Appl. Chem. Eng., Vol. 31, No. 4, August 2020, 438-442
https://doi.org/10.14478/ace.2020.1048

Article

무해화된 폐석면에 함유된 유가금속 회수 기술 개발

김동년 · 양동현 · 김석찬†

국민대학교 응용화학과
(2020년 7월 9일 접수, 2020년 7월 23일 수정, 2020년 7월 27일 채택)

Development of Technology for Recovering Valuable Metals in Detoxified Waste Asbestos-Containing Waste

Dong Nyeon Kim, Dong Hyeon Yang, and Seok Chan Kim†

Department of Applied Chemistry, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea
(Received July 9, 2020; Revised July 23, 2020; Accepted July 27, 2020)

초 록

Calcium silicate, larnite, merwinite, akermanite 로 구성된 무해화된 폐석면으로부터 화학적 처리를 통한 유가금속 회수를 위한 성분별 회수 조건, 유가금속 회수 공정 최적화 등에 대한 연구를 수행하였다. DACW (detoxified asbestos-containing waste)의 주성분인 Si, Ca, Mg을 SiO_2, $CaSO_4$, $Mg(OH)_2$ 화합물 형태로 분리, 회수하였다. 분리된 각 성분은 XRD 및 ICP 분석을 통하여 확인하였다. 성분별 회수 조건은 산을 처리하여 SiO_2를 우선 분리하고 연속해서 H_2SO_4 처리하여 Ca는 황산염인 $CaSO_4$ 형태로 회수하였다. 남은 Mg는 강염기 조건에서 $Mg(OH)_2$로 침전시켜 회수하였다. 본 연구는 지정 폐기물인 폐석면을 무해화하여 구성 성분을 회수 하여 매립에 의한 석면 폐기물의 기존 처리 과정을 자원 순환형 녹색 기술로의 전환이 가능함을 제시하였다.

Abstract

Studies on the recovery conditions and optimization process for valuable metal recovery through chemical treatment from detoxified asbestos-containing waste composed of calcium silicate, larnite, merwinite, and akermanite were conducted. The main components, Si, Ca, and Mg, of detoxified asbestos-containing waste (DACW) were separated and recovered in the form of SiO_2, $CaSO_4$, and $Mg(OH)_2$ compounds, respectively. Each separated component was confirmed through X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma spectrometer (ICP) analysis. The recovery conditions for each component were first treating them with an acid to separate SiO_2 and subsequently with H_2SO_4 to recover Ca in the form of sulfate, $CaSO_4$. The remaining Mg was recovered by precipitation with $Mg(OH)_2$ under strong basic conditions. This study suggested that it is possible to convert existing treatment process of asbestos waste by landfill through recovering the components into a resource-recycling green technology.

***Keywords**: Asbestos, Detoxified asbestos-containing waste (DACW), Valuable metals, XRD*

1. 서 론

석면(asbestos)은 자연에 존재하는 섬유상의 규산염 광물을 총칭하는 물질로서 미국 국립산업안전보건원(NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health)의 분류에 따르면 광물학적 조성에 근거하여 백석면(chrysotile asbestos), 청석면(crocidolite asbestos), 갈석면(amosite asbestos), 안소필라이트(anthophylite asbestos), 트레몰라이트(tremolite asbestos), 액티놀라이트(actinolite asbestos)의 6종으로 나뉘어 진다[1]. 석면 섬유는 현미경으로 관찰할 때 길이가 5 mm 이상이고 길이 대 폭의 비(aspect ratio)가 3 : 1 이상인 물질로서 다른 광물에 비해 뛰어난 내구성, 내열성, 내화성, 단열성 및 내마모성, 높은 인장 강도(tensile strength)를 갖고 있다[2]. 뿐만 아니라 화학 약품에 대한 반응성도 낮아 각종 건축 자재, 자동차 부품, 산업용 기계제품 등 3,000여 종류의 제품에 사용되어왔다[3].

그러나 1970년대 이후 석면 분진이 인간의 호흡기관에 20~40년 잠복기를 거쳐 폐암이나 폐증, 늑막이나 흉막에 악성종양을 유발할 수 있다고 밝혀져 세계보건기구(WHO) 산하의 국제암연구소(IARC)에서 1급 발암물질로 선정하여 발표하였다[4]. 이에 따라 우리나라도 1990년 산업안전보건법에 석면을 허가를 받아야 하는 유해물질로 규정하면서 석면 사용을 규제하기 시작하였다. 최근에는 2015년 4월 1일부터는 대체품이 없더라도 석면이 함유된 제품을 사용하지 못하도록 하

† Corresponding Author: Kookmin University,
Department of Applied Chemistry, Seoul 02707, Republic of Korea
Tel: +82-2-910-4766 e-mail: sckim@kookmin.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2020 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

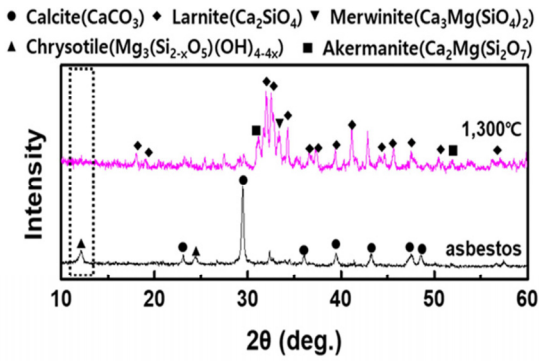

Figure 1. XRD Pattern of after a 10 min treatment at 1300 ℃.

여 석면 사용을 원천적으로 차단하였다[5]. 한국석면환경협회의 보고에 따르면, 우리나라에서 사용된 석면의 90%는 지붕이나, 외벽, 칸막이, 내장재 용도의 건축자재로 사용되고, 건축 자재로 쓰이는 석면의 절반 정도가 슬레이트를 만드는데 사용되어 왔다[6]. 그 동안 사용된 석면 함유 폐기물(ACW: asbestos-containing waste)은 땅에 묻는 매립을 통하여 처리하고 있어 이 과정에서 발생할 수 있는 2차 오염의 위험이 상존하고 있어 석면을 무해화 하는 기술 개발에 대한 필요성이 대두되었다[7].

석면을 무해화하기 위하여 표면 고착화, 열 및 열화학적 방법, 화학적방법 등 다양한 방법이 연구되었다[8]. 본 폐석면 무해화 연구단에서는 상온에서 마이크로웨이브를 흡수하여 발열하는 무기 발열체인 SiC 플레이트 사이에 석면 함유 폐기물을 위치시킨 상태에서 마이크로웨이브 열처리를 진행하는 방법으로 석면 함유 폐기물을 무해화 하였다[9].

따라서 본 논문에서는 이렇게 무해화된 폐석면 폐기물(DACW: detoxified asbestos-containing waste)의 성분별 회수 조건 도출, 유가금속 회수 공정 최적화 등에 대한 연구를 수행하였다. 2018년 11월까지는 폐석면의 재활용은 원천적으로 불가하였으며 관련 시행규칙의 개정으로 시험, 연구목적에 한하여 활용할 수 있게 되었다. 따라서 현재까지 무해화된 폐석면 폐기물을 재활용하여 자원화하는 기술은 알려진 바가 없으며 본 연구에서 처음 진행된 것으로 파악된다.

2. 실 험

2.1. 기기 및 시약

본 연구에서 사용되는 화합물인 무해화된 석면은 (주)한국종합플랜트사에서 공급받은 것을 사용하였고, hydrochloric acid (36.0%), sulfuric acid (95.0%), sodium hydroxide (98.0%) 등 사용한 시약은 삼전화학의 제품을 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. XRD 분석을 통하여 무해화된 석면의 주 성분은 akermanite, calcium silicate, larnite, calcite, calcium silicate으로 구성되어 있음을 확인하였다(Figure 1). 분리한 물질의 성분 분석을 위해 ICP (Optima 5300 DV, Perkin Elmer) 및 XRD (D/MAX-2500V, RIGAKU) 이용하여 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다(XRD : X-ray 40 kV/200 mA, DivSlit 1/2 deg, 2 theta/theta, speed 2, Scanning Angle 5~80°).

2.2. SiO_2 분리

반응기에 무해화된 석면 20 g을 투입하고 10 M HCl 수용액(200 mL)을 천천히 적가한다. 반응기내부 60 ℃에서 12 h 반응 후 남은 고체를 여과하였다. 이후, dry oven에서 60 ℃로 24 h 건조하여 백색 고체인 SiO_2 (6.7 g)을 얻었다. XRD를 이용하여 생성물의 성분을 확인하였다.

2.3. $CaSO_4$ 분리

2.2.에서 여과하여 얻은 여액에 95% H_2SO_4 (50 g)를 가한 후 pH 0~-1로 맞춘 후 냉각하여(~0 ℃) 석출된 결정을 여과 후 dry oven에서 60 ℃ 24 h 건조하여 백색 고체인 $CaSO_4$ (18.6 g, 순도 99%)를 얻는다. XRD를 이용하여 생성물의 성분을 확인하였다.

2.4. Metal residue 제거

2.3.에서 여과하여 얻은 여액에 NaOH (75.8 g)을 투입하여 pH 7~8로 맞춘 후 냉각하여(~0 ℃) 석출된 결정을 여과하여 갈색 고체의 residue (4.7 g)를 얻는다. XRD를 이용하여 생성물의 성분을 확인하였다.

2.5. $Mg(OH)_2$ 분리

2.4.에서 여과하여 얻은 여액에 NaOH를 이용하여 pH 11~12까지 맞춘 후 냉각하여(~0 ℃) 석출된 결정을 여과하여 흰색 고체 $Mg(OH)_2$ (1.6 g)를 얻는다. XRD를 이용하여 생성물의 성분을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

본 폐석면 무해화 연구단에서는 가장 많은 석면 폐기물인 폐 슬레이트를 무해화하는 연구를 진행하였으며 무기 발열체인 SiC 플레이트 사이에 석면 함유 폐기물을 위치시킨 상태에서 마이크로웨이브 열처리를 1,200 ℃, 60 min 이상 또는 1,300 ℃, 10 min 진행하는 방법으로 석면 함유 폐기물을 무해화 하였으며 이를 XRD 및 SEM 분석을 통하여 석면의 주 피크가 제거됨을 확인하였다(Figure 1)[9]. 폐 슬레이트는 백석면인 chrysotile ($Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$)와 시멘트의 주성분인 탄산칼슘($CaCO_3$)이 주성분으로 무해화 과정에서 열분해와 재결합 반응을 거쳐 최종적으로 larnite, merwinite, akermanite, 및 calcium silicate의 혼합물을 생성한다[10].

$$2Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow 3Mg_2SiO_4 + SiO_2 + 4H_2O$$

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2MgSiO_3$$

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4 \text{ (larnite)}$$

$$MgSiO_3 + 3CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_3Mg(SiO_4)_2 \text{ (merwinite)}$$

$$MgSiO_3 + 2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2Mg(Si_2O_7) \text{ (akermanite)}$$

4종의 주성분으로 구성된 무해화 폐석면의 화학적 처리를 통한 유가금속 회수를 위하여 본 연구에서 사용한 방법은 용해도 차이를 통한 선택적 침전법이며 공정의 모식도는 Figure 2와 같다.

3.1. 용출액 농도 및 용출온도에 따른 영향

DACW 완벽한 용해를 위하여 용출액의 농도에 따른 영향을 조사하였다. 사용한 산은 강산인 황산과 염산을 사용하였으며 황산의 경우에는 DACW에 과량 존재하는 Ca이 $CaSO_4$ 침전이 생겨 용출이 불가능하여 염산을 사용하기로 결정하였다. 실험은 경제성, 실용성을 고려하여 비교적 묽은 2,5 M에서부터 5.0 M, 시판 최대 농도인 10 M

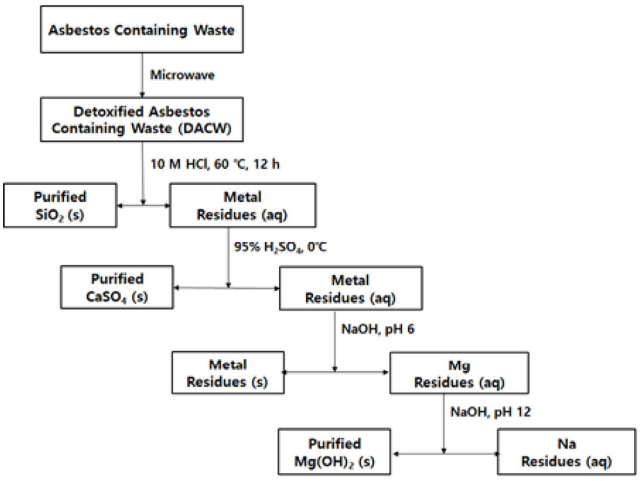

Figure 2. Process scheme for the separation of components in DACW.

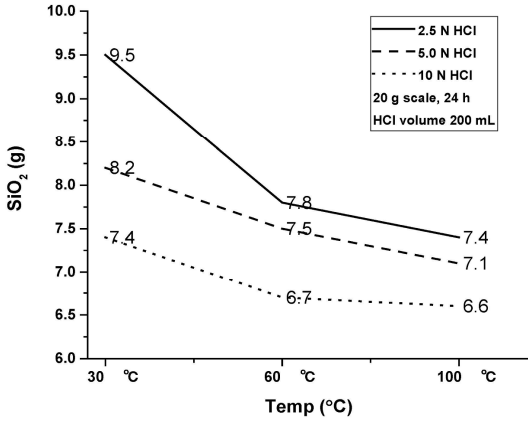

Figure 3. The Effect of concentration and temperature on the silica extraction efficiency.

HCl 용액 200 mL을 사용하여 30, 60, 100 ℃에서 24 h 동안 충분히 용출 시킨 후 석출되는 실리카를 XRD로 분석하였다.

Figure 3(a)에 60 ℃에서 24 h 조건에서 사용한 염산의 농도에 따른 석출되는 실리카(SiO_2) 양의 상관관계를 나타내었다. 사용한 염산의 농도가 2.5, 5.0 N 경우에는 완벽한 용해가 이루어지지 않아 석출되는 실리카에 불순물이 함유되어 있으며, 10 N에서는 60, 100 ℃ 거의 비슷한 양의 실리카를 얻었으며 이는, 낮은 온도와 낮은 농도의 산 처리제의 경우 DACW에서 용해되지 않은 물질이 남아있다고 판단되며, Figures 4, 5의 XRD을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 위의 내용을 바탕으로 10 N HCl을 산처리제를 사용하고, 60 ℃의 반응 온도를 적용하였을 때 DACW에 함유된 유가금속 용출의 최적 조건을 도출할 수 있었다. 예상되는DACW 성분들과 염산과의 반응은 아래와 같다. 이렇게 분리된 실리카는 XRD 분석을 통하여 확인하였다(Figure 4).

$$Ca_2Mg(Si_2O_7) + 6HCl \rightarrow 2CaCl_2(aq) + MgCl_2(aq) + 3H_2O(aq) + 2SiO_2(s)$$

$$Ca_3Mg(SiO_4)_2 + 8HCl \rightarrow 3CaCl_2(aq) + MgCl_2(aq) + 4H_2O(aq) + 2SiO_2(aq)$$

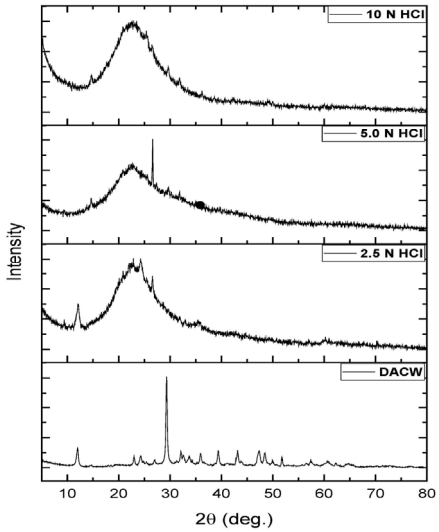

Figure 4. XRD spectra measured after reaction at 60 ℃ for 24 h.

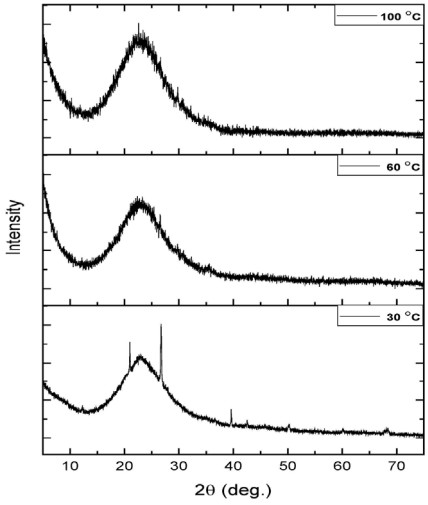

Figure 5. XRD spectra measured after reaction with 10 N HCl for 24 h.

$$Ca_2SiO_4 + 4HCl \rightarrow 2CaCl_2(aq) + 2H_2O(aq) + SiO_2(s)$$

Figure 6은 용출시간에 따른 용출효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 용출시간 증가함에 따라 용출 속도가 증가함을 알 수 있었다. 10 M HCl 200 mL의 동일한 양을 사용하여 동일한 양의 석출되는 실리카의 양을 측정하였다. 실험은 3 h부터 24 h까지 측정하여 여과하여 석출된 실리카 양을 측정하였다. Figure 6에 의하면 60 ℃에서는 약 12 h 진행 후 거의 동일양의 실리카를 획득하였으며 12 h 이후부터는 비슷한 양이 석출된 것을 확인하여 최적 반응 시간으로 12 h이 적합하다고 판단하였다.

결론적으로 DACW 20 g의 완벽한 용해 조건은 10 N HCl 200 mL 사용하여 60 ℃에서도 12 h 정도면 완전히 용해가 진행됨을 알 수 있었다.

3.2. 실리카 및 $CaSO_4$ 회수

3.1에서 얻은 1차 침전물인 실리카는 XRD 분석을 통하여 확인하였

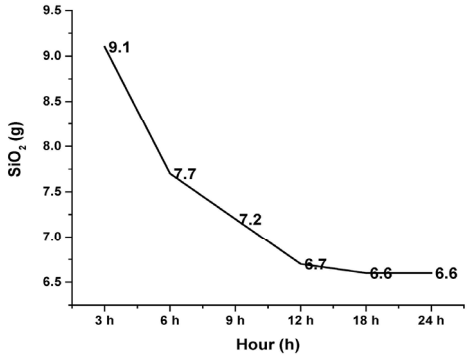

Figure 6. The effect of time on the silica extraction efficiency with 10 N HCl 200 mL, 60 ℃.

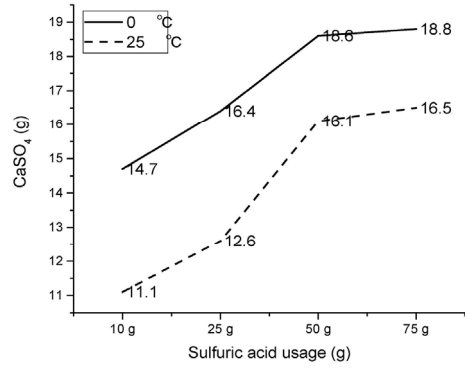

Figure 7. The effect of sulfuric acid amount on the $CaSO_4$ formation efficiency.

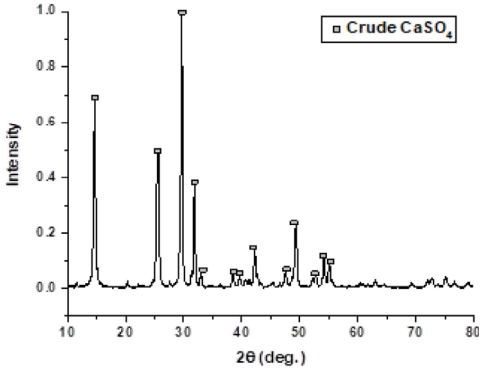

Figure 8. XRD spectrum of $CaSO_4$ obtained after H_2SO_4 treatment.

으며 Figure 4에 나타내었다. 실리카가 제거된 염산 수용액에 진한 황산용액 처리하여 과량의 Ca^{+2} 성분을 모두 $CaSO_4$로 침전시켜 분리, 회수하였으며 세척 후 건조 과정을 거쳐 XRD 분석 결과를 통해 2차 침전물 $CaSO_4$임을 확인하였고 그 형태는 $CaSO_4 \cdot xH_2O$ (x = 1 혹은 2)수화물 형태로 분석되어졌다(Figure 8)[11]. Figure 7에 사용된 황산의 양과 석출된 $CaSO_4$ 양과의 상관관계를 나타내었으며 적어도 50 g의 황산이 사용되었을 때 최대의 $CaSO_4$가 석출됨을 알 수 있었다. 과량의 황산을 사용하는 경우에도 석출되는 $CaSO_4$ 양은 변화가 없었다. 0~25 ℃ 범위 근처의 석출양의 차이가 거의 없어 상업적으로 처리하기 용이한 0과 25 ℃를 비교하였다. 상온보다 0 ℃에서 $CaSO_4$의 침출량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

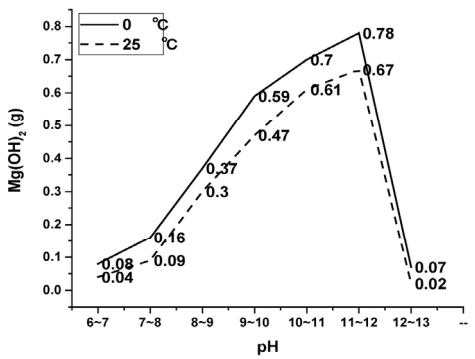

Figure 9. The effect of different pH on the $Mg(OH)_4$ formation efficiency.

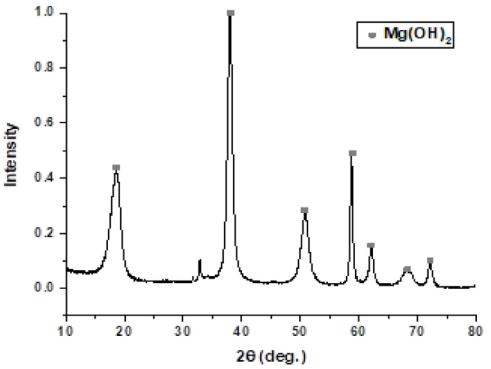

Figure 10. XRD spectrum of $Mg(OH)_2$ obtained after NaOH treatment.

3.3. $Mg(OH)_2$ 회수

$CaSO_4$ 분리, 회수 후 남은 여액에는 백석면인(chrysotile)에 미량 존재하는 원소인 Fe^{+3}, 및 Al^{+3}와 Mg^{+2}동시에 존재한다. 용액의 pH 수치가 높을 경우, Fe^{+3} ,Al^{+3}, Mg^{+2} 이온이 동시에 수산화물로 침전되기 때문에 선택적으로 $Mg(OH)_2$를 침전시키기 위해서는 적정 pH 범위를 결정하여야 한다. 산성 용액에 5 N NaOH 용액으로 pH 1.0에서부터 7.0 부근으로 중화처리 과정 중 pH 6.0 부근에서 소량의 침전물을 얻었으며 ICP 분석 결과 백석면인(chrysotile)에 미량 존재하는 원소인 Fe, 및 Al의 수산화물인 $Al(OH)_3$, 및 $Fe(OH)_3$로 확인되었다. 연속적으로 중화 처리 후 5 N NaOH를 사용하여 남은 여액의 pH를 염기성으로 조절하여 이에 따른 흰색 침전양을 조사하였다. Figure 9에 pH 7~13사이에서 얻어진 $Mg(OH)_2$의 양을 조사하였으며 결과 pH 12 부근에서 최대양을 획득하였으며 XRD 분석을 통하여 $Mg(OH)_2$임을 확인하였다(Figure 10).

4. 결　　론

무해화된 폐석면 폐기물(DACW: detoxified asbestos-containing waste)의 주성분인 Si, Ca, Mg의 성분별 회수 조건 도출에 대한 연구를 수행하여 SiO_2, $CaSO_4$, $Mg(OH)_2$ 화합물 형태로 분리, 회수하였다. 분리된 각 성분은 XRD 및 ICP 분석을 통하여 확인하였다. 성분별 회수 조건은 산 처리하여 SiO_2를 우선 분리하고 H_2SO_4 처리하여 Ca의 황산염인 $CaSO_4$ 형태로 회수하였다. 남은 Mg는 중화 처리와 강염기 조건에서 $Mg(OH)_2$로 침전시켜 회수하였다.

1급 지정 폐기물인 폐석면을 무해화하여 구성 성분을 회수 하여 매

립에 의한 석면 폐기물의 기존 처리 과정을 자원 순환형 녹색 기술로의 전환이 가능함을 제시하였다. 향후에는 실용화를 위하여 Mg, Ca, Si 등을 활용한 고부가가치의 화합물 제조를 위한 추가적인 실험을 계속해서 진행할 예정이다.

감 사

본 연구는 환경부 산하 한국환경산업기술원의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. (a) C. Leonelli, P. Veronesi, and D. N. Boccaccini, Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics, *J. Hazard. Mater.*, **135**, 149-155 (2006); (b) H. C. W. Skinner and H. C. W. Mineralogy of asbestos minerals, *Indoor Built Environ.*, **12**, 385-389 (2003).
2. (a) K. Donaldson and C. L. Tran, An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres, *Mutat. Res. Fundam. Mol. Mech. Mutagen*, **553**, 5-9 (2004); (b) R. Kusiorowski, T. Zaremba, and J. Piotrowski, Thermal decomposition of different types of asbestos, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **109**, 693-704 (2012).
3. A. F. Gualtieri and A. Tartaglia, Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**. 1409-1418 (2000).
4. (a) J. C. Wagner, C. A. Sleggs, and P. Marchand, Diffuse pleural mesothelioma and asbestos exposure in the North Western Cape Province, *Occup. Environ. Med.*, **17**, 260-271 (1960); (b) M. L. Newhouse and H. Thompson, Mesothelioma of pleura and peritoneum following exposure to asbestos in the London area, *Occup. Environ. Med.*, **22**, 261-269 (1965); (c) I. J. Selikoff and E. C. Hammond, Environmental epidemiology. 3. Community effects of nonoccupational environmental asbestos exposure, *Am. J. Public Health Nations Health*, **58**, 1658-1666 (1968).
5. J. I. Park, C. S. Yoon, and N. W. Paik, A study on exposure among asbestos textile workers and estimation of their historical exposures, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **5**, 16-39 (1995).
6. Y. C. Kim, B. H. Son, W, M. Park, and W. H. Hong, A Study on the distribution characteristics of the asbestos cement states roofing in the urban area, *JAIK.*, **27**, 253-260 (2011).
7. D. Kang, Health effects of environmental asbestos exposure, *Korean. J. Environ. Health Sci.*, **35**(2), 71-77 (2009).
8. (a) F. Turci, M. Colonna, and M. Tomatis, New detoxification processes for asbestos fibers in the environment, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, **73**(5-6), 368-377 (2010); (b) A. J. Werner, M. F. Hochella, and G. D. Guthrie, Asbestiform riebeckite (crocidolite) dissolution in the presence of Fe chelators: Implications for mineral-induced disease, *Am. Mineral.*, **80**(11-12), 1093-1103 (1995); (c) J. Block, L. Petrakis, and L. E. Dolhert, A novel approach for the *in-situ* chemical elimination of chrysotile from asbestos-containing fireproofing materials, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(11), 2293-2298 (2000).
9. (a) M. H. Hong, S. Y. Joo, S. Kim, C. H. Lee, D. W. Kim. and J. H. Yoon, Asbestos-containing waste detoxification by a microwave heat treatment using silicon carbide as an inorganic heating element, *J. Mater. Cycles and Waste Manag.*, **22**, 826-835 (2020); (b) M. H. Hong, H. M. Choi, S. Y. Joo, C. G. Lee, and J. H. Yoon, Study on the detoxification of asbestos-containing wastes (ACW) using SiC plate, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **29**(1), 35-42 (2020).
10. A. F. Gualtieri, C. Cavenati, and I. Zanatto, The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200°C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures, *J. Hazard. Mater.*, **152**(2), 563-570 (2008).
11. (a) Y-H. Lee, S. H. Lee, I-H. Hwang, S-Y Choi, S. M. Lee, and S. S. Kim, A study on the calcium ion extraction for PCC production, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(1), 43-48 (2018); (b) Y-H. Lee, J. Kim, and S. S. Kim, A study on the characteristics of calcium ion separation by adding acidic/basic reagents, *Appl. Chem. Eng.*, **31**(1), 103-107 (2020).

Authors

Dong Nyeon Kim, B.Sc., Graduate Student, Department of Applied Chemistry, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea; answk21@kookmin.ac.kr

Dong Hyeon Yang, B.Sc., Graduate Student, Department of Applied Chemistry, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea; ydn820@kookmin.ac.kr

Seok Chan Kim, Ph.D., Professor, Department of Applied Chemistry, Kookmin University, Seoul 02707, Republic of Korea; sckim@kookmin.ac.kr