

## 고화토차수층에 대한 산성침출수의 영향과 대책방안 산업부산물(고로슬래그, 플라이애쉬) 재활용 방안 중심으로 -

조재범\* · 현재혁<sup>†</sup> · 이종득\* · 박정구\*

충남대학교 환경공학과 · \*환경관리공단 토양지하수사업처

(2005년 11월 17일 접수, 2006년 2월 20일 채택)

### Effect of Acidic Leachate on the Cement-based Landfill Soil Liner System

Jae-Beom Cho\* · Jae-Hyuk Hyun<sup>†</sup> · Jong-Deuk Lee\* · Jung-Ku Park\*

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

\*Department of Soil and Ground Water, Environmental Management Corporation

**ABSTRACT** : This study was to investigate the effect of acidic leachate on the landfill liner system and healing of cracks by using industrial by-products; BFS(Blast Furnace Slag) and FA(Fly Ash). From the results of pH measurement, for OPC(Ordinary Portland Cement) and DM(Dredged Mud) mixtures immersed acidic leachate, the initial pH(4.5~5.5) was heavily increased to approximately 10 after 60 days experiment due to the production of 2 mole OH<sup>-</sup> which was occurred by hydrolysis of CaO and MgO etc.. Meanwhile, the initial pH of acidic leachate immersed DM mixtures with BFS and FA respectively was lasted for longer period as compared to the comparison. The reason was that production of low Ca C-S-H hydrates which stabilized in acidic liquid. The physical properties(compressive strength, hydraulic conductivity) of DM mixtures added BFS and FA was improved. It was concluded that the dissolution of hydrates was disturbed by high alkalinity of BFS and FA.

**Key Words** : Blast Furnace Slag, Fly Ash, Dredged Mud

**요약** : 본 연구는 산성상태의 침출수가 차수층에 미치는 영향을 규명하고 연간 산업부산물로 다량 배출되는 고로슬래그, 플라이애쉬를 재활용하기 위한 한 방안으로 매립지 차수층에 첨가시의 역할을 규명하기 위한 기초연구자료이다. 산성침출수가 고화차수층에 미치는 영향을 고찰하기 위해 압축강도와 투수계수 실험결과, 고화재(시멘트)와 준설퇴토로 성형된 고화차수층의 경우 산성상태의 침출수에 노출됨에 따라 압축강도 감소와 투수계수 증가현상을 나타내었다. 반면 고로슬래그와 플라이애쉬를 첨가한 고화토차수층의 경우는 산성상태의 침출수에 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다. 이는 고알칼리 상태를 나타내는 고로슬래그와 플라이애쉬의 경우 차수층 내부로 침투되어 수화반응에 의해 생성된 칼슘계 수화물을 용해하는 산성물질의 용해작용을 방해하기 때문으로 판단된다.

**주제어** : 고로슬래그, 플라이 애쉬, 준설퇴토

## 1. 서론

현재 우리나라의 경우 발생폐기물 중 68% 이상이 매립처분에 의존하고 있다. 2003년 7월부터 생활폐기물 중 음식폐기물의 직매립(2005년 음식폐기물 직매립 금지법 시행)을 금지하고 사료화/퇴비화와 같은 재활용 방향으로 유도하고 있으나 매립지 관리 소홀로 음식폐기물이 반입되고 있는 실정이다.

매립지 차수층 포설 후 이러한 유기성폐기물의 매립이 본격적으로 시작되면, 강우/강설과 폐기물 자체에서 발생하는 수분에 의해 침출수가 발생된다.

매립초기에는 HDPE(High Density Poly Ethylene)와 같은 고밀도 폴리에틸렌 수지에 의해 침출수가 차단되어 차수층이 침출수와 접촉할 가능성이 적지만 매립중기 이후에는 폐기물의 하중 및 매립지 중장비의 이동에 따른 하중으로 인해 차수막이 파손되어 고화차수층이 침출수에 노출될 가능성이 있다.

침출수 중의 여러 가지 성분들 중 중금속, 유기물질, pH, 황산염 등에 의해 고화차수층이 손상될 수 있는데 특히 매립초기의 낮은 산성상태를 나타내는 침출수에 의해 고화차수층의 균열이 가속화될 수 있다.

시멘트와 같은 Ca계통의 고화재에 의해 포설된 고화차수층은 일반적으로 산에 가용성<sup>1)</sup>인데 이는 고화차수층이 산성의 pH를 나타내는 침출수에 노출될 때 Ca<sup>2+</sup>이온이 용액 중으로 용출되기 때문이다. 즉, 수화반응에 의해 생성된 에트린가이트나 모노셀레이트와 같은 미세수화물에서 Ca<sup>2+</sup> 이온이

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: jayhh@cnu.ac.kr  
Tel: 042-821-6673

Fax: 042-822-5610

용출되어 수화물들이 차지하던 공극이 증대되어 밀도가 작아져<sup>2)</sup> 압축강도저감 및 투수계수의 증가를 유발한다. 이에 따라 고화차수층이 파괴되어 주변 환경으로 침출수를 누출시킬 가능성이 커지게 된다.

따라서 본 연구에서는 초기 발생 산성침출수에 의해 차수층이 받는 물리·화학적 특성 변화를 분석하여 균열의 원인을 규명하고 이를 대처하기 위한 방안을 모색하고자 한다. 이를 위해 침출수 상의 pH 변화, Ca<sup>2+</sup> 농도 변화를 분석하였고 산성물질이 차수층의 어느 지점까지 침투하는지를 파악하는 산성침투깊이 실험을 병행하였다. 또한 산성상태의 침출수에 대한 압축강도저감 및 투수계수 증가 현상을 보완하기 위한 방법으로 산업부산물(플라이애쉬, 고로슬래그)을 첨가하였을 경우의 물리·화학적 특성변화를 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

모토로는 김포 해안지역의 준설향토를 이용하였고 고화재로는 일반 포틀랜드시멘트를 이용하였다.

산성 침출수에 의해 발생될 수 있는 차수층의 균열을 방지하기 위해 산업부산물로 연간 다량 발생되고 있는 플라이애쉬와 고로슬래그를 이용하였다.

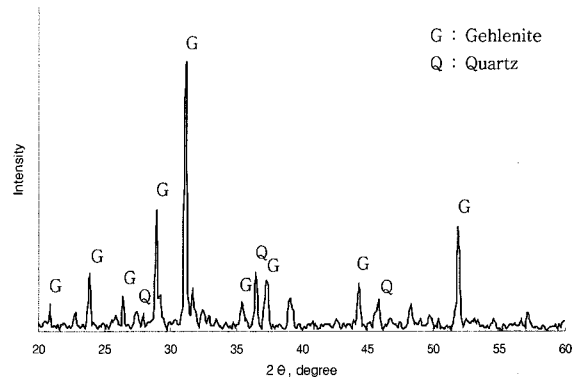
Table 1에 고로슬래그, 플라이애쉬의 XRF 분석결과를 나타내었다. 고로슬래그는 CaO가 다량 함유되어 있는 것으로 나타났고 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주종을 이루는 것으로 나타났다. 플라이애쉬의 XRF 분석결과, SiO<sub>2</sub>(46.48%)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(29.54%)가 주요 성분을 이루는 것으로 나타났으며 CaO는 6.24%로 나타났다.

Fig. 1과 Fig. 2에 고로슬래그와 플라이애쉬의 XRD 분석결과를 각각 나타내었다. 고로슬래그의 경우, Gehlenite(2CaO ·

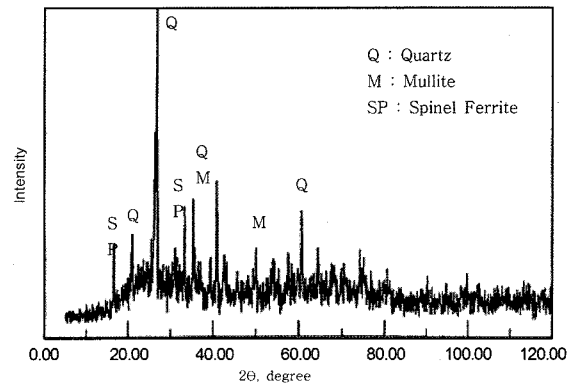
**Table 1.** Chemical composition of BFS and FA

| Composition                      | DM    | BFS   | FA <sup>3)</sup> | OPC   |
|----------------------------------|-------|-------|------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                 | 67.33 | 30.85 | 46.48            | 20.40 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 12.21 | 13.34 | 29.54            | 5.80  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * | 3.66  | 3.23  | 5.10             | 3.10  |
| TiO <sub>2</sub>                 | 0.67  | 0.65  | 1.01             | -     |
| MnO                              | 0.06  | 0.35  | 0.03             | -     |
| CaO                              | 2.53  | 41.02 | 6.24             | 62.60 |
| MgO                              | 1.23  | 5.35  | 0.48             | 3.60  |
| K <sub>2</sub> O                 | 2.43  | 0.37  | 0.74             | 0.77  |
| Na <sub>2</sub> O                | 2.17  | 0.19  | 0.02             | 0.13  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 0.10  | -     | 0.26             | -     |
| SO <sub>3</sub>                  | -     | 0.87  | -                | 1.90  |
| L.O.I                            | 7.61  | 3.78  | 10.1             | 1.70  |
| Total(%)                         | 100   | 100   | 100              | 100   |

L.O.I : Loss of Ignition, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* : total Fe  
 BFS(Blast Furnace Slag), OPC(Ordinary Portland Cement),  
 FA(Fly Ash), DM(Dredge Mud)



**Fig. 1.** XRD analysis of BFS.



**Fig. 2.** XRD analysis of FA.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>)와 석영이 주요 광물로 나타났다. 플라이애쉬의 경우는 1.74 Å, 1.54 Å, 1.88 Å의 회절각에서 Quartz(SiO<sub>2</sub>)의 높은 피크가 형성되고 2.07 Å, 1.62 Å에서 Ferrite spinel[(Mg, Fe)(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], 9.36 Å에서 Mullite(Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)가 피크를 이루고 있다. 또한 회절각도 35.3°에서 2.28 Å에서는 Quartz와 Mullite의 혼합물이 나타났다.

Fig. 3과 Fig. 4에 고로슬래그와 플라이애쉬의 SEM 분석결과를 나타내었다. 고로슬래그의 경우, 입자들의 크기가 매우 크며 다양하게 분포되어 있는 것을 알 수 있으며 플라이애쉬의 입자의 형태는 구형으로 나타났다.

고로슬래그와 플라이애쉬를 첨가한 시료의 소성지수는 Table 2에 나타난 바와 같이 모두 미국 EPA 기준치와 이탈리아 기준치 10% 이상을 만족하는 것으로 나타나 매립지 차수층 시공시 작업성(workability)이 좋을 것으로 판단된다.<sup>4)</sup>

### 2.2. 실험방법

매립초기에 발생하는 산성상태의 침출수가 차수층에 미치는 영향을 살펴보기 위해 산성상태의 침출수(1M 아세트산 첨가)에 성형된 원주형 공시체를 수침시킨 후 시간에 따른 침출수 상의 pH 변화와 Ca<sup>2+</sup> 이온농도의 변화, 산성침투깊이를 분석하였다. 또한 산성상태의 침출수에 수침된 공시체의 압축강도와 투수계수변화를 분석하였다.

실험을 위해 성형된 공시체는 원주형(Φ 100 mm, H 140 mm)으로 제작하였고 산성침투깊이 실험은 Fig. 5에 나타난 바와



Fig. 3. SEM analysis of BFS(×10,000).

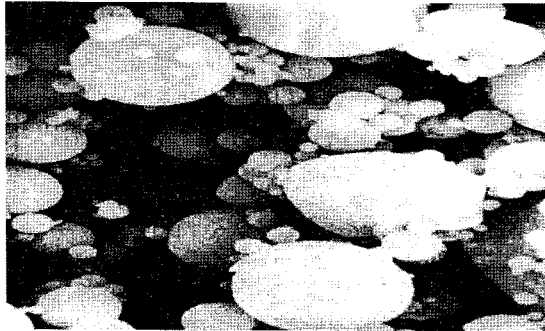


Fig. 4. SEM analysis of FA(×10,000).

Table 2. Liquid limit, plastic limit, and plasticity index of mixtures

| Items  | Water content(%) |               | Plasticity Index |
|--------|------------------|---------------|------------------|
|        | Liquid Limit     | Plastic Limit |                  |
| C5D    | 33.4             | 12.3          | 21.1             |
| C5DG10 | 27.0             | 15.8          | 11.2             |
| C5DF10 | 28.4             | 18.1          | 10.3             |

C: Cement, D: Dredge mud, G: Blast Furnace Slag, F: Fly ash

같이 산성상태의 침출수에 노출된 공시체를 수침 시간에 따라 꺼내 1 mm의 줄을 이용하여 절삭하면서 산성침투깊이를 측정하였다.

페놀프탈레인 지시약을 이용하여 차수층 표면에 분무기를 이용하여 뿌린 후 색변화를 분석하고 색변화가 무색에서 자홍색으로 변할 때까지 공시체의 대칭축을 중심으로 표면을 1 mm 단위로 절삭하면서 반복 실험하였다.

실험에 사용된 침출수는 K시 K매립지에서 발생하는 시료를 채취하여 사용하였으며 매립 초기시 침출수가 산성상태를 나타내므로 pH 4.5~5.5를 맞추기 위해 1 M의 아세트산을 첨가하였다. 아세트산을 첨가한 이유는 초기 매립지 내에서 발생하는 침출수는 산성상태를 나타내는데 이는 유기물질(오염원: 음식물)의 발효 및 산화과정에서 Fatty Acid(지방산)와 더불어 아세트산이 발생되기 때문이며 아세트산은 지방산(Fatty Acid)과 더불어 매립초기의 침출수를 산성상태로 만든다.

산성상태의 침출수에 수침시키기 전 산성상태의 침출수가 발생하는 현상시간을 고려하여 공시체를 6개월(180일) 습윤양생 시킨 후 수침하였다.

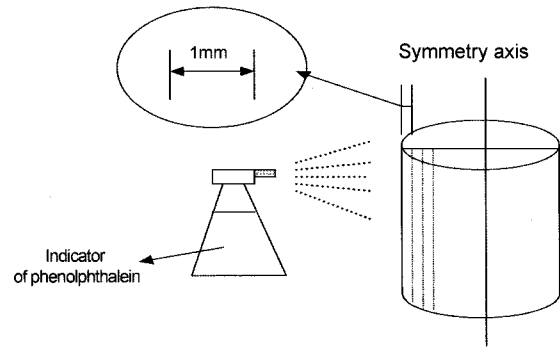


Fig. 5. Experimental schematic diagram of acid penetration depth.

### 3. 실험결과 및 토의

#### 3.1. 화학적 변화

시멘트(5% w, dry basis)와 준설풀토(95% w, dry basis) 혼합물(이하 C5D)을 60일 습윤양생 후, pH 4.5~4.8을 유지하는 침출수 상에 수침시킨 결과, C5D의 1일, 7일, 14일, 28일, 60일에서 pH는 4.8, 5.5, 7.5, 9.7, 10.0으로 각각 나타났다.

C5D의 초기 pH가 4.5~5.5를 유지하는 것은 시멘트와 토립자의 완충작용에 의한 것으로 판단된다. 한편 수침시간이 경과함에 따라 점차적으로 pH가 상승하여 침출수가 알칼리성 상태가 되는데 이는 시멘트에 함유되어 있는 CaO, MgO 등이 수화·분해 반응에 의해 OH<sup>-</sup>를 용출하기 때문이다.<sup>5)</sup>

침출수 상의 pH가 알칼리 상태가 된다는 것은 C5D의 차수층에서 수화반응에 의해 생성된 칼슘실리케이트(calcium silicate hydrate) 및 칼슘알루미네이트실리케이트(calcium aluminate silicate), portlandite[Ca(OH)<sub>2</sub>] 등과 같은 칼슘화합물에서 Ca<sup>2+</sup>이온이 용출됨을 의미한다.

Ca<sup>2+</sup>가 용출되는 과정을 살펴보면, 수화반응에 의해 생성된 여러 가지 수화물 내에 있는 Ca<sup>2+</sup> 이온이 침출수 내의 acetic acid와 반응하여 칼슘아세테이트(calcium acetate)를 형성하는데 칼슘아세테이트는 용해가 잘 되기 때문에 차수층 표면으로 유출되어 Fig. 2에 나타난 바와 같이 화이트젤(white gel)을 형성한다. 이러한 현상에 의해 차수층의 압축강도가 저감된다.<sup>6)</sup>

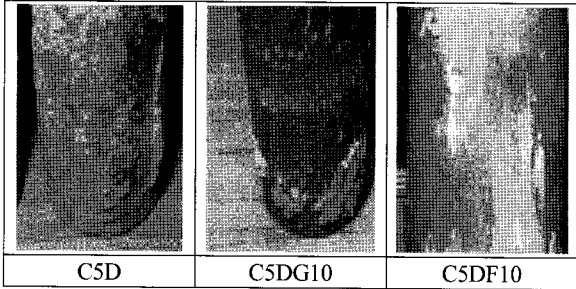
시멘트(5% w, dry basis)와 준설풀토 혼합물에 고로슬래그를 10% 첨가한 혼합물(이하 C5DG10)을 60일 습윤양생 후, pH 4.5~4.8을 유지하는 침출수 상에 수침시킨 결과, 7일까지 pH는 4.8~5.0을 유지하였고, 14일, 28일, 60일 pH는 5.6, 8.5, 8.9, 8.9로 각각 나타났다.

시멘트(5% w, dry basis)와 준설풀토 혼합물에 플라이애쉬를 10% 첨가한 혼합물(이하 C5DF10)을 60일 습윤양생 후, pH 4.5~4.8을 유지하는 침출수 상에 수침시킨 결과, 8일까지 pH 4.8~5.1을 유지하였고, 14일, 28일, 60일 pH는 5.7, 8.9, 9.0, 9.1로 각각 나타났다.

대조군(C5D)과 비교시 고로슬래그와 플라이애쉬를 혼합한 시료(C5DG10, C5DF10)의 pH 변화폭이 작게 나타났는데 이는

**Table 3.** Ca<sup>2+</sup> concentration with leaching time

|               |        | C5D  | C5DG10 | C5DF10 |
|---------------|--------|------|--------|--------|
| Conc.<br>mg/L | 1 day  | 53.6 | 39.6   | 27.2   |
|               | 28 day | 68.3 | 48.4   | 34.8   |
|               | 60 day | 72.6 | 60.7   | 40.7   |



**Fig. 6.** White gel of mixtures with leaching time 28 days.

고로슬래그와 플라이애쉬의 화학적 조성결과, Table 1에 나타난 바와 같이 Ca/Si가 2.03과 0.21으로 각각 나타나 Ca/Si가 4.69으로 나타난 OPC와 비교시 안정성이 있는 low-Ca C-S-H 수화물을 형성하기 때문이다.<sup>7)</sup> 이는 고로슬래그와 플라이애쉬 첨가시 시간경과에 따른 Ca<sup>2+</sup> 농도(Table 3)가 대조군과 비교시 낮게 나타난 것과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 화이트젤(white gel)이 많이 생성되지 않은 결과와도 일치함을 알 수 있다.

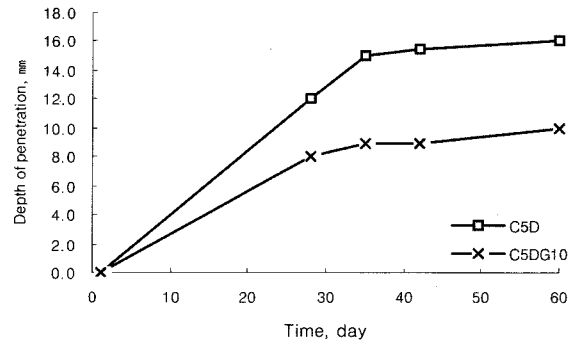
### 3.2. 산침투 깊이 변화

산 침투깊이는 산성물질이 차수층 내로 어디까지 침투했나를 측정함으로써 압축강도의 변화를 간접적으로 판단할 수 있는 지표가 된다. 즉, 산성물질이 차수층 내부로 확산되어 수화반응에 의해 생성된 칼슘계수화물에서 Ca<sup>2+</sup>이온을 용출시키게 되면 공시체는 pH 9이하의 상태가 된다. 이 때 수화물이 차지하던 공간이 파괴되어 압축강도 저감 및 투수계수 증가가 발생된다.<sup>8)</sup>

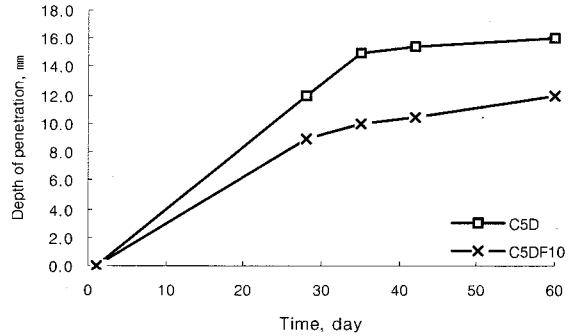
산 침투깊이 측정결과, C5D의 경우, Fig. 7과 Fig. 8에 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따라 28일 12.0 mm에서 60일 16.0 mm로 증가하는 경향을 나타낸 반면 고로슬래그가 첨가된 C5DG10의 경우는 28일 8.0 mm에서 60일 10.0 mm, 플라이애쉬가 첨가된 C5DF10의 경우는 28일 9.0 mm에서 60일 12.0 mm로 각각 나타나 고로슬래그와 플라이애쉬 첨가시 산에 대한 저항성이 큼을 알 수 있다.

### 3.3. 압축강도변화와 투수계수 변화

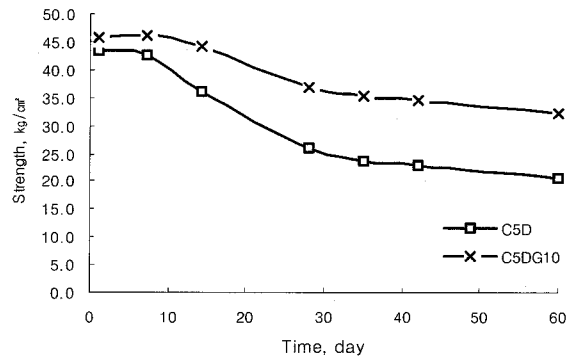
산성침출수에 노출된 EC5D의 압축강도는 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 고로슬래그와 플라이애쉬를 첨가한 C5DG10과 C5DF10의 압축강도도 Fig. 9와 Fig. 10에 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으나 대조군(C5D)과 비교시 압축강도 감소 폭이 적게 나타났다. 이는 산 침투깊이의 연구결과와 일치한다.



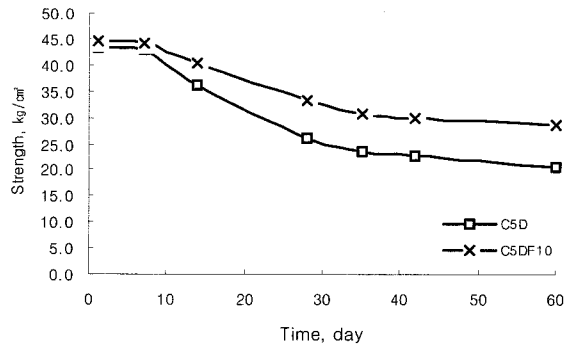
**Fig. 7.** Depth of acid-penetration of mixtures with BFS.



**Fig. 8.** Depth of acid-penetration of mixtures with FA.



**Fig. 9.** Uniaxial strength of mixtures with BFS.



**Fig. 10.** Uniaxial strength of mixtures with FA.

한편 산성에 노출된 C5D의 투수계수는 압축강도가 감소함에 따라 투수계수가 큰 폭으로 증가하는 경향을 나타낸 반면 C5DG10과 C5DF10의 투수계수는 Fig. 11과 Fig. 12에 나타난 바와 같이 증가폭이 적게 나타났다.

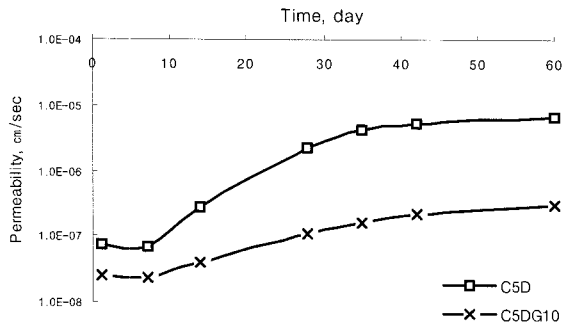


Fig. 11. Permeability of mixtures with BFS.

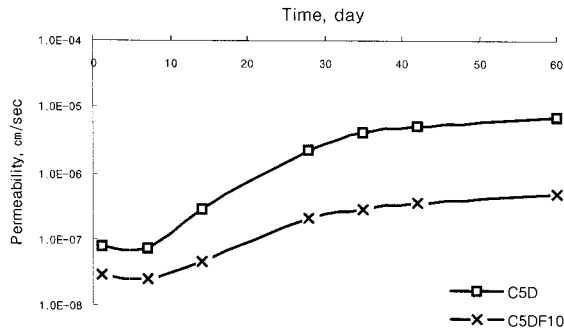


Fig. 12. Permeability of mixtures with FA.

#### 4. 결론

본 연구는 산성상태의 침출수가 차수층에 미치는 영향을 규명하고 연간 산업부산물로 다량 배출되는 고로슬래그, 플라이애쉬를 재활용하기 위한 한 방안으로 매립지 고화차수층에 첨가시의 역할을 규명하기 위한 기초연구로, 다음과 같은 연구 결론을 도출하였다.

1) 시멘트와 준설풍토 혼합물에 고로슬래그와 플라이애쉬를 10% 첨가한 혼합물을 산성상태의 침출수에 수침시킨 결과, 시간 경과에 따라 pH의 변화폭이 대조군과 비교시 작게 나타났는데 이는 고로슬래그와 플라이애쉬의 화학적 조성결과, Ca/Si가 비율이 OPC와 비교시 낮게 나타나 안정성이 있는 low-Ca C-S-H 수화물을 형성하기 때문으로 판단된다.

2) 산성상태의 침출수에 노출된 대조군 혼합물의 압축강도와 투수계수는 시간이 경과함에 따라 큰 폭으로 감소, 증가하는 경향을 나타낸 반면 고로슬래그와 플라이애쉬를 첨가한 실험군 혼합물의 압축강도는 시간이 경과함에 따라 소폭

으로 감소, 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 고알칼리 상태를 나타내는 고로슬래그와 플라이애쉬의 경우 차수층 내부로 침투되어 수화반응에 의해 생성된 칼슘계 수화물을 용해하는 산성물질의 용해작용을 방해하기 때문으로 판단된다.

위의 결론을 토대로 플라이애쉬와 고로슬래그를 이용한 산성침출수에 대한 고화차수층의 저항성을 다소 큰 것으로 나타나 산업부산물을 고화차수층에 이용하여 재이용한다는 것은 경제적 측면에서 바람직할 것으로 판단된다. 그러나 산업부산물을 이용한 고화차수층은 장기적으로 토양 및 수계에 자체 내에 포함되어 있는 유해물질을 유출시킬 수 있는 인자가 될 수 있으므로 장기적인 모니터링을 통한 재이용 방안을 도출해야할 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 논문은 2005년도 대전·충남지역 대전환경기술개발센터의 일부지원에 의해 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- O'Rourke, T. D., "Shear strength characteristics of sand-polymer interfaces," *J. Geotech. Eng.*, **116**, 451~469(1990).
- Ouki, S. K., Hills, C. D., "Microstructure of portland cement Pastes containing metal nitrate salts," *Waste Management*, **22**, pp. 147~151(2002).
- 한국건설기술연구원, 인공차수재 및 복토재 개발, pp. 96~97(1997).
- 정하익, 폐기물 매립지 차수재 개발, 한국건설기술연구원 연구보고서 KICT/95-GE-1202, pp. 30~31(1995).
- 조재범, 산업부산물을 이용한 토질개량제로서의 중금속 불용화 연구, 충남대학교 석사학위 논문(1999).
- Harrison, W. H., "Durability of concrete in acidic soils and waters," *Cement Concrete Res.*, **1**, 18~24(1987).
- Backhrev, T., Sanjayan, J. G., Cheng, Y. -B., "Hydration of portland activated slag cement," *Cement Concrete Res.*, **33**, 1450~1457(2003).
- Parrot, L. J., A review of carbonation in reinforced concrete, *Cement Concrete Assoc.*, **126**(Report C/1-0987) (1987).