

슬래그를 이용한 중금속 이온의 고정화

강성근 · 방원근* · 이승현** · 김창은

연세대학교 세라믹공학과

*연세대학교 첨단재료연구소

**군산대학교 재료공학과

(1999년 3월 15일 접수)

A Study on the Stabilization/Solidification Process Using Blast Furnace Slag

Sung Keun Kang, Wan Keun Bang*, Seung Hun Lee** and Chang Eun Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Research Institute of Advanced Materials, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Department of Materials Science & Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-360, Korea

(Received March 15, 1999)

초 록

슬래그를 폐기물의 고형화/안정화 공정에 적용하기 위한 기초 실험으로서 슬래그에 Pb 및 Cr 이온을 첨가한 고화체의 안정성을 평가하였으며, 중금속 이온이 슬래그의 수화 과정에 미치는 영향을 분석하였다. 슬래그의 알칼리 자극제로는 5%의 sodium silicate가 사용되었고, 슬래그의 일부를 fly ash 및 석고로 치환함으로써 얻을 수 있는 고화체의 안정성 향상에 대하여도 고찰하였다. Pb는 고화체 matrix의 물리적인 encapsulation에 의한 고정화가 가장 두드러졌으며, 슬래그에 석고를 첨가한 binder를 사용할 경우 AFt 및 AFm phase의 생성 촉진에 따라 구조가 치밀화 되어 압축 강도가 증가하였으며 용출은 감소하였다. Cr은 특히 알루미늄네이트 수화물의 Al 원자와의 치환고화에 의한 고정화가 가장 두드러졌으며, 슬래그에 fly ash를 첨가한 binder를 사용할 경우 알루미늄네이트 수화물의 생성 및 치환이 촉진되어 압축 강도가 증가하였으며 용출은 감소하였다.

ABSTRACT

It is a fundamental experiment to use blast-furnace slag in solidification/stabilization process. The compressive strength and leaching test of Pb and Cr doped slag samples were evaluated and the effects of heavy-metal ions on the hydration of slag was investigated. Sodium silicate(5 wt%) was added as alkali-activator and the effects of replacing a part of slag with flyash or gypsum was also discussed. Pb ion was solidified by encapsulation of matrix. In case of slag+gypsum binder, microstructure was densified by accelerating to form AFt/AFm phase and compressive strength was improved, resulting in reducing leaching amount of Pb ion. Cr ion was solidified by substituting with Al ion in aluminate product. Slag+fly ash binder improved compressive strength and decreased leaching amount of Cr ion.

Key words : Slag, Solidification/Stabilization process, Pb · Cr-ion leaching

1. 서 론

유해 중금속을 함유하는 슬러지나 폐수를 안정화시키는 가장 유력한 방법의 하나로 고형화(solidification)를 들 수 있는데, 이것은 유해 폐기물을 최종적으로 고체상의 덩어리로 고화시키거나 표피를 입혀서 외부와 차단시키는 처리 방법을 말한다. 이 때 폐기물은 필요한 경우 전처리를 통해서 안정화(stabilization) 시킨 후 고형화시키는데, 유해 폐기물의 고형화/안정화 기술(solidification/stabilization technique)은 결국 잠재적으로 유독한 액체,

혹은 고체상의 폐기물을 매립하기 전에 좀더 무해한 고체로 전화시키고자 하는 과정이라 할 수 있다.¹⁾ 이를 위한 여러가지 방법 중 시멘트나 포졸란 물질을 이용한 고정화 process가 경제적이므로 그 효율에 있어서 가장 적합한 방법 중의 하나로 평가받고 있다. 한편 시멘트 이용에 따른 비용적인 문제와 함께 환경적인 요구에 따라 중금속 폐기물의 고화에 쓰이는 시멘트의 일부를 폐자원으로 대체하려는 시도가 최근 들어 활발히 진행중이다.

이용 가능한 폐자원중 제철소 발생 부산물인 고로수쇄 슬래그(ground granulated blast-furnace slag)의 경우 막

대한 에너지가 소요되기도 그 대부분이 단순 매립으로 낭비되었던 대표적인 폐지원의 하나였으나, 이제는 폐자원이 아니라 시멘트의 한 원료로서 재평가 받고 있는 물질이다.²⁾ 따라서 본 연구에서는 중금속 이온이 슬래그의 수화에 미치는 영향을 고찰함으로써 궁극적으로는 고형화/안정화 process에 있어서 시멘트의 일부를 슬래그로 대체하기 위한 기초 연구로서 활용됨을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

슬래그의 알칼리 자극제로는 Sodium Silicate(Ortho)를 사용하였으며 슬래그에 대해 무게비 5%를 수용액 상태로 첨가하였고, 석고는 이수석고를 슬래그에 6 wt%를 혼합하여 사용하였다. 슬래그의 첨가제로 사용된 fly ash는 보령 화력 발전소에서 생산된 정제된 것을 사용하였으며, 슬래그는 P사의 것을 분쇄하여 사용하였다. 각각의 화학 조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 시편제조

슬래그 및 시멘트에 W/B=0.4의 물을 첨가하여 $\Phi 30$ mm, 높이 40 mm의 cylinder형 시편을 제조하였다. 중금속은 $Pb(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 사용하여 바인더에 대해 5 wt%로 증류수에 용해시켜 사용하였고, fly ash 및 석고를 첨가한 시편 또한 동일하게 제조하였으며, 시편은 R.H=95%의 항온 항습기에서 3, 7, 14, 28일간 상온 양생하여 압축 강도 측정후 분쇄하여 아세톤으로 수화를 정지시켜 분석을 행하였다. 시편의 binder 종류별 조성을 Table 2에 정리하였다.

2.3. 분석조건

중금속을 첨가한 시편의 표면 화학 상태를 분석하기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy 분석(ESCALAB 200R, VG Scientific Co., USA)을 하였다. XPS 분석은 Mg K α (1253.6 eV) radiation을 사용하였으며, 시편의 Surface charge는 C 1s peak를 이용하여 보정하였다. 또한, Mercury Intrusion Porosimetry를 이용하여 미세기공의 변화를 측정하였다.

Table 1. Chemical and Physical Composition of Raw Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
Flyash	58.8	22.5	6.1	5.6	1.7	-	0.93	2.3	3900
Slag	33.4	16.6	42.7	0.5	4.6	0.23	0.93	2.8	3800
OPC	21.48	5.29	63.31	3.03	2.80	2.45	0.88	3.14	3280

Table 2. Composition of Binders

Sample index	Composition	W/B
S	Slag 100%+Sodium Silicate 5%	0.4
F	Slag 94%+Fly ash 6%+Ca(OH) ₂ 1%+Na ₂ SO ₄ 0.5%+Sodium Silicate 5% (aqueous)	0.4
G	Slag 94%+Gypsum 6% +Ca(OH) ₂ 1%+Sodium Silicate 5% (aqueous)	0.4
C	Ordinary Portland Cement 100%	0.4

2.4. 용출실험

압축 강도 실험을 행한 재령 28일 시편을 수화 정지시킨 후 분쇄하여 9.5 mm sieve를 통과한 고상을 분리시켜서 용출 실험을 행하다. 용출액은 pH=2.88±0.05의 acetic acid 수용액을 사용하였으며 측정 고체 10g 당 200g의 용출액을 polyethylene 용기에 담아 약 30 rpm의 속도로 공전시키며 상온에서 24시간동안 유지시킨 후 0.8 μ m의 glass fiber filter를 사용하여 감압 여과하여 고액 분리를 하였다. 액상에 대해서는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)를 사용하여 용출된 중금속 이온의 농도를 측정하였으며 고상은 다시 새로운 용출액을 이용하여 연속적인 용출 실험을 행한 후 고액 분리 과정을 되풀이 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬래그를 이용한 중금속 고화체에 대한 평가

3.1.1. 압축 강도 측정

슬래그에 Pb 및 Cr을 nitrate 형태로 5 wt% 첨가한 시편에 대한 3, 7, 14, 28일 재령의 압축 강도를 중금속을 첨가하지 않은 시편의 압축 강도와 함께 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 binder로 슬래그만을 사용한 경우이고, (b)는 슬래그에 플라이애쉬를 첨가한 binder를 사용한 경우이며 (c)는 슬래그에 석고를 첨가한 binder를 사용한 경우로서, 세 가지의 고화체 모두 중금속을 첨가함에 따라 압축 강도는 저하됨을 볼 수 있다. 이는 중금속 첨가에 의해서 슬래그의 수화가 지연되거나, 또는 일반적인 수화와는 다른 수화 과정에 의해 불안정한 수화물이 생성

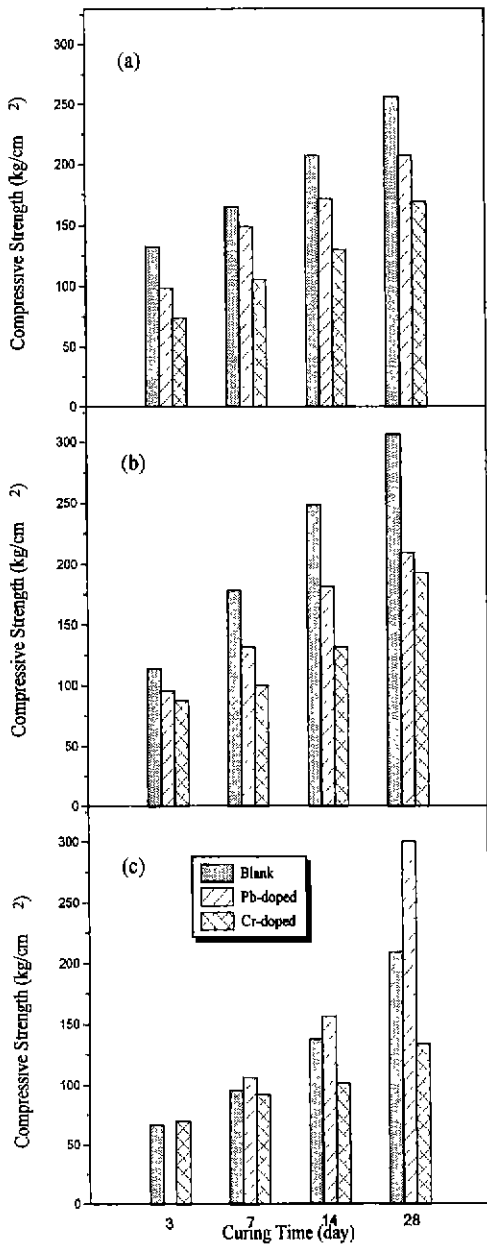


Fig. 1. Compressive strength cured for 3, 7, 14, 28 days. (a) slag, (b) slag+fly ash (F) and (c) slag+gypsum (G).

되어 이에 따른 기공구조의 변화에 의한 영향으로 슬래그 고화체의 기계적 물성에 변화가 일어난 것으로 볼 수 있으며³⁾ 특히 Cr을 첨가한 경우는 Pb를 첨가한 경우보다 더욱 압축 강도가 저하되었다. 그러나 모든 시편의 3일 이후의 압축 강도는 매립시의 기준인 10 kg/cm²을 충분히 만족하고 있다.⁹⁾

(a)는 슬래그 binder의 경우를 보면 슬래그는 알칼리

자극제인 sodium silicate의 작용에 의한 수화물 형성이 원활하게 이루어져 우수한 강도 발현을 하고 있는 것을 볼 수 있으며 Pb를 첨가한 경우 반응 초기에는 무척 느린 수화를 나타내었지만 일정 시간이 지나면서 정상적인 수화가 진행되어 3일부터는 약 100 kg/cm² 이상의 압축 강도를 나타내면서 계속 증가하였다. 그러나 슬래그의 수화에 큰 지장을 주지 않을 것으로 기대하였던 Cr의 경우는 반응 초기의 수화 지연 현상은 보이지 않았지만 3일 제령의 압축 강도가 Cr을 첨가하지 않은 시편의 약 절반으로 떨어진 채 더딘 압축 강도 증가를 나타내었다.

(b)의 슬래그+플라이애쉬 고화체의 경우는 슬래그 고화체의 경우와 대략적으로 비슷한 양상을 보이고 있지만 (a)의 슬래그 고화체에서 Pb 첨가 시편과 Cr 첨가 시편이 보이고 있는 압축 강도의 차이가 줄어들었으며 28일 제령에서는 거의 같은 압축 강도를 나타내고 있다. (c)의 슬래그+석고 고화체에서 Pb를 첨가한 경우 3일까지는 거의 측정 가능한 강도 발현을 나타내지 못하다가 그 이후 급격히 강도가 증가하여 14일 이후는 오히려 중금속을 첨가하지 않은 시편보다도 큰 압축 강도를 나타내고 있다.

3.1.2. 용출실험

슬래그-중금속 고화체에 대한 용출 실험⁵⁾은 pH=2.88 ±0.05의 acetic acid 수용액에서 24시간동안 행하였으며 고액 분리를 한 후 이 과정을 3회 반복하는 연속적인 용출 실험을 행하였다. 3회까지의 용출된 중금속 이온에 대한 누적 농도를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 Pb를 고화체에 5% 첨가한 14일 제령 시편에 대한 Pb 이온의 용출 거동을 나타내고 있는데 슬래그 고화체보다는 슬래그+플라이애쉬 고화체의 Pb 이온 용출 농도가 다소 낮았으며 특히 슬래그+석고 고화체의 경우 Pb 이온 용출 농도가 두드러지게 낮아졌다. (b)는 Cr을 고화체에 5% 첨가한 14일 제령 시편에 대한 Cr 이온의 용출을 나타내고 있는데 슬래그+플라이애쉬 고화체의 Cr 이온 용출이 가장 낮았다.

Pb를 첨가한 제령 14일의 슬래그 고화체 대한 수은 압입법에 의한 기공크기 분포를 Fig. 3에 나타내었다. (b)의 슬래그에 Pb를 첨가한 고화체의 경우 Pb 이온 첨가에 의해 수화가 저해되거나 또는 수화 생성물의 변화가 일어나면서 0.1 μm 부근의 큰 기공이 주종을 이루고 미세 기공이 발달되지 않고 있다. 그러나 (c)에서 알 수 있듯이 슬래그+석고를 이용한 Pb 고화체의 경우는 전체 기공 중에서 0.01 μm 부근의 미세 기공이 차지하는 양이 석고를 함유하지 않은 고화체에 비해서 상당부분 늘어난 것을 볼 수 있다. 미세 기공은 석고의 SO₄²⁻ 이온의 공존에 따라서 ettringite와 같은 AFt phase나 monosulfate와 같은 AFm phase의 수화물이 활발하게 형성되

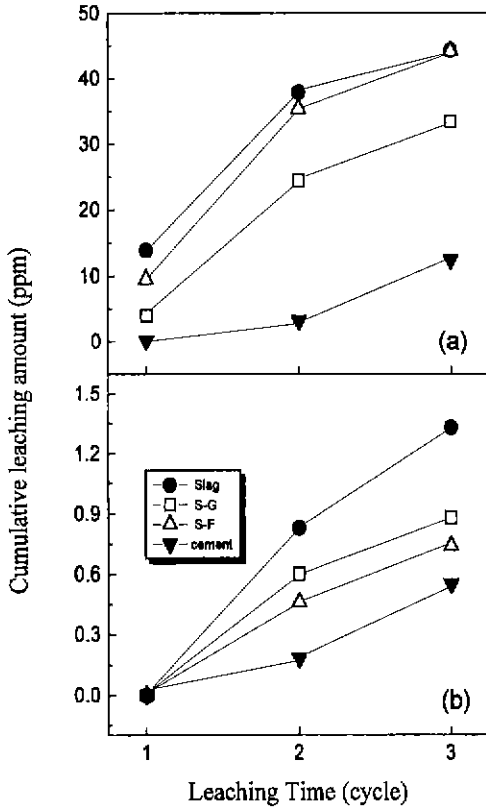


Fig. 2. Ion concentration of leachate after subsequent leaching test; (a) Pb ion concentration of Pb doped samples and (b) Cr ion concentration of Cr doped samples.

있기 때문인 것으로 생각된다.

한편 Fig. 4에 Cr을 첨가한 재령 14일의 슬래그 고화체 대한 기공 크기 분포를 나타내었는데, (b)의 슬래그에 Cr을 첨가한 고화체의 경우 슬래그 시편에는 존재하지 않는 0.1 μm 부근의 큰 기공에 대한 분포 peak를 나타내고 있다. 이때 (c)에서 보이는 것처럼 슬래그+플라이애쉬를 이용한 Cr 고화체의 경우는 0.1 μm 부근의 큰 기공의 양이 크게 감소하면서 주종을 이루는 기공의 크기도 평균 0.01 μm 이하로 떨어지고 그 상대적인 양도 늘어난 것을 볼 수 있는데 이는 균일한 구형 입자인 플라이애쉬의 활발한 포졸란 활성에 의한 수화 생성물이 구조 치밀화를 촉진하였기 때문인 것으로 생각된다.

결국 고화체의 Pb 용출은 석고를 함유한 binder를 사용함으로써, Cr 용출은 플라이애쉬를 함유한 binder를 사용함으로써 상당부분 억제되는 효과를 얻을 수 있었다. 그 이유는 그러한 binder의 사용에 의해서 고화체의 미세 구조가 치밀하게 되고 용출액의 이동을 허용하는 open pore의 발생을 제한하게 되어 고화체와 용출액의 접촉에 의한 중금속 이온의 용출 기회가 줄어들기 때문

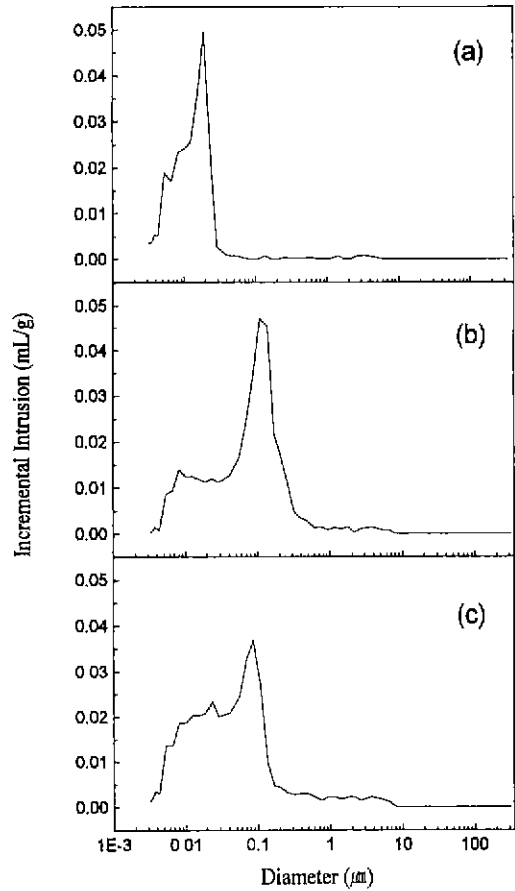


Fig. 3. Pore size distribution of specimen cured for 14 days; (a) slag, (b) slag+Pb and (c) S-G+Pb.

인 것으로 생각된다.

3.2. 중금속이 슬래그의 수화에 미치는 영향

3.2.1. 수화 속도에 미치는 영향

중금속이온이 슬래그에 첨가되었을 경우의 72시간까지의 수화 발열곡선과 총 수화발열량의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. (b)의 Pb를 첨가한 시편의 경우 수화 발열은 극도로 지연되고 있으며 반응시작 후 거의 50시간이 지난 후에야 수화 발열을 보이고 있다 그러나 (c)의 Cr의 경우는 Pb 첨가와는 달리 슬래그의 초기 수화에 지연 효과를 보이지 않고 있으며 오히려 반응 속도의 정점이 다소 빨라지는데 이는 Cr이 초기 강도 발현에 관여하는 aluminosilicate gel의 형성을 촉진하며 또한 초기에 생성되어 미수화 입자를 coating 함으로써 응결을 방해하는 것으로 알려진 ettringite 생성을 억제하기 때문이라고 생각된다.^{6,8)}

그리고 슬래그와 Cr 이온의 반응에 의해 액상에서

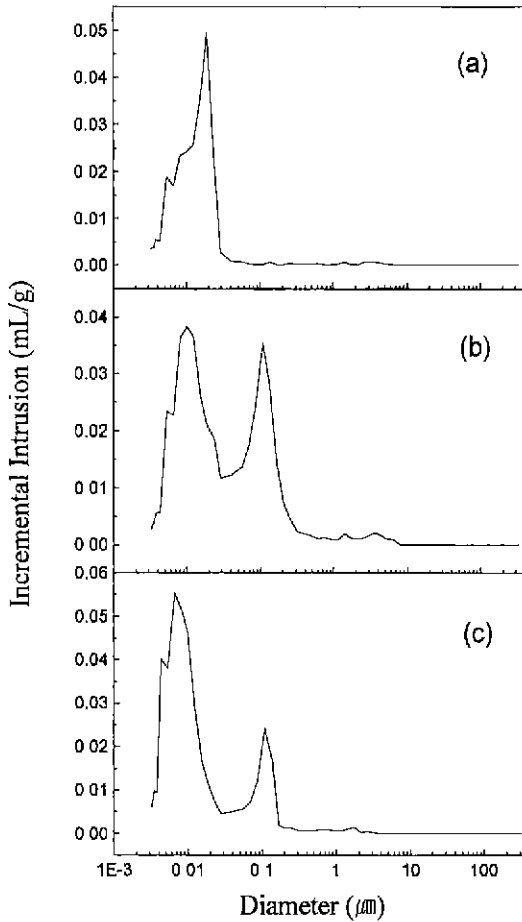
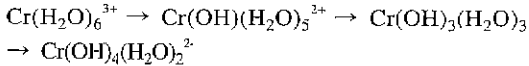


Fig. 4. Pore size distribution of specimen cured for 14 days. (a) slag. (b) slag+Cr and (c) S-F+Cr.

Cr 착체의 배위자 H₂O가 OH와의 치환이 일어나는 것으로 알려져 있다. 즉, 슬래그는 고알칼리 분위기에서



의 반응이 진행되는데 이 반응으로 인하여 Cr을 첨가한 슬래그는 전체적인 수화도가 떨어질 것으로 생각된다. 그 이유는 Cr 착체에서 이와 같은 H₂O와 OH의 치환은 용액 내의 OH 농도의 감소를 가져오고 알칼리 자극제의 효과가 떨어지기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 슬래그의 유리 망목 구조에서 Si-O 결합이나 Al-O 결합을 끊기가 어려워지면서 수화 생성물의 석출이 감소하며, 이러한 이유 때문에 전체적인 총 수화발열량은 Cr을 첨가하지 않은 시편에 비하여 감소하며 이는 압축 강도의 저하를 초래한다고 생각된다.

그러나 슬래그에 Pb를 첨가한 시편의 수화 속도 저하는 시멘트에 대한 Pb의 일반적인 수화지연 기구와 마찬가지로

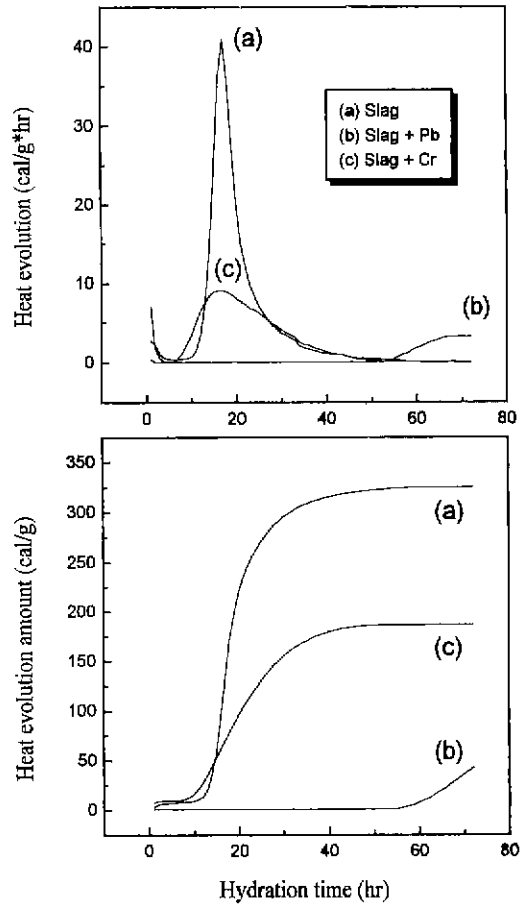


Fig. 5. Heat evolution curves of slag doped with heavy metal.

가지로 Pb염의 난용성 불투과막이 슬래그 입자를 coating하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6에 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 행한 결과를 나타내었다. (a)는 Pb를 첨가한 3일 재령의 슬래그 시편의 Pb²⁺ 4f line을 분석한 결과이고 (b)는 Cr을 첨가한 슬래그 시편의 Cr³⁺ 2p line을 분석한 결과이다. 이 두 결과를 비교해 볼 때 큰 차이점은 Pb의 peak는 뚜렷하게 드러나는 반면 Cr의 peak는 거의 나타나지 않고 있다는 점이다. XPS 장비가 표면으로 부터의 분석범위가 대략 수~수십 Å까지인 점을 고려할 때 Pb는 슬래그에 첨가되었을 때 국부적으로 표면쪽에 존재하는 화학종을 알 수 있다. 즉 수용액 상태의 Pb는 슬래그의 수화물 생성에 있어서 inner product를 생성하는 데는 기여하지 않으며 거의 슬래그 표면에 석출물로 침전되어 있음을 나타낸다고 생각 할 수 있다.^{9,10)}

(a)에서 나타난 Pb 4f_{7/2} line의 binding energy 값은 PbO 상태에서의 Pb의 binding energy와 가장 유사하지

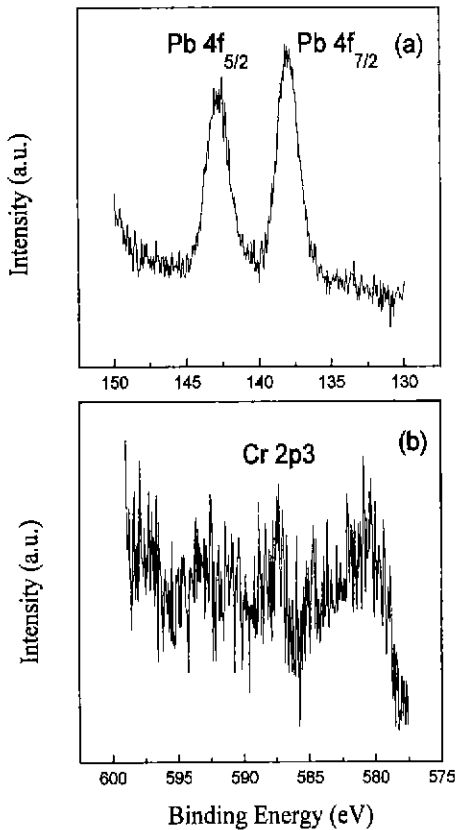


Fig. 6. XPS spectra of samples cured for 3 days: (a) doped with Pb sample-Pb²⁺ 4f line and (b) doped with Cr sample-Cr³⁺ 2p line.

만 정확히 한가지의 Pb 화합물의 binding energy와는 일치하지 않는 것으로 나타났다. Pb는 시멘트 계의 binder에 있어서 그 초기 수화를 지연하는 지연제로 구분되며 Thomas 등은 시멘트를 이용한 그들의 실험을 통하여 Pb가 시멘트 입자에 불투과막을 형성함으로써 초기의 시멘트의 초기 응결 속도를 저해한다고 보고하였다. 이와 유사하게 슬래그에 첨가된 Pb 또한 표면에 집중되어 있으며 이 Pb가 hydroxide나 carbonate 또는 sulfate 등의 염으로 표면에 침전되어 있을 것으로 생각된다. 표면에 석출된 Pb 염은 대부분 극히 용해도가 낮기 때문에 슬래그 입자와 알칼리 자극제 및 물과의 접촉을 방해하는 barrier로 작용할 것이며 이와 같은 이유로 슬래그에 Pb가 첨가되는 경우 초기수화는 매우 지연되는 것으로 생각된다.¹¹⁾

3.2.2. 수화 생성물의 변화

중금속 첨가에 따른 슬래그의 수화 생성물의 변화를 확인하기 위하여 재령 14일 시편에 대하여 X선 회절분석을 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. (a)의 슬래그 수화

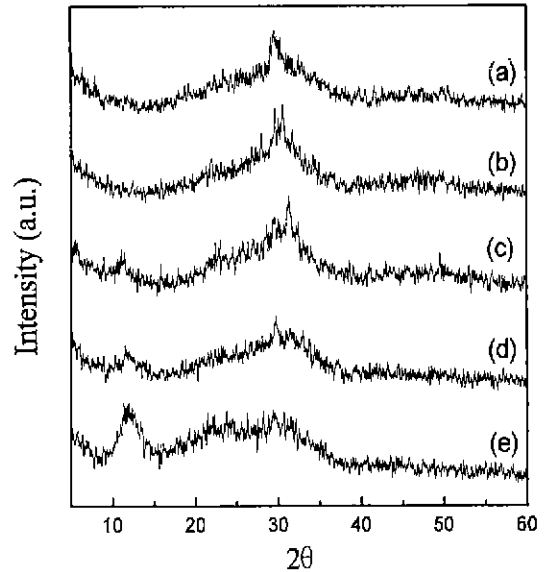


Fig. 7. XRD patterns of slag specimen cured for 14 days; (a) slag, (b) slag+Pb, (c) S-G+Pb, (d) slag+Cr and (e) S-F+Cr.

물의 경우는 시멘트와 달리 두드러진 특정 피크는 나타나지 않는다. 그 이유는 수화 생성물의 결정성이 낮아서 peak의 강도가 약하고, 다양한 수화물의 생성에 의해 peak가 중첩되었기 때문이다.¹²⁾ 비정질의 슬래그가 가지는 short range order의 CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ glass structure에 의해서 2θ 30~31° 부근을 정점으로 하는 halo를 보이고 있으며 약 29° (2θ) 부근에서 약한 결정성의 CSH(I) 수화물 peak가 보이고 있다. (b)의 Pb를 첨가한 슬래그 시편의 경우에는 peak의 큰 차이점은 보이지 않고 있다. 그러나 (c)의 슬래그석고 바인더에 의한 Pb 고화체의 경우 약 9° 부근의 ettringite peak와 약 11°와 22° 부근의 monosulfate peak가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (d)의 Cr을 첨가한 시편의 경우에는 12° 부근에서 aluminat 계통의 peak가 생성되는 것을 관찰할 수 있었으며 특히 (e)의 fly ash를 첨가한 Cr 고화체의 경우 aluminat 계통의 수화물의 생성이 증가하며, 수화물의 Al³⁺이온과 Cr³⁺이온이 치환 고용체를 형성함으로써 불규칙한 격자상수에 의해 peak가 diffuse 되었음을 알 수 있었다.

Fig. 8에 XPS를 이용한 재령 14일 시편에 대한 Si와 Al의 binding energy에 관한 분석 결과를 나타내었다. Si 2p line의 분석 결과 슬래그나 슬래그에 Cr을 첨가한 시

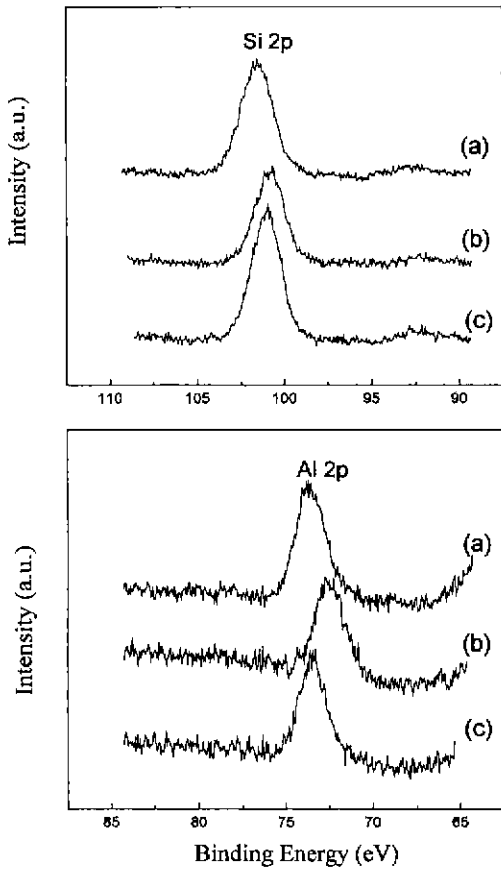


Fig. 8. XPS spectra of slag samples doped with Pb or Cr(Si²⁺ 2p line and Al³⁺ 2p line), (a) slag, (b)slag+Pb and (c) slag+Cr.

편의 경우에 비해서 슬래그에 Pb를 첨가한 시편의 경우, Si의 binding energy가 낮은 값으로 shift되었다. SiO₂ 사면체의 네 모서리가 모두 Siloxane bond로 연결되어 있다고 생각되는 silica gel의 경우 Si의 binding energy는 약 104 eV를 나타내며,¹⁶⁾ (a)에서 슬래그의 silicate 수화물에 존재하는 Si의 binding energy가 약 101.5 eV를 나타내었다. 그런데 (b)의 슬래그에 Pb를 첨가한 경우와 (c)의 슬래그에 Cr을 첨가한 경우 Si의 binding energy가 낮은 쪽으로 shift되었다. 특히 Pb를 첨가한 시편의 경우 낮은 값으로의 shift가 두드러졌는데 이는 중금속을 첨가하지 않은 슬래그의 경우 칼슘실리케이트 수화물내의 orthosilicate unit가 polymerization에 의한 고중합도의 cross-linked structure를 이루고 있음을 나타내고 있는데 반하여 Pb를 첨가한 경우 silicate의 polymerization이 감소하였음을 나타내고 있다.^{17,18)} 즉, CSH에 있는 SiO₄ 사면체는 각각 두 개의 모서리를 공유하면서 두개에서 다섯개의 unit를 가지는 branching되지 않은 polymer

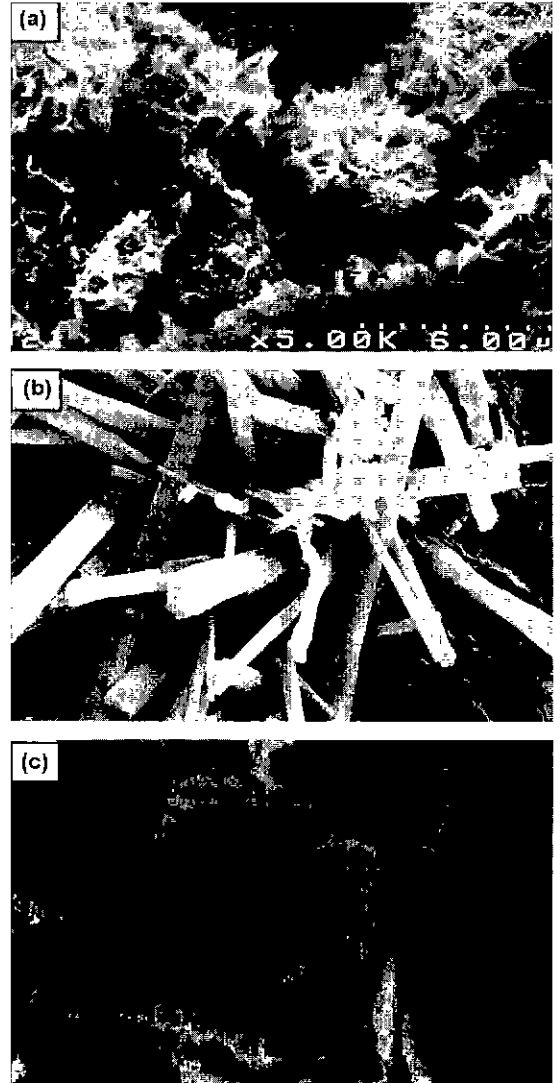


Fig. 9. SEM photographs of specimen cured for 14 days: (a) slag, (b) S-G+Pb and (c) slag+Cr.

chain을 이루고 있는데¹⁹⁾ Pb를 첨가한 경우 그 연결도가 떨어지게 된다는 것을 의미한다.

한편 Al 2p line의 분석을 보면 슬래그에 Pb를 첨가한 경우 Al의 binding energy가 낮은 쪽에서 나타나는 반면 Cr을 첨가한 경우 binding energy가 상대적으로 큰 쪽에서 나타나는 경향이 두드러졌다. 이는 슬래그의 Al 이온은 Pb를 첨가한 경우 ettringite와 같은 AFn나 monosulfate 같은 AFm phase를 주로 형성하게 되며 Cr이 첨가된 경우에는 주로 chain 구조의 CAH 수화물을 형성하기 때문인 것으로 생각되어진다.

Fig. 9는 재령 14일의 슬래그 고화체에 대한 주사 전

자 현미경 사진이다. (a)는 슬래그 시편(S)으로 sodium silicate의 활발한 알칼리 촉진에 의한 치밀한 수화 생성물을 보이고 있었으며 특히 벌집 모양의 network를 이루는 CSH가 주로 관찰되었다.²⁰⁾ (b)는 Pb를 첨가한 슬래그 석고 고화체(G)의 경우로 주상의 ettringite 결정이 활발하게 성장한 것을 관찰할 수 있었다. 한편 오른쪽의 검은 부분으로 나타나는 부분은 Pb 계통의 염에 의한 막으로 보여지고 있는데 일반적으로 난용성인 이 Pb 염에 의한 불투과막은 silicate 수화물의 수화를 지연하겠지만 동시에 불투과성 공간에서의 과포화용액의 국부적인 trap이 일어날 것으로 생각되며 이러한 효과로 calcium sulphoaluminate 계통의 석출을 촉진하게 되었을 것으로 생각되어진다. (c)는 Cr을 첨가한 슬래그 고화체(F)의 경우로 판상 모양의 CAH 수화물의 생성이 두드러짐을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

슬래그를 이용하여 중금속을 고정화하는 과정에서 중금속이 슬래그의 수화 과정 및 수화 생성물에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 슬래그의 수화에 있어서 Pb 이온이 공존하게 되면 Pb는 슬래그 입자주위에 난용성 불투과막을 형성함으로써 물과 알칼리 자극제의 접촉을 차단하여 수화를 지연하였다. Pb는 주로 고화체 matrix의 물리적인 encapsulation에 의한 고정화가 이루어지며, 슬래그에 석고를 첨가한 binder를 사용할 경우 AFt 및 AFm phase의 생성 촉진에 따라 구조가 치밀화 되어 압축강도가 증가되었으며 Pb 이온의 용출이 감소하였다.

2. Cr 이온은 슬래그의 수화 과정에서 aluminate 계통의 수화물 생성을 촉진시키면서 초기 수화 속도를 가속시켰다. 하지만 pore solution에서 Cr 이온이 OH 이온을 대체로 소비하여 알칼리 자극제의 효과가 감소하기 때문에 Cr을 첨가하였을 때 슬래그의 전체적인 수화 정도는 떨어졌다. Cr은 특히 calcium aluminate 수화물로의 치환에 의한 고정화가 이루어지며, 슬래그에 fly ash를 첨가한 binder를 사용할 경우 aluminate 수화물의 생성 및 치환이 촉진되어 압축강도가 증가하였으며 Cr 이온의 용출이 감소하였다.

REFERENCES

1. M.D. LaGrega, P.L. Buckingham, and J.C. Evans, Hazardous Waste Management, pp. 641-647 McGraw-Hill International editions, New York, 1994.
2. E. Douglas and J. Brandstert, "A Preliminary Study on the Alkali Activation of Ground Granulated Blast-

- Furnace Slag," *Cem Concr Res.*, **20**(5), 746-756 (1990).
3. J. Jambor, "Pore Structure and Strength Development of Cement Composites," *Cem. Concr. Res.*, **20**(6), 948-954 (1990).
4. G.C. Yang, "Further Study on Properties of a Solidified Electroplating Sludge using a Mixture of an Electroplating sludge and a Calcium Carbonate Sludge as a Binder," *J. Haz. Mater.*, **39**, 301-315 (1994).
5. J.R. Conner. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. pp. 638-642 Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
6. V.A. Rossetti and F.Medici, "Inertization of Toxic Metals in Cement Matrices : Effects on Hydration, Setting and Hardening," *Cem Concr Res.*, **25**(6), 1147-1152 (1995).
7. D.G. Ivey, "Electron Microscopy of Heavy Metal Waste in Cement Matrices," *J. Mater. Sci.*, **25**, 5055-5062 (1990).
8. K.S. Jun. "Microstructural Analysis of OPC/Silicafume/Na-Bentonite Interactions in Cement based Solidification of Organic-contaminated Hazardous Waste." *J. Environ. Sci. Health*, **32**(4), 913-928 (1997).
9. H.G. Mcwhinney, D.L Cocks and J.D. Ortego. "An Investigation of Mercury Solidification and Stabilization in Portland Cement using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy," *Cem. Concr. Res.*, **20**(1), 79-91 (1990)
10. D. Coke, "A Model for Lead Retardation of Cement Setting," *Cem. Concr. Res.*, **19**(2), 155-159 (1989).
11. A. Roy, "Activation of Ground Blast-Furnace Slag by Alkali-Metal and Alkali-Earth Hydroxides," *J. Am. Ceram Soc.*, **75**(12), 3233-3240 (1992)
12. S.D. Wang and K.L. Scrivener. "Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement," *Cem. Concr. Res.*, **25**(3), 561-571 (1995).
13. C.D. Hills, C.J Sollars and R. Perry, "Solidification of Hazardous Wastes containing Cyanide," *Cem Concr. Res.*, **24**(4), 707-714 (1994).
14. J.D Ortego. "Solidification of Hazardous Substance - A TGA and FTIR Study of Portland Cement containing Metal Nitrates," *J. Environ. Sci Health*, **A24**(6), 589-602 (1989).
15. M.Y.A. Mollah, T.R. Hess, Y.N. Tsai and D.L. Cocks. "An FTIR and XPS Investigation of the Effects of Carbonation on the Solidification/Stabilization of Cement based Systems - Portland Type V with Zinc." *Cem. Concr. Res.*, **23**(4), 773-784 (1993).
16. M.Y.A. Mollah, T.R. Hess and D.L. Cocks, "Surface and Bulk Studies of Leached and unleached Fly ash using XPS, SEM EDS and FTIR Techniques." *Cem. Concr. Res.*, **24**(1). 109-118 (1994).
17. H.G. Mcwhinney, "X-ray Photoelectron and FTIR Spectroscopic Investigation of Cement doped with Barium Nitrate," *J. Environ. Sci. Health*, **A25**(5), 463-

- 477 (1990).
18. D. Viehland, "Mesostructure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels in Portland Cement Paste : Short Range Ordering, Nanocrystallinity, and local Compositional Order," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(7), 1731-1744 (1996).
 19. H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, pp. 123-128 Academic press, New York, 1990.
 20. D.L. Cocke, "An XPS and EDS Investigation of Portland Cement doped with Pb^{2+} and Cr^{3+} Cations," *Haz. Waste Haz. Mater.*, **6**(3), 251-258 (1989).