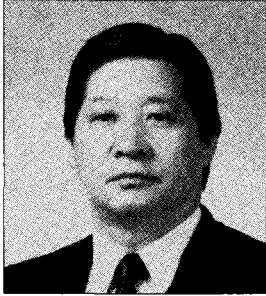


피혁슬러지상의 중금속 안정화를 위한 포졸란성 구조토의 효과



임남웅
중앙대 건설대학원
환경공학과 교수

I. 서론

중금속을 함유하는 산업폐수의 슬러지는 수산화물이나 황화물 형태로 존재하지만 pH나 산화조건이 바뀌면 유독성이 있는 형태로 바뀌게 된다. 이러한 유독성 중금속들은 생물학적으로 농축될 수가 있고 결국 먹이 사슬을 통해 인간에게 치사량의 농도까지 이를수 있다.

이러한, 유해중금속을 함유하는 슬러지를 안정화시키는 방법으로는 주로 시멘트를 사용하여 고정화한다. 이때 폐기물은 필요에 따라 전처리를 통해서 안정화시킨 후 고형화하게 되는데, 물리적 또는 화학적 작용이 동시에 혹은 단독으로 일어난다. 시멘트를 이용한 중금속 이온의 고정화 기구는 시멘트 수화시 생성되는 수화물에의 흡착, 이온교환, 수화물구조와의 고용체형성 또는 Metal complex의 형성 등으로 설명할 수 있다.

최근의 연구에 의하면 수화물의 미세구조가 중금속이온의 고정뿐만아니라 중금속이온의 용출

에 중요한 영향을 준다고 보고하고 있다. 특히 연속적인 산성조건에서의 용출실험결과 시멘트 Matrix가 붕괴되면서 많은 양의 중금속이온이 용출된다. 또한, 이러한 시멘트만을 이용한 고형화법은 중금속이 시멘트 수화반응을 지연시킬 뿐아니라 강도 및 경화에 악영향을 미치므로 개선될 필요가 있다. 그러한 문제를 개선시키기 위해 Pozzolan물질을 혼합하여 영구히 고형화하기도 한다.

특히 포졸란(Pozzolan)물질로서 대표적인 것들은 Volcanic Ash, RHA(Rice-Husks Ash), Fly Ash, 활성 구조토 등을 꼽을 수 있다. CHU는 제철소 전기 집진 Dust상에 중금속을 0.5N 아세트산으로 용출하여 Rice Husks에 일단 흡착시킨 후 650℃에서 하소 하였다. 하소된 RHA에 시멘트를 혼합하여 28일 양생한 결과 Rice Husks에 흡착된 중금속은 99%이상 고정되었다고 보고하였다. 또한 피혁 슬러

지상에 함유된 중금속을 용출하여 Fly Ash와 650℃에서 가소된 구조토로 흡착한 후 시멘트를 혼합한 결과 중금속 고정율은 99% 이상의 효과를 가져왔다고 보고하였다. Pozzolan물질은 주로 반응성 Silica물질로 구성되어 있으며, 시멘트 수화반응시 생성된 유리(Free) CaO와 상온에서 서서히 반응을 일으켜 안정된 불용성 화합물을 생성한다. 즉, 경화현상이 지속적으로 발달되어 강도증진에 기

“
**수화물의 미세구조가
중금속이온의
고정뿐만아니라 중금속이온의
용출에 중요한 영향을
준다고 보고하고 있다.
특히 연속적인 산성조건에서의
용출실험결과 시멘트 Matrix가
붕괴되면서 많은 양의
중금속이온이 용출된다.**
”

여하는 성질을 갖는 것이 특징이다.

그러므로, 본 연구에서는 피혁슬러지상의 유해중금속 처리를 목적으로 Pozzolan물질을 사용하였고, 여기에 시멘트를 혼합하여 수화에 의한 중금속이온을 고정화하는데 그 목적을 두었다. 또한, 고화체의 기계적인 물성과 중금속이온의 용출을 검토하였다.

II. 실험

1. 실험재료

(1) 피혁슬러지

원피로부터 가죽을 만드는 국내 W 피혁회사에서 발생하는 폐기물을 탈수처리한 건조슬러지를 사용하였다.

(2) 규조토

고화재료로 사용한 규조토는 국내 H사의 경주산 저급 규조토를 사용하였으며, 이에 대한 화학조성은 아래표와 같다.

표1. Chemical Analysis of the Diatomite

Composition	wt%
SiO ₂	71.4
Al ₂ O ₃	12.3
Fe ₂ O ₃	4.16
MgO	0.87
CaO	0.22
K ₂ O	1.68
Na ₂ O	0.46
TiO ₂	0.53
lg. loss	8.1

(3) 시멘트

표2. Physical Properties of OPC

Item Raw material	Setting time		Sound- ness(%)	Fineness (μ m/g)	Compressive Strength(kgf/cm ²)		
	Initial (min)	Final (hr:min)			3D*	7D*	28D*
Portland Cement (Type 1)	230	6.25	0.10	3200	200	285	355

* Curing days

시멘트는 시판중인 S사의 제1종을 사용하였고, 물성값은 표2. 에 나타났다.

2. 시료준비

(1) 슬러지로부터 중금속 용출

건조 피혁슬러지를 분쇄하여 9.5mm체를 통과하고 2.5mm체에 남는 시료를 EPT(Extraction Procedure Toxicity) Test에 의해서 용출하였다. 즉, 시료 20g에 증류수 400ml를 넣은 후 0.5N 아세트산으로 pH 4.9±0.2가 되도록 맞춘 후에 교반속도 200rpm으로 약 24시간 용출하였다. 이 용액은 Standard Method에 따라 전처리를 한후 원자흡광 분석기(Atomic Absorption Spectrophotometer : PERKIN ELMER2380)를 이용하여 정량, 정성분석을 실시하였다 (표3 참조)

[표3. Analysis of Leachate]

Heavy Metals	Regulatory Permit(μ g/l)	Concentration (μ g/l)
Cu	3.0	6.4
Cr	1.5	82
Pb	3.0	264
Zn		6.7
Cd	0.3	2.34
pH		8.9

(2) 고화체의 제작 및 양생

피혁슬러지로부터 용출된 중금속 용출액에 100 μ m 이하의 분말규조토를 약 4시간동안 완전히 침적시킨 후 105 $^{\circ}$ C에서 약 8시간 건조시켰다. 그리고, 건조된 규조토의 최적 활성화온도인 750 $^{\circ}$ C, 30분간 하소한 후 분쇄하였다. 활성화된 분말 규조토를 시멘트와 0(Control), 2.5, 5, 10, 20wt%로 치환시켜 KS L 5105방법에 따라 고화체를 제작하였다.

3. 측정

(1) 압축강도 측정

제작된 고화체를 7, 28, 60일동안 양생시킨 후 압축강도를 측정하였다. 중금속이 시멘트 구성광물의 수화에 미치는 영향 및 수화물의 변화를 관찰하기 위해 XRD(X-Ray Diffractometer : ENRAF NOINUS제, Model : FR590)와 Cu K target, Ni filter를 사용하였다. 또한 미세구조를 관찰하기 위해서 SEM(Scanning Electron Microscope : XL-40, Philips)을 이용하였다. 이때 사용된 시편은 최고의 압축강도를 나타낸 것이다.

(2) 기공률 측정

규조토의 첨가에 따른 시멘트 수화물의 미세구조 변화를 알아보기 위해 Mercury Intrusion Porosimetry(evacuation pressure : 40 μ mHg, evacuation time : 5min, range : 0.0030~300 μ m)를 이용하여 Porosity와 Pore sizdistribution을 측정하였다.

(3) 용출실험

최고 강도를 보여준 시편을 다시 7, 28, 60일간 양생하였다. 양생된 시편은 압축강도 실험후에 분쇄하여 9.5mm체를 통과하고 2.5mm체에 남아있는 시료를 사용하여 (2.2.1)의 방법으로 용출실험을 실시하였다. 용출후 11G-4 glass filter로 감압여과하여 용출액은 pH meter(Chemfix Type 40)를 이용하여 pH를 측정하고 원자흡광분석기로 각 중금속 농도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 압축강도

중금속함유량의 변화에 따른 압축강도의 변화를 그림 1에 나타내었다. 결과에 따르면, 7일 양생시에는 거의 모든 Mix의 압축강도가 비슷하지만 28일이후에는 Control Mix(0%)보다 중금속이 함침된 규

조토를 혼합한 모든 Mix의 압축강도가 월등히 높은 것을 볼 수 있었다. 또한, 60일의 장기 양생시에는 중금속 함침 규조토 첨가량이 많아질수록 강도가 증가하며, 특히 규조

토가 10% 혼합된 시편의 경우 가장 높은 강도(420kg/cm²)를 보였다. 이는 Control Mix 강도(370kg/cm²)보다 약 13.5%강도증진을 보였다. 그러나, 규조토가 20% 함유된 시편의 경우에는 10% 시편에 비해 강도가 높지 않았다.

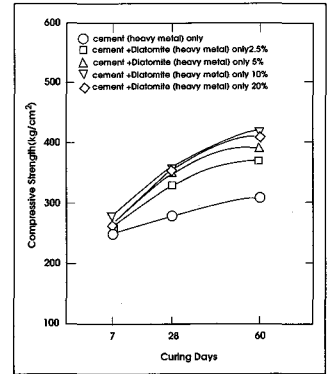


그림 1. Compressive strength of the cement mortars with addition of various percentage of pozzolanic diatomite saturated with the heavy metals.

2. 수화물변화

(1) XRD

중금속을 함유한 규조토 첨가 시멘트 수화물의 광물성 변화를 알아보기 위하여 10% 시편으로 XRD 분석을 실시하였다. 그림 2에 의하면, 초기 양생에서는 C-S-H 수화물, C₃S, C₃AF 및

Ca(OH)₂ 등의 Peaks가 매우 잘 발달되었다. 그러나, 양생 시간이 경과함에 따라 Ca(OH)₂가 더욱 발달되어져 가고 있으며, 동시에 C-S-H 수화물의 Peaks는 잘 발달되지 않았다. 이는 규조토내부에 들

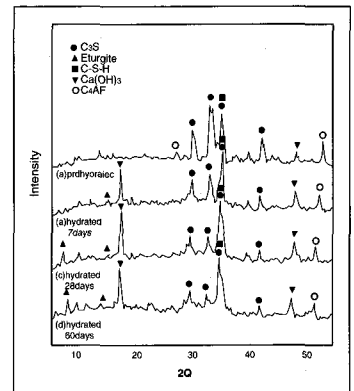
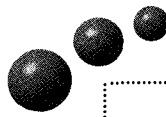


그림 2. XRD patterns of the cement pastes containing 10wt% of diatomite saturated with the heavy metals.



어있는 중금속들이 수화물 생성에 장애를 주어 수화상의 지연으로 해석된다.

(2) SEM

그림 3은 중금속을 함유한 규조토의 첨가에 따른 주사전자현미경상의 형태이다. 0%(Control)일때의 수화물에서는 판상 및 섬유형태의 결정질이 나타났으나, 규조토를 함유한 수화물에 비하여서는 그 발달 정도가 약하다. 규조토가 함유된 시편에서는 그 양이 증가할수록 섬유 결정질은 매우 잘 발달되어졌다. 특히 10% 함유한 수화물에서는 입자와 입자사이를 수많은 Fiber가 서로 Interlocking 현상을 하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 곧 양생에 따른 압축강도에 직접적인 영향을 주었으리라 생각된다.



(a) OPC

(b) 2.5%

(c) 5.0%



(d) 10.0%

(e) 20.0%

그림

3. SEM Photographs of the cement pastes with addition of various percentage of the diatomite saturated with the heavy metals, after hydrated for 28days.

3. 기공율

그림 4의 결과에 의하면, 0%(Control) 시편의 경우 10 μ m이상의 거대한 기공이 약간 존재하고 있으나 규조토를 5%이상 첨가시에는 그러한 거대한 기공이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 0.1 μ m이하의 기공

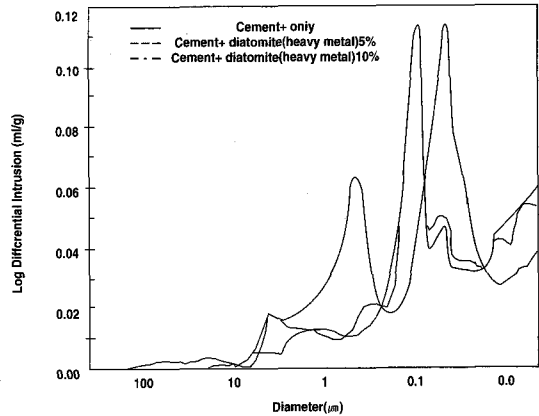


그림 4. Porosity of the cement mortars with addition of various percentage of the pozzolanic diatomite saturated with the heavy metals, after hydrated for 28days.

은 규조토의 첨가량에 따라서 증가하고 있다. 이는 규조토와 Ca(OH)₂의 수화상에서 생기는 C-S-H의 발생으로 인한 기공율의 감소로 해석된다.

규조토가 첨가되지 않은 0%시편에는 약 28%의 기공율이 생기나 규조토를 첨가함에 따라 기공율이 감소하다가 10%첨가되었을때는 기공율이 20%까지 감소됨을 알 수 있다(표 4참고)

표4. Porosity of the cement mortars with addition of various percentage of the pozzolanic diatomite saturated with the heavy metals, after hydrated 28days.

	Average Diameter	Porosity
OPC	0.0246 μ m	28.25%
Diatomite 5%	0.0158 μ m	23.10%
Diatomite 10%	0.0156 μ m	20.14%

4. 중금속 용출

EPT 방법에 의해 실시한 용출결과를 그림5에 나타내었다. 그림5에 의하면 수화7일에는 용출액의 pH가 높게 나타났으나 수화가 진행될수록 pH가 낮아졌다. 이는 시멘트 수화물인 Ca(OH)₂가 Pozzolan 물질인 규조토와 반응하여 고화체내에 적게 존재하기 때문이라고 생각된다.

모든 중금속들은 전반적으로 수화일이 경과될수록 출량이 저하되는 경향을 나타냈다. 이는 수화가 진행될수록 결정이 성장하여 중금속을 고정 및 물리적인

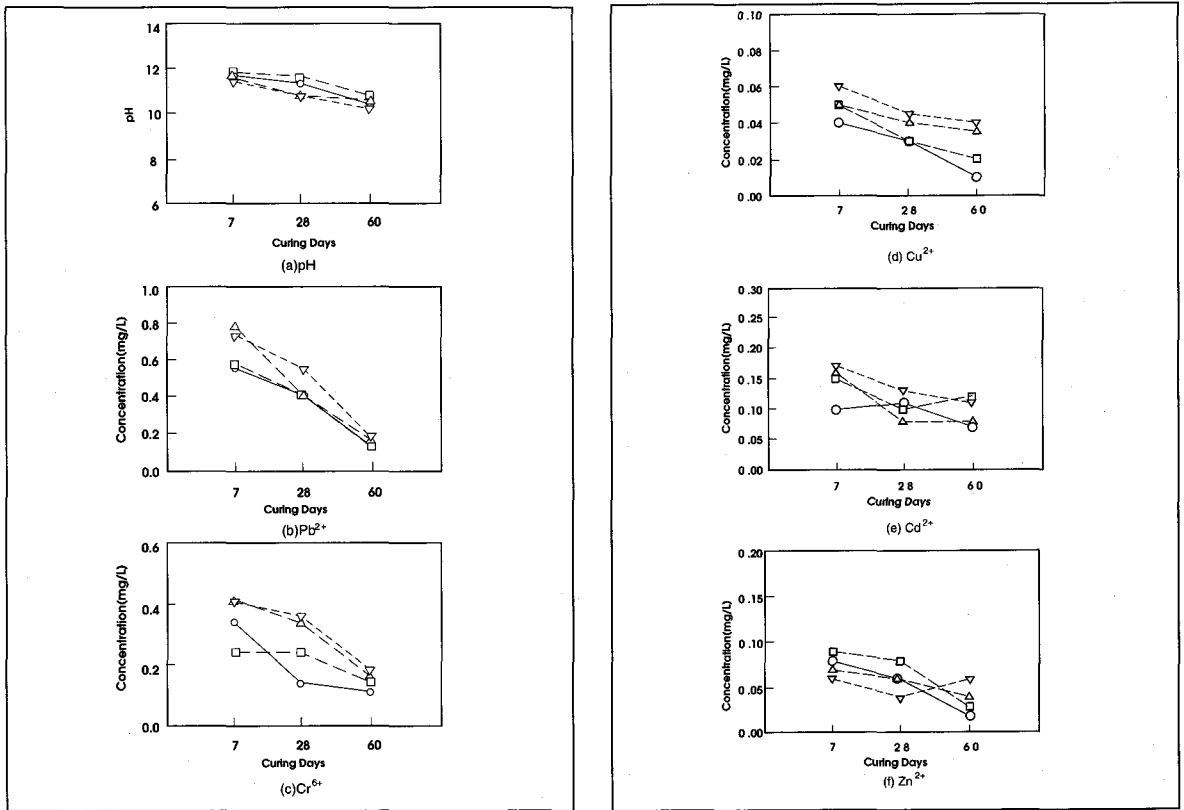


그림 5. Analysis of Heavy Metals in the Cement Mortar, after hydrated for 7, 28 and 60days.

봉입을 함으로서 생기는 현상으로 생각된다.

수화일이 증가할수록 규조토에 함침된 중금속들의 C-S-H 수화물의 성장에 따라 더욱 더 치밀하게 봉입되므로 용출농도가 저하되는 것으로 추측된다.

IV. 결론

규조토와 시멘트를 이용한 피혁슬러지상의 중금속을 고정화하기 위한 연구 결론은 다음과 같다.

1) 압축강도 60일의 장기 양생시에는 중금속 함침 규조토 첨가량이 많아질수록 강도가 증가하며, 특히 규조토가 10% 혼합하였을 경우 가장 높은 강도 (420kg/cm²)를 보였다. 이는 순수 OPC 강도 (3700kg/cm²)의 경우보다 약 14%강도 증진을 보여 주는 값이다.

2) 기공율에 있어서 순수 OPC(Control 0%편의 경우 10 μ m이상의 거대한 기공이 약간 존재하고 있으나 규조토를 첨가할수록 거대한 기공이 감소하는 경향을 보였다. OPC는 약 25%의 기공율이 생기나 10% 규조토를 첨가하였을 때는 20%까지 저하되었다.

3) 중금속을 함유한 활성 규조토가 OPC에 함유될수록, 그리고 양생시간이 길어질수록 중금속의 용출이 감소하였다. 60일 양생후 2.5% 함유하였을 때는 Zn은 0.02ppm, Cu는 0.01ppm, Pb는 0.13ppm, Cr은 0.1ppm, 그리고 Cd는 0.07ppm이었다. 활성 규조토양이 2.5%로부터 증가할수록 중금속 용출량은 약간씩 증가하였다. 그러나, 모든 중금속의 경우 규제치보다 훨씬 적게 용출되었다. ◀