

칼슘알루미나계 수화물의 중금속 안정화 처리를 위한 환경 재료 적용 연구

글 _ 안지환, 유광석, 한동윤, 김환* || 한국지질자원연구원 자원소재활용연구부, *서울대학교 재료공학부
ahnjw@kigam.re.kr

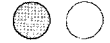
1. 서 론

중금속은 금속 중에서도 비중이 5.0 이상(4.0이 기준이 되는 경우도 있다)되는 것으로 지각을 구성하고 있는 광물 중에 0.1% 이내로 미량 함유되어 있다. 중금속 중에서는 구리, 아연, 니켈, 코발트 등과 같이 생명체에 없어서는 안 되는 필수 원소가 있는 반면, 납이나 수은 등과 같이 생명 유지 기능이 알려져 있지 않는 비 필수 원소도 있다. 그러나 비록 지각을 구성하고 있는 광물에 그 함량이 미량이나, 자연 환경에 이들 중금속이 농축되어 노출될 경우 심각한 환경 오염을 일으키는 원인으로 작용한다. 특히 각종 산업 원료 및 제품이 다양한 형태로 함유되어 있는 수은, 구리, 아연, 카드뮴, 크롬 등은 그 독성이 매우 강하기 때문에 주요 환경오염물질로 간주되고 있다.

중금속에 의한 토양 및 수질 오염을 일으키는 원인을 그 근원 별로 나누어 정리하면 다음과 같다. 첫 번째로 금속 광물을 채굴하는 과정이나 버려진 폐 광산에 발생하는 침출수가 원인이 된다. 이 침출수는 고농도의 중금속 오염원일 뿐만 아니라 금속유화물의 산화에서 유래되는 산성 배출수로 인근 하류의 하천수를 오염시킨다. 이때문에 물고기나 수중 곤충뿐만 아니라 고등생물에게도 심각한 영향을 미친다. 대표적인 폐 광산에 의한 중금속 피해사례로는 1947년에 발생한 일본 도야마현의 진슈 강 하류에 발생한 카드뮴 중독에 의한 "이타이 이타이" 병이 유명하다. 본 피해는 1965년까지 모두 100명의 사상자를 낸 사건으로 폐 아연 광산에서 발생한 폐수가 하천을 오

염 시켰고, 이 지역의 농작물에 큰 피해를 입혔다. 특히 이 지역의 벼에는 다른 지역보다 무려 10 배 이상이나 높은 카드뮴이 검출되었다. 카드뮴이 농축된 쌀을 오랫동안 먹은 마을 주민들은 체 내에 카드뮴을 농축하게 되었고 카드뮴 중독을 일으키게 되었다. 이와 같은 폐광산에 의한 피해 사례는 국내에서도 여러 보고된 바 있다.¹⁾

다음으로 중금속에 의한 토양 및 수질 오염을 일으키는 원인으로서는 각종 산업에서 중금속이나 그 화합물을 원료로 사용한 후에 배출되는 산업 폐수를 들 수 있다. 산업폐수에서 유래되는 중금속은 그 종류도 다양하고 양도 대단히 많다. 그 중 특히 도금산업과 전자, 비료, 정유, 철강업, 섬유산업, 가죽처리, 유리산업, 도료공업 등에서 발생하는 폐수는 대표적인 중금속의 오염원으로 꼽히고 있다. 일본 큐슈에서 발생하여 미나마타 병으로 명명된 수은 중독 사건은 산업 폐수의 중금속에 의한 인간의 피해의 대표적 예이다. 염화비닐(PVC)과 아세트알데히드를 생산 과정에서 발생한 무기 수은이 함유된 공장폐수를 바다에 방류하였고, 이로 인한 생태계의 먹이사슬을 통한 인간의 2차 오염이 발생되어 많은 사상자가 발생하였다. 이러한 산업활동 외에도 도시 쓰레기나 고체 폐기물 처리장의 침출수도 각종 중금속의 근원으로 되는데 이는 버려진 쓰레기에 함유된 유기물이 분해되면서 혐기성 상태가 될 때 더욱 심해진다. 특히 도시의 하천에서는 비가 온 직후 납의 농도가 높아지는데 이는 자동차에서 배출된 납이 도로변에 먼지와 함께 쌓여 있다가 빗물에 씻겨 하천으로 흘러들어 오기 때문이다. 최근에는 대기



오염에 의해 빗물의 산성화가 진행되어 여러 가지 문제 점을 야기하고 있다. 빗물의 산성화는 토양이나 암석에서 중금속을 용출시켜 하천이나 호수의 중금속 농도를 높여 놓았고 중금속이 생물체에 다양한 형태로 섭취되어 먹이연쇄를 따라 중금속의 농축이 증가되고 있는 추세이다. 농업활동에 의한 중금속의 배출은 화학비료 속에 불순물로 들어있는 비소나 카드미움 등이 있고 종자 소독 약품으로 쓰이는 살균제 등에 함유된 중금속이 유출되는 경우가 있으며, 가축의 배설물에서는 아연과 같은 중금속의 함량이 높아 농축 산업에 의한 중금속 오염도 심각한 실정이다.

같은 금속이라도 그 존재형태에 따라 독성이나 생체 내에서의 축적, 토양 및 수질 환경에서의 이동에 있어서 매우 다른 특징을 갖게 된다. 일반적으로 중금속의 물에 대한 용해도와 용해되었을 때의 용존 형태가 그 중금속의 위험성과 밀접한 관련을 갖게 되는데, 용존 상태의 중금속은 생태계의 먹이 연쇄단계가 높을수록 고농도로 농축되게 된다.

따라서 용존해 있는 중금속을 고용화/안정화하기 위한 환경 복원 소재가 절실히 요구 된다. 특히 중금속의 토양 및 수질 오염은 매우 광범위하고, 다양한 형태로 발생하기 때문에 안정화 처리 소재 개발이 쉽지 않고, 현재 개발 중인 중금속 흡착제는 고가의 소재가 대부분이어서 오염 현장이 넓은 경우, 그 사용에 한계가 있다. 따라서 본 논문에서는 토건 재료로 널리 사용되고 있는 칼슘알루미나계 광물의 수화 반응 과정에서의 중금속 고용 거동 및 이론, 최근 연구 동향에 관하여 기술하고, 이를 통해 칼슘알루미네이트를 중금속 안정화 처리재로서의 적용 가능성을 제시하고자 한다.

2 시멘트 수화반응 과정에서의 중금속 고용화

중금속 안정화(Stabilization)는 Encapsulation, Crystallization, Precipitation, Sorption 등과 같은 반응 기구에 의해 액상이나 반고형의 폐기물 슬러지를 monolithic solid form 이나 granular solid material 형태로 전화시키는 과정을 말한다. 폐기물의 고형화(Solidification)는 Incorporation, Chemisorption, Adsorption 등에 의한 화학적 상호작용을

통하여 독성이 있는 폐기물을 물리적이거나 화학적으로 더 안정한 형태로 변환시키는 과정을 말한다.^{2,3)} 일반적으로 환경 유해 폐기물 처리 과정에 수경성 재료가 사용되고 있다. 폐기물 고용화재로 포틀랜드 시멘트가 사용되고 있다.⁴⁾ 이는 포틀랜드 시멘트의 수화 반응에 의해 유해 물질의 고용화가 일어나기 때문이다. 일반적으로 시멘트 수화 반응에서의 중금속의 고용화는 시멘트 광물의 수화 반응과정에서 생성된 수화물체의 흡착, 고용, 난용성 화합물의 생성 및 물리적 봉쇄 등에 의해 이루어지며, 이들 중금속은 용해도, pH, 산화/환원 전위의 상호관계 등에 의해 영향을 받는다.

Cr, Cu, Pb, Zn 등의 유해 중금속은 수화반응 과정에서 용해도가 작은 난용성화합물로 침전 분리가 일어나는데, 이들 중금속 화합물의 용해도를 지배하는 인자로서 화합물의 구성 원소나 결합 상태, 전자 배열 및 전기 음성도 등의 내적 요인과 온도, 압력, pH, 공존 원소 및 산화/환원 전위 등 화학평형에 영향을 주는 외적요인에 의해 좌우된다. 일반적으로 수화반응 중에서 생성되는 중금속 화합물의 용해도는 온도가 상승하면 증가하고, 온도에 대한 용해도의 변화폭은 용해열이 클수록 커진다. 용액의 pH의 영향은 일반적으로 중금속이 수산화물, 황화물을 만드는 방법이 많이 이용되며, 이들 난용성 화합물의 안정성 또한 pH에 의해 좌우된다.

일반적으로 시멘트 수화과정에서의 알려진 중금속 고정기구는 다음과 같은 이론으로 설명하고 있다.

- 킬레이트제와의 반응에 의한 킬레이트 화합물 생성
- 참가 혼합재 또는 이들의 반응 생성물(수화물)에의 흡착
- 참가 혼합재 중의 원소와의 치환 고용
- 극난용성 물질의 생성
- 치밀한 조직을 가진 고화재 내부에의 봉입

특히 포틀랜드 시멘트의 수화물 중에서 넓은 비표면적 과 Sheet 또는 Tunnel 구조를 갖고 있는 Ettringite와 C-S-H계 수화물인 Tobermerite는 중금속을 흡착 또는 고용하는데 유리한 구조를 갖고 있는 것을 알려져 있다.¹⁾ 그러나 다량의 중금속을 고용화하기에는 이들 수화물의 생성량이 매우 제한적이다.



Fig. 1. Microstructure of cement paste with various hydrates.

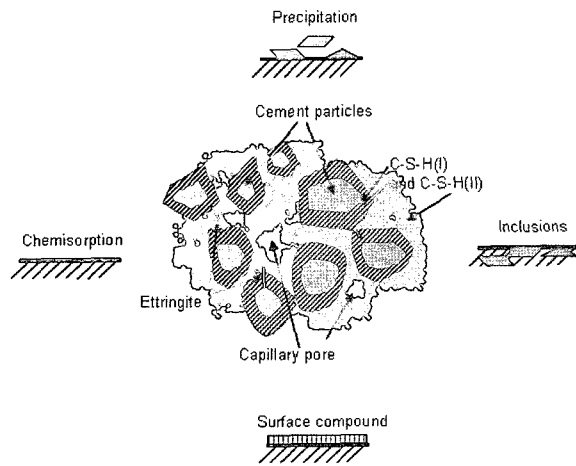


Fig. 2. Various possibilities for the interaction of hazardous substance with cement.⁵⁾

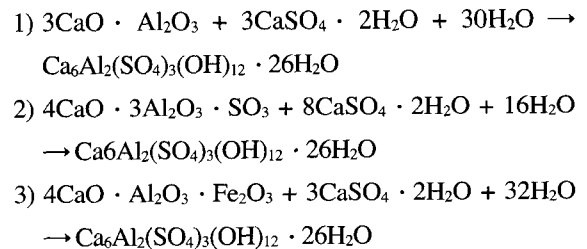
이와 같이 포틀랜드 시멘트는 수화반응에 의한 물리적 고화와 동시에 화학적으로 유해물질을 안정화하므로 무해화하는 기능을 갖고 있지만 유해물질의 종류 및 함유량에 따라서 기능에 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 알루미나계 시멘트의 중금속 고용 작용에 관한 연구가 최근 환경 분야에서 폭넓게 연구 되고 있다.

3. 알루미나계 수경성 광물의 수화반응

수경성 광물 중에서 알루미네이트 계 광물로는 크게 칼슘알루미나계와 칼슘설포알루미나계, 칼슘알루미노페 라이트계가 있으며, 칼슘알루미나계에는 CaO/Al₂O₃의 몰비가 다른 다양한 형태로 존재한다. 대표적인 칼슘알

루미나계에는 3CaO · Al₂O₃, 12CaO · Al₂O₃, CaO · Al₂O₃, CaO · 2Al₂O₃ 등이 있으며, 칼슘설포알루미나계에는 4CaO · 3Al₂O₃ · SO₃, 2CaO · Al₂O₃ · SO₃ 등이 대표적이다. 칼슘알루미나 수경성 광물로는 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃가 있다. 이들 알루미나계 수경성 광물의 수화 반응성은 CaO/Al₂O₃의 몰비에 의해 크게 영향을 받으며, 특히 수화반응은 반응계에 석고가 존재할 경우와 존재하지 않을 경우 각각 수화 반응 메커니즘이 다르다. 석고가 존재하지 않은 경우 알루미네이트 상은 물과 급격히 반응하여 4CaO · Al₂O₃ · 6H₂O의 화학식을 갖는 Cubic 형 Hydrogarnet를 생성한다. 그러나 계의 온도가 낮은 경우에는 준안정상인 2CaO · Al₂O₃ · 8H₂O 또는 CaO · Al₂O₃ · 10H₂O 등이 생성된다.

수화반응 계에 석고가 존재하는 경우에는 용액 내에는 sulfate이온이 포화상태가 되고 이 sulfate의 이온들이 칼슘알루미네이트와 반응하여 에트링가이트를 생성시킨다. 알루미나계 수경성 광물이 석과와 반응하여 생성되는 ettringite는 다음과 같이 화학양론적으로 나타낼 수 있다.



4. Ettringite의 결정 구조 및 중금속 고용화

위와 같이 생성된 에트링자이트는 1.73g/cm³ 밀도와 1 분자의 3CaO · Al₂O₃, 3분자의 3CaSO₄ · 2H₂O, 그리고 30에서 32의 물분자로 되어있다. 에트링가이트는 C축에 평행하게 결정화된 물을 담고 있는 hexagonal의 column 형태를 갖고 있다. Okushima는 N₂흡착법에 의해 Ettringite의 표면적을 측정한 결과, 거의 200,000cm²/g로 tobermorite에 비해 약 15배로 나타났다.⁶⁾ Fig. 3은 Ettringite의 Morphology를 나타내고 있으며, Fig. 4는 Ettringite의 결정구조를 나타내고 있다. Fig. 4에서와 같이 Ettringite 결정은 크게 두개의 구조로 되어 있다. Ettringite의 결정

은 Columns 형태로 되어있는 $\{Ca_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O\}^{6+}$ 결합구조와 Channels 형태로 되어있는 $\{(SO_4)_3 \cdot 2H_2O\}^{6-}$ 결정구조로 이루어져 있다. 이때의 Column 구조는 trigonal-hexagonal unit cell의 C축으로 alignmet 되어 있다.⁷⁻⁹⁾ CaO_8 의 polyhedra 결정 내의 Ca은 Octahdra 구조의 $Al(OH)_6$ 의 중의 4분자 OH와 4 물분자의 산소와 결합하고 있다. 물 분자들 속의 수소원자들은 column의 원통형의 표면을 형성한다. Channel 구조는 4개의 Column unit에 의해 형성된다. 이 Channel 구조에는 단위 격자 당 두 개의 물 분자와 SO_4^{2-} 가 점유하게 된다. 이러한 결정 형태의 특성 상 Ettringite는 다양한 형태의 중금속을 고용하는데 많은 이점 있는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹¹⁾ 알려진 바에 의하면 Ettringite 결정의 octahedral site에는 Al원자와 이온반경이 비슷한 Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} 등과 쉽게 치환되며, polyhedral site에 있는 Ca^{2+} 은 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} 와 치환이 되며, tetrahedral site에 존재하는 SO_4^{2-} 는 CrO_4^{2-} , AsO_4^{2-} 과 같은 이온들과 치환된다. 그리고 구조체내에 존재하는 tunnel 형태의 공극에는 organic molecule 들이 고용화 되는 것으로 알려져 있다. Table 1에는 현재 알려진 Ettringite 결정 구조에 고용화되는 중금속의 종류와 치환 위치를 나타내고 있다. Hongye H.E는 칼슘알루미노페라이트와 석

Table 1. Reported Waste Ion Substitutions in Ettringite

site	Charge valance	Structure	Size ranges	reference
Ca site	2+	Polyhedron	0.90~1.42	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}
Al site	3+	Octahedron	0.42~0.76	Cr^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{3+}
S site	2-	Tetrahedron	0.62~1.38	Co_3^{2+} , AsO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , Mo_4^{2-}

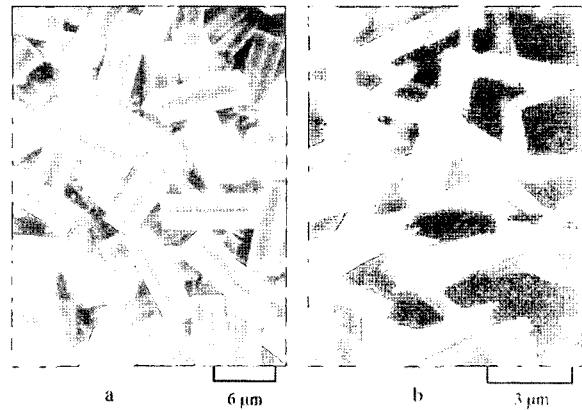


Fig. 5. Morphologies of fluorine-substituted ettringite phases; shaking time=6 days, F(init.)=1240 ppm((a) $C_3F \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, (b) $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$).¹²⁾

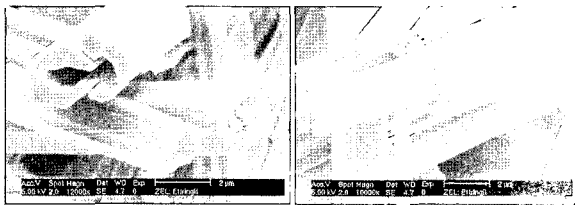


Fig. 3. Morphology of ettringite.

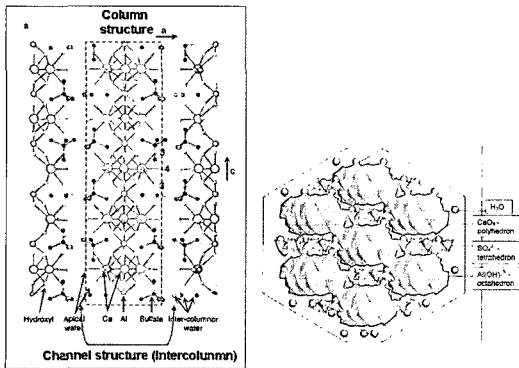


Fig. 4. The crystal structure of ettringite.

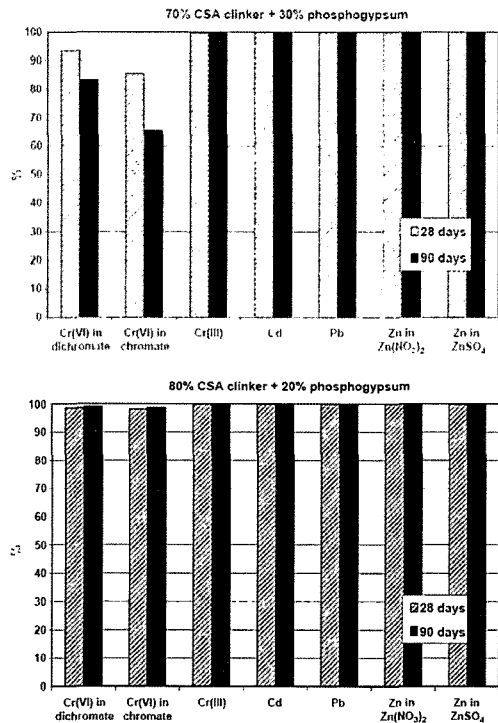


Fig. 6. Degree of metal stabilization as percentage of total concentration in pastes during leaching tests.¹³⁾

고를 이용하여 Fluorine이 함유되어 있는 수용액에서 Ettringite를 합성한 후 Fluorine이 치환 고용된 Ettringite의 형상을 관찰하였다.¹²⁾ Fig. 5는 Fluorine이 고용된 Ettringite의 형상을 나타내고 있다. S. Peysson는 칼슘설포알루미나 광물을 이용하여 유해폐기물에 포함되어 있는 여러 중금속의 고용화 거동을 조사하였다.¹³⁾ Fig. 6에서와 같이 칼슘 알루미늄 페라이트와 석고의 배합 비에 따라 중금속의 고용 한계가 차이를 보이고 있으며, 특히 6가 크롬의 경우 칼슘알루미늄 페라이트와 석고의 비가 8:2에서 완전 고용이 일어난 것을 확인 할 수 있었다. 이와 같이 알루미늄의 수화 반응 계, 특히 Ettringite의 생성되는 반응계는 유해 중금속을 고용화하는데 매우 유리하며, 이를 통한 폐기물 안정화 처리가 가능한 환경 소재로서 활용이 가능하다.

5. 맺음말

국내에서도 현재 일부 알려져 있는 무기성 고화재료는 대개 시멘트 고화재를 사용하여 적절한 함수율의 무기성 슬러지(중금속류 함유된 것)의 고형화 처리를 하고 있다. 이는 다른 유기성 고형화와 같은 고에너지, 고가의 설비 투자, 그리고 유해물이 발생하는 장소에 구해 받지 않는 장점이 있고, 더 나아가 발생하는 폐기물의 종류에 따라 재료 설계를 통해 적시에 적용할 수 있다는 장점 때문이다. 또한 시멘트계 중금속 안정화제는 다른 사업장 폐기물에 적용 시 추가 비용이 따로 들지 않기 때문에 대단히 높은 활용성을 갖고 있다고 할 수 있다. 그러나 국내 알루미늄 자원의 부족으로 알루미늄계 안정화제는 거의 수입에 의존하고 있어 고기능성 환경 안정화제의 개발이 더딘 상황이며, 이로 인해 폐기물 고용화를 위한 알루미늄계 환경 재료 설계 기술 및 적용 기술이 개발 전단계에 있다. 또한 국내의 폐기물 처리 업체의 영세성과 비 전문성으로 인해 유해폐기물의 고화 처리 후 장기안정성에 대한 신뢰성이 낮고, 고용 중금속의 2차 용출에 의한 환경 유해성을 내포하고 있다. 따라서 본 분야의 전문적인 연구와 함께, 중금속의 장기 거동에 관한 연구가 이루어져야 하며, 관련 제품의 품질 표준화 및 환경 규격화가 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

1. 한국해양연구소 저, 1998, “해양 오염과 지구환경” 한국해양 연구원.
2. M.L.D. Gougar, B.E. Sheetz and D.M. Roy, Ettringite and C-S-H Portland cement phase for waste ion immobilization, Waste management, Vol 16 (4) (1996)295-303.
3. I. Odler, Cements containing calcium sulfoaluminate, Special Inorganic Cements, E&FN Spon, London, 2000, pp. 69-87.
4. D. Damidot, F.P. Glasser, Thermodynamic investigation of the $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ system at 25 degree C. and the influence of Na_2O , Cem. Concr. Res. 23 (1) (1993) 221-238.
5. Cocke, D.L. and Mollah, M.Y.A., The chemistry and leaching mechanism of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems, Chem. Microstructure solidified waste forms 187-242 (1993).
6. M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma and Y. Ono:Development of Expansive Cement with Calcium Sulpho aluminous Cement Clinker, Proceedings of 5th International Symposium On the Chemistry of Cement, Tokyo, 4, pp. 419-438 (1968).
7. M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma and Y. Ono:Development of Expansive Cement with Calcium Sulpho aluminous Cement Clinker, Proceedings of 5th International Symposium On the Chemistry of Cement, Tokyo, 4, pp. 419-438 (1968)
8. Mehta, PK and Klein, A., 1965, formation of Ettringite by hydration of A system containing an Anhydrous calcium Sulfoaluminate, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 48, No. 8, P. 435.
9. P.K Mehta and F. Hu, “Further Evidence for Expansion of Ettringite by Water. Adsorption,” J. Am. Cerum. Soc., 61. [3-41 179-81 (1978).
10. M. Zhang, E.J. Reardon, Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite, Environ. Sci. Tech no 1.37 (13) (2003) 29472952.
11. V. Albino, R. Cioffi, M. Marroccoli, L. Santoro, Potential application of ettringite-generating systems for hazardous waste immobilization, J. Hazard. Mater. 51 (1996) 241-252.
12. Hongye HE and Hideaki SUTTO, Immobilization of Fluorine in Aqueous Solution by Calcium Aluminum Ferrite and the Mixture of Calcium Aluminate and Gypsum, ISIJ International, Vol.42(7) (2002), 794-799.
13. S. Peysson, J. Pe´ra, M. Chabannet, Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement, Cement and Concrete Research 35 (2005) 2261-2270