

하수슬러지 소각재를 재활용한 친환경 건설 소재의 재료적 특성

조병완^{1)*} · 이재익²⁾ · 박승국³⁾ · 이재승¹⁾

¹⁾한양대학교 토목공학과 ²⁾한국건설기술연구원 ³⁾대한건설정책연구원

Properties of Eco-Construction Material Using Recycled Sewage Sludge Ash

Byung-Wan Jo^{1)*}, Jea-Ik Lee²⁾, Seung-Kook Park³⁾, and Jae-Seung Lee¹⁾

¹⁾Dept. of Civil Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾Advanced Environment Tech Research Dept., Korea Institute of Construction Technology, Goyang 411-712, Korea

³⁾Korea Research Institute for Construction Policy, Seoul 156-714, Korea

ABSTRACT As the 21st century began, cement and concrete that are representatives of modern building materials became a major factor in global warming, air pollution and environmental pollution. Also, the problems that are generated while pursuing high performance and high strength became social issues. Therefore, it has become urgent to prepare counter plans. This study has aimed at the recycling of sewage sludge ash and developing it as a new concept in building material which serves the environmental considerations for long-lasting developmental purpose. Also, the study aimed to find a substitute for scarce natural resources and to secure high techniques for waste recycling. The purpose of this study was also to solve fundamentally secondary environmental pollution. The results revealed that the chemical components of sewage sludge ash are mainly SiO₂ and Al₂O₃ which are similar to the components of pozzolan. Also, it was identified that sewage sludge ash can be utilized as a hardened specimen with an alkali activated pozzolan reaction. Considering the possibility of appropriate strength development and the advantage of drying shrinkage, compared with that of cement, it was believed that sewage sludge ash can demonstrate a function as a substitute for cement given.

Keywords : sewage sludge ash, pozzolan, alkali activator, recycle, building material

1. 서 론

천연자원의 의존도가 매우 높은 시멘트는 건설 재료의 핵심적 위치를 차지하고 있으나 시멘트는 제조 과정 중 원료를 탈탄산 ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$)시키는 소성 공정에서 시멘트 1톤당 약 700 kg의 매우 많은 이산화탄소를 발생시켜 시멘트 산업에서 발생하는 온실가스의 55~60%를 차지한다. 이것은 지구 온난화 현상의 주요 원인으로써 2005년 2월부터 온실가스 감축 협약인 교토의정서 발효에 대한 대책 마련이 개발이 시급한 실정이다. 한편, 국내 하수슬러지의 발생량은 2004년 말 기준으로 전국 268개 하수종말처리시설에서 연간 2,426,070톤이 발생하여 육상매립 및 해양투기를 80% 이상, 소각을 12% 정도 하고 있으며, 농지환원이나 조경 등 재 이용은 약 5%에 그치고 있다. 그러나 슬러지의 육상매립은 2003년도 이후 완전 금지되어 현재 80% 이상의 슬러지를 해양 배출에만 의존하고 있으나, 런던협약에 의해 앞으로 5년

안에 해양 투기가 제한될 예정이다. 국내 연구는 전무한 실정이며, 국외동향을 살펴보면 일본은 'metro brick'라 불리는 벽돌, 하천공사 석재를 만들며, 미국에서는 'Naturite TM'라 명명된 인공토가 토양개량제, 매립지복토제, 경사지녹화토 등으로 다양하게 이용되어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 하수슬러지의 매립 금지로 인해 지속적으로 증가되는 소각 처리 방법의 부산물인 하수슬러지 소각재를 재활용한 신개념 건설 소재를 개발하여 부족한 천연자원을 대체하고, 고도의 폐기물 자원화 기술 확보 및 2차 환경오염 문제를 근본적으로 해결하고자 하였다.

하수슬러지 소각재의 건설 소재 개발을 위한 기초 단계로 하수슬러지 소각재의 화학적 조성, 시료의 pH, 중금속 용출시험, X선회절분석 (XRD), 전자현미경분석 (SEM) 등을 통해 재료적 특성을 파악하고, 모르타르를 제작하여 기공률 및 변수별 압축강도 측정을 통해 적정 배합을 찾았으며, 마지막으로 모르타르의 건조수축 측정을 통해 하수슬러지 소각재 모르타르의 물리적 특성을 알아보았다.

*Corresponding author E-mail : joycon@hanmail.net

Received August 28, 2006, Accepted October 10, 2007

©2007 by Korea Concrete Institute

2. 실험 개요

본 연구에서는 하수슬러지 소각재를 시멘트 대체 자원으로 개발하기 위하여 하수슬러지 소각재의 재료적 실험을 통해 경화 메커니즘을 구명하였고, 하수 슬러지 소각재 모르타르를 제작하여 적정 배합비 및 일축압축강도, 기공률, 건조수축량 등의 역학적 특성을 구명하였다.

2.1 사용 재료

2.1.1 하수슬러지 소각재

본 실험에서 사용한 하수슬러지 소각재 (sewage sludge, SS)는 서울의 9개 구와 광명시의 하수를 처리하는 서남하수처리장 내 소각장에서 채취한 것으로 하수슬러지의 소각재는 수분함량이 80%인 탈수케익 상태의 슬러지를 유동층 방식 (Table 1)으로 850°C에서 소각한 시료이다.

2.1.2 알칼리 활성화제 및 골재

플라이애쉬나 화산재와 같이 높은 온도에서 소각된 하수 슬러지 특성은 포졸란 특성 및 안정된 유리질 구조로 판단하고, 선행 연구^{1,2)}를 통해 알칼리 활성화제로서 수산화나트륨 (NaOH)을 사용하여 모르타르를 제작하였다. 또한, 하수슬러지 소각재의 모르타르 제작에 있어 잔골재는 비중 2.6, 조립률 2.9인 국내 표준사를 사용하였으며 그 특징은 Table 2에서 보여주고 있다.

Table 1 Incinerator of sewage sludge ash

Incineration method	Incineration temp. (°C)	Sojourn time (sec)	Oxygen concentration (%)
Fluidized bed/nozzle design	≥ 850	≥ 6	4~6

Table 2 Physical characteristics of sand

Material	Density	Fineness modulus	Absorption (%)
Sand	2.6	2.9	0.94

Table 3 Mix proportions

Type	Mixing proportion (%)						Type	Mixing proportion (%)				
	SS	BFS	CaO	Sand	NaOH	Water		SS	BFS	CaO	Sand	NaOH
S1C1	27.52	0.00	0.00	49.54	18.35	4.59	S2C3B1-1	19.27	4.13	4.13	49.54	22.94
S2C1	27.52	0.00	0.00	49.54	18.35	4.59	S2C3B2-1	17.89	5.50	4.13	49.54	22.94
S1C2	24.77	0.00	2.75	49.54	18.35	4.59	S2C3B1-2	18.42	3.95	3.95	47.37	26.32
S2C2	24.77	0.00	2.75	49.54	18.35	4.59	S2C3B2-2	17.11	5.26	3.95	47.37	26.32
S1C3	23.39	0.00	4.13	49.54	18.35	4.59	S2C4B1-1	17.89	4.13	5.50	49.54	22.94
S2C3	23.39	0.00	4.13	49.54	18.35	4.59	S2C4B2-1	16.51	5.50	5.50	49.54	22.94
S1C4	22.02	0.00	5.50	49.54	18.35	4.59	S2C4B1-2	17.11	3.95	5.26	47.37	26.32
S2C4	22.02	0.00	5.50	49.54	18.35	4.59	S2C4B2-2	15.79	5.26	5.26	47.37	26.32

S# C# B# - #

S# : Curing temperature (20°C, 90°C)

C# : Displacement ratio of CaO (0%, 10%, 15%, 20%)

B# : Displacement ratio of blast furnace slag (15%, 20%)

-# : Displacement ratio of NaOH (12%, 24%)

2.1.3 생석회 및 고로슬래그

포졸란반응에서 유리성분과 반응하여 C-S-H 수화물을 형성하는 Ca(OH)₂를 생성시키기 위해 생석회 (calcium oxide, CaO)를 혼화재로 사용한다. 강도 증진과 내구성 증진을 위해 고로슬래그 (blast furnace slag, BFS)의 첨가량을 변화시킨 배합들의 압축강도를 비교하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 시료 분석

하수슬러지 소각재의 재료적 특성 파악을 위해 성분 분석기를 이용하여 화학적 조성을 조사하였고, 하수슬러지의 소각 후 유해물질을 파악하기 위해 H연구원에 의뢰하여 하수슬러지 소각재에 대한 중금속용출시험 (KS M 1426)을 시행하였다.

2.2.2 재료적 특성

하수슬러지 소각재의 알칼리 활성화 반응 전·후의 입자 모양과 형태, 알칼리 활성화 반응 후의 화합물 조성 등을 통해 경화 메커니즘에 접근하기 위하여 전자현미경 (SEM, J사의 JSM-6700F)과 X선 회절분석기 (XRD, R사의 D/MAX RINT 2000)를 통하여 그 특성 및 수화 생성물을 확인해 보았다.

2.2.3 하수슬러지 소각재 모르타르 제조

하수슬러지 소각재 모르타르 제작을 Table 3에서 보는 바와 같이 배합하였다. 하수슬러지 소각재를 변수에 따라 KS L 5109 ‘수경성 시멘트페이스트 및 모르타르의 기계적 혼합 방법’을 참고하여 50 × 50 × 50 mm의 각주형 시험체를 제조하였다. 양생방법은 20의 공기중 양생과 90°C의 건조양생을 실시하였다. 하수슬러지 소각재와 Ca(OH)₂의 반응성을 알아보기 위해 하수슬러지 소각재에 생석회 및 고로슬래그 치환율을 0~20%로 변화하여 시험체를 제작한 후, 양생방법별 채령 3, 7, 14, 28일 압축강도를 측정하였다.

변수별 압축강도 측정값 중 높은 값을 나타낸 실험배합비를 이용하여 NaOH의 적정량을 알아본 결과, 알칼리 활성화 하수슬러지 소각재는 수경성이 약한 물질로써 물은 오히려 강도 저하의 원인이 될 것으로 판단되어서 본 실험에서는 적정 배합비를 위하여 물-결합재비를 최대한 낮추고 NaOH 양을 늘렸다.

2.2.4 기공률

알칼리 활성화 하수슬러지 소각재 모르타르의 유해물질 유출정도와 수분의 외부로부터 침투 정도, 내화물의 침식 등의 정도를 알아보기 위하여 KS L 3114 ‘내화 벽돌의 겉보기 기공률 흡수율 및 비중 측정 방법’에 준하는 방법으로 기공률을 측정하였다. 측정 방법은 재령 28일 이상의 알칼리 활성화 하수슬러지 소각재 모르타르를 80~90°C에서 24시간 이상 건조시켜 무게 (W_1)를 측정하고, 끓는 물에 2시간 동안 넣어둔 다음 상온이 될 때까지 방냉한 후 모르타르를 꺼내어 물기 제거 후 무게 (W_2)를 측정하고, 측정값을 이용하여 아래의 식에 의해 겉보기 기공률을 구하였다.

$$P_0(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100 \quad (1)$$

2.2.5 압축강도

압축강도 실험은 모든 배합비에 대해 KS F2405 ‘콘크리트의 압축강도 시험 방법’의 규정 방법에 따라 실험을 시행하였다.

2.2.6 건조수축

Table 3의 모든 배합비에 대하여 KS F 2424 ‘모르타르 및 콘크리트의 길이 변화 시험 방법’에서 콘크리트규정에 준하는 방법에 따라 길이 변화 실험을 실시하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 공시체의 크기는 25×25×310 mm로서 양단에 길이 변화 측정용 스티드(stud)를 매설하였으며 각 배합비마다 3개씩 제작하였다. 하수슬러지 소각재를 길이 변화 측정용 몰드에 타설하고, 90°C 건조양생하였다. 시험체의 건조수축 측정을 KS F 2424에 재령 1, 4, 8주 및 3, 6, 9, 12개월로 규정되어 있으나, 하수슬러지 소각재의 높은 흡수율의 영향으로 초기 건조수축이 클 것으로 예상되어, 선행 연구³⁾의 실험 방법을 바탕으로 탈형 후 1일간 건조로에서 건조양생한 후 처음 1일간은 12시간 간격, 이후 재령 7일까지는 1일 간격, 재령 10일, 14일, 17일, 21일, 28일을 측정 시간으로 정하였다. 규정된 측정 시간마다 공시체를 다이얼게이지로 측정하고, 그 길이를 표준척을 사용하여 보정하였다.

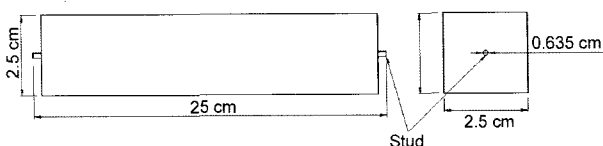


Fig. 1 Specimen for drying shrinkage

3. 결과 및 분석

3.1 화학적 조성

하수슬러지 소각재의 화학적 조성은 Table 4와 같다. 하수슬러지의 화학적 조성은 지역이나 계절 등에 따라 차이가 날 수 있으나, 본 연구에서 사용한 하수슬러지 소각재의 성분은 위 표에서와 같이 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3성분계적으로 볼 때, CaO 10% 이하인 Class F급 플라이애쉬(fly ash, FA)와 유사한 것으로 나타났다^{4,5)}.

미국재료시험학회(ASTM) 규격에 따르면, 포졸란 물질로 분류하는 기준을 포졸란 물질 활성도로 나타내는데, 하수슬러지 소각재는 포졸란 물질 활성도를 나타내는 SiO₂+Al₂O₃+CaO의 합이 70% 이상인 77.05%로 기준을 만족하고 있다. 하수슬러지 소각재를 성분별로 확인해보면, 실리카(SiO₂) 성분은 47.05%로써 KS에 규정된 포졸란 물질의 기준 45% 이상 보다 조금 높게 나왔으나, 포졸란 반응에서 주요한 성분중 하나인 CaO 함량은 6.72%로 매우 저조하게 나와 보다 활발한 포졸란반응을 유도하기 위해서는 화학적 변화가 필요한 것으로 판단되었다.

3.1.1 산성도(pH)

Table 5와 같이 하수슬러지 소각재의 pH는 7.6으로 중성에 가까운 값을 나타내었다. 시험은 폐기물공정시험법상 고상 폐기물 pH 시험 방법에 따라 실시하였다. 시험 결과, 대부분의 소각재들이 강알칼리성의 성질을 갖는 것과 비교할 때 다량의 에트린자이트 생성을 통해 활발한 경화반응을 유도하기 위해 알칼리 자극제의 사용이 필요한 것으로 판단되었다.

한편 알칼리 활성제를 사용한 하수슬러지 경화체의 pH는 약 13~14로 강염기성을 나타내는 것으로 측정되었다.

Table 4 Chemical composition of SS

Material Composition	SS	FA	BFS
SiO ₂	47.05	54.60	35.16
Al ₂ O ₃	25.28	24.66	16.38
Fe ₂ O ₃	11.28	10.5	0.83
CaO	4.72	2.58	40.56
Na ₂ O	1.23	-	-
K ₂ O	2.72	-	-
MgO	2.5	1.37	2.12
SO ₃	-	0.94	1.84
Total	94.78	94.65	97.34

Table 5 pH of sewage sludge ash

Type	SS	FA	Cement
pH	7.6	13	14

3.2 중금속용출시험

하수슬러지 소각재의 중금속용출시험은 H연구원에 의뢰하여 폐기물 공정 시험법에 의한 방법으로 Table 6와 같이 유해 성분이 모두 기준치 이하였다. 또한 Table 6의 시험성적서에서 나타나듯이 강열감량이 1.5% 이하로 일반적 플라이애쉬의 평균 강열감량인 7%보다 낮게 나타났다. 낮은 수치의 강열감량은 유기물과 미연탄소분의 함유율이 낮은 것으로, 미연탄소분은 강한 흡착력에 의해 강도발현의 저해 요인으로 알려져 있다. 따라서 하수슬러지 소각재는 경화체 제작에 있어 강도발현 저해요소나 유해요소는 없을 것으로 판단되었다.

3.3 재료적 특성

3.3.1 물리적 특성

Fig. 2(a)와 같이 하수슬러지 소각재는 대부분이 구형 입자인 석탄회의 플라이애쉬⁶⁾와는 조금 다르게 벌크 형태의 불규칙한 모양으로 표면이 거칠고 모가 나있는 형태이다. 입자 자체에도 많은 수화 생성물이 보이지 않고, 입자 내부에 많은 공극을 볼 수 있다. Fig. 2(b)는 하수슬러지 소각재에 생석회를 첨가하여 알칼리 활성화 반응을 시켰을 때의 SEM 촬영으로 Fig. 2(a)와 비교하였을 때 입자상의 공극이 많이 줄어들었고, 입자 자체의 공극 사이에 수화물이 채워지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2(c)는 고로슬래그를 추가한 것으로 입자 자체의 공극이 확연히 줄고 입자 주위에 수화생성물로 덮여 견고히 되어지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 생석회와 고로슬래그는 하수슬러지 소각재의 경화 과정에서 강도 증가의 주요한 첨가물이 될 것으로 판단되었다.

이와 같이 하수슬러지 소각재 (초기재령 3일)의 SEM 촬영들을 종합해 볼 때 하수슬러지 소각재의 알칼리 활성화 반응 뒤의 포졸란반응 현상은 하수슬러지 소각재의 입자를 중심으로 거친 입자의 표면이 부식을 하면서 입자의 공극이 채워지고 경화 생성물이 발생하며, 입자 표면위로 그 경화생성물들이 덮여가는 것으로 추측된다.

이와 같이 하수슬러지 소각재 (초기재령 3일)의 SEM 촬영들을 종합해 볼 때 하수슬러지 소각재의 알칼리 활성화 반응 뒤의 포졸란반응 현상은 하수슬러지 소각재의 입자를 중심으로 거친 입자의 표면이 부식을 하면서 입자의 공극이 채워지고 경화 생성물이 발생하며, 입자 표면위로 그 경화생성물들이 덮여가는 것으로 추측된다.

3.3.2 하수슬러지 소각재의 알칼리 활성화 반응

Fig. 3은 하수슬러지 소각재 자체에 NaOH를 반응시킨 후 초기재령(3일)의 XRD 결과이다. 그림과 같이 하수슬러지 소각재는 주로 석영 구조와 Albite상과 같은 화합물의 구조로 구성되어 있다.

Fig. 3과 생석회를 첨가 후 XRD 촬영한 Fig. 4와 비교하였을 때 Ca(OH)₂ 성분이 나타나지 않는 것으로 보아 하수슬러지 소각재 자체에 CaO 성분이 부족하여 Ca(OH)₂와 같은 수화생성물이 생기지 않는 것으로 판단된다. Fig. 4는 하수슬러지 소각재에 생석회를 첨가하여 NaOH와의 반응 후 초기 재령 (3일)일 때의 시편을 XRD 촬영한 것이다.

하수슬러지 소각재는 알칼리 반응 후 3NaAlSi₃O₄Na₂CO₃ (표기 : N), SiO₂ (석영 : Q), NaCaHSiO₄ (표기 : C), Ca(OH)₂ (수산화나트륨 : H), Ca₆(Al(OH)₆)₂(SO₄)₃(H₂O)₂₆ (에트링자이트 : E), 등과 같은 수화 생성물이 생성되었다. 이 중 Ca(OH)₂의 생성은 포졸란반응에 있어서 SiO₂와 Al₂O₃등과

Table 6 Korea leaching test (KLT)*

Element	Unit	Result
Pb	mg/l	ND
Cu	mg/l	ND
As	mg/l	ND
Hg	mg/l	<0.001
Cd	mg/l	ND
Cr	mg/l	ND
CN	mg/l	ND
P	mg/l	ND
TCE	mg/l	ND
PCE	mg/l	ND
LOI	%	1.5

*The Korea Yarn&Fabric Inspection Research Institute
ND = not detect (<0.1)

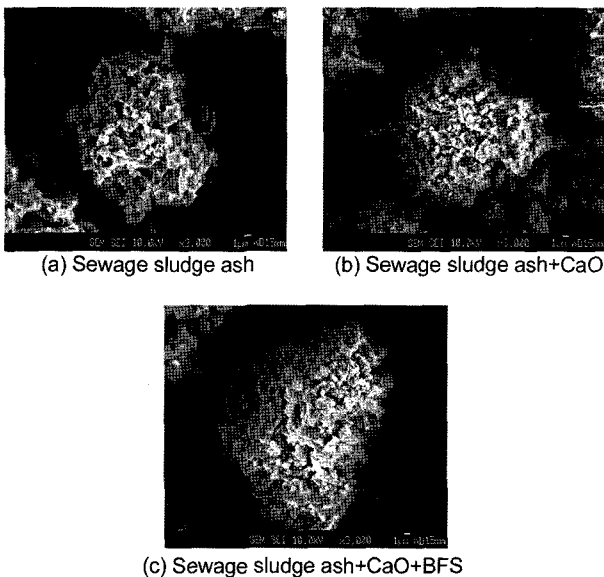


Fig. 2 The SEM images of specimens (×3,000)

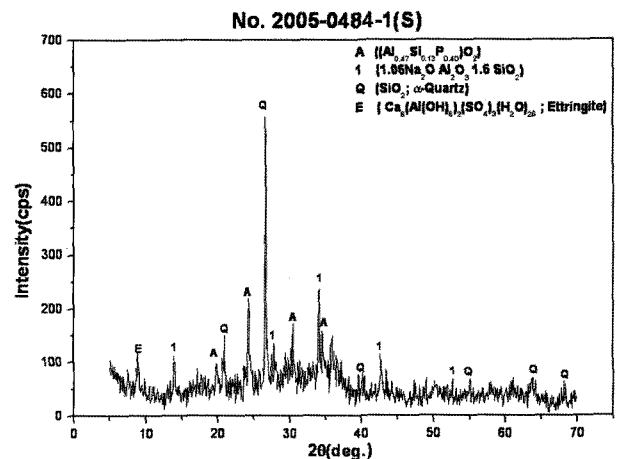


Fig. 3 Sewage sludge ash

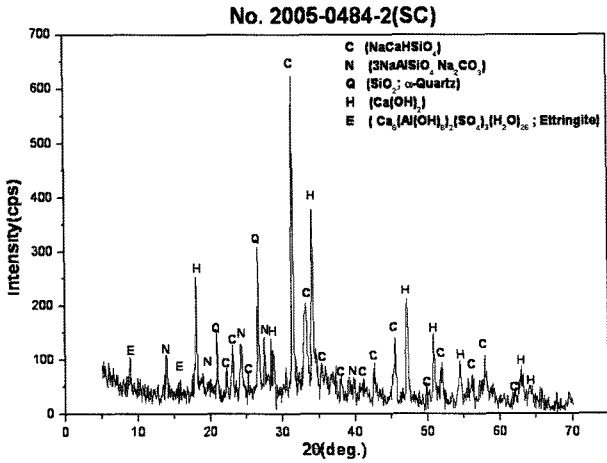


Fig. 4 Sewage sludge ash + CaO + NaOH

반응하는 중요한 화합물중 하나로, 하수슬러지 소각재가 포졸란반응에 의해 고형화 될 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

Fig. 5는 하수슬러지 소각재에 생석회와 고로슬래그를 첨가하여 NaOH와의 반응을 확인해보면 고로슬래그를 첨가하지 않은 XRD와 비교하여 볼 때 석영인 Q (SiO₂)가 사라지고 NaCaHSiO₄가 급격히 늘어난 것을 확인할 수 있다. XRD 촬영한 시료가 초기재령 (3일)인 것을 감안할 때 NaCaHSiO₄는 NaOH가 하수슬러지 소각재의 분자 구조를 붕괴하고 Ca(OH)₂하면서 Na성분이 SiO₂등의 성분과 결합하는 과정으로 보인다.

이 결과 역시 NaOH가 하수슬러지 소각재 및 고로슬래그의 포졸란반응을 일으킬 수 있는 환경을 만들어 주는 것으로 판단된다.

3.4 경화 메커니즘

하수슬러지 소각재는 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃등의 높은 산화물을 함유하고 있으며, 이 산화물은 하수슬러지 소각재의 80% 이상을 차지한다. 입자의 크기는 0.05~125.20 μm 정도이고, 평균 입경은 약 25~30 μm로 시멘트의 입경보다 약간 작다. 포졸란 물질들은 하수슬러지 소각재와 같

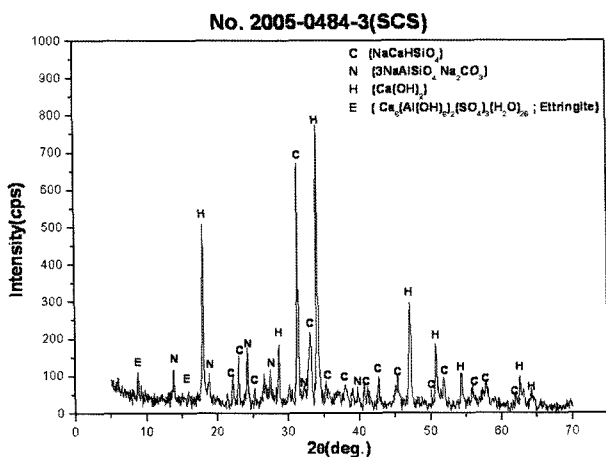


Fig. 5 Sewage sludge ash+CaO+BFS+NaOH

이 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃등의 함유량이 높고 입경이 작아 분말도가 높으며, Si, Al, Ca의 실리카-알루미나 연결이 견고하여 반응이 일어나기 위해서는 이 결합을 분해하여야 한다.

따라서 비수경성인 하수슬러지 소각재를 비소성으로 반응을 활성화시키기 위해 sulfate 또는 알칼리 활성화제의 첨가나 높은 염기성으로 입자표면층을 침식하여 내부의 반응 물질을 노출시켜야 한다.

하수슬러지 소각재와 NaOH를 혼합하면 내부 OH의 농도가 높아져 실리카-알루미나 등의 결합을 빨리 분해시키고 많은 양의 수화생성물을 만들면서 포졸란반응의 주반응 생성물인 Ca(OH)₂ (수산화칼슘)을 만들어 낸다. 수화생성물인 Ca(OH)₂은 상온에서 SiO₂, Al₂O₃, CaO 등으로 이루어진 또다른 수화생성물과 상온에서 서서히 반응하여 불용성의 C-S-H 또는 C-A-H 형태의 수화물 등을 생성하여 강도발현을 하는 것으로 나타났다.

3.5 압축강도

3.5.1 양생온도에 따른 압축강도

Fig. 6은 알칼리 활성화 하수슬러지 소각재에 생석회를 첨가하여 제작한 모르타르의 양생온도에 따른 압축강도이다. 표시(예: S1C1)에서 S1은 양생온도 20°C이고, S2는 양생온도 90°C를 나타내고 C1~4는 CaO의 첨가량을 나타내는데, Fig. 6에서와 같이 양생온도에 따라서 압축강도의 현저한 차이를 보인다. 하수슬러지 소각재는 20°C의 양생에서는 재령별로 뚜렷한 강도 증가를 볼 수 없었다. 이는 화학반응을 하기 위해서는 활성화 에너지 이상의 에너지가 필요하기 때문에 온도가 높아짐에 따라 활성화 에너지 이상의 에너지를 갖는 분자수가 증가하고, 온도가 높아질수록 분자의 운동속도가 증가하여 확산이 잘되므로 더욱 많은 반응 생성물을 만들어 보다 치밀한 구조를 가질 수 있는 것으로 판단된다.

따라서 알칼리 활성화 하수슬러지 소각재 모르타르와 같이 화학반응에 의한 경화체는 상온 (20°C)에서는 화학반응이 거의 일어나지 않고, 약 50°C 이상에서 NaOH 등

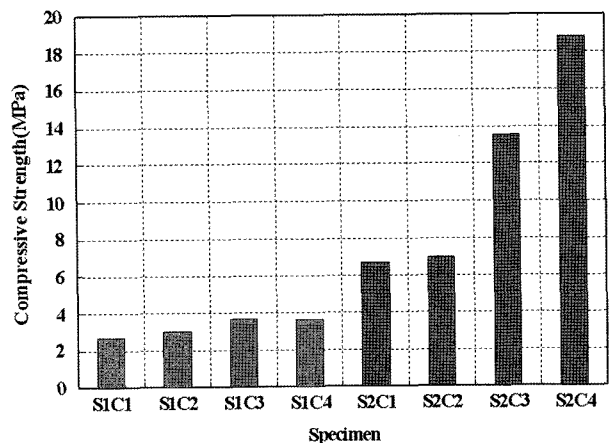


Fig. 6 Compressive strength by curing temperature (28days)

의 알칼리 반응이 활발히 일어나는 점을 고려하여 볼 때, 외부에너지가 공급되는 90°C에서 활발한 화학반응이 일어나 상온의 양생방법에 비하여 압축강도가 더욱 증가한 것으로 판단된다.

3.5.2 고로슬래그 첨가비율에 따른 압축강도

Fig. 7과 같이 알칼리 활성화 하수슬러지 모르타르는 고로슬래그의 치환율이 20% 일 때 높은 강도를 보였다. 이는 고로슬래그의 경우 SiO₂나 Al₂O₃의 함량은 하수슬러지 소각재와 비슷하나 입자의 형태나 반응성, 분자간의 결합력 등이 더욱 우수한 것으로 판단된다.

또한 고로슬래그는 비수경성인 하수슬러지 소각재와는 달리 잠재수경성에 의한 성질을 가지고 있어 물과 만나면 유리 상태인 칼슘이온 (Ca²⁺)이 용출되어 입자 표면에서 치밀한 불투수성 유리질 규산염 겔 피막을 형성하는데, 이때에 알칼리 활성화제가 OH⁻로 이 피막을 파괴하여 수경성과 같은 반응을 일으켜 강한 포졸란반응성을 가져오기 때문에 강도가 증진된다고 판단된다.

3.5.3 적정 배합비

하수슬러지 소각재 모르타르의 강도 증진을 위하여 Table 3의 고로슬래그가 첨가된 배합에 알칼리 활성화제 비율을 12~24% 올려 모르타르를 제작한 후 재령 28일 압축강도를 측정하였다. Fig. 8에서 보이듯이 NaOH의 비율을 12~24% 증가시킨 후 재령 28일 강도가 전체적으로 향상되었다. 이중 S2C4B2-2 모르타르보다 S2C4B2-1 모르타르가 가장 높은 강도인 42.12 MPa를 나타내었는데, 이는 NaOH비가 일정 비율 이상으로 들어가게 되면 물-결합재비의 증가로 인해 오히려 강도 저하의 원인이 된다는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 배합의 결과를 토대로 NaOH의 적정 배합은 전체 중량의 20~23% 정도가 적당한 것으로 판단된다. 알칼리 활성화 반응에서 중요한 요소인 NaOH는 하수슬러지 소각재 모르타르의 입자 표면을 부식시켜 Na와 Si, Al, Fe, Ca등과 반응하여 입자 표면에서 내부로 수화생성물을 만드는 작용을 한다. 하수슬러지 소각재 모르타르가 높은 강도를 내기 위해서

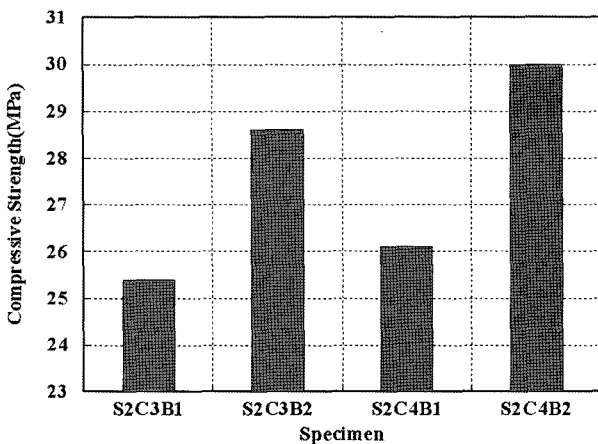


Fig. 7 Compressive strength by BFS (28days)

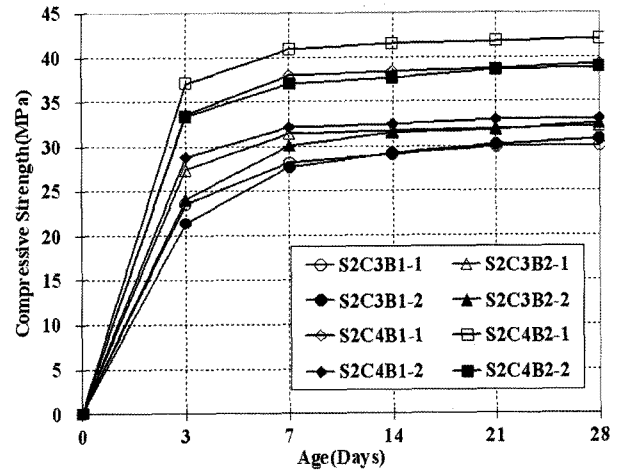


Fig. 8 Compressive strength by NaOH

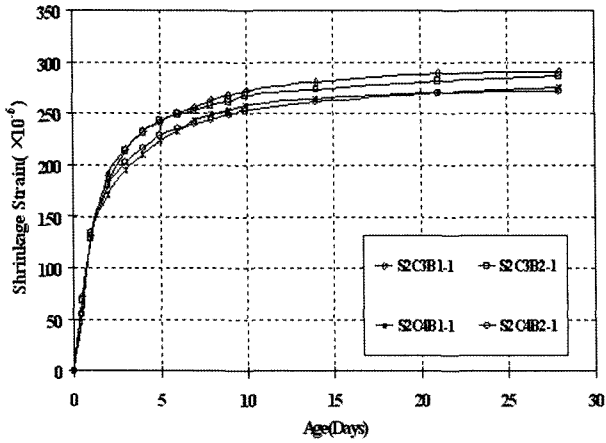
NaOH의 양이 많이 요구되는 것은 하수슬러지 소각재의 pH가 약 7.6인 중성의 성질을 가지고 있기 때문에 실리카-알루미나 등의 결합을 깨기 위해 강알칼리성 환경을 만들기 위한 것으로 판단된다. 그리고 재령별 강도에 따르면 재령 3일 강도가 28일 강도의 80% 정도를 차지하는 것은 하수슬러지 모르타르 강도 발현 과정에서 NaOH가 비수경성인 하수슬러지 소각재를 포졸란반응이 일어나게 하기 위해 인위적으로 알칼리성 환경을 만들어 분자구조를 붕괴하는 시간을 고온 양생 과정을 통해 급속히 이루는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

3.6 건조수축

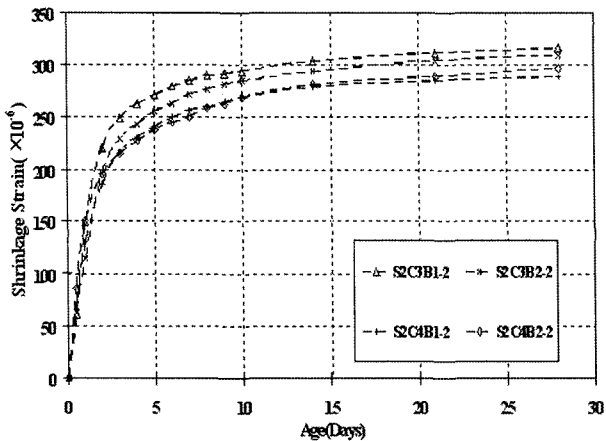
본 연구에서는 건조수축 측정 결과, Fig. 9와 같이 알칼리 활성화 하수 슬러지 소각재 모르타르는 건조수축 변형률이 270~320×10⁻⁶이었다. 다른 사람들 연구에서 일반 콘크리트의 건조수축변형률 400~700×10⁻⁶과 비교해보면 약 3배이고, 시멘트페이스트는 수배로 증가하며, 플라야쉬 경화체의 건조수축 변형률은 재령 28일까지 550~660×10⁻⁶을 나타내는 것⁸⁾과 비교하였을 때 매우 적은 변형률을 보여주고 있다. 이는 하수슬러지 소각재의 배합에서 물을 전혀 넣지 않고 50% NaOH에 포함되어 있는 물만으로 비빔을 하여 모르타르의 물-결합재비가 매우 낮아져 건조수축 변형률이 낮게 나타난 것으로 판단된다. Table 7은 하수슬러지 소각재 모르타르의 28일 건조수축 변형률을 100%로 봤을 때 각 재령별 변형률이다. Table 7과 같이 재령 3일에서의 평균 건조수축변형률은 재령 28일 변형률의 74.3%의 수준을 보여주고, 재령 7일에서는 평균 88.1%, 재령 14일에서는 평균 95.9%를 보여줌으로써 건조수축이 초기재령, 특히 재령 7일 안에 대부분 발생됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 낮은 물비의 배합과 건조양생방법에 의해 내부 반응 속도가 촉진되고, 공극 내 수분이 빠르게 건조되는 것에 기인하는 것으로 보인다.

Table 7 Drying shrinkage ratio

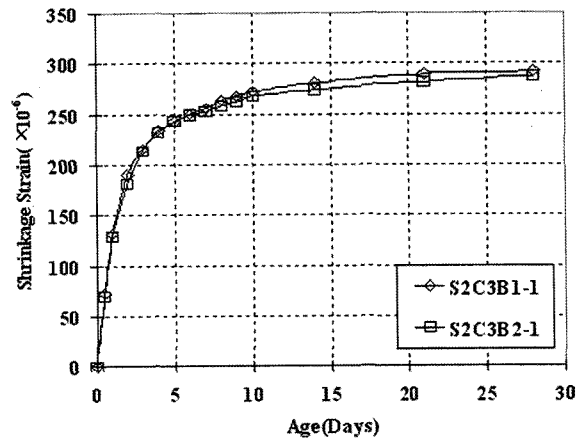
Type	Drying shrinkage (%)			
	3 days	7 days	14 days	28 days
S2C3B1-1	73.9	87.7	96.3	100
S2C3B2-1	74.5	88.1	95.5	100
S2C3B1-2	78.8	90.2	96.0	100
S2C3B2-2	74.2	88.1	95.1	100
S2C4B1-1	70.8	88.4	96.2	100
S2C4B2-1	74.5	88.4	96.3	100
S2C4B1-2	75.2	89.3	96.7	100
S2C4B2-2	72.5	84.7	94.8	100



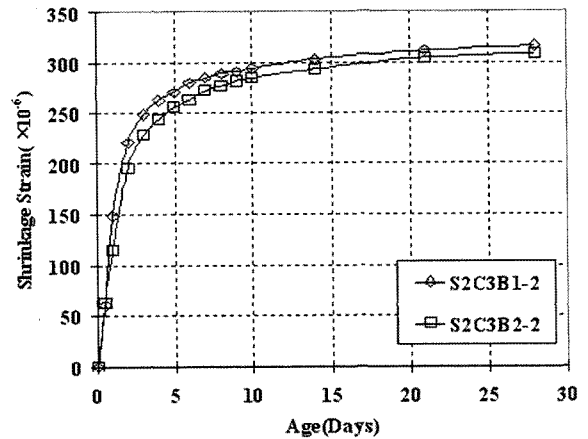
(a) Drying shrinkage strain by NaOH (12%)



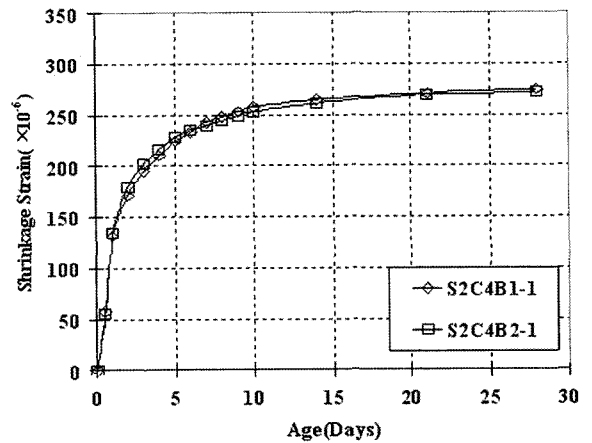
(b) Drying shrinkage strain by NaOH (24%)



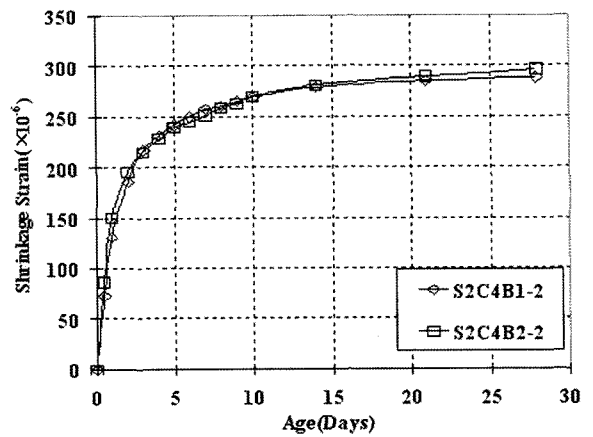
(a) S2C3B type (air curing)



(b) S2C3B type (dry curing)



(c) S2C4B type (air curing)



(d) S2C4B type (dry curing)

Fig. 9 Drying shrinkage strain

3.6.1 고로슬래그 비율에 따른 건조수축

Fig. 10(a)~(d)는 생석회의 첨가량과 NaOH 비율이 같은 경우 고로슬래그의 첨가량에 따른 건조수축 변화율을 비교한 것이다. 그래프에 따르면, 고로슬래그의 첨가량은 건조수축에 크게 영향을 주지 않는 것으로 보이나 대부분의 경우 고로슬래그의 첨가량이 높을수록 낮은 건조수축 변형률을 보였다⁹⁾. 이는 고로슬래그의 첨가량이 높을수록 강도가 증진되는 것과 같이 다량의 고로슬래그는 하수슬러지 소각재 모르타르의 내부 반응을 증가시키고, 수화물을 더욱 많이 형성시켜 경화체 내부의 모세관공극이 감소됨에 따라 수축을 저감시키는 것으로 판단된다.

Fig. 10 Drying shrinkage strain by BFS

3.6.2 알칼리 활성제 비율에 따른 건조수축

Fig. 11(a)~(d)는 모든 혼화제 배합이 같고 NaOH 비율이 다른 경우를 나누어 배열한 후 건조수축 변화율을 비교한 것이다. Fig. 10과는 다르게 각 그래프들이 NaOH의 비율에 따라 평균 22×10^{-6} 의 확인한 수축 변형률 차이를 보이고 있다. 배합에서 NaOH의 비율의 차이는 약 12%로 NaOH의 비율이 증가할수록 물-결합제비 역시 함께 증가되므로 이와 같은 수축 변형률 차이를 보이는 것으로 판단된다.

3.7 기공률

알칼리 활성화 하수슬러지 소각재 모르타르의 안정성을 평가하기 위하여 제작된 재령 28일에 모르타르 기공률을 측정하였다.

3.7.1 기공률과 압축강도와의 관계

Fig. 12와 같이 알칼리 활성화 하수슬러지 소각재 모르타르의 기공률은 7~10%의 분포를 보였고, 압축강도와 비교하여 보았을 때 기공률이 낮을수록 강도가 증진되는 특징을 보였다. 이는 높은 강도의 배합들이 내부 반응이 더욱 활발히 일어나 수화생성물이 많아지면서 공극이 치밀해 지는 것으로 판단된다.

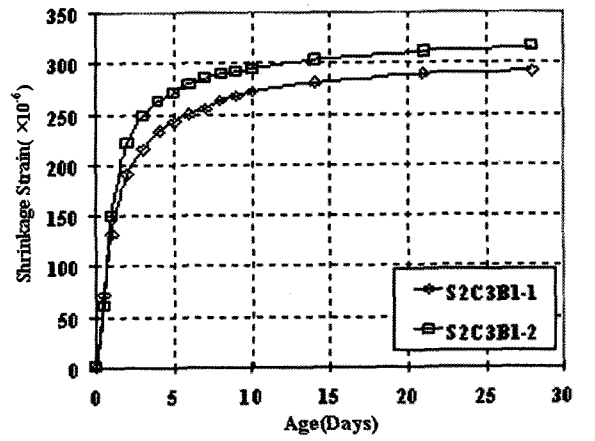
3.7.2 기공률과 건조수축 관계

알칼리 활성화 하수슬러지 소각재 모르타르의 기공률을 건조수축과 비교하여 Fig. 13과 같이 나타내었다. 기공률이 낮을수록 건조수축 변형률도 작게 나타내는 경향을 보이지만 뚜렷이 나타나지는 않았다. 이러한 현상은 압축강도의 결과와 마찬가지로 내부 수화물이 치밀할수록 내부 공극이 줄어들어 기공률이 낮아지게 되고 건조수축 변형률도 낮아지지만 배합비에 따른 특수성이 고려되어진다.

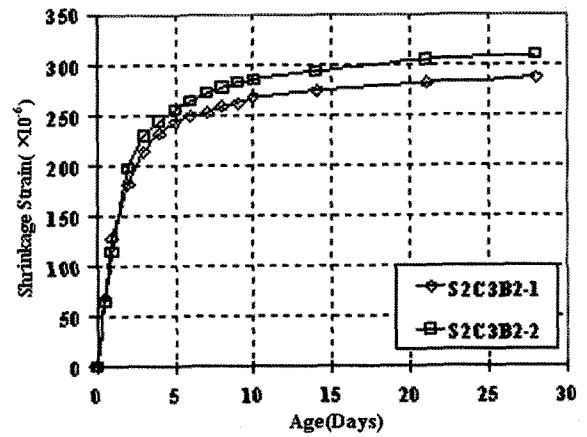
4. 결 론

하수슬러지 소각재를 친환경 건설 소재로 개발하기 위하여 재료적 특성과 모르타르 경화체의 물리적 및 역학적 특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

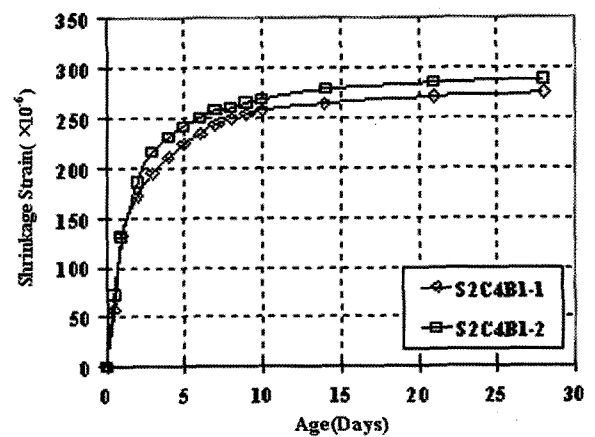
- 1) 서남하수처리장 하수슬러지 소각재 성분을 확인한 결과, 중금속 함유율은 모두 기준치 이하로 안정성을 나타냈으며, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ 성분량은 미국재료시험학회 규격의 포졸란 물질 활성도의 기준인 70% 이상으로 나타나 포졸란 물질로 판단되었다.
- 2) 하수슬러지 소각재의 SEM 및 XRD 촬영 결과, 하수슬러지 소각재를 알칼리 화학반응한 결과, 포졸란반응의 주요 성분인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생기지 않음에 따라 하수슬러지 소각재 자체에는 CaO 성분이 매우



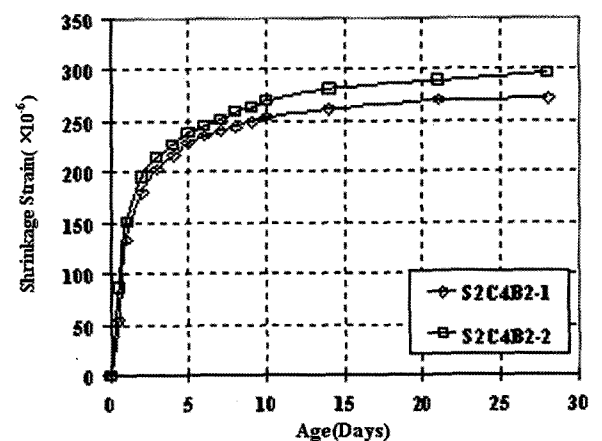
(a) S2C3B1 type



(b) S2C3B2 type



(c) S2C4B1 type



(d) S2C4B2 type

Fig. 11 Drying shrinkage strain by NaOH

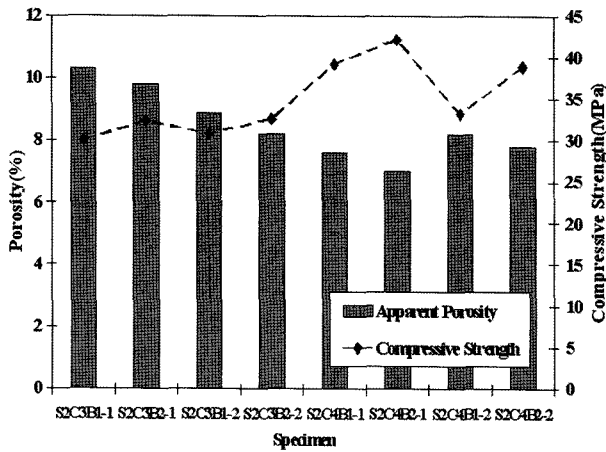


Fig. 12 Porosity and compressive strength

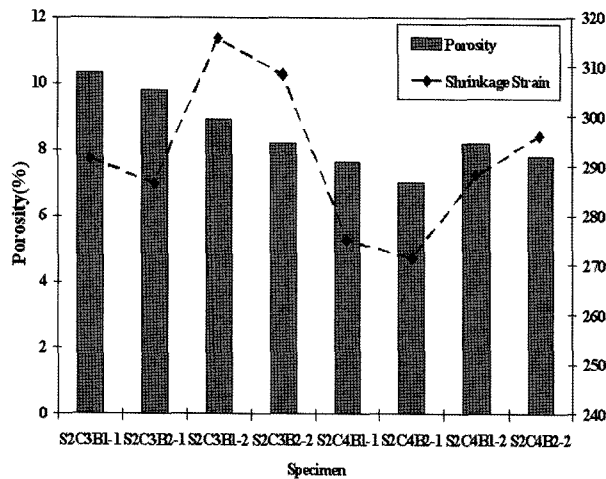


Fig. 13 Porosity and drying shrinkage strain

부족하여 활발한 포졸란반응성을 갖기에 불리한 것으로 보이며, 이에 포졸란반응의 활성화를 위해 생석회를 치환한 경우, 다량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되는 것으로 나타났다.

- 하수슬러지 소각재 모르타르 압축강도는 생석회와 고로슬래그의 치환량이 각각 소각재의 약 20% 일 때 높은 값을 나타내었다. 특히 고로슬래그의 치환량이 압축강도 증가에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 이는 고로슬래그가 잠재수경성 성질을 가지고 있어 물과 만나면 강한 포졸란반응성을 가져오기 때문으로 판단된다.
- 하수슬러지 소각재 모르타르의 건조수축 변형률은 $270\sim 320 \times 10^{-6}$ 으로 일반 시멘트나 플라이애쉬 경화체의 건조수축 변형률에 비하여 상당히 작은 변형률이 나타났다. 이것은 50% NaOH에 포함된 물만으로 모르타르를 제작하였기 때문에 물비가 낮아 건조수축 변형률이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

5) 하수슬러지 소각재 모르타르의 기공률 측정 결과, 기공률은 약 7~10% 정도의 분포로 생석회와 고로슬래그의 첨가량이 많을 수록 낮은 기공률을 보였다. 이는 생석회와 고로슬래그의 포졸란반응에 의해 수화물이 치밀해져 내부 공극이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다.

본 연구 결과와 같이 적정한 강도 발현의 가능성과 건조수축 등의 유리한 점을 고려할 때 하수슬러지 소각재는 알칼리 활성화에 의해 포졸란반응성을 갖는 경화체로 활용될 수 있음을 알 수 있었고, 추후 소각 기술의 지속적 기술 개발로 하수슬러지 소각재의 지역, 계절 등에 관계없이 특성 및 성분을 규격화 할 수 있다면 시멘트 대체재로서의 기능을 충분히 발휘할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M. V., and Peris-Mora E., "Mechanical Behavior of Mortars Containing Sewage Sludge Ash (SSA) and Portland Cements with Different Tricalcium Aluminate Content", *Cement Concrete Research*, Vol.29, No.1, 1999, pp.87~94.
- Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M.V., and Coreoles, A., "Use of Sewage Sludge Ash(SSA)-Cement Admixtures in Mortars", *Cement Concrete Research*, Vol.26, No.9, 1996, pp.1389~1398.
- Wang, Kuen-Sheng, Chiou, Ing-Jia, Chen, Ching-Ho, and Wang, Davin, "Lightweight Properties and Pore Structure of Foamed Material Made Form Sewage Sludge Ash", *Construction and Building Materials*, Vol.19, No.8, 2005, pp.627~633.
- Lee, C. Y. and Lee H.K., "Strength and Microstructural Characteristics of Chemically Activated Fly Ash-Cement Systems", *Cement Concrete Research*, Vol.33, No.3, 2003, pp.425~431.
- Shi, C. and Day, R. L., "Acceleration of the Reactivity of Fly Ash by Chemical activation", *Cement Concrete Research*, Vol.25, No.1, 1995, pp.15~21.
- Shi, C., "Early Microstructure Development of Activated Lime-Fly Ash Pastes", *Cement Concrete Research*, Vol.26, No.9, 1996, pp.1351~1359.
- Katz A., "Microscopic Study of Alkali-Activated Fly Ash", *Cement Concrete Research*, Vol.28, No.2, 1998, pp.197~208.
- ACI Committee 209, "Prediction of Creep, Shrinkage, and Temperature Effects in Concrete Structures", ACI Manual of Concrete Practice, ACI, 1997, pp.209~214.
- Song, S., Sohn, D., Jennings, H. M., and Mason, T. O., "Hydration of Alkali-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag", *Journal of Materials Science*, Vol.35, No.1, 2000, pp.249~257.

요 약 21세기에 들어와 현대의 건설 재료로 대표되는 시멘트·콘크리트는 이산화탄소 발생 등에 의한 지구온난화 현상, 대기오염, 환경오염 및 파괴 등에 대한 환경적 문제 및 고성능, 고강도 등에 대한 사회적 문제에 대한 대책마련이 시급한 실정이다. 이에 본 연구에서는 하수슬러지 소각재를 재활용하여 친환경적이며 지속 가능 개발에 적합한 신개념 건설 소재를 개발하여 부족한 천연자원을 대체하고, 폐기물 자원화 기술 확보 및 2차 환경오염 문제를 근본적으로 해결하고자 하였다. 연구 결과, 하수슬러지의 화학성분비는 SiO_2 와 Al_2O_3 로 주로 이루어져 있으며, 포졸란 물질의 성분과 유사하였다. 또한 하수슬러지 소각재는 알칼리 활성화에 의해 포졸란반응성을 갖는 경화체로 활용될 수 있음을 알 수 있었으며, 시멘트 콘크리트와 비교하여 적절한 강도 발현의 가능성과 건조수축 등의 유리한 점을 고려할 때, 추후 연구를 통하여 시멘트 대체재로서의 기능을 충분히 발휘할 수 있을 것으로 판단된다.

핵심용어 : 하수슬러지애쉬, 포졸란, 알칼리 활성화재, 재활용, 건설 소재