

준설매립재로 인산석고 활용 연구

Recycling Phosphogypsum as Dredged Material

이용수* · 김정호** · 정형식*** · 정하익****

Lee, Yong-Soo · Kim, Jung-Ho · Chung, Hyung-Sik · Chung, Ha-Ik

Abstract

Phosphogypsum is a by-product resulting from the phosphoric acid process for manufacturing fertilizers. It consists mainly of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and contains some impurities such as P_2O_5 , F^- , and organic substances. Recycling research of phosphogypsum is very limited to a field of study, especially, civil engineering.

This study describes an application of phosphogypsum as dredged materials. For this purpose, experiments are performed to evaluate the physicochemical properties and environmental characteristics of dredged clay with phosphogypsum ; sedimentation test, pH, and leaching test. The result of this study are as follows : the settling velocity is increased due to the activity of phosphogypsum. And leaching and radioactive test results are far below than those of regulatory requirement of Waste Management Act in Korea. Therefore phosphogypsum can be used as dredged materials in reclamation.

Keywords : Phosphogypsum, Environmental Characteristics, Recycling, Waste gypsum

요 지

인산석고(phosphogypsum)는 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 인(P_2O_5), 불소(F^-)와 유기물질 등으로, 인산비료 생산과정에서 발생하는 부산물이다. 본 논문은 폐기물의 자원화 차원에서 인산석고를 준설매립재로 활용하기 위한 기초 연구를 수행하였다. 이를 위하여, 준설점토와 인산석고 혼합도에 대한 기본물성시험, 침강시험 등 실내시험과 현장 적용성을 평가하기 위하여 현장시험을 실시하였다. 또한 pH, 수질분석 등 환경적 영향을 분석하였다. 그 결과 인산석고가 준설점토의 침강속도를 촉진시켰으며, 인산석고 혼합지반의 지지력은 준설점토지반과 거의 유사하게 나타났다. 또한 현장시험에서 발생된 침출수의 수질분석결과, 법적기준치 이내의 값으로 환경적 영향이 적은 것으로 판단된다.

주요어 : 인산석고, 환경특성, 재활용, 폐석고

* 정회원 · 한국건설기술연구원 지반연구부 선임연구원

** 정회원 · 한양대학교 토목공학과 박사과정

*** 정회원 · 한양대학교 토목공학과 교수

**** 정회원 · 한국건설기술연구원 지반연구부 수석연구원

1. 서론

인산석고(phosphogypsum)는 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 인(P_2O_5), 불소(F)와 유기물질 등으로 이루어져 있다. 인산석고는 인산비료 생산과정에서 발생하는 부산물로, 인산비료 1톤 생산할 때 인광석의 특성에 따라 약 4~5톤 정도 부산물로 발생되고, 2000년 현재 국내 인산석고 발생량은 약 237만톤/년 정도 발생되고 있다.

인산석고의 활용은 Kujala(1983)가 연약지반의 심층 안정처리재로 석고와 석회의 혼합비율을 1:1과 1:2로 혼합하여 실내 강도시험과 삼축시험을 실시하였으며, 현장 성토시험시공을 실시하여 강도 및 변형특성을 분석하였다. 이 보고에 의하면, 실내시험에서 석고석회로 처리된 흙의 강도가 순수석회보다 크게 나타났으며, 현장시험시공에서는 석회결림보다 석고석회결림의 강도가 더욱 좋은 것으로 나타내었다.

Holm 등(1983)은 연약지반 심층처리공법으로 석회결림과 석고석회결림의 지반증진효과를 비교분석하기 위하여 현장시험을 실시하였다. 이들은 석고석회결림의 석고와 석회의 혼합비율을 50:50, 25:75로 하여 강도특성과 적정의 혼합비율을 살펴보았다. 시험결과, 석고석회결림이 석회결림보다 강도증진효과가 뛰어난 것으로 나타났으며, 석고와 석회의 혼합비율이 50:50일 때, 강도발현 및 내구성 효과가 있는 것으로 보고하고 있다.

본 논문은 폐기물의 자원화 차원에서 인산석고를 준설패립재로 활용하기 위한 기초 연구를 수행하였다. 이를 위하여, 준설패토와 인산석고 혼합토에 대한 기본물성시험, 침강시험 등 실내시험과 현장 적용성을 평가하기 위하여 현장시험을 실시하였다. 또한 pH, 수질분석 등 환경적 영향을 분석하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

실험에 사용된 재료로 준설패토는 전라남도 OO지역의 준설패토를 사용하였고, 인산석고는 인산비료 생산과정에서 발생된 부산물을 사용하였다. 준설패토와 인산석고의 혼합비율은 준설패토(CL 100)와 준설패토에 인산석고를 부피비 10%(CLPG 10), 20%(CLPG 20), 30%(CLPG 30)로

혼합하여 각각 사용하였으며, 현장실험은 준설패토와 인산석고의 혼합비율을 30%(CLPG 30)에 대하여 실시하였다.

2.2 기본물성시험

물리적 성질은 입도분포, 액성한계, 소성한계, 비중 등을 각각 KSF 2302, 2303, 2304, 2308에 의하여 실시하였다.

2.3 침강시험

2.3.1 실험조건

침강시험은 현장에서 채취한 교란된 준설패토를 온도 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 완전 건조시킨 후, 0.25mm체를 통과한 시료를 사용하였다. 이는 토립자의 입경이 너무 작으면 자연상태의 흙보다 실트의 비율이 너무 작아지고 입경이 너무 크면 작은 모래입자들이 섞이기 때문이다(이송, 양태선, 황규호, 1994).

인산석고는 석고 매립장에서 약 1년간 적치한 시료로, 시료 팬에 시료를 펼친 후 백열등을 이용하여 온도 $35 \pm 5^\circ\text{C}$ 를 유지하여 자연 건조시켰다.

혼합수의 종류는 표 1에 보는 바와 같이 증류수, 해수, NaCl로 하였고, 혼합수의 염분도(S)는 증류수 0%, 0.1M NaCl 0.64%, 해수 3.12%, 1M NaCl 5.07%의 조건으로 하였다. 이때 pH는 자연적인 조건으로 하였다.

표 1. 메스실린더 침강시험 조건

구분	침강높이 H(cm)	함수비 w(%)	혼합수	염분도 S(%)	측정 pH
CL 100	30	1000	증류수	0	7.5 ±0.5
CLPG 10			해수	3.12	
CLPG 20			NaCl	0.64	
CLPG 30				5.07	

참고) CL : 준설패토, PG : 인산석고

2.3.2 실험방법

침강시험은 시료를 1000ml 비이커에 시료와 혼합수를 혼합한 다음, 시험시료의 완전포화를 위하여 약 24시간 자연적으로 방치하였다. 24시간 경과된 후, 준비된 시료를 잘 흔

합하여 침강용 메스실린더에 넣어 침강실험을 실시하였다. 침강실험에 사용된 메스실린더는 직경 6.0cm, 높이 50cm인 1000ml 메스실린더를 사용하였으며, 현탁액 초기높이는 30cm로 하였으며 그림 1과 같다.

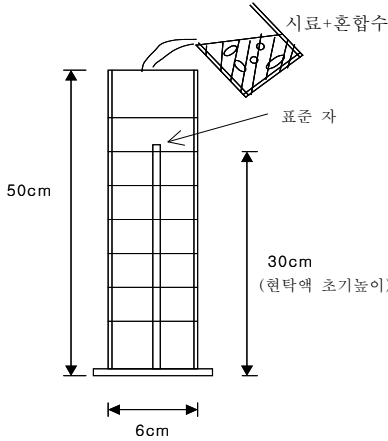
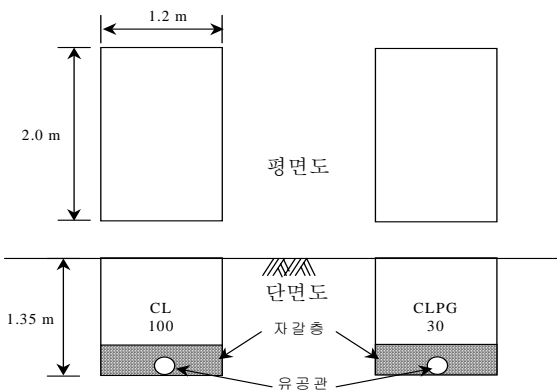


그림 1. 침강실험방법

2.4 현장실험

현장시험은 콘관입시험을 실시하여 공학적 특성을 분석하였다. 현장시험시공의 혼합비율은 준서점토 70%와 인산석고 30%를 혼합하였는데, 이는 폐기물관리법에서 제시한 기준에 따른 것이다. 인산석고 혼합토의 함수비는 약 400%로 하였고, 현장시험지반은 그림 2와 같이 준서점토 100%와 인산석고 30% 혼합지반으로 해수를 사용하여 혼합하였다.



CL : 준서점토지반

CLPG : 준서점토에 인산석고 30% 혼합지반

그림 2. 현장시험 개요도

3. 기본특성 분석

3.1 입도분포

준서점토와 인산석고에 대한 체분석과 비중계분석 결과 다음과 같았다.

준서점토(CL)의 입도분포는 그림 3에서 보는 바와 같이 0.074mm체 통과율이 93.0%, 균등계수는 20, 곡률계수는 2.05이며, 통일분류법에 의한 흙의 분류는 CL로 분류된다.

인산석고(PG)의 입도분포는 0.074mm이하 통과율이 97.14%, 곡률계수 2.61, 균등계수 3.59이며, 통일분류법에 의해 ML 분류되었다.

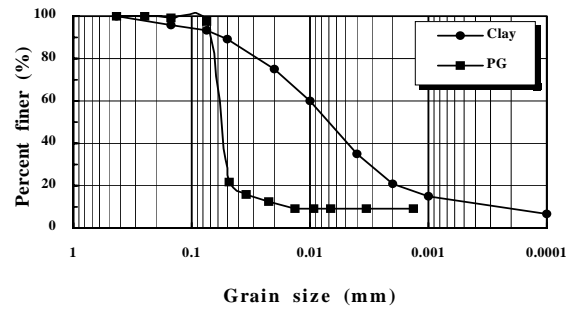


표 2. 액·소성한계 변화

실험조건	비중	액성한계 (%)	소성한계 (%)	소성 지수
CL 100	2.570	47.20	31.00	16.2
CLPG 10	2.522	42.9	27.6	15.3
CLPG 20	2.510	40.4	25.8	14.7
CLPG 30	2.499	38.3	25.0	13.3
PG 100	2.465	-	NP	NP

3.3 침강특성

그림 4는 인산석고 혼합비율에 따른 준설편토의 침강곡선을 나타내고 있으며, 표 3과 그림 5는 인산석고 혼합 비율에 따른 침강속도를 나타내고 있다. 침강속도는 시간에 대한 높이($v=H/t$)로 계산하였고, 침강높이는 초기 30cm에서 초기침강 퇴적높이 7.5cm를 제외한 침강구간에 대한 높이로 22.5cm로 하였다.

침강형태의 육안관측에서 계면형성은 침강시작 후 약 8~16분 이내에서 계면형성이 나타났으며, 침강경과시간 약 60~240분 이내에 모든 침강이 완료되었다.

또한 메스실린더 하부에 실험시료가 쌓이는 현상을 살펴보면, CL 100은 초기 16분 동안 점토와 인산석고 입자가 떨어지는 것을 확인할 수 있었으며, 침강경과 시간 16분 이후에는 점토와 인산석고가 혼합되어 토립자를 확인하기가 어려웠다. 인산석고가 혼합된 경우에는 침강경과시간 60분 동안 점토와 인산석고의 입자가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

표와 그림에서 인산석고 혼합 준설편토의 침강현상을 살펴보면, 인산석고 혼합 준설편토의 침강속도가 순수 준설편토의 침강속도보다 빠른 것으로 나타났다. 즉, 인산석고 혼합비율이 증가할수록 침강속도는 증가하는 것으로 나타났다.

준설편토와 인산석고 30% 혼합한 경우에 대한 침강속도를 살펴보면, 혼합수가 증류수인 경우, CL 100의 침강속도는 0.218cm/min, CLPG 30은 0.388cm/min으로 인산석고 30% 혼합한 경우가 순수 준설편토보다 약 77% 빠른 것으로 나타났다. NaCl 0.1M(S=0.64%)인 경우, CL 100의 침강속도는 0.227cm/min이고, CLPG 30은

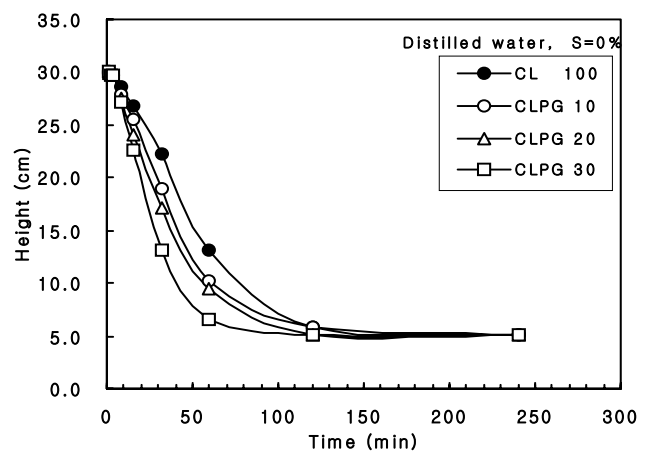
0.424cm/min으로, 인산석고를 혼합한 경우가 약 86% 침강속도가 빠르게 나타났다. 해수(S=3.12%)의 경우, CL 100의 침강속도가 0.301cm/min이고, CLPG 30은 0.501cm/min으로 인산석고 혼합한 경우가 약 66%정도 침강속도가 빠른 것으로 나타났으며, NaCl 1.0M(S=5.07%)의 경우, CL 100의 침강속도가 0.281cm/min에서 CLPG 30은 0.752cm/min로 인산석고를 혼합한 경우가 약 167% 정도 침강속도가 빠른 것으로 나타났다. 반면, 인산석고 혼합 비율 10, 20, 30%의 침강속도는 각각 큰 차이를 나타내지 않고 있다.

따라서, 인산석고 30% 혼합시료의 침강속도는 준설편토의 침강속도보다 약 77%~167% 정도 빠른 것으로 나타났다. 이는 인산석고가 준설편토의 침강속도를 촉진시킨 것으로 판단되며, 인산석고의 CaSO₄가 이온화되어 준설편토의 입자를 응집시키는 응집제 작용을 하는 것으로 판단된다.

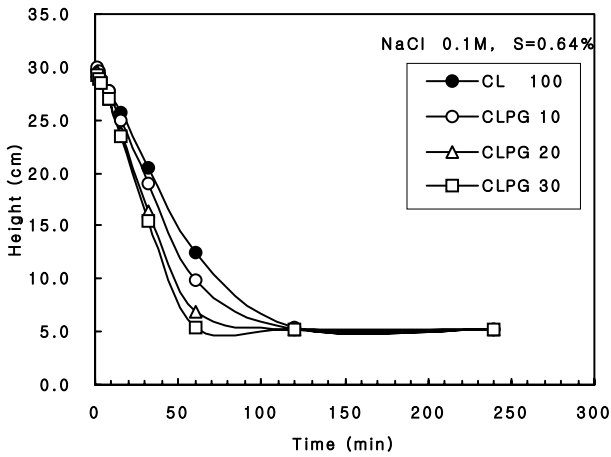
표 3. 침강속도 (단위 : cm/min)

구분	염분도			
	S=0%	S=0.64%	S=3.12%	S=5.07%
CL 100	0.218	0.227	0.301	0.281
CLPG 10	0.234	0.271	0.331	0.326
CLPG 20	0.265	0.388	0.409	0.451
CLPG 30	0.388	0.424	0.501	0.752

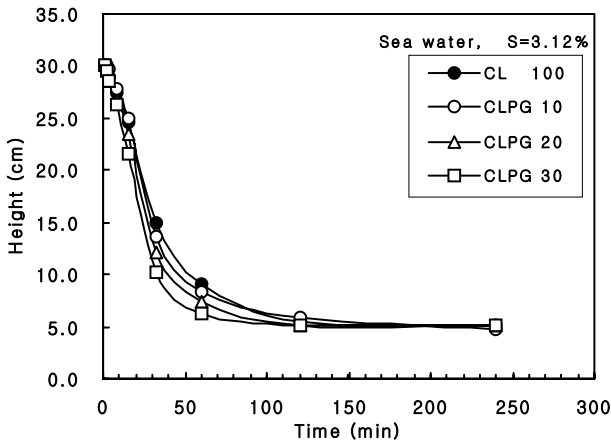
참고) CL 준설편토, PG 인산석고



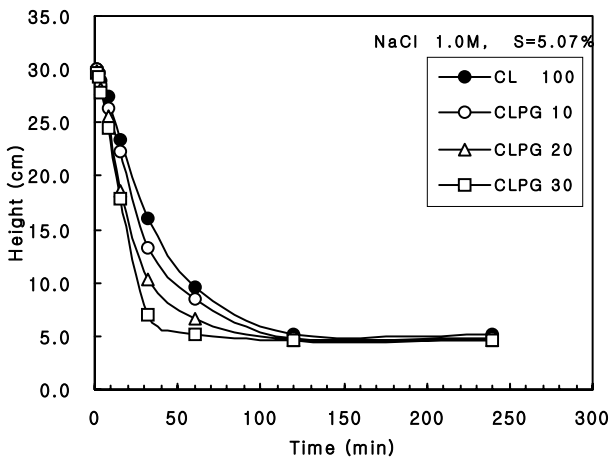
(a) 증류수



(b) NaCl 0.1M



(c) 해수



(d) NaCl 1.0M

그림 4. 인산석고 혼합 준설향토의 침강곡선

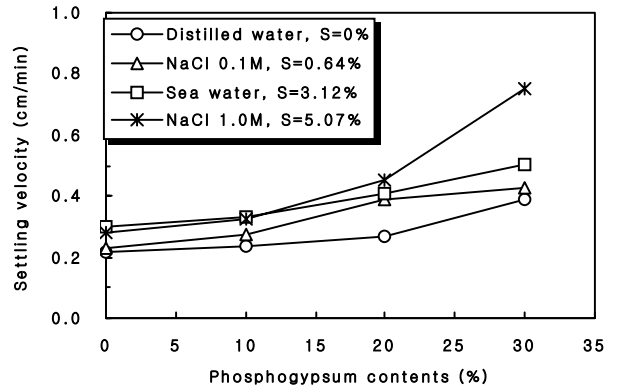


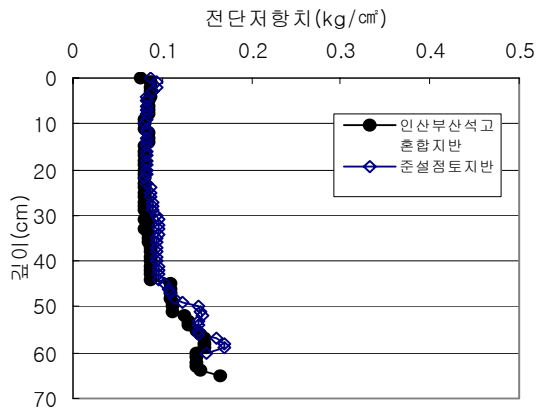
그림 5. 인산석고 혼합준설향토의 침강속도

4. 현장 지지력 분석

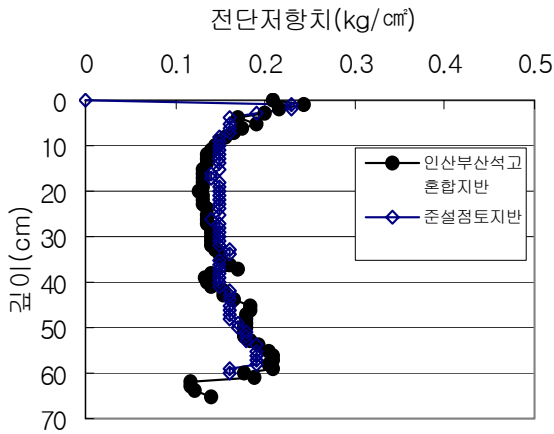
준설향토 100% 지반과 준설향토에 인산석고를 30% 혼합지반에 대하여 콘관입시험을 실시하였다. 콘관입시험은 혼합시공 후 90일, 120일, 140일 경과 후 실시하였다. 그림 6은 준설향매립 후 시간경과에 따른 준설향토와 인산석고 혼합지반에 대한 콘관입시험 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

그림에서 준설향매립 후 90일 경과 후 준설향토지반의 콘관입저항치는 60cm 깊이에서 0.17kg/cm^2 , 인산석고 혼합지반은 0.168kg/cm^2 로 나타났으며, 준설향매립 140일 경과 후, 깊이 60cm에서는 준설향토지반의 콘저항치는 0.16kg/cm^2 과 인산석고 혼합지반의 콘저항치가 0.15kg/cm^2 로 큰 차이 없이 유사하게 나타났다. 준설향토지반과 인산석고 혼합지반에 대한 준설향매립 후 90일 경과 후 표층의 콘관입 저항치가 0.08kg/cm^2 에서 140일 경과 후 $0.25\sim 0.26\text{kg/cm}^2$ 으로 증가하였으며, 이는 표층건조에 의한 것으로 판단된다. 깊이 60cm에서는 $0.15\sim 0.17\text{kg/cm}^2$ 의 범위로 시간경과에 따른 저항값의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서, 인산석고 혼합지반의 지지력 변화는 준설향토지반과 유사한 거동을 나타내는 것으로 판단된다.

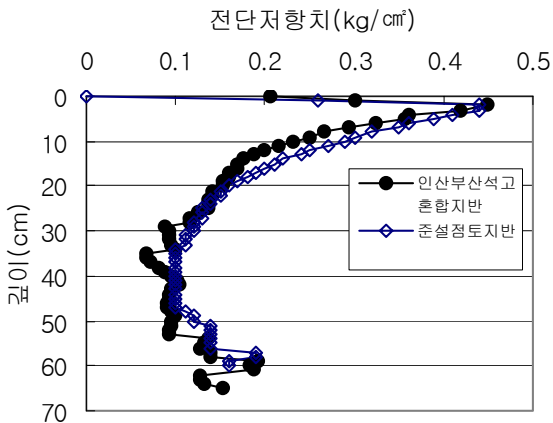
본 논문에서는 인산석고와 준설향토의 화학적 반응에 한하여 지반의 강도변화를 관측하기 위하여 60cm 위치의 저항값을 비교하였으며, 이는 측정할 수 있는 밑단 바닥부분이며, 건조에 의한 영향을 최소화 할 수 있는 부분이기 때문이다.



(a) 90일 경과



(b) 120일 경과



(c) 140일 경과

그림 6. 준설편토와 인산석고 혼합지반의 콘관입시험 결과

5. 환경특성 분석

환경적 특성으로는 현장시험에 의해 발생된 침출수를 수질환경보전법에서 요구하는 방류수 수질분석을 실시하였다. 수질분석을 위하여 준설편토지반과 인산석고 혼합지반에서 발생한 침출수는 준설편토 후 토립자가 자연 침강한 다음 90일 경과 후 채취하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

실험결과를 살펴보면, 생물학적 산소요구량, 부유물질량, 화학적 산소요구량 등 법적 기준치 이내로 나타났으며, pH의 범위는 준설편토는 7.05~8.40, 인산부산석고 혼합지반은 6.4~6.9의 범위를 나타내고 있다. 그 외의 중금속은 법적기준치 이내의 값을 나타내고 있다. 따라서, 인산석고를 준설편토재로 활용할 경우, 준설편토와 인산석고 혼합재료의 부유물질량이 감소시간을 고려하여 사용하며, 청정지역을 제외한 가지역, 나지역, 특례지역에 활용 가능한 것으로 생각되며 이는 법적기준을 만족하기 때문이다.

6. 결론

인산석고를 준설편토재로 활용하기 위하여 일련의 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 인산석고는 0.074mm이하 통과율이 97.14%, 곡률계수 2.61, 균등계수 3.59, 흙의 분류로 ML로 나타났다.
2. 인산석고 30% 혼합시료의 침강속도는 준설편토의 침강속도보다 약 77%~167% 정도 빠른 것으로 나타났는데 이는 인산석고의 CaSO_4 가 이온화되어 준설편토의 입자를 응집시키는 응집제 작용을 하는 것으로 판단된다.
3. 현장시험을 통한 준설편토지반과 인산석고 혼합지반에 대하여 준설편토 후 인산석고 혼합지반의 지지력은 준설편토지반과 거의 유사한 거동을 나타내는 것으로 판단된다.
4. 현장시험에서 발생된 침출수의 수질분석결과, 법적기준치 이내의 값으로 환경적 영향이 적은 것으로 생각되고, 인산석고를 준설편토재로 활용할 경우, 준설편토와 인산석고 혼합재료의 부유물질량이 감소시간을 고려하여 사용하며, 법적기준을 만족하므로 청정지역을 제외한 가지역, 나지역, 특례지역에 활용 가능한 것으로 판단된다.

표 4. 현장 발생 침출수의 수질분석 결과

지역 구분	항목	생물화학적 산소요구량 (mg/ℓ)	화학적 산소요구량 (mg/ℓ)	부유물질량 (mg/ℓ)	수소이온농도	노말렉신추출물질 함유량* (mg/ℓ)	페놀류 함유량 (mg/ℓ)	시안 함유량 (mg/ℓ)	크롬 함유량 (mg/ℓ)	용해성철 함유량 (mg/ℓ)	아연 함유량 (mg/ℓ)	구리 함유량 (mg/ℓ)	카드뮴 함유량 (mg/ℓ)	수은 함유량 (mg/ℓ)	유기인 함유량 (mg/ℓ)
청정지역		40이하	50이하	40이하	5.8~8.0	5이하	1이하	0.2이하	0.5이하	2이하	1이하	0.5이하	0.02이하	불검출	0.2이하
가지역		80이하	90이하	80이하	5.8~8.0	30이하	3이하	1이하	2이하	10이하	5이하	3이하	0.1이하	0.005이하	1이하
나지역		120 이하	130 이하	120 이하	5.8~8.0	30이하	3이하	1이하	2이하	10이하	5이하	3이하	0.1이하	0.005이하	1이하
특레지역		30이하	40이하	30이하	5.8~8.0	30이하	5이하	1이하	2이하	10이하	5이하	3이하	0.1이하	0.005이하	1이하
준설점토		1.82	31.0	26	7.05	ND	ND	ND	0.101	0.080	0.041	0.027	0.022	ND	ND
준설점토+인산석고 30%		1.72	28.0	12	6.82	ND	ND	ND	0.051	0.091	0.038	0.064	0.023	ND	ND

구분	항목	비소 함유량 (mg/ℓ)	납 함유량 (mg/ℓ)	6가크롬 함유량 (mg/ℓ)	용해성망간함유량 (mg/ℓ)	불소 함유량 (mg/ℓ)	PCB 함유량 (mg/ℓ)	대장균 군수 (개/ml)	온도 (도)	색도 (도)	총질소 (mg/ℓ)	총인 (mg/ℓ)	트리클로로에틸렌 (mg/ℓ)	테트라클로로에틸렌 (mg/ℓ)	음이온계면활성제 (mg/ℓ)
청정지역		0.1이하	0.2이하	0.1이하	2이하	3이하	불검출	100이하	40이하	200이하	30이하	4이하	0.06이하	0.02이하	3이하
가 지역		0.5이하	1 이하	0.5이하	10이하	15이하	0.003이하	3000이하	40이하	300이하	60이하	8이하	0.3이하	0.1이하	5이하
나 지역		0.5이하	1 이하	0.5이하	10이하	15이하	0.003이하	3000이하	40이하	400이하	60이하	8이하	0.3이하	0.1이하	5이하
특레지역		0.5이하	1 이하	0.5이하	10이하	15이하	0.003이하	3000이하	40이하	400이하	60이하	8이하	0.3이하	0.1이하	5이하
준설점토		ND	0.064	ND	0.110	0.04	ND	-	-	53	8.35	0.12	ND	ND	0.10
준설점토+인산석고 30%		ND	0.105	ND	2.866	0.02	ND	-	-	67	7.47	0.68	ND	ND	0.08

*동식물 유지류

(접수일자 : 2003년 9월 16일)

참 고 문 헌

1. 이송, 양태선, 황규호(1994), 준설점토의 자중압밀 특성에 관한 연구. 대한토목학회논문집, 대한토목학회, 제14권, 제4호, pp. 953~963.
2. Blight, G. E.(1969), Waste gypsum as an embankment material. Proceedings of the Seventh International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, pp. 39~43.
3. Chang, W. F.(1990), Engineering properties and construction applications of phosphogypsum. Phosphate Research Institute University of Miami, University of Miami Press.
4. Florida Institute of Phosphate Research(2000), Tonnage of Phosphogypsum Generated. Strategic Assessment of Florida's Environment.
5. Imai, G.(1980), Settling behavior of clay suspension. Soils and Foundations, Japanese Society of Soil Mechanics and Foundation Engineering, Vol. 20, No. 2, pp. 61~77.
6. Pericleous, M. I., and Metcalf, J. B.(1996), Resilient modulus of cement-stabilized phosphogypsum. Journal of Materials in Civil Engineering, Materials Engineering Division, Vol. 8, No. 1, pp. 7~10.
7. Taha, R.(1989), Utilization of by-product gypsum in road construction. Doctor of Philosophy Dissertation, Texas A&M University.
8. Wrench, B. P., and Blight, G. E.(1985), Compressibility of neutralized phosphogypsum. Proceedings of the Eleventh International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Vol. 3, pp. 1321~1326.