



소성조건 및 분말도에 따른 소성하수슬러지(CSS)의 포졸란 특성

소형석¹⁾ · 소승영^{2)*} · 장칩더르지²⁾ · 강재홍²⁾ · 이민희³⁾

¹⁾서남대학교 건축공학과 ²⁾전북대학교 건축공학과 ³⁾호원대학교 건축학과

Pozzolanicity of Calcined Sewage Sludge with Calcination and Fineness Conditions

Hyoung-Seok So,¹⁾ Seung-Young So,²⁾ Janchivdorj Khulgadai,²⁾ Jae-Hong Kang,²⁾ and Min-Hi Lee³⁾

¹⁾Department of Architectural Engineering, Seonam University, Namwon, 590-711, Korea

²⁾Department of Architectural Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, 561-756, Korea

³⁾Department of Architecture, Howon University, Gunsan, 573-718, Korea

ABSTRACT This study discussed the pozzolanic properties of calcined sewage sludge (CSS) according to calcination and fineness conditions. The chemical and mineralogical analysis of CSS according to calcination temperature and time were carried out and compared with that of the existing pozzolanic materials such as fly-ash, blast furnace slag and meta-kaolin. Various mortars were made by mixing those CSS and Ca(OH)₂ (1:1 wt. %), and their compressive strength and hydrates according to experimental factors such as fineness of CSS and curing age were also investigated in detail. The results show clearly the potentiality of calcined sewage sludge (CSS) as an admixture materials in concrete, but the CSS should be controlled by calcination temperature and time, and fineness etc. In this experimental condition, the calcination temperature of 800°C, calcination time of 2 hours and fineness of 5,000 cm²/g were optimum conditions in consideration of the mechanical properties and economic efficiency of CSS. The compressive strength of CSS mortars was higher than that of fly-ash mortars and blast furnace slag mortars, especially at the early ages. Then, the utilization of CSS in construction fields was greatly expected.

Keywords : calcined sewage sludge, calcination temperature and time, pozzolanic activity, fineness

1. 서 론

국내 하수종말처리장에서 발생하는 하수슬러지는 2011년 기준으로 연간 약 3백만톤에 달하며,¹⁾ 하수처리량의 증가와 함께 매년 5%이상의 증가를 보이고 있지만, 현재 이의 처리에 대한 효과적인 방안이 없는 실정이다. 2010년 환경부 통계자료²⁾에 의하면, 발생된 하수슬러지의 처리는 해양투기가 72%로 가장 높았으며(2003년 7월 유기성 슬러지의 직매립이 전면 금지됨에 따라 지자체별로 해양배출이 크게 증가됨), 소각 10%, 매립 9%, 재활용 9%로 처리되고 있다. 그러나 하수슬러지의 처리방법으로 가장 많은 부분을 차지하는 해양배출은 『96 런던협약의정서』가 발효됨에 따라 2012년부터 전 세계적으로 금지하도록 되어 있어 이에 따른 대책이 시급히 요구되고 있다.

하수슬러지는 도시 하수처리시설이나 공단 폐수종말처리 시설, 농공단지 폐수종말처리시설 등으로부터 배출되는 유기성 슬러지(고형물 중 유기성 물질의 함량이 40% 이상인 것)로서 그 처리과정에서 석회계나 고분자계의 탈수재료로 탈수되어(70~80%)의 함유율을 갖는 탈수케이크 상태로 최종 배출된다. 이들 슬러지의 화학성분은 발생하는 장소에 따라 각기 다르며, 그 함유량도 또한 다르지만, 일반적으로 중금속(Cu, Cd, Cr 등)을 포함한 Si, Al, Fe, Ca, Mg 등의 금속성분과 C, N, P 등의 유기물로 구성되어 있다. 따라서 최종 배출되는 하수슬러지의 높은 함유상태와 중금속, 다량의 유기물 등은 하수슬러지의 처리 및 재활용기술에 큰 제약이 되고 있다.³⁾

현재 국내에서는 탈수케이크 상태의 하수슬러지를 건조 혹은 소각한 후 매립하거나 소각재를 건축자재(경량골재, 벽돌 등)로 재활용하는 방법, 그리고 고화제(알카리계)에 의한 고화처리방법, 퇴비화하여 녹농지에 이용하는 방법 등이 제안되고, 이들을 중심으로 많은 연구⁴⁻⁶⁾들이 진행되고 있다. 그러나 한편으로는 건조 혹은 소각공정에 따른 막대한 시설투자비, 다이옥신에 대한 우려 그리고 소각 후에도 슬러

*Corresponding author E-mail : archiso@moak.chonbuk.ac.kr

Received June 18, 2014, Revised October 16, 2014,

Accepted October 20, 2014

©2015 by Korea Concrete Institute

지 내 함유된 중금속에 대한 문제 등이 제기되고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 또한 녹농지의 이용방안도 하수슬러지에 중금속 및 PCB (Polychlorinated Biphenyl)와 같은 유독성 유기물질이 함유되어 있고 한국의 농작방식이 하수슬러지를 농지주입(land application)하기에 적합하지 않다는 제약이 따른다. 최근 하수슬러지를 소각처리하는 지자체들이 크게 증가됨에 따라 소각재(ash)의 발생량도 크게 증가하고 있으며, 이의 재활용 연구도 크게 주목되고 있다. 그러나 소각재의 재활용에 대한 기존의 연구에서는 소각재를 충전재(filler)로서 단순히 사용하였고, 때문에 그 혼입량, 물성 등 재활용상에 많은 한계점을 나타내었다.^{9,11)} 그러나 소각재(ash)의 발생량이 크게 증가되고 있는 현 시점에서 고부가가치 재료(콘크리트용 혼화재 등)와 같은 보다 적극적인 재활용방안에 대한 연구가 필요하다.

본 연구는 고평질란성 소성하수슬러지(CSS: Calcined Sewage Sludge)의 개발에 관한 기초연구로서, 다양한 소성온도 및 시간, 분말도 조건으로 제조된 소성하수슬러지(CSS)의 포졸란 특성과 그 영향인자를 상세히 분석하여 콘크리트용 혼화재(포졸란재)로서의 활용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험개요

본 연구에서는 소성온도와 소성시간, 그리고 분말도 조건에 따른 소성하수슬러지(CSS)의 화학성분 및 조성광물 특성을 분석하고, CSS와 알칼리 활성제인 Ca(OH)₂를 각각 50%(1:1 중량배합)로 혼합한 시험 모르타르의 포졸란 활성도를 시간에 따른 수산화칼슘의 소모량 및 포졸란 수화생성물의 분석, 압축강도 발현특성 등의 비교·분석을 통해 평가하고자 하였다. 본 연구의 실험인자 및 수준은 Table 1과 같다.

2.2 사용재료

2.2.1 하수슬러지 시료

본 연구에 사용된 하수슬러지는 전라북도 J시 소재 하수종말처리장에서 배출되는 탈수슬러지로서, 측정된 함수율

Table 1 Experimental factors and levels

Factors	Levels	
Calcination Temperature (°C)	650, 700, 800	Fineness: 300 m ² /kg
Calcination Time (hr)	1, 2, 5	
Fineness (m ² /kg)	300, 500, 800	Calcination: 800°C & 2 hr

Table 2 Results of chemical composition for dried sewage sludge ((100 ± 5°C), 24 hr)

Element (%)	O	Si	Fe	Ca	C	Al	P	K	Mg	Na	S	Ti	Cl	Zn	Mn	Sr	Br	Rb
Dried sludge	36.3	7.1	7.1	6.2	22	3.8	5.3	2.6	1.6	0.9	5.1	0.39	0.78	0.34	0.18	0.05	0.01	0.01

은 72.6%였고, 고형물 함량과 강열감량, 유기물 함량은 각각 24.4%와 58.9%, 53.4%로 조사되었다. 또한 하수슬러지의 화학조성을 분석하기 위해(100 ± 5°C)에서 24시간 건조된 시료를 이용하여 XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometry) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 하수슬러지는 다량의 유기물(O, C 등)과 Si, Fe, Ca, P, S, Al, K, Mg 등의 금속성분으로 구성되어 있으며, 중금속(Cu, Cd, Cr, Pb 등)성분은 거의 없는 것으로 조사되었다.

2.2.2 알칼리 활성제

소성하수슬러지(CSS)의 포졸란 활성도를 평가하기 위해 대표적 알칼리 활성제인 수산화칼슘(calcium hydroxide: Ca(OH)₂)을 사용하였다.

2.2.3 포졸란재

소성하수슬러지(CSS)의 포졸란 활성도를 상대적으로 비교·평가하기 위하여 콘크리트 혼화재로서 널리 이용되고 있는 플라이애쉬(충남 보령산), 고로슬래그미분말(광양제철소산), 메타카올린(중국산)을 사용하였으며, 그 일반적 성질은 Table 3과 같다.

2.3 실험방법

2.3.1 소성하수슬러지(CSS)의 화학성분과 광물조성 평가

본 실험에서는 탈수케이크 상태의 하수슬러지를 Table 1의 실험변수 및 수준으로 열처리하여 소성하수슬러지를 제조하고, 그 화학조성 및 광물학적 특성을 상세히 분석함으

Table 3 Properties of pozzolanic materials

Oxide (%)	Fly Ash (FA)	Blast Furnace Slag (BFS)	Meta-kaolin (MK)
SiO ₂	49.1	34.0	52.1
Al ₂ O ₃	26.4	16.0	41.0
Fe ₂ O ₃	9.3	0.3	4.3
CaO	1.4	36.9	0.1
P ₂ O ₅	1.4	8.8	0.2
Na ₂ O+K ₂ O	5.0	0.9	0.9
MgO	0.8	2.7	-
SO ₃	-	-	-
Density (kg/m ³)	2 200	2 900	2 600
Fineness (m ² /kg)	350	400	1 050

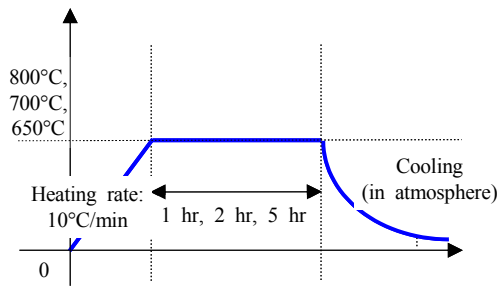


Fig. 1 Hydration ratio of alite according to age

로써 소성하수슬러지의 포졸란 반응 활성화도 평가에 기초자료를 제공하고자 하였다. 이때 하수슬러지의 열처리는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 전기로(electric furnace)에서 10°C/min로 승온하여 650°C, 700°C, 800°C에서 각각 1 hr, 2 hr, 5 hr 동안 소성한 후 대기 중에서 냉각하였다.

2.3.2 소성하수슬러지(CSS)의 포졸란 반응 활성화도 평가

본 실험에서는 Table 1의 다양한 실험인자 및 수준으로 조정된 소성하수슬러지(CSS)와 알칼리 활성화제인 수산화칼슘(Ca(OH)₂)을 1:1(% by weight)로 혼합하고 물-결합재비(w/b) 0.6의 모르타르 공시체(50×50×50 mm)를 제작하여 재령 3, 7, 28일의 압축강도 발현 특성과 함께 시간에 따른 Ca(OH)₂의 소모량(TG-DTA) 및 포졸란 반응에 의한 수화생성물(XRD, SEM 관찰) 분석을 실시하여 실험변수에 따른 CSS의 포졸란 특성을 평가하고자 하였다. 이때 CSS의 분말도는 볼밀과 공기분급장치를 이용하여 조정하였으며, 목표 분말도의 달성여부는 블레인시험(Blaine method)을 통해 확인하였다. 그리고 재령에 따른 압축강도 시편은 각 3개씩 측정하여 평균값으로 나타내었다. 모든 공시체는 항온항습실(20 ± 2°C), (RH 60 ± 5%)내에서 기건양생하였다.

한편, X-선 회절분석(XRD)와 열분석(TG-DTA), 전자주사현미경(SEM) 분석시료는 재령별 압축강도 시험용 공시체(50×50×50 mm)로부터 채취하여 파쇄 혹은 미분쇄하였고, 아세톤에 침적하여 D-dry처리한 후 실험하였다. XRD의 Scan speed는 4°/min이었고, 회절각의 범위는 10~80°였다. 또한 열분석(TG-DTA)시 승온 온도(heating rate)는 40°C/min이었고, 측정 온도범위는(20~1000°C)였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 소성하수슬러지(CSS)의 재료적 특성

3.1.1 소성온도 및 시간에 따른 CSS의 중량감소 특성

Table 4는 소성온도 및 시간에 따른 탈수케이크 하수슬러지의 중량감소 변화특성을 나타낸 것이다. Table 4에서 보는 바와 같이(650~800°C)로 1~5시간 소성됨에 따라 하수슬러지내 함유된 수분과 유기물의 연소로 인해 약(73~81%)까지 무게가 크게 감소되었으며, 소성온도 및 시간이 증가됨에 따라 감량화 효과도 크게 나타나고 있다.

Table 4 Mass reduction rate of calcinated sewage slag

Calcination Temperature (°C)	Calcination Time (hr)		
	1 hr	2 hr	5 hr
650°C	73%	75%	76%
700°C	74%	77%	79%
800°C	76%	78%	81%

Table 5 Chemical and physical properties of CSS

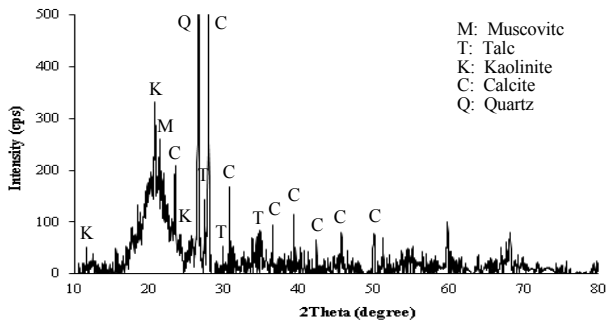
Oxide (%)	CSS		
	650°C, 2 hr	700°C, 2 hr	800°C, 2 hr
SiO ₂	31.1	31.7	32.1
Al ₂ O ₃	13.8	13.9	14.0
Fe ₂ O ₃	11.7	11.6	11.4
CaO	10.5	10.4	10.4
P ₂ O ₅	15.9	16.0	16.1
Na ₂ O+K ₂ O	6.9	6.9	8.8
MgO	3.2	3.3	3.4
SO ₃	4.1	4.1	3.9
Density (kg/m ³)	1 750	1 700	1 680
Fineness (m ² /kg)	300, 500, 800		

3.1.2 소성온도와 시간에 따른 CSS의 화학조성 및 광물학적 특성

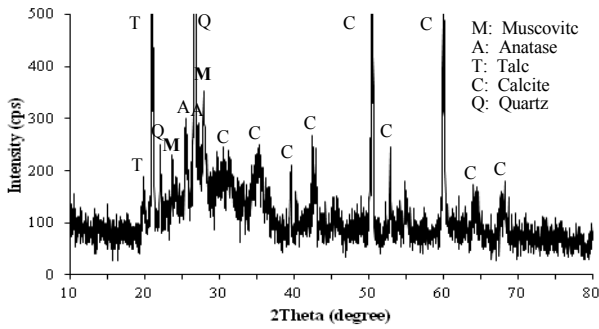
Table 5에는 소성시간을 2시간으로 고정하고 소성온도를 달리하여 제조된 CSS의 화학적 특성을 나타내었다. Table 5에서 볼 수 있듯이 소성하수슬러지(CSS)의 주성분은 SiO₂와 Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, P₂O₅로서 전체의 약(83~84%)를 차지하고 있으며, 기존의 콘크리트용 포졸란재들과 유사한 화학조성을 갖는 것으로 조사되었다(Table 3 참조). 미국재료시험학회의 ASTM C 618-93a¹²⁾에서는 플라이애쉬(FA)를 콘크리트용 광물질 혼화제로 사용하기 위한 화학적 필요성분으로 SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃의 합이 F급은 70% 이상, C급은 50% 이상으로 규정하고 있는데, Table 5와 같이 소성하수슬러지의 SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃의 합은(56.6~57.5%) 수준이었다. 또한 포졸란 반응에서 주요한 성분 중 하나인 CaO의 함량은(10.4~10.5%)로 기존 포졸란 재료들(FA, MK)보다 많은 것으로 조사되었다.

한편, 측정된 밀도는 약(1680~1750kg/m³)수준으로 기존 포졸란 재료들에 비해 경량인 것으로 조사되었다.

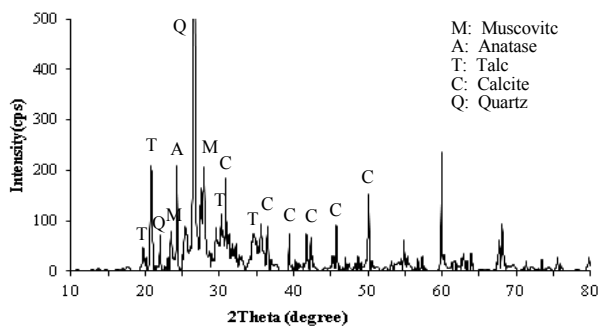
Fig. 2는 소성시간 2시간 동안 650°C, 700°C, 800°C의 온도로 소성된 하수슬러지(CSS)의 광물조성 측정결과를 소성되지 않은 건조 하수슬러지(DSS)와 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 건조 하수슬러지에서 보이던 카올리나이트(kaolinite)의 완전 탈수(dehyd-roxylated)가 이루어져 650°C이상의 CSS에서는 나타나지 않으며, 소성온도가 증가됨에 따라 칼사이트(calcite, CaCO₃)의 탈탄산(decarbonation)



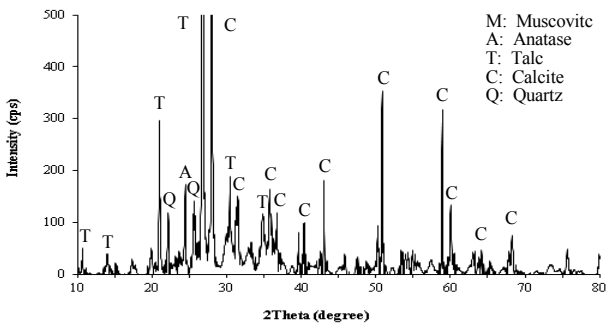
(a) Dried sewage slag (105°C, 24 hr)



(b) CSS (650°C, 2 hr)



(c) CSS (700°C, 2 hr)

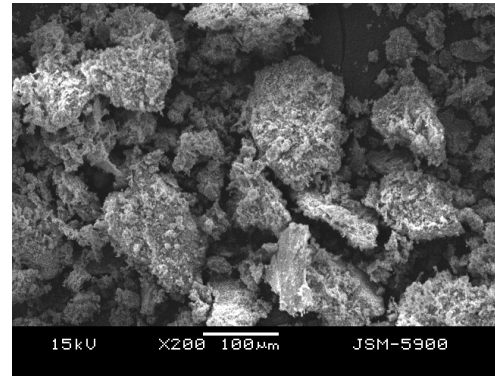


(d) CSS (800°C, 2 hr)

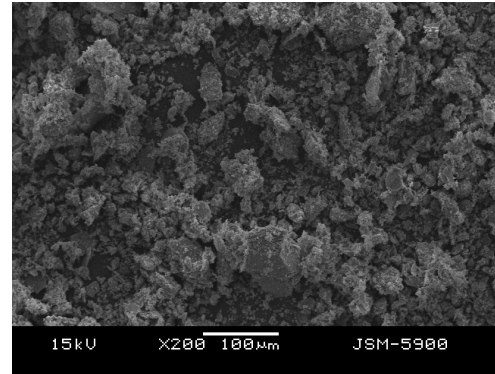
Fig. 2 XRD results of CSS (calcinated sewage slag)

화가 나타나고 보다 많은 피크(peak)들이 확인되었다. 또한 소성하수슬러지에서는 건조슬러지에서는 발견되지 않았던 아놀사이트(anorthite, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ i.e., CAS_2)의 피크(peak)도 확인되었다.

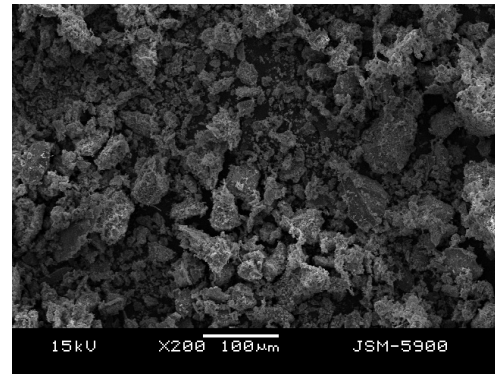
한편, 무스코바이트(muscovite, $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$)와 탈크(talc, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$)의 피크(peak)는 건조 및 소성 슬러지 모두에서 확인되었다.



(a) 650°C, 2 hr (×200)



(b) 700°C, 2 hr (×200)



(c) 800°C & 2 hr (×200)

Fig. 3 SEM results of CSS (calcinated sewage slag) with calcination temperatures

3.1.3 소성온도에 따른 CSS의 입자형상

Fig. 3은 (650~800°C)로 소성된 하수슬러지(CSS)의 전자주사현미경(SEM관찰) 사진으로, Fig. 3에서 보는 바와 같이 CSS의 입자들은 모두 불규칙한 각형의 모양으로 소성온도가 높아짐에 따라 입자표면의 유기물 등이 제거되면서 보다 작은 입자형태로 변화되고 있다.

3.2 소성하수슬러지(CSS)의 포졸란 반응 활성도와 그 영향인자 평가

3.2.1 CSS 혼입 공시체의 압축강도 발현 특성

Fig. 4와 5는 소성온도 및 시간을 달리하여 제조된 소성하수슬러지(분말도: 300 m^2/kg)에 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 질량

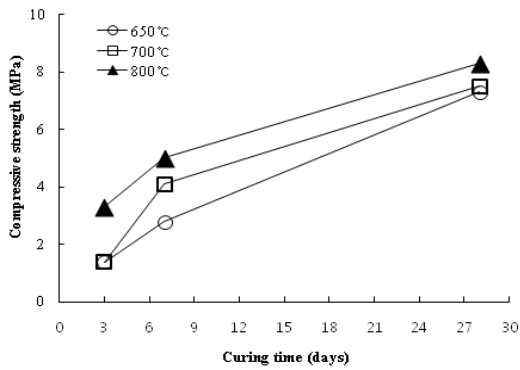


Fig. 4 Influence of calcination temperature on compressive strength of CSS (calcination time: 2 hr)

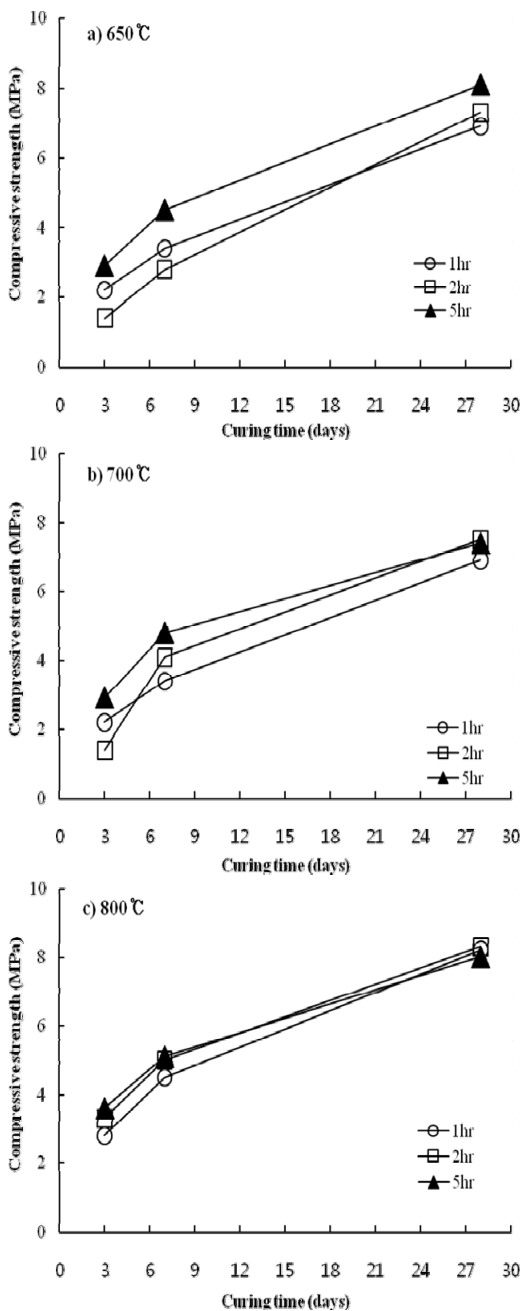


Fig. 5 Influence of calcination time on compressive strength of CSS

비로 1:1 배합하여 제조된 각 공시체의 재령별 압축강도 발현 특성을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 각 공시체의 압축강도는 소성온도에 관계없이 재령이 3~28일로 증가됨에 따라(0.5~7.3 MPa) (650°C), (1.4~7.5 MPa) (700°C), (3.3~8.3 MPa) (800°C)로 각각 크게 증가되었는데, 이는 재령의 증가와 함께 소성하수슬러지(CSS)의 포졸란 반응이 꾸준히 진행되고 있음을 잘 보여주는 결과이다. 또한 소성온도가 높아짐에 따라 전반적으로 높은 압축강도 특성을 나타내었고, 특히 초기재령(7일 이내)에서의 강도발현이 낮은 소성온도에 비해 상대적으로 크게 나타났다.

또한, Fig. 5에서 보는 바와 같이 재령 7일까지의 초기재령에서는 소성시간이 증가됨에 따라 높은 압축강도 발현 특성을 나타내었지만, 재령 7일 이후 강도발현의 경우 소성시간에 따른 영향은 크지 않은 것으로 조사되었다. 특히, 재령 28일의 압축강도 발현 특성에서 소성시간에 따른 영향은 소성온도가 높을수록 미미한 것으로 나타났다. 그리고 소성온도 650°C를 제외하고는 모두 소성 2시간에서 높은 강도발현 특성을 보였으며, 소성온도 800°C에서 2시간 소성된 CSS 혼입 공시체의 재령 28일 압축강도는 약 8.3 MPa 수준으로 가장 높았다. 소성하수슬러지(CSS)와 Ca(OH)₂의 포졸란 반응은 X-선 회절분석(XRD)과 열분석(TG-DTA), 그리고 전자주사현미경(SEM) 관찰에 의한 재령별 각 공시체들의 수화생성물 분석결과(Fig. 6~8 및 10)로부터 또한 확인할 수 있었다. 그러나 800°C로 5시간 소성된 소성하수슬러지(CSS) 혼입 모르타르의 압축강도는 800°C로 2시간 소성된 CSS 혼입 모르타르에 비해 낮은 강도발현 특성을 나타내었다.

한편, Fig. 6은 CSS (800°C, 2 hr)의 분말도를(300, 500, 800 m²/kg)로 조정된 후 소석회(Ca(OH)₂)와 질량비로 1:1 배합하여 제조된 각 공시체의 재령별 압축강도 발현 특성을 동일한 방법으로 제작된 기존 포졸란재 혼입 공시체들의 결과와 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 CSS의 분말도가 증가됨에 따라 각 공시체의 압축강도도 크게 증가되고 있으며, 특히 초기재령에서의 강도증진 효과가 높음을 알 수 있었다. 또한 소성하수슬러지(CSS) 혼입 공시체의 초기재령(3일, 7일)에서의 압축강도는 기존 포졸란재(고로슬래그미분말, 플라이애쉬, 메타카올린) 혼입

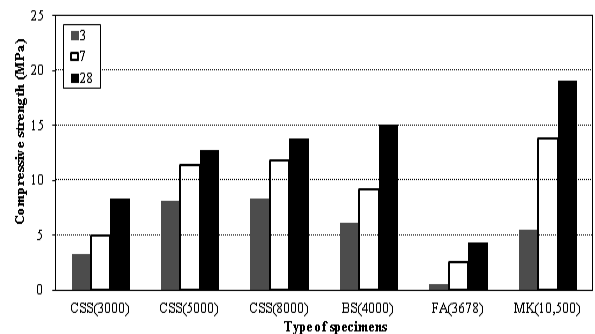
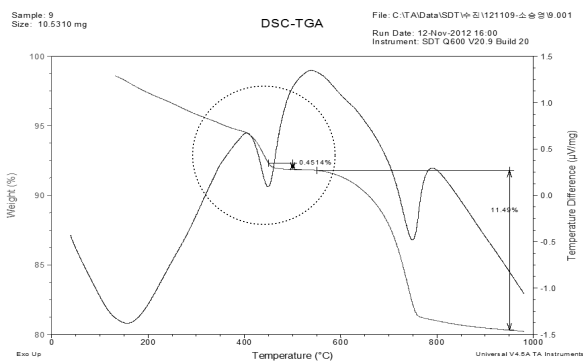


Fig. 6 Influence of fineness on compressive strength of CSS (calcination condition: 800°C and 2 hours)

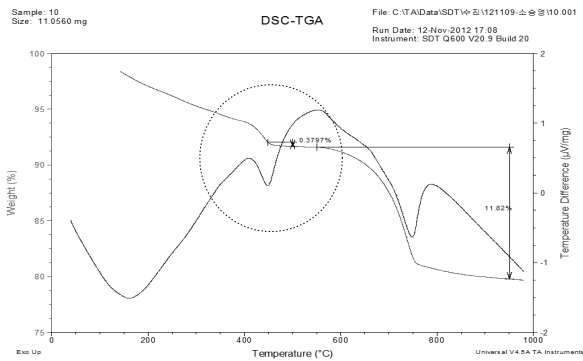
공시체들 보다 매우 높게 나타나고 있어 그 활용가능성이 크게 기대되었다. 소성온도 800°C로 2시간 소성된 분말도 800 m²/kg의 소성하수슬러지(CSS) 혼입 공시체의 재령 3일 압축강도는 8.3 MPa였고, 재령 7일에서는 11.8 MPa, 그리고 재령 28에서는 13.8 MPa까지 증가되었다. 특히 CSS 혼입 공시체의 압축강도는 현재 콘크리트용 혼화재료로서 널리 이용되고 있는 플라이 애쉬(FA) 혼입 공시체 보다 높게 나타났으며, 고로슬래그미분말 혼입 공시체와 동등수준의 강도발현 특성을 나타내고 있어 콘크리트용 혼화재료로서의 활용가능성이 크게 기대되었다.

3.2.2 CSS 혼입 공시체의 수화생성물 분석

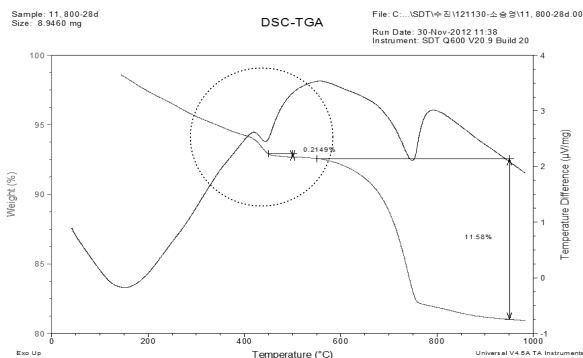
Fig. 7은 소성온도 800°C로 2시간 소성하여 제조된 CSS



(a) 3d



(b) 7d

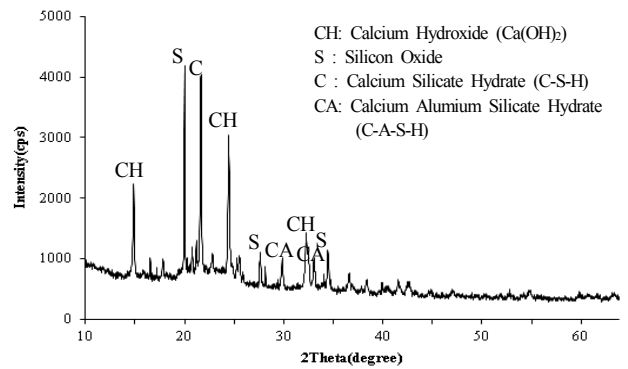


(c) 28d

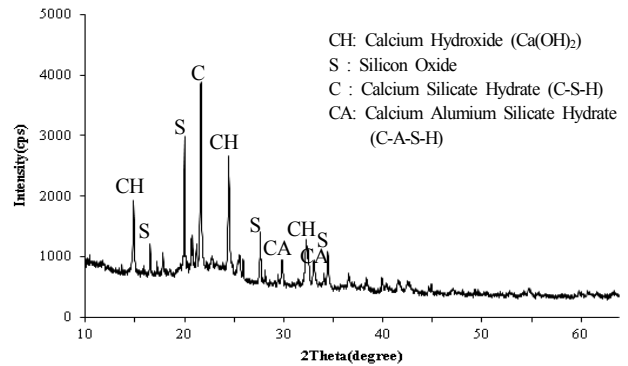
Fig. 7 TG-DTA results of CSS mortars according to curing age (CSS_800°C & 2 hr + Ca(OH)₂)

을 소석회(Ca(OH)₂)와 배합하여 제조된 각 공시체의 재령에 따른 열분석(TG-DTA) 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 CSS 혼입 공시체들의 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 피크(450~550°C)는 재령이 증가됨에 따라 점차 감소하고 있는데, 이는 재령이 증가됨에 따라 CSS와 소석회(Ca(OH)₂)의 포졸란 반응이 활발히 진행되었음을 나타내는 결과이다. 또한 CSS의 포졸란 반응은 Fig. 8의 재령에 따른 각 공시체들의 X-선 회절분석(XRD) 결과에서도 보다 명확히 확인할 수 있었는데, 수산화칼슘(Ca(OH)₂)의 피크(peak)는 재령이 증가됨에 따라 상대적으로 감소하고 있는 반면, 포졸란 수화생성물인 C-S-H겔이나 C-A-S-H겔의 피크(peak)는 상대적으로 증가하고 있다.

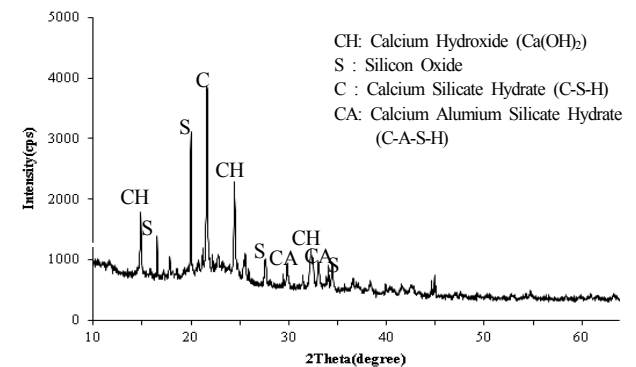
한편, 소성시간을 2시간으로 고정하고 소성온도를 달리



(a) 3 d

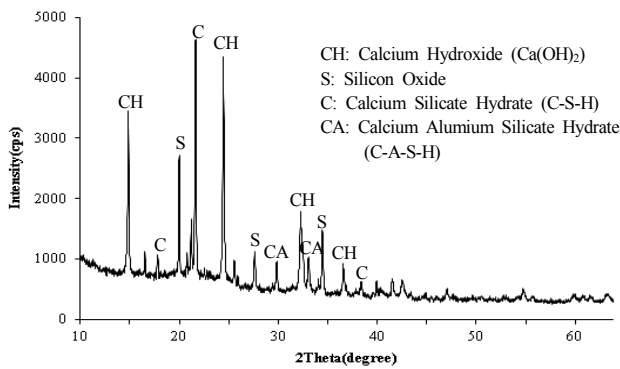


(b) 7 d

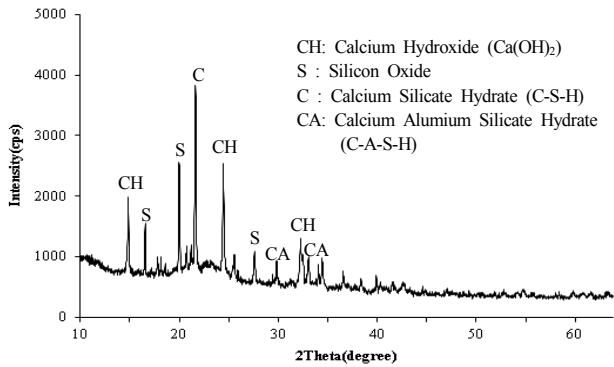


(c) 28 d

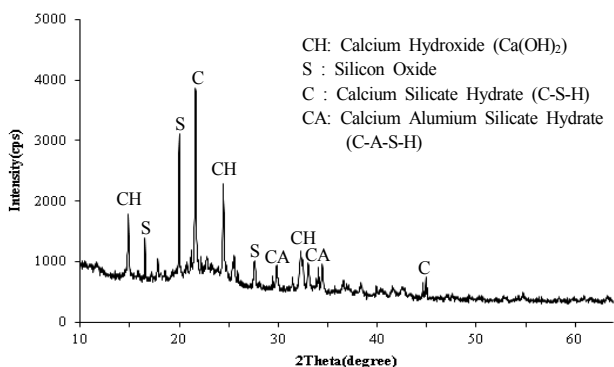
Fig. 8 XRD results of CSS mortars according to curing age (CSS_800°C & 2 hr + Ca(OH)₂)



(a) CSS(650°C, 2 hr) + Ca(OH)₂ mortar



(b) CSS(700°C, 2 hr) + Ca(OH)₂ mortar

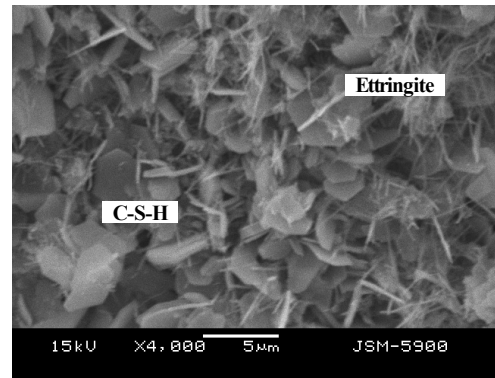


(c) CSS(800°C, 2 hr) + Ca(OH)₂ mortar

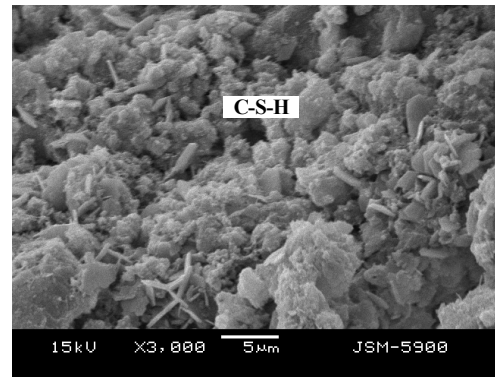
Fig. 9 XRD results of CSS mortars according to calcination temperatures

하여 제작된 CSS 혼입 공시체의 X-선 회절분석(XRD) 결과는 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 CSS 혼입 공시체에서 포졸란 수화생성물로 판단되는 C-S-H 겔 및 C-A-S-H 겔 등이 다량 검출되고 있으며, Fig. 10과 같이 SEM 관찰을 통해서도 이를 확인할 수 있었다. 또한 소성온도가 높을수록 수산화칼슘(Ca(OH)₂)의 피크(peak)는 상대적으로 감소하고, C-S-H 겔 및 C-A-S-H 겔의 피크(peak)는 증가하여 CSS 혼입 공시체내 포졸란 반응이 소성온도가 높을수록 보다 활성화됨을 알 수 있었다.

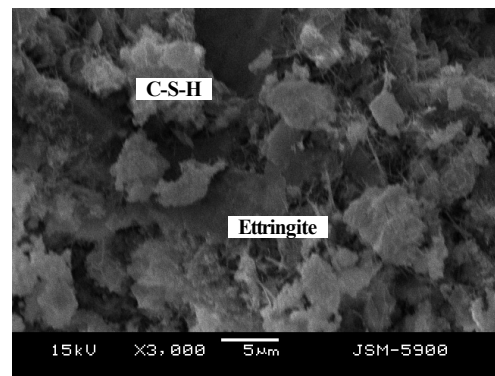
이상의 실험결과는 소성하수슬러지(CSS)를 콘크리트용 혼화재료(포졸란재)로서 충분히 활용 가능함을 잘 보여준다. 따라서 현재 시급히 해결되어야 할 유기성 슬러지의 효과적인 자원화 기술로서 크게 기대된다. 그러나 하수슬러지



(a) 650°C & 2 hr



(b) 700°C & 2 hr



(c) 800°C & 2 hr

Fig. 10 SEM results of CSS mortars

Table 6 Leaching test results of CSS mortars

Element	CSS-M1	CSS-M2	Standard
Pb (mg/l)	0.001	0.002	<3 mg/l
Cu (mg/l)	0.042	0.017	<3 mg/l
As (mg/l)	0.007	0.004	<1.5 mg/l
Hg (mg/l)	0.003	0.002	<0.005 mg/l
Cd (mg/l)	0.017	ND	<0.3 mg/l
Cr ⁺⁶ (mg/l)	0.232	0.272	<1.5 mg/l

* ND=not detect

의 화학조성 등이 발생하는 장소나 시간(계절) 등에 따라 달라질 수 있기 때문에 향후 이에 대한 보다 상세한 연구가 필요하다.

3.2.3 소성하수슬러지(CSS)의 중금속 용출특성

환경유해성 평가를 위해 800°C에서 2시간 소성하여 제조된 소성하수슬러지(CSS)와 소석회를 혼합하여 제조된 각 공시체(CSS-M1 및 CSS-M2)에 대해 폐기물공정시험방법에 의한 중금속 용출시험과 ICP (Inductively Coupled Plasma) 질량분석을 실시하였으며, 그 결과는 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보는 바와 같이 CSS 혼입 모르타르로부터 용출된 중금속 함량은 모두 지정폐기물 유해물질 함유기준 이내로 나타나 중금속에 대해 안전한 것으로 조사되었다.

4. 결 론

본 연구의 범위 내에서 얻어진 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 소성하수슬러지(CSS)의 화학조성은 전반적으로 기존 콘크리트용 포졸란재료들과 유사하였고, 포졸란 반응을 위해 필요성분인 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 합이(56.6~57.5%)로 ASTM C 618에 규정된 C급 플라이애쉬(FA)의 수준 이상으로 조사되었다.
- 2) 소성하수슬러지(CSS)와 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 혼합하여 제조된 모르타르의 재령별 압축강도는 소성온도에 관계없이 재령이 증가됨에 따라 모두 크게 증가되었는데, 이는 재령의 증가와 함께 소성하수슬러지(CSS)의 포졸란 반응이 꾸준히 진행되었음을 잘 보여주는 결과이다.
- 3) 소성하수슬러지 혼입 모르타르의 압축강도는 소성온도와 소성시간이 증가됨에 따라 높은 압축강도 특성을 나타내었고, 특히 초기재령에서의 강도발현이 큰 것으로 조사되었다. 또한 소성온도 800°C와 소성시간 2시간에서 전반적으로 높은 강도 발현 특성을 보였다.
- 4) 또한 소성하수슬러지 혼입 모르타르의 압축강도는 분말도가 증가됨에 따라 크게 증가되었으며, 특히 초기재령(3일, 7일)에서의 압축강도가 기존 포졸란재(고로슬래그미분말, 플라이애쉬, 메타카올린) 혼입 공시체들 보다 높게 나타나 그 활용가능성 면에서 크게 기대되었다.
- 5) 800°C로 2시간 소성된 분말도 800 m^2/kg 의 소성하수슬러지(CSS) 혼입 모르타르의 압축강도는 재령 3일에서 8.3 MPa, 재령 7일에서 11.8 MPa, 재령 28에서 13.8 MPa로 높게 나타났으며, 이는 현재 콘크리트용 혼화재료로서 널리 이용되고 있는 플라이애쉬(FA) 혼입 공시체 보다 높고, 고로슬래그미분말 혼입 공시체와 동등수준으로서 향후 콘크리트용 혼화재료로서의 활용가능성이 크게 기대되었다.
- 6) 소성하수슬러지(CSS) 혼입 모르타르의 수화생성물 분석결과, 모르타르 내에서 포졸란 반응에 의해 생성된 수화물들(C-S-H, C-A-S-H 겔 등)을 다량 확인할 수 있었으며, 또한 재령에 따른 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 검출량의 변화로부터도 소성하수슬러지의 포졸란 활성을

확인할 수 있었다.

- 7) 폐기물공정시험방법에 의한 중금속 용출시험과 ICP 질량분석을 실시한 결과, 소성하수슬러지 혼입 모르타르로부터 용출된 중금속 함량은 모두 지정폐기물 유해물질 함유기준 이내로 나타나 중금속에 대해 안전한 것으로 조사되었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 기술개발사업(2012년 산학연공동 기술개발사업)의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊이 감사드립니다.

References

1. Ministry of Environment, "Statistics of Sewerage", 2011. (Available at <http://webbook.me.go.kr/DLi-File/091/016/5516261>).
2. Statistics Korea, "2010 Environmental Statistics Yearbook", 2010. (Available at <http://kostat.go.kr/wnsearch/search.jsp>).
3. The Seoul Institute, "A Study on Recycling and Reduction of Sludge from Seoul Sewage Treatment Plants" Seoul Metropolitan Government, 1997.
4. Park, I. M. and Oh, J. S., "Lightweight Aggregate Made from De-watered Sludge of Sewage Treatment Plants", *Journal of Korea Society of Waste Management*, Vol. 17, No. 1, 2000. 01, pp. 102-110.
5. Kim, D. H., "A Fundamental Study on the Production of Artificial Lightweight Aggregate Using Sewage Sludge Ash", Thesis of Master, Pukyong National University, 2007. 10.
6. Jo, B. W., Lee, J. I., Park, S. K., and Lee, J. S., "Properties of Eco-Construction Material Using Recycled Sewage Sludge Ash", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 19, No. 6, 2007. 12, pp. 667-676.
7. Park, Y. J., Shin, W. S., Choi, S. J., and Lee, H. H., "Solidification / Stabilization of Heavy Metals in Sewage Sludge Prior to Use as a Landfill Cover Material", *Journal of Korea Environmental Engineering Research*, Vol. 32, No. 7, 2010. 07, pp. 665-675.
8. Tay, J. H. and Show, K. Y., "Resources Recovery of Sludge as a Building and Construction Material", *Water Science and Technology*, Vol. 36, No. 11, 1997, pp. 259-266.
9. Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M. V., and Coreoles, A., "Use of Sewage Sludge Ash(SSA)-Cement Admixtures in Mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 9, 1996, pp. 1389-1398.
10. Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M. V., and Peris-Mora, E., "Mechanical Behavior of Mortars Containing Sewage Sludge Ash(SSA) and Portland Cement with Different Tri-calcium Aluminate Content", *Cement and Concrete Research*, Vol.

29, No. 1, 1999, pp. 87-94.

11. Lee, H. Y., "A Study on the Characteristics and Utilization of Ash from Sewage Sludge Incinerator", *Journal of Korea Society of Waste Management*, Vol. 17, No. 3, 2008. 03, pp.

3-9.

12. ASTM C 618, "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete", 2010, DOI: 10.1520/C0618-12A.

요 약 하수슬러지는 도시 하수처리시설이나 공단 폐수종말처리시설 등에서 배출되는 유기성 슬러지로서 높은 함수상태 (70-80%)와 중금속, 다량의 유기물 등으로부터 그 처리 및 재활용에 큰 제약이 되고 있으며, 아직까지 효과적인 방법이 없다. 이에 본 연구에서는 경제성 및 2차 환경오염 방지 차원의 보다 근본적인 하수슬러지 처리 및 자원화 기술개발의 기초연구로서, 특정 온도범위(650~800°C)내로 열처리하고 소정의 분말도로 조정된 소성하수슬러지의 포졸란 반응 활성도와 그 영향인자를 분석하여 콘크리트용 혼화재료로서의 활용 가능성을 검토하고자 수행되었다. 본 연구의 수산화칼슘(알칼리 활성제)을 이용한 소성하수슬러지 혼입 모르타르의 압축강도 발현특성 및 수화생성물 분석결과는 재령에 따른 소성하수슬러지의 포졸란 반응 활성을 명백히 보여주었으며, 기존 콘크리트용 혼화재인 플라이애쉬나 고로슬래그미분말과 비교해 볼 때, 콘크리트용 혼화재료로서의 활용 가능성을 확인할 수 있었다.

핵심용어 : 소성하수슬러지, 소성온도, 소성시간, 포졸란 반응성, 분말도