

무기계고화재의 슬러지 개량토 제조에 관한 융합연구

한두희

중소기업기술융합연구소, 청운대학교

Convergent Study on the Preparation of Sludge Modified Soils of Inorganic Consolidation Soil

Doo Hee Han

ITCRI, Chungwoon University

요약 제지슬러지 소각재, 용광로 슬래그 미세분말 생석회, 무수석고 및 프라이애쉬 등을 혼합하여 무기계고화재를 제조하였다. 슬러지 처리용으로 개발된 고화재의 주성분은 SiO, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, Mn₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, SO₃ 이었다. 시멘트와 달리, 개발된 고화재에는 발암물질로 알려진 Cr⁶⁺가 함유되지 않았다. 중금속 및 기름 오염토를 고화재와 혼합한 후 7일간 양생하여 빗물용출실험을 시행한 결과 중금속이 미미하였다. 하수슬러지 케이크 및 음식물쓰레기와 고화재를 각각 혼합하여 7일 양생 후 토양성분실험을 한 결과 중금속 함량이 환경기준치 이하로 나타났다. 슬러지, 고화재 및 첨가제 혼합시료를 비이커에 혼합한 후 암모니아 농도를 측정된 결과 3일 후 0이 되었다.

• **주제어** : 고화재, 슬러지, 중금속, 암모니아, 오염

Abstract Inorganic stiffening agents were prepared by mixing paper sludge incineration ash, blast furnace slag fine powder quicklime, anhydrous gypsum and fly ash. The main components of the solidifying agent developed for sludge treatment were SiO, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, Mn₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, and SO₃. Unlike cement, the developed solidifying agent did not contain Cr⁶⁺, which is known as a carcinogen. Heavy metals and oil contaminated soil were mixed with solidifying agent and cured for 7 days and the heavy metal content was below the environmental standard. Sewage sludge cake, food waste and solidifying agent were mixed with each other, and after 7 days curing, soil component test showed that the heavy metal content was below the environmental standard. After mixing the sludge, solidifying agent and additive mixture into the beaker, the ammonia concentration was measured to be 0 after 3 days.

• **Key Words** : solidifying agent, sludge, heavy metal, ammonia, pollution

1. 서론

하수슬러지를 프라이애쉬를 사용하여 고화처리하여 중금속 함량이 기준치 이하를 얻은 연구나[1], 제강전로 슬래그로 고화처리된 하수소화슬러지에 관한 연구 등 고

화재와 하수슬러지를 활용하는 연구[2]는 국내 잉여 하수슬러지처리 처리의 필요성을 보여주고 있다.

하수슬러지는 대부분 해양투기에 의존하였으나 전면 금지되었고, 소각시설에서 거조 후 시멘트 원료로 사용

*Corresponding Author : 한두희(hanknu@hanmail.net)

Received January 7, 2017

Accepted February 20, 2017

Revised February 9, 2017

Published February 28, 2017

하거나 녹색토로 활용되고 있다. 특히 농림부에서는 하수슬러지의 비료화 금지하고 있어 슬러지 활용방안에 대한 연구 및 정책적 지원이 필요하다[3]. 하수슬러지 내 함유된 성분인 Cd, Cu, Ni, Pb, Zn의 용출을 감소시키기 위한 시도가 이루어지고 있으며[4] 효과와 경제성을 동시에 만족시키기 위한 시도가 이루어지고 있다. 한편 시멘트 고화제는 항암물질인 6가크롬(Cr^{6+}) 용출에 대한 위험성을 내포하고 있다[5]. 시멘트를 사용하지 않은 고화제에 대하여 꾸준한 연구가 계속되어지고 있으나[6-13] 유기물이 많은 토양과는 고화작용이 잘 일어나지 않는 단점이 있었다. 따라서 본 연구는 무기질 재료들을 사용한 고화제와 슬러지를 혼합하여 개량토로 활용할 수 있는 방안을 제시한다.

2. 슬러지용 고화제 제조

시험적으로 제작된 고화제는 기존의 토양 개량 고화제의 제조원가 및 기능성의 문제점을 보완한 고화제로서 고화제 원료의 거의 전부를 폐기물로부터 재활용하여 고부가가치를 창출함은 물론 고화제로서의 우수한 기능성을 보장하여 많은 양의 고화제를 필요로 하는 대규모의 토양 개량 공사에 적합하도록 하였다.

주원료는 800~1000℃에서 소성한 제지슬러지재에 용광로슬래그 미세분말, 생석회, 무수석고이다. 여기에 토양의 종류와 요구되는 물성에 따라 기본 혼합물 80~95wt%에 유기고분자 응집제 0.1~1.0wt%를 함유한 프라이어쉬 5~20wt%를 첨가한다. 주원료인 제지슬러지 소각재, 용광로 슬래그 미세분말 생석회, 무수석고 및 프라이어쉬의 구성성분은 표1과 같다.

(Table 1) Components of Raw Material

Raw Materials \ Components	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	P ₂ O ₅	SO ₃	MgO
Paper ash	27.8	25.2	22.2	12.0	4.39	1.89	1.59	1.24	1.13
Slag of a blast furnace	42.5	33.5	0.5	14.5	-	-	-	2.0	6.0
Slaked lime	70.0	0.6	0.1	0.4	-	-	-	0.3	0.1
Fly ash	0.53	46.91	7.3	44.47	-	-	-	0.99	1.80

3. 성분검사

한국화학융합시험연구원에서 무기물 정성정량시험을 실시하였다[14]. X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, XRD)를 이용하여 구조분석을 실시하고, 파장 분산형 형광 X-선 분석기(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence, WD-XRF)를 이용하여 무기원소를 정성 분석 후 정성분석에서 검출된 원소들에 대하여 유도결합 플라즈마 분광 분석기(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, ICP)와 WD-XRF로 정량 분석을 진행하였다. 시료를 건조 후 분쇄하여 XRD용 시료홀더에 삽입 후 기기분석으로 구조를 확인하였다. 사용된 시험기기는 X-선 회절 분석기(LabX XRD-6000, Shimadzu, Japan)를 사용하였다. 그림 1은 시험에 사용된 X선 회절분석기를 보여준다. 표3은 XRD 분석조건이다.

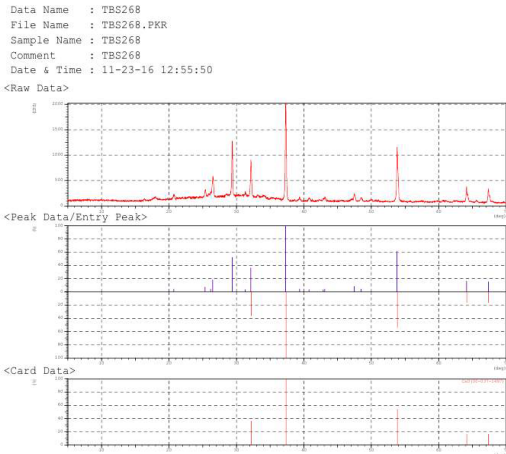


[Fig. 1] X ray diffraction analysis(XRD)

(Table 2) XRD Analysis Conditions

Item	Conditions
X-ray	Cu Ka ray, 40 kV / 40 mA
Monochrometer	Graphite Monochrometer
Slit	DS : 1°, SS : 1°, RS : 0.3 mm
Velocity	2°θ/m, 0.02°/step
Area	2θ = 5° ~ 70°

시료의 구조 분석은 'KS M 0043 : 2009(X선 회절 분석 통칙)'에 따라 진행하였다.



[Fig. 2] XRD Chart of A Type

화학조성분석은 시료를 105 ℃에서 건조하여 수분을 제거한 후 WD-XRF와 ICP로 정성 분석한 후 정성분석에서 검출된 원소들에 대하여 ICP와 WD-XRF를 이용하여 정량 분석하였다. 추가로 시료를 전기로(950 ℃) 속에서 함량이 될 때까지 강열한 후 감량을 측정하였다. 사용된 화학분석장비는 파장 분산형 형광 X-선 분석기(S8 Tiger, BRUKER, Germany), 유도결합 플라즈마 분광분석기(iCAP 7400, Thermo elemental, USA)를 사용하였다.



[Fig. 3] Chemical analysis instrument

표4와 표5는 XRF와 ICP 분석조건을 보여준다.

(Table 3) XRF Analysis Conditions

Item	Condition
X-선	Rh, 75 μm, for 4 kW, 60 kV / 170 mA(max current)
Collimator	0.23°, 0.46°, 2°(High Intensity), 0.17°(High Resolution)
Crystal	(1) Crystal for O to Mg (2) Crystal for Al to Cl (3) Crystal for K to U (4) High Sensitive Crystal for B (5) Crystal, high resolution for V - U (6) Curved Crystal for P, S, Cl
Generator stability	± 0.000 05 % or better

(Table 4) ICP Analysis Conditions

Item	Condition
Wavelength	166 nm ~ 782 nm
단Nebulizer pump	50 (1.85 mL/min)
RF power (W)	1 150
Nebulizer flow (L/min)	0.5
Auxiliary gas flow (L/min)	0.5

시료에 함유된 화학조성은 'KS L 3316 : 2014(내화물 제품의 형광 X-선 분석방법)'과 'KS L 2101 : 2009(규사 및 규석의 화학 분석 방법)'을 준용하여 분석을 실시하였다. 화학분석결과에는 표6과 같다.

결과를 요약하면 다음과 같다.

- XRD 분석결과 SiO₂가 확인되었다.
- WD-XRF와 ICP를 이용하여 정성 분석한 결과 Si, Al, Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P, S 등 원소 11원소가 확인되었다.
- 정성분석에서 검출된 원소들에 대하여 정량분석을 실시하였고 그 결과 CaO (44.1 %)의 함량이 가장 높았으며, 그 다음으로는 SiO₂(30.3 %)로 확인되었다.

(Table 5) Result of Chemical Analysis

Items	Unit	Results	Analysis	
Quality	-	Si, Al, Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P, S	ICP 및 XRF	
Quantity	Decreasing (950℃)	%	3.41	KS E ISO 10251 : 2008
	SiO ₂	%	32.6	KS L 3316 : 2014
	Al ₂ O ₃	%	13.0	KS L 3316 : 2014
	TiO ₂	%	0.63	KS L 3316 : 2014
	Fe ₂ O ₃	%	3.36	KS L 3316 : 2014
	Mn ₂ O ₃	%	0.11	KS L 3316 : 2014
	CaO	%	40.3	KS L 3316 : 2014
	MgO	%	2.87	KS L 3316 : 2014
	Na ₂ O	%	0.69	KS L 3316 : 2014
	K ₂ O	%	0.85	KS L 3316 : 2014
P ₂ O	%	0.31	KS L 3316 : 2014	
SO ₃	%	1.77	KS L 3316 : 2014	

4. 슬러지와 고화재 혼합실험

4.1 중금속 유해성

슬러지 처리용 고화재를 사용하여 하수슬러지와 음식물쓰레기 탈수케이크와의 혼합 고화실험을 실시하였다. 하수슬러지의 경우 슬러지 450g 고화재 150g을 골고루

혼합하여 실온에서 7일간 양생한 후 한국화학융합시험연구원에서 성분검사를 실시하였다[15].

(Table 5) Sludge solidifying agent mixture test result

Item	Unit	Result	Method
Benzene	mg/kg	ND	Soil pollution process test standard2015
Toluene	mg/kg	ND	
Ethyl Benzene	mg/kg	ND	
Xylene	mg/kg	ND	
pH	-	11.8	
Moisture	%	30.1	
Cd	mg/kg	0.56	
Cu	mg/kg	81.5	
Pb	mg/kg	5.0	
Zn	mg/kg	253.9	
Ni	mg/kg	7.7	
Cr(VI)	mg/kg	ND	
CNT	mg/kg	ND	
Hg	mg/kg	ND	
As	mg/kg	206	
Fe	mg/kg	ND	
Organic phosphorus	mg/kg	ND	
PCBs	mg/kg	ND	
Phenol	mg/kg	ND	

음식물쓰레기 탈수케이크의 경우 탈수케이크 241g, 적운모 210g에 고화제 140g을 골고루 혼합하여 실온에서 7일간 양생한 후 한국화학융합시험연구원에서 성분검사를 실시하였다[16].

(Table 6) Results of mixing experiment of food garbage dewatering cake solidifying agent

Item	Unit	Result	Method
Benzene	mg/kg	ND	Soil pollution process test standard2015
Toluene	mg/kg	ND	
Ethyl Benzene	mg/kg	ND	
Xylene	mg/kg	ND	
pH	-	12.1	
Moisture	%	9.3	
Cd	mg/kg	0.27	
Cu	mg/kg	11.7	
Pb	mg/kg	2.5	
Zn	mg/kg	21.5	
Ni	mg/kg	5.5	
Cr(VI)	mg/kg	ND	
CNT	mg/kg	ND	
Hg	mg/kg	0.08	
As	mg/kg	ND	
Fe	mg/kg	A45	
Organic phosphorus	mg/kg	ND	
PCBs	mg/kg	ND	
Phenol	mg/kg	ND	

중금속에 한 허용기준을 표 7에 나타내었다.

(Table 7) Heavy Metal Tolerance Standard

Standard (mg/kg)	Pb	Cu	Ni	As	Cr ⁶⁺	Zn	Cd	Hg	TPH
concern area1	200	150	100	25	5	300	4	4	500
concern area2	400	500	200	50	15	600	10	10	800
concern area3	700	2000	500	200	40	2000	60	20	2000

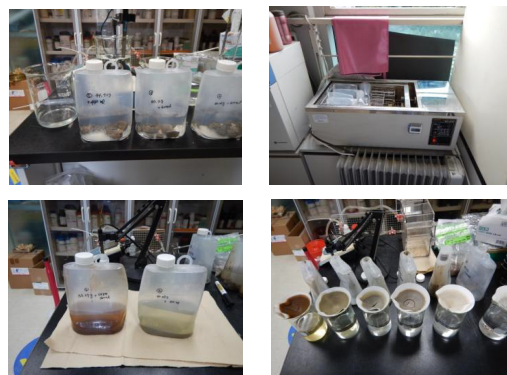
음식물쓰레기 및 하수슬러지의 고화제 처리 후 성분 검사를 통하여 환경기준치 이하임을 확인하였다.

4.2 유기물 고정과 악취제거

고화제의 최대 약점은 유기물과 결합이 어려우며 강우 등의 이유로 물이 혼합될 경우 쉽게 풀어진다. 따라서 유기물을 고정할 수 있는 기능은 매우 중요하다.

4.2.1 유기물 고정

중금속과 유류 등에 오염된 토양에 아직 확정된 혼합비는 아니지만 고화제를 적용하여 고화처리 후 빗물용출 실험을 실시하였다. 고화처리는 7일간 진행하였고 일부는 발열반응과 악취가 발생하였다. 고화처리 후 빗물용출실험은 침출액 500cc에 50g 건조물을 섞고 침출액 황산 질산을 6:4로 넣고 6시간동안 교반하였다. 폐기물 빗물용출시험법을 적용한 결과 수은, 아연, 비소, 납은 검출되지 않았고 구리 니켈은 원시료에 비해 0.5% 미만 검출되었다. 중금속 용출 방지를 위하여 에트랑가이트 반응이 필요하며 결과적으로 침상결정이 만들어져 흡입자 사이를 더욱 강하게 결합시킨 결과이다. 그림 6은 인공강우 용출 모의실험절차, 표 8은 오염토양시료의 고화처리후 전함량분석법 및 인공강우 용출실험 후 분석결과이다.



[Fig. 6] Simulation procedure of artificial rainfall dissolution

<Table 8> ICP analysis results of contaminated samples

Item		Pb	Cu	Ni	As	Cr ⁶⁺	Zn	Cd	Hg
CDP	Raw sample	17.2	52.3	26.6	11.4	ND	524.3	1.4	0.2
	Total content	11.6	32.8	18.3	8.2	ND	271.6	0.6	0.2
	Dissolution	ND	0.5	0.9	1.6	ND	0.3	ND	ND
CPP	Raw sample	137.9	6301	6878.8	25.3	ND	43708.1	0.8	0.2
	Total content	158.2	2821.9	3013.1	14.7	ND	19802.8	0.5	0.2
	Dissolution	ND	9.4	25.0	10.9	ND	5.8	ND	ND
HS	Raw sample	137.9	1425.0	91.0	43.5	ND	22744	3.3	0.4
	Total content	56.6	600.2	44.2	23.4	ND	888.4	1.4	0.3
	Dissolution	ND	67.2	1.0	10.3	ND	3.1	ND	ND
C	Raw sample	6.4	15.5	11.7	9.2	ND	30.2	ND	0.2
	Total content	5.9	16.9	11.3	7.5	ND	37.7	ND	0.2
	Dissolution	ND	0.1	ND	3.4	ND	0.2	ND	ND

4.2.2 암모니아 탈취효과

슬러지, 고화재 및 첨가제 혼합 시료를 비이커에 혼합한 후 일정기간 경과 후 비이커 상단에 암모니아 측정기(모델명: Lumidor Minimax XP)를 설치하여 농도를 측정할 결과 점차 감소하다가 3일후 완전히 제거되었다. 구성 원료 중 존재하는 무수히 많은 미세구멍의 흡수기능이 발휘된 결과이며 암모니아수를 입자내에 빨아드리면 포조란반응→에트링가이트 반응에 의해 악취를 가두는 원리이다. 일반적으로 악취는 물과 더불어 발생하며 섬유질을 함유한 다공성 원료를 사용하여 고화재를 통과할 때 물을 빨리 흡수하여 악취성분을 포집하고 물만 내보내는 원리이다.

<Table 9>Ammonia deodorization effect

Time(hr)	Sample1(ppm)	Sample2(ppm)
0	100	100
1	37	28
2	26	26
4	26	29
8	29	27
24	8	22
48	8	20
72	0	0

5. 결론

주원료인 제지슬러지 소각재, 용광로 슬래그 미세분말 생석회, 무수석고 및 프라이애쉬 등을 혼합하여 무기계 고화재를 제조하였다.

1. 슬러지 처리용으로 개발된 고화재의 주성분은 SiO₂, Al₂ O₃, TiO₂, Fe₂ O₃, Mn₂ O₃, CaO, MgO, Na₂ O, K₂ O, P₂ O, SO₃ 로 확인되었다.
2. 시멘트와 달리, 개발된 고화재에는 발암물질로 알려진 Cr⁶⁺가 함유되지 않았다.
3. 중금속 및 기름 오염토를 고화재와 혼합한 후 7일간 양생하여 빗물-용출실험을 시행한 결과 중금속이 환경기준치에 훨씬 못 미치는 것을 확인하였다.
4. 수도권 매립지 하수슬러지 케이크와 고화재를 혼합하여 7일 양생 후 토양성분실험을 한 결과 중금속 함량이 환경기준치 이하로 나타났다.
5. 유기성 슬러지인 음식물쓰레기 고형성분과 고화재 및 적운모 분말을 혼합하여 7일 양생 후 토양성분 실험을 한 결과 중금속 함량이 환경기준치 이하로 나타났다.
6. 슬러지, 고화재 및 첨가제 혼합시료를 비이커에 혼합한 후 암모니아 농도를 측정한 결과 3일 후 0이 되었다.

따라서 개발된 고화재는 유기성 또는 무기성 슬러지의 혼합처리에 적합하다고 판단된다. 향후 섬유질과 진흙이 주성분인 토양의 도로 개설에 관한 연구가 필요하며 슬러지 고화 후 석회질 비료나 녹생토로 활용이 가능하다.

REFERENCES

[1] Jin Kyu Cho, Sung Ho Kim, Euong Ho Kim, "Solidification of Digested Sewage With Fly Ash", J. of Korean Water Environmental Society, pp. 711-718, 2001.

[2] Eung Ho Kim, Jin Kyu Cho, Tai Ryong Cho, "Geotechnical Characteristics on the Use of Solidified Digested Sewage Sludge by Converter Slag as Daily / Intermediate Cover Materials", J. of Korean Water

- Environmetal Society, pp. 277-282, 1999.
- [3] Taeung Ahn, Daehee Son, Kanghoon Lee, Icktae Yeom, I Song Choi, Inmi Jung, "A Study on the Solidification of Sewage Sludge by Binder", Proceeding of Korean Water Environtal Society, Mar. 2013.
- [4] Younjin Park · Won Sik Shin · Sang June Choi · Ho, "Soldification/Stabilization of Heavy Metals in Sewage Sludge Prior to Use as a Landfill Cover Material", Journal of **KSEE** Vol.32, No.7, pp. 665-675 July, 2010.
- [5] Young Min Oh, Kyung Tae Kim, "Environmental Assessment of Cr⁶⁺ Occuring in Stablizing Process of Soft Sea-Bottom using Cement Stabilizers", J. of Korean Coastal Ocean Engineering Society, Vol. 14, No. 4, pp. 319-321, Dec. 2002.
- [6] Yong-kook Koh, "Solidification of sludge by reactive amendment agent", Proceeding of KGS spring conference 2004, Mar., 2004
- [7] Jin-Kyeong Soung, Soon-Ho Kim, Won-Tae Bae, Myung-Hoon Jun, "The material properties study of a construction sludge for recycling", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol. 16, No. 4, pp. 40-46, 2007.
- [8] Dae-Ho Yun, Kyoung-Ju Mun and Yun-Tae Kim, "Engineering Characteristics of Non-sintering Binder-stabilized Mixture using Industrial By-Products", Journal of Ocean Engineering and Technology 28(2), 140-146, April, 2014
- [9] Byung-Gil Ahn, Hwan-Seo Park, Hwan-young Kim, Han-Soo Lee and In-Tae Kim, "Immobilazation of Radioactive Rare Earth Oxide Waste by Solid Phase Sintering", J. of the Korean Radioactive Waste Society, Vol. 8, No. 1, pp. 49-56, Mar. 2010.
- [10] Kyung-Yup Hwang·Jeong-Yun Seo·Hoang Quang Huy Phan·Jun-Young Ahn·Inseong Hwang, "Characteristics of Solidification/Carbonation in the Heavy-Metal-Contaminated Sediment Treated by MgO-Based Binder", J. Soil & Groundwater Env. Vol. 18(1), p. 02~111, 2013
- [11] Hyun-Je Cho, Deuk-Man Kim, Jong-Kil Park, "Study on Pre-treatment Method for Varification of Concentrated Wastes", J. of the Korean Radioactive Waste Society, Vol. 8, No. 3, pp. 221-227, Sept. 2010
- [12] Younjin Park, Won Sik Shin, Sang June Choi, Hoon-Ha Lee, "Solidification/Stabilization of Heavy Metals in Sewage Sludge Prior to Use as a Landfill Cover Material", Journal of KSEE Vol.32, No.7 July, 2010
- [13] Yong-kook, Koh, "Construction of Environmentally Friendly Roadbed by Reinforecing Type Soil Solidification Agent", Proceeding of KGS spring conference 2004, Mar., 2004
- [14] Test Report No. TBS268, Korea Testing & Research Institute, 2016.
- [15] Test Report No. TAS023781, Korea Testing & Research Institute, 2016.
- [16] Test Report No. TAS024008, Korea Testing & Research Institute, 2016.

저자소개

한 두 희(Doo Hee Han)

[정회원]



- 1981년 2월: 경북대학교 물리교육과 학사
- 1987년 2월 : 경북대학교 물리학과 석사
- 1994년 2월 : 경북대학교 물리학과 박사

· 1996년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 교수

<관심분야> : 환경, 에너지, 융합