EAF Dust상의 중금속을 함침한 활성 규조토가 혼합된 시멘트 모르터의 내화학성에 관한 연구

A study on Chemical Resistance of Cement Mortar Blended with Thermally Activated Diatomite Containing Heavy Metals from EAF Dust

류한길* Ryu, H. G.,　**임남웅**** Lim, N. W.,　**박종옥***** Park, C. O.

요　약

전기로 집진 분진상의 중금속(Pb, Cr^{6+}, Cu, Cd, Zn)을 함침시킨 규조토를 열처리방법(750℃-30분)으로 활성화하였다. 활성규조토로 일반시멘트 모르터의 시멘트양을 중량비로 0%, 2.5%, 5.0%, 10%, 20%까지 대체하고 압축강도와 화학저항성을 조사하였다. 화학저항성 조사에는 습윤건조반복실험(Wetting/Drying Cycle)과 화학침식저항성(H_2SO_4, $CaCl_2$, $MgSO_4$)이 포함되었다. 결과에 의하면 일반시멘트 모르터에활성규조토를 시멘트에 10%까지 치환하여 갈수록 압축강도(28일)는 증가하였다. 최고의 압축강도는 활성규조토가 10%까지 치환하였을 때 496kgf/㎠이었으며, 활성규조토가 전혀혼합되지 아니한 시멘트 모르터의 압축강도(391kgf/㎠)보다 약 27%까지 증가되었다. 이때 중금속들은 99% 이상의 고정율을 보였으며 Wet/Dry cycle 및 화학침식저항성에서도 활성규조토가 혼합된 시멘트 모르터가 일반시멘트 모르터보다 훨씬 높은 저항성을 보였다.

Abstract

Chemical resistance of the cement mortar containing the Thermally Activated

* 중앙대학교 건설산업 기술연구소 연구원
** 중앙대학교 건설대학원 환경공학과 교수
*** 요업기술원 공업연구관

• 본 논문에 대한 토의를 1997년 4월 30일까지 학회로 보내주시면 1997년 6월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

Diatomite(TAD) and H.M.(Heavy Metals) has been studied. The H.M., extracted from EAF(Electrical Arc Furnace) Dust, were saturated with diatomite. The diatomite was then thermally activated at 750℃ for 30minutes and powdered. The powder was mixed with a portland cement on a weight basis from 0%, 2.5%, 5.0%, 10%, 20%. The optimum mixture, after those mixtures were subjected to compressive strength(7 and 28days) and leaching behaviour of H.M., was tested for its experiment on Wet/Dry cycles and chemical resistance(e.g. immersion in 5%(Conc.) of H2SO4, CaCl2 and MgSO4.

It was shown that the cement mortar containing 10% of P.D. gave a rise to the remarkable increase in compressive strength. The compressive strength was generally decreased beyond the addition of 10% of P.D. The maximum 496kgf/㎠ of 28days compressive strength was acheived when 10% of P.D. was added to the cement mortar.

Keywords : Diatomite, Heavy Metals, EAF Dust, Thermal Activation Cement Mortar, Compressive Strength, Chemical Resistance, Wet / Dry cycle

1. 서 론

고철을 주원료로 하여 강(鋼)을 생산하는 전기로 제강법에서는 용융공정 중 장입 고철의 약 1~2%wt 정도가 분진으로 발생하며, 이 분진을 다른 종류의 분진과 구별해서 전기로 제강분진(Electric Arc Furnace Dust : EAF Dust)이라고 한다. EAF Dust는 현재 거의 매립되거나 봉입저장 등으로 폐기처분되고 있다.[1] 그러나, 이는 Pb, Cd, Cr 등의 인체 및 환경에 유해한 중금속을 함유하고 있어 매립으로 폐기처분이 되면 시간의 경과에 따라 유해성분들이 용출되어 지하수나 주위환경을 오염시킬 우려가 있다.

그러므로, 매립하기 전에 화학적 안정화 처리가 매우 중요하다. 화학적 안정화로서 가장 일반적인 방법은, 시멘트를 이용하여 고형화하는 것이다. 고형화 메카니즘은 시멘트 입자가 물과 수화반응을 일으키는 도중 중금속 이온이 시멘트의 알칼리(pH 12~13) 분위기에서 불용성의 carbonate와 hydroxide를 만들어 시멘트 고화체내의 기공에 갇히거나 고화체에 흡착한다. 그러나, 일반적으로 중금속이 첨가되면 시멘트의 수화반응을 지연시키며, 시멘트의 기계적인 물성에 악영향을 미쳐 강도 발현과 경화에 방해가 되며, 이 현상은 첨가비율이 증가할 수록 현저하게 나타난다. 또한, 중금속 용출량도 증가한다.[2] 그러므로, 시멘트만을 이용한 고형화 공정은 개선이 필요하다.

최근에는 왕겨(rice husks) 또는 혈암점토(Shale) 등을 열처리(예:500~700℃)하여 포졸란화한 후, 중금속 고정에 적용하기도 하였다.[3~6] 그 결과에 의하면 포졸란화된 왕겨나 혈암점토가 열처리 전 상태의 왕겨나 혈암점토 보다 중금속 고정이 매우 효과적으로 나타났다.

이는 왕겨재나 혈암점토상에 열처리로 인한 포졸란성 silica가 시멘트 수화시 생성되는 석회(lime)와 활발하게 반응하여 불용성 화합물을 시간이 지날 수록 강하게 생성한 것으로 풀이하였다. 이러한 이유 때문에 포졸란성 물질을 시멘트와 혼합하면 장기강도의 증가는 물론, 수밀성, 건조 수축의 감소를 가져다주는 특성을 가져올 수 있다고 주장하였다.

또한 규조토를 이용한 중금속 시멘트 고정화 연구에서는 규조토를 열처리(약 750℃)하였을 때가 열처리되지 아니하였을 때 보다 더 중금속의 고정율이 높을 뿐만 아니라 강도의 높은 증진을 보였다고 보고한 바 있다.[7,8] 이는 포졸란성 silica가 중금속(예 : Pb)과 반응하여 새로운 結晶물질 (예 : $Ca_2PbSi_2O_8$ ~ $Ca_2Pb_3Si_2O_{11}$)의 생성으로 해석하였다. 그러나, 건축자재로의 이용 또는 안전매립을 위해서는 시간변화와 화학적 침식에 따른 내구성이 절대적으로 요구되지만, 이에 대한 연구 및 조사가 이루어지지 않았다. 그러므로, 본 연구에서는 중금속 고정화처리 및

제작시편의 화학적 안정성을 측정하여 안전매립 및 건축자재로서의 재활용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험재료

2.1.1 제강집진분진

분진의 화학조성은 EDX(Energy Dispersive X-ray Analysis : AKASHI제 DS-130S와 Link 제 10/85S X-ray 분석장치)를 사용하여 분석을 실시하였다. 분석치는 Table 1에 나타냈다. 최근에는 강(鋼)의 부식을 방지하기 위하여 비철을 코팅한 강의 사용이 증가함에 따라 분진의 Zn, Pb함량도 증가하는 추세이다.

2.1.2 규조토

본 실험에서는 국내 경남 영일만 지역에서 채광되는 규조토를 사용하였다. 규조토의 화학조성은 Table 1과 같다.

또한 규조토의 광물성을 이해하기 위하여 관찰한 주사전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscope : AKASHI제 DS-130S)분석은 Fig. 1에 나타냈다. SEM 관찰에 의하면, 공극이 많이 존재하는 다공성 물질임을 알 수 있다.

Table 1 Chemical analysis of raw materials

(by weight)

Material / Composition	EAF Dust	Diatomite	Portland Cement
SiO_2	4.60	71.4	18.8
Al_2O_3	-	12.3	6.72
Fe_2O_3	64.80	4.16	3.63
MgO	0.50	0.87	3.68
CaO	6.30	0.22	63.11
Na_2O	-	0.46	-
K_2O	-	1.68	1.07
SO_3	0.70	0.27	3.33
TiO_2	-	0.53	-
Cr	0.13	-	-
Zn	18.22	-	-
Pb	1.57	-	-
Cd	0.0014	-	-
Cu	0.17	-	-
L.O.I	-	8.1	-
Total	97.00	100.00	100.00

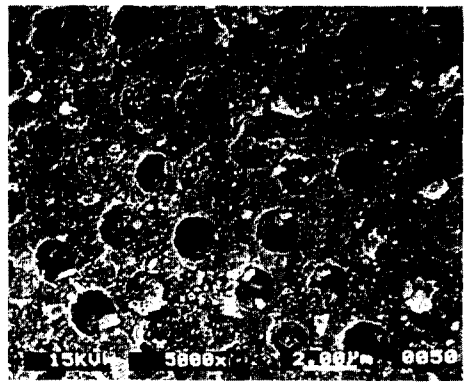

Fig. 1 SEM photograph of diatomite

2.1.3 시멘트

시멘트는 시중에 시판중인 국내 쌍용시멘트사 제1종 포틀랜드 시멘트(OPC : Ordinary Portland Cement)를 사용하였고, 화학조성은 Table 1에서 볼 수 있다. 또한, 모래는 주문진 표준사를 사용하였다.

2.2 시료준비

2.2.1 EAF Dust로부터 중금속 용출

EAF Dust를 분쇄하여 50번체(297㎛)를 통과시켜 TCLP(Toxic Characteristic Leaching Process)법에 따라 0.5N 아세트산을 이용하여 pH가 2.88이 되도록 맞춘 뒤, 30rpm의 속도로 18시간 동안 교반하여 용출을 하였다. 용출된 용액 중 중금속 이온의 양은 전처리기(Microwave CEM MDS-2100)로 전처리 후 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometry : GBC 904AA)를 이용하여 분석(Table 2 참조)하였다. 용출결과, 중금속 검출량이 유해물질 용출기준치를 상당량 초과하고 있음이 확인되었다.

Table 2 Analysis for leachate

Composition	Standard Permit(㎎/ℓ)	Results(㎎/ℓ)
Pb	<3	1330.43
Cu	<3	29.4
Zn	-	7573.5
Cd	<0.3	23.5
Cr	<1.5	30.9

2.2.2 중금속 함침과 규조토의 활성

규조토를 실험용 Pot Ball Mill을 사용하여 습식방식으로 100㎛ 이하로 먼저 분쇄하였다. 이 분말 규조토에 (2.2.1)의 용출용액을 1 : 1 비율로 섞어 24시간 동안 함침시킨 후 105℃에서 10시간 정도 충분히 건조시켰다. 건조된 함침 규조토를 최적 활성 온도인 750℃에서 30분간 하소한 후, 이를 다시 아세톤을 사용하여 245rpm으로 5시간 동안 습식분쇄하였다.[8] 이때의 분쇄된 분말 규조토의 비표면적은 42.8㎡/g이었다.

2.2.3 시편 제작

분말 함침 규조토를 OPC에 0(Control), 2.5, 5, 10, 20%wt으로 혼합한 다음 KS L 5105에 따라 시편을 제작한 후 7, 28일 동안 양생하였다. 시편제작의 배합비는 Table 3과 같다.

Table 3 Mix Design

Item / Mix	Portland Cement	Diato mite	Water	W/B Ratio	D/C+D
OPC(0wt%)	760g	0g	350ml	0.46	0
Miz-1(2.5wt%)	741g	19g	350ml	0.46	0.025
Miz-2(5wt%)	722g	38g	350ml	0.46	0.05
Miz-3(10wt%)	684g	76g	395ml	0.52	0.10
Miz-4(20wt%)	608g	152g	395ml	0.52	0.20

표준사 : 1862g 으로 동일
W/B : Flow test에 의한 결과임(기준 flow ± 5%)

2.3 화학저항성 시험

2.3.1 화학저항성측정용 시편의 중금속 고정화

(1) 압축강도

7, 28일 양생 후 시편의 압축강도를 측정하였다. 중금속 고정 여부를 알아보기 위하여 최고의 압축강도를 보여준 부서진 시편을 다시 TCLP법으로 재용출시킨 다음, AAS를 이용하여 중금속 양을 분석하였다.

(2) 기공률측정

규조토 첨가에 따른 시멘트 수화물의 미세구조변화가 압축강도 및 중금속의 용출특성에 영향을 미치므로 Mercury Intrusion Porosimetry (Evacuation Pressure : 50㎛Hg, Evacuation Time : 30min, Mercury Filling Pressure : 1.0539psi, Equilibrium Time : 10sec, Range : 0.0030~300㎛)를 이용하여 28일 압축강도 측정 후 부서진 시편으로 경화체 내부의 기공율 및 기공크기를 측정하였다.

2.3.2 건조와 습윤 반복 실험

수중에서 28일간 양생시킨 시편을 실온에 방치→105℃에서 건조→실온에 방치→물에 침지→실온에 방치의 과정을 1 Cycle로 하여 일정 Cycle후 압축강도를 측정한다. 강도측정 후 부서진 시편을 다시 TCLP법으로 재용출시킨 다음, AAS를 이용하여 중금속양을 분석하였다.

2.3.3 화학저항성 실험

실험에 사용한 H_2SO_4, $MgSO_4$ 및 $CaCl_2$ 용액의 농도는 각각 5%이며[7], 이때의 pH는 1.31, 8.14, 10.92이다. 수중에서 28일간 양생시킨 시편을 각각 5% H_2SO_4, $MgSO_4$, $CaCl_2$ 용액에 일정기간 침지시킨 후 압축강도 측정 및 강도측정 후 부서진 시편을 다시 TCLP법으로 재용출시킨 다음, AAS를 이용하여 중금속양을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화학저항성측정용 시편의 중금속 고정화

3.1.1 압축강도

과거 연구에 의하면, 순수한 OPC에 첨가한 포졸란의 양이 증가할 수록 압축강도가 증진되는 경향을 보였다고 하였다.[5,6] 본 실험에서도 이와 비슷한 결과를 보여주고 있다. Table 4는 중금속을 함유한 활성규조토가 첨가된 시편의 압축강도를 나타낸 것으로서 7일 강도에서는 순수한 OPC보다 모든 경우 압축강도가 낮으나, 28일 강도에서는 모든 경우 순수한 OPC보다 강도가 월등히 증가하였다. 특히, 10% 첨가(Mix-3)시 가장 높은 압축강도를 보였으며, 이는 순수한 OPC보다 27%의 강도증진을 보여준다.

3.1.2 합성시편의 중금속 용출

중금속이 첨가된 시편에 중금속 고정화 정도와 그

Table 4 Compressive strength of the cement mortars with addition of various percentage of the pozzol -anic diatomite impregnated by the heavy metals, after hydrated 7 and 28days

Mixes	Diatomite Added (By Weight, %)	Compressive Strength (kgf/㎠)	
		7 Days	28 Days
Control	0	336	391
Mix-1	2.5	331	416
Mix-2	5	333	420
Mix-3	**10**	**334**	**496**
Mix-4	20	313	400

효율을 알아보기 위해 용출실험을 실시하였으며, Table 5는 용출 결과이다. 분석결과에 따르면 처리 전 EAF Dust로부터 용출된 중금속의 양보다 훨씬 줄어든 것을 볼 수 있다. Mix-1시편에서 Pb은 처리 전에 비해 용출량이 99.9%, Cu는 99.4%, Zn은 99.9%, Cd은 99.4%, Cr은 97% 감소되었으며, 또한 Mix-2와 Mix-3 시편의 용출량도 비슷한 경향을 보였다. 이는 활성 규조토와 시멘트에 의해 중금속이 고정되었음을 의미하는 것이다. 그러나, Mix-4 시편의 경우에는 용출량감소율이 다른 Mix와 비슷하지만 용출량이 약간 증가하는 경향을 보였다. 또한, Pb, Cu, Cd, Cr^{6+}의 유해중금속들은 기준치 이하로 용출되었으며, Zn의 경우에도 처리전에 비해 훨씬 적은 양이 용출되어 Mix-4의 경우에도 약 99%의 고정율을 보였다. 이러한 중금속의 고정은 C-S-H 수화물의 결정표면의 흡착에 의해 주로 이루어진다.[10] 또한, 경화체의 전공극은 시간 경과와 함께 적어지며 경화가 충분히 진행되면 수화물 경화체를 통한

Table 5 Leachate analysis of heavy metals, after 28days curing

Mixes	Diatomite Added (By Weight, %)	Heavy Metal Conc.(㎎/ℓ)				
		Pb	Cr	Cu	Cd	Zn
EAF Dust	0	1330.43	30.9	29.4	23.5	7375.5
Mix-1	2.5	0.27	0.69	0.15	0.10	0.52
Mix-2	5	0.26	0.68	0.14	0.09	0.59
Mix-3	10	0.29	0.69	0.17	0.09	0.86
Mix-4	20	0.45	1.05	0.29	0.21	1.09
Permit Level		3.0	1.5	3.0	0.3	-

중금 속의 이동은 극히 어려워진다. 그러므로, 앞선 연구[5,8] 결과처럼 함침 활성규조토가 첨가되었을 때, 중금속의 고정은 매우 발달되고 있으며, 특히 그 함량이 5~10%wt일 때가 가장 효과적으로 나타났다.

3.1.3 기공율 측정

Fig. 2는 28일 양생시킨 순수한 OPC와 Mix-3의 기공율 변화 측정결과이다. Fig. 2에 의하면, 순수한 OPC는 10㎛ 이상의 거대기공이 약간 존재하고 있으나, Mix-3의 중금속 함침 활성 규조토 10% 첨가시에는 거대기공이 감소되어 있다. 그러나, 0.1㎛ 이하의 기공은 규조토를 첨가한 Mix-3에서 증가하고 있는데, 이는 미수화 규조토의 기공과 규조토와 $Ca(OH)_2$의 수화에 의해서 생기는 수화물(C-S-H)의 발생으로 보인다. 그러나, 압축강도에 영향을 미치는 기공은 1㎛ 이상의 기공이므로 규조토를 첨가함으로서 1㎛ 이상의 기공이 적게 생성됨은 곧 압축강도 증진과 일치한다.

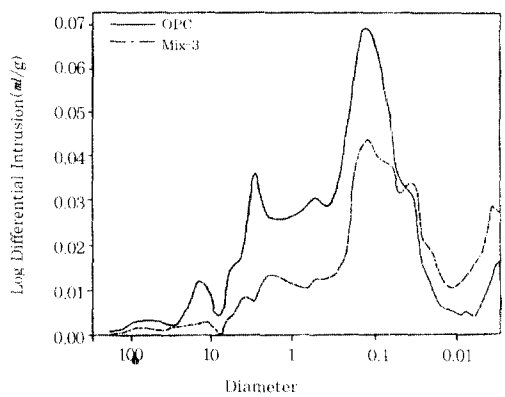

Fig. 2 Porosity of OPC and the cement mortar with additi -on of 10%wt pozzolanic diatomite impregnated by the heavy metals, after hydrated for 28days.

또한, Table 6에 의하면, 보통 시멘트의 수화에는 약 19%의 기공율이 생기었으나, 활성 규조토를 첨가함으로 기공율이 13%까지 감소되었다. 이 감소는 백[8]의 연구와 마찬가지로 규조토 첨가에 따른 조직의

Table 6 Porosity datas of OPC and Mix-3

Mix	Average Diameter	Porosity
OPC	0.0558㎛	19.21%
Mix-3(10%)	0.0223㎛	13.04%

치밀화로 압축강도 및 중금속 고정화에 크게 영향을 미친다고 생각된다.

3.2 건조 · 습윤 과정

3.2.1 압축강도

Nevile[7]에 의하면 포졸란성 물질 혼합시 건조 수축은 감소시켜 주는 특성을 지닌다고 알려져 있다. 이에따라 실시한 건조 · 습윤 반복 과정에 따른 압축강도 변화는 Fig. 3에 나타냈다. 결과에 의하면, 압축강도는 12-Cycle을 실시할 때까지 대부분 점진적으로 감소하다가 12-Cycle을 기점으로 다시 증가하는 경향을 보였다. 모든 Mix의 강도는 순수한 OPC보다 높았으며, 그 중에서도 Mix-3의 강도가 가장 높았다.

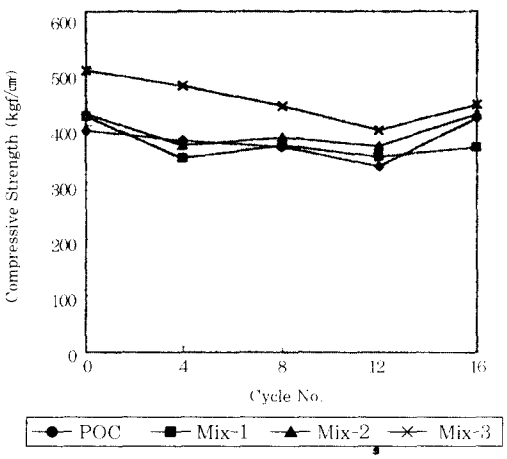

Fig. 3 Compressive strength of the cement mortar with addition of various percentage of the pozzolanic diatomite impregnated by the heavy metals, after Wetting/Drying Cycles

이는 초기에 105℃라는 높은 온도와 급작스런 냉각 Cycle에서 발생되는 Matrix파괴로 강도저하가 나타난다고 보아진다. 그러나, 12-Cycle 이후의 장기간 실시할 때는 점진적으로 압축강도가 증가된다. 이는 수화물 생성에 따른 결과로 보여지나, 이에 따른 상세한 설명은 할 수가 없다. 건조 · 습윤과정에서 가장 좋은 화학저항성을 지니는 시편은 중금속 함유 활성 규조토가 10% 첨가되었을 때이다.

3.2.2 용출

16회의 Wetting/Drying Cycle을 거친 경화체를 압축강도 측정한 후 부서진 시편을 가지고 TCLP에 의해서 재용출실험을 실시하였다. Table 7에 의하면, Pb, Cu, Cd는 규제치 이하로 용출되었으며, 99% 이상의 고정율을 보였다. 또한, Zn도 처리전에 비해 99%이상 고정되었다. 그러나, Cr^{6+}의 경우 규제치 이상으로 용출되었지만 처리전에 비하여 86.2%의 용출량이 감소하여 잘 고정화가 되었음을 알 수 있다. 이중에서도 특히, 활성규조토가 10% 첨가되었을 때가 가장 적게 용출되었다. 이들 함침 중금속들은 대부분 규조토의 수화물에 봉입되어 고정되지만, 수화물인 Ettringite나 Monosulfate, C-A-H상의 Al원자는 Ti, Cr, Pb, Mn, Fe와 용이하게 치환되며, SO_4^{2-}는 CrO_4^{2-}, AsO_3^{3-}와 쉽게 치환되어 중금속이 고정된다.[10,11] 대개의 Wetting/Drying Cycle이 중금속 고정에 영향을 미치지 않았다고 보아진다.

Table 7 Leachate analysis of Heavy Metals, after 16 Wetting/Drying Cycles

Mixes	Diatomite Added (By Weght %)	Heavy Metal Conc. (mg/l)				
		Pb	Cr	Cu	Cd	Zn
Standard Limit		3.0	1.5	3.0	0.3	-
Mis-1	2.5	0.25	4.70	0.14	0.08	0.65
Mis-2	5	0.27	4.50	0.16	0.10	0.86
Mis-3	10	0.27	4.20	0.14	0.08	1.23

3.3 화학저항성

3.3.1 황산에 침지시킨 경화체의 열화

(1) 압축강도

황산에 침지시킨 경화체의 압축강도는 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에 의하면, 일반적으로 침지 30일에 모든 시편의 압축강도 저하가 현저하게 나타났다. 이는 침지 시작의 강도에 비하여 약 40% 정도가 저하되었다. 이중에서도 순수한 OPC의 압축강도 저하는 다른 어느 것에 비하여 심한 편이다. 그러나, 30일이 지나서 120일 까지의 침지기간 동안에는 모든 시편의 압축강도 저하는 보이지 아니하였다. 특이할 만한 것은 90일이 지나면 약간의 강도회복을 보였던 점이

다. 이중에서도 활성규조토 10%가 첨가된 시편의 강도회복은 다른 시편에 비하여 매우 현저하게 나타났다. 반면에 순수한 OPC인 경우에는 계속해서 압축강도가 저하되었다. 이는 앞선 연구[12]에서처럼 C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$)+C_3S계가 황산의 침투로 인해 생성된 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)와의 반응이 일어나 Ettringite 생성이 많아져 팽창에 의한 강도 저하로 생각된다. 한편, 활성규조토를 첨가한 시편들은 60일을 기준으로 강도가 더 이상 저하하지 않고 압축강도가 증가되었다. 특히 Mix-3 경우(10% 첨가)가 뚜렷하다. 이것은 활성 규조토의 Silica성분이 $Ca(OH)_2$와 반응하여 부가적인 C-S-H를 형성한 것으로 간주된다. 또한 순수한 OPC보다 기공율이 작아, 치밀한 Matrix로서 화학저항성이 크다고 생각된다.

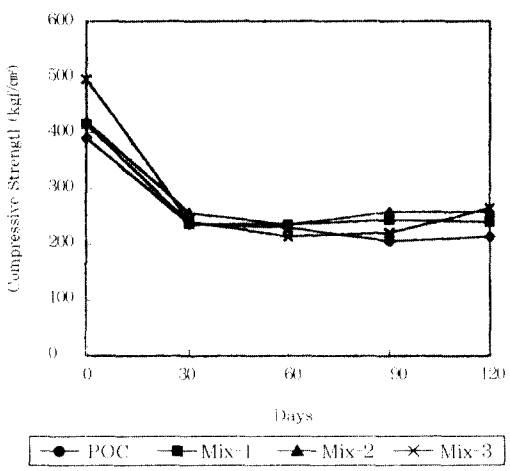

Fig. 4 Compressive strength of the cement mortars with addition of various percentage of the pozzolanic diatomite impregnated by the heavy metals, after immersion in 5%(Conc.) H_2SO_4 solution for 30, 60, 90 and 120days

(2) 용출실험결과

Table 8은 5% H_2SO_4에 120일 침지 후 압축강도 측정한 후 부서진 시편을 다시 용출한 결과이다.

Pb, Cu, Cd의 경우 기준치 이하로 용출되어 99% 이상의 고정율을 보였고 Zn도 99%의 고정율을 보였다. 또한, Cr^{6+}도 기준치 이상으로 용출되었지만 Wetting/Drying cycle 실시후 재용출량에 비하면 현저히 적게 용출되었으며, 이중에서도 Mix-2에서 가장 적게 용출되어서 93%이상의 고정을 보였다. 그

Table 8 Leachate analysis of heavy metals, after immersion in 5% (Conc.) H_2SO_4 solution for 120days

Mixes	Diatomite Added (By Weight%)	Heavy Metal Conc. (mg/l)				
		Pb	Cr	Cu	Cd	Zn
Standard Limit		3.0	1.5	3.0	0.3	-
Mix-1	2.5	0.32	2.69	0.22	0.12	2.22
Mix-2	5	0.26	1.56	0.15	0.08	0.96
Mix-3	10	0.33	2.27	0.20	0.10	1.60

러므로, 5% H_2SO_4에 중금속함유 시편을 침지하면 물성은 저하되지만 중금속은 고정됨을 알 수 있었다.

3.3.2 염화칼슘에 침지시킨 경화체의 열화

(1) 압축강도

염화칼슘에 침지시킨 모르터의 압축강도를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5에 의하면, 대부분의 시편의 경우 침지기간이 증가할 수록 압축강도가 증가하다가 60일 이후에는 감소하는 경향을 보인다.

그러나, 순수한 OPC은 그 감소율이 활성규조토를 첨가한 시편에 비하여 높다. 가장 감소가 적은 경우는 Mix-3, 즉 10%의 활성규조토가 첨가되었을 때였다. 전체적으로 강도변화는 크게 나타나지 않는다. 이는 손형호[13]의 연구와 같은 경과로서 경화체 내부까지 Cl 이온이 침투하기에는 많은 시간이 필요하다는 것을 의미한다.

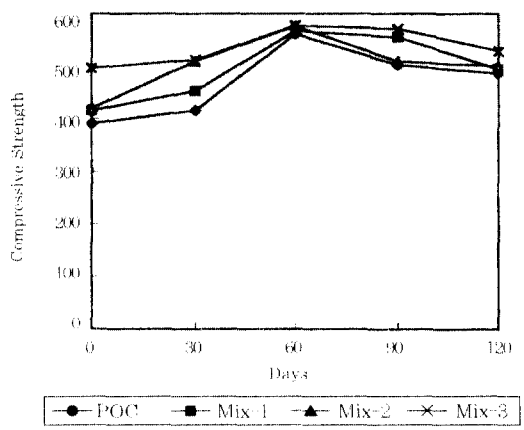

Fig. 5 Compressive strength of the cement mortar with addition of various percetage of the pozzolanic diatomite impregnated by the heavy metals, after immersion in 5%(Conc.) $CaCl_2$ solution for 30, 60, 90 and 120days

(2) 용출실험결과

Table 9는 120일 침지 후 압축강도측정한 부서진 시편을 다시 용출한 결과이다. 결과에 의하면, Pb, Cu, Cd의 중금속이 기준치 이하로 용출되어 99%이상의 고정율을 보였으며 Zn도 처리전에 비해 99%의 고정율을 보였다.

Cr^{6+}의 경우에는 Mix-1 시편, 즉 2.5% 활성규조토를 첨가한 시편만 기준치 이하로 용출되었다. 그러나, 활성규조토가 증가될 수록 많이 용출되어 10%를 함유한 Mix-3은 기준치를 초과하였다.

결론적으로, 5% $CaCl_2$에 침지시킨 시편들에 압축강도는 크게 변화되지 아니하였으며, Cr^{+6}를 제외한 중금속은 99% 고정되어 있음이 확인되었다. 그러나, Cr^{+6}는 약 86%의 고정율을 나타냈다.

Table 9 Leachate analysis of heavy metals, after immersion in 5%(Conc.) $CaCl_2$ solution for 120days

Mixes	Diatomete Added (By Weight%)	Heavy Metal Conc. (mg/l)				
		Pb	Cr	Cu	Cd	Zn
Standard Limit		3.0	1.5	3.0	0.3	-
Mix-1	2.5	0.32	1.20	0.18	0.12	1.10
Mix-2	5	0.26	2.68	0.23	0.12	1.61
Mix-3	10	0.33	4.27	0.23	0.11	3.61

3.3.3 황산마그네슘에 침지시킨 경화체의 열화

(1) 압축강도

$MgSO_4$에 침지시킨 모르터의 압축강도를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 의하면, 침지기간 동안 순수한 OPC와 모든 Mix들의 강도변화는 대개 동일한 경향을 보였다. 60일 침지까지는 점차적으로 압축강도가 증가하다가, 90일까지는 다소 감소하였다. 그러나, 90일 이후부터 안정되는 경향을 보였다. 이중에서도 순수한 OPC의 압축강도는 다른 시편들에 비하여 비교적 낮았으며, 활성 규조토가 첨가될 수록 압축강도는 증가율이 높았다. 이중에서도 활성 규조토가 10% 첨가된 Mix-3가 가장 높은 압축강도를 보였다.

손형호[12]에 의하면, $MgSO_4$는 주로 C_2S와 C_3A가 반응하여 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Mg(OH)_2$ 및 SiO_2를 생성한다. 반응도중에 C_2S와 C_3A를 공격하여 경화체의 강도를 저하시키게 된다. 본 시험에서의 결과에 의하면, 60일 침지기간까지는 강도의 붕괴현상이 보이지 않았다. 이 결과는 위에서 언급한 이론과는 일치하지 아니하나, 현재로서는 그것에 대하여 설명하기가 어렵다. 다만 $Mg(OH)_2$가 C-S-H에서 Ca와 같이 반응하여 Ca-Mg- S-H 복합체를 생성하기 때문에 침지 초기에는 약간의 강도증진을 초래하였다고 생각된다. 장기간 침지에는 압축강도 저하가 보인 것은 Sulphate의 계속적인 반응으로 사료된다.

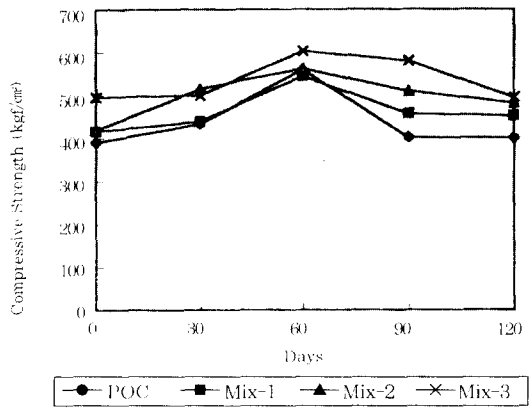

Fig. 6 Compressive Strength of the cement mortar with addition of various percetage of the pozzolanic diatomite impregnated by the heavy metals, after immersion in 5%(Conc.) $MgSO_4$ solution for 30, 60, 90 and 120days.

(2) 용출실험결과

Table 10은 120일 동안 침지 후 강도를 측정한 부서진 시편을 다시 용출한 결과이다. 용출결과에 의하면, Cr^{6+}을 제외한 모든 중금속의 경우 99%이상의 고정율을 보였다.

그러나, Cr^{6+}의 경우에는 85%의 고정율을 보였다. Cr^{6+}을 제외한 모든 중금속은 기준치 이하로 용출되어 고정된 것을 확인하였다.

Table 10 Leachate analysis of heavy metals, after immers -ion in 5%(Conc.) $MgSO_4$ solution for 120days

Mixes	Diatomete Added (By Weight%)	Heavy Metal Conc. (mg/l)				
		Pb	Cr	Cu	Cd	Zn
Standard Limit		3.0	1.5	3.0	0.3	-
Mix-1	2.5	0.30	4.902	0.20	0.10	1.41
Mix-2	5	0.30	6.82	0.20	0.10	1.52
Mix-3	10	0.34	4.93	0.21	0.11	1.93

4. 결 론

EAF Dust상의 중금속과 규조토를 활성화하여 시멘트와 혼입한 후 화학저항성에 대한 시험 결론은 다음과 같다.

1. 활성규조토를 시멘트 모르터에 10%까지 시멘트양을 치환하고 28일간 양생하였을 때 압축강도는 491kgf/㎠ 이었다. 이는 같은 조건의 순수 시멘트 모르터의 압축강도(391kgf/㎠)보다 약 27%가 증가된 것이다.

2. 활성 함침 규조토로 치환된 시멘트 모르터 시편에 대한 28일 양생 후 Pb, Cu, Cd의 유해중금속들은 국내 폐기물 기준치 이하로 용출되었다.

3. Wetting/Drying-Cycle 상에서 12-Cycle까지는 압축강도가 점진적으로 감소하다가 그 이후에는 압축강도가 약간씩 증가한다. 또한, 이들 시편에 대한 중금속용출결과에 의하면 Pb, Cu, Cd의 유해중금속들은 기준치 이하로 용출되었고, Cr^{3+}는 86% 이상 용출량이 감소하였다.

4. 5% H_2SO_4에 침지시킨 시편은 침지기간이 길어질수록 압축강도는 저하되었다. 중금속의 재용출시에는 Pb, Cu, Cd 등은 기준치 이하로 용출되어 99% 이상의 고정율을 보였으며, Cr^{6+}도 93% 이상이 고정되었다.

5. 5% $CaCl_2$에 침지하는 동안 활성규조토가 함유된 모든 시편은 순수한 OPC에 비하여 높은 압축강도를 보였다. 또한, 5% $CaCl_2$에 침지된 시편들의 중금속 용출은 거의 발생되지 않아 99%의 고정율을 보였으나, Cr은 약 86% 고정율을 보였다.

6. 5% $MgSO_4$에 침지된 시편들은 침지 60일까지는 압축강도가 서서히 증가하였다. 그러나, 60일 이후 90일까지는 압축강도가 저하된다. 압축강도의 감소율은 활성규조토 10%가 함유된 Mix-3의 경우가 제일 양호하다. 시편들에 대한 중금속 용출은 거의 발생되지 않아 99%이상 고정율을 보였으나, Cr^{6+}은 85%의 고정율을 나타냈다.

7. EAF Dust는 포졸란성 규조토와 시멘트를 이용하여 중금속이 99%이상 고정되었으며, 압축강도를 증진시켰다. 따라서, 압축강도의 증가와 99%이상 중금속을 고정시킬 수 있어 EAF Dust는 활성규조토를 이용하여 안전매립 또는 건축자재로서 재활용이 가능하다.

참 고 문 헌

1. Toshio Matsuoka, "New Technology for Treating Electric Arc Furnace Dust", Iron and Steel Engin-eer,(1991), pp. 37-41.
2. C. S. Poon, A. I. Clark, "Mechanisms of Metal Fixation and Leaching by Cement Based Fixation-Process", Waste Management and Research, (1985).
3. C. J. Sollars and R. Perry, "Optimisation of Cem-ent Based Stabilisation/Solidification of Organic Containing Industrial Waste Using Organophilic Clay", Waste Management and Research,(1991).
4. Massazza, F., "Chemistry of Pozzolanic Additives and Mixed Cement", Il Cemento, Jan.(1976), pp.3
5. 추호선, "Rice Husk Ash를 이용한 제철소 집진 Dust 중의 중금속 고정화 공정에 관한 연구", 석사학위논문, 중앙대학교,(1994), pp.25-41.
6. Lim, N. W., and Manton-Hall, A. W., "Pozzolanic Activity of Calcinated Clays in Relation to Temperature and Time", Uniciv Report No. R-230, The Univ. of New South Wales, Kensinton, N. S. W. Australia, April.(1986), pp.24-30
7. A. M. Neville, Properties of Concrete, Halsted Press, (1983), pp.382-459.
8. 백운화, "포졸란성 규조토를 이용한 피 혁슬러지상의 중금속 고정화에 관한 연구", 석사학위논문, 중앙대학교, (1995), pp.19-54.
9. Han, K. S. and M., J. Y., "The Effects of Diatomaceous Earth on the Characteristics of Portland Cement", J. of Kore. Cer. Soc., Vol. 9, No. 3, (1972).
10. 이승규, "중금속이온이 시멘트의 수화에 미치는 영향 및 용출 특성", 박사학위논문 연세대학교, (1993), pp.65-94.
11. Turriziani, R., "The Calcium Aluminate Hydrate and Related Compounds", The Chemistry of Cem-ent, Vol. 1, (1964), pp.104-110.
12. 손형호, "시멘트 경화체의 화학저항성 에 관한 실험적 연구", 석사학위논문 한양 대학교, (1987).

(접수일자 : 1996. 8. 21)