

폐기물 고용화에 있어서 Competing Ion Effect에 관하여

유광석, 안지환
한국지질자원연구원

Effect of ion competition on the solidification of wastes

Kwang-suk You, and Ji-whan Ahn
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

1. 서론

일반적으로 중금속은 각종 산업 원료 및 제품에 다양한 형태로 함유되어 있으며, 폐기물 형태로 자연 환경에 노출, 축적될 시 그 독성이 매우 강하기 때문에 주요 환경오염물질로 간주되고 있다. 특히 중금속의 물에 대한 용해도와 용해되었을 때의 용존 형태가 그 중금속의 위험성과 밀접한 관련을 갖게 되는데, 용존 상태의 중금속은 생태계의 먹이 사슬을 통해 인간 체내에 흡수되기도 한다. 이러한 이유 때문에 토양 및 하천 등에 용존 해 있는 중금속을 고용화 하기 위한 연구가 지속적으로 진행되어 지고 있다. 그 중 대표적인 토양 및 수질 속의 중금속을 고용화 하는 연구로써 수경성 광물을 이용하여 그 수화 반응 과정에서 중금속을 고용시키는 연구가 최근 활발히 진행되어 지고 있다. 본 연구에서는 중금속 고화제로 널리 알려져 있는 알루미늄계 수경성 광물 내에서의 중금속 고용화 거동에 관하여 고찰하였으며, 특히 3가 및 6가 크롬의 고용화 거동에 관하여 연구하였다. 3가와 6가 크롬의 경우, 알루미늄계 수경성 광물의 수화 생성물인 에트링가이트에 의해 고용화되는 것으로 보고되고 있으나, 에트링가이트 결정 내의 치환 고용 시 다른 양이온과의 경쟁적 치환 능력, 즉 Al^{3+} 와 SO_4^{2-} 이온과의 관계에 대해서는 아직 알려진 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 3가와 6가 크롬에 대한 치환 거동에 관하여 연구 하였으며, 이를 통해 에트링가이트계 중금속 안정화 처리제 개발 가능성을 제시하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 일급 시약 $Ca(OH)_2$ 과 $Al(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 을 사용하여 에트링가이트($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$)를 합성하였다. 합성은 Sonochemical synthesis에 의해 행해졌으며, 이때 사용된 초음파 장치의 출력은 주파수 20kHz와 200W로 고정하였다. 3가 크롬과 6가 크롬은 에트링가이트 합성 수용액에 $CrCl_3$ 과 CrO_3 의 형태로 각각 첨가하였으며, 이때 합성된 생성물은 XRD, SEM, FT-IR를 이용하여 생성물의 성분 및 성상을 분석하고자 하였다. 특히 에트링가이트의 생성과정에서 고용된 3가와 6가 크롬의 양은 반응 후 수용액에 잔류되어 있는 양을 ICP로 측정하여 산출하였다.

3. 실험 결과 및 토론

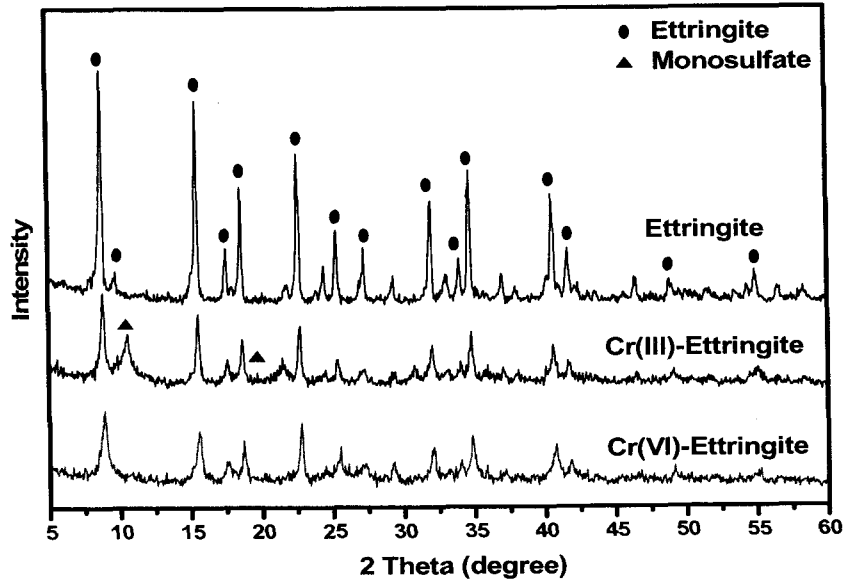


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of several synthetic materials

그림 1은 합성된 생성물의 XRD pattern을 보여주고 있다. 분석 결과 본 실험에서 에트링가이트가 합성된 것을 확인 할 수 있었으며, 3가와 6가 크롬이 첨가된 수용액에서도 에트링가이트가 생성된 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 3가 크롬이 첨가된 반응계에서는 에트링가이트와 함께 모노설페이트와 Friedel's salt의 생성도 함께 관찰되었다.

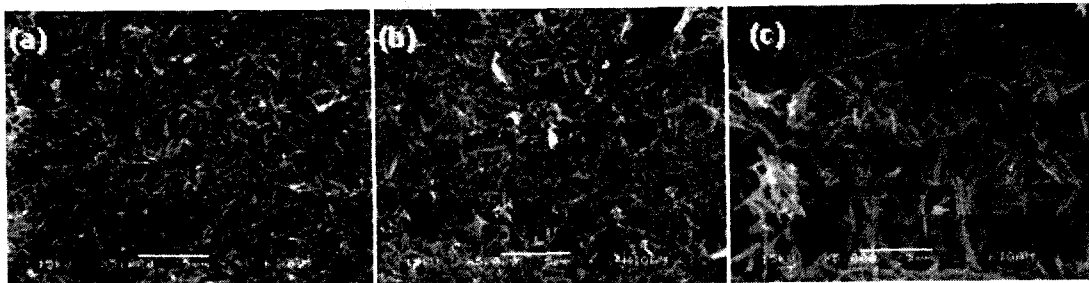


Fig. 2. SEM photo of synthesis ettringite by ultrasonic irradiation

(a) distilled water (b) Cr(III)-ion dissolved in suspension (c) Cr(VI)-ion dissolved in suspension

Table 1. Cr-ion residue in suspension after synthesis of ettringite

	Mixture solution 500ml에 투입한 양(g)	이론적인 Cr의 양 (ppm)	Ettringite 합성 후 Cr의 양(ppm)
CrCl ₃ (Cr ³⁺)	0.789 (0.005mol)	약 300	0.26
CrO ₃ (Cr ⁶⁺)	0.3 (0.003mol)	약 300	240

그림 2는 각 반응계에서 생성된 생성물의 성상을 나타내고 있다. 크롬이 첨가되지 않은 증류수에서는 전형적인 침상의 에트링가이트가 생성되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 3가 크롬이 첨가된 수용액의 경우, 침상의 에트링가이트와 육각 판상의 모노설페이트 결정이 함께 관찰되고 있다. 이 결과는 XRD 측정 결과와 잘 일치하고 있다. 6가 크롬의 경우, 에트링가이트 성상만이 관찰되고 있다. ICP로 ettringite 생성 후에 용액 속에 있는 크롬의 잔류량을 측정한 결과, 3가 크롬의 경우 대부분이 치환 고용되었으나, 6가 크롬의 경우 전체 많은 양이 용액내에 잔존하고 있는 것으로 나타났다. 이는 6가 크롬의 경우, 에트링가이트의 결정 생성 과정에 거의 참여하지 않았다는 것을 의미한다.

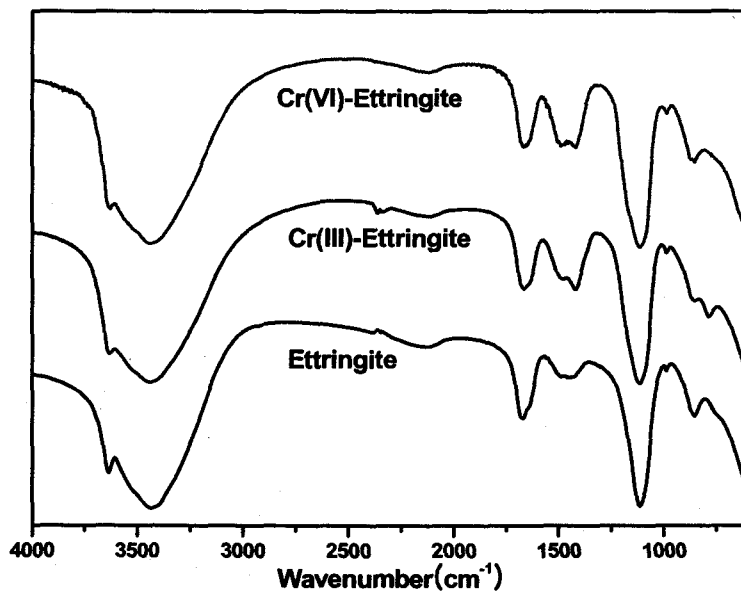


Fig 4. FT-IR patterns of of several synthetic materials

그림 4는 FT-IR 분석 결과를 나타내고 있다. 크롬의 첨가가 없이 생성된 에트링가이트의 경우, $3700\text{cm}^{-1}\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 의 free O-H, $3500\text{cm}^{-1}\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 의 O-H stretch에 의한 스펙트럼과 $1700\text{cm}^{-1}\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 의 O-H bending, $1200\text{cm}^{-1}\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 의 Al-O-H bending에 의한 것으로, 기본적으로 에트링가이트의 결정에서 발견되는 스펙트럼이다. 그러나 3가 크롬을 고용하고 있는 에트링가이트에서는 785cm^{-1} 에서 에 Cr-O의 stretch에 의한 흡수 스펙트럼이 관찰되고 있다. 이는 3가 크롬이 에트링가이트의 결정에 치환 고용됨에 따른 것으로 판단된다. 따라서 3가 크롬은 용액내의 Al^{3+} 이온과의 경쟁관계에서 선택적으로 에트링가이트 결정에 치환된 것으로 판단된다. 이에 반해 6가 크롬이 첨가된 수용액에서 합성된 에트링가이트에서는 Cr-O의 결합에 의한 스펙트럼은 관찰되고 있지 않다. 이는 생성된 에트링가이트에 6가 크롬이 거의 고용화되지 못한 것으로 판단되며, 6가 크롬의 경우는 S 이온과의 경쟁적 관계에서 치환 고용이 이루어지지 못한 것으로 판단된다.

4. 결 론

초음파 투사방식으로 에트링가이트($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)를 합성하고, 이 과정 중에서 3가와 6가 크롬이 에트링가이트 결정 내에서 Al^{3+} 와 SO_4^{2-} 이온과의 경쟁적 치환 거동에 관하여 연구하였다. 그 결과 3가 크롬은 용액내의 Al^{3+} 이온과의 경쟁관계에서 선택적으로 에트링가이트 결정에 치환 고용되었으나, 6가 크롬의 경우 거의 고용화되지 못 했다. 또한 3가 크롬이 첨가됨에 따라 에트링가이트와 함께 모노설페이트와 Friedel's salt도 생성되는 것으로 나타났다.

참고 문헌

- K. Nakagawa, E. Sakai, Gypsum Lime 231 (1991)33.
S. Hu, H. Yang, S. Liu, D. Chen, D. Dollimore, Thermochim. Acta 246 (1994) 129.
E. Breval, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 395.
D. Damidot, F.P. Glasser, Thermodynamic investigation of the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4\text{H}_2\text{O}$ system at 25 degree C. and the influence of Na_2O , Cem. Concr. Res. 23 (1) (1993) 221 - 238.