

슬래그시멘트계 고화재를 이용한 산업폐기물의 고형화/안정화

안태호* · 원종한 · 심광보 · 최상훈 손진균

〈한양대학교 세라믹소재연구소〉

〈포항산업과학연구원〉

1. 서론

현대 산업의 발달은 문화의 발전과 생활의 윤택함을 가져왔지만 환경문제를 갈수록 심화시키는 산업발달의 어두운 면을 창출하고 있는 것은 사실이다. 이러한 환경문제는 환경호르몬, 중금속 중독 등으로 다시 인류를 위협하는 시급히 해결해야 할 과제이다.

특히, 산업의 발달은 대량 생산체제를 가져왔고, 이러한 생산체제하에서 발생하는 각종 산업폐기물의 양은 이미 그 수용한계를 넘어서려고 하고 있다. 그중 일부 산업폐기물은 독성이 강하거나 토양을 변질시키고 인체에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 수질오염의 주범으로 주목받기도 한다. 또 그 처리방법이 매우 어렵고 완전한 처리가 힘들어 현재 수준의 산업폐기물 처리도 수용시설 면이나 처리기술면에서 매우 어려운 처지에 놓여 있다.

지금까지 국내에서는 각종 쓰레기의 처리를 주로 단순 매립에 의존하고 있으며, 최근 NIMBYs 현상, 지역이기주의 등으로 인해 쓰레기 매립장의 확보가 더욱 어려워지고 있는 현실에 비추어 볼 때 폐기물의 안정적 처리방법에 대한 연구는 필수 불가결하다 하겠다.^{1~6)}

본 연구에서는 지정폐기물과 같은 유해물질을 고정화시켜 장기적인 안정성을 확보하고, 생태계에서 해를 끼치지 않는 안정화 메카니즘을 규명하기 위하여 산업 부산물인 고로 수쇄 슬래그를 사용하여 시멘트계 고화 재료를 개발하여 제철공업에서 발생하는 슬러지를 고화 처리하여 그 물성을 검토하고 수화생성물에서의 중금속의 거동을 살펴보았다.

2. 실험 방법

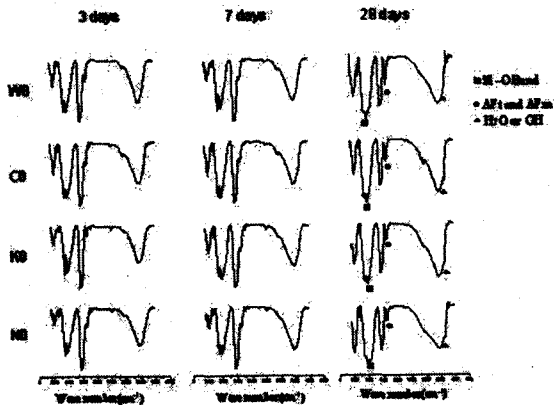
2.1 슬래그시멘트계 고화재를 이용한 폐슬러지 고화처리

제철공업에서 발생하는 폐슬러지(STS)를 고화 처리하기 위해 산업 부산물인 슬래그와 보통포틀랜드 시멘트 및 약간의 첨가제를 첨가하여 폐기물 처리용 슬래그시멘트를 개발하여, 이것으로 폐슬러지를 고화 처리한 후 특성분석을 시행하였다. 슬러지의 화학조성은 <Table 1>에 나타내었다.

첨가제의 종류에 따른 각 고화제에 폐슬러지를 3:7의 비로 혼합하여 KS L 5105에 따라 압축강도 측정용 시편을 제조하였다. 양생은 25°C 상대습도 100%에서 하였으며, 경화체 시편의 물성

<Table 1> Chemical composition of STS sludge

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | Mn ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Ig. loss |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------|
| STS | 25.74 | 3.67 | 1.74 | 49.70 | 5.70 | 0.28 | 0.11 | 0.09 | 0.28 | 0.53 | - | 10.32 |
| | (ppm) | | | | | | | | | | | |
| | Cl | Cr | Cu | Zn | As | Cd | Pb | | | | | |
| STS | 326 | 20,200 | 126 | 135 | 74 | - | - | | | | | |



<Fig. 1> FT-IR analysis of the solidified STS sludge samples

은 XRD, FT-IR로 분석하고 SEM으로 수화생성물의 파단면을 관찰하였으며, EDAX 분석을 통하여 시편의 이온분포를 관찰하였다. 또한 유해물질 용출실험은 국내 폐기물 공정시험법⁷⁾에 따라 분석하였다.

2.2 수화물에서의 중금속의 거동분석

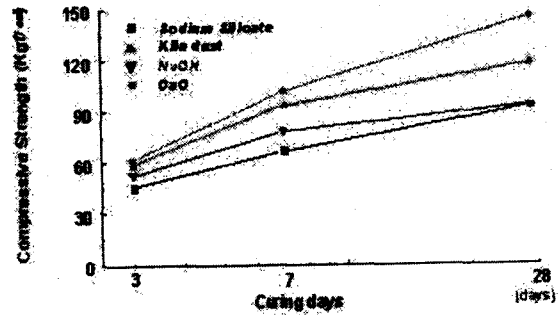
시멘트계 고화 재료내의 유해 중금속 폐기물의 고화 메카니즘을 규명하기 위하여 시멘트 클링커 광물들 중 C₃S와 C₂A 및 C₄A₃S를 제조하여 수화경화체에서의 유해 중금속 거동을 살펴보았다.

사용된 중금속은 산업폐수 중 가장 많은 양을 차지하며, 독성이 큰 Pb, Cr에 대하여 각각 일급시약인 Pb(NO₃)₂ 및 Cr(NO₃)₃·9H₂O의 형태로 각각 5wt%씩 첨가하여 사용하였다. 중금속이 함유된 시편은 W/C=0.4로 고정하여 1, 3, 7, 28일간 습공양생(23±1℃, 95% R.H.) 하였으며, 수화된 시편의 특성분석은 XRD, SEM(EDAX), FT-IR을 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 슬래그시멘트계 고화재를 이용한 폐슬러지의 고화

제철공정에서 발생하는 슬래그는 잠재수정성을 가지고 있다. 본 실험에서는 알칼리 수화촉진제⁸⁾로서 sodium silicate(W0), NaOH(N0), CaO(C0), kiln dust(K0)의 네가지를 첨가하여 수화반응 과정을 검토하였다. 첨가된 알칼리 촉진제



<Fig. 2> Compressive strength of the solidified STS sludge sample

는 크게 두가지로 분류할 수 있는데, sodium silicate(Na₂SiO₃)와 NaOH은 모두 Na가 주성분이며, 그 반면, kiln dust는 CaO를 50% 정도를 함유하고 있으므로 CaO와 같은 그룹으로 분류가 가능하다.

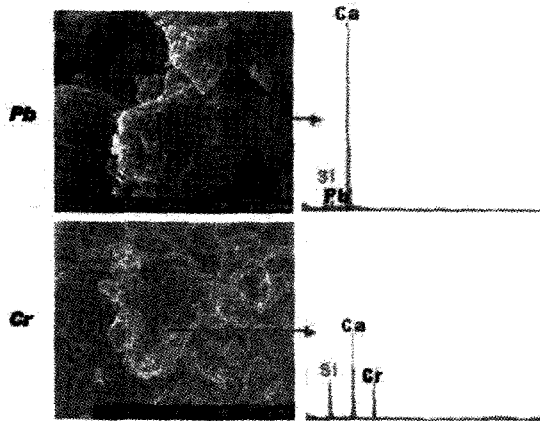
<Fig. 1>는 STS 슬러지를 고화시킨 시편의 FT-IR 분석 결과인데 수화가 진행됨에 따라 925~970cm⁻¹에서 silicate 수화시 나타나는 Si-O 흡수 밴드 peak가 나타났다. 또한 수화초기 1,600 peak가 미약하게 나타나다가 28일에서는 강하게 나타나게 되는데 이러한 peak는 슬래그의 수화로 생성되기 시작하는 ettringite 및 monosulfate 계의 peak로 추정되어진다.

<Fig. 2>는 STS 폐기물 고화체의 첨가제에 따른 압축강도 측정결과이다. K0와 C0 모두 재령 28일까지 강도가 지속적으로 상승하고 있음을 알 수 있으며, W0와 N0는 강도발현이 K0, C0보다 못하였다.

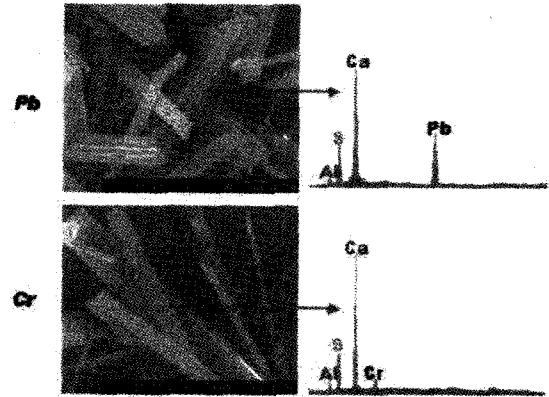
<Table 2>는 STS 폐기물을 28일 동안 경화시킨 시편에 대하여 중금속 용출실험을 한 결과이다. 전체적으로 슬러지에서 용출되는 중금속의 양은 극미하며 안정적으로 고화 처리되어질 수 있는 가능성을 보이고 있다.

<Table 2> Leaching concentration of heavy metals from the solidified STS samples (ppm)

| | Pb | Cr | Zn |
|----|-------|-------|-------|
| W0 | Tr | 0.037 | Tr |
| C0 | 0.80 | Tr | 0.130 |
| K0 | 0.057 | Tr | Tr |
| N0 | 0.048 | 0.070 | 0.15 |



<Fig. 3> SEM(EDAX) analysis of C_3S with 5wt% heavy metal ions

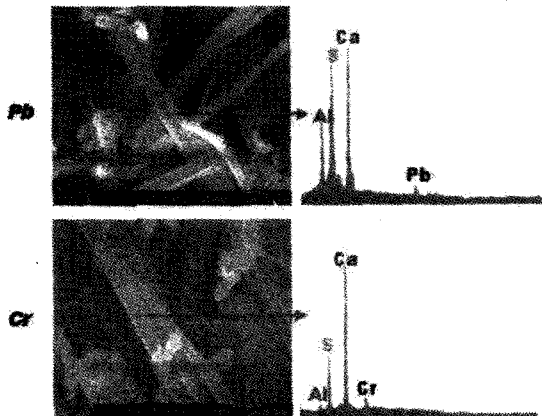


<Fig. 5> SEM(EDAX) analysis of C_3A_3S with 5wt% heavy metal ions

3.2 클링커 광물 수화시 중금속의 거동

각각의 클링커 광물에 Pb 및 Cr을 첨가한 페이스트 시편을 수화, 양생한 후 XRD, SEM 및 FT-IR를 통하여 분석하였다. <Fig. 3>은 C_3S 에 Pb와 Cr을 각각 첨가한 시편의 SEM(EDAX) 분석 사진이다. 분석 결과 수화가 진행되어짐에 따라 Pb, Cr를 첨가한 시편에서 $Pb(OH)_2$, $CaPb(OH)_6$ 와 $CaCrO_4 \cdot H_2O$ 등 수화물의 중금속 이온함유도 확인할 수 있었다.

<Fig. 4> C_3A 에 Pb와 Cr을 각각 5wt%씩 첨가한 시편의 SEM(EDAX) 분석 결과이다. 생성되어진 AFt상에서 Pb의 분포를 보이고 있으며 Cr이 첨가된 경우에는 plain 분석결과 생성되어진 AFt의 Al peak가 일반적인 ettringite의 peak에 비하여 적게 검출되고 Cr의 peak가 대등하게 검



<Fig. 4> SEM(EDAX) analysis of C_3A with 5wt% heavy metal ions

출되어진 것으로 보아 Cr이온의 치환 가능성을 보여주고 있다.

<Fig. 5>은 마찬가지로 C_4A_3S 에 Pb, Cr을 각각 5wt%씩 첨가한 시편의 SEM(EDAX) 분석 결과이다. C_4A_3S 에서는 C_3A 의 경우와는 달리 생성된 AFt상에서 Pb이온이 좀더 많이 존재하는 것을 볼 수 있었는데 이러한 현상은 ettringite 또는 monosulfate에 의한 수화물에 의하여 치환에 의한 고형화/안정화 외에도 Pb이온이 불용성 화합물을 형성하여 고정화 되는 가능성을 보여주고 있다. 또한 Cr이온이 첨가된 경우에는 C_3A 수화시와 유사한 경향을 보이고 있다.

4. 결 론

지정폐기물과 같은 유해물질을 고정화시켜 장기적인 안정성을 확보하고, 생태계에서 해를 끼치지 않는 안정화 처리를 위해 슬래그 시멘트계 고화재를 개발하여 제철 폐슬러지를 고형화/안정화 하였다.

폐슬러지 STS를 고형화/안정화 할 때 CaO 첨가에 의한 효과가 좋게 나타났으며, 각 고화체에 대한 용출실험 결과 중금속이온의 검출량은 극미함으로 안정적으로 고화처리 될 수 있음을 알 수 있다.

클링커 광물의 수화물에서의 중금속의 거동을 검토한 결과 수화경화체내에서의 encapsulation 효과 외에도 C_3S 수화물에서 Pb는 calcium lead hydroxide로, Cr은 calcium chromium

hydroxide 등으로 불용성화 한 것으로 보인다. C_3A 와 C_4A_3S 의 수화시에는 Cr은 생성된 ettringite에 치환되어진 것으로 판단되며 또한 C_4A_3S 경우 Pb이온도 AFt, AFm상에 의하여 고형화/안정화 가능성을 보이고 있다.

<참 고 문 헌>

1. S. J. Taylor and R. E. Holmes, "Isolation of toxic and hazardous Wastes in the Environment", Proc. Int. Conf. Coner. for Hazardous Protection, pp. 219~297 (1987).
2. U. S. EPA, Technical Resource Document, "Solidification/Stabilization and its Application to Waste Materials, EPA/530/r-93/012, June (1993).
3. C. C. Wiles and E. Barth, "Solidification/Stabilization : Is it always appropriate", Environmental Protection Agency, pp. 18~32 (1992).
4. H. S. Hwang, E. Y. Kwon and S. H. Choi, "Fixation of Pb^{2+} and Cr^{6+} by Slag Cement", Research Institute of Industrial Sciences Hanyang Univ. Research Report, 25 (1987).
5. S. K. Lee, "The effects of Heavy Metal Ions on the Hydration of Cement and the Leaching Characteristics", Ph. D Thesis, Yensei Uni, 21 (1993).
6. J. S. So and S. H. Choi, "The Solidification of the Heavy Metal Ion by using DSP Cement", J. Kor. Ceram. Soc., 33 (8), pp. 889~894 (1996).
7. 환경부, 폐기물 공정시험법 (1995).
8. P. Lu and J. F. Young, "Slag-Portland Cement-based DSP Paste", J. Am. Ceram. Soc., 76 (5), pp. 1329~1334 (1993).