

함유슬러지의 고화처리에 관한 연구

이승무외2명

1. 서론

각종산업의 발전과 더불어 우리나라의 화학공업은 대단위 장치산업화가 이루어졌으며 이에 따라 화학공장들이 대규모로 건설가동 됨에 따라 필연적으로 발생하는 유해산업 폐기물은 질적 양적으로 급격히 증가하고 있다. 이들은 환경오염 방지를 위하여 무해화시켜 적정 처분되어야 하는데 이들 각종 유해폐기물과 폐수 처리과정에서 생기는 슬러지를 부적절하게 토양 투기나 매립하게 되면 유해물질(중금속)이 토양과 수계에 용출되고 또한 부패성이 큰 폐기물은 위생적인 문제등으로 2차적인 환경오염 문제를 유발시키게 되므로 최종적으로 인간과 자연환경에 무해하고 안전하게 처분되어야 한다.

일반적으로 유기성물질은 소각하거나 산화시켜 무해화할 수 있고 무기성물질(중금속 함유)은 화학적으로 침전시킨후 최종처분시 시멘트 고형화 같은 방법을 통해서 주위환경과 차단시키는 방식을 채택하고 있다. 슬러지의 처리법 중 고화에 대한 연구로서 Alan과 Thomas등은 포틀랜드시멘트를 이용하여 하수슬러지를 고화처리한 연구결과를 발표하였으며 Morgan과 Novoa는 시멘트 kiln dust를 이용한 기름슬러지의 고화에 대하여 발표하였고 대삼지량과 항정령은 하수오니 소각회로부터 인공경량골재의 제조에 관하여 연구한 바 있다. 그 외에도 여러가지 고화처리방법이 연구되고 있으나, 국내에서는 이와 관련된 연구가 미약한 실정이다. 위의 여러가지 연구중 시멘트 고화법은 우리나라에 적절한 방법으로 외국에서도 가장 많이 이용되는 방법이나 슬러지의 성상이나 사용시멘트의 종류에 따라 달라지기 때문에 이에 대한 충분한 검토가 있어야 하겠다.

본 연구에서는 산업폐기물의 처리 및 재활용이라는 측면에서 정유공장에서 배출되는 기름함유 폐슬러지(decanter, bottom)에 대하여 기름함유 폐슬러지는 수분함량(45%-60%)이 높아 일반적인 소각 처리시 건조 및 조연료를 사용해야 하는 문제점이 있고 또한 기발표된 유해성분 함유 슬러지의 고화 실험의 일환으로, 포틀랜드 시멘트를 고화재, 미분탄을 사용하는 boiler에서 생성되는 fly-ash를 고화조재 그리고 urichem을 첨가재로 사용하여 고화 처리한 후 이 경화체에 대하여 재령 7, 14, 28일의 일축압축강도의 측정, 노말 헉산에 의한 기름의 추출실험 및 흡수실험을 통하여 가장 효과적인 고화 처리방법과 제조된 경화체를 전자현미경 분석에 의하여 pozzolan구조를 구명함과 동시에 공시체의 압축 성형에 따른 압축강도, 흡수율, 진비중 및 공시체내 기름 잔유량 등의 물리적 특성의 변화를 검토하여 가장 효과적인 처리방법을 제시하는데 본 연구의 목적이 있다.

2. 연구 배경

폐기물을 고형화하고 안정화하는 기술로는 폐기물을 압축해서 단단하게 한 다음 그 주위를 콘크리트로 피복하는 밀폐방식, 폐기물에 고화재를 혼합하여 상온에서 딱딱한 블록으로 만드는 고화방법과 폐기물을 유리나 점토등과 함께 고온으로 가열해 버리는 소결방법등이 있다. 본 연구에서는 이들 중 고화방법을 이용하는데 이때사용되는 고화재의 구비조건으로는 슬러지를 고화처리할 경우 무해하고 고풍수의 슬러지라도 고화처리할 수 있어야 하며 작업이 용이하고 분리수가 생

기지 않으며 경화체로부터 유해물이 용출되지 않아야 한다. 또한 고화제는 신속하게 원하는 강도를 얻으며 용적이 증가하지 않아야 하고 장기간 안정하여 붕괴될 염려가 없어야 하며 고화처리 작업으로 인하여 2차적인 공해를 야기시키지 않아야 한다. 이러한 조건을 만족하는 것으로 본 연구에서 사용한 고화제는 슬러지 혼합시 수화반응으로 고화가 용이하며 고화제의 특성이 흡과 유사하고 구입하기가 쉽고 가격면에서도 비교적 저렴한 장점이 있는 시멘트계 고화제인 포틀랜드시멘트와 물유리제인 urichem을 이용하였다.

일반적인 시멘트 고화에 의한 유해물질의 고정화 메카니즘은 시멘트 입자가 물과 수화반응을 일으킬때 유해물질이 시멘트의 수화반응에 관여하여 고분자 화합물질 특히 킬레이트(chelate) 화합물의 생성에 의한 화학적 고정화를 일으키거나, 첨가 혼합체와 반응 생성물의 흡착에 의한 고정, 난용성물질의 생성 및 수화반응에 의하여 생긴 치밀한 조직을 갖는 고화체 내의 공극에 갇히는 물리적 밀봉작용(physical encapsulating) 등에 의한 주위 환경과의 접촉 차단 등으로 대별된다. 특히 유기인, 유기염소를 함유한 유기성폐기물과 폐유 등을 함유하는 폐기물의 시멘트고화에 있어서는 강알카리성, 고습분위기에서의 반응으로 할로젠 원소와의 결합에 의한 분리, 탄소 및 수소의 첨가에 의한 이중결합의 절단, 킬습화합물과의 결합에 의한 물성변화에 따른 안정화와 시멘트 수화에 의하여 생성되는 겔(Gel)에 의한 모세관 공극의 폐쇄로 인한 고화체내부로의 밀봉으로 고화된다. 일반적으로 유해물질의 고정능(degree of solidification)이 우수하고 또 적용 대상물질의 범위도 넓은 portland cement와 같은 수경성 시멘트로 유해물질을 함유하는 슬러지의 고화처리에 있어서는 그 물질의 반응성과 용해도, pH, 산화환원전위차의 상호간의 관계 그리고 CO₂ 등의 영향을 고려할 필요가 있으며, 그외의 여러가지 외적조건 및 자연환경하에서의 안정성(특히 장시간 경과 후의 안정성) 등이 중요한 문제로 대두된다. 이러한 포틀랜드 시멘트의 수경계수(hydraulic index, H. I)는 0.4-0.6 그리고 수경율(hydraulic modulus, H. M)는 2.7-1.5로서 수경성 석회와 천연시멘트의 중간 정도의 값을 가지며 수화반응에 의하여 최종적인 경화 생성물로서 CaO·SiO₂·nH₂O 또는 3CaO·2SiO₂·nH₂O가 생성되면서 Ca(OH)₂

가 유리된다. 이 유리된Ca(OH)₂에 시리카·알루미나질 활성 pozzolan을 적당량 잘 혼합하면 Ca(OH)₂와 결합하여 시멘트의 경화를 조장할 뿐 아니라 콘크리트의 가소성과 가공성을 증대시키고 특히 밀도를 크게하는 효과가 있음이 밝혀졌다.

3. 실험 방법

3-1 시료

본 연구에서 사용한 시료는 국내 H정유공장에서 배출되는 기름함유 슬러지를 시료로 사용한 바 각각 decanter와 기름 저장탱크(이하 bottom으로 표기)에서 배출되는 것으로 decanter 슬러지와 bottom슬러지의 성분 조성은<Table 1>과 같으며 이들은 젖은상태 그대로 실험에 이용되었다.

Table 1 Chemical composition of oil containing sample

item	decanter	bottom
specific gravity	1.029	1.014
H ₂ O(%)	57	44
ash(%)	24.5	28.6
volatile matter	18.5	27.4
oil(wet base, %)	3.8	21.3
oil(dry base, %)	8.9	38

고화제로 사용한 시멘트는 아세아시멘트(주)에서 생산되는 포틀랜드시멘트로서 공장출하 30일 이내의 것으로 40kg입 방습포 제품이며 고화제로 사용한 flyach는 동양화학(주)에서 배출되는 건조상태의것을 채취 운반한 후 습기 방지를 위해 밀폐된 용기에 보관하여 고화실험에 사용하였다.

3-2 실험방법

슬러지의 고화와 고화체에 대한 압축강도, 용출특성 등을 파악하기 위한 시험방법 및 공정도는<Fig. 1>에 나타난 것과 같다.

1) 배합비

일반적으로 공시체를 제작할때 시멘트와 모래의 혼합시 들어가는 물의 양은 골재의 사용량에 따라 결정되나 본 실험에는 혼합된 상태를 한기준으로 정하여 모든 series가 같은 상태로 혼합되도록 하기 위하여 flow test를 하여 flow value (W/(C+S+F)ratio)가 55%-60%되도록 첨가되는 물의 양을 조절하였다. 따라

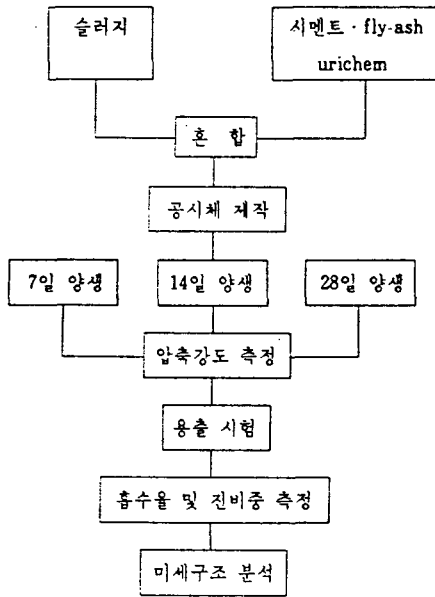


Fig 1. Schematic diagram for experimental methods and procedure.

서 본 연구를 하기 위한 시료들의 배합비 조성은 decanter 슬러지의 경우는 <Table 2> 그리고 bottom 슬러지는 <Table 3>에 각각 제시된 바와 같이 시멘트, 슬러지, urichem, fly-ash 등의 무게비를 변화시켜 공시체를 조제하였다.

ㄴ) 공시체의 제작과 양생

본 연구에 사용된 공시체의 제작을 위한 시편틀 (mold)은 시멘트의 화학적 반응에 견디고 비흡수성인 주철체로서 5×5×5cm 크기인 3개의 시편틀을 제작하여 사용하였다. 준비된 시멘트, fly-ash와 각종의 시료들은 <Table 2, 3>의 mixing design matrix에 제시된 비율로 mortar mixer에 투입한 후 균일하게 섞이도록 전식 혼합한 후 urichem이 섞인물을 첨가하면서 습식으로 혼합한 후 각 특성 분석에 필요한 공시체를 15개씩 제작하였으며 공시체 제작과 관계되는 필요한 사항은 콘크리트용공시체 제작의 기준인 KS F 2403을 참조하여 제작하였다. 즉 공시체 제작은 시료를 계량 후 시멘트, 슬러지와 fly-ash를 mortar mixer에 넣고 저속 교반한 다음 필요한 양의 물 1/2에 적량의 urichem을 잘 섞어서 mortar mixer에 넣고 10분간 교반한 다음 (50rpm) 나머지 물을 넣어 완전 혼합될 때까지 교반한다. 이렇게 배합된 것을 mould에 1/3을 넣고

tamping rod로 25-30회 다진 후 다시 1/3을 넣고 계속 다진 다음 나머지를 채우고 25~30회 더 진동시켰으며 제작된 공시체는 1-2일 경과 후 탈형하여 20-25℃의 실내온도에서 양생하였다.

또한 가압하여 공시체를 제작하였을 때의 영향을 검토하기 위하여 주철체로 제작된 수동유압식 가압장치를 사용하여 위에서 서술된 방법으로 혼합된 시료들을 넣고 3, 5 및 8kgf/cm²의 게이지 압력하에서 성형하고 1-2일 경과 후 탈형하여 20-25℃의 실내온도에서 양생하였다.

Table 2 Mixing design matrix of decanter sludge

C : cement S : sludge F : fly-ash

Series no.	mixing ratio			weight percent of urichem (%)
	C	S	F	
0-1	2.0	1.0	1.5	0.0
2	2.0	1.0	1.5	3.0
3	2.0	1.0	1.5	3.5
4	2.0	1.0	1.5	4.5
1-1	2.4	1.0	1.8	3.5
2	2.0	1.0	1.5	
3	1.7	1.0	1.3	
4	1.5	1.0	1.1	
5	1.3	1.0	1.0	
2-1	2.0	1.0	1.0	3.5
2	2.0	1.0	1.5	
3	2.0	1.0	2.0	
4	2.0	1.0	2.5	
5	2.0	1.0	3.0	
6	2.0	1.0	3.5	
3-1	1.0	1.0	3.0	3.5
2	1.3	1.0	3.0	
3	1.7	1.0	3.0	
4	2.0	1.0	3.0	
5	2.3	1.0	1.5	
4-1	1.0	1.0	1.5	3.5
2	1.3	1.0	1.5	
3	1.5	1.0	1.7	
4	1.7	1.0	1.5	
5	2.0	1.0	1.5	
6	2.5	1.0	1.5	

Table 3 Mixing design matrix of bottom sludge

C : cement S : sludge F : fly-ash

Series no.	mixing ratio			Weight percent of urichem (%)
	C	S	F	
0-1	1.0	1.0	1.0	0.0
2	1.0	1.0	1.0	1.0
3	1.0	1.0	1.0	2.0
4	1.0	1.0	1.0	3.5
5	1.0	1.0	1.0	4.0
6	1.0	1.0	1.0	10.0
1-1	2.0	1.0	1.5	3.5
2	2.0	1.0	2.0	
3	2.0	1.0	2.5	
4	2.0	1.0	3.0	
5	2.0	1.0	3.5	
2-1	2.0	1.0	1.5	3.5
2	1.7	1.0	1.3	
3	1.3	1.0	1.0	
4	1.1	1.0	0.8	
5	0.9	1.0	0.6	
3-1	1.1	1.0	1.5	3.5
2	1.4	1.0	1.5	
3	1.7	1.0	1.5	
4	2.0	1.0	1.5	
5	2.5	1.0	1.5	

ㄷ) 압축강도의 측정

전술한 방법으로 양생된 2종류(decanter, bottom) 공시체의 7, 14, 28일 경과시의 일축 압축 강도는 UTM(Universal Test Machine, 신강 Testing Machine)을 사용하여 각각 3개씩 측정된 후 평균값으로 하였다. 강도시험후 부서진 시편의 내부형태를 관찰하기 위하여 전자현미경(SEM)으로 분석하므로써 압축강도에 미치는 고화체 내부의 치밀성과 구조에 대하여도 검토하였다.

ㄹ) 용출시험 및 흡수율과 진비중

기름 함유 정유공장 슬러지의 공시체에 대한 용출시험은 환경오염공정 시험법에 준하여 재령 7, 14, 28일 공시체를 용매(물에 HCl을 가하여 pH6으로 함) 550ml에 담가 magnetic stirrer로 교반하여 용출시킨 후 분리시켜 그 여액을 노말핵산 추출물질시험법에 따라

정량 분석하였으며 또한 압축성형시 유출되는 기름의 양도 환경오염공정 시험법에 준하여 측정하였다. 흡수율은 공시체에 흡수된 물의 양을 건조상태의 공시체무게의 무게로 나눈값, 진비중은 건조상태의 공시체무게를 시편의 부피에서 흡수한 물의 양을 뺀 값으로 나누어 계산하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1 decanter슬러지의 고화실험

ㄱ) 압축강도

시멘트, 슬러지, fly-ash와 urichem으로 이루어진 공시체에 대한 압축 강도 실험결과는 다음과 같다. 즉 decanter슬러지를 상압고화 처리하여 제조한 공시체에 대한 압축강도 측정실험을 고화재 및 고화조제의 중량분율과 양생시간에 따라 시행하였는 바 압축강도의 변화를<Fig. 2-Fig. 6>에 나타내었다. 먼저 첨가재인 urichem의 영향을 알아 보기 위하여 urichem을 0%-4.5%까지 변화시켰을때(C : S : F=2 : 1 : 1.5) 양생시간에 따른 압축강도를<Fig.2>에 도시한바 재령 28일을 기준으로 urichem이 0%일때 66.7kgf/cm², 3%는 91.2kgf/cm², 3.5%에서는 104.5kgf/cm²로 증가하였으나 그 이상이 되면 오히려 감소되어 4.5%일 때는 96kgf/cm²가 되었다. 또한 재령시간에 대해서는 7일까지는 거의 비슷하지만 재령 14일 이후에서는 3.5%첨가일 때 가장 많은 차이를 보이므로 urichem의 첨가량은 3.5%일때가 적절하다고 사료된다.

위의 결과로부터 urichem을 3.5%로 일정하게 하고 시멘트의 조성 분율변화에 따른 압축강도를<Fig. 3>에 도시한 바 재령 28일에서 시멘트 중량분율이 9.3%, 35% 그리고 45%일때 각각 36.8kgf/cm², 84.6kgf/cm², 105.6kgf/cm²로 계속 증가하였으며 재령기간에 대해서도 7일까지는 증가폭이 완만하였으나 14일, 28일로 감에 따라 그 증가폭이 커졌다.

본 연구에서 기대 압축강도를 90kgf/cm²이상으로 할때 시료에 첨가되는 시멘트의 중량분율은 37%이상 되어야 함을 알 수 있었으며 그리고 슬러지 및 fly-ash의 중량분율에 대한 영향은 각각<Fig. 4 및 5>에 도시한바 재령 28일을 기준으로 슬러지의 중량분율이 15% 및 20%에서 압축강도는 각각 90kgf/cm², 106.3kgf

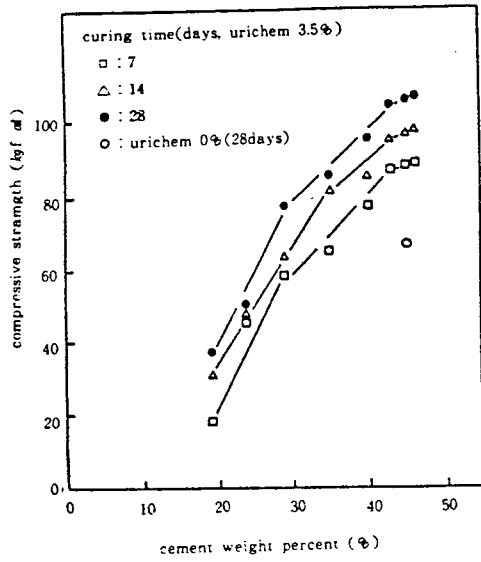


Fig. 2 The effect of urichem weight percent on compressive strength for the solidified de-canter oil sludge.

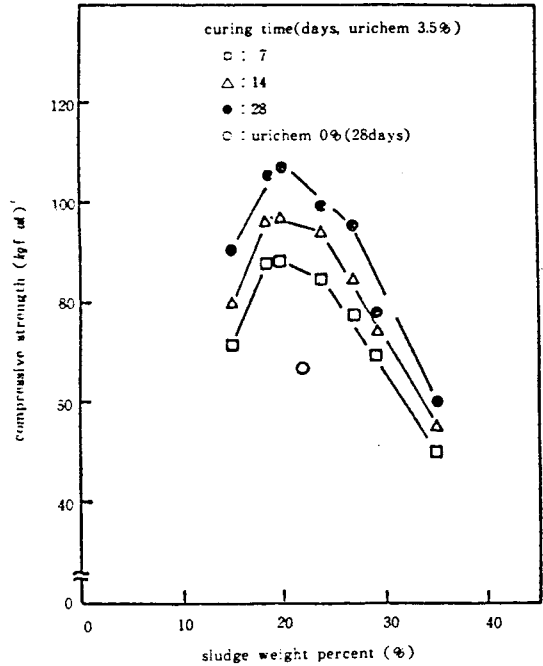


Fig. 4 The effect of sludge weight percent on compressive strength for the solidified de-canter oil sludge.

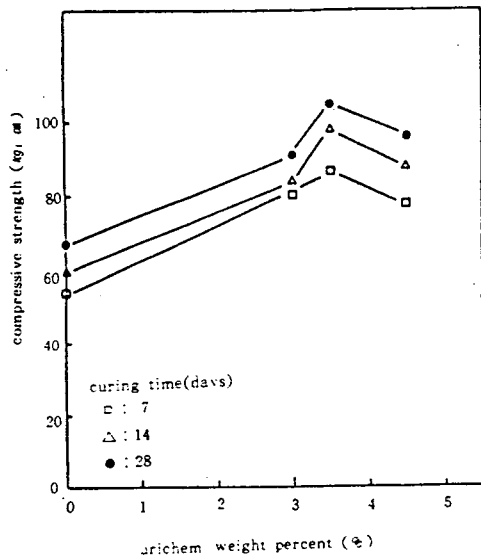


Fig. 3 The effect of cement weight percent on compressive strength for the solidified de-canter oil sludge.

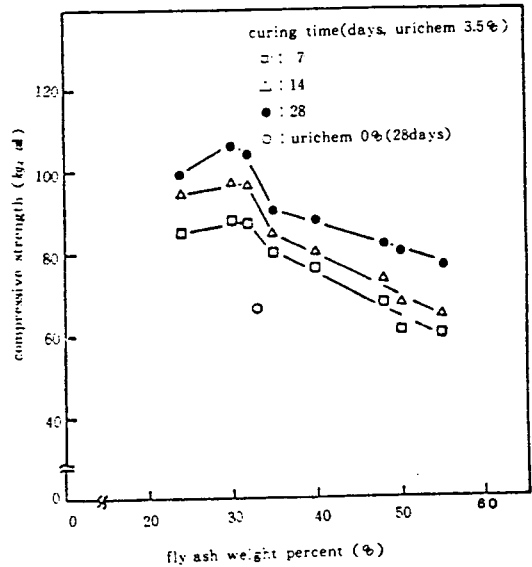


Fig. 5 The effect of fly-ash weight percent on compressive strength for the solidified de-canter oil sludge.

1이었다. Urichem 첨가에 따른 영향은 첨가량, 재령기일의 변화에 따라 큰 영향이 없었으나, 시멘트의 경우는 첨가량이 증가할수록 진비중은 감소되어 시멘트가 19.3%, 3.5% 및 45%일때 재령 28일에서 각각 2.03, 1.81, 1.79이었다. 즉 시멘트의 중량분율이 35%까지는 감소율이 컸으나 그 이상에서는 큰 차이가 없었는데 이같이 진비중이 감소되는 것은 시멘트의 첨가량이 증가할수록 수화반응시에 보다 많은 양의 물과 반응하게 되고 고화가 진행됨에 따라 공시체의 흡수율이 보다 작아지기 때문이며, 또한 재령기일에 대해서는 모든 시편이 14일 이후부터는 감소 폭이 완만해졌는데 이것은 공시체의 공극이 이때 거의 이루어진 것이라 사료된다.

4-2 bottom 슬러지의 고화실험

1) 압축강도

기름을 함유하고 있는 bottom 슬러지에 대하여도 앞의 실험과 같은 방법으로 시멘트를 고화재, fly-ash를 고화조재 그리고 물유리 계통인 urichem을 첨가재로 슬러지를 고화처리하여 제조한 공시체에 대하여 고화재 및 고화조재 등의 중량분율과 양생시간에 따른 압축강도의 변화를 <Fig. 9-Fig. 13>에 나타내었다.

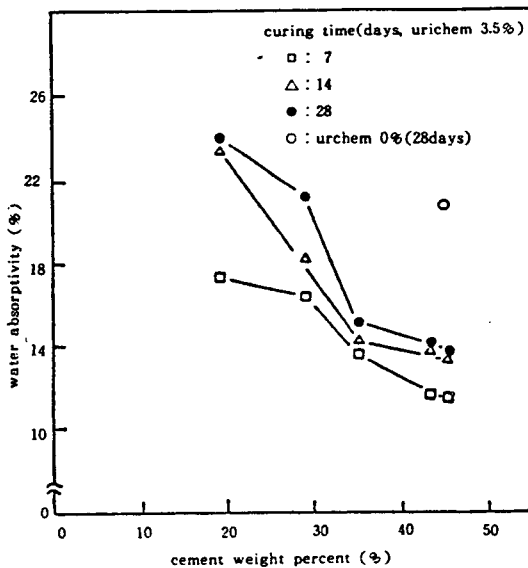


Fig. 8 Water absorptivity of the solidified specimen of decanter oil sludge.

먼저 첨가재인 urichem의 영향을 알기 위하여 urichem을 0%-1%까지 변화시켰는데(C : S : F=1 : 1 : 1) 양생시간에 따른 압축강도를 <Fig. 9>에 도시한바 재령 28일을 기준으로 보면 urichem이 0%일때 34.1kgf/cm², 2%는 46.6kgf/cm², 3.5%에서는 60kgf/cm²로 증가하였으나 그 이상이 되면 오히려 감소되어 4%는 57.3kgf/cm², 그리고 10%는 41.7kgf/cm²가 되었다. 또한 재령기일에 대하여 14일과 28일의 압축강도 간에는 큰 차이가 없고 특히 재령 28일에서는 3.5% 첨가일 때 가장 큰 값을 나타내고 있어 decanter 슬러지의 경우와 같이 urichem의 첨가량은 3.5%일때가 적절하다고 사료된다.

Urichem을 3.5%로 일정하게 하고 시멘트의 중량분율을 변화시켰을 때의 압축강도의 변화를 <Fig. 10>에 도시한 바 재령 28일에서 시멘트 중량분율이 29.7%, 35.1%, 42.9% 그리고 48.3%일때 각각 65.6kgf/cm², 69.6kgf/cm², 82.7kgf/cm² 및 88.3kgf/cm²으로 계속 증가하였다. 본연구에서 기대 압축강도를 90kgf/cm²이상으로 할때 시료에 첨가되는 시멘트의 중량분율은 48%이상 되어야 함을 알 수 있었으며 그리고 슬러지 및 fly-ash의 중량 분율에 대한 영향은 각각 <

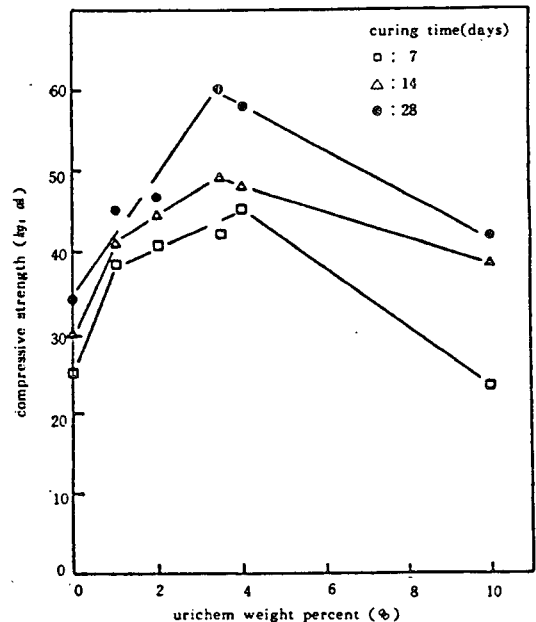


Fig. 9 The effect of urichem weight percent on compressive strength for the solidified bottom oil sludge

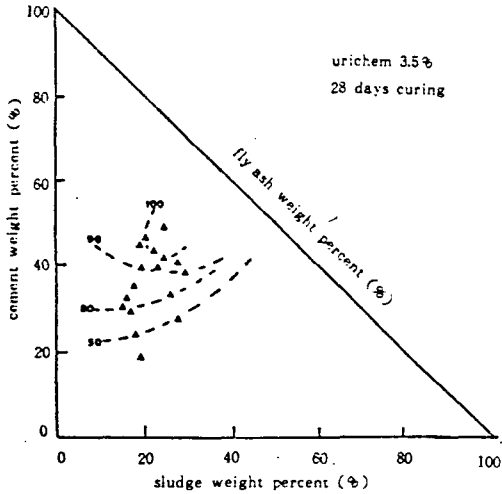


Fig. 6 Three phase diagram of cement, decanter sludge and fly-ash

/cm²으로 증가하나 슬러지의 중량분율을 29%로 증가시키면 압축강도는 78kgf/cm²으로 급격히 감소되고 있다. fly-ash에 대하여서는 중량분율이 24%에서 99kgf/cm², 30%는 106kgf/cm²으로 약간 증가되나 그 이상이 되면 (50%일때 80kgf/cm²) 급격히 감소됨을 알 수 있었다. <Fig. 5참조>

이상의 실험결과로부터 urichem의 중량분율을 3.5%로 고정하고 시멘트, 슬러지, fly-ash의 3성분에 대하여 삼각도표로 나타내면 <Fig. 6>과 같으며 그림에서 점선으로 나타낸 선은 동압축강도를 나타낸 것이다. 따라서 기대압축강도 기준을 90kgf/cm²이상으로 하려면 시멘트는 37%이상, 슬러지는 28%이하 그리고 fly-ash는 32%이하의 범위, 즉 시멘트 : 슬러지 : fly-ash의 배합비는 1.3 : 1 : 1.1일 경우가 가장 적절하다고 사료된다.

ㄴ) 용출실험 및 흡수율과 진비중

재령 7, 14, 28일에서 용출된 공시체의 노말 헥산 추출물질 즉 기름의 용출 실험결과를 <Fig. 7>에 나타내나 시멘트의 함유량이 증가할수록 용출량은 감소하였는데, 특히 urichem이 3.5% 함유된 공시체에 대하여 재령 28일을 기준으로 시멘트의 중량분율이 19.3%와 35%에서는 각각 45mg/l에서 10mg/l로 급격히 감소되었고 그 이상의 중량비에서는 큰 변화가 없었다.

이를 urichem이 0% (30ml/l)인 경우와 비교하면 약 1/3정도로 용출량이 저하됨을 알 수 있었으며 또한 고화시키지 않은 시료에 대한 노말 헥산 추출물질 (60mg/l)과 비교하면 대략 1/6정도로 용출이 억제됨을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 urichem을 각각 0, 3, 3.5, 4, 5%로 첨가하여 고화처리한 시편들의 흡수 및 진비중에 대한 실험결과에 있어서 urichem이 첨가되지 않은 경우가 가장 높은 흡수율을 보였으며 3, 4, 5%경우는 재령기일에 따라 흡수율의 변화 폭이 매우 컸으나 3.5%는 완만한 변화 현상을 보였다. 또한 시멘트의 중량분율에 대한 흡수율의 실험결과를 <Fig. 8>에 도시하였는바 시멘트의 첨가량이 증가할수록 흡수율은 감소되었다. 즉 urichem이 3.5%함유된 공시체의 흡수율은 시멘트가 19.3%, 35% 및 45%에서 각각 24.1%, 15%, 13.7%로서 시멘트의 첨가량이 증가할수록 흡수율이 감소되고 있다. 이러한 결과를 증금속 함유 슬러지 (시멘트 중량분율 45%에서 흡수율은 24.4%)와 비교하여 보면 약 1/2정도로 흡수율이 작아지는데 그 이유는 공시체 내의 모세관 안으로 물의 침투가 상당히 억제되기 때문인 것으로 사료된다.*

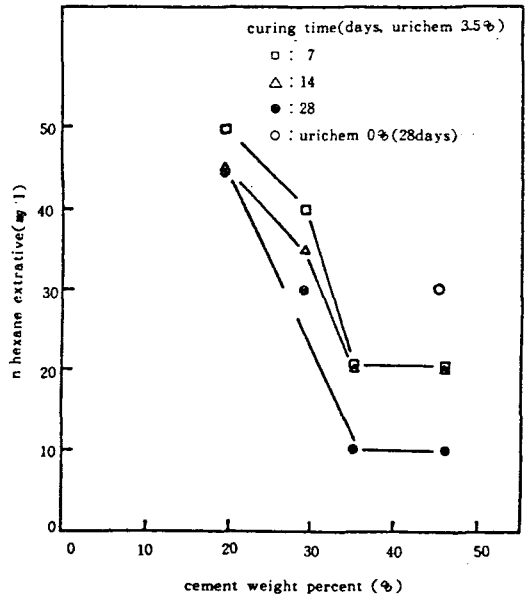


Fig. 7 Leachability of oil from the solidified specimen of decanter oil sludge.

(다음호에 계속)