

## 광미/광폐석 처리를 위한 고형화 공정 실증 실험

전지혜<sup>1</sup> · 최애정<sup>1</sup> · 김인수<sup>1</sup> · 이민희<sup>1\*</sup> · 장윤영<sup>2</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 환경지질과학과 · <sup>2</sup>광운대학교  
wjswli@nate.com

### 요 약 문

본 연구에서는 폐광산 주변에 산재되어 있는 광미/광폐석을 처리하기 위하여 고형화 실증 실험을 수행하였다. 고형화 공정에서 흔히 사용하는 포틀랜드 시멘트와 MSG-E, MSG-N 을 고화제로 사용하였으며 현장 광미 및 광폐석을 대상으로 고화제를 양생하고 고화체의 압축강도 및 중금속 용출 정도를 측정하였다. 고화체의 물리/화학적 특성을 비교하기 위해 광미/고화제 비율, 배합수/고화제 비율 그리고 고화체 양생기간을 실험인자로 설정하였다. 실험 결과 광미/고화제의 비율 1:1 만을 고려하더라도 중금속 용출의 급격한 감소가 이루어지는 것을 확인할 수 있었으며 광미/고화제의 비율을 3:1 이하로 유지시키는 경우, 고화체의 압축강도가 현행 폐기물 관리법 (20조 관련)에서 규정하고 있는 차단형 매립시설 내부막의 압축강도 기준인  $0.21 \text{ kgf/mm}^2$  보다 높은 것으로 나타났다.

다양한 pH를 갖는 수용액에 대하여 시간에 따른 고화체의 중금속 용출률을 측정한 결과, 수용액의 pH가 1과 13인 강산/강염기 용액에서 일부 중금속의 용출 농도가 지하수 생활용수 기준치를 초과하였으나, pH와 3 - 11인 경우에는 중금속 용출률이 급격히 감소하여 모두 기준치 이하를 나타내었다. 또한, pH가 1과 13인 수용액의 경우에도 고화체와 반응하는 시간이 증가할수록 고화체의 buffering 효과에 의해 수용액의 pH가 감소하였다. 이러한 결과는 현장에서 접촉수의 pH가 강산이나 강염기라 하여도, 고화체의 buffering 효과에 의해 시간이 지남에 따라 수용액의 pH가 낮아져 고화체로부터의 중금속 용출은 매우 감소할 것임을 의미한다.

주요어 : 고형화, 고화제, 압축강도, 중금속 용출

\*: corresponding author

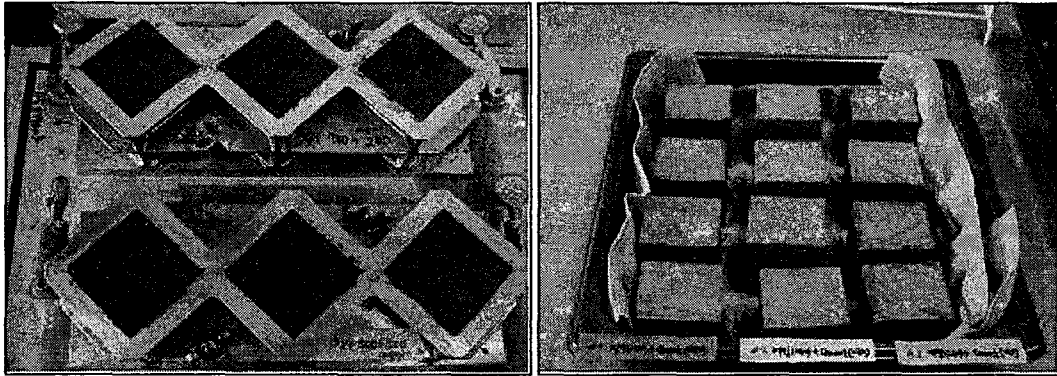
### 1. 서론

폐광산 주변 중금속으로 오염된 광미/광폐석을 처리하기 위하여 사용되는 고형화 (Solidification) 공법은 대상매체로부터 고화제와의 반응을 통해 오염물질의 용출을 물리적으로 차단하여 유동성을 감소시키고 조각이 용이하도록 물리적 특성을 변화시켜 대상매체의 유해물질을 안정화(Stabilization)시키는 특징이 있다. 본 연구에서는 광미/광폐석을 처리하기 위한 고형화 공법의 효율을 검증하기 위한 실내실험을 수행하였으며, 경상북도 김천지역의 부항댐 예정지 주변 A, B, C 폐광산 주변에 산재한 광미 및 광폐석을 대상으로 3종류의 고화제(포틀랜드 시멘트, MSG-E, MSG-N)를 이용하여 양생한 고화체의 압축강도 및 중금속 용출 정도를 측정하여 고화체의 고형화 효율을 규명하였다.

## 2. 본론

### 2.1 고화체 양생 실험

중금속 함량이 토양오염우려기준 이상으로 나타나는 A, B, C 폐광산 주변에 산재한 광미 및 광폐석을 대상으로 고형화 실험을 실시하였다. 고화제로서 일반적으로 사용하는 1종 포틀랜드 시멘트, 마이크로 실리카가 주성분인 MSG(micro silica grouting)-E 와 MSG-N 을 사용하였으며 광미/고화제 비율, 배합수/고화제 비율, 고화체 양생기간을 실험인자로 설정하여 실험을 수행하였다. 고화체 성형에 사용된 몰드는 3개의 몰더가 하나로 되어있는 황동으로 제작된 3연식 큐브몰더 (5cm ×5cm×5cm)를 사용하였으며 24시간 성형시킨 후, 20℃, 90% 이상의 습도를 유지시키는 습윤함에서 7일, 14일, 28일 동안 고화체를 양생하였다.



<고화체 성형 몰드사진, 5cm×5cm×5cm>

<28일 양생된 고화체>

그림 1. 광미/광폐석을 이용한 고화체 양생 사진.

### 2.2 고화체 압축강도 실험

광미/광폐석을 이용하여 14일, 21일, 28일 동안 양생된 고화체를 대상으로 압축강도실험을 실시하였다. 일반적으로 고화체의 강도가 높을수록 중금속의 용출이 낮아진다는 기존의 실험 결과를 토대로, 광미로 양생한 고화체의 압축강도와 중금속 용출량간의 상관성 여부를 규명하였다. 7일, 14일, 28일 양생한 고화체를 대상으로 5ton 용량의 일축압축계 (영국, Instron 회사 제품, 모델명 4204)를 이용하여 압축강도를 측정하였다.

### 2.3 고화체의 중금속 용출 실험

중금속 함량이 높은 광미 A, B 와 고화제를 혼합하여 성형한 고화체를 대상으로 여러 가지 조건에서 중금속 용출 시험을 실시함으로써 고화체의 중금속 용출 차단효과를 규명하고자 하였다. NaOH 와 HCl 용액을 이용하여 증류수의 pH를 총 7가지(pH 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13)로 적정한 후, 고화체와 반응시켜 시간에 따른 중금속 용출량을 측정하였다. A광산 광미를 고화제와 1:1로 혼합하여 28일 양생한 고화체를 길이가 약 2cm인 큐빅으로 절단한 후, pH가 다른 수용액 100ml 에 침적시켜 1일, 3일, 5일, 10일, 30일 간격으로 수용액의 중금속 농도를 분석함으로써 고화체로부터의 중금속 용출률을 계산하였다. 마지막으로 고화체와 접촉한 접촉수의 pH 변화를 접촉시간에 따라 측정하여 고화체가 접촉수의 pH에 끼치는 영향을 규명하고자 고화체를 pH 7의 용액에 담근 후 3시간, 16시간, 1일, 3일, 5일, 7일, 10일, 15일 후 수용액의 pH변화를 측정하였다.

## 3. 결론

### 3.1 고화체 압축강도 실험 결과

광미 종류별 양생기간이 14일이고, 광미/고화체 비가 1.0, 배합수/고화체 비가 0.5인 고화체를 대상으로 일축압축강도를 측정한 결과는 표 1에 나타내었다. 먼저 고화체 종류별 고화체의 강도를 비교해 본 결과, 고화체만으로 성형된 고화체 강도는 MSG-E, 포틀랜드 시멘트, MSG-N 순으로 높게 나타났다. 광미와 고화체를 1:1로 혼합하여 성형한 고화체의 압축강도는 고화체만으로 성형한 고화체의 강도보다 낮았으나, 광미의 종류와 관계없이 모두 1-2 kgf/mm<sup>2</sup> 를 유지함으로써, 기존의 폐기물 관리법에서 규정하는 고화체의 압축강도 한계인 0.1 kgf/mm<sup>2</sup> 와 현행 폐기물관리법(20조 관련)에서 규정하고 있는 차단형 매립시설의 내부막의 압축강도 기준인 0.21 kgf/mm<sup>2</sup> 보다 매우 높은 것으로 나타났다. 압축강도 실험결과 광미/고화체의 비율을 1.0으로 유지하는 경우 고화체의 종류에 관계없이 광미의 영구매립을 위한 고화체로서의 강도로 매우 적절한 것으로 판단되었다.

표 1. 광미 종류별 고화체의 일축압축 강도 실험 결과

시료 번호	대상 광미 종류	고형화를 위한 혼합 비율 조건 (g)			일축압축강도 (kgf/mm <sup>2</sup> ) 14일 양생
		광미	고화체	배합수	
1	A	250	포틀랜드 시멘트 250	125	1.23
2	B	250	포틀랜드 시멘트 250	125	1.37
3	C	250	포틀랜드 시멘트 250	125	1.77
10	A	250	MSG-N 시멘트 250	125	0.80
13	B	250	MSG-N 시멘트 250	125	0.87
15	C	250	MSG-N 시멘트 250	125	0.91
11	A	250	MSG-E 시멘트 250	125	2.28
12	B	250	MSG-E 시멘트 250	125	2.14
18	C	250	MSG-E 시멘트 250	125	2.57
4	광미 첨가 없음	0	포틀랜드 시멘트 250	125	3.61
5	광미 첨가 없음	0	MSG-E 시멘트 250	125	5.30
6	광미 첨가 없음	0	MSG-N 시멘트 250	125	3.07

배합수/고화체의 비를 0.5로 하여, 광미/고화체의 비율에 따른 고화체의 압축강도 변화를 측정하였으며, 14일 양생한 고화체의 압축강도 결과를 표2에 나타내었다.

표 2. 광미/고화체 비율별 고화체 압축강도 실험 결과

시료 번호	대상 광미 종류	고형화를 위한 혼합 비율 조건 (g)			일축압축강도 (kgf/mm <sup>2</sup> ) 14일 양생
		광미	고화체	배합수	
7	A	500	포틀랜드 시멘트 500	250	1.23
8	A	500	포틀랜드 시멘트 250	125+	0.73
9	A	750	포틀랜드 시멘트 250	125+	0.36
12	B	500	MSG-E 시멘트 500	250	2.72
13	B	500	MSG-E 시멘트 250	125+	2.44
14	B	750	MSG-E 시멘트 250	125+	1.17

\* '+'의 의미는 고화체 성형 시 입자간 응결을 유지하기 위해 배합수를 약간 더 첨가한 경우를 의미하며 최대 15%이내에서 추가하였음.

광미/고화제 비율 변화에 따른 고화체의 압축강도는 광미/고화제의 비율이 증가함에 따라 고화체의 강도는 낮아졌으나, 광미/고화제 비율이 3.0인 경우에도 강도가 현행 폐기물관리법(20조 관련)에서 규정하고 있는 차단형 매립시설의 내부막의 압축강도 기준인 0.21kgf/mm<sup>2</sup>보다 높은 것으로 나타나 광미/고화제의 비율을 3.0 이하로 유지한다면 포틀랜드 시멘트, MSG-E, MSG-N을 이용한 고화체의 양생은 광미/광폐석의 고형화를 위해 적절한 것으로 판단되었다.

### 3.2 고화체의 중금속 용출 실험 결과

토양이나 폐기물로부터 중금속 용출률을 좌우하는 요인 중에서 가장 중요한 요인은 대상체와 접촉하는 용액의 pH 조건이다. 따라서, 본 연구에서는 고화체를 영구 매립하거나 격리시키는 경우 발생할 수 있는 주변 수계와의 접촉을 고려하여, 접촉수의 다양한 pH 조건을 가정하여 고화체로부터의 중금속 용출을 측정하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3. 접촉수의 다양한 pH 조건에서 고화체의 중금속 용출 결과

용액의 pH	A 광미와 혼합한 고화제 종류 (1:1 비율)	중금속 용출농도 (mg/L)									Pb		
		Zn			As			Cu			1일	5일	10일
		1일	5일	10일	1일	5일	10일	1일	5일	10일			
pH 1	포틀랜드 시멘트	1.046	1.648	0.085	0.000	0.025	0.011	0.547	0.245	0.000	1.073	1.690	0.087
	MSG-N	0.356	0.942	1.505	0.048	0.000	0.000	0.014	0.005	0.206	0.365	0.966	1.543
	MSG-E	1.603	2.387	1.833	0.000	0.000	0.017	0.325	0.152	0.038	1.644	2.448	1.880
pH 5	포틀랜드 시멘트	0.023	0.042	0.039	0.000	0.000	0.000	0.005	0.011	0.016	0.031	0.032	0.028
	MSG-N	0.019	0.031	0.039	0.000	0.000	0.000	0.007	0.007	0.010	0.036	0.037	0.040
	MSG-E	0.041	0.042	0.038	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.006	0.043	0.041	0.045
pH 7	포틀랜드 시멘트	0.039	0.040	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.010	0.024	0.043	0.040
	MSG-N	0.032	0.037	0.027	0.000	0.000	0.000	0.002	0.007	0.015	0.019	0.032	0.040
	MSG-E	0.038	0.040	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.042	0.043	0.039
pH 9	포틀랜드 시멘트	0.038	0.041	0.032	0.000	0.000	0.000	0.008	0.017	0.023	0.040	0.041	0.034
	MSG-N	0.039	0.044	0.036	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.032	0.033	0.038	0.028
	MSG-E	0.041	0.050	0.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.039	0.041	0.029
pH 13	포틀랜드 시멘트	0.055	0.408	0.408	0.000	0.000	0.022	0.030	0.043	0.064	0.039	0.042	0.033
	MSG-N	0.045	0.354	0.213	0.000	0.000	0.025	0.105	0.101	0.111	0.040	0.045	0.037
	MSG-E	0.047	0.474	0.376	0.000	0.000	0.000	0.010	0.018	0.022	0.042	0.051	0.041

다양한 pH를 가지는 용액을 이용한 고화체의 중금속 용출 농도 결과, 포틀랜드 시멘트의 경우 pH 1과 pH 13 용액을 제외하고는 고화체로부터 용출이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 또한 대부분의 pH 조건에서 중금속 용출농도는 시간이 지남에 따라 증가하나 3일 이후에는 거의 안정된 농도를 나타내고 있으며, pH 1과 pH 13인 경우에는 10일이 경과한 용액의 중금속 농도가 오히려 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 초기에는 강산과 강염기성인 용액에 의해 고화체로부터 중금속 용출이 증가하지만, 시간이 지남에 따라 고화체의 buffering 효과가 나타나 오히려 용액으로부터 침전이 생기면서 용액의 중금속 농도는 낮아지며, 이러한 침전물 형성은 고화체로부터의 중금속 용출을 감소하는 효과를 일으키는 것으로 판단되었다.

고화체와 접촉한 용액의 시간에 따른 pH 변화 실험 결과, 고화체의 종류와 관계없이 고화체와 접촉한 수용액은 수 시간 이내에 최고 pH 12까지 상승하였다. 그러나 시간이 지남에 따라 수용액의 pH는 감소하기 시작하여 30일 후에는 모두 pH 10이하를 나타내었다. 이러한 현상은 광미를 고형화하여 매립한 매립현장에서 안정화된 고화체와 주변 수계의 접촉이 일부 발생한다 하여도, 접촉시간이 비교적 오랜 지하수나 침출수의 경우에는 지나치게 높은 pH를 형성하지 않는다는 것을 의미하며 이 결과, 강우나 지표수에 직접 노출되지 않게 매립장을 설계한다면 고화체의 buffering 효과에 의해 접촉수의 지나친 pH 증가는 일어나지 않을 것으로 판단된다.

#### 4. 참고문헌

1. 김창은 · 이승규, 1994, 시멘트를 이용한 폐기물의 고형화처리기술, 오염재료의 과학과 기술, 9권5호, p517~528.
2. 신항식, 1994, 시멘트고형화에 의한 유해폐기물의 처분(기술논총(技術論叢)), 한국과학기술원.