

시멘트의 유해중금속 고정화 특성

박춘근, 조계홍, 신영훈
<쌍용중앙연구소>

1. 서론

각종 오염된 물질의 처리와 처분을 위해 solidification/stabilization(S/S, 고형화/안정화) process가 사용되어지고 있다. 특히 고형화/안정화 기술은 방사성 폐기물과 화학적으로 유해한 폐기물의 안정적인 처리를 위한 최종처분의 전처리 과정으로서 수십 년 전부터 사용되어지고 있다¹⁾.

안정화는 각종 오염 물질들을 물리적, 화학적으로 보다 안정된 상태로 변화시키는 것을 의미한다. 즉, 결과적으로 폐기물을 환경에 해를 주지 않는 상태로 변화시키는 것을 의미한다. 안정화는 물리적 안정화와 화학적 안정화로써 대별된다. 물리적 안정화는 고형화 과정을 의미하며 투수성을 감소시키고 유해물질을 고립시킴으로써 유해물질의 이동을 방지하기 위한 공학적 성질을 향상시키는 과정을 의미한다. 한편 화학적 안정화는 유해물질의 용출을 방지하기 위해 화학적으로 안정된 형태로 오염물질을 바꾸어주는 과정을 의미한다¹⁾.

오늘날 포틀랜드 시멘트는 고형화/안정화 과정에 있어서 널리 사용되어지고 있다. 일반적으로 건축·토목 구조물에 사용되는 포틀랜드 시멘트는 1950년대 방사성 폐기물의 안정적인 처리를 목적으로 고형화/안정화를 위한 재료로 사용되기 시작하였으며 현재 각종의 유해폐기물의 안정적인 처리를 위해 폭넓게 사용되어지고 있다. 그러나 여러 가지 목적에 의해 포틀랜드 시멘트 단독으로 사용되어질 뿐 아니라 플라이 애쉬, 시멘트 킬른 더스트, 슬래그, 석회, 물유리, 점토 그 밖의 여러 물질과 함께 사용되고 있다^{1 3)}.

본 연구에선 고화처리재료로서 보통포틀랜드 시멘트를 기본재료로 하고 시멘트 제조공정에서 발생하는 산업 폐부산자원인 시멘트 킬른 더스트^{4 6)}와 급경성 재료 등 2가지 첨가재료를 사용하였다. 먼저 출발 원료의 특성을 분석하였으며 또한 실험에 사용한 고화처리재의 수화특성 및 물리성능을 평가하였다. 그리고 이들 고화처리재에 의한 중금속 시약 및 실제 폐기물의 고화처리를 통해 고화처리 성능을 평가하였다.

2. 실험방법

2-1. 고화처리재료

본 연구에선 세가지의 고화 처리재가 사용되었다. 첫째는 유해 폐기물 처리에서 가장 널리 쓰이는 보통포틀랜드 시멘트(쌍용양회공업(주) 제조 1종시멘트, OPC)이다. 둘째는 OPC와 고알카리 시멘트 킬른 더스트(CKD)를 혼합한 재료이고, 셋째는 OPC, CKD 그리고 calcium sulfoaluminate ($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$)를 포함하는 급경성 첨가재(실험실제조, QSA)를 혼합하여 만든 재료이다. 이들 재료의 혼합비는 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. The mixing ratio and symbols of binding materials

symbol	Mixing ratio(wt. %)		
	OPC	CKD	QSA
OPC	100	-	-
SS1	80	20	-
SS2	75	20	5

2-2. 고화처리재의 물리성능 평가

고화처리재의 압축강도 측정은 KS L 5105 "수경성시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법"에 의거하여 실험하였다. 이때 고화처리재는 물/시멘트=48.5%, 시멘트:모래(표준사)=1:2.45(중량비)의 조건으로 물, 모래와 함께 planetary mixer를 이용하여 믹싱한 후 50mm×50mm×50mm cubic steel mold에 몰딩하였고, 대기온도 20℃에서 기건양생(氣乾養生)을 하였다. 응결시간 측정은 Gillmore침을 사용하여 KS L5103 "길모어 침에 의한 시멘트의 응결시간 시험 방법"에 의거하였다.

또한, SEM, XRD 그리고 mercury porosimeter를 이용하여 고화처리재의 수화 특성을 알아보았다. 이때 시멘트 paste는 물/시멘트=50%로 제조하였으며 30mm(Φ)×50mm(h) cylindrical plastic mold를 이용하여 20℃에서 기건양생 하였다.

2-3. 유해 중금속의 고형화 처리 실험

중금속 시약을 이용하여 세가지 고화처리재의 고형화효과를 평가하였다. 이때 Cr, Cd, Pb를 대상 중금속으로 하였고, 이들을 포함하는 시약으로서 각각의 중금속의 질산염인 Cr(NO₃)₃·9H₂O(Yakuri pure chemicals Co. Ltd., 순도98%), Cd(NO₃)₂·4H₂O(Junsei chemical Co. Ltd., 순도 98%) 그리고 Pb(NO₃)₂(Yakuri pure chemicals Co. Ltd., 순도99%) 분말을 사용하였다. 먼저 중금속 함량 2,500ppm의 Cr, Cd, Pb 각각의 수용액을 제조한 후 이들 수용액을 이용하여 물/시멘트=50%로 하여 각각의 중금속을 함유한 고화처리재 paste를 제조하였다. 이의 양생은 50mm(Φ)×50mm(h) cylindrical plastic mold를 이용하여 20℃에서 기건양생을 하였다. 그리고 경화체의 용출시험을 통해 중금속 고형화 특성을 평가하였다.

또한 실제 유해 산업폐기물의 고형화 처리 실험을 행하였다. 이때 사용한 폐기물은

철강산업에서 발생하는 분진이다. 이때 각각의 고화처리재를 이용해 폐기물:시멘트:물 = 1.000:0.125:0.200의 비율(중량비)로 믹싱한 후 50mm×50mm×50mm cubic steel mold를 이용하여 20℃에서 양생하였다. 그리고 각 재령에서 고화체의 압축강도와 용출실험을 행하여 고형화 특성을 평가하였다.

2-4. 유해중금속 용출실험

중금속 시약 및 실제 폐기물을 고화처리한 고화체를 분쇄한 후 sieve를 사용하여 입경 5~50mm의 입자만을 선별하여 용출 실험을 행하였다. 용출실험은 고화체:용출용매=1:10(중량비)으로 하였으며, 혼합한 후 magnetic stirring machine을 이용해 6시간 동안 강력하게 교반(1,500 rpm)시킨 후 여과지(Toyo ADVANTEC No.5C)를 사용해 고액을 분리하였고 여과된 액체의 중금속 농도를 ICP mass를 이용해 측정하였다. 이때 용출용매는 초순수를 사용하였으며 HCl 수용액을 이용하여 pH를 6.0으로 조절하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고화처리재 원료특성

본 연구에선 OPC, 고알카리 시멘트 킬른 더스트(CKD), 급경성 첨가재(QSA)를 혼합하여 고화처리재를 제조하였다. 이들 출발 원료의 화학조성 및 광물조성을 각각 Table 2, 3에 나타냈다.

실험에 사용한 시멘트 킬른 더스트는 시멘트 제조과정 중 발생하는 부산물로서 시멘트를 구성하는 주요광물들(CaCO₃, SiO₂ 등) 그리고 생석회(CaO)를 포함하고 있다. 또한 알카리 성분들을 많이 포함하고 있다. 또한 CKD는 시멘트 제조과정중 킬른내에서 고온의 열응력을 받은 재료이고 비표면적이 크고 반응활성이 우수하여 유해물질

들의 흡착성능이 뛰어난 재료이다.

급경성첨가재(QSA)는 아원광물($C_4A_3\bar{S}$), 무수석고($CaSO_4$) 그리고 소석회($Ca(OH)_2$)로 구성(Table 3.) 되어 있으며 수화반응시 급경성, 고강도성의 특징을 나타내는 재료이다.

3-2. 고화처리재의 물리성능 및 수화물특성

고화처리재의 응결, 압축강도 등 몰탈 물리성능 결과를 다음의 Table 4.에 나타냈다. 고알카리 CKD가 20% 함유된 SS1의 경우 OPC 보다 응결시간이 단축되고 초기 재령의 압축강도는 증가되었음을 볼 수 있다. 여기서 CKD 내의 높은 알카리 함량은 시멘트의 수화를 촉진시키는 역할을 하였고 또한 큰 비표면적의 CKD는 공극 충전 효과를 통해 경화체 내의 공극을 감소시켜(Fig. 3 참조) 보다 치밀한 경화체를 형성함으로써 강도 증진 효과를 얻은 것으로

생각된다. 또한 SS2의 경우 응결시간이 가장 짧고 압축강도가 가장 큰 값을 보이고 있다. 이는 SS2에 포함된 급경성첨가재(QSA) 내의 $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화에 의해 고강도를 발현하는 침상의 ettringite가 다량 형성되었기 때문으로 생각된다.(Fig. 1, 2 참조) 여러 연구자들에 의하면, 시멘트내에 존재하는 알카리는 포틀랜드시멘트의 초기 수화를 촉진시키나 장기에 있어서의 강도발현은 미약한 것으로 알려져 있다^{7,9)}. 그러나 본 연구에선 큰 비표면적과 높은 알카리 함량을 갖는 CKD를 첨가한 결과 초기의 강도증진 효과를 얻을 수 있었을 뿐 아니라 장기재령에 있어서도 OPC와 동등수준의 강도 발현을 보이고 있다.

N. B. Singh의 연구에 의하면, 포틀랜드시멘트와 슬래그 혼합시멘트에 시멘트공장의 부산물인 alkali bypass dust를 첨가함으로써 물량(水量)감소, 수화촉진, 공극 감

Table 2. Chemical composition of raw materials

	Chemical composition(wt. %)									Blaine (cm^2/g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	
OPC	20.7	6.8	3.1	62.4	3.3	0.2	0.7	1.7	0.9	3,230
CKD	12.1	4.4	2.2	38.5	1.5	0.7	10.5	8.2	21.8	7,260
QSA	5.3	19.1	0.5	48.7	1.2	0.2	0.2	18.1	6.7	4,230

Table 3. Mineral compositions of raw materials

	Mineral composition (wt. %)						
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ A ₃ \bar{S}	CaSO ₄	Ca(OH) ₂
OPC	41.7	27.9	12.8	9.5	-	2.9	-
QSA	-	11.2	-	1.2	36.5	23.3	23.7

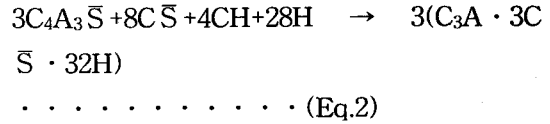
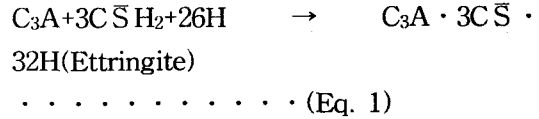
Table 4. Setting time and compressive strength of binding materials

	Setting time(hr:min)			Compressive strength(kg/cm ²)			
	W/C	Initial	Final	1day	3days	7days	28days
OPC	26.0	4:00	8:20	65	182	234	332
SS1	28.6	3:05	6:30	81	195	239	339
SS2	28.2	2:00	4:40	98	236	325	363

소 그리고 압축강도 증진의 효과를 얻었다¹⁰⁾. 이것은 본 실험의 Table 4.의 압축강도 측정 결과와 Fig. 3의 기공량 측정 결과와 비슷한 경향을 보이고 있다.

고화처리재의 수화물 생성을 Fig. 1의 SEM 사진 및 Fig. 2의 XRD를 통해 알아 보았다. 여기서 우리는 수화 1일에서 에트링자이트의 생성을 볼 수 있다. 그리고 가장 에트링자이트의 생성량이 많은 것은 $C_4A_3\bar{S}$, $CaSO_4$ 그리고 $Ca(OH)_2$ 가 포함된 SS2임을 볼 수 있다.

일반적으로 에트링자이트는 SO_3^{2-} , Ca^{+2} , H_2O 가 존재하는 상황에서 이들과 C_3A , $C_4A_3\bar{S}$ 와의 반응에 의해 결정이 생성된다 (Eq. 1., 2.)¹¹⁾.



SS1의 경우, 알카리에 의한 C_3S 의 초기 수화 촉진효과에 의해 OPC의 경우 보다 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H)이 에트링자이트 결정 사이에 잘 발달되어 있다. SS2의 경우 $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화에 의해 다량의 에트링자이트가 잘 발달하였으며, 또한 그 골격사이에 C-S-H가 생성되고 있음을 볼 수 있다.(Fig. 1)

OPC, SS1, SS2의 XRD pattern(Fig. 2. (a), (b), (c))으로부터 $Ca(OH)_2$, ettringite, monosulfate, C-S-H, C-A-H 등의 수화물 생성을 볼 수 있다. 세가지 고화처리재 모두 초기 재령에서 에트링자이트의 생성을 확인할 수 있으나, $C_4A_3\bar{S}$ 를 포함하는 SS2의 경우 에트링자이트는 1일에서 28일 재령까지 지속해서 존재하고 있음을 볼 수 있다. 또한 Fig. 2.(c)에선 에트링자이트로부터의 전이로 생각되어지는 monosulfate ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)가 7, 28일 재령에서 보여진다, 특히, 고알카리 CKD를 포함한 SS1, SS2의 경우 tetracalcium aluminate carbonate 12-hydrate ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$)의 피크가 보인다. 이는 고알카리 CKD 내의 $CaCO_3$ 와 수화생성물인 calcium aluminate hydrates와의 반응에 의해 생성된 것으로 추정된다.

Fig. 3.은 양생 재령에 따른 고화처리재 paste 내의 기공량을 측정한 결과이다. 모두 재령이 증가함에 따라 paste 내의 기공은 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이는 재령의 경과에 따라 수화조직이 치밀해짐으로서 수화matrix 내의 기공은 감소한 것으로 생각된다. 또한 OPC의 경우보다 SS1이 낮은 기공량을 나타내고 있으며 이는 고알카

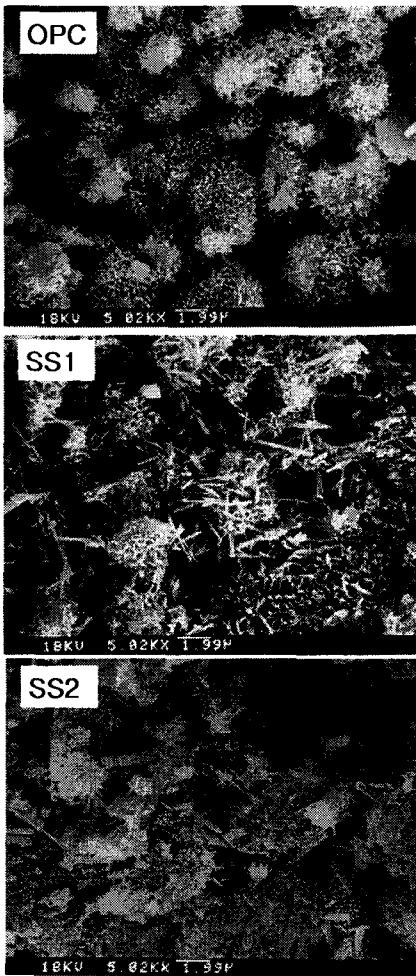
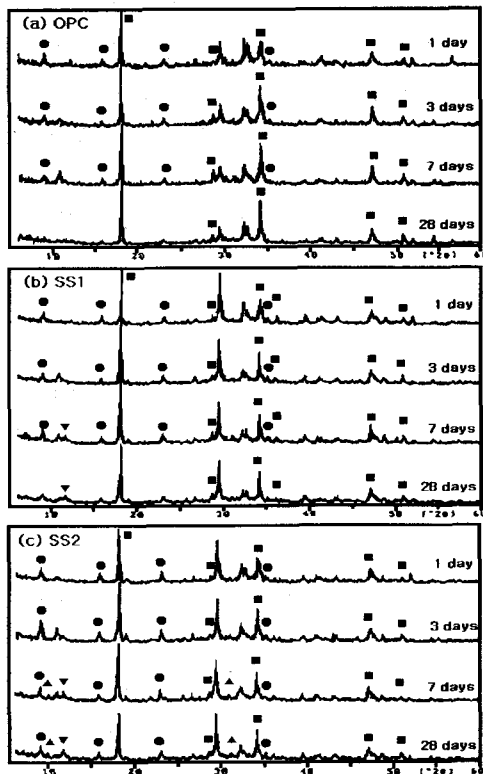


Fig. 1 SEM photographs of three binding material pastes at curing time 1 day

리, 고분말도의 CKD에 의한 수화촉진 및 공극충진 효과에 의한 것으로 생각된다. 이와 같은 기공을 감소현상은 경화체를 보다 치밀하게 발달시킴으로서 Table 4.에서와 같이 초기재령 경화체의 강도증진효과를 나타낸 것으로 판단된다.

결과적으로 CKD의 높은 알카리 함량은



●: $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ▲: $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
▼: $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ ■: $Ca(OH)_2$

Fig. 2 XRD patterns of three binding material pastes at curing time 1, 3, 7, 28 days

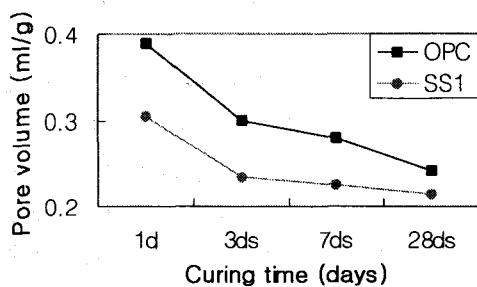


Fig. 3 The changing of pore volume of cement pastes according to curing ages

초기재령에 있어서 고화처리재의 응결과 수화를 촉진시켜 OPC 단독 보다 높은 강도를 발현한 것으로 생각된다. 또한 장기재령에 있어서도 고분말도의 CKD에 의한 공극충진효과로 OPC만의 경우와 동등수준의 강도를 보이고 있다. 그리고 급경성 첨가재의 사용으로 고화처리재의 압축강도 증진 및 응결시간 단축의 효과를 얻을 수 있었다.

3-3. 중금속 시약의 고화 특성

Fig. 4, 5, 6. 은 각각의 중금속을 포함하고 있는 세가지 고화체의 용출시험 결과로서 여액의 중금속 농도를 측정된 결과이다.

고화처리재 내에 20%의 고알카리 CKD를 포함하고 있는 SS1의 경우 중금속 Cr, Cd, Pb 모두 OPC의 경우보다 모든 양생 재령에 있어서 여액의 중금속 농도가 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 큰 비표면적을 갖고 고온에서 열응력을 받아 반응활성이 좋은 CKD가 미경화 paste중의 중금속 이온을 다량 흡착하고 또한 높은 알카리 이온에 의한 시멘트 수화촉진효과는 시멘트 입자 및 CKD 입자 표면에 흡착된 중금속 이온을 조기 경화에 의해 치밀한 수화물 조직 내로 고립시킴으로서 유해중금속의 용출을 억제했기 때문으로 생각되어진다.

Uchikawa의 연구에 의하면, 유해중금속의 고형화능력에 있어서 수화초기에 고강도의 에트링자이트를 다량 형성시켜 초기에 실용강도를 발현하는 초속경시멘트는 보통포틀랜드 시멘트에 비해 우수한 효과를 나타내고있다¹²⁾. 본 실험에 있어서 급경성 첨가제가 사용된 Fig. 4, 5, 6.의 SS2의 경우 OPC와 SS1 보다 Cr, Cd, Pb 중금속 용출량이 적음을 볼 수 있다, 급경성 첨가재는 초기 수화단계에서부터 다량의 에트링자이트의 생성에 의해 고화처리재의 빠른 경화를 이룸으로서, 수화 초기부터 안정적으로 유해 중금속을 고화시킨다. 그리고 장기 재령에 있어서 OPC의 수화에 의해 에트링자

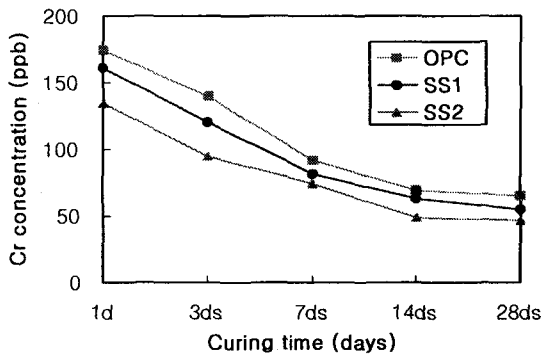


Fig. 4 Cr concentration of leaching solution in three cement pastes

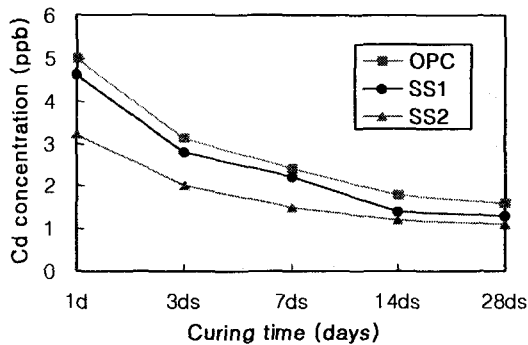


Fig. 5 Cd concentration of leaching solution in three cement pastes

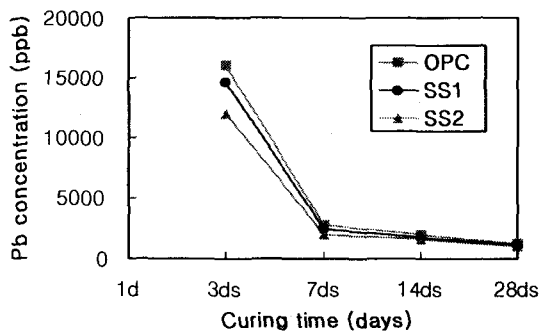


Fig. 6 Pb concentration of leaching solution in three cement pastes

이트 골격 내에 안정적으로 C-S-H 수화물이 생성함으로 조직은 더욱 치밀해지고 따라서 유해물질의 용출을 억제시킨 것으로 판단된다.

또한, Fig. 4., 5., 6.은 양생기간에 따른 중금속 용출량의 변화를 보여주고 있다. 시멘트는 재령이 경화함에 따라 수화가 진행되고 조직내의 공극을 감소시키며 치밀한 수화조직이 형성됨으로서 강도의 증진을 이루게된다. 따라서 재령증가에 따라 수화조직의 치밀성은 증가됨으로서 유해물질의 용출은 더욱 억제되어진다. 즉 중금속의 용출량은 재령이 증가함에 따라 세가지 고화체 모두 감소되고 있음을 알 수 있다.

많은 연구자들은 중금속이 시멘트의 수화반응에 미치는 영향에 대해 연구하였다¹³⁻¹⁵⁾. Tashiro 등에 의하면 Zn, Pb, Cu 등의 중금속은 시멘트의 수화를 지연시킨다¹⁴⁾. 이들 중금속에 의한 수화 방해 효과는 이들 중금속과 칼슘 이온사이에 이중염(double salts)이 형성되는 것과 관련이 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 6.에서 우리는 수화재령 1일에서 고화처리재의 미경화로 인해 Pb 용출 농도를 측정할 수 없었다. 이는 Pb가 수화초기에 시멘트의 경화를 지연시켜 경화체를 얻을 수 없었기 때문이다.

3-4. 유해 산업폐기물의 고화특성

세가지 종류의 고화처리재를 이용하여 실제 산업에서 발생하는 폐기물의 고형화 실험을 하였다. 각각의 고화처리재의 고형화 성능은 고화체의 압축강도 및 용출실험을 통하여 평가하였다. 실험에 사용한 폐기물은 철강산업의 전기집진기를 통해 포집한 폐분진으로서 Cr, Cd, Pb 등의 중금속을 다량 함유하고 있다. Table 5.에 그 화학성

Table 5. Chemical compositions of waste dust

Chemical composition (%)								Heavy metal content (ppm)		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Cr	Cd	Pb
5.1	12.1	67.5	1.1	2.6	0.63	1.57	3.3	3547	8	738

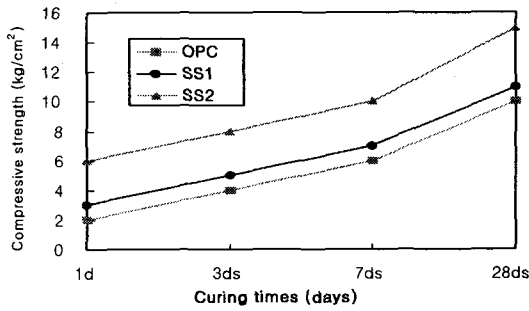


Fig. 7 Compressive strength of solidified waste by three cements

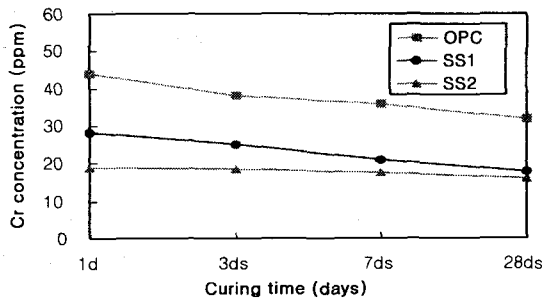


Fig. 8 Cr concentration of leaching solution for solidified waste by three cements

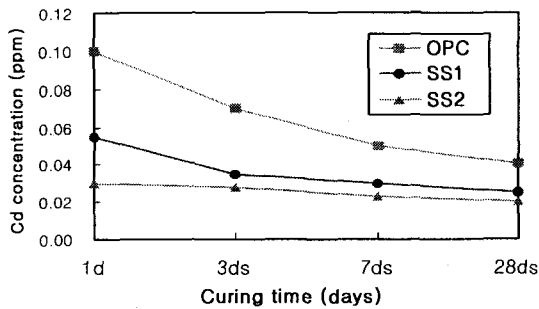


Fig. 9 Cd concentration of leaching solution for solidified waste by three cements

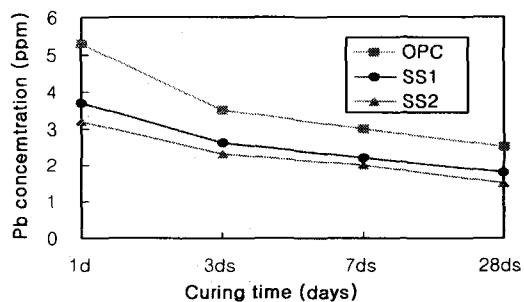


Fig. 8 Pb concentration of leaching solution for solidified waste by three cements

분을 나타내었다.

Fig. 7.은 세가지 고화처리재를 이용해 고화처리된 폐기물 고화체의 양생기간에 따른 압축강도 변화를 나타낸 것이다. 그 결과는 Table 4.의 고화처리재 mortar 실험 결과와 비슷한 경향을 보이고 있다. 즉 SS1의 경우 CKD 내의 알칼리에 의해 초기수화가 촉진되고, 미분의 CKD에 의한 공극충진 효과로 장기 재령에 있어서도 좋은 강도발현을 보이고 있다. 그리고 SS2의 경우 급경성 첨가제는 고강도성의 에트링자이트를 다량발생함으로써 초기부터 상대적으로 높은 강도를 보이고 있다.

Fig. 8., 9., 10.은 세 가지 고화처리재로 실제 폐기물인 분진을 고형화시킨 고화체의 용출실험 결과를 나타낸 것이다. 이는 Fig. 4., 5., 6.의 중금속 시약 고형화 실험 결과와 비슷한 경향을 보이고 있다.

결과적으로 실제 폐기물의 처리에 있어서도 고알칼리의 CKD가 20% 첨가된 OPC는 압축강도 발현 및 중금속 용출특성에 있어서 좋은 효과가 있음을 알 수 있다. 또한 급경성 첨가제는 실제 폐기물의 처리에 있어서도 효과가 있음을 알 수 있다.

4. 결론

OPC, SS1, SS2 세 가지 종류의 고화처리재를 이용하여 이들의 수화특성과 유해물질 고형화 특성을 알아보았다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 고알칼리 시멘트 킬른더스트(CKD)는 알칼리에 의한 효과로 고화처리재의 초기 수화를 촉진시켰다. 또한 큰 비표면적을 갖는 CKD는 고화처리재 수화체 내의 공극을 충전시켜 줌으로서 장기 재령에 있어서도 좋은 강도증진 효과를 보였다. 그리고 C_4A_3S 를 포함하는 급경성 성분이 포함된 SS2의 경우는 고화처리재의 응결시간을 단축시켰으며 또한 경화체의 압축강도를 증

진시켰다.

2. 중금속 시약의 고화처리 실험에 있어서 고화처리재로서 SS1(고알카리 CKD 20% 함유)을 사용한 유해물질 고화체의 용출시험 결과 중금속 용출량은 모든 재령에 있어서 OPC 보다 적은 값을 나타냈다. 이는 큰 비표면적의 CKD 표면에 중금속 이온이 흡착되고, 또한 알카리에 의한 수화촉진 효과로 흡착된 중금속 이온은 안정적으로 치밀한 수화물 구조내에 고정화되기 때문으로 생각된다. 또한 급경성 첨가제가 사용된 SS2의 경우 보다 빠르고 안정적으로 유해중금속을 고정화하여 중금속 용출량은 모든 재령에서 OPC와 SS1 보다 적은 값을 나타냈다.

3. 제철산업 부산물인 분진 폐기물을 세가지 고화처리재를 이용하여 고화처리한 결과 고알카리 CKD가 포함된 고화처리재(SS1)는 OPC만의 경우보다 큰 고화체 강도를 나타냈으며 용출시험 결과에 있어서도 중금속 용출량이 적은 값을 나타냈다. 또한 급경성 첨가제가 포함된 SS2는 가장 큰 고화체 강도를 나타냈으며, 중금속 용출억제 특성 또한 OPC 및 SS1 보다 우수하였다.

Reference

1. Tommy E. Myers and Mark E. Eappi : Laboratory Evaluation of Stabilization /Solidification Technology for Reducing the Mobility of Heavy Metals in New Bedford Harbor Superfund Site Sediment, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes, 2nd vol., ASTM Publication, STP1123, pp.304-319(1992).
2. Wayne S. Adaska, Stewart W. Tresouthick and Presbury B. West : Solidification and Stabilization of Wastes Using Portland Cement, Portland Cement Association, p.4(1991).
3. E. P. Glasser : Chemistry of cement solidified waste forms, Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms, Lewis Publisher, p.1(1993).
4. Enid W. Stern : What is CKD ? : It's Cement Kiln Dust -- A Byproduct about to become a Valuable Commodity, Rock Products, June, pp.84-88(1979).
5. David S. Morgan, Jose I. Nova and Albert H. Halff : Oil Sludge Solidification Using Cement Kiln Dust, J. Environmental Engineering, Vol. 110, No. 5, pp.935-948(1984).
6. Wayne S. Adaska, Stewart W. Tresouthick and Presbury B. West : Solidification and Stabilization of Wastes Using Portland Cement, Portland Cement Association, p.6(1991).
7. Inam Jawed and Jan Skalny : The Influence of Alkali Sulfates on the Properties of Cement and Concrete, World Cement, November, pp.325-330(1983).
8. I. Odler and R. Wonnemann : Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration. II. Alkalies Present in Form of Sulfates, Cem.&Conc. Res., Vol.13, No.6, pp.771-777(1983).
9. N. B. Singh and M. P. Dwivedi : Effect of Alkali Carbonates M_2CO_3 (M = Li, Na, K) on the Hydration of Portland Cement. II Cemento, No.4, pp.259-266(1988).
10. N. B. Singh, K. N. Bhattachajee and A. K. Shukla : Effect of Alkali Bypass Dust, on the Hydration of Granulated Blast Furnace Slag Blended Cement, Cem.& Conc. Res. Vol. 25, No.4, pp.883-892(1995).
11. H. F. W. Taylor : Cement Chemistry, Academic Press, p.195, 337(1990).

12. Hiroshi Uchikawa : Fixation of Harmful Element in Industrial Waste and Sludge with Cement, Ceramics(Japan), Vol. 12, No. 2, pp.103-117(1977).
13. William Shively, Paul bishop, David Gress and Todd Brown : Leaching Tests of Heavy Metals Stabilized with Portland Cement, Journal WPCF, Vol. 58, No. 3, pp.234-241(1986).
14. C. Tashiro, H. Takahashi, M. Kanaya, I. Hirakida and R. Yoshida : Hardening Property of Cement Mortar Adding Heavy Meal Compound and Solubility of Heavy Metal from Hardened Mortar, Cem. & Conc. Res., Vol. 7, No. 3, pp. 283-290(1977).
15. Jong-Ho Youn, Byung-Gon Jeong, Heon-Mo Lee, Hyung-Sook Chung and Chongrak Polprasert : Immobilization of Heavy Metals Using Ordinary Portland Cement(OPC) and Lime-Rice Husk Ash(RHA), J. Korean Solid Wastes Engineering Society, Vol. 12, No. 5, pp.645-654(1995).