

産業廢棄物中 有害物質의 시멘트에 의한 固型化

崔 相 紘

〈漢陽大學校 教授〉

1. 序 言

近年 急進的인 産業活動은 많은 産業廢棄物을 排出하고 있으며 이들 廢棄物中 一部는 自然 및 生活環境을 汚染시키고 있다. 特히 廢棄物中 重金屬類는 人體에 미치는 영향 또한 커서 이들에 對한 對策은 社會的 關心事로서 이들 公害物質을 無公害化 處理하는 方案이 여러 分野에서 세



워지고 있으며, 그 한 方案으로서 시멘트化學의 知識을 活用하여 시멘트를 使用하여 廢棄物中의 重金屬類를 固定하는 研究도 많이 行하여지고 있다.¹⁻⁴⁾

시멘트에 依한 有害物質 固定機構로서는 1. 水和生成物의 表面에서의 吸着 2. 水和生成物 構造中에 重金屬의 置換·固溶 3. 難溶性 化合物 生成 4. 物理的인 封鎖등을 들 수 있는데 이는 化合物의 結合狀態 構造 등과 關係되며, 한편 處理物의 安定性은 溫度, 壓力, pH 등과도 關係된다. 固定量은 水和生成物의 量과 組成 化合物의 水和反應 速度에 依存한다.

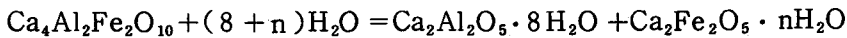
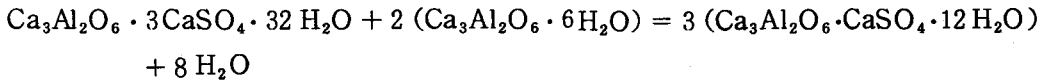
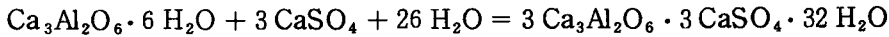
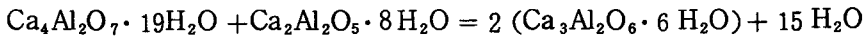
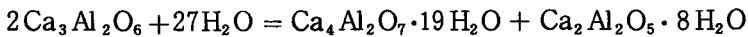
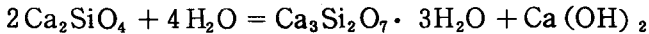
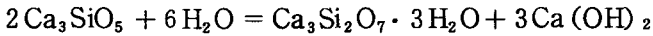
本稿에서는 시멘트에 依한 産業廢棄物中의 重金屬 固定理論을 概說하고 슬래그 시멘트에 依한 處理를 檢討하였다.

2. 시멘트에 依한 有害物質의 固定理論

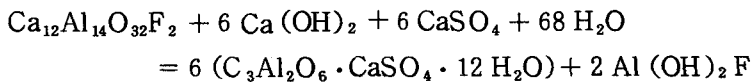
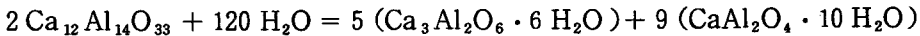
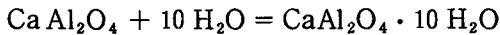
1) 시멘트의 水和

시멘트는 물과 反應하여 水和物을 만들어 凝結 硬化하는 化合物로 되어있다. 포틀랜드 시멘트의 경우 C_3S , $\beta-C_2S$, C_3A , C_4AF ; 알루미나 시멘트는 CA , $C_{12}A_7$; 超速硬 시멘트는 C_3S , $C_{11}A_7$, CaF_2 등을 主成分으로 하고 있다.

C₃S의 경우 물과 反應하면 곧 水和하여 不透水性의 膜으로 쌓여 얼마동안 反應이 停止된듯하나 곧 反應이 再開되어 反應速度는 急速히 增大한다. β-C₂S는 反應이 C₃S보다는 늦어 長時間에 걸쳐 進行한다. 이들의 水和生成物은 주로 C₃S₂H₃ (CSH gel)와 Ca(OH)₂로 된다. C₃A는 물과 쉽게 反應하여 C₄A·H₁₉와 C₂A·H₈을 生成하며 石膏가 共存하면 C₃A·3CaSO₄·32H₂O(ettringite)가 生成하고 ettringite는 殘餘 C₃A와 反應하여 C₃A·CaSO₄·12H₂O로 바뀐다. C₄AF는 C₃AH_n, CFH_n 등을 生成한다. 이들 水和 反應式을 간추려 보면 다음과 같다.

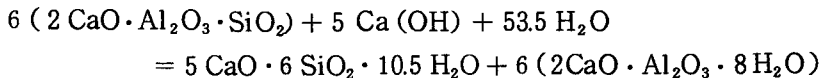


CA, C₁₂A₇, 및 C₁₂A₇·CaF₂의 경우는 다음과 같이 反應한다.



한편 슬래그 시멘트의 경우는 水滓슬래그가 알카리의 存在下에서 水和反應이 進行하는 潜在 水硬性을 갖고 있으므로, 알칼리 存在下에서 CSH系 水和物, CAH系 水和物을 生成하며 石膏가 存在하면 ettringite, monosulfate hydrate 등을 生成한다.

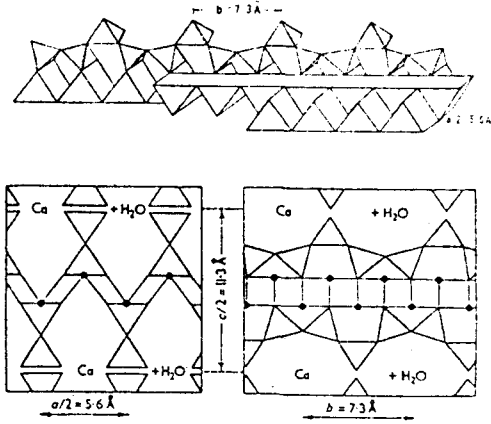
예로 gehlenite 組成의 glass를 모델로 보면 다음과 같다.



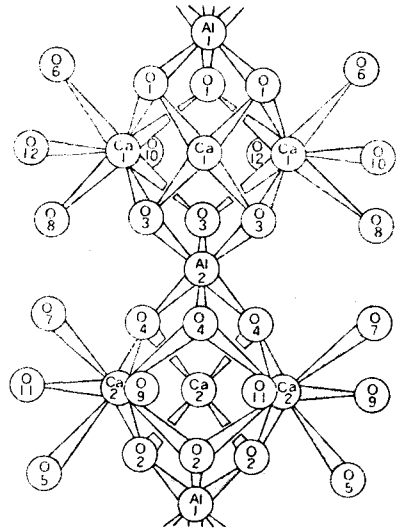
2) 水和生成物에 依한 表面吸着과 置換固溶

① 珪酸칼슘 水和物

常溫 常壓下에서 포틀랜드 시멘트의 水和에 依하여 生成되는 珪酸칼슘 水和物은 低結晶性의 CSH(I)이다. 珪酸칼슘 水和物은 <그림-1>에 圖示한 바와 같이 3개의 SiO₄ 四面體와 CaO₆ 多面體로 構成되고 層間에 Ca와 H₂O를 갖는다. CSH(I)의



<그림-1> Tobermorite의 結晶構造



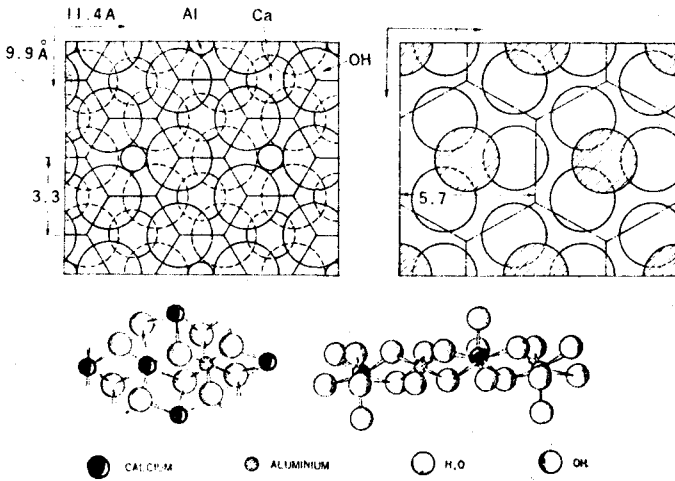
<그림-2> Ettringite의 結晶構造

境遇, 常溫에 있어서 有害重金屬이 例를 들어 Si와 置換하는 일은 考慮키 힘들며, 珪酸칼슘 水和物에 依한 有害物質의 固定은 結晶表面으로의 吸着이 主라고 본다.

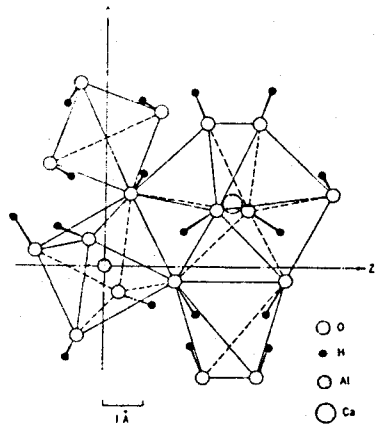
② 알루미늄酸 三黃酸칼슘 水和物

알루미늄酸三黃酸칼슘 水和物(ettringite)은 <그림-2>에 表示한 바와 같이 $\{Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12 H_2O\}^{3+}$ 인 柱狀構造와 그 사이에 SO_4 四面體와 H_2O 分子層을 갖는 結晶構造로서 組成은 $C_3A \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$ 이며, 多量의 물을 結晶水로서 갖고있다.

ettringite의 Al原子는 ion半徑이 비슷한 Ti, Cr, Mn, Fe 등과 容易하게 置換하고



<그림-3> $C_4A H_{12}$ 의 結晶構造



<그림-4> $C_3A H_6$ 의 結晶構造

또 SO_4^{2-} 는 CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} 등과 쉽게 置換하는 性質이 있어서 重金屬 固定機能을 가지고 있는 水和物로서 注目되고 있다.

③ 알루미酸-黃酸칼슘 水和物

알루미 酸-黃酸칼슘 水和物($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$)은 C_4AH_{12} 와 그 構造가 類似하다. C_4AH_{12} 는 <그림-3>에 圖示한 바와 같이 一個의 $Al(OH)_6$ 가 二個의 Ca 와 結合하고, Ca 는 六個의 OH^- 로 配位되어, $CaAl(OH)_6$ 層을 形成하고, $Ca(OH)_6$ 八面體의 上下로 H_2O 一分子를 配位하며, $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]^+$ 의 層配列을 갖는다.

C_4AH_n ($n = 11 \sim 19$)는 이와같은 構造中에 $OH^- + 2H_2O$ 의 빈자리에 OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} 등의 陰ion이 들어가고 또 Al^{3+} 과 ion半徑이 비슷한 Cr , Mn , Ti 와도 置換固溶한다.

④ 알루미酸 칼슘 水和物

알루미酸칼슘 水和物(C_3AH_6)은 알루미酸칼슘이 水和하여 生成하는 安定相 水和物로서 그 構造는 <그림-4>와 같다. 이 構造는 garnet로부터 誘導된 것으로 $R_2^+ \cdot R_2^+(SiO_4)_2$ 인 化學式으로 表示되는데 R^{2+} 에는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , R^{3+} 에는 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , SiO_4 에는 AsO_4 , VO_4 , GaO_4 등이 置換固溶되어 有害物質의 固定이 進行된다.

3) 水和物 硬化體에 의한 封鎖

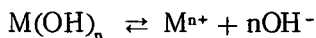
시멘트 페이스트는 平均크기가, 길이 1μ , 나비 340 \AA , 두께 43 \AA 程度의 低結晶質 珪酸칼슘水化物(CSH)을 主組成으로하는 시멘트 gel 外에 $Ca(OH)_2$, ettringite, 알루미酸-黃酸칼슘水化物, 알루미酸칼슘水和物 등의 結晶性 物質과 未水和시멘트粒子로 이루어졌다. 시멘트 gel 中에는 아주 작은 gel 空隙과 毛細管空間이 存在하며, 이들 空隙 또는 空間은 水分으로 채워져있는 일이 많다.

시멘트 페이스트의 全空隙은 時間의 經過와 함께 적어지며 空隙은 不連續으로, 硬化가 充分히 進行되면 水和物硬化體를 통한 重金屬의 移動 및 溶出은 極히 어려워진다.

4) 有害物質의 難溶化

有害物質을 難溶化하려면 水酸化物로 만드는 方法이 使用된다. 이들 難溶性化合物의 安定性은 周圍의 pH에 따라서 左右된다.

n 價의 金屬ion M^{n+} 의 水酸化物를 $M(OH)_n$ 라 하고, 이의 溶解度積을 K_{sp} 라 하면, 水中에서는



의 平衡이 成立되며, 金屬ion의 溶解度를 $[M^{n+}]$ 로 表示하고, 물의 溶解度積을 K_w 라 하면,

$$[M^{n+}] = K_{sp}/[OH^{-}]^n = K_{sp} \cdot [H^{+}]^n k_w^n$$

即, $\log [M^{n+}] = \log K_{sp} - n \log K_w - n \text{pH}$

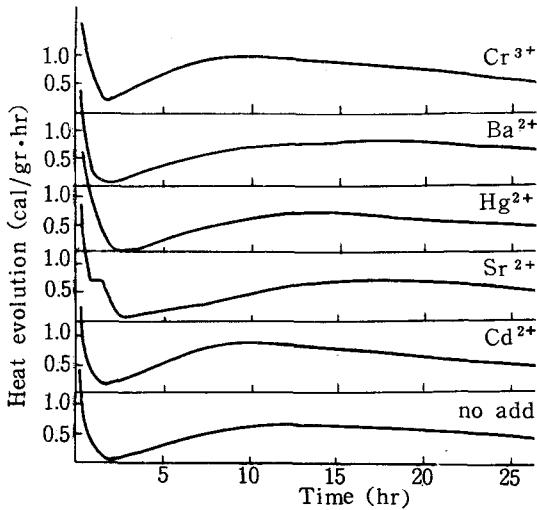
即, 溶液의 pH를 높이면 溶質의 溶解度가 낮아진다. 이 關係를 몇몇 金屬에 대하여 보면 다음과 같다.

金屬水酸化物의 溶解度積, 金屬 ion 濃도와 pH와의 關係

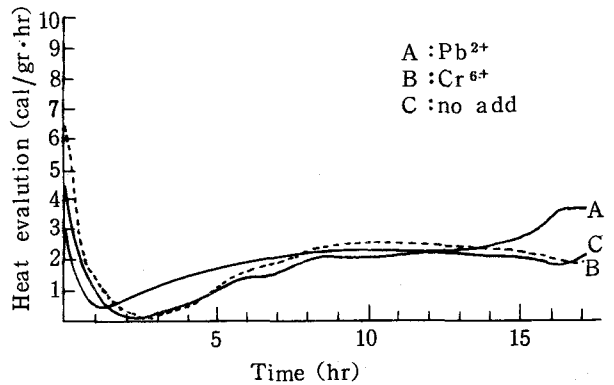
金屬 ion	解離反應	溶解度積	金屬 ion 濃도와 pH와의 關係
Cr^{3+}	$Cr(OH)_3 = Cr^{3+} + 3 OH^{-}$	6.0×10^{-31}	$\log [Cr^{3+}] = 11.78 - 3 \text{pH}$
Pb^{2+}	$Pb(OH)_2 = Pb^{2+} + 2 OH^{-}$	4.2×10^{-15}	$\log [Pb^{2+}] = 13.62 - 2 \text{pH}$
Cd^{2+}	$Cd(OH)_2 = Cd^{2+} + 2 OH^{-}$	2.0×10^{-14}	$\log [Cd^{2+}] = 14.30 - 2 \text{pH}$
Zn^{2+}	$Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + 2 OH^{-}$	4.5×10^{-17}	$\log [Zn^{2+}] = 11.65 - 2 \text{pH}$

3. 슬래그 시멘트에 依한 重金屬의 固定 例

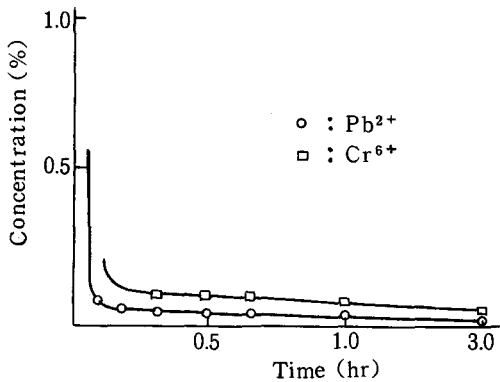
有害重金屬의 시멘트에 依한 固定化는 水和反應 速度와 水和生成物등에 따른다. 超速硬 시멘트는 固定能이 좋으며 適用範圍도 넓다. 포틀랜드 시멘트도 本質的으로는 같으나 ettringite 生成量도 적고 水和反應速度와 強度發見이 늦어 固定能은 超速硬시멘트 보다는 약간 떨어진다. 本稿에서는 슬래그 시멘트에 依한 固定能을 檢討하였다.



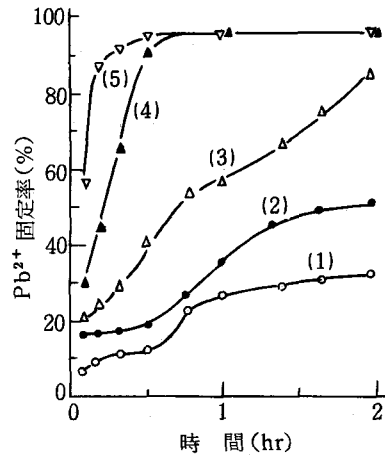
<그림-5> 重金屬을 含有하는 水津 슬래그의 水和熱曲線



<그림-6> 重金屬을 含有하는 슬래그시멘트의 水和熱 曲線



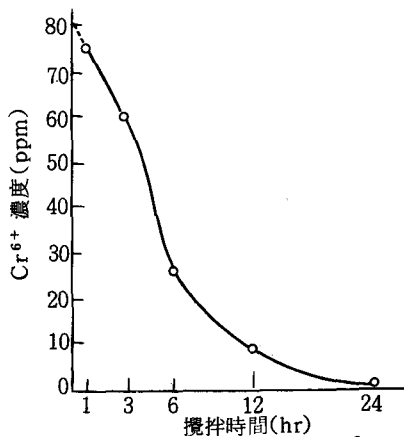
〈그림-7〉 슬래그시멘트에 의한 Pb^{2+} , Cr^{6+} 의 固定



〈그림-8〉 포틀랜드 시멘트에 의한 Pb^{2+} 의 固定²⁾

〈그림-5〉는 슬래그 80, 石膏 15, 石灰 5의 比率로 混合한 試料에 重金屬 1%를 添加하여 水和反應 시켰을 때의 水和熱 測定結果이며 〈그림-6〉은 슬래그 시멘트에 0.1 N 水溶液으로 水和反應하였을 때의 水和熱 測定結果로, 重金屬 添加에 依한 特別한 變化는 볼 수 없었다.

Pb^{2+} 및 Cr^{6+} 水溶液을 슬래그 시멘트로 處理한 結果 이들의 固定率은 〈그림-7〉과 같다. 0.1N Pb^{2+} 水溶液 및 0.1N Cr^{6+} 水溶液 100 ml에 各各 슬래그 시멘트 10g를 加하여 懸濁상태로 교반 반응시켜 所定時間 후 여과, 濾液中的 Pb 와 Cr 의 濃度를 測定한 結果 Pb^{2+} 의 경우 急速한 減少를 보이며 Cr^{6+} 의 경우 약간 늦기는 하나 역시 감소되어, 固定됨을 보이고 있다. 한편 이들 水溶液으로 시멘트페이스트를 만들어 3日 養生後 이 水和物을 미분쇄하여 10倍의 물에 浸漬, 이들 浸漬液中에서의 Pb 와 Cr 의 溶出量을 測定한 結果 1日 浸漬의 경우 Pb 는 0.3ppm, Cr 은 0.6 ppm이었다.

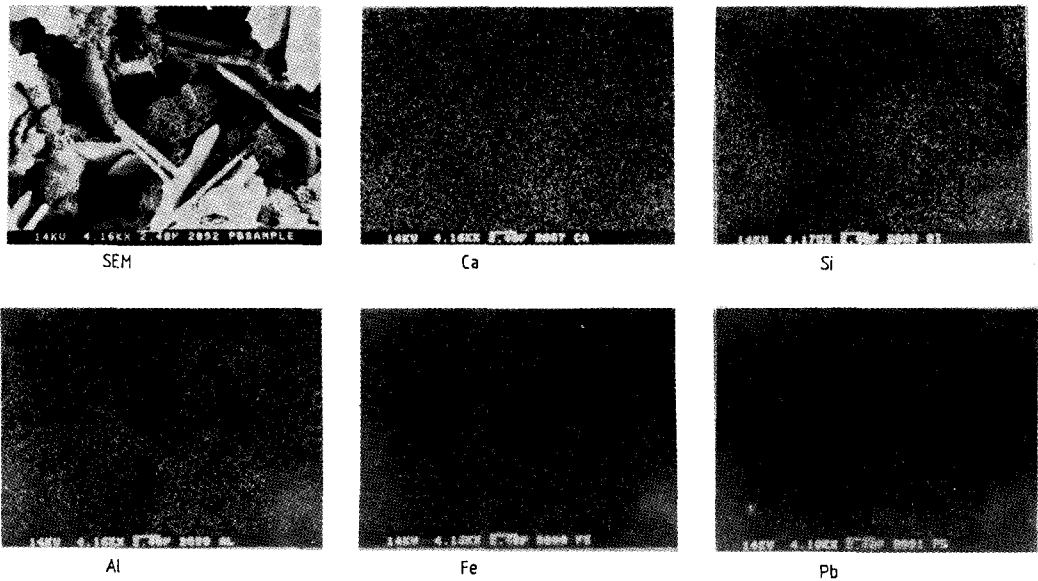


〈그림-9〉 포틀랜드 시멘트에 의한 Cr^{6+} 의 固定⁴⁾

7 시멘트 심포지움

<그림-8>과 <그림-9>는 포틀랜드 시멘트로 處理한 경우의 例로 $0.1N Pb^{2+}$ 水溶液에 포틀랜드 시멘트를 1~8 g 加하여 反應시킨 결과 5~8g 를 가했을 경우 아주 短時間內에 固定됨을 보이고 있으며, 0.1% Cr^{6+} 水溶液 25 ml에 포틀랜드 시멘트 5g 을 가하여 反應시킨 결과도 1~6時間內에 急速한 농도의 減少를 보이고 있다.

<그림-10>은 $0.1N Pb^{2+}$ 水溶液으로 水和한 슬래그 시멘트 水和物의 微構造와 原子分布狀態를 보이고 있는데, 微細한 珪酸칼슘水和物과 알루미늄酸 칼슘系 水和物의 커



<그림-10> Pb^{2+} 를 含有하는 슬래그시멘트 水和物의 SEM 사진 및 原子分布狀態

다란 結晶이 生成하여 이룩한 緻密한 硬化體에 Pb가 分散되어 있음을 알 수 있다.(Cr의 경우도 類似)

即 이들 重金屬은 시멘트 水和物에 分散되어 水和物表面에의 吸着, 水和物에의 固溶, 알칼리성에 依한 難溶性 物質化 및 硬化體의 緻密化에 따른 封鎖 등에 依하여 固定된다.

4. 結 言

産業廢棄物 處理에서 가장 바람직스러운 것은 이들 重金屬을 回收하여 資源으로서의 再活用이겠으나 그리 쉽지 않다. 有害物質의 시멘트에 依한 固定化處理는 材料의 入手가 쉽고 또 슬래그와 같은 副産 資源의 活用도 可能하며 콘크리트 技術의 活用등 比較的 容易하나 實際에는 處理物이 多様하므로 多角的인 檢討가 뒤따라야 할 것이다.

〈參考文獻〉

1. 崔相紘 黃瀚殖, "슬래그 시멘트에 의한 Pb^{2+} , Cr^{6+} 의 固定" 未發表
2. 淺野駿吉, 松下 啓 "시멘트의 初期水和에 있어서 重金屬 이온固定의 一形態 - Pb^{2+} 이온" 시멘트技術年報(日), XXXIII, 116 (1979)
3. 内川 浩, "시멘트에 의한 廢棄物, 汚泥中の 有害物質의 固定" Ceramics Japan, 12, 103 (1977)
4. 田代忠一, 河上健治, "시멘트에 의한 크롬 ion의 處理" 시멘트技術年報(日), XXVII, 101 (1973)