2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

폐수은 고형화

Solidification/Stabilization of Spent Elemental Mercury

임성팔, 손종식, 안병길, 이호진, 정홍석, 김길정
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

금속 폐수은은 실온에서 액체이며, 독성이 크기 때문에 보관 및 처분에 각별한 신경을 기울여야 한다. 원자력 관련 시설에서 발생한 폐수은을 적당한 금속으로 아말감화하여 구조적 건전성을 갖는 고형체를 제조함으로써 폐수은을 안정화하기 위한 연구를 수행하였다. 폐수은을 아말감화하기 위한 적정 혼합 물질을 선정하였으며, 각 물질의 혼합 조성에 따른 제조 조건 및 구조적 건전성을 관찰하였다. 제조된 시편의 압축강도, 침수 특성, 용출 특성, 장기 용출 특성, 초기 증기발생 속도 등의 측정을 통하여 그 안정성을 확인하였다.

Abstract

Spent elemental mercury must be very carefully controlled in storage and disposal due to its dispersibility and toxicity. Amalgamation was attempted to solidify and stabilize the liquid spent elemental mercury generated from nuclear facility. The appropriate metal and alloy which convert liquid mercury into a solid form of amalgam were selected through preliminary tests. And optimum composition of amalgam was determined with structural integrity. The amalgam form, in optimum composition, was characterized and subjected to selected performance tests including compressive strength, water immersion, leachability and initial vaporization rate to evaluate mechanical integrity, durability and leaching properties.

1. 연구 배경

원소 상태의 수은 즉 금속 수은은 다른 수은 화합물에 비하여 무해하다고 할 수 있지

만, 수은으로부터 발생하는 증기는 매우 유독하며 실온에서 액체로 존재하기 때문에 취급 시 부주의로 인하여 보관 용기가 파손되거나 바닥에 떨어뜨릴 경우 다시 전량 회수가 매우 어려워 관리에 세심한 주의를 기울여야 한다. [1~3]

그동안 산업체, 연구실 등에서 발생하는 금속 폐수은은 증류하여 재사용하여 왔기 때문에 처리에 큰 문제가 없었던 것처럼 보였다. 그러나 산업기술이 고도화되면서 폐수은이 방사성 물질 등이나 다른 유독 물질에 오염되어 증류하여 재사용하기가 어려워지는 경우가 발생하기도 하고, 여건상 경제적으로 채산이 맞지 않아 회수하여 재사용하기가 불가능한 경우도 많아지고 있다. 그럼에도 불구하고 폐수은을 처리하기 위한 특별한 방법이 없어 그대로 보관만 하고 있는 실정이었으나, 최근들어 고형화 방법에 의하여 폐수은을 안정화하기 위한 연구가 시도되고 있다.[4, 5]

본 연구에서는 미국 등에서 폐수은 처리를 위하여 개발 초기에 도입되었다 주목을 받지 못하였던 아말감화에 의한 고형화를 다시 시도하였다. 아말감화 방법은 수은이 다른 금속과 안정한 아말감을 형성한다는 사실을 바탕으로 폐수은을 안정화시키자는 것이다. 다만 지금까지는 아말감화에 의하여 일정 형태의 고형체를 제조하는데 실패하였기 때문에 안정화에 적합한 방법으로 인정받지 못하였다.[6] 그러나 만약 아말감화에 의하여 일정 형태를 갖는 안정한 폐수은 고형체를 제조할 수 있다면, 제조 과정중 반응이 매우 빠르고 분진이 거의 발생하지 않는다는 장점 때문에 폐수은 처리 방법으로 각광을 받을 수 있다고 예상된다.

실험을 통하여 폐수은을 적당한 금속으로 아말감화하여 구조적 건전성을 갖는 일정 형태의 고형체 제조를 제조하는 것이 지금까지 알려진 바와 같이 불가능한 지 확인하고자 하며, 만약 이와 달리 구조적 건전성을 갖는 고형체 제조가 가능하다면 여기서 얻어진 고형체의 물리적, 화학적 특성을 관찰하여 그 안정성을 평가하고자 한다.

2. 실험 및 방법

2.1 재료

- 수은 및 폐수은

폐수은의 종류는 경우에 따라 다양하므로 먼저 순수 수은을 가지고 아말감 고형체 제조 실험을 하였으며, 다음 이를 기준으로 연구소에서 발생한 폐수은 중 한 가지 종류를 선택하여 비교 실험을 하였다. 순수 수은은 C & S International 사의 순도 99.999%인 것을 사용하였다. 폐수은은 핵연료시험시설에서 보관중인 것을 일부 사용하였는데 이 폐수은은 Porosimeter에서 이산화우라늄(UO_2)의 공극률 측정에 이용되고 난 후 발생한 것으로 병 속에 물과 함께 넣어 보관 중이던 것이다. 폐수은 중 수은의 함량은 Volhard 법으로 측정한 결과, 99.4±0.2%로 수은이 주성분임을 알 수 있었다.

- 아말감용 금속

아말감화를 위한 금속은 분말 상태의 아연, 주석, 구리와 구리의 합금인 황동 및 두 종류의 청동을 각각 사용하였다. 각 금속 분말의 제조사, 순도, 평균입자 크기는 다음 Table 1과 같다. 순도는 제조사의 사양이며, 입자 크기는 영국 Malvern 사제 모델 Mastersizer/E 기기를 사용하여 직접 측정한 결과이다.

Table 1 Metal Powder Used in Experiment

Metal Powder	Manufacturer	Grade & Purity	Average Particle Size (㎛)
Zn	Dong Yang Chem. Co.	First grade, 85%+	6.22
Sn	Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.	First grade, -	8.15
Cu	Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd.	First grade, 99%+	28.8
Brass	Nilaco Co.	Cu 65% Zn 35%	43.9
Bronze (I)	Nilaco Co.	Cu 90% Sn 10%	4.21
Bronze (II)	Nilaco Co.	Cu 70% Sn 30%	5.79

2.2 아말감 고형체 제조

압축강도를 측정하기 위한 직경 1 cm ×높이 1.5 cm 크기의 소형 시편은 용량 1.5 mL 크기의 플라스틱 캡슐에 수은(또는 폐수은)과 금속 분말을 직경 6.35 mm의 진동자와 함께 넣고, 진동 혼합기로 주파수 3,000 cpm에서 30~120 초 정도 진동시킨 다음, 생성된 아말감을 원통형 성형용기에 넣어 일정 형태로 제조하였다. 우리나라 폐기물 공정시험법에 명시된 용출 시험에 필요한 시편은 같은 방법으로 제조하되 생성된 아말감을 원통형 용기에 넣지 않고 크기가 5 mm 이하인 구형으로 제조하였다. 미국 미국 EPA(Environmental Protection Agency)의 TCLP(The Toxic Characteristic Leaching Procedure)에 따른 용출 시험에 필요한 시편은 같은 방법으로 크기가 9 mm 이하인 구형으로 제조하였다.

아말감화 방법에 의하여 비교적 큰 크기(직경 2.5 cm ×높이 2.5 cm, 직경 5 cm ×높이 5 cm)의 고형체를 제조할 수 있는 지 확인하기 위한 실험에는 Shatterbox를 이용하였다. Shatterbox에 의하여 생성된 아말감은 적당한 크기의 원통형 용기에 넣어 일정 형태로 제조하였다.

2.3 시험 평가

각 시편에 대하여 제조 1주일 후의 압축강도와 30일 침수후의 압축강도, 우리나라 폐기물공정시험법[7]의 용출 시험에 의한 수은 용출 농도, 미국 EPA의 TCLP에 따른 용출 시험[8]에 의한 수은 용출 농도, ALT(Accelerated Leach Test) 방법[9]에 의한 장기 용출 특성, 초기 증기 발생속도 등을 측정하였다. 압축강도 측정에는 Zwick/Roell 사의 모델 1445 시험기를 사용하였으며, 각 용출 시험에서 시료 중 수은 함량은 Perkin-Elmer 사의 모델 3100 원자 흡광 광도계를 사용하여 산화환원 기화법으로 분석하였다. 초기 증기 발생속도는 시편을 용량 1.3 L 삼각플라스크에 넣고 실로 매어 달은 후, 시간별로 시료 채취관을 통하여 Gastec 사의 수은 검지관으로 수은 증기 농도를 측정하여 구하였다.

또한 일부 시편에 대하여 현미경으로 미세 조직을 관찰하였으며, Mac Science 사의 모델 MXP3A HF X-ray Diffractometer로 Cu Target을 사용하여 X-선 회절 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고형체 제조

Table 1에 나타낸 각 금속 분말을 가지고 순수한 수은과의 혼합비를 변화시켜가며, 구조적 건전성을 갖는 고형체 제조 시험을 하였다.

아연은 어떠한 혼합비에서도 기존의 보고와 같이 구조적 건전성을 갖는 고형체를 제조할 수 없었다.[4,5,6] 주석은 수은과 중량비 1:1(주석:수은) 정도로 혼합하면 일정 형태를 갖는 고형체를 만들 수 있었으나 강도가 매우 약하여, 작은 힘에도 부스러지는 취약한 물성을 나타내었다. 구리는 수은과 혼합하면 중량비 0.3:1~1:1(구리:수은)의 넓은 범위에서 가소성을 갖는 아말감이 형성되며, 일정 틀에 넣고 형태를 만든 후 8~24 시간 방치하면 구조적 건전성을 갖는 고형체가 얻어졌다. 구리와 아연이 중량비 0.65:0.35(구리:아연)인 황동은 수은과 중량비 1:1(황동:수은) 정도로 혼합하면 일정 형태를 갖는 고형체를 만들 수 있었다. 그러나 일정 시간이 지나면 고형체 표면에 아연 아말감과 비슷하게 수은이 분리되어 나오는 현상이 나타났다. 구리와 주석이 중량비 0.9:0.1인 청동은 구리의 경우와 같이 수은과 혼합하면 중량비 0.3:1~1:1(청동:수은)의 넓은 범위에서 가소성을 갖는 아말감이 형성되며, 구리 아말감과 마찬가지 방법으로 구조적 건전성을 갖는 고형체가 얻어졌다. 구리와 주석이 중량비 0.7:0.3인 청동은 수은과 중량비 1:1(황동:수은) 정도로 혼합하면 일정 형태를 갖는 고형체를 만들 수 있었다.

3-2 압축강도

고형체를 만들 수 없었던 아연 아말감과 고형체가 만들어지기는 하지만 시간이 지나면

서 수은이 분리되어 나오는 현상이 관찰된 황동 아말감을 제외하고, 구리 아말감 고형체, 청동 아말감 고형체, 주석 아말감 고형체에 대한 제조 7일 후의 압축강도를 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Compressive Strengths of Amalgam Forms

Amalgam Type	Compressive Strength
Cu-Amalgam (50 wt% Pure Hg)	1,065 Kgf/cm^2 (104 MPa)
Cu-Amalgam (53 wt% Pure Hg)	789 Kgf/cm^2 (77 MPa)
Cu-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	797 Kgf/cm^2 (78 MPa)
Cu-Amalgam (59 wt% Pure Hg)	777 Kgf/cm^2 (76 MPa)
Cu-Amalgam (67 wt% Pure Hg)	382 Kgf/cm^2 (37 MPa)
Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam (53 wt% Pure Hg)	632 Kgf/cm^2 (61 MPa)
Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	612 Kgf/cm^2 (60 MPa)
Bronze(Cu:Sn=0.7:0.3)-Amalgam (53 wt% Pure Hg)	17 Kgf/cm^2 (1.7 MPa)
Sn-Amalgam (53 wt% Pure Hg)	6.4 Kgf/cm^2 (0.6 MPa)

순수 수은 함량이 각각 50 wt%, 53 wt%, 67 wt% 인 구리 아말감 고형체와 폐수은 함량이 53 wt% 인 구리 아말감 고형체의 압축강도를 측정한 결과, 모든 시편들이 매우 우수한 압축강도를 지니고 있음을 알 수 있다. 그러나 아말감내 수은 함량이 증가할수록 압축강도는 낮아지는 경향을 나타내었다. 수은 함량이 53 wt%인 순수 수은의 아말감 고형체와 같은 수은 함량을 갖는 폐수은 아말감 고형체의 압축강도는 거의 비슷하였다.

순수 수은과 폐수은 함량이 각각 53 wt% 인 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체의 압축 강도를 측정한 결과, 두 고형체의 압축강도는 비슷하게 나타났으며 구리 아말감 고형체와 비교할 때 다소 낮은 값을 나타내었으나, 일반 시멘트 고형체나 황폴리머 고형체에 비하여는 2~3 배 정도 높은 값이었다.

순수 수은 함량이 53 wt% 인 청동(구리:주석=0.7:0.3) 아말감 고형체의 압축 강도는 구리 아말감 고형체나 앞의 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체에 비하여 압축강도가 현

저히 낮음을 알 수 있었다.

수은 함량 53 wt%인 주석 아말감 고형체의 압축강도는 6 kgf/cm_2 이하로 측정하기 어려울 정도로 낮았다. 이미 앞에서 언급한 바와 같이, 주석 아말감 고형체는 가만히 놓아두면 형태를 유지하기는 하지만 가벼운 힘으로도 부수어지는 특성을 지니기 때문에 구조적 건전성이 있다고 보기 어려웠다.

따라서 압축강도가 우수한 것으로 나타난 수은 함량 53 wt%인 구리 아말감 고형체와 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체에 대하여 침수특성, 용출특성, 침수 특성, 용출 특성, 장기 용출 특성, 초기 증기발생 속도 등을 관찰하였다.

3.3 침수 특성

구리 아말감 고형체, 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체에 대하여 30일간 침수시킨 후, 압축강도를 측정하여 제조 7일 후 측정하였던 압축강도와 비교하였다. Table 3에서 알 수 있듯이, 침수 후 강도의 저하는 없었으며, 도리어 압축강도가 다소 증가하는 것으로 나타났는데 이 까닭은 시간이 지남에 따라 아말감의 구조가 점차 안정되기 때문인 것으로 생각된다. 침수 시험 결과, 구리나 청동의 아말감 고형체는 물 속에 침수시켜도 구조적 안정성을 유지할 수 있다고 판단할 수 있었다.

Table 3 Compressive Strengths of Amalgam Forms Containing 53 wt% Mercury after Water Immersion Test

Amalgam Type	Compressive Strength before Water Immersion	Compressive Strength after Water Immersion
Cu-Amalgam (Pure Hg)	789 Kgf/cm^2(77 MPa)	1,097 Kgf/cm^2(108 MPa)
Cu-Amalgam (Spent Hg)	797 Kgf/cm^2(78 MPa)	1,125 Kgf/cm^2(110 MPa)
Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam (Spent Hg)	612 Kgf/cm^2(60 MPa)	1,060 Kgf/cm^2(104 MPa)

3.4 용출 특성

구리 아말감 고형체, 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체에 대하여 우리나라 폐기물 공정시험법에 의한 용출 시험을 한 결과와 미국 EPA의 TCLP에 따라 용출 시험을 한 결과를 Table 4와 5에 나타내었다. Table 4는 수은에 대한 결과이며, Table 5는 구리에 대한 결과이다. 용출액 중 방사성물질의 농도는 측정한계 이하로 별도의 표로 나타내지 않았다.

Table 4 Concentration of Hg in Leachate

Sample Description	Hg Concentration, mg/L	
	K.E.P	TCLP
Pure Mercury	0.188	2.61
Spent Mercury	1.51	11.4
Cu-Amalgam (53 wt% Pure Hg)	0.0069	-
Cu-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	0.0073	0.055
Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	0.017	0.027

Table 5 Concentration of Cu in Leachate

Sample Description	Cu Concentration, mg/L	
	K.E.P	TCLP
Pure Mercury	-	-
Spent Mercury	-	-
Cu-Amalgam (53 wt% Pure Hg)	0.72	-
Cu-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	0.66	5.9
Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	<0.1	5.1

우리나라에서는 고형체를 폐기물공정시험법에 따라 용출 시험한 결과 용출액 중 수은의 농도가 0.005 mg/L 이상이면, 미국은 TCLP에 따른 용출 시험결과 0.2 mg/L 이상이면 유해 산업폐기물로 분류된다. 우리나라 폐기물공정시험법의 용출 시험법과 미국 EPA의 TCLP 용출 시험법은 용출 시험장치, 용출액, 용출 시간 등이 서로 달라 결과를 상호 비교하기 어렵기 때문에 각각의 시험법으로 실험한 후, 그 결과를 각 국의 기준으로 평가할 수 밖에 없다.

순수 수은과 폐수은의 용출액 중 수은의 농도는 아말감 고형체 용출액 중 수은의 농도보다 매우 크게 나타났는데 이는 수은의 아말감 고형체가 액체 상태의 수은보다 매우 안정하다는 것을 의미한다. 우리나라 폐기물공정시험법에 따라 시험한 결과, 구리 아말감 고형체는 우리나라 유해 산업폐기물 판정 기준에 근사하기는 하지만 약간 높은 값을 나

타내었다. 반면 미국 TCLP에 따른 시험 결과는 미국의 유해 산업폐기물 판정 기준보다 매우 낮은 값을 나타내었다. 비록 구리 아말감 고형체가 우리나라 유해 산업폐기물 판정 기준을 만족시키지는 못하지만, 우리나라의 판정기준이 매우 낮은 점을 감안한다면 구리 아말감 고형체의 용출 특성은 꽤 우수하다고 판단된다.

청동 아말감 고형체는 우리나라와 미국의 기준보다 모두 낮은 값을 나타내었으며, 구리 아말감 고형체에 비하여 용출 특성이 더욱 우수한 것으로 나타났다.

우리나라 폐기물공정시험법에 따른 용출액 중 구리의 농도는 구리 아말감 고형체와 청동 아말감 고형체 모두 우리나라 유해 폐기물 판정 기준 이하였다. 미국 EPA는 TCLP에 따른 용출액 중 구리나 주석은 유해폐기물 판정기준을 규정하고 있지 않기 때문에 비록 TCLP에 따른 용출액중 두 물질의 농도를 측정하여 표에 나타내기는 하였으나 별 의미는 없다. 청동 아말감 고형체에 대한 용출액중 주석의 농도는 측정한계 이하로 나타났다.

3.5 장기 용출 특성

ASTM C-1308 (Accelerated Leach Test for Diffusion Release from Solidified Waste and a Computer Program to Model Diffusive, Fractional Leaching from Cylindrical Waste Forms)에 따른 구리 아말감 고형체와 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체의 장기 용출 특성 관찰 결과를 수은에 대하여는 Fig. 1에, 구리에 대하여는 Fig. 2에 각각 나타내었다. 각 그림에서 실험값은 점으로 나타내었으며, 확산 모델을 적용하여 계산한 값은 선으로 나타내었는데 그림에서 알 수 있듯이 실험값은 확산 모델에 의한 계산값과 거의 일치한다. 실험값으로부터 구한 수은과 구리의 확산계수를 Table 6에 나타내었다. 구리 아말감 고형체와 청동 아말감 고형체의 수은의 확산계수는 10^{-19} cm^2/s 정도로 거의 비슷하였으며, 구리의 확산계수는 3.02×10^{-17} ~1.19×10^{-16} cm^2/s 범위의 값을 나타내었다. 아말감 고형체들의 수은의 확산계수는 미국 BNL에서 제조한 황폴리머 고형체의 수은의 확산계수(4.15×10^{-18}~1.11×10^{-17} cm^2/s)에 비하여[5] 1/40~1/100 정도로 낮은 값으로 아말감 고형체가 황폴리머 고형체에 비하여 더욱 장기 용출 특성이 우수하다는 것을 의미한다.

더욱이 시험에 사용한 아말감 고형체의 수은 함량(53 wt%)은 황폴리머 고형체의 수은 함량(33 wt%)보다 20 wt% point가 높다. 즉, 더욱 많은 수은이 아말감 고형체내에 포함되었음에도 황폴리머에 비하여 장기 용출 특성이 더욱 우수한 것으로 나타났다.

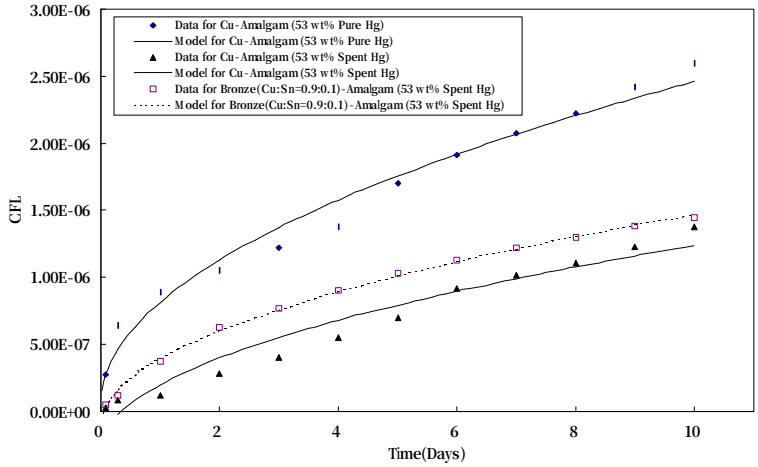


Fig. 1 Leaching Data Points of Hg and Diffusion Model Curves of Hg for Amalgam Forms

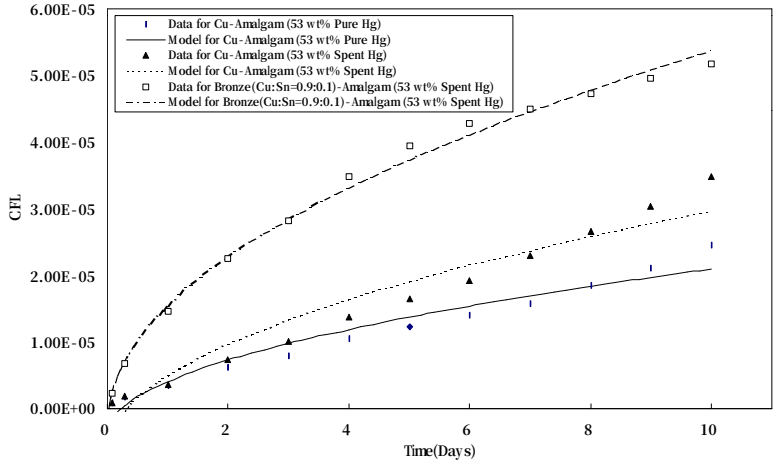


Fig. 2 Leaching Data Points of Cu and Diffusion Model Curves of Cu for Amalgam Forms

Table 6 Measured Diffusion Coefficients of Hg and Cu

Amalgam Type	Diffusion Coefficient of Mercury, cm^2/sec	Diffusion Coefficient of Copper, cm^2/sec
Cu-Amalgam (53 wt% Pure Hg)	2.87×10^{-19}	3.02×10^{-17}
Cu-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	1.00×10^{-19}	5.73×10^{-17}
Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	9.42×10^{-20}	1.19×10^{-16}

3.6 초기 증기발생 속도

액체 수은의 큰 위해성 중의 하나는 액체 수은으로부터 발생하는 수은 증기인데, 구리 아말감 고형체와 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체를 밀폐된 삼각 플라스크에 넣고, 일정 시간이 경과한 후 수은 증기 농도를 측정한 다음 초기 증기발생 속도를 구하여 수은 증기발생 현상을 정량적으로 관찰하였다. 초기 증기발생 속도는 밀폐된 삼각플라스크에 고형체를 넣었을 때 삼각플라스크내 수은의 농도가 시간에 따라 직선적으로 증가할 때의 증기발생 속도이다.

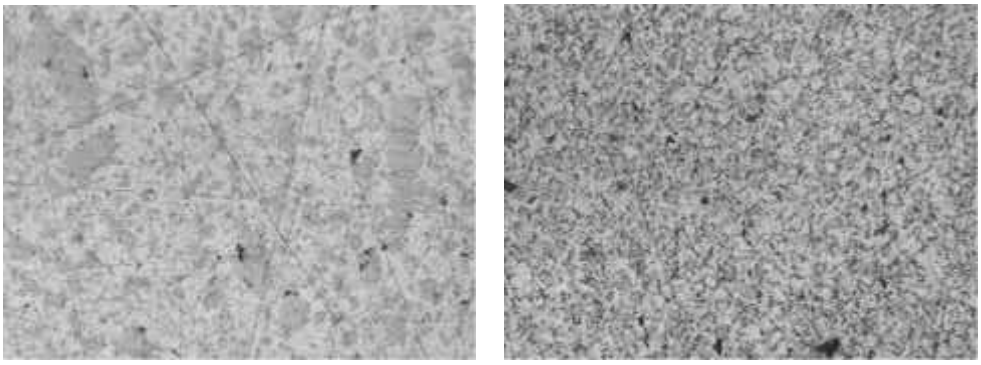
제조 후 7일 된 아말감 고형체와 90일 된 아말감 고화체에 대한 수은의 초기 증기발생 속도를 Table 7에 나타내었다. 제조 후 7일 된 아말감 고형체의 증기발생 속도는 수은의 증기발생 속도와 비슷하였다. 그러나 제조 후 90일이 경과하면, 초기 증기발생 속도가 현저하게 낮아짐을 알 수 있었다. 이 원인은 시간이 감에 따라 아말감이 안정화되어 수은 증기의 발생이 억제되는 것으로 추정된다. 다만, 시간이 경과함에 따라 아말감 고형체로부터 수은증기 발생이 어느 수준까지 감소하는 지에 대하여는 앞으로 지속적인 장기 관찰이 요구된다.

Table 7 Initial Vaporization Rate of Hg

Sample	Initial Vaporization Rate, mg/(cm^2 · hr)	
	After 7 days, 27℃	After 90 days, 20℃
Pure Mercury	2.91×10^{-3}	2.87×10^{-3}
Cu-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	6.84×10^{-4}	4.53×10^{-5}
Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam (53 wt% Spent Hg)	5.3×10^{-4}	2.8×10^{-5}

3.7 미세조직

구리 아말감 고형체와 청동 아말감 고형체의 미세조직을 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 구리 아말감 고형체는 구리 아말감상과 미반응의 구리상이 명확히 구분되었다. 미반응의 구리 분말이 구리 아말감상에 분포된 상태로 존재함을 관찰할 수 있다. 청동 아말감 고형체 역시 구리 아밀감 고형체와 비슷한 조직 구조를 가지고 있었다.

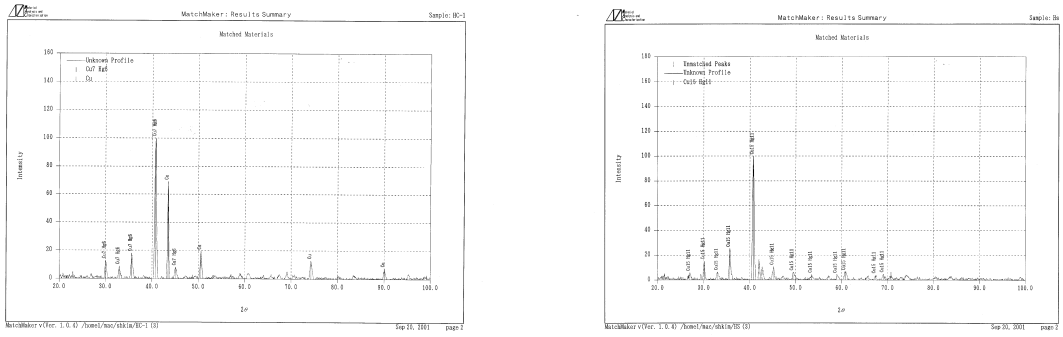


(a) (b)

Fig. 3 Microstructue of Amalgam Forms Containing 53 wt% Mercury (×500)
(a) Cu-Amalgam Form
(b) Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam Form

3.8 X-선 회절 분석

구리 아말감 고형체와 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수은 53 wt%를 함유한 구리 아말감 고형체는 Cu_7Hg_6 또는 $Cu_{15}Hg_{11}$ 화합물과 구리의 혼합물임이 확인되었으며, 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감은 Cu_7Hg_6 또는 $Cu_{15}Hg_{11}$ 화합물, 청동 $Cu_{16\sim17}Sn$, 청동 $Cu_{16\sim17}Sn$로부터 Cu가 아말감 형성에 사용됨으로써 형성된 새로운 화합물 $Cu_{(16\sim17)-X}Sn$ 의 혼합물로 추정된다



(a) (b)

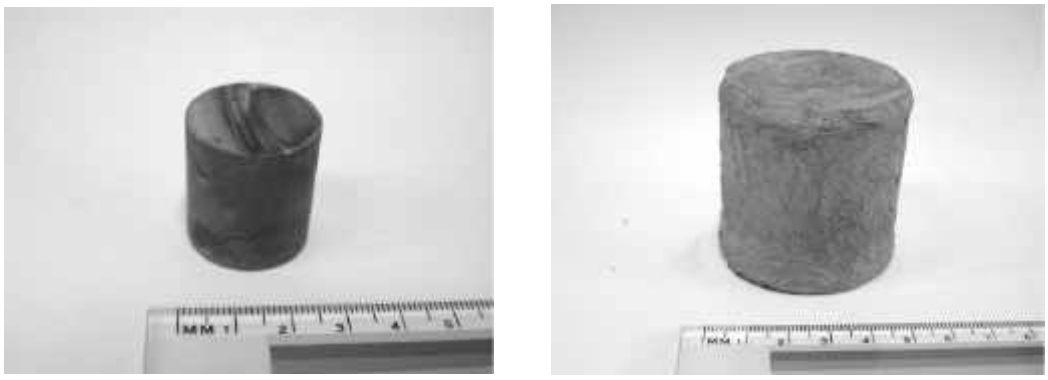
Fig. 4 X-Ray Diffraction Scans of Amalgam Forms Containing 53 wt% Mercury
(a) Cu-Amalgam Form
(b) Bronze(Cu:Sn=0.9:0.1)-Amalgam Form

3.9 폐수은 고형화 처리

지금까지 직경 1 cm ×높이 1.5 cm 크기의 시편을 사용하여 아말감 고형체의 특성을 관찰한 결과 아말감 고형화 방법이 폐수은을 안정화하는데 효과가 우수함을 확인 할 수 있었다. 그러나 아말감 고형화 방법의 실용화를 위하여는 더욱 큰 크기의 고형체 제조가 가능한 지 확인할 필요가 있다.

Shatter box를 사용하여 한번에 200g의 아말감을 형성시켰으며, 이것을 직경 2.5 cm ×높이 2.5 cm 크기의 원통형 용기에 넣어 성형 후 방치하면 같은 크기의 아말감 고형체를 제조할 수 있었다. 직경 2.5 cm ×높이 2.5 cm 크기의 아말감 고형체를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 또한 직경 5 cm ×높이 5 cm 크기의 구리 아말감 고형체는 한번에 200g 씩 8회에 걸쳐 얻은 아말감을 잘 혼합한 후 직경 5 cm ×높이 5 cm 크기의 원통형 용기에 넣어 성형함으로써 제조할 수 있었다. 이 아말감 고형체를 Fig. 5(b)에 나타내었다.

본 연구에서는 직경 5 cm ×높이 5 cm 크기의 구리 아말감 고형체 까지만 제조를 시도하였으나 이것만으로도 아말감 고형화 방법의 실용화 가능성은 충분히 입증되었다고 판단된다.



(a) (b)

Fig. 5 Cu-Amalgam Forms Containing 53 wt% Spent Mercury
(a) 2.5 cm Diameter ×2.5 cm Height
(b) 5 cm Diameter ×5 cm Height

4. 결론

순수한 수은과 실제 폐수은에 대하여 아연, 주석, 구리, 황동(구리:아연=0.65:0.35), 청동(구리:아연=0.9:0.1), 청동(구리:아연=0.7:0.3) 등의 금속 분말로 고형화를 시도한 결과, 구리와 청동(구리:아연=0.9:0.1)으로 구조적 건전성이 뛰어난 아말감 고형체를 제조할 수 있

었다. 또한 수은 53 wt%를 함유하는 구리 아말감 고형체와 청동(구리:주석=0.9:0.1) 아말감 고형체에 대하여 각각 압축강도, 침수 특성, 용출 특성, 장기 용출 특성, 초기 증기발생 속도 등의 측정을 통하여 그 안정성을 확인할 수 있었다.

구리와 청동(구리:주석=0.9:0.1)의 아말감 고형체는 압축강도가 일반 시멘트 고형체나 황폴리머 고형체의 압축강도보다도 2~3배 높은 값을 나타내었으며, 침수시에도 구조적 건전성을 유지하였다. 우리나라 폐기물공정시험법에 의하여 용출 시험을 한 결과, 구리 아말감 고형체는 우리나라 유해폐기물 판정기준에 보다 약간 높은 값을 나타내었으나, 미국 EPA의 TCLP에 따른 용출 시험값은 미국의 유해폐기물 판정기준보다는 낮은 값을 나타내었다. 청동(구리:아연=0.9:0.1) 아말감 고형체는 우리나라 유해폐기물 판정기준과 미국의 유해폐기물 판정기준보다 모두 낮은 값을 나타내었다. ALT를 통하여 장기 용출 거동을 관찰한 결과, 두 아말감 고형체의 수은 확산계수는 10^{-19} cm^2/s 정도로 기존에 보고된 황폴리머 고형체의 수은 확산계수보다 훨씬 낮은 값을 나타내었다. 구리와 청동(구리:아연=0.9:0.1)의 아말감 고형체들은 모두 제조 초기에는 액체 수은에 버금가는 수은증기를 발생하나, 점차 시간이 흘러 아말감의 구조가 안정되어 감에 따라 수은증기의 발생 속도는 현저히 감소하였다. 구리 아말감 고형체와 청동(구리:아연=0.9:0.1) 아말감 고형체의 미세 조직과 X-선 회절 분석을 통하여 두 고형체의 아말감 형태는 Cu_7Hg_6 또는 $Cu_{15}Hg_{11}$ 화합물임을 확인할 수 있었다.

최종적으로 폐수은을 사용하여 수은 53 wt%를 함유하는 직경 2.5 cm×높이 2.5 cm 크기와 직경 5 cm×높이 5 cm 크기의 구리 아말감 고형체를 제조하는데 성공함으로써 폐수은 처리를 위한 아말감 고형화 방법의 실용 가능성을 입증하였다.

감사의 글

본 연구가 한국원자력연구소 자체연구개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행될 수 있었음에 감사를 드립니다. 또한 아말감에 대한 많은 참고 자료를 제공하여 주신 원광대학교 치과대학 동진근 학장님께도 깊은 감사를 드립니다. 아울러 시료 분석에 도움을 주신 유영걸 님, 이재원 님, 김시형 님, 오 화숙 님께도 고마움을 전합니다.

참고 문헌

[1] Elvers, B., Hawkins, S.,Schulz, G., "Mercury, Mercury Alloys, and Mercury

Compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, pp 269- 298, VCH (1990)
[2] 김 덕찬, 유 명진 "환경화학", pp 536-537, 동화기술 (1989)
[3] Rao, S. R., "Mercury in the Environment", Bhabha Atomic Research Centre,B.A.R.C.-917 (1977)
[4] Kalb, P., Fuhemann M., Melamed, D., Patel, B., "Sulfur Polymer Cement Stabilization of Elemental Mercury Mixed Waste", BNL-65833 (1998)
[5] Kalb, P., Fuhemann M., Adams, J. W., Milian, L.W., "Sulfur Polymer Solidification/Stabilization of Elemental Mercury Waste", BNL-67697 (2000)
[6] Mattus, C. H, "Measurement of Mercury Released from Amalgams and Sulfide Compounds", ORNL/TM-13728 (1999)
[7] "폐기물공정시험법", 환경처, 1991
[8] US EPA, "Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), 40CFR 261, Appendix II, U.S. Environmental Protection Agency (1994)
[9] American Society for Testing and Materials, "Accelerated Leaching Test for Diffusive Releases from Solidified Waste and a Computer Program to Model Diffusive, Fractional Leaching from Cylindrical Waste Forms", ASTM C-1308-95, American Society of Testing and Materials (1995)