

산업폐기물 중의 유해중금속의 환경친화적 안정화 처리(I)

원종한 · 안태호* · 최광휘 · 최상훈 · 손진균** · 심광보†

한양대학교 세라믹공학과

*경기화학공업(주) 연구개발센터

**포항산업과학연구원 자원활용연구팀

(2002년 5월 15일 접수; 2002년 7월 8일 승인)

Environmentally Adaptive Stabilization of the Hazardous Heavy Metal Waste by Cementitious Materials(I)

Jong Han Won, Tae Ho Ahn*, Kwang Hui Choi, Sang Hul Choi,
Jin Gun Sohn** and Kwang Bo Shim†

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Kyunggi Chemical LTD., R&D Center, Bucheon 422-080, Korea

**Environment Energy Research Division, Materials Utilization Research Team, RIST, Pohang 790-660, Korea

(Received May 15, 2002; Accepted July 8, 2002)

초 록

각 시멘트 구성 광물별로 중금속의 고정/안정화 메커니즘과 수화거동을 검토하였다. C₃S 수화 시 Pb는 불용성화합물인 Ca[Pb(OH)₃ · H₂O]₂를, Cr은 CaCrO₄·H₂O를 생성하였으며, 초기 7일까지는 전체적으로 중금속이 첨가되어진 경우 수화가 늦어지는 경향을 보이고 있었다. C₃A와 C₄A₃S 수화 시 Pb, Cr 이온이 ettringite 또는 monosulfate에 의한 수화물에 치환에 의한 고정/안정화되고 있다. 수화물에서 Pb, Cr, Zn 등 유해중금속의 용출은 극미하였으며 이는 수화물에 중금속이 고정/안정화되었음을 알 수 있다. 슬래그 혼합 시멘트를 이용한 산업 폐기물 STS, BF, COREX 슬러지 함유 중금속의 고정화/안정화를 검토하였다 시멘트와 폐슬러지를 3 : 7의 비율로 혼합 고화 처리한 결과 유해 중금속의 용출은 극미하였으며, 효과적으로 고정/안정화됨을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

The solidification/stabilization mechanism of each cementitious material was investigated. It was found that when C₃S was hydrated, the Pb element could be transferred to the insoluble Ca[Pb(OH)₃·H₂O] and the Cr element to the CaCrO₄·H₂O. The addition of heavy metal tends to delay the hydration until initial 7 days. The Pb element has also delayed the hydration and the Cr element was substituted for the ettringite. On the occasion of the hydration of C₄A₃S, the Pb and Cr ions were solidified/stabilized by the substitution into the ettringite and/or monosulfate. Leaching of the Pb, Cr and Zn elements in the solidified material was extremely little, indicating that heavy metals were effectively solidified/stabilized in the hydrated cementitious materials. Solidification/stabilization of heavy metal ions in the industrial wastes such as the STS, BF and COREX sludge was investigated. In case of the mixing ratio of cement and slag was 3 : 7, leaching of hazardous heavy metal ions was very little, indications that the solidification and stabilization was very successful.

Key words : Solidification and stabilization, C₃S, C₃A, C₄A₃S, Sludge

1. 서 론

시멘트는 수화 반응에 의해서 다양한 수화생성물을 생성하고, 이들 수화물은 높은 비표면적을 갖는 수화물 미세구조를 형성하므로 물리적으로 뿐만 아니라 화학적 반

응을 통하여 유해폐기물을 효과적으로 고정/안정화시킬 수 있다.¹⁻³⁾ 그러나, 이러한 고정/안정화 과정은 폐기물의 성상과 시멘트의 특성에 따라 영향을 받게 되는데, 폐기물의 화학조성, 입자 형상 및 입도 분포, 비표면적, 고형물 함량, 점도 등이 주요인자로 작용된다. 따라서 이러한 중금속이 함유된 유해폐기물을 장기적으로 안정한 고화체가 되게 하기 위해서는 각 폐기물의 특성을 고려한 고화 메커니즘을 규명하여 재료를 제어 할 수 있도록 하는 것이 중요하다. 일반적으로 시멘트의 고화에 의한 폐기물

†Corresponding author : Kwang Bo Shim

E-mail : kbshim@hanyang.ac.kr

Tel : +82-2-2290-0501 Fax : +82-2-2291-7395

처리는 중금속의 용출 방지에 큰 효과가 있다.

산업폐기물 처리시 시멘트를 적용한 연구사례는 많이 있는데, Hills는⁴⁾ 혼합폐기물을 다양한 혼합비의 OPC (Ordinary Portland Cement)와 PFA(Pulverized Fuel Ash)를 이용한 실험을 행하였다. 고화된 물질들은 열량적, 물리적, 미세구조적으로 분석되었으며, 전도열량계(conduction calorimetry)의 측정결과는 OPC를 기초로 특정한 폐기물을 고화시키는데 적합하다고 결론지었다. Tashiro는⁵⁾ 중금속 산화물/수산화물(heavy metal oxides/hydroxides)을 함유한 산업폐기물의 콘크리트화 연구에서 Cu, Zn, Pb는 C₃S와 시멘트 몰탈의 초기 수화와 강도발현을 지연키는 영향이 있다고 보고한 바 있다. 한편, Takahashi는⁶⁾ 폐기물 고화처리 시 수용성 Cr의 실태를 분석하여 환경 적합성을 검토하였다.

본 연구에서는 시멘트 재료를 사용하여 유해 중금속 함유 폐기물을 고화하여 안정화 시킬 목적으로 먼저 C₃S, C₃A 및 C₄A₃S 수화 시 중금속이온들의 거동을 규명하고자 하였으며, 제철공업에서 발생하는 폐슬러지[STS(Stainless Steel), BF(Blast Furnace), COREX(Coal & Ore Reduction Process)]를 고화 처리하기 위해 슬래그계 시멘트를 사용할 때 그 적용성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시멘트 클링커 광물 수화에서 Pb, Cr의 거동

시멘트 클링커 광물들의 수화시 중금속이온이 수화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1급 시약을 사용하여 C₃S, C₃A 및 C₄A₃S 클링커 광물을 각각 합성하였다. 조합 원료는 볼밀에서 습식 혼합한 후 1000°C에서 1시간 동안 하소처리 하였으며, C₃S는 1500°C에서 24시간, C₃A는 1400°C에서 7시간, C₄A₃S는 1300°C에서 7시간동안 각각 소성하여 합성하였다. C₃A와 C₄A₃S에는 각기 수화시 ettringite의 생성을 고려하여 석고를 첨가하였다.

중금속이온은 산업폐수 중 많은 양을 차지하며 독성이 큰 Pb와 Cr을 대상으로 각각 일급시약을 사용하였으며,

Table 1. Mixing Ratio of Raw Materials

Cement clinker	Sample No.	Heavy metal ions		
		Pb(NO ₃) ₂	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	CrO ₃
C ₃ S	A-1	40 mM	-	-
	A-2	-	-	40 mM
C ₃ A	B-1	5 wt%	-	-
	B-2	-	5 wt%	-
C ₄ A ₃ S	C-1	5 wt%	-	-
	C-2	-	5 wt%	-

사용된 중금속의 양은 Table 1에 나타난 바와 같다.

수화시 W/C(Water/Cement)비는 0.4로 고정하였으며 23°C ± 1°C, 95% RH에서 수화하였다. 생성된 수화물은 X-선 회절분석, 주사전자현미경 관찰 및 FT-IR 분석을 통하여 각각의 재령에 따른 수화거동을 분석하였으며, 수화된 시편은 폐기물 공정시험법에 따라 중금속의 용출 시험을 하였다.

2.2. 슬래그 혼합시멘트에 의한 포철 슬러지 중의 Pb, Cr의 고정 · 안정화

산업폐기 슬러지를 고화 처리하기 위해 고로 수쇄 슬래그와 OPC를 6:4의 비율로 혼합하고 반응촉진제를 첨가하여 유해폐기물 고화용 시멘트를 제조하였다. 고화용 산업폐기물 슬러지로는 STS, BF 및 COREX 슬러지를 사용하였다. 사용한 슬러지의 화학조성과 함유 중금속량은 Table 2와 같다. 슬래그 수화반응을 촉진시키는 알카리 첨가제로는 CaO(10 wt%)와 kiln dust(10 wt%)를 사용하였으며 혼합시 분말상태로 시멘트 및 슬러지와 함께 혼합하여 사용하였다.

시멘트와 3종류의 폐슬러지를 각각 3:7의 비로 혼합하고 수화시 물과 시멘트비(W/C)는 각 슬러지의 수분함량을 고려하여 STS, BF 슬러지의 고화체는 경우 0.3 그리고 COREX 슬러지의 고화체에 대하여서는 0.6으로 하여 페이스트 시편을 제조하였다. 양생과정은 23°C ± 1°C 및 95% RH에서 실시하였다. 수화물 시편은 SEM으로 수화

Table 2(a). Chemical Composition of the Various Sludges Studied

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig-loss
COREX	6.40	2.52	39.79	4.73	0.70	0.40	0.88	1.33	0.25	0.13	0.19	42.60
BF	5.60	2.53	56.70	3.48	0.90	0.07	0.20	1.20	0.38	0.11	0.12	26.90
STS	25.74	3.67	1.74	49.70	5.70	0.09	0.11	0.28	0.28	0.53	-	10.32

Table 2(b). Chemical Composition of the Various Sludges Studied

	Cl	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
COREX	1,475	600	204	525	62	2	59
BF	246.3	109.25	34.25	13,750	30.4	> 5.8	2,025
STS	326	20,200	126	135	74	Tr	Tr

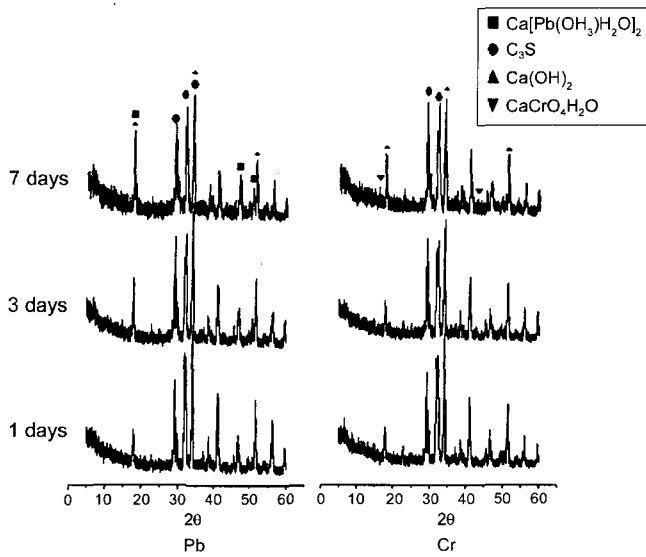


Fig. 1. XRD patterns of C₃S with Pb and Cr as a function of hydration time.

생성물의 파단면을 관찰하였으며 EDS 분석으로 이온분포를 확인하였고, XRD, FT-IR로 생성물을 분석하였으며, 한편 C₃S, C₃A 및 C₄A₃S에 각각 Pb, Cr 및 Zn을 1000, 5000 및 10000 ppm씩 첨가하여 수화시킨 시편에 대하여 폐기물공정시험법에 따라 중금속의 용출시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시멘트 클링커 광물 수화에 따른 Pb, Cr의 고정·안정화

각각의 클링커 광물에 Pb 및 Cr을 첨가한 페이스트 시편을 양생한 후 분석·평가하였다. Fig. 1은 C₃S 시편을 X-선 회절분석한 결과인데 수화가 진행되어짐에 따라 모든 시편에서 Ca(OH)₂가 생성되어지는 것을 볼 수 있다. Pb를 첨가한 경우 초기 수화가 늦은 상태로 있는데, 이것은 무수입자의 주위에 얇은 lead hydroxide (Pb(OH)₂) 비정질층 침전에 의하여 막을 형성하고 이러한 피막이 수화를 억제시킬 것으로 판단된다.⁷⁾ 그러나 3일 이후부터는 수화 Ca(OH)₂의 양이 증가하고 있는데 이것은 용액 중에 Ca²⁺ 이온과 OH⁻ 이온의 농도가 충분하여 Pb(OH)₂가 Pb(OH)₃⁻로 용해된 후 다시 용액중의 Ca²⁺ 이온과 OH⁻ 이온과 반응하여 결정질의 calcium lead hydroxide(Ca[Pb(OH)₃·H₂O]₂)로 되면서, 이 결정화과정 중 비정질막의 파괴를 초래하여 시멘트의 수화반응을 진행하게 하여 Ca(OH)₂를 생성하게 되는 것으로 보여진다.⁹⁾ Cr이 첨가된 경우에는 Ca²⁺와 CrO₃ 성분이 반응하면서 CaCrO₄·H₂O가 생성되고 있다.

Fig. 2는 C₃A 시편의 X-선 회절분석 결과로서 수화 7일에서 ettringite를 형성되어진 것을 알 수 있었으며, Fig. 3의 FT-IR 스펙트럼에서 나타난 바와 같이 1455 cm⁻¹ 및

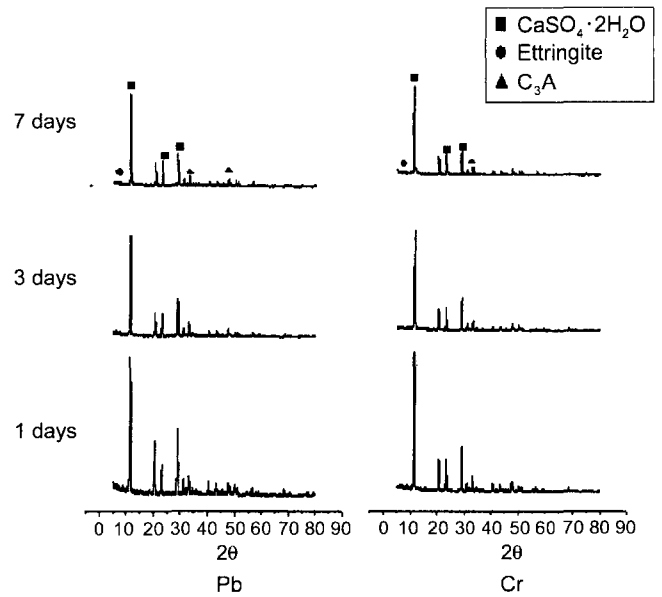


Fig. 2. XRD patterns of C₃A with Pb and Cr as a function of hydration time.

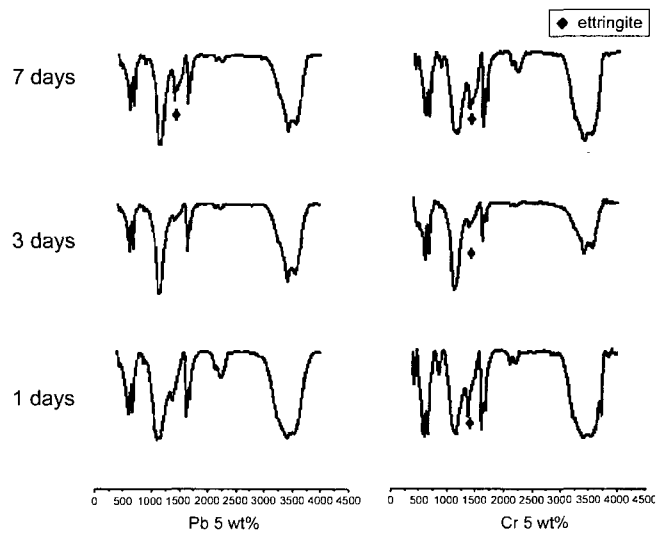


Fig. 3. FT-IR analysis of C₃A with Pb and Cr as a function of hydration time.

1560 cm⁻¹에서 피크가 나타나는 것과 Fig. 4의 SEM-EDS 분석 결과에서도 ettringite에 Cr 이온이 치환⁹⁾되어진 것을 확인 할 수 있었으며, Pb의 경우도 7일에서부터 ettringite를 생성함을 확인 할 수 있었다.

Fig. 5에는 C₄A₃S 시편의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 7일에서는 calcium lead hydroxide(Ca[Pb(OH)₃·H₂O]₂)가 생성되어진 것을 알 수 있다. Cr의 경우 ettringite 피크와 Cr이 치환된 Ca₄Al₂O₆(CrO₄)H₂O가 생성된 것을 볼 수 있었으며,¹⁰⁾ 이러한 현상은 C₃A에서의 반응과 유사함을 알 수 있다. 또한, Fig. 6에서의 FT-IR 스펙트럼

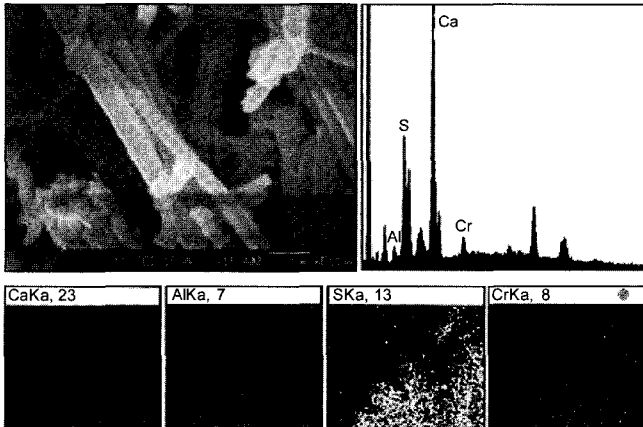


Fig. 4. Morphology and chemical analysis of C_3A with Cr 5 wt%.

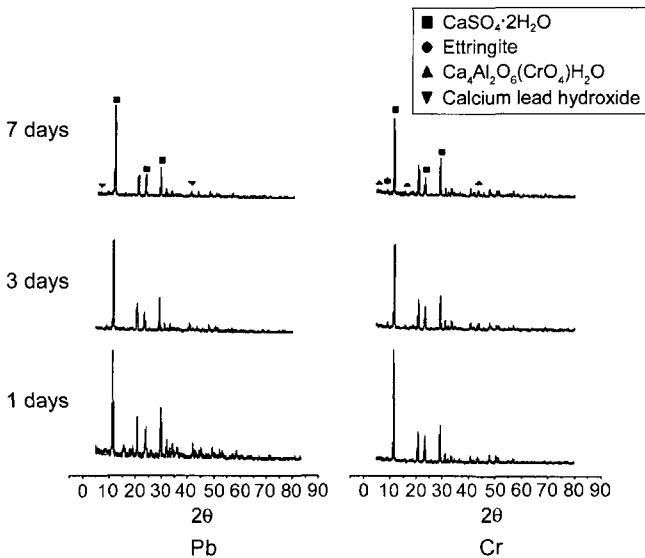


Fig. 5. XRD patterns of $C_4A_3\bar{S}$ with Pb and Cr as a function of hydration time.

에서도 알 수 있듯이 1455 cm^{-1} 및 1560 cm^{-1} 에서 피크가 나타났으며, 이것은 $C_4A_3\bar{S}$ 가 Pb나 Cr 이온을 ettringite에 치환시킬 수 있음을 보여주고 있다. 특히 Pb의 경우는 C_3A 에 Pb를 첨가하였던 경우에는 FT-IR 분석결과 나타나지 않았던 치환 peak가 $C_4A_3\bar{S}$ 에서는 나타나고 있으며, 이러한 현상은 C_3A 에 비하여 $C_4A_3\bar{S}$ 가 Pb나 Cr 이온의 고정/안정화에 더 유리할 것으로 판단되었다. 이것은 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 SEM-EDS 분석을 통하여도 확인할 수 있었는데, C_3A 와 $C_4A_3\bar{S}$ 에 각각 Pb를 5 wt%씩 첨가한 시편을 분석한 결과로서 Fig. 7(a)에서는 Pb의 양이 상대적으로 적은 분포를 가지고 있는 반면에 Fig. 7(b)에서는 Al 이온의 감소 및 Pb 이온의 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Pb 이온이 불용성 화합물을 형성하여 고정화되는 반응이외에도 ettringite 또는 monosulfate

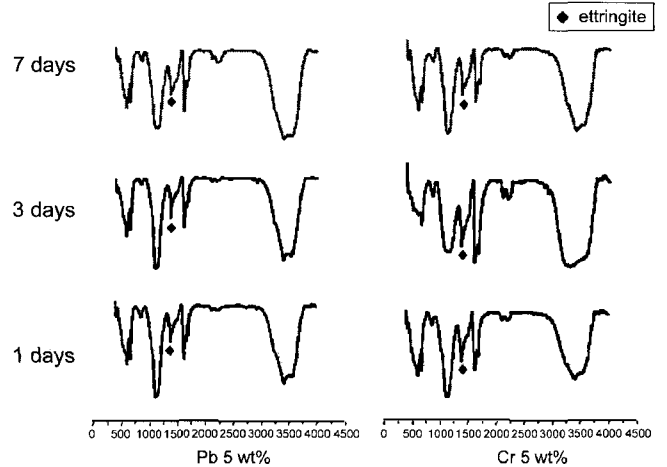
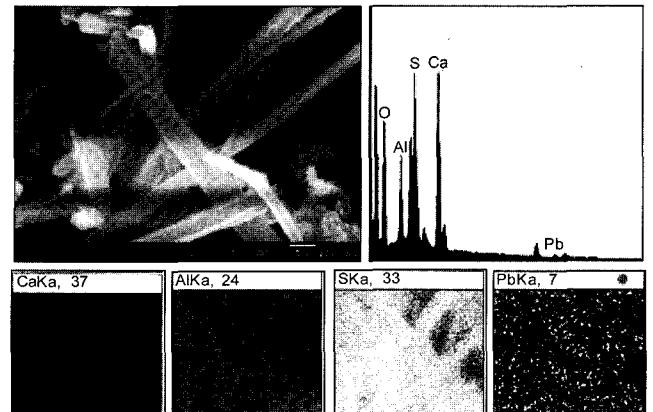
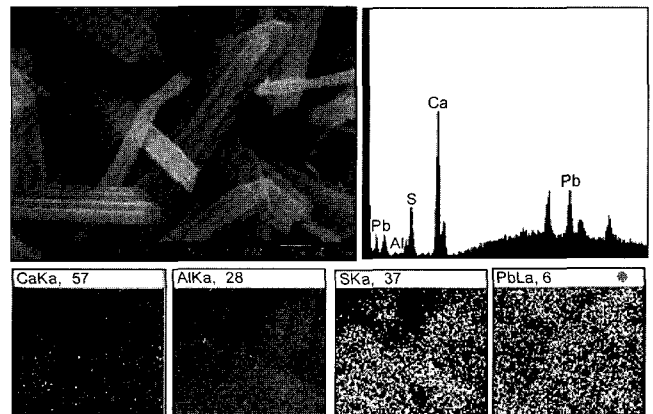


Fig. 6. FT-IR analysis $C_4A_3\bar{S}$ of with Pb and Cr as a function of hydration time.



(a)



(b)

Fig. 7. Morphology and chemical analysis of the clinkers with Cr 5 wt%. (a) C_3A (b) $C_4A_3\bar{S}$.

에 의한 수화물에 의하여 치환에 의한 고정/안정화 가능성을 나타내는 결과라 하겠다.

Pb, Cr 및 Zn를 클링커 광물에 1000, 5000 및 10000 ppm

Table 3. Leaching Concentration of Heavy Metals from the Solidified Clinker Minerals (3days) (ppm)

Clinker minerals	Pb			Cr			Zn		
	1000 ppm	5000 ppm	10000 ppm	1000 ppm	5000 ppm	10000 ppm	1000 ppm	5000 ppm	10000 ppm
C ₃ S	Tr	0.7	1.44	0.052	Tr	Tr	Tr	0.62	0.41
C ₃ A	0.27	0.05	0.057	0.06	0.59	0.81	Tr	0.074	0.16
C ₄ A ₃ S̄	Tr	0.36	0.31	0.076	0.15	0.11	0.036	0.056	0.068

씩 첨가하고 양생한 시편에 대하여 용출 실험을 한 결과를 Table 3에 나타내었다. 전체적으로 용출량이 극미함을 알 수 있고, 이는 시멘트 재료에 의한 Pb, Cr의 고정/안정화가 가능함을 시사한다.

3.2. 슬래그 혼합시멘트에 의한 포철 슬러지중의 Pb, Cr의 고정 · 안정화

각각의 슬러지와 고화용 시멘트를 혼합하여 고화시킨 시편을 양생한 시편에 대한 FT-IR 분석 결과를 Figs. 8~10에 나타내었다. 수화가 진행되어짐에 따라 925~970 cm⁻¹에서 Si-O 흡수밴드 피크가 나타나고 있는데 이것은 규산 수화물이 존재를 나타내고 있으며, 7일 이후 나타나는 3700 cm⁻¹ 부근에서의 peak는 H₂O 또는 OH의 신축밴드로 추정되어진다. STS 슬러지의 경우 BF 및 COREX 슬러지와는 달리 수화 초기 1600 cm⁻¹ 피크가 미약하게 나타나다가 28일에서는 강하게 나타나는데, 이는 잠재수경성 재료인 슬래그의 수화로 생성되는 ettringite 및 mono-sulfate계의 피크로 추정되어진다. 즉, STS의 경우 초기 수화는 주로 OPC의 C-S-H에 의해 좌우되어지고 시간이 지나면서 슬래그의 수화로 인하여 생긴 ettringite 및 mono-sulfate에 의하여 고화가 진행되는 것으로 보인다. 한편 BF 및 COREX 슬러지에는 초기부터 ettringite에 의한 피크를 보이고 있다.

Fig. 11은 CaO를 첨가한 BF 슬러지의 7일간 양생한 시편의 SEM-EDS 사진이다. 생성된 C-A-H계 수화물주변에

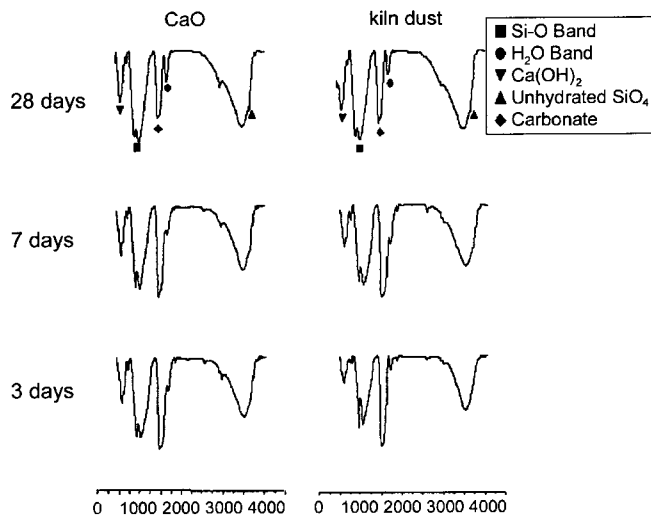


Fig. 8. FT-IR analysis of the solidified STS sludge with different alkali accelerator as a function of hydration time.

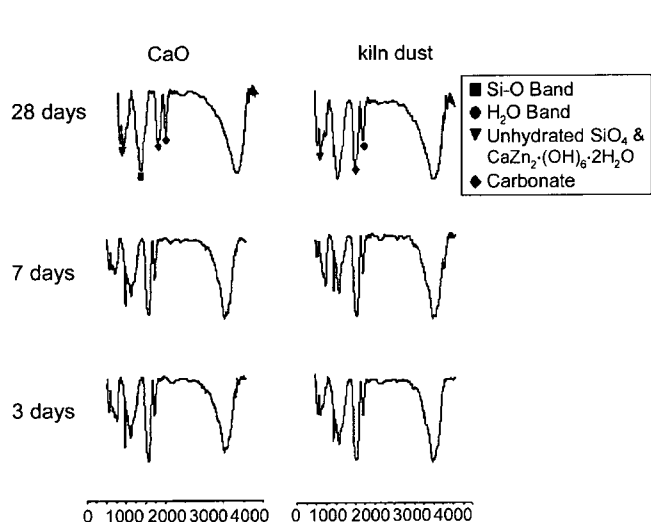


Fig. 9. FT-IR analysis of the solidified BF sludge with different alkali accelerator as a function of hydration time.

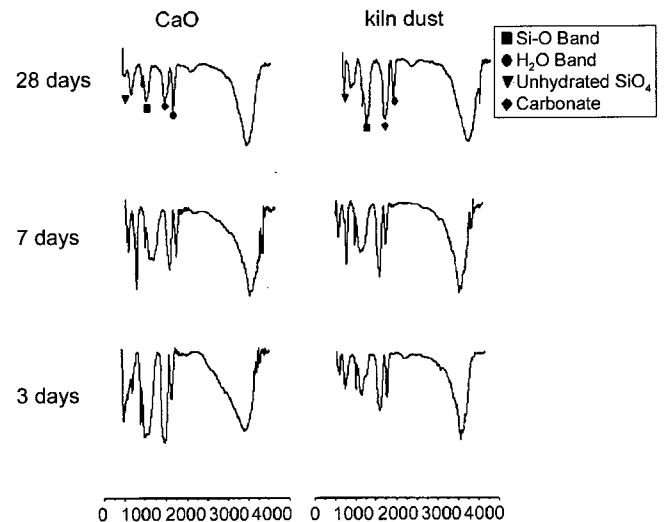


Fig. 10. FT-IR analysis of the solidified COREX with different alkali accelerator as a function of hydration time.

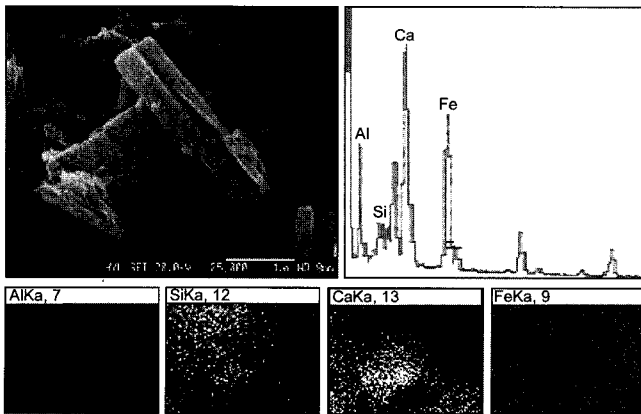


Fig. 11. Morphology and chemical analysis of the solidified BF sludge with CaO.

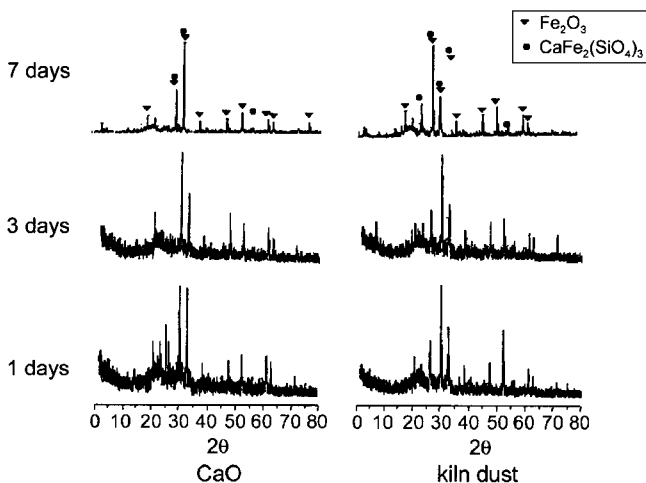


Fig. 12. XRD patterns of the solidified BF sludge samples as a function of hydration time.

Table 4. Leaching Concentration of Heavy Metals from the Solidified Sludge Samples (3days) (ppm)

		Heavy metal ions		
		Pb	Cr	Zn
Solidified sludges	CaO			
	Kiln dust			
STS	CaO	0.8	Tr	0.13
	Kiln dust	0.057	Tr	Tr
BF	CaO	Tr	Tr	Tr
	Kiln dust	Tr	Tr	Tr
COREX	CaO	0.43	0.13	0.068
	Kiln dust	0.32	0.12	0.066

Fe 이온이 넓게 분포되어져 있는 것을 볼 수 있으며, Fig. 12에서 보여준 XRD 분석결과에서 Fe₂O₃가 다량 함유되어 있는 것 이외에 Ca, Fe, Si 이온이 결합한 CaFe₂(SiO₄)₃가 존재하는 것을 확인 할 수 있었다.

이들 수화 시편에 대한 중금속 용출 실험 결과는 Table 4에 보이는 바와 같이 고화처리 3일에 이미 용출량은 극미하며, 슬래그계 시멘트로서 유해폐기물에 함유하고 있는 중금속의 고정/안정화 효과가 있음을 확인하였다.

이와 같은 중금속의 고정/안정화는 시멘트의 수화물에 의한 흡착, 치환 및 시멘트 경화체의 치밀화에 의한 encapsulation에 의한 효과 등에 의한 것으로 보인다.

4. 결 론

시멘트 클링커 광물별로 수화시 중금속의 거동에 대하여 검토하고, 슬래그계 시멘트를 사용하여 제철공업에서 발생하는 폐슬러지(STS, BF, COREX)를 고화처리 한 후 분석·평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C₃S 수화시 Pb는 불용성화합물인 Ca[Pb(OH)₃·H₂O]로 Cr의 경우 CaCr₄H₂O를 생성하고 있으며 전반적으로 중금속이 첨가되어진 경우 초기에는 수화가 늦어지는 경향을 보이고 있다.

2. C₃A, C₄A₃S 수화시 Pb, Cr 이온은 ettringite 또는 monosulfate에 의한 수화물과의 치환에 의하여 고정/안정화되고 있다.

3. 각 시멘트 클링커 광물에 Pb, Cr, Zn을 첨가하여 수화시킨 결과 수화물에서 이들 중금속의 용출은 극미하였으며, 이것은 이들 수화물에 중금속이 고정/안정화되었음을 알 수 있다.

4. 유해중금속을 함유하고 있는 폐슬러지를 슬래그계 시멘트로 고화 처리한 결과 시멘트와 슬러지를 3:7의 비율로 고화처리 하였을 때 유해 중금속의 용출은 극미하여 이는 시멘트 광물 수화에 따른 불용성 화합물의 흡착·치환 및 시멘트 경화체의 치밀화에 의한 고정효과로 보인다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단(과제번호:1999-R-NM01-P-0)과 한양대학교 세라믹 공정연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. S. Hwang, E. Y. Kwon and S. H. Choi, "Fixation of Pb²⁺ and Cr⁶⁺ by Slag Cement," Research Institute of Industrial Sciences, Hanyang Univ., Research Report, **25** (1987).
2. S. K. Lee, "The Effects of Heavy Metal Ions on the Hydration of Cement and the Leaching Characteristics," Ph. D Thesis, Yonsei Univ., Seoul, Korea (1993).
3. J. S. So and S. H. Choi, "The Solidification of the Heavy Metal Ion by using DSP Cement," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**

- [8] 889-94 (1996).
4. C. D. Hills, C. J. Sollars and R. Perry, "Ordinary Portland Cement based Solidification of Toxic Wastes : The Role of OPC Reviewed," *Cement Conc. Res.*, **23** 196-212 (1993).
 5. C. Tashiro, "Hardening Property of Cement Mortar adding Heavy Metal Compound & Solubility of Heavy Metal from Hardened Mortar," *Cement Conc. Res.*, **7** 283-370 (1977).
 6. S. Takahashi, "The Effects of the Trace Elements in Cement on the Environment," *Cement Conc. Res.*, **640** 20-31 (2000).
 7. N. L. Thomas, "The Effect of Lead Nitride on the Early Hydration on Portland Cement," *Cement Conc. Res.*, **11** 143-53 (1991).
 8. G. Arliguie and J. Grandt, "Influence De La Composition D'un Cement Portland sur son Hydration Empresence de Zinc," *Cement Conc. Res.*, **20** 517-24 (1990).
 9. R. D. Spence, "Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms," Lewis Publishers (1993).
 10. J. R. Conner, "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes," Van Nostrand Reihold, New York (1990).