

중금속이 칼슘설포알루미늄네이트의 클링커 반응 및 에트링자이트 생성에 미치는 영향

유광석* · 안지환 · 천성민

김 환

<한국지질자원연구원 자원활용소재연구부> <서울대학교 재료공학부>

< 초 록 >

유해 중금속을 다량 함유하고 있는 산업폐기물의 고화 처리에 사용되는 칼슘설포알루미늄네이트($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$, 이후부터 CSA로 기입)의 제조를 위해 철강부산물인 압연 슬러지를 활용하여 그 특성에 대해 조사하였다. 본 연구에서는 철강 부산물인 압연슬러지 외에 석회석 미분물, 인산부산 석고를 혼합하여 칼슘알루미늄네이트 상을 합성하였다. 합성 결과 소성온도 1250°C 에서부터 CSA가 합성되었고, 이와 함께 칼슘실리케이트 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)와 칼슘알루미늄노페라이트 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)도 함께 합성되었다. CSA 합성에 미치는 중금속 영향을 관찰한 결과 원료의 중금속이 CSA 합성 온도를 낮추는 효과가 있는 것으로 나타났다. CSA를 이용한 철강산업 폐기물의 중금속 고용 처리 연구에서도 본 실험에서 합성된 CSA가 폐기물의 중금속 고화 처리에 효과가 있는 것으로 나타났다.

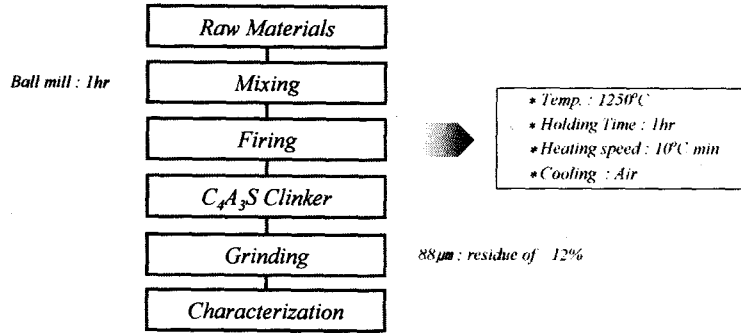
1. 서 론

환경 유해 물질을 다량 함유하고 있는 각종 산업 폐기물의 처리에 관하여 많은 연구가 진행되어지고 있다. 그 중 폐기물로부터 유가 물질을 회수하는 기술과 환경유해성 물질을 안정하게 처리하는 기술로 크게 두 가지로 나누어 고려할 수 있다. 유가 물질의 회수 기술은 자원의 리사이클 및 유해 물질의 배출을 사전에 차단한다는 측면에서 매우 높게 평가되고 있다. 그러나 회수 처리에 따른 경제성과 대량으로 발생하는 폐기

물의 처리라고 하는 처리 능력에는 많은 어려움을 보이고 있다. 이에 반하여 안정화를 통한 처리 방법은 대량으로 발생하는 폐기물 처리에 큰 장점을 갖고 있다. 그러나 유해물질의 2차 배출을 억제하기 위한 고용화 기술 확립이 미흡한 실정이다. 이에 본 연구에서는 환경 유해 중금속을 다량 함유하고 있는 철강 부산물인 압연슬러지를 이용하여 토건 재료이면서 폐기물 고화처리에 넓이 사용되어지고 있는 칼슘설포알루미늄네이트($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$, 이후부터 CSA로 기입)를 제조하였고, 이를 통해 CSA계 클링커 최적 배합 및 합성 기술 개발 뿐만 아니라 폐기물에 함유된 미량성분 및 중금속의 영향에 대해서도 검토하였다. 이와 함께 본 실험에서 합성된 CSA를 활용, 다른 유해 폐기물의 2차 고화처리를 위한 고화재로서의 활용 가능성에도 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 출발 원료는 석회슬러지, 압연종말슬러지, 인산부산석고로서 각각 CaO , Al_2O_3 , SO_3 원료로 사용하였다. 실험수준 및 배합비는 세 가지 경우로 선정하여 1250°C 소성에 의해 생성된 광물상과 결정성을 XRD 분석을 통하여 살펴보았다. 그 결과 Case 1의 배합 조건에서 합성된 시료에서 CSA 결정성이 가장 높게 나타났다. <그림 1>은 CSA 합성을 위한 실험 순서도이며, <표 1>은 본 실험에 사용된 출발 원료의 화학 조성표이다. <표 2>는 CSA의 합성을 위한 배합 수준을 나타내고 있다.



<그림 1> CSA 합성 실험 순서도

미량성분 및 중금속이 CSA 클링커 합성에 미치는 영향을 검토하기 위한 본 실험에서는 1급 시약을 사용하여 CSA에 대한 중금속 함량을 물수와 분자량에 의해 혼합비율을 계산하였으며, Cr, Cu, Pb, Zn과 같은 중금속 이온을 1000~3000ppm 첨가하여 혼합하였다.

3. 결과 및 고찰

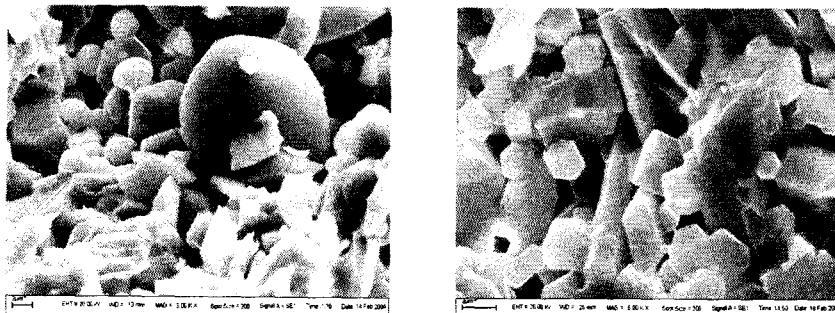
Case 1에서 생성 광물상 중 CSA 결정성이 가장 높게 나타났다. Case 1의 1250°C 소성에 의한 생성 광물상의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과 4~10µm 크기의 Cubic 결정의 CSA와 함께

<표 1> 출발원료 화학조성 표

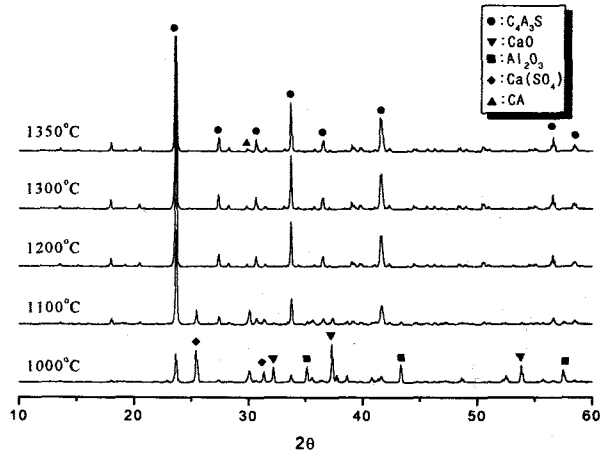
구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-Loss	SUM
Lime Sludge	3.65	1.5	1.86	49.4	2.78	0	41.36	99.59
Rolling Sludge	8.56	25.21	11.62	6.36	0.75	2.99	43.57	99.06
Phospho Gypsum	2.27	0.18	0.15	30.97	0.11	44.94	21.12	99.74

<표 2> 실험 수준 및 배합비

구분	실험 수준		원료 배합비 (wt%)		
	CM	AlS	석회슬러지	암연종말슬러지	인산부산석고
Case 1	108.84	2.48	46%	46%	8%
Case 2	112.60	3.03	48%	46%	6%
Case 3	123.87	1.91	50%	40%	10%



<그림 2> 합성된 클링커의 SEM 사진



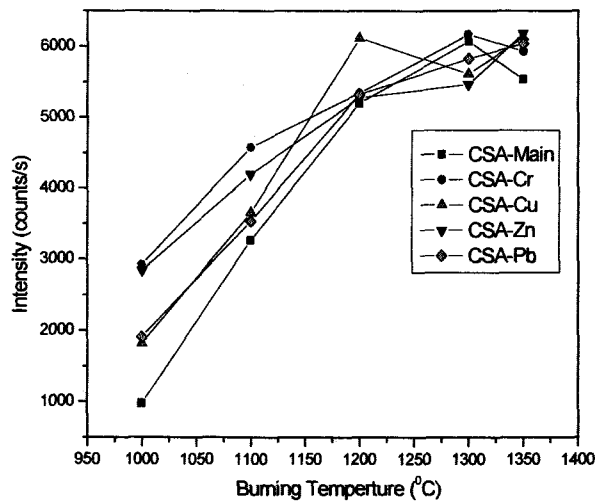
<그림 3> 소성온도에 따른 합성된 클링커 XRD pattern

칼슘실리케이트($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)와 칼슘알루미노페 라이트($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)도 함께 합성된 것을 확인 할 수 있었다.

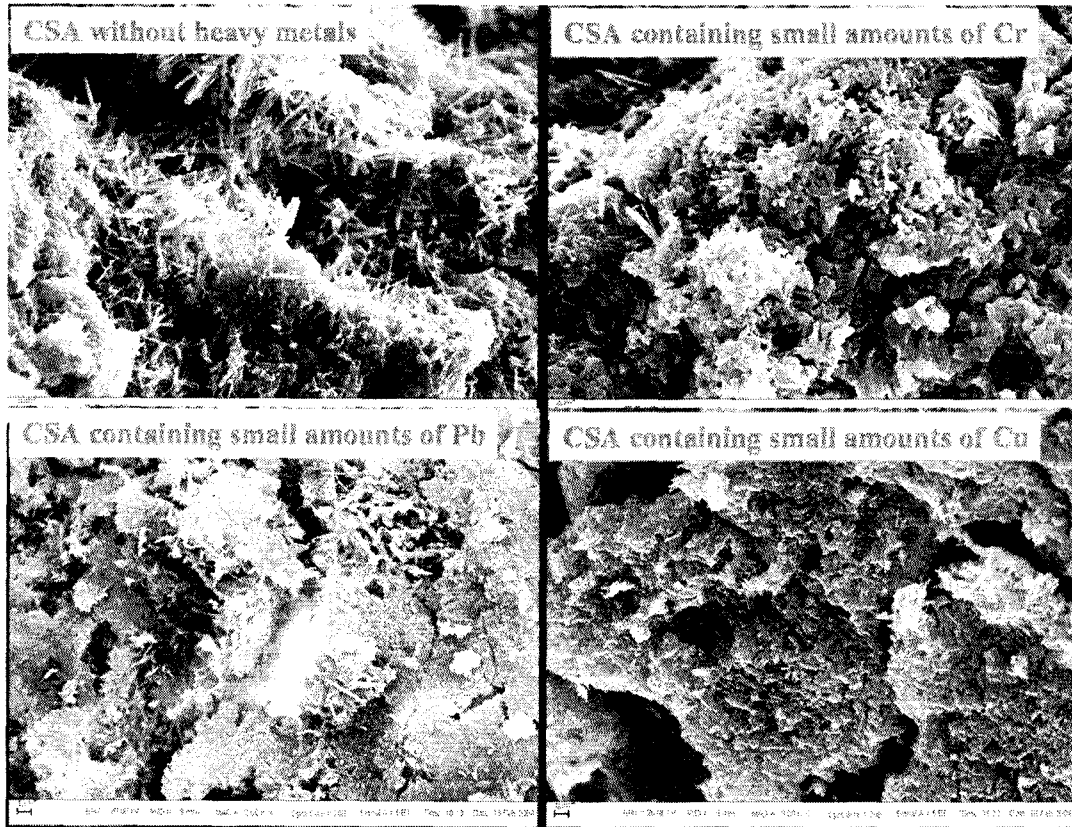
CSA 클링커의 소성온도에 따른 생성 광물상의 변화를 XRD로 분석 한 결과, 1000°C에서 1100°C로 소성온도가 증가하면서 CSA 광물상의 급격한 성장하였고, 1200°C 이상에서 CaO, $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ 와 같은 미반응 물질이 거의 소멸하였다. <그림 2>는 Case 1에 배합 조건에서 합성된 클링커의 SEM 관찰 사진이며, <그림 3>은

소성 온도에 따라 합성된 클링커 XRD pattern 을 나타내고 있다.

중금속 이온을 함유한 시편에 대한 소성온도에 따른 중금속 이온의 잔류량을 측정 한 결과 $\text{Pb} < \text{Cr} < \text{Zn} < \text{Cu}$ 순으로 높은 함량을 나타내었으며, 1250°C 이상에서 Pb 이온은 거의 휘발되었다. 중금속을 함유한 클링커의 경우 1200°C 이하에서 중금속을 함유하지 않은 클링커에 비해 XRD 주피크의 Intensity 값이 높게 나타났다. 이는 미량 첨가된 중금속에 의해 CSA의 소성



<그림 4> 중금속 함유 CSA계 클링커의 소성온도 변화



<그림 5> 중금속 첨가에 따른 에트링자이트의 성상 변화

온도가 낮아졌다는 것을 의미한다. 그러나 130°C 이상의 온도에서 CSA의 주피크 Intensity 값이 감소하는 것으로 보아 CSA의 분해가 진행되는 것으로 판단된다. <그림 4>는 중금속 함유된 CSA계 클링커의 소성온도에 따른 주피크 변화를 나타내고 있다. <그림 5>는 중금속의 첨가에 따른 에트링자이트의 결정 성상을 나타내고 있다.

중금속 이온들이 CSA의 주 수화물인 에트링자이트의 생성에 영향을 주었으며, 특히 Cu와 Cr, Pb가 첨가된 경우 에트링자이트의 결정이 심하게 변형되어져 있는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 철강 부산물인 압연슬러지 외에 석회석 미분물, 인산부산 석고를 혼합하여 칼

슘알루미네이트 상을 합성하였다.

1. 합성 결과 소성온도 1250°C에서부터 CSA가 합성 되었고, 이와 함께 칼슘실리케이트($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)와 칼슘알루미노페라이트($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)도 함께 합성되었다.
2. CSA 합성에 미치는 중금속 영향을 관찰한 결과 원료의 중금속이 CSA 합성 온도를 낮추는 효과가 있는 것으로 나타났다.
3. 본 연구에서 미량 중금속에 따라, 에트링자이트의 morphology 변형이 관찰되었으며, 특히 첨가된 중금속에 따라, 에트링자이트 결정의 {010} 면의 면간 거리에 많은 변형이 관찰되었다. 이는 에트링자이트의 결정 성장 시 중금속의 고용에 따른 영향이라 판단된다.