

## 비소를 함유한 중금속슬러지 고화체의 미세구조적 분석

김 영 관\* · 정 명 선\*\*

### Microstructural Analysis of the Solidified Arsenic-containing Heavy Metal Sludge

Yeong-Kwan Kim\* · Myoung-Sun Jeong\*\*

---

#### ABSTRACT

Microstructural analyses of synthetic arsenic-containing heavy metal sludges solidified with Portland cement were performed. Heavy metal sludges containing 0.04M of cadmium, chromium, copper, lead, and arsenic were prepared by sodium hydroxide precipitation and successive vacuum filtration. The sludges mixed with cement were cured for 14 days. The solidified sample was characterized by 1) leaching test, 2) scanning electron microscopy and 3) X-ray diffractometry. Of the metals tested, only Pb concentration in the leachate exceeded the Korean regulatory limit. The level of lead in the leachate was as high as 10 times the regulatory limit. X-ray analysis suggested that the metal hydroxides might be present in complex or impure crystalline phases.

---

#### 1. 서론

산업화로 인하여 중금속과 같은 유해물질을 함유하고 있는 특정 폐기물의 발생은 그 종류와 양이 급격하게 증가하고 있으며 국내의 경우 유해 또는 잠재적 유해성을 지

닌 산업 폐기물의 일일 발생량이 2만톤을 상회하였다<sup>1)</sup>. 국내의 폐기물 관리법<sup>2)</sup>에 의하면 특정 유해산업폐기물은 시멘트로 고형화한 후 매립지에 매립하도록 되어 있다. 고형화란 유해폐기물을 고체상의 덩어리로 만들거나 표피를 입혀서 유해물질을 외부와 차단시켜 유해물질의 용출억제 효과를 얻을 수 있는 방법으로서 고형화 공정에 사용되고 있는 대표적인 무기물질로는 포트랜드 시멘트와 염화 실리케이트 그리고 플라이

---

\* 강원대학교 환경·생물공학부 조교수

\*\* 강원대학교 환경공학과 대학원

애쉬와 같은 포졸란 특성을 지닌 물질등이 있다.

포트랜드 시멘트와 용해성 실리케이트를 이용하는 고형화기술에는 Chemfix<sup>3)</sup>와 같은 특허공정이 있는데 이 공정은 유해폐기물은 물론 도시하수 슬러지의 고형화에도 널리 사용되어 오고 있다. 그리고 포졸란 특성을 지닌 플라이애쉬를 이용한 시멘트-플라이애쉬 고형화 기술은 특히 기름성분이 많은 폐기물의 처리에 많이 사용되고 있으며 대표적인 기술로는 Poz-O-Tec<sup>4)</sup>와 같은 특허 기술이 있다.

유해폐기물을 처리하기 위한 국내의 고형화처리시설은 화성과 온산에 위치한 1일 약 40톤과 15톤 규모의 공공처리 사업소가 있으나 기술적인 문제점 등으로 특정 산업 폐기물의 공공처리 실적 가운데 고형화 처리가 차지하는 비율은 2개 시설 모두 20%를 넘지 못하고 있다. 특정폐기물을 시멘트로 고형화하는 경우에 폐기물관리법<sup>2)</sup>에 따르면 시멘트의 양이 1 m<sup>3</sup> 당 150 kg 이상이어야 하며 수분함량을 20% 이하로 양생하도록 되어있다. 그러나 고형화를 하여 고화체를 매립한 후 유해물질의 재용출 가능성이나 고화체의 물리적 특성에 대해서는 현장에서의 연구가 어렵기 때문에 고형화의 효과적인 방안등에 대해서는 관심을 기울이지 못하고 있다.

본 연구에서는 시멘트를 이용한 중금속 슬러지 고화체의 화학적 그리고 미세구조적 특성을 조사하고 슬러지내에 함유된 비소가 이러한 특성에 미치는 영향을 규명함으로써 슬러지 성상에 따른 고화체의 특성의 변화를 파악하고 효율적인 유해슬러지의 관리에 필요한 기초자료를 얻고자하였다. 연구대상 슬러지로서는 실험실에서 중금속을 화학적으로 침전시켜 준비한 중금속슬러지를 사용하였다. 고화체의 화학적 특성으로는 용출시험에 의한 중금속의 용출 특성을 분석하였으며 고화체의 미세구조는 전자현미경(SEM)과 X-ray diffractometry

(XRD)를 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 고화체시료의 준비

중금속폐수는 다음의 4가지 종류의 금속 화합물을 0.04M 씩 수도물에 용해시킴으로써 준비하였고 중금속들은 폐수시료의 pH를 6.0M의 가성소다(NaOH)를 첨가하여 8.5 까지 올려줌으로써 수산화물 형태로 침전시켰다<sup>5)</sup>. 중금속 폐수시료준비를 위하여 용해시킨 금속화합물은 cupric nitrate, chromium nitrate, cadmium nitrate, lead nitrate(Junsei Chemical Co.)이었다. 한편, 슬러지내의 비소가 고화체의 미세구조에 미치는 영향을 분석하기 위하여 위의 4가지 중금속 이외에 sodium arsenate 형태로 비소를 0.04M 첨가하여 별도의 시료를 준비하였다.

시멘트를 이용한 고화체 제작시 물/시멘트 비율(W/C)에 따라 고화체의 물성에 큰 차이를 나타내는데 본 실험에는 물을 많이 첨가하여 시멘트와 슬러지의 혼합시 작업성을 높이고 첨가되는 시멘트의 양을 줄이기 위하여 물/시멘트 비율을 2.0으로 하였다. 침전된 슬러지 시료는 진공펌프를 이용하여 탈수시켰으며 탈수후의 슬러지의 고형물의 함량은 23~24% 이었다.

고화체시료는 시멘트와 슬러지 혼합물을 직경 4cm, 높이 8cm의 원추형 PVC 몰드에 부어넣고 습윤상태에서 14일 동안 양생시켰다.

### 2.2 중금속 용출시험

중금속의 용출시험은 공정시험방법<sup>6)</sup> 폐기물관리 제 2항과 제 5항에 의거하여 실시하였다. 고화체를 파쇄하여 #5 체(4.00 mm)를 통과하고 #35 체(0.5 mm)를 통과하지

못하는 입자들을 용출시험의 시료로 취하여 6시간 동안 benchtop shaker에서 진탕하였다. 용출액의 중금속 성분은 GF/C filter를 이용하여 진공여과 후 ICP(Spectro Fraim-P)를 이용하여 분석하였다.

### 2.3 고화체의 미세구조적 분석

파쇄시킨 고화체의 일부분을 이용하여 고화체의 미세구조를 관찰하였다. 건조된 고화체 시편은 금으로 코팅한 후 전자현미경(SEM, Hitachi S-2500)을 이용, 20KV의 가속전위 (accelerating potential)에서 관찰하였다.

X-ray diffractometer는 30 keV, 20 mA에서 작동되었다. Divergence slit과 scattering slit은 1/2 deg. 이었으며 receiving slit은 0.13 mm 이었다. 고화체 시료는 2θ 값이 3° 에서 60° 까지 0.04° step-width로 연속적으로 scanning 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

중금속슬러지의 용출시험 결과는 Table 1에 요약되어 있다. 현재 국내의 환경관계법규<sup>2)</sup>에 따르면 유해폐기물의 고형화 경우 용출시험에 의한 유해물질의 여부를 근거로 하여 유해폐기물에 대한 판단을 하고 있는데 근거가 되는 용출기준은 Table 2와 같다.

Table 1. Heavy metals concentration in the leachate.

비소첨가 여부	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)	Pb (mg/L)
- As	< 0.01	0.028	0.113	28.57
+ As	< 0.01	0.024	0.165	5.98

Table 2. Regulatory limits for classification of hazardous wastes.

Analyte	Conc.(mg/L)
Cd or its compounds	0.3
Pb or its compounds	3
Cu or its compounds	3
As or its compounds	1.5
Hg or its compounds	0.005
Cr <sup>6+</sup> or its compounds	1.5
CN compounds	1
Organophosphorus compounds	1
PCB compounds	50
Trichloroethylene	0.3
Tetrachloroethylene	0.1

\* Taken from reference 7.

중금속 용출의 경우, Table 1과 같이 카드뮴, 크롬, 그리고 구리의 용출은 유해폐기물 판정기준을 만족하였으나 납의 용출농도는 기준치의 약 2배에서 10배까지 달하였다. 한편, Conner(1990)에 따르면 카드뮴은 pH 11을 전후하여 효율적인 침전이 일어나는데 본 실험에서의 얻은 용출액에서의 낮은 카드뮴의 농도는 고형화과정과 비교적 낮은 침전효율에 기인된 결과라고 볼 수 있다.

Fig. 1과 Fig. 2는 물/시멘트 비율 2.0에서 비소를 첨가하지 않은 상태에서 제작된 고화체의 파쇄된 부분을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 1은 바늘형태의 ettringite의 형성을 보여주고 있으며 Fig. 2는 수화(hydration)된 물질의 표면을 보여주고 있다. Ettringite는 고화체로 부터 중금속의 용출에 악영향을 미칠 수 있는 팽창성이 큰 반응물질로서 수화반응이 시작된 후 약 6시간 후부터 형성이 되는



Fig. 1. SEM micrograph showing ettringite formation.



Fig. 2. SEM micrograph showing hydration products on the surface.

calcium aluminosulfate hydroxide hydrate로서  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O}$ 의 화학식을 갖는 광물질과 이와 화학적으로 유사한 구조를 가지고 있는 유사한 광물을 칭하는 이름으로 ettringite는 고화체의 경화가 진행되면서 trisulfate 상태에서 monosulfate 상태로 변화된다<sup>8)</sup>. Fig. 3은 비소가 첨가된 슬러지를 고화시킨 고화체의 SEM 사진으로서 고화체의 압축강도에 영향을 미치는

calcium silicate hydrate(CSH-phase)의 형성을 보여주고 있는데, 시멘트 혼합물에서의 CSH의 형태와 성분은 매우 다양하게 나타난다.



Fig. 3. Calcium silicate hydrate in cement rock.

중금속 슬러지 고화체에서의 시멘트의 수화로 인하여 형성된 결정체의 미세구조를 확인하고 슬러지에 함유된 비소가 고화체의 미세구조에 미치는 영향을 분석하기 위하여 X-ray diffractometry(XRD)를 이용하였다. XRD에 의한 diffractogram은 Fig. 4a) b)와 같다. Powder Diffraction File<sup>9)</sup>과 컴퓨터를 이용하여 Fig. 4의 diffractogram에 나타난 peak를 확인한 결과 시멘트 clinker 물질인 tricalcium silicate가 반응을 하지않고 남아있었다. Diffractogram의 peak에 표시된 “Cc”와 “C3S”는 각각 calcium carbonate와 tricalcium silicate ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ )를 나타내며 “Et”는 ettringite를 나타내고 있다.

비소가 첨가된 슬러지 고화체의 경우, Fig. 4b)의 diffractogram에 표시된 것과 같이 calcium carbonate 이외에는 확인 할 수 없었으며 calcium carbonate의 강도(intensity)도 Fig. 4a)에 비하여 낮았다.

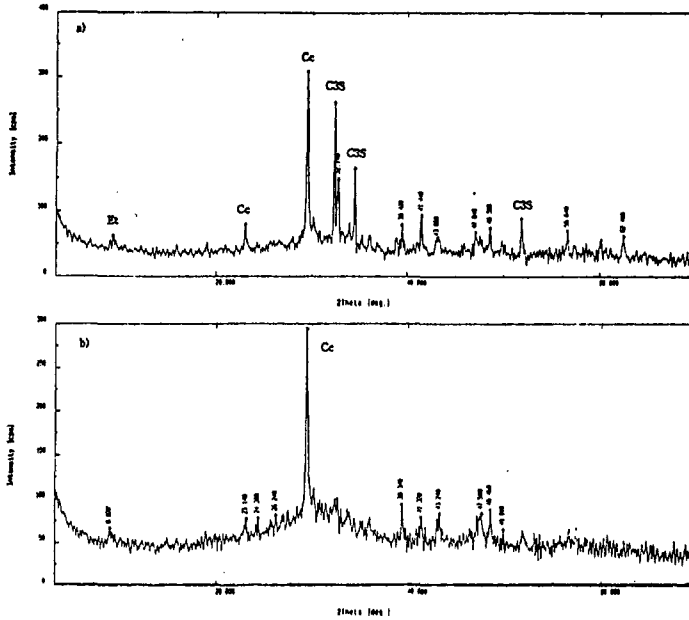


Fig. 4. XRD patterns of the solidified heavy metal sludges.  
(a: without arsenic addition, b: with arsenic addition)

가성소다에 의하여 침전된 금속수산화물은 염기성 조건에서 안정한 상태로 존재하는데, diffractogram에 나타난 많은 peak들 중에서 약자로 표시된 화합물 이외의 중금속 수산화물은 정확하게 확인할 수 없었다. 이러한 사실은 존재하는 수산화물의 양이 적거나 중금속들이 쉽게 확인될 수 없는 복잡한 형태의 결정체로 존재하고 있음을 시사하고 있는데, Roy et al.<sup>10)</sup>에 따르면 금속염에 염기(base)를 첨가하여 침전시킨 침전물에는 쉽게 확인될 수 없는 많은 물질들이 생성된다.

#### 4. 결론

시멘트를 이용한 중금속 슬러지 고화체의 용출특성과 미세구조적 특성, 그리고 이러한 특성에 미치는 비소의 영향에 대하여 인공슬러지를 이용한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 중금속슬러지 시료의 준비를 위하여 사

용한 중금속 중에서 납을 제외하고는 우리나라의 유해폐기물 판정기준을 만족하였으나 납의 경우 기준의 2배에서 10배에 달하는 많은 양이 용출되었다.

2) 전자현미경사진과 XRD 분석에 의하면 슬러지내의 비소가 고화체의 경화를 촉진시켰던 것으로 판단된다. 고화체의 경화가 진행되면 ettringite는 점차 monosulfate 상태로 변화되는데 ettringite가 팽창성이 있는 점을 고려할 때 비소를 첨가하여 고화시킨 고화체로부터 더 적은 양의 납이 용출된 결과가 이를 뒷받침하고 있다.

3) XRD 분석결과 슬러지내 침전된 금속수산화물들은 칼슘화합물에 비하여 결정체를 확인하기 어려운 미량 또는 복잡한 형태로 존재하고 있는 것으로 추측되었다.

#### 후 기

고화체의 X-ray 분석에 많은 도움을 주신 강원대학교 지질학과 노진환 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- [1] 1993-2001 국가폐기물처리종합계획, 환경처, 1993.
- [2] 환경관계법규, 동화기술, 1993.
- [3] U.S. EPA, Chemfix Technologies, Inc. Solidification/Stabilization Process, Applications Analysis Report, EPA/540/A5-89/011, Cincinnati, OH, 1991.
- [4] Conner, J.R., Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 293-298, 1990.
- [5] Shively, W., Bishop, P., Gress, D., and Brown, T., Leaching Tests of Heavy Metals Stabilized with Portland Cement, J.WPCF, Vol. 58, No. 3, pp. 234-241, 1986.
- [6] 공정시험방법, 동화기술, 1991.
- [7] 폐기물처리 공정시험방법 해설, 김삼권 외 5명, 동화기술, 1995.
- [8] Process Mineralogy of Ceramic Materials, Ch. 3, Inorganic Binders, Edt. by W. Baumgart, A.C. Dunham, and G.C. Amstutz, Ferdinand Enke Publishers, Stuttgart, Germany, 1984.
- [9] Powder Diffraction File, Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, USA, 1993.
- [10] Roy, A., Eaton, H.C., Cartledge, F.K., and Tittlebaum, M.E., Solidification / Stabilization of Hazardous Waste: Evidence of Physical Encapsulation, Env. Sci. Tech., Vol. 26, pp. 1349-1353, 1992.