화가 잘 되었으나 BF, COREX 슬러지의 고화는 기대값에 못 미쳤으므로, STS 슬러지에 BF 슬러지 혹은 COREX 슬러지를 50%씩 첨가한 혼합 폐슬러지의 고화를 시도하였다. 이때도 폐슬러지와 고화용 시멘트재료의 혼합비율은 7:3으로 하였다.

혼합 시 폐슬러지를 건조 분쇄하지 않고 공장에서 나오는 cake 또는 괴상 형태 그대로 혼합하였으며 혼합시

간은 슬러지의 종류와 혼합비율에 따라서 고화용 시멘트와 슬러지가 골고루 혼합될 수 있도록 혼합기를 이용하여 1속에서 5~10분간 더 유지시켜 주었다. 혼합된 시료는 한국공업규격(KS L5105)에 따라 성형을 하였으며, 고화체는 23±1°C, 95% RH으로 양생을 실시하였고, 양생 후 3, 7, 28일 압축강도를 측정하였다.

2.3. 고허산염 슬래그 시멘트에 의한 COREX 슬러지의 고화

슬래그, 석고 및 보통 포틀랜드 시멘트를 이용하여 고허산염 슬래그 시멘트를 제조하여 폐슬러지 고화처리에 적용하였다. 보통의 고허산염 시멘트의 경우 무수석고를 이용하여 수화 반응성을 촉진시키고 있으나 본 실험에서는 산업 부산물로 가용 가능한 반수 석고를 이용하여 고허산염 시멘트계 고화체를 제조하였다. 고화체의 조성비는 슬래그와 시멘트 그리고 석고의 비율을 5:4:1로 하고 자극제로는 이에 대하여 CaO와 NaOH를 각각 6 wt% 및 4 wt%로 하였다. 또 고화재와 COREX 슬러지의 혼합비는 3:7과 4:6으로 변화를 주었다.

COREX 슬러지의 경우 Fig. 1의 SEM-EDS로 분석한 결과에서 보는 바와 같이 다량의 중금속과 미분체가 응집되어 있는 형상을 하고 있으며, 고화재 입자와의 혼합이

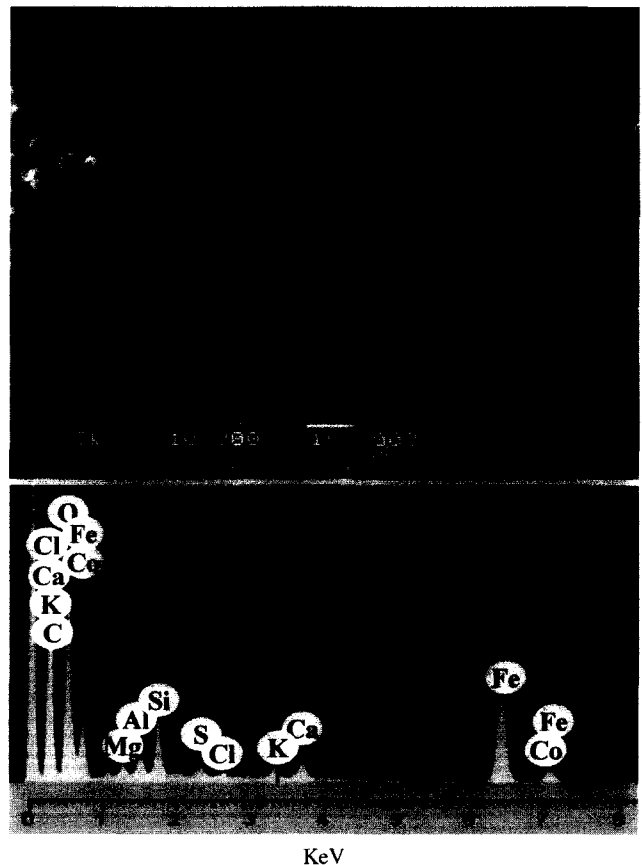


Fig. 1. SEM image and EDS analysis of the COREX sludge.

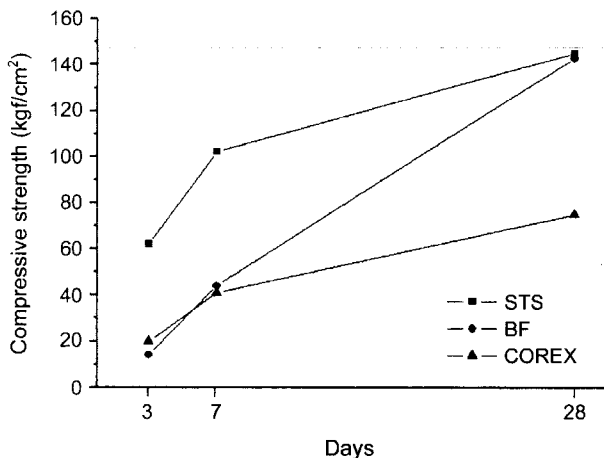


Fig. 2. Compressive strength of the solidified sludge with slag cement.

용이하지 않으므로 반응성과 강도의 안정성을 확보하기 위하여 혼합 할 때 두 단계로 즉, 1차 혼합 후 잠시 두었다가 다시 재혼합하여 혼합이 잘 되어지도록 하였다. 성형체는 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, 95% RH에서 양생을 시켰으며, 양생 후 3, 7, 28일 압축강도를 측정하였다. 고화재의 수화물은 X-선 회절 분석기로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단일 폐슬러지의 고화

각각의 슬러지에 고화용 시멘트를 첨가하여 고화시킨 시편을 3, 7, 28일 동안 양생한 후 압축강도를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. STS 슬러지의 경우는 재령 28일까지 강도가 지속적으로 상승하고 있음을 보여준다. 이 슬러지는 주성분이 CaO와 SiO₂로 반응 초기에는 주로 보통 포틀랜드 시멘트의 수화로 시작되어 시간이 지나면서 슬래그의 수화가 진행되어 C-S-H 그리고 ettringite와 monosulfate가 생성되기 때문으로 사료된다. 그러나 BF 슬러지의 경우는 Zn을 함유하고 있는데, 이 경우 STS와는 약간의 다른 경향성을 띠고 있다. 즉, Zn은 수화초기에 Zn(OH)₂의 비정질 층의 침전에 의하여 수화지연 현상을 나타내는데,¹⁾ 일단 수화가 진행된다면 용액 중 Ca²⁺ 이온과 OH⁻ 이온 농도가 증가하면서 Zn(OH)₂의 용해로 생성된 Zn과 반응하여 CaZn₂ · (OH)₆ · 2H₂O를 생성하여 CaO와 물을 대량으로 소비시키므로 초기수화에 지연효과를 내어 초기강도가 저하되는 것으로 보인다. COREX 슬러지의 경우도 강도발현에 있어서 만족스럽지 못한 결과를 보이고 있다. COREX 슬러지의 경우 수분함량도 많고(40~45%) 탄소와 유분의 함량도 많으며 점성도 커서 혼합이 용이하지 않아 안정적으로 강도 발현이 어려웠던 것으로 사료된다.

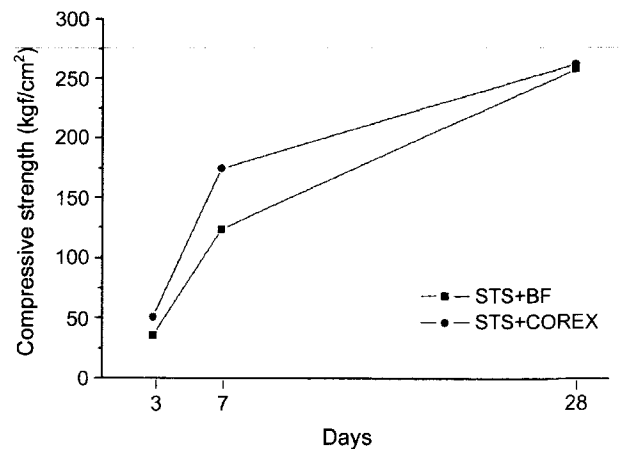


Fig. 3. Compressive strength of the mixed solidified sludge with slag cement.

3.2. 혼합 슬러지의 고화

상기한 단일의 폐슬러지의 고화에서 STS 슬러지는 만족 할만한 강도 증진이 있었으나 BF 및 COREX 슬러지의 경우 초기강도 발현에 중요한 역할을 하는 수화물의 생성이 적어 강도발현이 늦어지는 경향을 보였고, 특히 COREX 슬러지는 다량의 탄소성분과 유분의 함유로 인하여 수화반응이 지연되어 강도도 크게 증진되지 못하였다. 따라서 이에 대한 보완책으로 STS와 BF 슬러지 그리고 STS와 COREX 슬러지를 일정비율로 혼합하여 고화처리를 시도하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 STS와 BF 슬러지를 혼합하여 고화재에 적용한 경우 초기강도발현을 보이고 있으며 7일에서 175 kgf/cm²를 28일에는 250 kgf/cm²로 초기와 마찬가지로 비혼합 슬러지의 강도보다 약 2배 이상의 강도 증진을 보이고 있으며, STS와 COREX 슬러지를 혼합한 경우도 7일에 125 kgf/cm², 28일에는 250 kgf/cm²로 좋은 강도 증진을 보이는 등 슬러지를 혼합 처리함으로써 기준치를 상회하는 좋은 결과를 보였다.

3.3. 고황산염 슬래그 시멘트에 의한 슬러지의 고화

위의 실험결과에서 알 수 있듯이 폐슬러지의 형상과 성분이 상이하기 때문에 한가지의 고화재로서 모든 슬러지의 고화처리에 이용하는 것은 불가능함을 알 수 있었다. 이에 슬래그, 반수석고에 포틀랜드 시멘트를 사용하여 개량된 고황산염 시멘트를 제조하였으며, 이를 이용하여 슬러지의 특성상 고화가 어려웠던 COREX 슬러지에 적용하여 고정/안정화를 시도하였다.

특히 COREX 슬러지는 고화재와 혼합이 용이하지 않아 공정 중에 사전 혼합과정을 실시하여 괴상의 슬러지 분말을 분쇄함과 동시에 고화재와의 혼합을 용이하게 해 줌으로서 반응의 진행이 잘 이루어지도록 하였다.

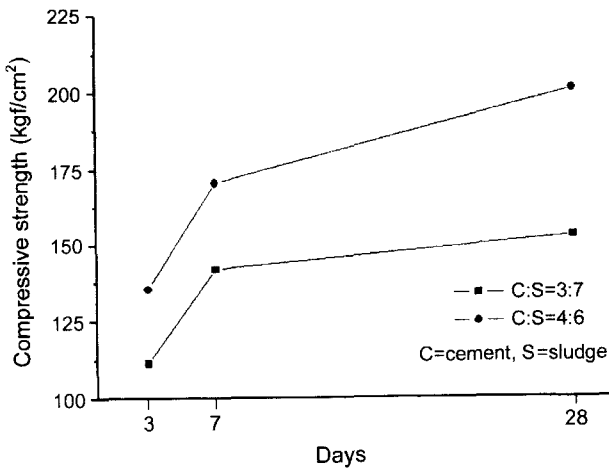


Fig. 4. Compressive strength of the mixed solidified sludge with the supersulfated slag cement.

Fig. 4는 고화처리한 시편의 강도를 보여준다. 시멘트와 슬러지의 비가 3:7이나 4:6 모두 기대치를 상회하는 강도증진을 보이고 있으며, 특히 3일 강도에서도 기대치보다 높은 값을 보이고 있다. 이는 적당한 반응촉진 효과에 기인한 수쇄 슬래그와 석고의 수화반응과 포틀랜드 시멘트의 수화 반응에 기인한 것으로 보이며, Fig. 5의 X-선 회절 분석결과에서 보는 바와 같이 수화 생성물인 C-S-H 및 ettringite가 초기에 이미 상당량 생성하고 있기 때문으로 사료된다.

고황산염 슬래그 시멘트에서 석고와 슬래그의 반응에 의한 수화생성물은 C-S-H와 ettringite로 수화 3일에 최대에 이르며, 석고는 91%, 슬래그는 22%가 반응하고 비 증발 수분은 26%로 이는 CaSO₄로 공급된 SO₃을 모두 ettringite로 바꾸는데 필요한 슬래그 량과 일치하고 생성된 ettringite는 43%정도이다. 또 이 수화생성물들은 슬러지에 함유되어있는 유해 중금속 고정/안정화에도 기여한다.

4. 결 론

제철공업에서 발생되는 폐슬러지(STS, BF, COREX)를 고화처리 하기 위해 산업 부산물인 슬래그를 사용하여 폐슬러지 고화처리용 시멘트재료를 개발하고 이를 사용하여 폐슬러지를 고화 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. STS 슬러지의 경우, 반응 촉진제로서 CaO계 첨가에 의한 효과가 좋게 나타났으나 Zn를 함유하고 있는 BF 슬러지의 경우 수화초기에 비정질층의 침전 등으로 수화 지연 효과가 나타났으며, COREX 슬러지의 경우 많은 수분과 카본 성분 및 유분을 함유하고 있는 관계로 초기 강도발현이 저조함을 확인하였다.

2. STS 슬러지와 BF 및 COREX 슬러지를 각기 혼합한 슬러지를 고화 처리한 결과 BF 슬러지와 COREX 슬러지만을 고화시켰을 경우에 비하여 두 슬러지를 혼합하여 고화 처리함으로써 고화체의 강도는 폐기물고화 처리 기준을 상회하는 충분한 강도를 보였다.

3. 수쇄 슬래그, 반수석고, 보통포틀랜드 시멘트에 자극제로 NaOH와 CaO를 혼합하여 슬러지 고화용 고황산염 슬래그 시멘트를 제조하여 슬래그 혼합 시멘트로 고화가 잘 안되었던 COREX 슬러지의 고화를 시도한 결과, 3일 강도가 이미 100 kgf/cm²를 상회하는 좋은 결과를 얻어 이 시멘트 재료로써 COREX 슬러지의 고정/안정화가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 (과제번호:1999-R-NM01-P-0)과 한양대학교 세라믹 공정연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

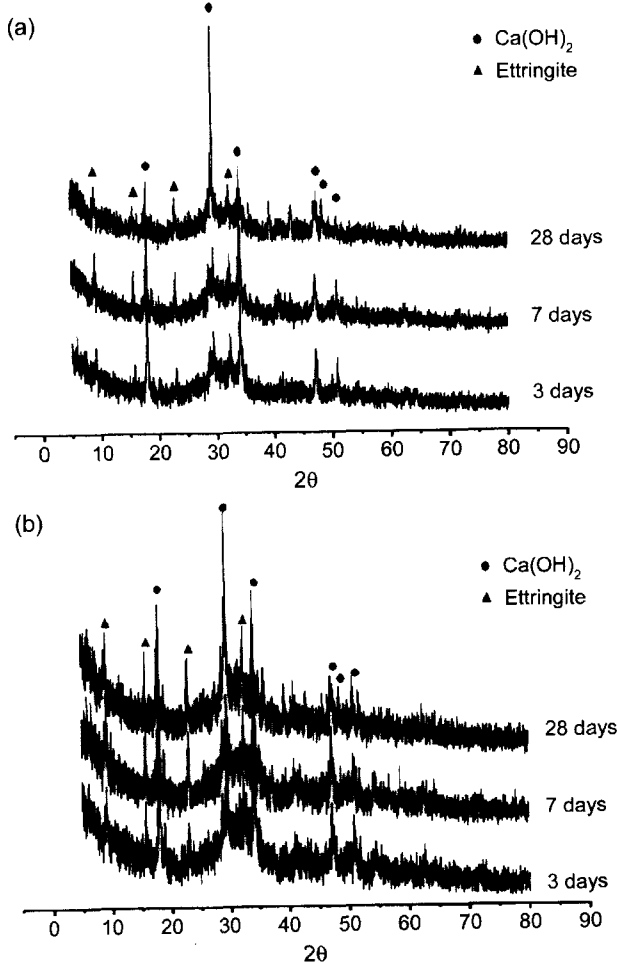


Fig. 5. XRD patterns of the solidified sludge using different amount of the supersulfated slag cement during hydration time. (a) 30 wt% and (b) 40 wt%.

REFERENCES

1. J. H. Won, T. H. Ahn, K. H. Choi, S. H. Choi, J. G. Sohn and K. B. Shim, "Environmentally Adaptive Stabilization of the Hazardous Heavy Metal Waste by Cementitious Materials," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 680-86 (2002).
2. W. Gutt and M. A. Smith, "The Use of Phosphogypsum as a Raw Material in the Manufacture of Portland Cement," *Cement Tech.*, **2** 41-53 (1971).
3. R. Kondo, M. Daimon, S. Goto, A. Nakamura and T. Kobayashi, "Fuel Economized Ferrite Cement Made from Blast Furnace and Converter Slags," *Proceedings of the 5th mineral Waste Utilization Symposium*, 329-31 (1976).
4. W. Kramer, "Blast-furnace Slag and Slag Cement," *Proceedings of the 4th Int. Symposium on the Chemistry of Cement*, **2** 957-60 (1960).
5. F. Schroder, "Blast-furnace Slags and Slag Cements," *Proceedings of the 5th Int. Symposium on the Chemistry of Cement*, **4** 149-52 (1968).
6. H. G. Midgley and K. Pettifer, "The Micro Structure of Hydrated Supersulphate Cement," *Cement and Concrete Research*, **1** [1] 101-13 (1974).
7. C. T. Song, "Hydration of Granulated Blast Furnace Slag in the Presence of CaSO₄," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **17** [4] 208-12 (1980).
8. S. H. Shoi, H. K. Oh, C. S. Ji and T. S. Um, "Studies on the Development of Cement of Slag-gypsum System," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **17** [4] 217-21 (1980).