

DSP 시멘트를 이용한 중금속 이온의 고화

소정섭 · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과
(1996년 3월 13일 접수)

The Solidification of the Heavy Metal Ion by Using DSP Cement

J. S. So and S. H. Choi

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.

(Received June 13, 1996)

요 약

시멘트를 이용한 중금속 폐기물을 고화시켜 안정화할 수 있는 하나의 연구로서, DSP(densified systems containing homogeneously arranged ultrafine particles) 시멘트 페이스트에 중금속 Cr 및 Pb 이온을 첨가하여 그 수화거동과 중금속의 용출특성에 대한 영향을 알아보았다. Cr은 초기(3, 7일)에는 시멘트가 수화하는데 가속효과를 발휘하지만 후기(28일)에는 가속효과는 관찰되지 않았다. Pb는 시멘트 초기 수화에 지연효과를 보였다. 용출 시험결과, 전체적으로 중금속의 용출량은 아주 적어 용출된 중금속 이온이 환경에 미치는 영향은 극미할 것이다.

ABSTRACT

This study was subjected to the stabilization of heavy metals using DSP cement. Heavy metal Cr and Pb ions were mixed with cement paste, and hydration behavior and leaching property by heavy metal were examined. It was found that Cr ion accelerated the early hydration of the cement, and has no accelerating effect in later hydration period. However, Pb ion retarded the hydration of the cement for a early hydration periods. As a result of leaching test, the quantity of leachant has a very low value, and the influence of leached heavy metal effected on the environments is very weak.

Key words: Solidification, Heavy metal, DSP cement, Hydration

1. 서 론

산업현장의 폐기물로부터 배출되는 유해 화학물질이 우리가 생활하고 있는 환경에 미치는 오염의 실태는 심각하게 나타나고 있어 오염물로부터 환경을 보호하는 것이 현대 산업사회에서 큰 관심이 되고 있으며 폐기물의 독성과 유해성을 줄이기 위한 폭 넓은 물리·화학적 공정, 그리고 보다 덜 유해한 화학적 유도물질로 바꾸기 위한 방법이 널리 개발되고 있다¹⁾. 여러 형태의 폐기물 가운데, 특히 중금속과 같은 물질을 처리하는 데는 고형화/안정화(solidification/stabilization)가 장기적인 관점에서 가장 적절한 방안으로 평가되어 지난 20여년 동안 산업 폐기물을 처리하는데 이용되고 있다^{2,3)}.

시멘트가 폐기물 immobilization에 대해 가지고 있는 장점으로는 시멘트 수화물내의 calcium hydroxide가 높은 pH 값을 나타내어 이것이 많은 유해 무기물을 용해

도가 상당히 낮은 hydroxide로 바꾸어 주는 작용을 들 수 있는데, 특히 양이온을 포함하고 있는 무기질 폐기물에 우선적으로 적용할 수 있다. 고형화된 폐기물이 물속으로 침출되는 것은 두가지의 상호 연관되어 있는 특성 즉, 내구성(durability)과 용출성(leachability)이 지배적인 것으로, 내구성은 처리한 재료에 대한 장기적인 안정에 관한 것이고, 용출성은 시간에 따라 풀려나오는 오염물질의 양에 관한 것이다⁴⁾. 그 화학적 기구는 가용성 유해 물질을 불용성 silicate hydroxide 또는 carbonate 형태로 변하게 하는 방법, 수화물 결정내로 화학적으로 침입 고형시키는 방법, 단순히 흡착하는 방법 및 이와 유사한 화학반응 등을 포함한다²⁾. 또한, 물리적 기구는 고화된 수화물 구조내로 유해물질을 포획(micro-encapsulation)하는 것으로서 수화물의 투과성 감소, 기공율의 감소, 유해물질이 유출되는 경로의 tortuosity 증가 등으로 물리적으로 처리된 오염물이 유출되는 것을 방지

Table 1. Chemical Composition and Property of Raw Materials and SP (wt.%)

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. Loss	Blaine (m ² /g)
cement	21.25	63.18	3.07	6.17	2.47	2.08	0.04	0.68	1.61	0.325
slag	36.13	41.14	0.94	14.11	6.91	0.09	0.29	0.49	—	0.645
silica fume	94	0.3	0.8	0.3	0.4	—	0.2	0.8	—	18~20

SP	Chemical composition		Melamine formaldehyde sulfonicacid Polymer
	Bulk density		45~75 g/100 cm ²
	Finess	particles over 200 μm	Maximum 2%
		particles under 200 μm	Minimum 65%
	pH value of a 20% solution at 20°C		9~12
Viscosity of a 20% solution at 20°C		3~5 mm ² /s	

한다.

시멘트가 수화할 때 중금속 이온들과 이루는 반응은 기본적으로 시멘트의 type, 첨가제의 영향, 양생기간 및 조건, 온도, 중금속 이온의 종류에 따라 복잡하며, 그 수화물상도 다르게 된다. 또한, 시멘트를 이용한 solidification/stabilization은 무기 오염물에만 국한되어 주로 사용되어 왔으나, 근래에 들어서는 유기 오염물에 대한 연구도 활발히 진행되어 오고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 시멘트에 의한 환경에 유해한 영향을 미칠 수 있는 중금속 폐기물의 고화 및 안정화의 한 방안으로서, DSP(densified systems containing homogeneously arranged ultrafine particles) 시멘트 페이스트에 중금속 Cr 및 Pb 이온을 첨가하여 그 고화성과 Cr 및 Pb 이온이 시멘트 페이스트의 수화에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 시편의 제조

2.1.1. 출발원료

출발원료로서는, 시멘트는 국산 보통 포틀랜드 시멘트, 혼합재료로는 수쇄 슬래그와 실리카 폼(카나다산)을 사용하였다. 시멘트에 첨가한 slag의 입자크기는 시멘트와 실리카폼 입자 사이의 크기를 갖도록 분쇄하여 분말도를 조절하여 충전성을 좋게 하였다. 중금속 Cr 및 Pb는 질화물(Cr(NO₃)₃·9H₂O, Pb(NO₃)₂·9H₂O) 형태로 고체(시멘트, 슬래그, 실리카폼)에 대하여 각각 4, 5, 6%를 첨가하였다. 감수제(SP)는 백색 분말의 멜라민계 고성능 감수제(melamine-formaldehyde sulfonicacid polymer,

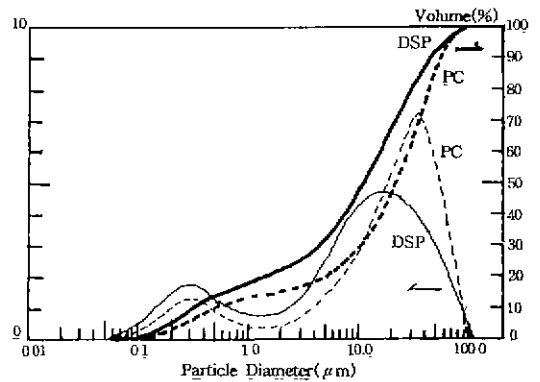


Fig. 1. Particle size analysis of DSP cement.

상품명 : Melment F10)를 사용하였다. 출발 물질의 화학 조성 및 특성은 Table 1과 같다.

2.1.2. 입도분포 측정

시멘트 페이스트 경화체의 충전성은 출발원료의 입도 분포가 변수로서 작용할 수 있으며, 이는 양생후의 강도에도 영향을 미친다^{6,7)}. 입도 분석은 광자 상관법 및 레이저 회절법을 이용하는 Malvern 사의 Mastersizer로 측정하였다. 시멘트와 시멘트에 실리카 폼, 슬래그를 혼합한 것(DSP)의 측정 결과는 Fig. 1과 같은데 DSP의 입도 분포가 broad하게 나타났으며 포틀랜드 시멘트 단미보다 좋은 충전성을 기대케 하고 있다.

2.1.3. 시편의 제조

시편은 보통 포틀랜드 시멘트에 실리카폼, 슬래그를 혼합하고 고성능 감수제와 Cr 및 Pb를 첨가하여 물을 가한 후 10분간 혼합, 반죽하여 mold(2×2×2 cm)에 넣어 제조하였다. 성형체는 항온 항습조내에서 1일 습공

(25±1°C, r.h. 80%) 양생후 mold에서 탈형하고, 3, 7, 28일간 습공 양생하였다. 시편의 혼합 비율은 Table 2와 같다.

2.2. 시멘트 경화체의 미세구조 분석

2.2.1. 수화생성물 분석

시멘트 경화체의 수화반응 생성물을 분석하기 위하여 소정의 양생이 끝난 시편을 분쇄하여 X 선 회절 분석을 행하였다. 사용된 기기는 Rigaku 사의 X 선 회절분석 장치를 이용하였다. 또 시멘트 경화체의 파단면을 Jeol 사의 JSM-840A 주사 전자현미경(SEM)을 사용하여 수화생성물과 미세구조를 관찰하였다.

2.2.2. 기공경 측정

수은 압입법을 이용하여 시멘트 경화체의 기공경 분포와 총 압입량을 측정하였다. 사용된 장치는 Micrometrics 사의 Autopore II 9220형, Mercury Intrusion Porosimetry(MIP)로서, 수은의 압입 압력은 60,000 psi(약 4,000기압)이다.

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials (wt.%)

	DSP Cement			Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O or Pb(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	SP
	OPC	Silica fume	Slag		
Mixing ratio	60	14	26	4	4
				5	
				6	

*W/C=0.185 (W: water, C: cement)

2.3. 중금속의 용출성 측정

Cr 및 Pb 이온의 용출성 분석은 다음과 같이 하였다. 시멘트 페이스트 경화체 시료를 0.84 mm체를 통과하도록 분쇄하여 5g을 acetic acid 용액(acetic acid에 증류수를 가해 용액을 만들어 pH 4로 조절) 50 ml에 담귀, 항온항습조(25°C, r.h. 80%)에 보관하고 이것을 24시간 간격으로 거르고, 다시 acetic acid 용액을 붓는 방법으로 용출액을 만들었다⁸⁾. 용출물의 분석은 FISON S 사의 ARL(Applied Research Laboratory) 3410 기종의 ICP (Inducively Coupled Plasma)를 사용하였고, mini-torch를 이용하여 용출시기별로 이 용출액 중의 Cr 및 Pb 이온의 용출량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화에 미치는 중금속의 영향

DSP시멘트에 Cr 및 Pb를 각각 질화물 형태로 첨가한 페이스트 시편을 3, 7, 28일간 양생한후 SEM 및 분말 X선 회절 분석으로 생성수화물을 분석하였다. 양생기간이 길어질수록 수화는 더 진행되고 있는데 수화양생 3일에서 plain의 경우 ettringite, Ca(OH)₂의 생성을 보이고 있으며 Cr이 첨가된 것은 Plain보다 더 수화가 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나, Pb를 첨가한 시편에서는 3, 7일에는 Ca(OH)₂ 수화물만이 나타나고 있고 ettringite는 관찰할 수 없었다. 수화 28일에서는 Cr의 첨가로 인한 수화촉진 효과는 더 이상 없었으며 첨가하지 않은 것과 별 다른 결과를 관찰할 수 없었고 Pb를 첨가한 시편에서는 계속 첨가하지 않은 것보다 수화의 진행이

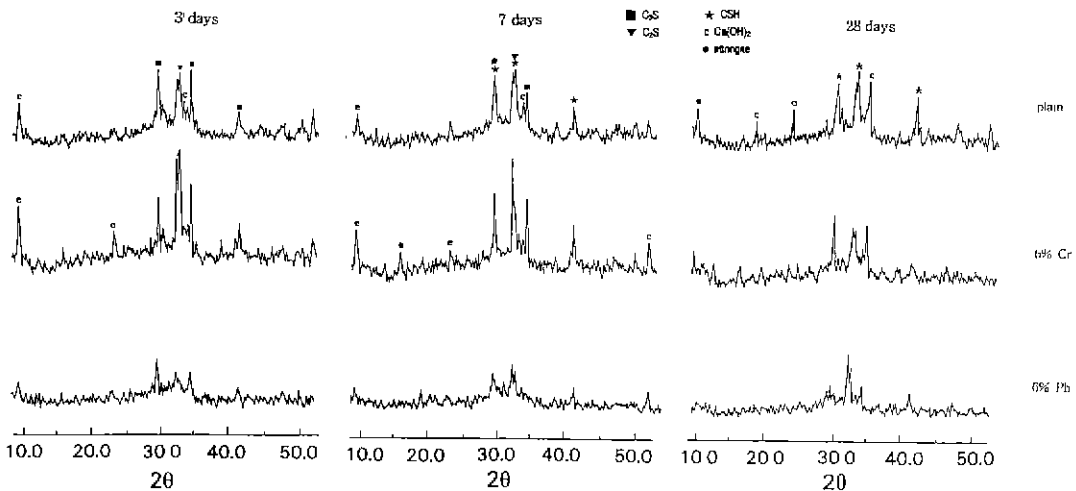


Fig. 2. XRD patterns of cement pastes according to the curing periods.

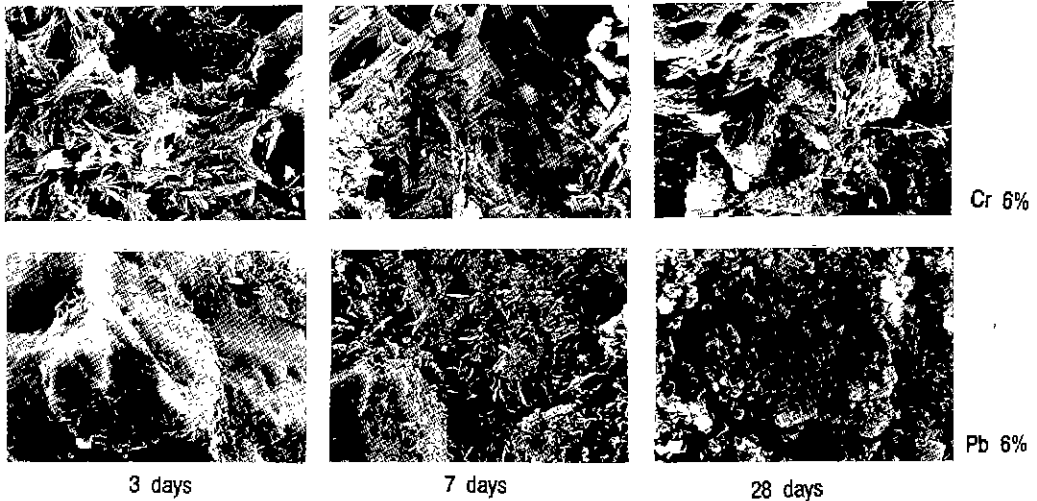


Fig. 3. SEM photographs of hydrates according to the curing periods.

낮은 결과를 보였다. 또 이와 같은 영향은 중금속을 첨가한 양에 대략 비례하는 경향이였다. Fig. 2는 DSP plain 시편 및 Cr 및 Pb를 각각 질화물 형태로 6% 첨가한 시편을 3, 7, 28일 양생한 후 분쇄하여 조사한 분말 X선 회절 그림이며, Fig. 3은 같은 시편의 SEM 사진이다.

수화열 측정에서도 Cr을 첨가한 경우 두번째 발열이 DSP plain에 비하여 빨랐고 그 수화열량도 많았으나 Pb를 첨가한 경우는 두번째 발열이 24시간까지 보이지 않았다(Table 3).

Table 3. Total Heats of Hydration (W/C=0.45) cal/g

Time (hr)	3	12	24
DSP	5.25	7.43	27.12
Cr 6%	6.49	15.47	30.80
Pb 6%			1.09

Pb이온에 의한 시멘트의 초기 수화지연 및 초기 경화 방해 작용은 다른 연구자들에 의해서도 보고된 바 있는데^{9,10} 이는 Pb염의 침적물이 수화시멘트 입자 주위로 콜로이드 막을 형성하여 수화를 지연시키다가 시간이 길어짐에 따라 이 막은 파괴되어 수화가 진행된다고 보여지고 있다. Cr 이온은 모든 수화생성물에 화학적으로 침입하여 치환되어 존재하며 특히 이온 반경이 비슷한 Al³⁺ 이온과의 치환 고용이 고려된다^{11,12}.

3.2. 경화체의 기공 분포 및 강도

시멘트 경화체내에서 기공이 발현되는 것은 크게 두 가지 요소로 살펴볼 수 있다. 첫번째는 처음에 물과 반죽을 할 때 생기는 반죽의 효율성과 입자 자체의 충전성 및 조성이며, 두번째로는 시멘트가 수화하면서 나타나는 기공구조를 들 수 있다.

Table 4 및 Fig. 4에는 중금속을 첨가한 시편과 첨가

Table 4. Property of Pore in Hardened Pastes Determined with MIP

sample			total intrusion volume (mg/l)	total pore area (m ² /g)	average pore diameter (μm)	bulk density
name	heavy metal	hydration period				
DSP 3	-	3 days	0.0931	34.221	0.0109	1.5107
DSP28	-	28 days	0.0934	33.965	0.0111	1.5521
Cr6C3	Cr 6%	3 days	0.1069	63.516	0.0067	2.2515
Cr6C28	Cr 6%	28 days	0.1093	69.614	0.0063	2.3044
Pb6C3	Pb 6%	3 days	0.1225	48.648	0.0101	2.1265
Pb6C28	Pb 6%	28 days	0.1048	41.420	0.0101	2.1265

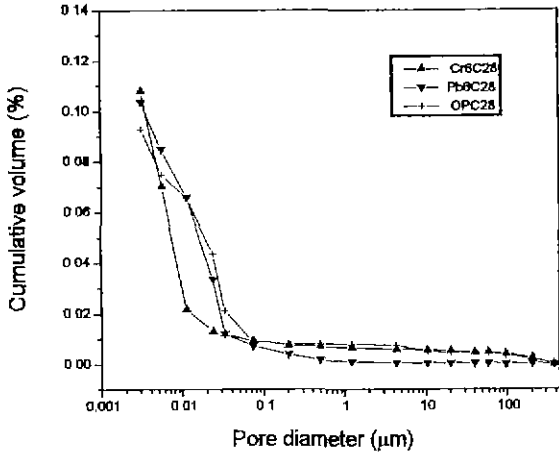


Fig. 4. Pore size distribution of cement pastes.

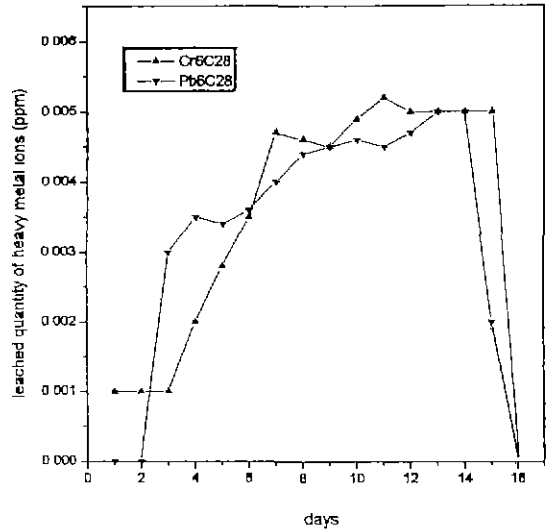


Fig. 5. Leaching property of the heavy metal.

하지 않은 시편에 대해 MIP(Mercury Intrusion Porosimetry)를 측정된 결과들을 나타내었다. 수화가 진행되면서 Cr을 첨가한 시편은 pore area가 증가하였지만, Pb를 첨가한 시편은 오히려 감소하는 결과를 얻었다. Cr을 첨가한 시편은 ettringite의 생성이 두드러져 ettringite 생성이 미세구조에 영향을 미쳐 pore area가 증가한 것으로 생각된다. 그러나 pore diameter는 수화기간에 관계없이 일정하였다.

시멘트 페이스트에 존재하는 공극은 수화가 진행되면서 불연속 공극으로 되고 수화물 경화체를 통한 중금속 이온의 이동 및 용출을 어렵게 한다.

3.3. 중금속의 용출

Fig. 5는 Cr 및 Pb를 6% 첨가하고 28일 양생한 시편에 대해 Cr과 Pb 이온에 대한 용출실험을 한 결과이다. 전체적으로 용출되는 양이 극미함을 알 수 있다. 즉, 용출량은 10^{-3} ppm order로 용출되고 있으며, 13일을 전후로 그 용출량은 줄어 들면서, 그 이후로는 용출이 현저히 감소하였다. Cr을 첨가한 경우에는 Pb를 첨가한 것보다 초기 용출량이 많은데 이는 앞서의 기공분석 결과에서 본 것처럼, pore area의 증가로 인한 것에 기인한다고 생각된다. 하지만 실제로 용출되고 있는 중금속의 양은 처음에 첨가한 중금속의 양에 비하여 10^{-9} order 정도로 용출량은 극미하다.

이들 중금속 이온들은 시멘트의 수화에 따른 수화물 표면의 흡착과 고용 특히 이온반경이 비슷한 Al^{3+} 과의 치환고용등으로 고정되며, 수화반응으로 $Ca(OH)_2$ 형태로 방출된 알칼리는 시멘트 기질내에서 buffering 작용을 하게 되어, 시멘트내의 Ca의 농도가 100 mg/L 또는 pH가

11.0 이상일 때 불용성 calcium silicate가 침전되며 또 Calcium silicate는 Ca 및 다른 금속들이 잘 흡착할 수 있는 여건을 제공하고 이러한 시멘트 페이스트의 높은 알칼리성은 금속 이온을 안정화하게 한다^{12,13}.

DSP시멘트 경화체에서의 치밀화 현상도 중금속 이온의 이동성을 감소시키며 시멘트 기질내에 중금속이 encapsulation되어 용출을 방해한다.

이와 같은 물리적 포획과 화학적 흡착·고용 및 난용화 기구중 중금속 폐기물을 잡아 둘 수 있는 정도는 명확치 않으나 DSP시멘트에 의한 중금속 이온의 고화는 화학적 흡착, 고용 및 알칼리성에 의한 난용화와 함께 치밀화에 의한 물리적 장벽도 큰 구실을 하는 것으로 보여진다.

4. 결 론

DSP 시멘트에 중금속 Cr 및 Pb를 첨가하여 수화했을 때, 미세구조, 수화생성물 및 그 수화 특성과 용출특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cr을 첨가한 시편은 수화가 3, 7, 28일로 진행되면서 ettringite, $Ca(OH)_2$ 및 비정질 C-S-H 상이 생성되었으며, Cr의 첨가로 수화초기에는 수화 촉진효과를 보였으나 수화 28일의 경우에는 수화촉진효과는 관찰되지 않았다.
2. Pb를 첨가한 경우에는 Pb의 첨가에 의해 수화가 지연되는 경향을 띄었으며 ettringite는 생성되지 않았다.
3. 중금속 용출실험 결과, 중금속의 용출되는 양은 상당히 작았으며 전체 중금속 첨가량에 비해 그 용출량은 아주 적어 환경에 미치는 영향은 문제 되지 않을 것

으로 생각된다.

4. 중금속 이온들은 시멘트 수화에 의해 생성된 수화물 표면에서의 흡착과 고용, 알칼리성에 의한 난용성화 및 경화체의 치밀화에 의해 봉쇄된다.

감사의 글

이 논문은 1995학년도 한양대학교 교내 연구비에 의하여 연구된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S.J. Taylor and R.E. Holmes, "Isolation of Toxic and Hazardous Wastes in the Environment," *Proc Int. Conf. Concr. for Hazardous Protection*, 219-297 (1987).
2. C.C. Wiles and E. Barth, "Solidification/Stabilization: Is it Always Appropriate," *Environmental Protection Agency*, 18-32 (1992).
3. C.J. Peters and R. Perry, "Mechanism of Metal Stabilization by Cement-based Fixation Processes," *The Science of the Total Environment*, **41**, 55-71 (1985).
4. C.S. Poon, "Permeability Study on the Cement-based Solidification Process for the Disposal of Hazardous Wastes," *Cement and Concrete Research*, **16**, 161-172 (1986).
5. R.J. Caldwell and P.L. Cote, "Investigation of Solidification for the Immobilization of Trace Organic Contaminants," *Hazardous Wastes and Hazardous Materials*, **7**(3), 273-281 (1990).
6. P. Lu and J.F. Young, "Slag-Portland Cement-based DSP Paste," *Journal of American Ceramic Society*, **76**(5), 1329-1334 (1993).
7. B. Osbaeck and V. Johansen, "Particle Size Distribution and Rate of Strength Development of Portland Cement," *Journal of American Ceramic Society*, **72**(2), 197-201 (1989).
8. S.K. Lee, "The Effects of Heavy Metal Ions on the Hydration of Cement and the Leaching Characteristics," Ph.D Thesis, Yonsei Uni., 21 (1993).
9. 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).
10. 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).
11. D.G. Ivey and M. Neuwirth, "Electron Microscopy of heavy Metal Waste in Cement Matrices," *Journal of Materials Science*, **25**, 5055-5062 (1990).
12. 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).
13. T.T. Lin and C.F. Lin, "Mechanisms of Metal Stabilization Matrix: Interaction of Tricalcium Aluminate and Copper Oxide/Hydroxide," *Environmental Science and Technology*, **27**, 1312-1318 (1993).