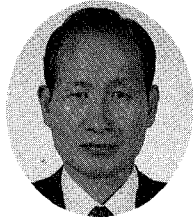


# 폐기물화확에 관한 논의

## — 폐자원이용면의 고려 —

〈중〉



朴在柱

〈환경관리공단 기술이사〉

### 제7장 유해물질의 안정화

세상에는 기술로는 도저히 이해하기 어려운 장기적인 전망없이 그때그때 되어가는데로 행하는 속임수 같은 기술이 있다. 어느 대학의 교수가 이것을 야시장의 기술이라고 말하는 것을 듣고 실로 재치있는 말이구나 하며 묘한 기분을 느꼈던 것을 기억한다.

불멸의 원소가 유해물질인 경우 그것을 분해시켜 무해한 물질로 변화시킨 것은 원리상 할 수 없다.

유해원소의 무해화라는 것은 유해물질을 물에 불용성의 안정한 물질로 변화시켜 식물연쇄나 분진 등을 통해 체내에 유해물질이 축적하지 않는 것 같이 하는 것이다. 따라서 정확히는 무해화라고 하지 않고 안정화라고 하는 것이 좋겠다.

유해물질의 안정화기술로 칭하는 것이 수많이 발표되었으나 이중에서도 가장 많이 보급되어 있는 방법을 보면 포틀랜드시멘트를 이용하여 유해물질을 고형화시키는 것이다.

### 7.1 콘크리트 고형화란

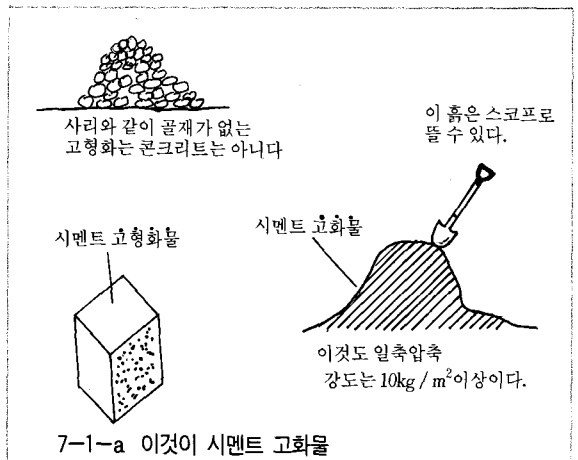
금속을 함유한 폐기물의 고형화에 관한 기준에 따라 유해물질을 함유한 산업폐기물은 수경성시멘트로 고형화처리하여 관리형 쓰레기 매립지나 해양에 투기하는 것이다.

이 기준에 의하면 매립처분하는 경우에는 고형화물의 1축압축 강도가  $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 이면 좋은 것으로 되어 있다. 이 강도는 스킵프에서 간단히 붕괴시켜 얼마쯤 경화성을 갖고 있는나인 것이다. 이 정도의 경화성 밖에 갖지 않는 것을 토중에 매립하면 정말로 안전할까.

해양투입처분을 할 경우에는 매립처분의 경우보다 10배 높은  $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 강도를 가져야 한다.

매립처분의 경우 고형화물의 형상은 체적과 표면적의 비가 1이상 최대길이와 최소길이의 비가 2이하 최소길이가 5cm이상으로 되어 있으나 이 기준을 준수하지 않는 경우도 많고 외관만 경화된 상태로 된 것도 많다.

기준을 준수하지 않는 이유로써 쓰레기 매립지의 적지이용을 하는 경우 콘크리트괴가 혼입되어 있으면 기



초 타설공사 할때 곤란하므로 지주층의 요청에 따르게 되고 하나하나 형을 만드는 것은 손이 더가고 시멘트의 첨가량을 가능한한 절감하고자 하는 처리업자측의 입장에 의한 경우도 있다. 골재가 들어가지 않으므로 콘크리트라 칭하는 것은 우스우므로 시멘크고형화라고 하는 경우도 있다. 또한 단순히 시멘트 혼연만 하므로 형들이 생성되지 않는 것에 대해서는 고형화물로는 칭하지 않고 고화물이라 칭한다. 어떻게하든 시멘트 고형화 처리업자중에는 거의 속임수의 고화처리를 하여 폭리를 탐내고 있는 악덕업자도 있는 것이다.

## 7.2 시멘트 고형화의 원리

시멘트 고형화의 원리는 유해물질을 시멘트로 고화하여 물리적으로 용출을 막는 극히 단순한 발상에 따른 것이다. 일반적으로 중금속의 수산화물은 물에 불용성으로 알칼리성의 시멘트에 의해 용출을 막는 부차적인 효과가 기대된다.

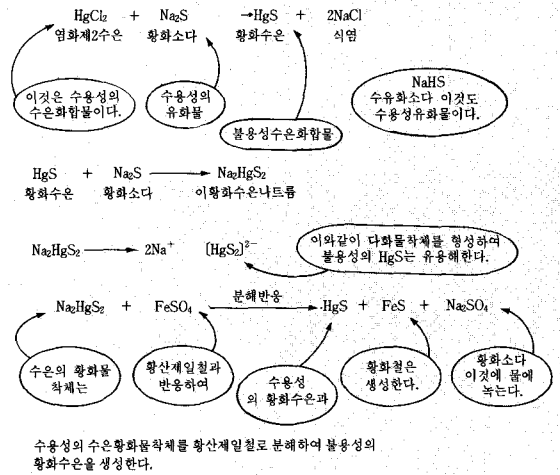
그러나 유해물질의 성상은 각각 다르므로 간단히 고형화하여 보면 유해물질의 판정기준에는 적합하지 않을 수도 있다. 그래서 다른 첨가제를 가하여 용출을 방지하게 된다. 시멘트 고화업자중에는 정체를 알수 없는 물질을 첨가하여 용출을 방지할 수 있다고 선전하기도 한다. 이것은 원리적으로 효과를 기대할 수 없는 물질을 첨가하는 경우도 있다. 첨가제의 원리는 다음과 같은 작용에 의한 것이다.

### (1) 난용성 황화물의 생성

수은, 카드뮴, 납의 황화물은 물에 불용성이므로 황화소다나 수산화소다와 같은 수용성황화물을 첨가하여 중금속의 황화물을 생성시켜 불용화한다. 크롬은 불용성황화물을 형성하지 않으므로 이 방법으로 불용화는 안된다. 또한 수은과 같이 과잉의 유허이온과 다황화물 착체를 형성하여 용해하는 것에 대해서는 제1철이온을 가해 착체를 분해시키는 방법도 쓴다.

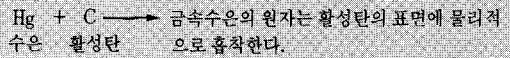
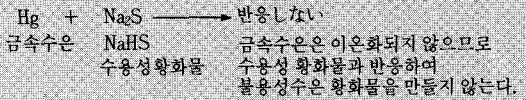
또한 금속수은은 유허이온과는 반응하지 않으므로 수용성황화물에서는 불용화되지 않는다. 따라서 금속수은은 그대로 시멘트 고화하여도 수은의 용출은 못막는다. 최근 건전지를 파쇄하여 시멘트로 고화하는 것이 활발해 지고 있으나 건전지중에는 금속수은이 함유되어 있으므로 주의할 필요가 있다.

### (2) 크롬의 재산화 방지

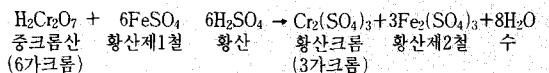


7-2-a 수은의 불용화

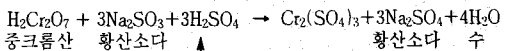
### 7-2-b.



금속수은의 증기는 염화제2철을 함침시켜 활성탄의 표면에 산화하고 염화제2수은으로 흡착한다.



6가크롬을 제철염으로 환원하는 경우 산을 가해 pH를 3이하로 할 필요가 있다. 이 반응은 아황산소다에 의해 환원되는 것과 같다.



6가크롬의 환원에는 산이 필요하다. 따라서 알칼리성의 시멘트 중에는 6가크롬을 환원제로 환원할 수 없다.

7-2-c. 6가크롬 환원제를 가해 시멘트 고화하여 3가크롬으로 안된다.



잠재적으로 토양오염지대이고 적지를 이용하기 위해 점토하면 고화물이 나오게 된다. 나온 유해물질은 또 한 다른 쓰레기 매립지에 반입해야 한다. 따라서 유해물질이 매립되어 있는 쓰레기 매립지는 이용가치가 낮은 토지로 된다.

일본에서는 자원이 별로 없다. 국토도 좁고 1km<sup>2</sup>로 환산하면 미국의 29배 가까운 사람이 살고 있는 것이다. 따라서 쓰레기의 매립지도 미국정도로 여유는 없다.

유해물질로써 구분되어 있는 중금속류도 해외에서 수입하고 있는 것이 많다.

외국에서 자원을 수입하여 이것을 회수하지 않고 시멘트로 고화하여 매립지에 버리는 것은 환경오염 측면이나 자원측면에서 보아도 영구히 계속되어서는 안되겠다.

특히 해외의 자원 의존율이 높은 건전지 같은 것은 회수하여 재자원화할 필요가 있다.

유해중금속을 자원화 회수하는 것은 자원의 고갈을 막고 동시에 유해물질에 의한 환경오염과 자원개발에 따른 자연파괴를 방지하는 유일한 수단이다. 시멘트도 석탄산을 깎아 자연파괴를 하여 채굴된 석탄석과 외국에서 수입한 석유나 석탄을 사용하여 제조한 귀중한 건설자재이다. 그것을 어떤 도움도 없이 고화물로 하여 매립지에 버리는 것은 자원빈국으로써 반성해야 한다.

폐기물 처리의 철칙중에 감량화라는 것이 있으나 시멘트고화는 시멘트를 가함으로써 폐기물이 증가하게 된다. 다만 유해물질을 고화만으로 시멘트를 쓰는데 이것을 매립하는 장소가 있기만 하면 그 장소에 불순성의 콘크리트조를 만들어 거기에 무처리하여 유해폐기물을 저장하기로 하자.

현시점에서는 자원화 회수가 경제적으로 타산이 안 맞지만 장래 그 조종의 폐기물은 중금속 자원으로 회수하면 좋겠다.

현재 경제적으로 타산이 맞지 않으므로 시멘트로 고화하여 버리면 영구히 그안의 중금속을 회수할 수는 없게 된다.

금속을 회수하는 경우 가능한 불순물이 혼입되지 않는 것이 좋다. 시멘트와 같이 불순물을 가하는 것은 이러한 관점에서 바람직하지 못하다.

현대 문명을 지탱하는 유해원소를 인간이 앞으로도 계속 사용할려면 매립하는 것을 그만두고 회수하여 재 이용하는 것이 자원의 고갈과 환경오염을 방지하는 것이다.

## (2) 시멘트고화의 기술적 제문제

시멘트 고화에는 자원이나 에너지 측면에서 문제점이 있다.

### ① 시멘트는 왜 굳어지는가.

건설현장에서 사용하고 있는 보통의 수경성시멘트를 포틀랜드시멘트라 한다. 이시멘트는 영국인 스미톤이 1756년에 점토를 함유한 불순한 석탄석을 소성시켜 수경성을 갖는다는 것을 발견한 것이 시초가 되었으며 이후 많은 사람들이 더욱 개발하여 1824년 영국인 아스트틴이 특허를 얻었다. 그사람은 시멘트제품이 포틀랜드섬에서 생산된 돌과 비슷하였으므로 포틀랜드시멘트라 칭하였다.

이시멘트에 물을 가하여 방치하여 두면 경화된다. 보통의 니나 분은 물을 가하면 허물어지고 부드러워지는데 물만 가하는데 굳어지는 것을 보게되어 불가사의한 현상이라고 하였다.

시멘트가 왜 물에 의해 경화되는지에 관해서는 용해 침전설, 평위생성물형성설, 고상반응설 등이 있고 아직 정설은 없다.

일반적으로는 고농도에서 생성된 시멘트 구성물질이 가한 물에 용해된후 용해도가 낮은 수화물(물과 화합된 물질)이 되어 석출하고 수산기에 의해 결합, 수소결합, 반데르발스 결합 등에 의해 응집력과 집착력이 생긴 것으로 생각된다. 납작해지면 시멘트 성분과 물이 화학반응하여 물과 시멘트 성분의 화합물이 되어 경화하는 것이다. 그러므로 시멘트는 수중에서 굳어진다.

### ② 시멘트 경화물의 붕괴

시멘트 제품은 일반적으로 강한 것으로 생각하나 실제로는 여러가지 약점을 갖고 있다.

어느 집의 콘크리트 토대가 붕괴되는 사고가 일어났다. 이 원인에 대해서는 명확히 알려진 것은 없으나 콘크리트가 붕괴하는 원인에 대해서는 대부분이 알고 있다.

시멘트의 경화후에 시멘트중의 난용성물질이 수화반응을 일으켜 이 수화반응생성물이 이상으로 팽창하

쓰레기 매립지에는 수산화칼슘을 다량 함유한 도시쓰레기 소각재나 용인형의 생성원인 생쓰레기 등을 버린다. 따라서 이러한 매립지에 시멘트 고화물을 버리면 시멘트바틸스가 생성되어 애써 고화된 고화물을 붕괴시키게 된다. 또한 유기물을 버리는 매립지에서는 유기물의 부패에 따른 유기산이나 탄산가스 등의 산이 대량으로 발생한다. 이때문에 시멘트 고화물은 중과하여 강도가 낮아지게 된다.

**7-3-c. 황산염에 의한 시멘트 경화체의 붕괴**

$2CaO \cdot SiO_2 + 1.17H_2O + 2MgSO_4 + (6-1.17)H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 +$   
 규산칼슘 황산마그네슘 수 수산화마그네슘

시멘트 경화체의 성분

$2CaSO_4 \cdot 2H_2O + SiO_2$   
 황산칼슘 실리카  
 (석고) 산화규소  
 무수규산

시멘트 경화체를 해수(황산마그네슘 포함)에 담그면 시멘트 경화체는  $Mg(OH)_2$ 와  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와 실리카겔  $SiO_2$ 로 분해하고 침식이 행해진다.

$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2$   
 알루미늄칼슘 수석회

$+ 3Na_2SO_4 + 31H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O + 6NaOH$   
 황산소다 수 에트링카이트 (시멘트바틸스) 가성소다

수용성의 황산염이 있으면 쓰레기 매립지중의 침출액중에 황산이온이 포함되어 있다.

에트링카이트는 자체적으로 결정이 성장해 팽창하므로 경화체는 붕괴된다. 바이균에 의해 증식된 시멘트 시멘트를 열화시킨 것을 시멘트바틸스라 한다.

**7-3-a. 시멘트의 수화반응**

$3CaO \cdot SiO_2 + 2.17H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.17H_2O + Ca(OH)_2$   
 규산칼슘 수 규산칼슘수화물 소석회

$2CaO \cdot SiO_2 + 2.17H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.17H_2O$   
 규산칼슘 수 규산칼슘수화물

요업분야에서는 화합물 산화물의 형태로 나타나나 화합물로서는 이와같이 표현하는 것이 맞다.

규산칼슘에  $H_2O$ 가 1.17분자 결합되어 수화물이 되고 이것이 경화한다.

이것은 규산  $H_2SiO_3$ 와 수산화칼슘  $Ca(OH)_2$ 가 중화하여 생성된 염이다.

$CaO \cdot SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$   
 산화칼슘 산화규소 규산칼슘

$2CaO \cdot SiO_2$   $CaO$ 와  $SiO_2$ 의  
 $3CaO \cdot SiO_2$  비가 다른 규산칼슘이다.

**7-3-b. 시멘트의 수화반응**

$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$   
 알루미늄칼슘 수 알루미늄칼슘 6수염

$2CaO \cdot Al_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5H_2O$   
 알루미늄칼슘 수 알루미늄칼슘 5수염

$12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 48H_2O \rightarrow 3(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O) + 8Al(OH)_3$   
 알루미늄칼슘 수 알루미늄칼슘 12수염 수산화알루미늄

$2(CaO \cdot 7Al_2O_3) + 8H_2O \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5H_2O + 2Al(OH)_3$   
 알루미늄칼슘 수 알루미늄칼슘 5수염 수산화알루미늄

수분자가 결합하여 결정으로 되어 경화한다.

알루미늄칼슘도  $CaO$ 와  $Al_2O_3$ 의 비가 다른 것이 몇종류 있다. 포틀랜드시멘트의 주성분은 규산칼슘과 알루미늄칼슘이다. 이것이 물과 반응하여 결정을 만들어 경화한다.

여 주위의 조직을 파괴한 것이다. 예를 들어 시멘트중에 존재하는 페리크레이스(산화마그네슘)이나 일단 생성된 알루미늄에이트수화물과 황산염용액과의 반응 등으로 그 예를 볼 수 있다.

시멘트 경화체는 일반적으로 산이 침투되어 붕괴하는 것으로 알고 있다. 탄산가스와 같이 극히 약한 산에도 오랜세월이면 침식된다. 황산염도 시멘트 경화물의 대적이다. 해수중의 황산마그네슘과 같이 수용성 황산염은 시멘트와 반응하여 수산화마그네슘, 황산칼슘, 젤당실리카 등을 생성하여 시멘트 경화물을 붕괴시킨다.

특히 알루미늄칼슘을 다량 함유한 시멘트에서는 황산염의 작용으로 에트링카이트라는 결정이 생성한다. 이결정은 생성시에 체적이 팽창하기 때문에 시멘트 경화물은 따로따로 붕괴된다. 이 에트링카이트는 강한 콘크리트를 붕괴시키는 것이므로 시멘트바틸스(시멘트병원균)라고 칭하고 관계자들에게는 공포심을 갖게 한다.

쓰레기 매립지에는 수용성황산염을 다량 함유한 도시쓰레기 소각재나 황산염의 생성원인 생쓰레기 등을 버린다. 따라서 이러한 매립지에 시멘트 고화물을 버리면 시멘트바틸스가 생성되어 애써 고화된 고화물을 붕괴시키게 된다.

또한 유기물을 버리는 매립지에서는 유기물의 부패에 따른 유기산이나 탄산가스 등의 산이 대량으로 발

7-3-d. 각종의 농도를 갖는 황산염을 함유한 토양 및 물이 콘크리트에 영향을 미치는 작용

유산염작용의 정도	토양시료중가 용성유산염 (SO <sub>4</sub> 로써) (%)	수용액중유산염 (SO <sub>4</sub> 로써) (ppm)
무시할 수 있다.	0.00~0.10	0~ 150
조금 있다.	0.10~0.20	150~1,000
상당히 있다.	0.20~0.50	1,000~2,000
많다.	0.50 이상	2,000이상

(토목공학핸드북 중권 P.376)

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

수산화칼슘    탄산가스    탄산칼슘    수

시멘트 고화체중의 Ca(OH)<sub>2</sub>는 탄산가스로 중화(탄산화라 한다)하여 탄산칼슘을 생성한다. 탄산칼슘은 수축하므로 시멘트 경화체가 붕괴한다. 이 탄산화반응은 습도 50%이상에서 일어나므로 쓰레기 매립지와 같이 수분이 많은 곳에서 일어난다. 생쓰레기의 분해에 따른 다량의 탄산가스가 발생하는 곳에서는 자주 일어난다고 생각한다. 생쓰레기가 분해하여 나온 탄산과 같은 유기산은 시멘트 경화물을 침식한다.

$$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$

규산칼슘            작산            작산칼슘            실리카    수

이것이 시멘트의 주성분

7-3-e. 산에 의한 시멘트 경화체의 중성화에 의한 붕괴

생한다.

이때문에 시멘트 고화물은 중화되어 강도가 낮아지게 된다.

③ 시멘트 고화의 저해요인

옛날부터 시멘트에 어떤 물질을 가하면 시멘트가 경화하지 않는 것으로 알고 있다.

예를들어 수용성의 인산염, 붕산염, 비산염, 작산염 등이 경화 방해물질이다. 시멘트고화를 하는 오니 등에는 이 물질을 함유하고 있는 물질도 있다. 최근에는 폐시약 등이 그렇다는 것을 알지 못하여 고화처리하고 있는 업자도 있다. 알카리도 경화를 저해하는 물질이다. 알카리가 과잉으로 존재하면 시멘트는 알루미늄규산염겔을 생성하여 이것이 응고하기 때문에 규산알루미늄의 수화를 방해하여 시멘트 경화물의 강도를 저하시킨다. 따라서 중금속폐수처리오니나 하수오니와 같이 알카리를 과잉으로 함유한 오니는 시멘트고화하여도 강도가 높은 시멘트고화물을 만드는 것은 곤란하다.

④ 유기물의 영향

환경관리인. 1992.11

일반적으로 유기물은 시멘트 경화를 방해하는 것으로 알려져 있다. 유기물을 시멘트에 가하면 수화하지 않는 입자의 표면에 흡착되어 유기물의 피막을 만들어 시멘트의 수화반응을 저해한다. 이때문에 석출하는 수화생성물의 안정영역이 변하고 시멘트의 응고 경화에 악영향을 미친다.

유기물을 다량 함유한 오니를 시멘트 고화하는 것은 잘 될까? 이것은 시멘트의 성질에 대해 무지를 나타내는 것이다.

시멘트로 만드는 건축물은 현대 문명의 상징이므로 일반적으로 사람들은 콘크리트 구조물에 절대 신뢰감을 갖는다. 그러나 현실에서는 시멘트 경화물에 여러가지 문제가 일어난다. 최근에는 해사를 골재로한 철근 콘크리트 건축물의 철근이 식염때문에 부식되어 큰문제가 되었다.

시멘트로 유해폐기물을 고화하여 매립지에 투기하는 방법은 아직 기껏해야 5년의 역사밖에 안된다. 더구나 매립되어 있는 고화물이 현재 매립지 내부에서 어떠한 경시변화를 하고 있는지 조사한 보고는 전무한다.

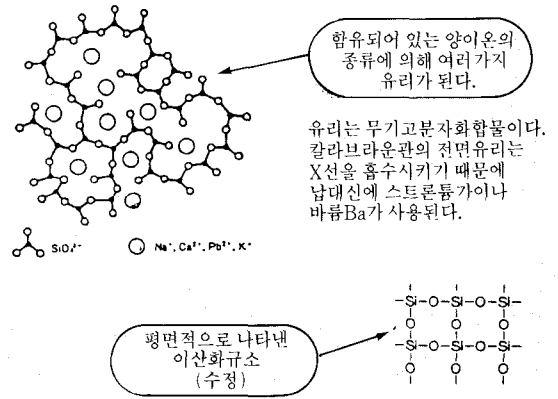
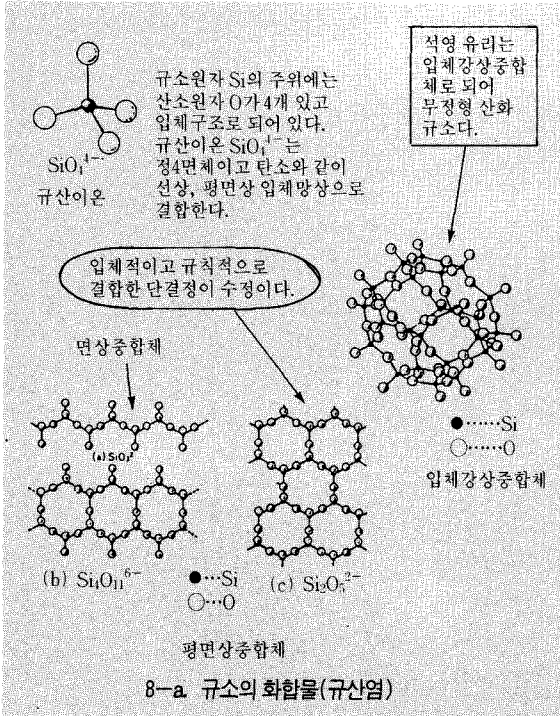
어떤 경시변화를 하는지 알지 못하므로 이러한 방법이 추진되고 있는 것은 장래 화근이 될 가능성이 있다. 10년전에 매립된 시멘트 고화물이 어떻게 변화하게 될까 각지의 매립지에서 엄밀한 조사를 할 필요가 있다.

제8장 오니와 규산염

오니라는 것은 원래 물질의 화학적 분류에는 없고 단순히 이상을 한 물질로써 물질의 상태를 나타내는 것에 불과하다.

오니의 화학적 성분이 다종다양한 것은 당연한 것이나 오니중에는 규산염계의 화합물에 속하는 것이 상당히 있다. 연소재, 배진, 유리도자기찌꺼기, 광재, 건설폐재 등도 이 주체는 규산염계의 화합물인 경우가 많은 것 같다.

유리를 연마하면 미세한 유리분이 나온다. 물을 사용하여 연마하고 그 폐수를 처리하여 나오는 수분을 함유한 유리분은 산업폐기물의 분류에서는 오니로 되나 물을 사용하지 않고 연마하여 나온 유리분은 폐수처리시설에서 개발한 것은 아니므로 유리찌꺼기가 된



8-1-a 유리화와 수정

(1) 유리

우리가 일상 사용하고 있는 소다석탄유리의 화학적 성분은 나트륨과 칼슘의 알루미늄규산염(알루미노실리케이트)이다. 알루미나실리케이트라는 것은 실리카(산화규소)와 알루미나(산화알루미늄)로 부터 나온 고체의 산으로 이 고체산의 나트륨과 칼슘염이 보통의 소다석탄유리이다. 이와관련하여 수정은 고순도 산화규소의 초결정이며 사파이어나 루비는 산화알루미늄의 초결정이며 유리는 정해진 결정형이 없이 무정형(아몰파스물질)이다. 유리는 극히 점도가 높은 액체이다.

굴절율을 높게 자르면 빛나게 보이며 고가인 와인그라스 등에 사용하고 있는 크리스탈그라스, 칼라 TV의 브라운관 등에 사용되고 있는 전기유리, 렌즈 등에 사용하고 있는 광학유리 등에는 연유리가 사용된다.

연유리는 소다석탄유리의 소다분을 칼륨으로 칼슘분을 연으로 치환한 유리이다. 크리스탈유리의 절단 가공에서 나온 연유리분은 작산 등에 접촉하면 연이 용출된다. 연유리의 찌꺼기(분)은 법령상 안정형 매립지에 투기가 인정되나 연유리의 경우에는 유해물질인 연의 용출이 우려된다. (다음호에 계속)

다. 완전히 동일한 화학조성이기 때문에 수분이 많든가, 적은가 혹은 폐수처리시설을 통과 하였든가 안하였든가로 매립처분의 방법이 완전히 다르게 된다. 수분을 함유하지 않는 유리분은 유리찌꺼기이므로 안정형의 매립지에 투기할 수 있으나 니상의 유리분은 산업폐기물의 분류에서는 오니가 되므로 용출시험을 하여 판정기준에 적합한 경우에 오직 관리형 매립지에로의 투기가 인정되고 있다. 오니에는 수분에 관한 규정은 없으므로 보관장에 넘쳐흐르는 유리 연마찌꺼기는 수분을 제법 함유한 니상으로 되고 실제로는 대부분의 공장에서는 유리찌꺼기로서 안정형의 매립지에 처분한다. 이러한 현행의 폐기물관리법은 더욱 보완을 요한다.

8.1 알루미나 규산염

오염은 순간이고 정화는 자자손손