

산업부산물을 이용한 비소성 시멘트의 중금속 고정화

Solidification of Heavy metals of Non-Sintering Cement using Industrial By-Products

안 양 진* 윤 성 진** 문 경 주*** 소 양 섭****
An, Yang Jin Yoon, Seong Jin Mun, Kyoung Ju Soh, Yang Seob

Abstract

This study is to specify the properties of solidification/stabilization of heavy metals in connection with looking over the hydration features of non-sintering cement using industrial by-products. In this study, we added Cr and Pb to non-sintering cement(NSC), ordinary portland cement (OPC), and Blast-furnace slag cement(BSC) to specify the solidification process. Heavy metal leaching test was carried out to evaluate solidification degree of various cement.

Follow result, marking no higher than 0.7% of un-solidified ratio of BSC was the most predominant result when we mixed the materials with Cr. 5.8% for NSC1 and 6.2% for NSC2. On the contrary, in case of adding Pb, NSC1 and NSC2 made better solidification results than those of OPC(below 0.2%) and BSC(below 0.05%), marking nearly 0%.

1. 서 론

폐기물의 고정화/안정화 처리방법은 크게 밀봉화, 고형화/안정화, 소결, 용융 등으로 구분될수 있는데 이러한 방법 중 경제적이며 장기적으로도 효과적인 방법이 시멘트를 이용한 고형화/안정화 방법이다. 이 방법은 시멘트가 물과 반응하여 수화물을 생성할 때 유해폐기물이 수화물에 화학적으로 결합하거나 물리적으로 수화물 또는 경화체 내에 고정화되어 유해물질의 이동을 감소시켜 안정화되는 것이다. 시멘트가 수화할 때 중금속 이온들과 이루는 반응은 기본적으로 시멘트의 종류, 첨가제의 영향, 양생기간 및 조건, 중금속 이온의 종류에 따라 복잡하며 그 수화물상도 다르게 나타난다. 또한 시멘트를 이용한 고정화/안정화 방법은 무기계 폐기물에만 국한되어 주로 사용되어 왔으나, 점차 유기계 폐기물에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.³⁾ 한편, 폐기물의 고형화/안정화를 위한 결합재로 가장 많이 쓰이는 포틀랜드 시멘트는 고온(1450℃)상태에서 용융시켜야만 생산할 수 있기에 대량의 에너지를 소비할 뿐만 아니라 클링커 1톤 생산시 700~870kg의 이산화탄소를 배출하는 등의 환경오염 문제점을 내포하고 있다. 따라서, 이에 대한 대응으로 클링커를 사용하지 않고 산업부산물을 이용하여 시멘트를 제조할

* 정회원, 전북대학교 건축공학과 석사과정

** 정회원, 전북대학교 건축공학과 박사과정

*** 정회원, 전북대학교 건축공학과 박사수료, 전북대학교 강사

**** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공·박, 공업기술연구센터

수 있다면 산업부산물을 고부가치의 자원으로 활용을 극대화 할 수 있음은 물론 클링커의 제조에 의한 천연자원 및 에너지 절약, 이산화탄소 배출에 의한 환경오염 문제해결, 생산원가의 절감 등과 더불어 많은 장점이 있다. 따라서 본 연구는 소성과정이 필요없이 단지 고로슬래그에 각종 자극제를 혼합하여 제조한 비소성 시멘트(이하 NSC)의 중금속 고정화 정도를 평가하여 향후 폐기물 고화용 시멘트로의 활용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1 비소성 시멘트의 제조

본 연구에서는 비소성 시멘트의 제조를 위해 K제철에서 발생하는 고로슬래그 미분말을 주재료로 사용하였다. 수화반응 유도를 위한 황산염 자극제로는 N사의 인산제조시 폐기물로 배출되는 폐인산석고(PG)를 알카리 자극제로는 공업용 소석회(SL)와 D사에서 소다회(Na_2CO_3) 제조 공정중에 폐기물로 배출되는 폐석회(WL)를 사용하였다. 폐석고는 세척, 중화처리한 후 450°C에서 하소한 II형 무수석고(APG) 상태와 중화처리 후 80°C에서 건조한 한 이수석고(DPG) 상태의 것을 미분쇄하여 사용하였다. 폐석회는 배출상태의 것을 그대로 건조한 후 미분쇄하여 사용하였으며 NSC와 물성을 비교하기 위한 보통포틀랜드시멘트(OPC)와 고로슬래그시멘트(BSC)는 D사의 것을 사용하였다. 사용된 시멘트의 화학적 조성은 표 1와 같다.¹⁾

혼합수는 공시체내의 중금속 농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였으며, 중금속은 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 와 PbCl_2 형태의 특급시약을 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

표 1. 각 시멘트의 화학 조성

Type	산화물 조성비 (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss
OPC	21	6	2.8	62.1	3.5	2.1	2.9
BSC	27.88	10.25	1.04	52.76	5.19	1.12	1.76
NSC1	31.19	13.27	0.43	41.69	6.14	5.97	1.31
NSC2	30.39	12.63	0.43	42.17	5.99	6.58	1.81

2.2 중금속 혼입

공시체 배합에서 중금속 혼입량은 결합재 중량에 대해 Cr은 0.3, 0.5, 1.0%를, Pb은 3, 5, 10%로 하였으며, 이에 대한 배합조건은 표 2와 같다.

표 2. 배합표

NO.	결합재 (g)	W/B (%)	중금속 혼입량			
			Cr		Pb	
			결합재 중량에 대한 Cr혼입율(%)	혼합수의 Cr 농도(ppm)	결합재 중량에 대한 Pb혼입율(%)	혼합수의 Pb 농도(ppm)
1	100	55	0.3	5518	3	43938
2			0.5	14224	5	73229
3			1	27946	10	146436

2.3 중금속 용출 실험 및 분석 방법

시멘트 페이스트 경화체의 Cr과 Pb의 용출 실험은 각각의 재령 14일, 28일, 49일에 KSLT 및 EP Test 규준에 의거하여 실시하였다. KSLT규준의 시험방법은 시료의 입경을 0.5~5mm로 분쇄하여 pH 5.8~6.3인 용매와 1 : 10 (무게 : 부피)의 비율로 혼합한 후 상온상압하에서 진폭이 4~5cm인 교반기를 사용하여 200회/분으로 6시간 연속 교반한 후 여과하여 그 여액을 분석하는 것이고, EP Test는 입경이 9.5mm이하인 시료를 pH 5.0 ± 0.2 인 용매와 1 : 16 (무게 : 부피)의 비율로 혼합한 후 24시간 동안 pH 5.0 ± 0.2 를 유지하면서 교반한 후 여과하여 그 여액을 분석하는 방법이다. 규준에 의거하여 여과된 여액의 분석은 SHIMADZU사의 ICPS-7500 기종을 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결합재 종류에 따른 중금속 용출 특성

비소성 시멘트에 Cr과 Pb를 혼입한 경화체의 중금속 용출 특성을 OPC 및 BSC와 비교하여 그 결과를 그림 1에 나타내었으며, 이때, Cr과 Pb의 혼입율은 결합재 중량에 대해 각각 0.5%와 5%였다.

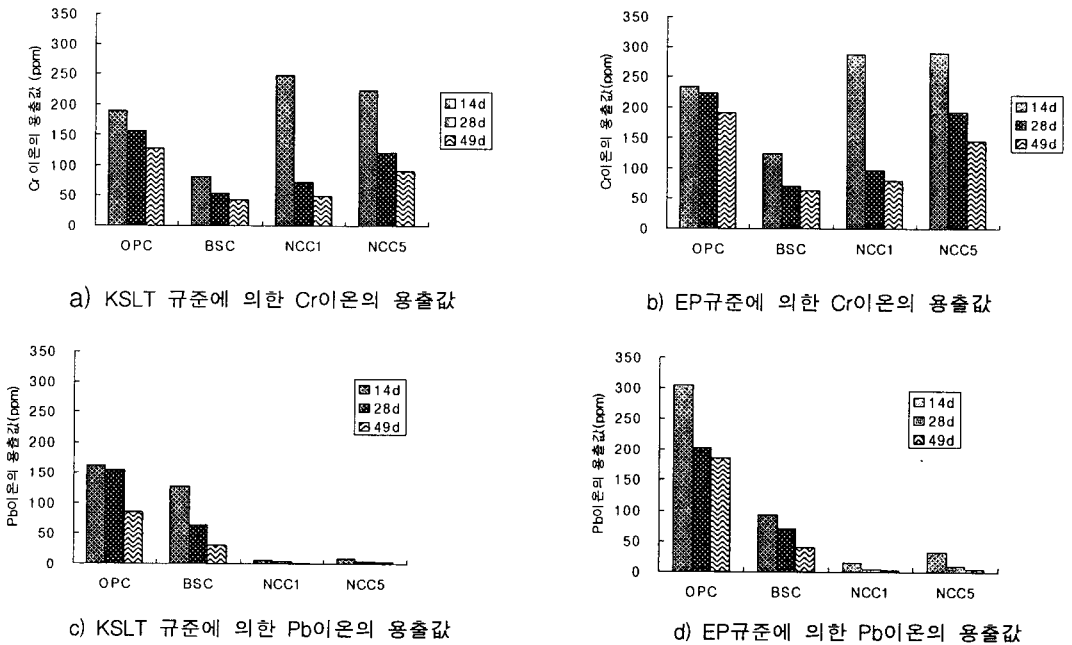


그림 1 중금속 용출량

Cr을 혼입한 페이스트의 중금속 용출 결과를 살펴보면 NSC의 경우 14일 재령에서는 OPC나 BSC와 비교하여 60~160ppm 정도 Cr의 농도가 높게 측정되고 있으나, 28일 재령에서는 14일에 비하여 큰 폭으로 Cr의 농도가 큰 폭으로 감소하였고 49일 재령에서는 BSC와 유사한 측정치를 보이고 있었으며, OPC보다 낮게 측정되고 있었다. Pb를 혼입한 페이스트의 KSLT에 의한 중금속 용출은 OPC나 BSC의 경우 초기에 매우 높은 농도를 보이다가 재령이 지남에 따라 약간씩 감소하는 경향을 나타내었

나 NSC의 경우 초기재령 부터 매우 소량만이 검출되었으며 재령이 지남에 따라 거의 불검출 되었다. EP Test에 의한 Pb이온의 용출결과에서도 OPC는 재령 14일에 300ppm을 초과하고 있는데 반해 NSC의 경우는 각각 14, 32ppm의 상대적으로 매우 낮은 용출 결과를 보이고 있었으며, 이는 BSC의 Pb 이온 용출 농도보다 70ppm정도 낮은 값이었다.

일반적으로 Pb의 혼입은 시멘트의 초기 수화지연 및 초기 경화 방해 작용을 일으키는 것으로 다른 연구자들에 의해 보고되고 있으며^{4,5)}, 이는 Pb 염의 침적물이 수화시멘트 입자 주위로 콜로이드 막을 형성하여 수화를 지연시키다가 시간이 경과함에 따라 이 막이 파괴되어 수화가 진행되는 것으로 알려져 있다^{2,6,7)}. Pb를 혼입한 경화체의 경우 Pb의 혼입율이 증가할수록 시멘트의 종류에 관계없이 경화체의 응결시간이 지연되는 현상이 관찰되었다. 비소성 시멘트인 NSC 1과 2의 경우 이러한 지연현상이 더 뚜렷하게 나타나고 있었으나 Pb 이온의 고정화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 큰 문제가 되지 않는 것으로 판단되었다.

3.2 결합재 종류에 따른 중금속 고정화량 평가

그림 2, 3은 Cr 및 Pb 이온을 혼입한 시멘트 경화체의 KSLT에 의한 용출 농도와 제조시 혼입한 중금속 혼입수의 농도 비를 나타낸 것이며, 용출된 중금속 이온의 농도를 경화체내에 고정화되지 않은 미고정화량으로 본다면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

시멘트 종류에 관계없이 재령이 경과함에 따라 혼입된 Cr이온의 고정화율은 높아졌다. 또한 Cr이온의 혼입율이 0.3%를 제외하고는 모든 재령에서 BSC를 사용한 페이스트가 약 99% 이상의 Cr이온의 고정화율로 가장 높은 값을 보이고 있었다. NSC의 경우 전반적으로 재령 14일에서는 OPC에 비해 고정화율이 낮았으나 28일 이후에는 OPC에 비해 고정화량이 높아져 98% 이상의 고정화율을 보이고 있었다. 그러나 NSC 경우 원재료의 배합에 따라 Cr의 고정화율이 다소 다르게 나타나므로 제조 시 이를 유의해야 할 것으로 판단되었다.

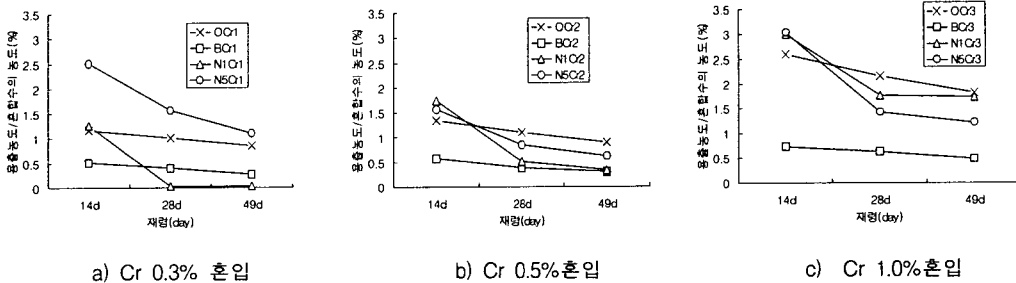
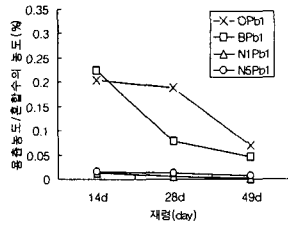


그림 2 Cr의 미고정화량 (용출농도/혼입수의 농도)

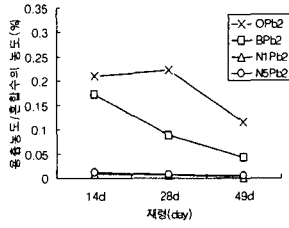
Pb를 혼입한 페이스트의 고정화율을 살펴보면, NSC 1과 2의 경우 배합비가 약간 상이함에도 불구하고 초기에서 부터 99% 이상의 매우 높은 고정화율을 나타내었으며 재령이 경과함에 따라 고정화율은 더욱 증가하였다.

BSC 및 OPC의 고정화율은 중금속 혼입량이 증가함에 따라 고정화율은 약간 감소하는 경향을 보였으나 모두 98%이상의 고정화율을 나타내고 있으며 보이고 있었다.

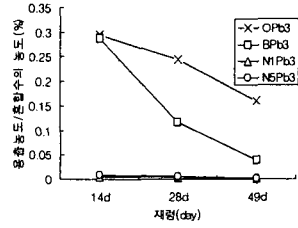
재령 49일의 중금속 고정화율을 살펴보면, OPC는 98%인데 반해 BSC는 99.95%, NSC 1 및 2는 99.99%이상의 고정화율을 나타내었다.



a) Pb 3% 혼입



b) Pb 5% 혼입



c) Pb 10% 혼입

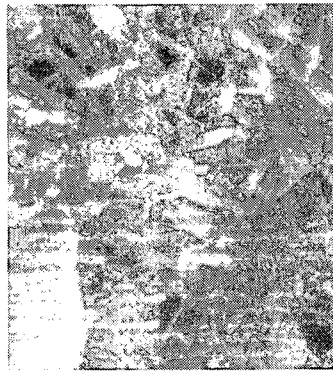
그림 3 Pb의 미고정화량 (용출량/혼입수의 농도)

3.3 NSC의 내부 미세구조

NSC의 내부구조를 살펴보면 초기 3일 재령에서의 에트링가이트는 넓고 긴 침상인데 그 후의 지속적인 수화반응을 통해 굵은 침상구조 형태로 네트워크식 망상구조를 형성하면서 치밀한 조직을 형성하는 것으로 보인다. 28일 재령에서도 다량의 에트링가이트 및 CSH겔로 보이는 수화물이 많이 관찰되었다. 결국 이들 수화생성물이 CSH겔을 골격으로 에트링가이트 등의 치밀한 미세구조를 형성하여 중금속 고정화 효과를 발휘하는 것으로 사료된다. 또한 전자현미경 관찰을 통해 NSC의 수화반응에서는 $Ca(OH)_2$ 성분은 거의 생성되지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 각종의 염류, 특히 황산염이나 해수작용에 대한 저항성이 우수할 것으로 판단되는 비소성 시멘트에 의한 유해폐기물의 고화는 화학적 흡착 및 내부의 밀실한 수화물 등에 의한 중금속 고정화 효과와 동시에 OPC에 비해 내화학성이 우수한 시멘트로 활용이 예상된다.



a) 3d



b) 7d



c) 28d

그림 4 비소성 시멘트의 SEM 사진(×5,000)

4. 결론

2종의 비소성 시멘트와 보통포틀랜드 시멘트, 고로슬래그 시멘트에 Cr, Pb의 중금속이온을 혼입하여 그 고정화 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Cr을 혼입한 페이스트의 중금속 용출 결과를 살펴보면 NSC의 경우 14일 재령에서는 OPC나 BSC와 비교하여 Cr의 농도가 높게 측정되고 있으나, 28일 이후 재령에서는 OPC보다 낮게 측정되었고 BSC와 유사한 측정치를 보였다. Pb를 혼입한 NSC의 경우 초기재령 부터 매우 소량만이 검출되었으며 재령이 지남에 따라 거의 불검출 되었다.
- 2) Cr을 혼입한 경우 재령 28일의 고정화율은 중금속 혼입율에 따라 약간의 차이는 있으나 BSC의 고정화율이 약 99%로 가장 높았으며, NSC의 경우 전반적으로 재령 14일에서는 OPC에 비해 고정화율이 낮았으나, 28일 이후에는 OPC에 비해 고정화량이 높아져 98% 이상의 고정화율을 보이고 있었다.
- 3) Pb를 혼입한 경우, 비소성 시멘트인 NCC 1과 NCC 2는 혼입율에 관계 없이 99.99%로 가장 우수한 고정화율을 보였으며, BSC 및 OPC의 고정화율은 중금속 혼입량이 증가함에 따라 고정화율은 약간 감소하는 경향을 보였으나 각각 99.95% 및 98%의 고정화율을 보이고 있었다.
- 4) 이상의 실험 결과, 비소성 시멘트의 중금속 고정화율은 Cr에 비해 특히 Pb의 고정화율이 매우 우수하게 나타나 Pb를 다량 함유한 폐기물의 고화에 매우 적합하리라 판단되며 수화반응 시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 성분을 거의 생성시키지 않아 우수한 내화화성을 가진 고화용 시멘트로써 활용이 기대된다.

참고문헌

1. 문경주, 소양섭 : “산업 부산물을 이용한 무(無)클링커 시멘트의 기초적 특성” 한국 콘크리트학회 발표논문집 Vol.14, No.2, pp.11 ~ 16, 2002.
2. 김창은, 이승규 : “중금속이온이 시멘트의 수화 및 미세구조에 미치는 영향” 한국세라믹학회지 Vol.30, No.11, pp.967 ~ 993, 1993.
3. R.J. Caldwell and P.L. Cote, “Investigation of Solidification for the Immobilization of Trace Organic Containments”, Hazardous Wastes and Hazardous Materials, 7(3), 273-281, 1990.
4. C. Tashiro, “Hardening Property of Cement Mortar Adding Heavy Metal Compound & Solubility of Heavy Metal from Hardened Mortar”, Cement and Concrete Research, 7, 283, 1977.
5. C.S. Poon and P. Barnes, “Mechanism of Metal Stabilization by Cement-based Fixation Process”, The Science of the Total Environment, 41, 55-71, 1985.
6. D. G Ivey and M. Neuwirth, “Electron Microscopy of Heavy Metal Waste in Cement Matrixes”, Journal of Materials Science, 25, 5055-5062, 1990.
7. H.S Hwang, E.Y. Kwan and S.H. Choi, “Fixation of Pb^{2+} and Cr^{6+} by Slag Cement”, Research Institute of Industrial Sciences Hanyang Univ. Research Report, 25, 1987.
8. 소정섭, 최상훈, “DSP 시멘트를 이용한 중금속 이온의 고화”, 한국세라믹 학회지, Vol.33, No.8, pp.889-894, 1984.
9. 장성근, 방완근, 이승현, 김창은, “슬래그를 이용한 중금속 이온의 고정화”, 한국세라믹학회지, Vol. 36, No.7, pp. 725-733, 1999.