

점토와 유리프리트를 혼합한 항만준설토의 건축자재 재활용에 관한 기초연구

임동수 · 김경남* · 조연배** · 박준석***,†

해양환경관리공단, *강원대학교 신소재공학과, ** (주)대진환경개발, ***강원대학교 환경공학과
(2013년 10월 8일 접수; 2013년 11월 13일 수정; 2013년 11월 13일 채택)

Fundamental Study on Recycling as Construction Material of Dredged Harbor Soil Mixed with Clay and Glass Frit

Dong-Su Im · Kyung-Nam Kim* · Yeon-Bae Cho** · Joon-Seok Park***,†

Korea Marine Environment Management Corporation, Donghae 240-020, Korea

**Dept. of Advanced Materials Eng., Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea*

***Daejin E&D. Ltd, Donghae 240-807, Korea*

***Dept. of Env. Eng., Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea*

(Received October 8, 2013 ; Revised November 13, 2013 ; Accepted November 13, 2013)

요약 : 본 연구는 고상폐기물인 준설토와 혼합물질인 점토 및 유리프리트를 이용하여 가능성을 갖는 건축자재용으로서의 재활용 가능성을 검토하고자 실시되었다. D항만 준설토의 중금속 함량은 Zn이 526.0~13,150.1 mg/kg의 범위를 나타내는 등 심한 오염상태이었다. 준설토(30P)의 주요 화학조성은 SiO₂(48.30 wt%), Al₂O₃(16.60 wt%), CaO(10.10 wt%), Fe₂O₃(7.75 wt%)이었으며, 점토는 SiO₂가 70.82 wt%, Al₂O₃ 18.78 wt%, 유리프리트는 SiO₂가 71.75 wt%, CaO 13.99 wt%, Na₂O 8.51 wt% 함유되어 있었다. 준설토를 점토에 10~40 wt% 첨가한 후 1,000°C와 1,100°C에서 소성한 시편의 압축 강도는 각각 132.6~178.5 kgf/cm²와 581.2~793.7 kgf/cm²이었다. 준설토가 40 wt% 첨가된 경우 (SC46) 1,100°C에서 소성한 경우가 793.7 kgf/cm²로 1,000°C에서 소성한 경우의 153.0 kgf/cm² 보다 5 배 이상 높게 나타나 1,100°C 온도가 소성에 더 적합한 것으로 판단되었으며, KS 1종벽돌 기준을 만족시켰다. 또한, 시편의 용출시험 결과 폐기물관리법상 지정폐기물 판정기준치를 크게 하회하는 것으로 나타났다.

주제어 : 항만 준설토, 점토, 유리프리트, 중금속, 소성, 압축강도

Abstract : This research was performed to evaluate the recycling feasibility as a construction material of dredged harbor soil mixed with clay and glass frit. Concentration of heavy metals of the dredged soil from D harbor was severely high, showing Zn of 526.0~13,150.1 mg/kg. The dredged soil was mainly composed of 48.30 wt% SiO₂, 16.60 wt% Al₂O₃, 10.10 wt% CaO, 7.75

†Corresponding author
(E-mail: wan5155@kangwon.ac.kr)

wt% Fe₂O₃. The clay and the glass frit contained 70.82 wt% SiO₂ and Al₂O₃ 18.78 wt%, and 71.75 wt% SiO₂, 13.99 wt% CaO, 8.51 wt% Na₂O, respectively. After adding 10~40 wt% to the clay and sintering them at 1,000°C or 1,100°C, the compressive strength of the sintered specimens showed 132.6~178.5 kgf/cm² or 581.2~793.7 kgf/cm², respectively. In case of SC46 with the addition 40 wt% of the dredged soil to the clay, the compressive strength (793.7 kgf/cm²) of specimen sintered at 1,100°C was over 5 times higher than that at 1,000°C. The specimen mixed with 40 wt% of dredged soil, 60 wt% of clay and 1 wt% of glass frit satisfied the 1st grade standard for clay brick by KS L 4201. The results of all specimens by Korean Standard Leaching Test also satisfied the standard criteria.

Keywords : Dredged harbor soil, Clay, Glass frit, Heavy metals, Sintering, Compressive Strength

1. 서 론

준설이란 하천이나 해안의 바닥에 쌓인 흙이나 암석을 파헤쳐 바닥을 깊게 하는 일을 말하는 것으로 항만을 포함한 연안역 개발, 항로, 정박지 조성 및 개량, 매립공사를 위한 토사 채취, 해저의 퇴적된 오염물질 제거에 의한 환경 유지 및 개선, 하천 개수 및 수로 조성 등의 목적으로 행해진다[1]. 국내에서는 1998년 마산만을 시작으로 그 동안 전국 7개 해역에서 해양환경개선사업의 일환으로 오염퇴적물에 대한 정화사업이 실시되어 왔다. 정화 방법으로는 모두 오염퇴적물을 준설에 의하여 제거하는 방법이 사용되었고 이 과정에서 발생된 오염준설 물질들은 마산만(연안매립)을 제외하고는 전량 외해투기로 최종처리되었다[2]. 항로유지 및 오염해역 준설사업으로 발생하는 준설토는 1976년 조사 이후 매년 발생량이 꾸준히 증가하고 있는 상황이다[3].

‘토양환경보전법’에 의하면 준설토는 토양환경보전법에서 규정하는 시험방법에 따라 분석한 결과 오염기준 이내이면서 이물질 함유량이 부피기준 1% 이내이면 폐기물에 해당되지 않고, 오염물질이 토양환경보전법 기준에 만족하지 않는 준설토는 사업장 일반폐기물, 건설폐기물에 해당된다[4]. 2008년 해양배출처리기준(해양환경관리법 시행규칙 제12조 제2항 관련 [별표 8])이 강화됨에 따라 기준 이상의 오염물질을 함유하고 있을 경우 해양배출이 금지되었다[5]. 또한 해양관련 법규상에서 준설토는 오염도와 무관하게 해양폐기물로 분류되어 유효활용 자체가 불가능한 상태이다[6].

최근까지 발생되고 있는 준설토는 주로 매립

처리되어 왔으며, 일부는 “해양오염 및 해상재해방법”에 의거하여 막대한 비용으로 해양투기 처리하여 왔으나 2012년부터는 해양투기가 금지되어 이에 대한 대책이 시급한 실정이다. 사토 처리로의 재활용은 사토장 확보에 어려움이 있으며, 사토 처리된 퇴적물로부터 발생하는 2차적 환경오염문제가 발생할 수 있으므로 바로 적용지에 투입하기에는 어려움이 따른다. 따라서 준설토를 단순매립이나 사토 처리하는 것 보다는 퇴적물의 특성이 고려된 재활용을 통하여 오염발생 요인을 제거하고 자원으로의 가치를 높일 수 있는 방안을 마련하는 것이 필요하다[4]. 준설토의 조성 및 가소성은 일반 점토와 유사한 특징을 갖는다[7]. 일본 및 유럽 등 선진국의 경우 단순매립보다 신기술 및 신공법의 개발로 공학적 성질이 우수하며 오염도가 낮은 준설토를 방파제, 안벽 및 호안 시공시 적절하게 건설재료로 이용하는 등의 유효활용기술을 적극적으로 활용하고 있으나 국내의 경우 인식 부족과 폐기물로 분류되는 현행 법규 및 관련 기술의 부족으로 현장에서 재처리 및 유효활용이 실용화되지 못하고 있는 실정이다[6]. 관련 연구로는 해양준설토를 이용한 인공염습지 조성재[8] 또는 식재지반 용토[9]로서 활용방안, 해안연안 준설점토를 이용한 매립지 차수재 활용방안[10], 항만준설토를 이용한 경량골재 활용방안[11] 등이 있다. 또한 하상준설토의 경우 그 동안 매립 및 복토용으로만 사용하던 것을 건설소재용 모르타르로 재활용 가능성이 있음을 확인하였으며, 적정 혼합량은 40~50 wt%이었다[12].

본 연구는 고상폐기물인 준설토를 재활용하여 가능성을 갖는 건축자재용으로서의 재활용 가능성

을 검토하고자 실시되었으며, 혼합물질로 저급점토와 유리폐기물 프리트(frit)를 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 조건

본 연구를 위하여 준설토, 점토 및 유리프리트를 실험재료로 사용하였다. 준설토는 폐기물 재활용 방안으로 선정하였고 점토는 시편 제조를 위한 주원료로서 시편의 골격유지를 위하여 사용하였다. 또한 유리프리트는 저온 소성을 위한 용제로 사용하기 위하여 선정하였다. 준설토는 중금속 및 오염도가 높은 물질의 선적 및 하역이 이루어져서 오염이 심각할 것으로 예상되는 D항내의 3개 지점에서 grab sampler를 이용하여 채취하였으며, 선박이 접안하는 곳의 번호를 따서 각각 23P, 25P, 30P로 명명하였다(Fig. 1). 준설토는 풍건하여 0.5 mm 체로 거른 후 통과한 미립자를 사용하였다. 혼합물질로는 강원 S사에서 공급하고 있는 저가의 저급점토(clay)와 소다석회를 파쇄한 유리폐기물 프리트(frit)를 사용하였다. 이전 연구에서 신 등[13]은 저급점토에 저온 액상소결을 위해 유리프리트(폐유약)를 사용한 바 있다.

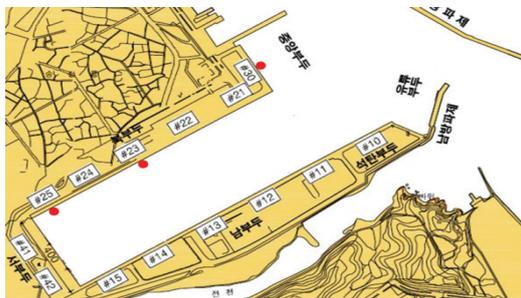


Fig. 1. Sampling point map of dredge harbor soil.

본 연구에서는 준설토 혼합비 및 소성온도에

따른 영향을 주요 인자로 검토하였다. 시편은 Fig. 2와 같은 일반적인 세라믹 제조 공정에 따라 제조하였으며, 조성비는 Table 1에 나타내었다. 준설토-저급점토를 건조질량비로 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70 및 40 : 60으로 혼합한 후 용제로 유리폐기물 프리트를 모두 1 wt%씩 첨가하였다. 각 시편은 1,273 kg/mm²으로 일축 가압하여 지름 10 mm, 두께 12 mm의 디스크형으로 제조하고 각각 1,000°C와 1,100°C에서 30분 동안 소성하였다.

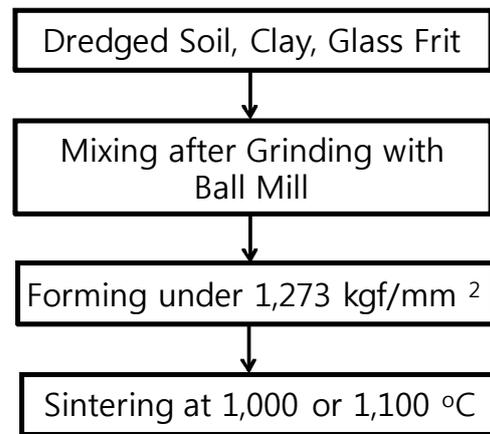


Fig. 2. Schematics of experimental procedure.

2.2 시편 특성과 방법

준설토의 pH와 중금속 함량은 토양오염공정시험법[14]에 따라 전처리한 후 pH는 pH 210 (HANNA instruments, US), 중금속은 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES; Vista-PRO, Varian, Australia)를 이용하여 분석하였다. 준설토의 휘발성 고형물 휘발성 고형물(Volatile Solids, VS)과 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)는 폐기물공정시험법[15]과 토양화학분석법[16]에 따라 분석하였다. 준설토, 점토,

Table 1. Experimental condition for this research (Unit : wt%)

Specimen	Dredged Soil	Clay	Glass frit
SC19	10	90	
SC28	20	80	
SC37	30	70	1
SC46	40	60	

유리프리트의 화학적 성분은 X-선 형광분석기(XRF; ZSX100e, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였으며, target은 Rh를 사용하였다. 준설토, 점토, 그리고 시편의 결정상은 X-선 회절분석기(XRD: D/Max-2500V, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 이때 분석조건은 target은 CuK α , acceleration voltage 40kV, 150mA, scan speed: 4°/min., scan range: 5°~80°로 하였으며, monochrometer 사용조건으로 측정하였다. 준설토와 점토의 열적 특성은 시차열분석기(TG-DTA, STA409PCLuxx, NETZSCH, Germany)를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 1,200°C까지 air 분위기에서 측정하였다. 소결시편의 치밀화 및 기공형성 여부를 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSH-6300, JEOL, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 겔보기 밀도와 압축강도는 KS L 3305에 따라 만능시험기(UTM; Fast Track 8801, USA)를 이용하여 측정하였다. 준설토 및 소결시편의 중금속 용출특성은 폐기물공정시험법의 용출시험방법(KSLT, Korean Standard Leaching Test)[15]에 따라 전처리하고 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES; Vista-PRO, Varian, Australia)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 출발물질의 물리화학적 특성

준설토의 물리화학적 특성과 중금속 함량을 3회 반복 분석한 후 평균치를 Table 2에 나타내었다. 23P, 25P 그리고 30P의 pH는 8.32~8.65로 약알칼리성이었으며, 휘발성 고형물(Volatile Solids, VS) 함량은 각각 9.14 wt%, 3.21 wt%, 8.12 wt%를 나타내었다. 또한 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)은 각각 1.67 wt%, 1.35 wt%, 그리고 1.68 wt%를 나타내었다. 부산항만 퇴적물의 휘발성 고형물 함량은 8.4~10.6 wt%이었으며[17], 일본 동경국제공항 확장공사 및 해안 주변 정비사업에서 발생한 해수 준설토의 pH는 7.9~8.2, 유기물함량(Organic Matter, OM)은 3.9~4.4 wt%를 나타내었다[9].

세 지점에서 채취한 준설토(23P, 25P, 30P)의 중금속 함량을 분석한 결과 total Cr은 27.1~46.6 mg/kg, As 13.5~20.2 mg/kg, Pb 35.1~538.7 mg/kg, Cd 1.9~55.1 mg/kg, Cu

31.6~149.3 mg/kg, Zn 526.0~13,150.1 mg/kg, Hg 0.000~0.065 mg/kg, 그리고 Ni은 11.2~15.8 mg/kg을 나타내었다. 세 지점 중 30P의 경우 토양환경보전법 3지역 우려기준과 비교할 때에도 대부분의 항목이 기준치에 육박하는 것으로 나타났으며, 특히 Zn은 13,150.1 mg/kg으로 기준치 2,000 mg/kg을 크게 초과하였다. 미국 환경보호청(EPA)과 캐나다 온타리오 환경부 퇴적물 환경기준과 비교할 때에도 D항만 준설토의 오염도는 매우 높은 것으로 나타났다. Song 등[18]은 항만 준설토 재활용을 위한 위해성 평가를 위해 우리나라 주요 항만의 준설토현황을 조사하였다. 조사된 준설토에서 Fe과 Mg 함량이 각각 9,200~37,000 mg/kg과 7,900~12,200 mg/kg으로 높게 나타났다. K, J, 그리고 G항의 경우 Cd은 2.19~2.31 mg/kg이었으며, Cr은 12 mg/kg을 초과하였다. Pb은 G항 준설토에서만 검출되었다. 이 등[19]이 조사한 마산만 준설토의 오염농도는 Zn이 149~2,610 mg/kg, Cd 0.75~12.20 mg/kg, Pb 22.4~109.0 mg/kg, Cu 45.7~336.0 mg/kg, Ni 24.4~141.0 mg/kg, Cr 39.7~278.0 mg/kg, 그리고 Hg 0.08~1.19 mg/kg이었다. 부산항만 준설토의 중금속 함량은 As와 Cd가 불검출, Cr 불검출~31.5 mg/kg, Cu 22.2~209.3 mg/kg, Fe 1,592~32,290 mg/kg, Zn 9.3~266.3 mg/kg, 그리고 Pb 불검출~58.0 mg/kg을 나타내었다[17]. 일본 동경국제공항 확장공사 및 해안 주변 정비사업에서 발생한 해수 준설토를 분석한 결과 Cu가 7.3~8.7 mg/kg, Zn 8.3~8.8 mg/kg, Cd 0.3 mg/kg, Pb 4.8~5.3 mg/kg, Cr 0.6 mg/kg, As 0.8 mg/kg으로 국내 항만준설토와 비교할 때 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다[9]. 이는 상기 인용된 국내 준설토는 선박 등 오염원의 물류 이동이 많은 항만에서 채취한 것이어서 일본의 공항 주변에서 채취된 준설토보다 농도가 더 높았을 것으로 판단된다.

가장 오염농도가 높은 것으로 밝혀진 준설토 30P와 혼합물질인 점토 및 유리프리트의 화학적 조성을 XRF로 분석하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 준설토(30P)의 화학조성은 SiO₂(48.30 wt%), Al₂O₃(16.60 wt%), CaO(10.10 wt%), Fe₂O₃(7.75 wt%)로 소성시 용제 역할을 할 수 있는 Fe₂O₃ 함량이 높은 것을 볼 수 있다. 점토는 SiO₂가 70.82 wt%, Al₂O₃ 18.78 wt%이고 유리프리트는 SiO₂가 71.75 wt%, CaO 13.99 wt%, Na₂O 8.51 wt%를 함

Table 2. Physicochemical characteristics of sediments

Sample	pH	VS		TOC (%)	Cr	As	Pb	Cd	Cu	Zn	Hg	Ni
		(%)	(mg/kg)									
23P	8.32	9.14	1.67	46.6	20.2	173.4	24.1	123.0	4,728.8	0.065	13.2	
25P	8.65	3.21	1.35	37.1	13.5	35.1	1.9	31.6	526.0	0.000	11.2	
30P	8.37	8.12	1.68	40.2	34.5	538.7	55.1	149.3	13,150.1	0.000	15.8	
Korean Soil Contamination Concern Standard Criteria		1 Area		5 ^{a)}	25	200	4	150	300	4	100	
		3 Area		40 ^{a)}	200	700	60	2,000	2,000	20	500	
USEPA Sediment Quality Standard Criteria ^{b)}		Non polluted		-	-	<40	-	<25	<90	-	<20	
		Moderately polluted		-	-	40~60	-	20~50	90~200	-	20~50	
		Heavily polluted		-	-	>60	>8	>50	>200	-	>50	
Ontario Sediment Quality Guideline ^{b)}		No effect level		-	-	-	-	-	-	-	-	
		effect level		-	-	31	0.6	16	120	-	16	
		effect level		-	-	250	10	110	820	-	75	

^{a)} as Cr⁶⁺

^{b)} Cited by Choi and Lee (2011)

Table 3. Chemical Composition of Raw Materials

Material	Chemical composition (wt%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO
Dredged Soil (30P)	48.30	16.60	10.10	2.63	2.37	3.62	7.75	2.38	1.77
Clay	70.82	18.78	1.90	1.12	0.03	6.39	0.81	0.14	0.01
Glass frit	71.75	2.29	13.99	1.43	0.07	1.24	0.69	8.51	0.03

준설토와 점토의 화학적 결정상을 X-선 회절 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 준설토에서는 Quartz(SiO₂), Muscovite ((K,Na)(Al, Mg, Fe)₂(Si_{3.1}Al_{0.9})O₁₀(OH)₂), Sodalite(Na₈(Al₆Si₆O₂₄)Cl₂), Calcite(CaCO₃) 등이 관찰되고 있으며 일반적으로 점토질이 많이 함유되어 있음을 알 수가 있다. 점토(Clay)는 주 결정상이 Quartz와 Muscovite인 것으로 관찰되었다.

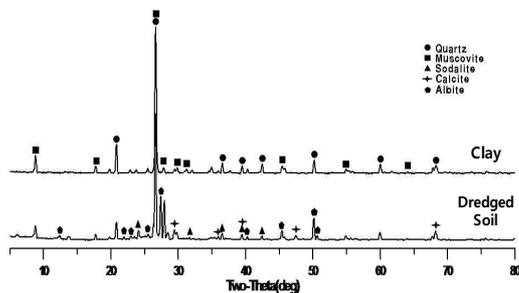


Fig. 3. XRD patterns of dredged soil and clay.

준설토와 점토의 열적 특성을 TG-DTA로 분석하여 Fig. 4(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 준설토와 점토의 경우 80~150°C에서 중량감소를 동반한 흡열피크는 층간수의 제거이고, 300~700°C에서 중량감소를 동반한 발열피크 원료 내에 함유되어 있는 결정수와 유기물의 연소에 의한 것으로 판단된다. 700~800°C에서 준설토의 중량감소와 흡열피크는 CaCO₃의 탈탄산 반응에 의한 것으로 판단되며, 총무게 감량은 11.98% 정도였다[20].

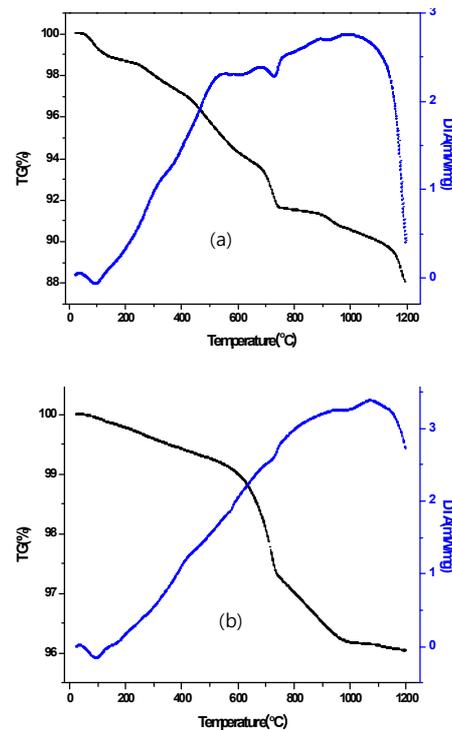


Fig. 4. TG-DTA curves of (a) dredged soil and (b) clay.

3.2 소성된 시편의 특성

소성온도에 따른 시편의 겉보기 밀도를 Fig. 5에 나타내었다. 1,000°C에서 소성한 경우 준설토 혼합비에 따라 겉보기 밀도가 다소 증감하며 5.90~5.97 g/cm³을 나타내었고, 1,100°C에서 소성한 경우 준설토 혼합량이 10~40 wt%까지 증가함에 따라 5.47 g/cm³에서 5.40 g/cm³까지 감소하는 경향을 보였다. 1,100°C의 경우 준설토 혼합량이 증가함에 따라 겉보기 밀도가 감소하였는데 준설토에 함유되어 있는 CaCO₃의 탈탄산

반응에 의한 것으로 생각된다. 또한 1,100°C에서 소성한 경우의 겉보기 밀도가 1,000°C의 경우보다 약 0.5 g/cm³ 정도 낮은 것으로 나타났다.

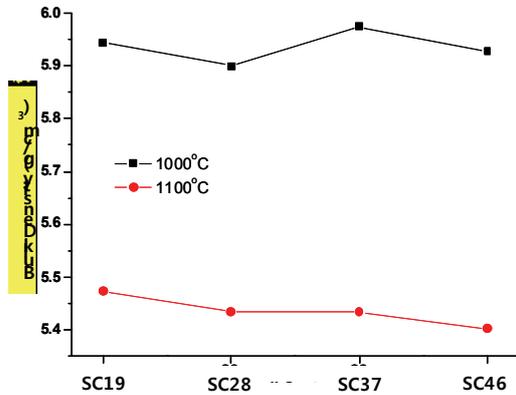


Fig. 5. Bulk density of dredged soil-clay-frit specimen according to dredged soil addition content and sintering temperature.

원료 혼합비와 소성온도에 따른 시편의 압축강도를 Fig. 6에 나타내었다. 1,000°C 소성의 경우 준설토 첨가량이 10~40 wt%까지 증가하여도 압축강도는 132.6~178.5 kgf/cm²의 범위에서 크게 변화하지 않았다. 그러나 1,100°C 소성에서는 준설토 첨가량이 10 wt%(SC19)인 경우 압축강도가 581.2 kgf/cm²이었으나 40 wt%(SC46)에서는 793.7 kgf/cm²까지 증가하였다. 압축강도가 가장 높았던 SC46을 살펴보면 1,100°C에서 소성한 경우가 793.7 kgf/cm²로 1,000°C에서 소성한 경우의 153.0 kgf/cm² 보다 5배 이상 높게 나타나 1,100°C 온도가 소성에 더 적합한 것으로 판단되었다. KS 규격에 의하면 KS L 4201에 의한 점토벽돌의 기준은 1종 벽돌의 경우 압축강도 24.50 N/mm² (230 kgf/cm²) 이상, 흡수율 10% 이하이고, 2종벽돌은 압축강도 20.59 N/mm² (210 kgf/cm²) 이상, 흡수율 13% 이하이며, 3종벽돌은 압축강도 10.78 N/mm² (110 kgf/cm²) 이상, 흡수율 15% 이하이다[21]. 본 연구에서 흡수율은 측정하지 못하였으나 압축강도만으로 볼 때는 준설토 혼합량을 10~40 wt%까지 변화시킨 경우 모두 1종 벽돌기준을 크게 상회하고 있었다. 무기계 바인더에 하상준설토를 10~90 wt% 첨가하여 60°C에서 8시간 양생하여 제조한 시편

의 7일 압축강도는 10~40 wt% 첨가에서 488.4~603.7 kgf/cm²을 높게 나타냈으며, 적정 하상준설토 활용량은 40~50 wt% 정도라고 하였다[12].

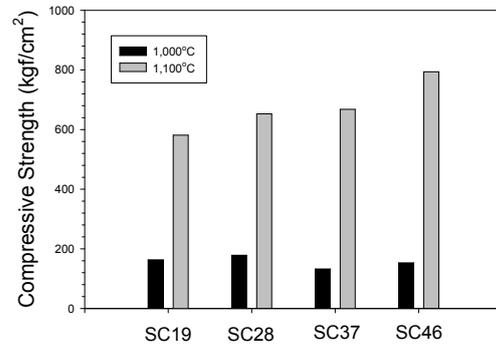


Fig. 6. Compressive strength of dredged soil-clay-frit specimens according to dredged soil addition content and sintering temperature.

따라서 소성온도에 따른 영향에서는 1,100°C가 1,000°C보다 더 적합한 것으로 나타났으며, 1,100°C에서 소성한 시료에 대해서 준설토 혼합량에 따른 각 시편의 X-선 회절을 분석하여 Fig. 7에 나타내었다. 시편의 주결정상으로 Quartz(SiO₂), Anorthite(Ca(Al₂Si₂O₈)), Anorthoclase ((Na_{0.667}K_{0.333})(AlSi₃O₈)) 상이 관찰되었으며, 준설토 혼합량이 증가함에 따라 Quartz상의 피크 intensity가 감소하고, Anorthite의 intensity는 증가하였다. 이는 준설토(30P) 성분 중 10.1 wt%를 차지하는 CaO가 준설토 혼합량이 증가함에 따라 더 많이 첨가되는 효과를 나타내었으며, 이 CaO가 SiO₂와 유리상의 Al₂O₃ 성분과 반응하여 Anorthite상이 생성되었기 때문으로 판단된다. 또한 원료의 화학성분에서 보듯이 Fe₂O₃ 및 알칼리 성분이 용제(flux) 역할을 하여 SiO₂, Al₂O₃, CaO가 서로 반응하여 Anorthite상과 Anorthoclase상을 형성하는데 역할을 한 것으로 생각된다[22].

1,100°C에서 소성된 시편의 미세구조를 Fig. 8에 나타내었다. 모든 시편에서 기공이 관찰되었으며, 준설토 양이 증가함에 따라 기공의 크기가 감소되고 있어 알칼리 성분이 소성 시 용제 역할을 하여 액상 소결이 진행되어 조직이 치밀해 되었음을 알 수 있었다. 또한 첨가된 유리프리트도

액상 소결제로 작용한 것으로 판단된다[9].

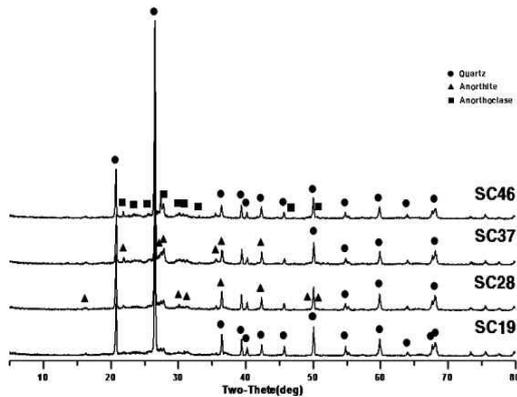


Fig. 7. XRD patterns of dredged soil-clay-frit specimen sintered at 1,100°C.

3.3 시편의 중금속 용출 특성 및 물질수지

소성온도 및 혼합비에 따른 시편의 중금속 용출특성을 Table 4에 나타내었다. 소성온도에 따른 중금속의 용출특성은 중금속 항목 간에 다소 상이한 결과를 나타내었다. T-Cr, Cu, Ni는 소성온도가 1,100°C일 때가 1,000°C일 때 보다 용출농도가 낮게 나타났으나, As, Pb, Zn 등은 이와 반대로 1,000°C일 때 더 높은 중금속 용출특성을 나타내었다. 그러나, 이들 용출농도는 폐기물관리법상 지정폐기물 판정기준치와 비교할 때 상대적으로 매우 낮은 농도로 미미한 수치간의 차이는 크게 의미가 없다고 판단된다. 함유량 농도가 가장 높았던 Zn(13,150.1 mg/kg)은 소성 후 모든 시편에서 0.1 mg/L 미만의 농도를 나타내었다. 결론적으로 초기에 모든 중금속 함량이 매우 높았던 준설토를 점토 및 유리프리트와 혼합하여 소성한 결과 중금속 용출특성이 크게 개선될 수 있었다. 박 등[23]은 부산 신항만 공사에

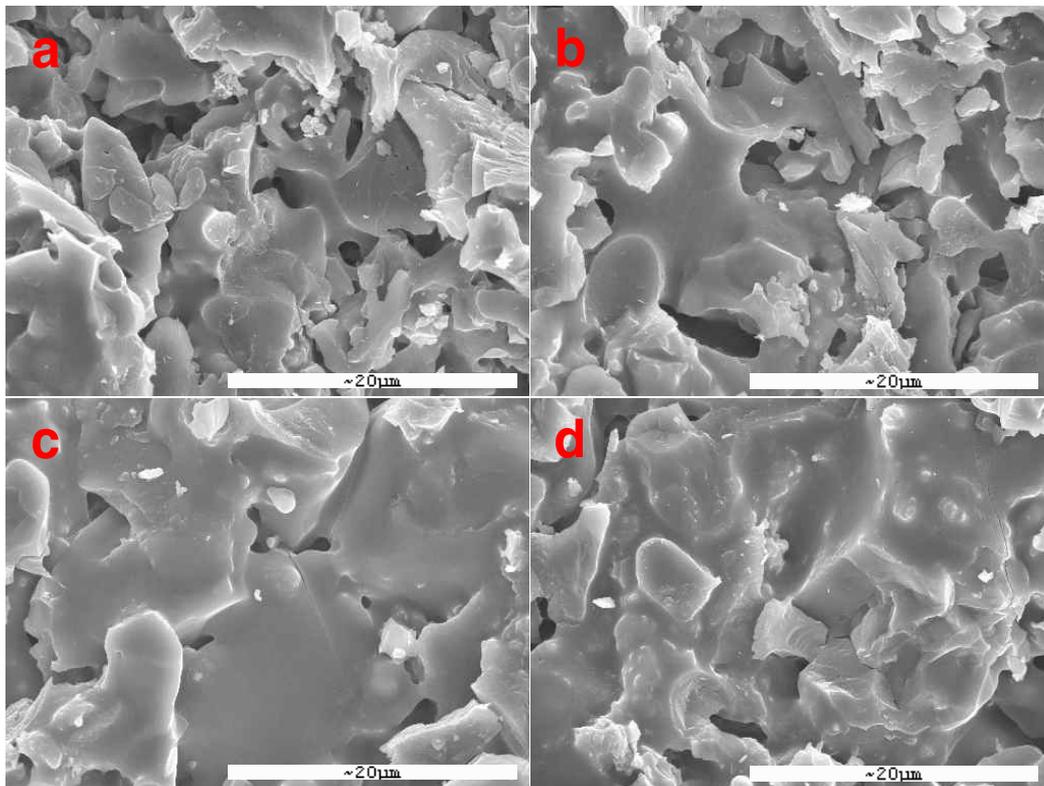


Fig. 8. SEM images of dredged soil-clay-frit specimens sintered at 1,100°C.
(a) SC19, (b) SC28, (c) SC37, and (d) SC46.

Table 4. Leached Heavy Metals Analyzed by Korean Standard Leaching Test (Unit : mg/L)

Sintering temp. (°C)	Sample	Cr	As	Pb	Cd	Cu	Zn	Hg	Ni
1,000	SC19	0.025	0.039	0.011	0.001	0.015	0.005	ND ^{a)}	0.010
	SC28	0.041	0.045	ND	ND	0.012	0.007	ND	0.009
	SC37	0.031	0.039	0.002	0.001	0.010	0.014	ND	0.008
	SC46	0.036	0.058	0.011	ND	0.005	0.006	ND	ND
1,100	SC19	0.005	0.085	0.022	ND	0.007	0.051	ND	ND
	SC28	0.006	0.086	0.007	0.001	0.006	0.080	ND	ND
	SC37	0.006	0.092	0.017	0.001	0.005	0.083	ND	ND
	SC46	0.006	0.083	0.003	0.001	0.008	0.088	ND	ND
Standard Criteria ^{b)} (mg/L)		1.5 (as Cr ⁶⁺)	1.5	3.0	0.3	3.0	-	0.005	-

a) Not detected

b) Criteria by Korean Standard Leaching Test for specific wastes identification

Table 5. Mass Balance for Heavy Metals in Case of SC 46 Specimen Sintered at 1,100 °C by Basis of 1 kg

Heavy metal	Input mass before sintering (mg)	Mass captured in specimen (mg)	Output mass to environment (mg)	Leaching rate to environment ($\times 10^{-9}$ %)
Cr	16.080	16.074	0.060	0.37
As	13.800	13.717	0.830	6.01
Pb	215.480	215.477	0.030	0.01
Cd	22.040	22.039	0.010	0.05
Cu	59.720	59.712	0.080	0.13
Zn	5,260.040	5,259.952	0.880	0.02
Hg	0.000	0.000	0.000	0.00
Ni	6.320	6.320	0.000	0.00

서 발생된 준설토를 분석한 결과 Cu가 0.01~0.03 mg/L, Zn 0.03~0.19 mg/L, Cr 0.01~0.02 mg/L로 분석되어 폐기물관리법상 지정폐기물 판정 기준치 이하로 나타나 해양배출이 가능한 수준이었다고 보고하였다.

Table 5에는 1,100°C에서 소성한 SC 46 시편 1 kg에 대하여 중금속 물질수지를 세운 것이다. 한 예로 가장 농도가 높은 Zn에 대하여 살펴보면 다음과 같이 계산할 수 있다. 시편 제조시 항만준설토의 첨가량을 40 wt%로 하였으므로 Zn 유입량은 $13,150.100 \text{ mg/kg} \times 0.4 = 5,260.040$

mg이 되고 용출시험에 의하여 환경에 누출될 수 있는 양은 $0.088 \text{ mg/L} \times 10 \text{ L/kg} = 0.880 \text{ mg}$ 이 된다. 따라서 소성시 휘발되는 중금속이 없다고 가정하면 5,259.952 mg이 시편 내에 갇혀 있게 되며, 환경에 누출되는 비율은 $0.02 \times 10^{-9}\%$ 가 된다.

4. 결 론

본 연구는 고상폐기물인 준설토와 혼합물질인

점토 및 유리프리트를 이용하여 기능성을 갖는 건축자재용으로서의 재활용 가능성을 검토하고자 실시되었으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. D항만 준설토의 pH는 8.32~8.65, 휘발성 고형물 함량은 3.21~9.14 wt%, TOC는 1.35~1.68 wt%이었다. 중금속 함량은 total Cr이 27.1~46.6 mg/kg, As 13.5~20.2 mg/kg, Pb 35.1~538.7 mg/kg, Cd 1.9~55.1 mg/kg, Cu 31.6~149.3 mg/kg, Zn 526.0~13,150.1 mg/kg, Hg 0.000~0.065 mg/kg, 그리고 Ni는 11.2~15.8 mg/kg으로 심한 오염상태를 나타내었다.
2. 중금속 오염도가 가장 높았던 준설토(30P)의 주요 화학조성은 SiO₂(48.30 wt%), Al₂O₃(16.60 wt%), CaO(10.10 wt%), Fe₂O₃(7.75 wt%)이었으며, 점토는 SiO₂가 70.82 wt%, Al₂O₃ 18.78 wt%, 유리프리트는 SiO₂가 71.75 wt%, CaO 13.99 wt%, Na₂O 8.51 wt% 함유되어 있었다.
3. 준설토의 결정상에서 Quartz(SiO₂), Moscovite ((K,Na)(Al,Mg,Fe)₂(Si_{3,1}Al_{0,9})O₁₀(OH)₂), Sodalite(Na₈(Al₆Si₆O₂₄)Cl₂), Calcite (Ca(CO₃)) 등이 관찰되었으며, 점토는 주결정상이 Quartz와 Moscovite으로 나타났다.
4. 준설토를 점토에 10~40 wt% 첨가한 후 1,000°C와 1,100°C에서 소성한 시편의 압축강도는 각각 132.6~178.5 kgf/cm²와 581.2~793.7 kgf/cm²이었다. 준설토가 40 wt% 첨가된 경우(SC46) 1,100°C에서 소성한 경우의 793.7 kgf/cm²로 1,000°C에서 소성한 경우의 153.0 kgf/cm² 보다 5배 이상 높게 나타나 1,100°C 온도가 소성에 더 적합한 것으로 판단되었으며, KS 1종벽돌 기준을 만족시켰다.
5. 중금속 함량이 매우 높았던 준설토를 점토 및 유리프리트와 혼합하여 소성하여 용출특성을 분석한 결과 모두 폐기물관리법상 지정폐기물 판정기준치를 크게 하회하는 것으로 나타났다.

References

1. D.D. Jeong, A Study on the Behavior of Dredged Materials in Dumping Area, Korea Marine Univ. Ph. D. Dissertation (2001).
2. Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, "Maritime Pollution Sediments : Development of Treatment Methods and Technologies II" (2009).
3. Y.C. Song, J.W. Lee, H.G. Yeom, G.R. Yoon, Estimation of Contamination Status and Recycling Possibility for Dredged Harbor Sediment, *Jr. Kor. Soc. of Waste Manage. 2003 Autumn Symposium*, 975 (2003).
4. S.H. Kim, H.Y. Choi, H.Y. Jeong, S.M. Hwang, M.S. Kim, Y.D. Park, W.S. Jo, Fundamental Study on Sediment Treatment by Lime Solidification, *Jr. Kor. Soc. of Waste Manage. 2012 Spring Symposium*, 372 (2012).
5. K. Kim, K.Y. Choi, S.H. Kim, G.H. Hong, Feasibility of Present Soil Remediation Technologies in KOREA for the Control of Contaminated Marine Sediment: Heavy Metals, *Jr. Kor. Soc. of Env. Eng.*, 32(12), 1076 (2010).
6. G.L. Yoon, C.W. Lee, W.S. Jeong, Korean Environmental Standards for Beneficial Use of Dredged Materials, *Jr. of Kor. Geotechnical Soc.*, 24(5), 5 (2008).
7. M.A. Kang, S. Kang, Effect of Red Mud Additions on Bloating Behavior of Artificial Aggregates Made from Coal Bottom Ash-Landfill Ash-Dredged Soil System, *Jr. Kor. Soc. of Waste Manage.*, 28(1), 67 (2011).
8. S.Y. Park, B.H. Lee, J.Y. Lee, Y.M. Lee, I.C. Lee, G.J. Seong, Study on Recycling as Construction Material for Artificial Salt Marsh of Marine Sediment, *Jr. Kor. Soc. of Waste Manage. 2007 Autumn Symposium*, 466 (2007).
9. W.T. Kim, Y.H. Yonn, Physico-Chemical Properties of Dredged Soils as Planting Soil, *Jr. Kor. Institute of Landscape Architecture*, 32(6), 95 (2005).
10. J.B. Cho, J.H. Hyun, S.T. Cho, K.H. Choi, Utilization of Dredred Mud in Landfill Liner System, 24(50), 869 (2002).

11. Y.L. Wei, J.C. Yang, Y.Y. Lin, S.Y. Chuang, H.P. Wang, Recycling of Harbor Sediment as Lightweight Aggregate, *Marine Pollut. Bulletin*, 57, 867 (2008).
12. H.J. Jeong, E.Y. Ha, S.G. Son, Y.D. Kim, Development of Mortar Using Dredged River Sediment and Inorganic Binder, *Jr. Kor. Soc. of Waste Manage. 2012 Spring Symposium*, 161 (2012).
13. D.Y. Shin, S.M. Han, K.N. Kim, H.J. Lee, The Properties of Permeability and Freeze-Thaw Resistance of Water-Permeable Paving Brick Using Wastes, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 41(3), 210 (2004).
14. Ministry of Environment, Soil Contamination Standard Method (2009).
15. Ministry of Environment, Solid Waste Standard Method (2007).
16. Agricultural Research & Extension Services, Soil Chemistry Analysis Method (1988).
17. B.R. Choi, T.Y. Lee, Evaluation of Organic Compounds and Heavy metals in Sediments from the Busan Harbor, *Jr. Kor. Soc. of Waste Manage.*, 28(3), 269 (2011).
18. Risk Assessment for Recycling of Dredged Harbor Sediment, *Jr. Kor. Soc. of Waste Manage. 2004 Spring Symposium*, 503 (2004).
19. C.W. Lee, H.P. Jeon, K.A. Ha, Ecology Recovery of Contaminated Dredged Materials in Masan Bay, Korea, *Jr. the Env. Sci.*, 17(1), 29 (2008).
20. J.T. Song, S.D. Yun, D.W. Ryou, K. Sop, Manufacture and Properties of Coal Fly Ash-Clay Body, *Jr. Kor. Ceramic Soc.*, 33(7), 771 (1996).
21. Korean Standard Association, KS L 4201_Clay Brick (2012).
22. J.T. Song, S.D. Yoon, M.S. Ahn, K.S. Han, Mineral Compositions of the Heated Coal Fly Ash, *Jr. Kor. Assoc. of Crystal Growth*, 5(2), 178 (1995).
23. S.H. Park, S.J. Park, J.D. Im, E.S. Lee, I.S. Kim, Variation of Marine Environment by Ocean Dumping of Dredged Sediment from Busan New Harbor, *Jr. Kor. Soc. of Waste Manage. 2007 Autumn Symposium*, 275 (2007).