

차수재로의 광산슬러지 재활용 적용성 평가: Part I: 광산배수슬러지 및 혼합차수재의 물리·화학적 성질

Evaluation of Field Applicability with Coal Mine Drainage Sludge (CMDS) as a Liner: Part I: Physico-Chemical Characteristics of CMDS and a Mixed Liner

이 재 영¹ Lee, Jai-Young
배 선 영^{2*} Bae, Sun-Young
우 승 현³ Woo, Seung-Hyun

ABSTRACT

CMDS (Coal Mine Drainage Sludge) is mainly generated from acid mine drainage during physicochemical treatment or electrical purification. CMDS is well worth considering on recycling possibilities in various areas. This research applies the liner and cover materials using waste disposal landfill generally to treat acid mine drainage sludge. In this Part I of the two parts paper, physico-chemical characteristics of CMDS, bentonite and cement to prepare the liner have been identified using XRD, XRF, FESEM. In addition, combining their physicochemical characteristics, the optimum mixing ratio has been determined to be 1: 0.5: 0.3 for CMDS: bentonite: cement by the batch tests. Initial permeability of CMDS was 7.10×10^{-7} cm/s. Through the leaching test, it was confirmed that its mixture was environmentally safe. In the Part 2, a large-scale Lysimeter was used to simulate the effects of the layer on the freeze/thaw for evaluation on field applicability and stability.

요 지

광산배수슬러지는 산성광산배수를 물리·화학적 혹은 전기적으로 정화할 때 주로 생성된다. 여러 분야에서 광산배수슬러지의 재활용 가능성을 연구하는 것은 중요한 일이다. 본 연구에서는 매립지 폐기물인 광산배수슬러지를 차수재와 복토재로의 재활용 적용성을 평가하였다. 두 part로 구성된 본 논문의 Part 1에서는, 광산배수슬러지, 차수재 형성을 위해 혼합한 벤토나이트와 시멘트의 물리·화학적 성질을 pH 측정 및 XRD, XRF, FESEM로 분석하였다. 회분식 시험을 통하여 광산배수슬러지를 벤토나이트, 시멘트와 혼합하고 다짐도, 투수시험 및 일축시험을 통하여 최적혼합배율을 광산배수슬러지 1 : 벤토나이트 0.5 : 시멘트 0.3으로 결정하였다. 광산배수슬러지의 초기 투수계수는 7.10×10^{-7} cm/s이었다. 광산배수슬러지는 유해물 용출시험을 통하여 환경에 안전하다는 것이 확인되었다. 본 논문의 Part 2에서는 라이시미터 (Lysimeter)를 사용하여 계절변화와 강우조건에 따른 하절기 건조/습윤 및 동절기 동결/융해의 과정을 통해 광산배수슬러지를 이용한 차수재 사용 시 환경 적용성 가능성 및 안정성을 고찰하고자 하였다.

Keywords : CMDS (Coal Mine Drainage Sludge), Physico-chemical characteristics, Bentonite, Optimum mixing ratio

1. 서 론

현재 우리나라 석탄광산의 경우 광물 내 다량의 황철석

(FeS₂) 등으로 인하여 산성광산배수(AMD: Acid Mine Drainage)가 형성되었다. 많은 금속의 주요 구성 광물인 황화광물 특성으로 인하여 필연적으로 발생하는 산성광산

1 정회원, 서울시립대학교 도시과학대학 환경공학부 교수 (Member, Professor, Department of Environmental Engineering, University of Seoul)
2* 비회원, 서울여자대학교 화학과 전임강사 (Non-member, Full-Time Lecturer, Department of Chemistry, Seoul Women's University, E-mail: sbae@swu.ac.kr)
3 비회원, 서울시립대학교 도시과학대학 환경공학부 박사과정 (Non-member, Graduate Student, Department of Environmental Engineering, University of Seoul)

배수는 광산 주변의 하천 및 지하수에 유입됨으로써 철 수산화물의 침전에 따른 수중 생태계 파괴, 수질의 악화 및 그에 따른 지표수·지하수 이용의 제약과 같은 문제를 발생 시키게 된다(Skousen and Ziemkiewicz, 1996). 이러한 산성광산배수의 악영향을 방지하기 위하여 물리·화학적 방법을 적용하거나, 침사지 등의 습지를 조성하여 배수의 pH 조절, 다양한 금속류의 침전 등 여러 가지 정화공정이 도입되었다. 하지만, 이러한 공정의 부산물로 중금속을 함유한 슬러지가 다량 발생되어 이 슬러지 처리가 심각한 문제로 인식되고 있는 실정이다(박영구 등, 2005; Cui 등, 2009).

이렇게 발생하는 처리슬러지는 매립처리하거나 시멘트 부 원료로만 소량 활용하고 있으며, 재활용에 대한 연구가 미흡하다. 이에 발생 슬러지의 처리비용 절감 및 산성광산 배수 처리시설 운영비 절감을 위한 다양한 재활용 기술 개발이 필요하고, 향후 국내외 자원 재개발 과정에서 발생하는 환경문제의 방지를 위한 기술력 보유가 시급한 실정이다.

국내 폐기물관리법에서 폐기물 매립시설에 대한 주요 관심사는 매립지의 차수 및 집수시설이 매립지 내 발생 침출수의 누출을 방지하는 것이다. 즉, 폐기물 매립시설에 있어서 차수시설은 침출수중에 오염물질이 공공수역으로 유출되는 것과 지하수로 혼입되는 것을 방지하기 위하여 설치하는 중요한 시설이다. 국내 폐기물 발생량의 대부분이 매립에 의존하고 있기 때문에 2차적인 환경 문제를 일으키지 않게 하기 위해서는 차수재의 차수기능 및 구조적 안정성 영향이 매립지 안정에 매우 중요한 요소이다. 차수재로 사용되는 대표적인 물질로는 Na-montmorillonite로 벤토나이트라고도 하며 비중이 작고 입경이 작아 비표면적이 큰 것이 특징이다. 또한 체적 팽창률이 높고 소성과 점성이 크며 물과 반응이 커 차수를 목적으로 한 재료로 많이 사용된다(Inyang 등, 2009, 2010). 포틀랜드 시멘트는 연약지반이나 팽창성 흙의 안정제로 많이 이용되고 있다. 고형화된 고화체는 화학적으로 안정화되어 중금속 용출이 일어나지 않거나 최소화 되어야 반영구 처리가 가능하다(Liu 등, 2010).

본 연구는 광산배수 슬러지를 재활용하기 위해서 광산배수 슬러지의 환경적 안정성을 물리 화학적 성질을 측정하여 규명하고, 현재 차수층 연구에 있어 가장 중심이 되는 투수계수와 압축강도에 초점을 두어 광산배수슬러지에 벤토나이트와 시멘트의 첨가를 통한 기능성 향상, 계절변화와 강우조건에 따른 하절기 건조/습윤 및 동절기 동결/융해 현상에 관한 연구의 평가를 통하여 향후 폐기물 매립

지 차수층의 혼합물질 적용을 위한 기초자료를 제공하고 자 한다.

Part 1에서는 광산배수슬러지의 현장 적용성을 평가하기 위하여, 차수재의 원료인 벤토나이트와 시멘트의 물리 화학적 성질을 규명하고, 투수계수와 압축강도를 초점으로 최적의 혼합배율을 결정하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

광산배수슬러지는 폐석탄광 배수를 전기 정화 공법으로 처리하는 과정에서 배출되는 슬러지를 이용하였다. 한국산업규격을 기본으로 토질 시험을 실시하였고, 국내 폐기물 관리법에 의한 유해물질 용출시험을 실시하여 유해물질 함량을 검출하였다.

벤토나이트(Bentonite)는 광산배수 슬러지 자체만의 투수계수는 $1 \times 10^{-7} \text{cm/s}$ 이상으로 매립지 차수재 기준에 만족하지 못함으로 투수계수의 저감 효과를 위해 V회사의 차수, 방수를 목적으로 하는 저가형 벤토나이트인 VOLCLAY-LF 제품을 사용하였다. 수분함량은 12% 미만이고, CEC는 70meq/100g 이상이며, 체적밀도는 0.75-1.10이다.

시멘트는 강도를 증진 시키는 목적으로 KS 5201 포틀랜드 시멘트(1종) 국내S사의 제품을 사용하였다. 체적밀도는 3.05보다 작으며, ignition loss는 3%보다 작다.

2.2 실험재료의 물리 화학적 성분분석

pH를 포함한 광산배수슬러지의 물리 화학적 특성을 다음과 같이 측정하였다.

X'Pert PRO/PHILLIPS를 이용하여 시료의 결정구조를 분석하였다. XRD 측정조건은 2theta 를 5-60로, step size 를 0.02로, scan speed는 2 sec/step으로, generator는 40k, 40mA로, 그리고 λ (Radiation)는 1.5406이었다. XRF (X-ray Fluorescence Spectrometer/S4 PIONEER/Bruker AXS)를 이용하여 정성 및 정량 분석을 수행하였다. 광산배수슬러지를 105°C 건조하여, 테시케이터에 넣어 냉각시킨 후, XRF용 프레스(Press)를 이용하여 3.5g의 시료를 1.5g의 바인더와 혼합하여 측정하였다. SEM 분석은 전계방출형 주사전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 시편의 내부 입자 형태나 배열의 상태를 알아보고자 수행하였다. 각각의 시료는 표면을 백금으로 코팅

한 후 특성을 고찰하였다.

2.3 최적혼합을 결정을 위한 물성 분석

다양한 혼합비율로 조성한 차수재를 28일 동안 양생한 후, 혼합 시료의 다짐도, 일축압축시험, 투수시험을 실행한 결과를 종합하여 최적혼합비율을 결정하였다.

물리·화학적 실험을 바탕으로 효과적인 배합비 산정 (Batch Test)을 통해 최적의 혼합비를 산출한 후, KS F 2312 A (Standard compaction test)를 바탕으로 다짐도 실험을 수행하였다. 최적혼합배율을 이용한 차수재에 대한 일축압축시험은 먼저 차수층이 적정한 지지력을 가지고 있는지 그리고 어느 정도의 지지력을 가지고 있는지를 알아보기 위해 실시하였다. 국내의 경우 차수재의 강도에 대해서는 명확한 규정은 제시되고 않고 있으나 미국 EPA 규정에 의하면 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상을 요구하고 있다. 시료는 내경 5cm, 높이 10cm인 특별히 고안된 몰드를 이용하여 28일간 양생한 시료를 가지고 표준다짐에 의한 다짐에너지를 기준으로 시료를 성형하여 실험을 실시하였다. 최적혼합배율을 이용한 차수재의 투수시험은 28일간 양생시킨 시료에 멤브레인을 씌우고 오링으로 밀폐시킨 후 셀을 조립하여 공기가 제거된 물을 채운 뒤 컴퓨터에 시료에 대한 정보를 입력시켰다. 진공을 실시하여 시료내부의 각 라인의 공기를 제거한 후 초기화 단계로 20,700Pa의 셀압과 6,890Pa의 배압을 가하였다. 초기화 단계가 완료되면 자동으로 포화단계가 시작되는데 셀압을 34,500psi 증분 시킬 때 증분되는 간극수압을 측정하여 포화도를 나타내어 주었다. 본 실험에서는 셀압을 최대 689,000psi까지 가하여 95% 이상으로 포화시켰다. 시료가 포화되면 셀압은 그대로 유지하고 시료의 하부에 상부보다 높은 압력을 가하여 동수구배를 발생시켜 흐름을 유도하였다. Flow Trac에서는 이때 발생하는 유입량과 유출량을 측정하여 투수계수를 산정하였다. 또한, 폐기물관리법에 따른 전 처리 방법을 수행하여 용출시험을 실시하여 유해물질여부를 판단하였다.

3. 물리 화학적 시험 결과 및 고찰

3.1 광산배수슬러지의 기본적 물리 화학적 성분 분석

광산배수슬러지의 평균 pH는 7.52로 약 알칼리성을 띠고 있으며 유기물을 거의 포함하지 않았다. 한국산업규격

을 기본으로 토질 시험을 실시한 결과, 시험결과 입자의 전체적인 크기 분포는 $20\ \mu\text{m}$ 이하로서 아주 작은 미립자들로 형성되어 있고, 액성한계(는 50% 이상으로 통일분류법 (USCS) 따라 점토(CH)계열로 분류되었다. 또한 함수비는 251.04%였으며, 평균 비중은 2.98 으로 점토 흙의 비중 범위에 속하였다.

벤토나이트와 시멘트의 물리적 성질은 실험재료에 제시한 바와 같다.

3.2 기기분석을 통한 물리 화학적 성분 분석

3.2.1 XRD 분석

광산배수슬러지의 XRD 분석결과, Fig. 1(a)에서 보듯

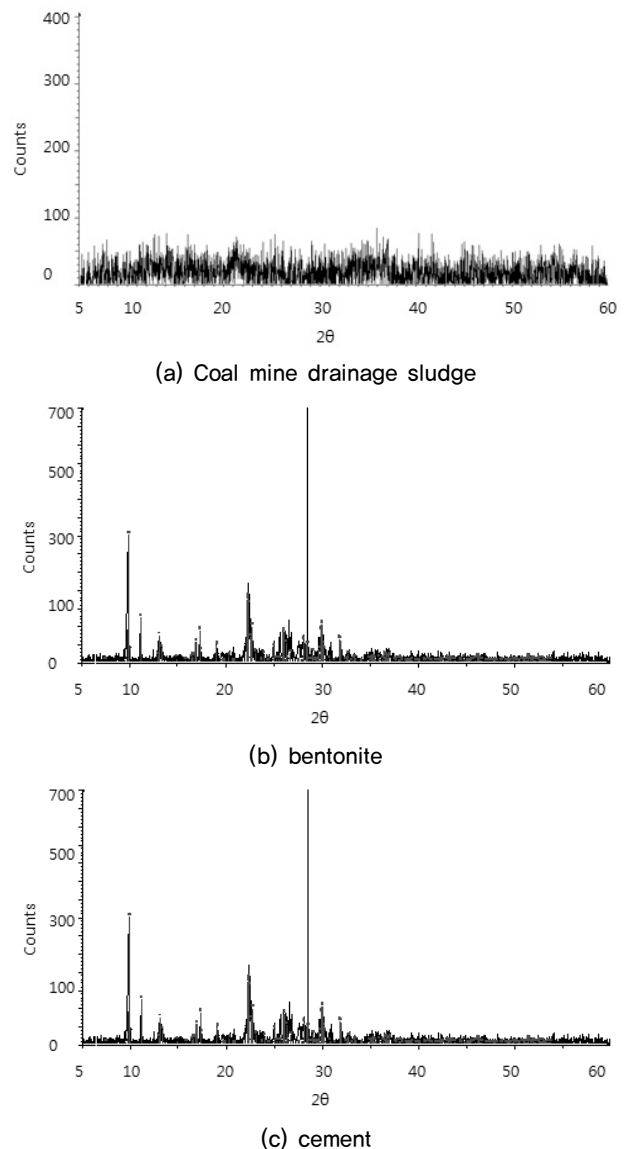


Fig. 1. XRD images

이 광물의 피크를 확인할 수 없었으며 그 이유는 다음과 같은 원인으로 추정된다. 첫째, 시료 평균입자크기(d50)가 2.531~2.788 μ m로 미립인 점과 둘째로 자연정화처리 및 전함량 분석결과상 철함유량이 90%인 점 등을 감안한다면, 비정질 철수산화 침전물이 대부분인 관계로 Fe 성분이 함유되어 있는 광물의 피크는 확인할 수 없었으며, 마지막으로 광물 상태를 판단하는 데는 주 피크(main peak)가 3개 이상 나타나야 하는데, 본 슬러지 시료에서는 주 피크가 3개 이하인 관계로 XRD 해석이 곤란하였다.

벤토나이트의 XRD 분석결과, 대부분 Montmorillonite의 광물상을 이루고 있으며 제올라이트 광물인 Heulandite와 Stilbite도 혼재된 것으로 분석되었다(Fig. 1(b)).

포틀랜드 시멘트의 XRD 분석결과, CaO 성분이 주종을 이루는 것으로 나타났으며, 그 외의 결합성분으로는 Hatrurite, $\text{syn}(\text{Ca}_3\text{SiO}_5)$ 와 Pyroxmangite(MnSiO_3)순으로 분석되었다(Fig. 1(c)).

3.2.2 XRF 분석

Table 1에 나타내었듯이, $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, $\text{Ca}(\text{CaO})$ 및 $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ 가 광산배수슬러지의 주요 성분으로 나타났으며, 이는 우리나라 석탄광산에서 발생하는 산성광산배수가 Fe, Ca, Mg 성분 비율이 높은 것을 감안하면 본 실험 광산배수슬러지의 조성이 비슷한 경향을 보이는 것으로 판단된다. 벤토나이트 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O 함량을 보면 각각 71.45%, 15.0%, 2.91%로 물과 반응할 경우 원체적의 13~16배 까지 팽창하며, 무게의 5배까지 물을 흡수하는 특성을 가지고 있다(Inyang 등, 2007). 따라서 차수층에 사용된 벤토

나이트와 시멘트는 Table 1에서 보듯이 CaO 성분과 SiO_2 를 주성분으로 하여 화학반응에 의해 차수층 사이에 불용성의 불투수 막을 형성시켜 저투수층을 형성시킨다.

3.2.3 FESEM 분석

Fig. 2(a)에 나타낸 것과 같이 광산배수슬러지는 전체적으로 결정성 및 결정도가 빈약하다. 광산배수슬러지는 흙시료에서 볼 수 없는 여러 가지 상이한 형상을 나타내고 있는데, 이것은 전기정화법으로 폐 석탄 광산 배수를 처리 시 입자가 미세하고 다량의 광물질을 함유하고 있기 때문이라고 할 수 있다. 광산배수슬러지, 시멘트, 벤토나이트의 혼합비율이 1 : 0.5 : 0.3 인 경우 판상의 벤토나이트와 시멘트 입자가 광산배수슬러지 입자 공극을 충전하는 치밀한 구조를 보여주고 있어 혼합 초기에는 투수계수가 작게 나타나는 것을 예측 할 수 있다(Fig. 2(b)).

3.3 최적혼합비율 결정 및 용출실험

차수층에 사용된 시료는 광산배수 슬러지와 시멘트 그리고 벤토나이트를 적절히 교반한 혼합차수재로서 본 현장실증시험을 위한 혼합비를 결정하기 위해 회분식 시험(Batch Test)을 실시하였다. 수도권 위생매립지는 일반적으로 A 다짐방식을 택하기 때문에 본 연구에서도 KS F 2312 A 다짐방식을 택하였다. 회분식 시험결과 차수층에 대한 혼합비율이 1 : 0.5 : 0.3인 경우의 다짐곡선은 종형이며 최적함수비는 33.0~34.0%으로 EPA 차수재 기준치를 만족하였다. 최대건조단위중량의 평균값은 1.195

Table 1. XRF results of coal mine drainage sludge(CMDS), bentonite and cement used for this research

(a) CMDS

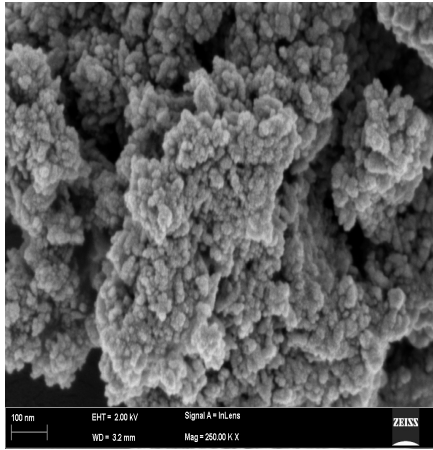
Formula	Tb ₄ O ₇	SrO	SO ₃	SiO ₂	MnO	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
%	0,0868	0,0761	0,362	5,02	0,418	0,231	90,65	3,069	0,092

(b) bentonite

Formula	ZrO ₂	ZnO	TiO ₂	SrO	SO ₃	SiO ₂	Rb ₂ O	P ₂ O ₅
%	0,024	0,007	0,297	0,0435	0,279	71,45	0,0095	0,091
Formula	Na ₂ O	MnO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	BaO	Al ₂ O ₃
%	2,91	0,0806	1,28	3,267	2,134	3,03	0,103	15,00

(c) cement

Formula	ZrO ₂	ZnO	TiO ₂	SrO	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O
%	0,0095	0,142	0,275	0,1	3,24	17,98	0,066	0,083
Formula	MnO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO	Cl	CaO	Al ₂ O ₃
%	0,0832	2,06	1,3	3,851	0,0394	0,046	66,63	4,10



(a) Coal mine drainage sludge(x 250,000)



(b) Coal mine drainage sludge+cement+bentonite(x 200,000)

Fig. 2. FESEM images of coal mine drainage sludge and its mixture with bentonite and cement

Table 2. The optimum mixing ratio and property of CMDS

Classify	Result
Mixing Ratio	1 : 0.3 : 0.5
OMC (%)	33.5
ODD (g/cm ³)	1.195
Permeability (cm/sec)	7.1×10^{-7}
Strength (kg/cm ²)	5.81

g/cm³으며, 시공에서는 표준다짐시험에서 구한 최대건조 단위중량의 90~95%를 요구하고 있으나, 다짐기에 대한 제한된 에너지로 인하여 상대 다짐도는 90% 수준으로 나타났다. 현장에서 요구하는 시공 값보다는 다소 작지만 현장성을 반영하기 위한 시료의 다짐상태로는 양호한 상대 다짐도를 나타낸다고 할 수 있다. Table 2에 정리한 것과 같이 광산배수슬러지의 초기 투수계수는 7.1×10^{-7} cm/sec이다. 따라서 본 논문의 Part 2의 현장실증시험에 사용된 차수층의 단위체적당(m³) 혼합재료의 시료 배합비는 광산

Table 3. The leaching criteria proposed by Rural Development Administration and the leaching results of CMDS

Item	Criteria(mg/kg)	Concentration (mg/kg)
Pb	<3	0.002
Cu	<3	0.02
As	<1.5	0.03
Hg	<0.005	ND ¹⁾
CN ⁻	<1	ND
Cr ⁶⁺	<1.5	0.013
Cd	<0.3	ND
PCE ²⁾	<0.1	ND
TCE ³⁾	<0.3	ND
Oils	<5%	< 5%

1) ND: Not detected

2) PCE: Tetrachloroethylene

3) TCE: Trichloroethylene

배수슬러지 188kg: 벤토나이트 92kg: 시멘트 56kg : 물 98L로 고정하였다.

Table 3에 나타냈듯이, 국내 폐기물 관리법에 의한 유해물질 용출시험결과 유해물질 함량이 기준치 이내의 값으로 본 연구에서 사용하고자 하는 광산배수 슬러지는 환경적으로 안전한 물질임을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구를 통해 광산배수슬러지를 차수재로 사용하기 위하여 기본적인 물리 화학적 성분을 분석하였고, 이를 바탕으로 현장실증시험을 위한 최적혼합배율을 결정하기 위해 회분식 시험을 실시한 결과는 다음과 같다.

- (1) 광산배수슬러지의 평균 pH는 7.52로 약 알칼리성을 띠고 있었으며 유기물을 거의 포함하지 않았다. 입자의 전체적인 크기 분포는 20 μ m이하로서 아주 작은 미립자들로 형성되어 있고, 액성한계는 50% 이상으로 통일분류법에 따라 점토(CH)계열로 분류되었다. 또한 함수비는 251.04%였으며, 평균 비중은 2.98로 점토 흙의 비중 범위에 속하였다.
- (2) XRF 분석을 통하여 광산배수슬러지의 주요 성분이 Fe(Fe₂O₃), Ca(CaO) 및 Si(SiO₂)로 나타났고, 우리나라의 석탄 광산에서 발생하는 산성광산배수의 조성과의 비슷한 경향을 보였다. 차수층에 사용된 벤토나이트와 시멘트는 각각 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O 함량과

CaO, SiO₂를 주성분으로 하여 화학반응에 의해 차수층 사이에 불용성의 불투수 막을 형성하여 저투수층을 조성할 것으로 판단된다.

- (3) 회분식 시험 결과, 광산배수슬러지: 벤토나이트: 시멘트의 최적혼합배율이 1: 0.5: 0.3의 무게비율로 결정되었다. 이때의 다짐곡선은 중형이며 최적함수비는 33.0~34.0%이고 최대건조단위중량의 평균값은 1.195g/cm³이었다. 다짐기기에 대한 제한된 에너지로 인하여 상대 다짐도는 90% 수준으로 현장에서 요구하는 시공값 보다는 다소 작지만 현장성을 반영하기 위한 시료의 다짐상태로는 양호한 상대 다짐도를 나타낸다고 할 수 있다. 또한 유해물 용출시험을 통하여 광산배수슬러지를 환경에 적용하기에 안전하다는 것이 확인되었다.

참고문헌

1. 박영구, 박준석, 홍성주 (2005), “소석회를 이용한 산성광산 배수 중화처리”, *한국공업화학회지*, 제16권, 제3호, pp.391-396.
2. Cui, M., 임정현, 손영규, 장민, 심연식, 김지형 (2009), “폐 석

탄광산 배수처리 시 발생하는 슬러지를 이용한 오염토양 중금속 안정화”, *한국환경과학회지*, 제18권, 제2호, pp.239-244.

3. Inyang, H.I., Bae, S., Mbamalu, G. and Park, S.W. (2007), “Aqueous polymer effects on volumetric swelling of Na-Montmorillonite”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol.19, pp.84-90.
4. Inyang, H.I., Fodor, A., Bae, S. and Mbamalu, G. (2009), “Polymer Solution-Clay Interaction Effects on Contaminant Barrier Material Integrity: Part I: Solution Characteristics”, *Environmental Engineering and Science*, Vol.26, pp.1541-1550.
5. Inyang, H.I., Bae, S. and Fodor, A. (2010), “Polymer Solution-Clay Interaction Effects on Contaminant Barrier Material Integrity: Part II: Damage Parameters”, *Environmental Engineering and Science*, Vol.27, pp.623-632.
6. Liu, J., Wang, T. and Tian, Y. (2010), “Experimental study of the dynamic properties of cement- and lime-modified clay soils subjected to freeze-thaw cycles”, *Cold Regions Science and Technology*, Vol.61, pp.29-33.
7. Skousen, J.G. and Ziemkiewicz, P.F. (1996), *Acid Mine Drainage Control and Treatment*, the 2nd edition, West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center.

(논문접수일 2011. 4. 21, 심사완료일 2011. 6. 27)