Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association, 28(4), pp.15-22 (2020)
ISSN 1225-6498 eISSN 2508-3015 https://doi.org/10.17137/korrae.2020.28.4.15

Original Paper

황부산물의 콘크리트 원료 활용 가능성 평가

박혜옥[a], 권기운[b], 이경호[c], 김문정[d], 이우원[e], 류돈식[f†], 이종규[g]

Evaluation of Concrete Materials for Desulfurization Process By-products

Hye-Ok Park[a], Gi-Woon Kwon[b], Kyeong-Ho Lee[c], Moon-Jeong Kim[d], Woo-Weon Lee[e], Don-Sik Ryu[f†], Jong-Gyu Lee[g]

(Received: Nov. 4, 2020 / Revised: Dec. 4, 2020 / Accepted: Dec. 4, 2020)

ABSTRACT: The landfill gas produced in landfill is generally made up of methane(CH_4) and carbon dioxide(CO_2) of more than 90%, with the remainder made up of hydrogen sulfide(H_2S). However, separate pre-treatment facilities are essential as hydrogen sulfide contained in landfill gas is combined with oxygen during the combustion process to generate sulfur oxides and acid rain combined with moisture in the atmosphere. Various desulfurization technologies have been used in Korea to desulfurize landfill gas. Although general desulfurization processes apply various physical and chemical methods, such as treatment of sediment generation according to the $CaCO_3$ generation reaction and treatment through adsorbent, there is a problem of secondary wastes such as wastewater. As a way to solve this problem, a biological treatment process is used to generate and treat it with sludge-type sulfide (S°) using a biological treatment process.In this study, as a basic study of technology for utilizing the biological treatment by-products of hydrogen sulfide in landfill gas, an experiment was conducted to use the by-product as a mixture of concrete. According to the analysis of the mixture concrete strength of sulfur products, the mixture of sulfur by-products affects the strength of concrete and shows the highest strength value when mixing 10%.

Keywords: Landfill gas, desulfurization, Chemical Binders, recycled aggregate concrete

초 록: 매립지에서 발생하는 매립가스 내 포함된 황화수소는 연소과정에서 산소와 결합하여 황산화물을 발생시키고 대기 중의 수분과 결합하여 산성비가 되는 등 다양한 환경 문제를 일으킴에 따라 별도의 전처리 시설이 필수적이다.

[a] 수도권매립지관리공사 자원순환기술연구소 대리(Assistant Manager, Resource Circulation Technology Research Center, Sudokwon Landfill Site Management Corporation)
[b] 수도권매립지관리공사 자원순환기술연구소 사원(Staff, Resource Circulation Technology Research Center, Sudokwon Landfill Site Management Corporation)
[c] 수도권매립지관리공사 자원순환기술연구소 선임차장(General Manager, Resource Circulation Technology Research Center, Sudokwon Landfill Site Management Corporation)
[d] 수도권매립지관리공사 자원순환기술연구소 부장(Team Leader, Resource Circulation Technology Research Center, Sudokwon Landfill Site Management Corporation)
[e] 수도권매립지관리공사 자원순환기술연구소 소장(Executive Director, Resource Circulation Technology Research Center, Sudokwon Landfill Site Management Corporation)
[f] 수도권매립지관리공사 자원순환기술연구소 처장(Director, Resource Circulation Technology Research Center, Sudokwon Landfill Site Management Corporation)
[g] 포항산업과학연구원(RIST) 환경에너지연구그룹 책임연구원(Principal Researcher, Research institute of Industrial Science&Technology (RIST) Environment&Energy Res. Center.)

† Corresponding author(e-mail: dsyou@slc.or.kr)

매립가스의 탈황을 위해 탄산칼슘($CaCO_3$) 생성 반응에 따른 침전물 생성 처리, 흡착제를 통한 처리 등 다양한 물리화학적인 방법을 적용하고 있으나, 폐수 등 2차 폐기물의 발생되는 문제가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 방법으로 생물학적 처리 공정을 이용해 원소황(S^0)으로 슬러지 형태인 황부산물로 생성시켜 처리하는 공법이 사용되고 있다. 본 연구에서는 매립가스 내 황화수소의 생물학적 처리 부산물을 활용하기 위한 기술의 기초연구로서 황부산물을 활용하여 콘크리트 혼화재로 사용하고 첨가량에 따른 강도 보조 효과를 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 황부산물 혼합 콘크리트 강도 분석 결과, 황부산물의 혼합은 콘크리트 강도에 영향을 미치며, 10% 혼합시 가장 높은 강도 값을 보이는 것으로 나타났다. 특히, 황부산물 10% 혼합시 포졸란 반응과 $CaSO_4$의 형성 등에 의해 결합 강도를 증가시키는 것으로 판단된다.

주제어: 황부산물, 탈황, 화학적 혼화재, 재생골재, 콘크리트 보조제

1. 서 론

매립된 폐기물 내 유기물이 혐기성 미생물에 의해 분해되면서 발생되는 매립가스(Landfill gas, LFG)는 매립된 폐기물의 성상과 매립지의 관리 상태에 따라 발생량과 그 성상이 차이가 있다. 일반적으로 매립가스는 대부분 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)로 이루어져있으며, 그 외에 황화수소(H_2S)와 암모니아(NH_3), 수소(H_2), 질소(N_2) 등이 포함되어 있다. LFG 내 CH_4은 천연가스의 주성분으로 $1m^3$당 가지는 발열량이 높아 대체에너지로의 활용 가능성이 매우 높다. 이미 선진국에서는 LFG를 전력생산, 도시가스 및 자동차 원료, 발전 등의 방법을 통해 에너지원으로 활용하고 있는 실정이다. 따라서 부존자원의 부족으로 에너지 의존도가 높고 대체에너지의 개발이 시급한 우리나라는 온실가스의 발생원인 LFG의 효율적인 이용과 적절한 처리방안을 통해 에너지원으로의 활용성 확대가 필요하다. LFG를 자원화 하는 방법으로는 LFG의 연소시 발생되는 열로 전력을 생산하는 방법과 LFG를 직접 연료로 활용하는 방법이 있다. LFG를 직접 연료로 활용하는 방법의 경우 가스 내 포함된 H_2S와 NH_3 등 악취를 유발하고 장비의 부식을 일으키는 대표적인 물질로 안정적인 에너지원으로의 활용을 위해 적절한 전처리가 필요하다. LFG 내 H_2S를 처리를 위한 방법으로는 습식 및 건식 탈황법, 생물학적 분해법, 막 분리법 등 다양한 기술이 개발 · 적용되어 왔다[1,2]. 이중에서도 스크러버를 통해 H_2S를 HS^-로 이온화시킨 후 박테리아를 이용하여 원소상태의 황(S^0)으로 전환시키는 공정[3]인 THIOPAQ® 공법은 대표적인 생물학적 탈황 처리 방법으로 처리 공정이 단순하며, H_2S 농도의 적용 범위가 유연적이고, H_2S에 대한 높은 처리 효율을 가지는 등 기존의 화학적 공정에 비하여 여러 장점을 가지고 있다[4]. 이러한 생물학적 탈황 처리 방법은 H_2S의 처리 측면에서는 매우 효율적이나 발생되는 황 부산물은 비료 및 황산 등을 만드는 원료로 약 50% 정도 소비되며, 일부 화장품 및 제약 관련분에에서도 소규모로 활용되고 있어 새로운 활용처의 모색이 필요하다[5,6].

시멘트에 개질 유황을 사용하는 개질 유황 콘크리트는 내산 및 내염기성, 급경화성, 고강도성, 고탄성, 흡수율 등의 장점에 대한 연구를 통하여 미국에서 최초로 도로 시공에 적용되었다[7,8]. 최근에는 산업 부산물이나 폐기물 등을 이용하는 유황 콘크리트 혹은 유황 고화제로 적용하거나 다양한 해양구조물 및 화학공장의 구조물로 적용하고 있고 관련된 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다[9]. 국내에서도 재생골재 및 폐미분 고화체, 화학공장 구조물 등에 적용되고 있는 추세이며 이에 대한 관심이 더욱 커지고 있다[10,11]. 따라서 본 연구에서는 LFG 내 H_2S의 생물학적 처리 부산물을 활용하기 위한 기술의 기초연구로서 황부산물을 활용하여 콘크리트 혼화재(admixtures)로 사용하고 첨가량에 따른 강도 보조 효과를 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 또한, 실험은 회분식 실험으로 수행되었으며, 황부산물의 혼합 투여에 따른 강도 영향을 일축압축강도 측정을 통해 알아보았고, X-선 회절계 분석기(X-Ray Diffractometer, XRD)와 에너지 분산형 분광분석법(Energy Dispersive

Table 1. Mix Proportion of Concrete

Classification	Binder[1] dosage(%)	standard sand (%)	W/B ratio[2]	B/S ratio[3]
PC	0	100	0.5	1 : 3
PC-B10	10	90		
PC-B20	20	80		
PC-B30	30	70		

[1] Binder : sulfur by-products.
[2] W/B : Water to Binder ratio.
[3] B/S : Binder to Sand ratio.

X-ray Spectroscopy, EDS), 형광 X선 분석기(X-Ray Fluorescence Spectrometer, XRF)을 통하여 황부산물 첨가량 별 강도 효율과 반응 기작을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 황부산물

본 연구에서는 인천광역시 서구 매립지 내 위치한 LFG 활용 발전 시설 내 H_2S 전처리 공정에서 발생되는 황부산물을 70~75℃ Dry Oven에서 건조 하고 파쇄기를 이용해 파쇄 후, 2 mm (10 mesh) 체로 체거름한 후 플라스틱 밀폐용기에 보관하여 실험에 사용하였다.

2.1.2. 시멘트와 첨가 골재

본 실험에서 사용한 시멘트는 국내 C사의 보통 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement, OPC)를 사용하였고, 첨가 골재의 경우 ISO 679 규정에 따라 SiO_2 98% 이상의 ISO 표준사를 플라스틱 밀폐용기에 보관하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 황부산물 최적 혼합비 선정

본 실험에서는 황부산물 혼합비에 따른 콘크리트 강도 영향 분석을 위해 건도된 황부산물을 OPC량의 0%, 10%, 20%, 30%를 각각 첨가하여 그 성능을 평가하였으며, 그 배합비는 Table 1에 나타난 바와 같다.

2.2.2. 공시체 제작

시험체는 ϕ100×200 mm 원주형 공시체로서 제작 1일 후 탈형하고 상온에서 대기양생(AC: Atmosphere Curing)과 20±2℃에서 28일간 수중양생(WC: Water Curing)을 통하여 양생하였다. 시험체의 압축강도는 KS F 2405(콘크리트의 압축 강도 시험 방법)[12]에 준하여 실시하였다. 또한, 실험에 사용된 공시체의 강도 발현 특성을 알아보고자 XRD, XRF, EDS 등을 측정하였다.

2.2.3. 양생 방법에 따른 강도 효과 분석

황부산물 혼합 콘크리트의 성능에 대한 양생 방법별 효과 분석을 위해 WC과 AC 방법으로 공시체를 양생 후 압축강도 시험을 수행하였다. WC의 경우, 타설된 콘크리트 몰드 내 자유수의 증발을 방지하기 위하여 비닐랩으로 24시간 동안 덮은 다음, 랩을 제거하여 탈형한 한 후, 20±3℃ 수중에 양생하였다. 또, AC을 실시하기 위하여, 타설된 콘크리트 몰드를 WC과 동일하게 비닐랩으로 24시간 동안 덮은 다음 랩을 제거하여 탈형한 후, 25±5℃ 상온에서 양생을 실시하였다.

2.2.4. 황부산물 혼합 용출량 시험

황부산물을 콘크리트 혼화재로 사용하였을 경우, 우수와 오수 등과의 접촉으로 인하여 유해물질이 용출됨에 따른 지하수 및 토양에 미치는 유해성에 대한 우려가 있다. 따라서 황부산물을 함유한 콘크리트가 산성비 조건의 용액에 노출되었을 경우 황산염(SO_4^{2-}) 용출량에 대한 시험을 실시하였다. 산성비 조건의 용액은 pH 3 및 pH 5로 조절한 용액과 1% H_2SO_4 용액을 사용하였으며, 28일 AC 조건으로

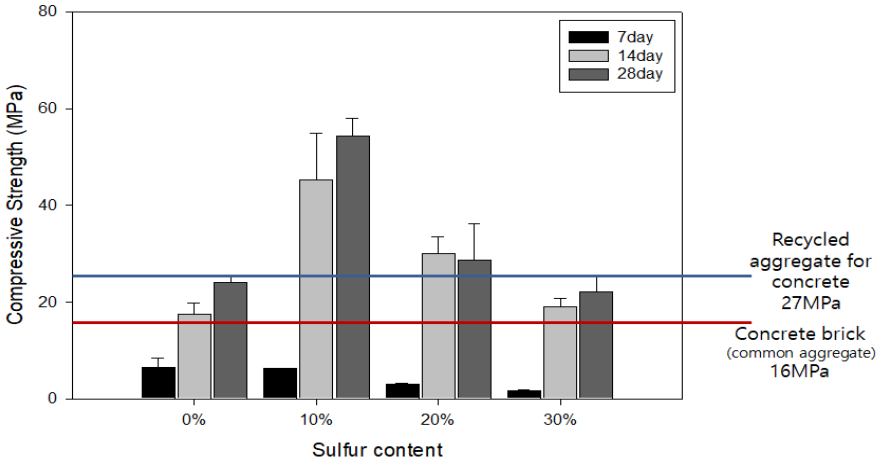

Fig. 1. Test results of compressive strength depending on the mix ratio and curing condition (Atmosphere curing).

양생 후 시료를 각각의 용액에 완전히 잠기도록 한 후 시간 경과에 따른 용액 내 SO_4^{2-} 농도를 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황부산물 혼합비에 따른 콘크리트 압축강도 분석

콘크리트 혼화재로써의 황부산물이 강도에 미치는 영향을 일축압축강도 시험을 통해 분석하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 28일 양생 기준으로 압축강도는 시멘트만을 혼합한 경우 24.1±1.6 MPa, 황부산물 10% 혼합 시 57.3±3.7 MPa, 20% 혼합 시 28.8±7.55 MPa, 30% 혼합 시 22.1±3.1 MPa로 콘크리트 벽돌 강도 기준(보통골재)을 모두 만족하는 것으로 나타났다. Table 2에 나타난 바와 같이 황부산물 10% 혼합시 가장 높은 강도 값을 보이며, 시멘트만을 혼합한 경우보다 약 2배 이상의 강도 증진 효과를 보이는 것으로 나타났다.

황부산물 혼합 콘크리트의 양생 후 시료의 알칼리 활성화에 따른 광물학적 특성 및 수화물 형성 확인을 위한 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. XRD 분석 결과 $Ca(OH)_2$ 생성이 확인되었으며, 황부산물 혼합에 따른 $CaSO_4$의 피크가 가장 높게 확인

Table 2. Compressive Strength According to Mix Ratio

Curing time (day)	Compressive strength (MPa)		
	7	14	28
PC	6.5	17.5	24.1
PC-S10	6.2	45.3	54.3
PC-S20	3.1	30.1	28.7
PC-S30	1.8	19.0	22.1

Table 3. XRF Analysis of Specimens After Adding Sulfur By-products

Classification		PC	PC-B10
XRF (mass%)	CaO	24	25.2
	SiO_2	56.7	54.5

됨에 따라 $CaSO_4$의 생성이 강도에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 또한, Table 3의 XRF 분석 결과 CaO 및 SiO 화합물을 형성하는 것으로 보이며, 이는 EDS 분석 결과를 통해서도 확인할 수 있다.

일반적으로 콘크리트 혼화재로 사용되는 황은 석유화학공정에서 생산되는 부생황을 이용하는 것으로 이는 내부식성과 내화학성이 높고 항균성도 있다는 장점을 가지고 있는 것으로 확인되며, 1920년대 처음 보고된 이후 건축 재료로의 활용에 대한 다양한 연구가 이루어진 바 있다[13,14]. 더욱이 황을 바인더로 하여 콘크리트 제조시 기존 포틀랜드 시멘트보다 초속경성, 고강도, 내화학성 등에서 효율적

인 것으로 보고된 바 있다[15,16,17]. 따라서 본 연구에서는 혼화재로 사용된 황부산물이 결합 강도를 증가시킴에 따라 시멘트만을 혼합한 시료보다 높은 강도값을 보이며, 강도 증진을 위한 혼화재로 적합할 것으로 판단된다.

3.2. 황부산물 혼합에 따른 황 용탈 평가

황부산물 혼합 콘크리트를 현장 타설시 황성분의 용탈로 인한 환경적 영향에 대한 분석은 활용성 확인을 위해 필수적인 요소이다. 황부산물 혼합 콘크리트를 AC 조건에서 28일 양생 후 파쇄하여 산성비 조건을 기준으로 하기위해 각각 pH 3 및 pH 5로 조절한 용액과 1% H_2SO_4 용액에 담근 후 시간에 따른 용액 내 SO_4^{2-}농도를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 황부산물을 함유하고 있는 콘크리트의 경우 용액의 색이 노란색으로 변화됨이 확인되었으며, 그 색의 진하기는 황부산물의 함량이 높을수록 진하게 나타났

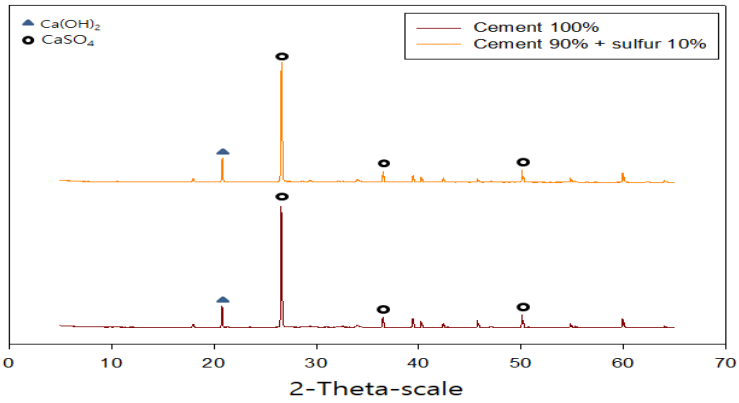

Fig. 2. XRF analysis of cement after sulfur by-product amendment.

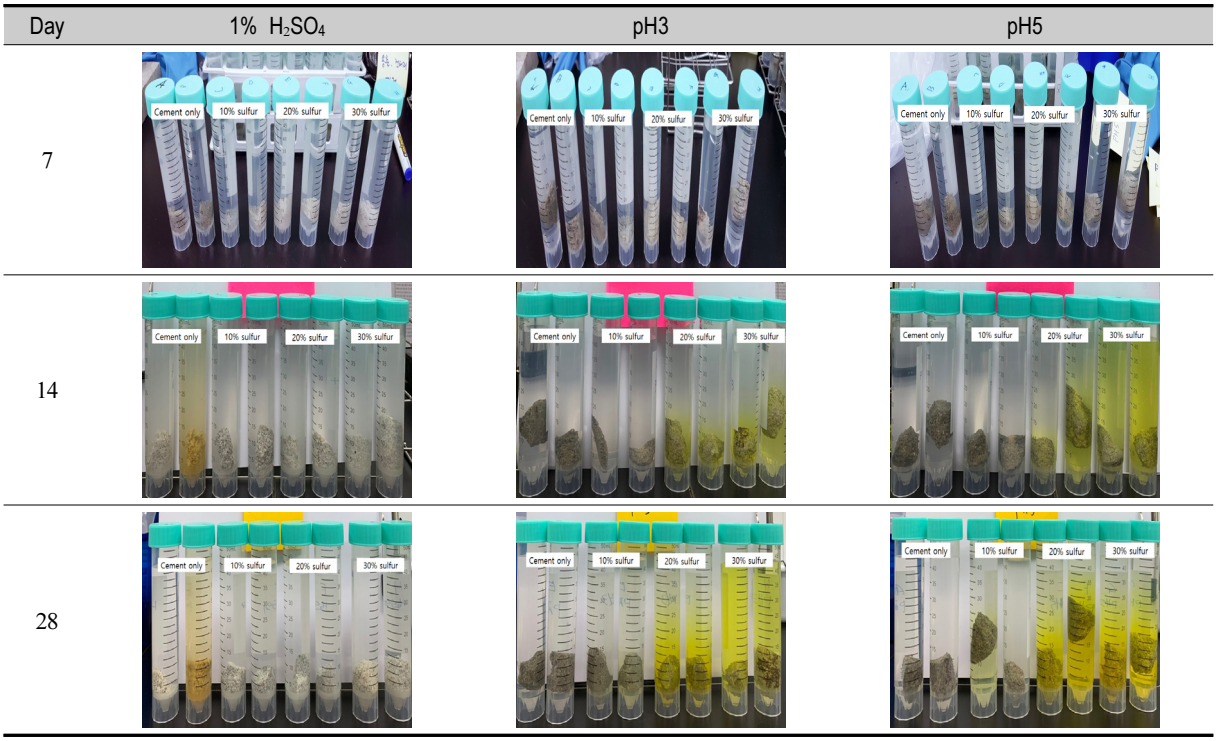

Fig. 3. Effect of sulfur by-product amendment on the extraction of water in the cement.

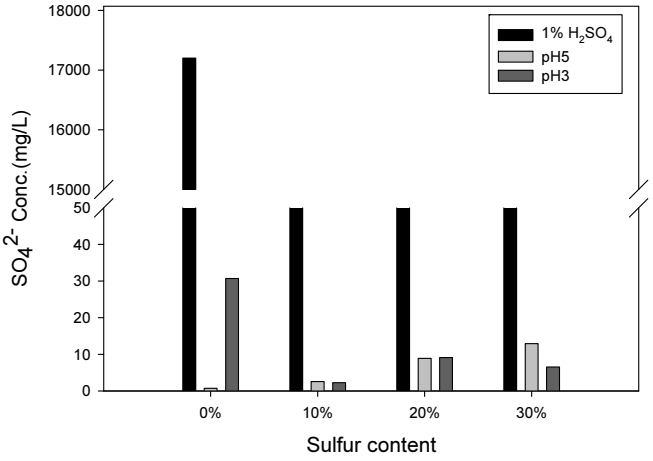

Fig. 4. IC analysis of cement after sulfur by-product amendment.

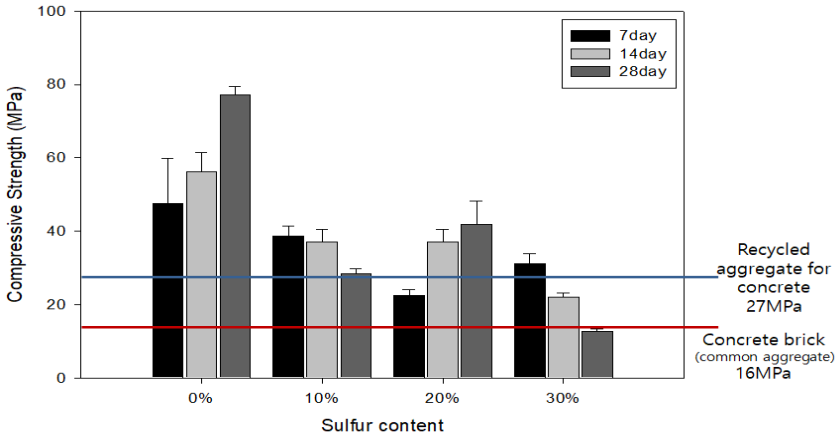

Fig. 5. Test results of compressive strength depending on the mix ratio and curing condition (Water curing).

다. 반면, IC 분석 결과 1% H_2SO_4 용액의 경우 원수 내 SO_4^{2-}농도로 인해 분석 값이 높게 측정되는 것으로 판단되며, 색이 가장 진하게 나타난 30% 황부산물 함량 시료 기준, pH 3 용액의 경우 28일 경과 후 12.9 mg/L, pH 5 용액의 경우 6.5 mg/L로 나타나 먹는물 수질기준(먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙 별표 1)[18]에서의 기준 농도인 200 mg/L 이내인 것으로 나타나 수질에 미치는 영향은 미미할 것으로 판단된다.

3.3. 양생방법에 따른 황부산물 혼합 콘크리트 압축강도 분석

황부산물 혼합 콘크리트의 성능에 대한 양생 방법에 따른 강도 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. WC 방법으로 양생시 28일 양생 기준 분석 결과 10% 황부산물 혼합 시 28.8±1.4 MPa, 20% 황부산물 혼합 시 41.8±6.5 MPa, 30% 황부산물 혼합 시 12.8±0.5 MPa로 황부산물 함량이 증가함에 따라 강도가 저하되는 경향을 보이는 것으로 나타났다.

반면, WC 방법으로 양생한 시료 중 시멘트만을 혼합한 경우 77.2±2.3 MPa로 나타나 AC 방법으로 양생한 시료의 강도와 비교시 약 3배 이상의 높은 강도를 보이며, 일반적인 시멘트의 양생시 WC 방법이 강도 발현에 유리하다는 선행연구 결과들과 동일한 결과를 확인 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 황부산물 혼합 콘크리트 활용시 혼합비 10% 이

내로 사용하였을 때 가장 높은 강도 효율을 보이며, 양생시 AC 방법을 통해 양생하는 것이 가장 적합할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 LFG내 H_2S 전처리 부산물인 황부산물을 활용하여 콘크리트 혼화재로의 활용 가능성을 확인하기 위해 건조 후 파쇄한 황부산물을 콘크리트에 혼합하여 첨가하고 이들의 혼합비 및 양생조건에 따른 강도에 미치는 영향을 분석하였다. 혼합 콘크리트는 일축압축강도와 양생 후 결합 기작은 XRD와 XRF 및 EDS 분석을 통해 확인하였다.

1. 황부산물 혼합 콘크리트 강도 분석 결과, 황부산물의 혼합은 콘크리트 강도에 영향을 미치며, 10% 혼합시 가장 높은 강도 값을 보이는 것으로 나타났다. 특히, 황부산물 10% 혼합시 포졸란 반응과 $CaSO_4$의 형성 등에 의해 결합강도를 증가시키는 것으로 사료된다.
2. 황부산물 혼합 콘크리트는 일반 콘크리트 대비 강도 발현이 빠르게 일어나며, 14일 양생만으로도 콘크리트 벽돌 강도기준을 만족하는 것으로 나타나 기존 유황콘크리트가 가지는 장점과 유사한 결과를 보이는 것으로 나타났다. 또한, 기존 콘크리트와는 달리 수중양생이 아닌 대기중 양생시 강도 발현에 유리한 것으로 나타나 현장 적용시 기존 콘크리트 보다 용이할 것으로 판단된다.
3. 본 실험에 사용된 황부산물 혼합 콘크리트는 강도 발현에 있어 기존 콘크리트 대비 10% 함량만으로도 높은 강도 값을 보이며, 용탈실험에서도 먹는물 수질기준 이내로 환경적 영향 또한 미미한 것으로 나타났다. 그러나 본 실험에 사용된 황부산물은 건조된 상태의 시료를 사용한 것으로 황부산물의 콘크리트 혼화재 적용시 건조 및 파쇄에 대한 전처리는 필수적일 것으로 사료된다.

References

1. Deshmukh, G. M., Shete, A. and Pawar, D. M., “Xidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: chelate degradation”, J. Chem. Technol. Biotechnol., 88, pp. 432~436. (2013).
2. Zhang, X., Tang, Y., Qu, S., Da, J. and Hao, Z., “2S-Selective catalytic oxidation: catalysts and processes”, ACS Catal., 5, pp. 1053~1067. (2015).
3. Pokorna, D. and Zabranska, J., Ulfur-oxidizing bacteria in environmental technology, Biotechnol. Advances, 33(6 Pt 2), pp. 1246~1259. (2015).
4. Shang, J., Qiu, M. and Ji, Z., “Fficiency improvement, consumption reduction and optimization of high sulfur natural gas sweetening units”, Nat. Gas Ind., 6(5), pp. 472~480. (2019).
5. Hong, C. W., “Durability of concrete using sulfur-modified polymer”, J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol., 25(5), 205~211. (2015).
6. Beaudoin, J. J., Feldman, R.F., “Durability of porous systems impregnated with dicyclopentadiene-modified sulfur”, International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 6(1), 13~18. (1984).
7. Terrel, Ronald L, Sulfur concrete composition and method of making shaped sulfur concrete articles, Sulphur Development Institute of Canada, September (1979).
8. Kim, G. D., “Development of recycling technology from waste aggregate and dust from waste concrete (in Eng)”, Journal of Ceramic Processing Presearch, 82(1), pp. 82~86, (2007).
9. Jeong., Y. G., Mortar and concrete containing modified sulfur binder, SK Crop, January (2008).
10. Yu, S. G., Choi, H. J., Kwon, H. N., Park, K. and Kim, G. D., “Properties of portland cement concrete with the addition of a modified sulfur polymer”, Journal of Korea Crystal Growth and Crystal Technology, 20(192), pp. 192~196. (2010).
11. Shang, J., Qiu, M. and Ji, Z., “Fficiency improvement,

consumption reduction and optimization of high sulfur natural gas sweetening units", Nat. Gas Ind., 6(5), pp. 472-480. (2019).
12. KS F 2405, Standard test method for cpmoressive strength of concrete, KSSN, (2017).
13. Duecker, W. W., "Admixtures Improve Properties of Sulfur Cements", Chemical and Metallurgical Engineering, 41(11), pp. 583~586. (1934).
14. ASTM C 1159, 1987 Annual Book of ASTM Standards, V. 04.05, ASTM, Philadelphia, (1987).
15. Cha, S. W., Kim, K. S. and Park, H. S., "Anufacture of modified sulfur polymer binder and characteristics of sulfur concrete", J. Con. Ins. 23(40), pp. 40~42. (2011).
16. Mohamed, A. M. O. and El Gamal, M., Sulfur concrete for the construction industury: A Sustainable Development Approach. J. Ross Publishing, Inc, USA (2010).
17. Yoon, J. H. and Heo, H. S., "An experimental study on the manufacturing of sulfur mortar", Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction, 22(6), pp. 95~102. (2006).
18. [환경부, 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙] Drinking Water Quality Standards (Regulations on Drinking Water Quality Standards, Inspection, etc.), (2019).