

차수재로의 광산슬러지 재활용 적용성 평가: Part II: 동결/융해에 의한 광산슬러지 혼합 차수재의 거동

Evaluation of Field Applicability with Coal Mine Drainage Sludge as a Liner: Part II: Effect of Freezing/Thawing in CMDS Mixed Liner

이 재 영¹ Lee, Jai-Young
배 선 영^{2*} Bae, Sun-Young
박 경 주³ Park, Kyoung-Joo

ABSTRACT

Based on the results of Part 1 of our two-parts paper, the possibility on field applicability of CMDS(Coal Mine Drainage Sludge) mixed with bentonite and cement as a liner in landfill sites was investigated. The optimum moisture content that met the landfill liner condition was obtained when the ratio of CMDS: bentonite: cement was 1: 0.5: 0.3 in a lab-scale. The relative compaction was measured in 90.1%, which results for construction field have been generally acceptable. In this study, a large-scale Lysimeter(1.0m×1.5m×2.0m) was used to simulate the effects of the layer on the freeze/thaw by -20 average temperature. The mixture after freezing/thawing showed compressive strength more than 5kg/cm², which was satisfied with EPA standards. Initial permeability of CMDS was 7.10×10⁻⁷cm/s and permeability its mixture after freezing/thawing was increased to 9.80×10⁻⁷cm/s. The change of temperature in the layers rises and falls with linear and temperature gradient keep maintain the present state. Moisture contents in the layers have not been radically changed. Through the leaching test determined by KSLT method, it was found that heavy metals excluding Zn and Ni were not leached out or leached out less than the standards during 7 cycles of freezing/thawing process. Since it shows the increased permeability about 1.5 times and slight change in moisture content, but it was satisfied with EPA standards through 7 cycles of freezing/thawing process, this mixture can be applied as a liner in landfill final cover system.

요 지

본 논문의 Part 1에서 도출된 결과를 바탕으로, 매립지의 차수재로서 벤토나이트, 시멘트와 혼합된 광산배수슬러지의 혼합물이 재활용 될 경우의 환경 적용성을 평가하였다. 광산배수슬러지: 벤토나이트: 시멘트를 최적혼합배율인 1: 0.5: 0.3의 배율로 혼합하였을 때 최적의 함수비를 나타내었다. 상대다짐도는 90.1%로 현장성을 반영하기 위한 시료로 양호한 상대 다짐도를 보였다. 본 논문에서는, 동결융해(평균 -20도)나 건조습윤 피해에 대한 저항성 및 유해성을 평가하기 위하여 라이시미터(1.0m×1.5m×2.0m)를 사용하여 실험하였다. 동결/융해 실험결과 일축압축강도는 미국 EPA규정에 의한 값인, 5kg/cm² 이상을 나타내어 내구성은 양호한 것으로 판단되었다. 투수계수는 초기 7.10×10⁻⁷cm/s에서 9.80×10⁻⁷cm/s로 증가하였다. 동결/융해 기간 동안, 라이시미터의 온도변화는 선형적으로 증감하여 일정한 온도경사를 유지하는 것으로 나타났다. 라이시미터의 함수비 변화의 경우는 급격한 증가나 감소가 나타나지 않았다. 국내 폐기물 공정시험법의 용출시험(KSLT) 결과, 아직 오염 기준이 정해지지 않은 Zn과 Ni를 제외한 모든 중금속 성분이 오염 기준치 이하로 나타나거나 용출되지 않았다. 따라서 동결/융해 및 건조/습윤 환경조건에서 광산배수슬러지 차수층은 약 1.5배 투수계수의 증가, 함수비의 안정 및 오염물질을 배출하지 않아 EPA기준 매립지의 최종 복토층의 차수재 및 배수지의 차수재로서 사용가능하다고 판단된다.

Keywords : CMDS (Coal Mine Drainage Sludge), Freeze/Thaw, Lysimeter, Liner, Permeability, Leaching, Heavy metals

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)

1. 서론

새로운 차수재를 오염저감이나 정화를 위하여 적용시킬 때 환경적 요인인 다양한 날씨의 패턴은 고려해야 할 중요한 요인이다. 따라서 오염물질이 침출수로 유입되는 것을 방지하기 위하여 설치되는 차수재가 동결/융해, 건조/습윤의 과정에서 어떻게 거동하는 지 고찰하는 것은 매우 의미가 있는 일이라고 하겠다(Wang and Roderick, 1971; 이승 등, 2000; Liu et al., 2010).

광산배수슬러지에 함유된 중금속의 존재형태(Chemical speciation)는 광물표면 흡착, 광물형태로 침전, 탄산염광물, 산화광물 및 황화광물 등과 공동 침전, 퇴적물 중 유기물과 결합 및 기타 규산염광물의 입자격자 사이에 수반된 상태로 존재하는 것이 일반적이다. 일반 토양 중에 존재하는 중금속의 경우 대부분은 토양입자나 유기물에 강하게 흡착되어 있어서 이동성이나 생물유효성이 매우 낮은 편이다. 그러나 토양 중의 중금속은 강우, 산성우, 산화환원전위 변화, 산성 갭내수의 유입, 미생물에 의한 유기물 분해, 토양의 산성화 등과 같은 토양환경의 변화가 발생할 경우 용해도가 증가 되거나 용출되어 이동됨으로서 주변 환경에 영향을 미칠 수 있기 때문이다(Lee and Miller, 2000; 정영욱과 민정식, 2001).

이에 본 연구에서는 Part 1에서 분석한 광산슬러지의 물리화학적 성질을 바탕으로 한 최적 혼합배율을 이용하여 차수층을 설치하였다. 라이시미터에 차수재를 설치한 후 우리나라 기후 조건의 삼한사온을 고려하여 동결 3일, 융해 4일을 cycle 1로 기준하여 7번 반복하였고, 인공강우를 살수하여 건조/습윤 조건을 형성하여 실험하였다. 또한 환경적용 안정성을 알아보기 위하여, 미국 EPA의 폐기물에 대한 위생매립지의 오염 침출수를 가정한 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, EPA SW-846 Method 1311) 분석방법과 KSLT(Korean Standard Leaching Test)법을 병행하여 시행하였다. 중금속의 화학적 존재형태를 분석하기 위하여 Tessier et al.(1979)의 방법에 근거하여 실험하였다.

이러한 고찰을 통하여 환경저항성 및 위해성을 통한 현장저항성 평가를 통하여 기술적, 경제적, 환경적 활용성에 대한 정보를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

동결/융해 및 건조/습윤 실험조건은 다음과 같다. 혼합

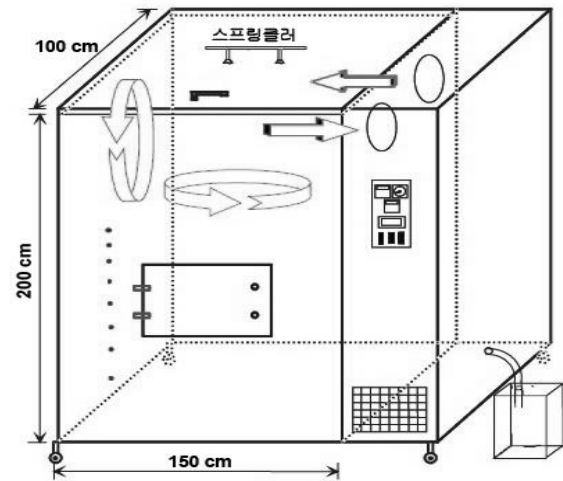


Fig. 1. Scheme of Lysimeter used for freezing/thawing process

차수재로 사용할 광산배수슬러지, 벤토나이트와 시멘트를 Part 1에서 결정된 최적혼합배율, 즉 광산배수슬러지 188kg: 벤토나이트 92kg : 시멘트 56kg와 물 96L를 혼합하였다. 이 혼합차수재를 라이시미터(1.0m×1.5m×2.0m)에 설치한 후, 우리나라 기후조건의 삼한사온을 고려하여 동결 3일, 융해 4일을 cycle 1로 기준으로 하여 7번 반복하여 실행하였다. 또한 강우조건에 따른 차수층의 동결/융해 반복실험에 대한 차수층의 거동에 대한 영향인자를 서로 비교하기 위하여 라이시미터 천장에 34-40mm/hr의 강우강도를 유지하면서 살수할 수 있는 스프링클러를 설치하였다. Fig. 1과 같이 라이시미터 천장에 설치된 스프링클러를 통하여 인공강우를 실시하였는데, 연평균 강수량을 기준으로 1일 평균 20mm의 강우를 살수하도록 하였다. 인공강우는 cycle 1을 실행한 후에 살수하여 바닥 층에 완전히 스며든 후에 실험을 실시하였다. 인공강우를 투여한 실험을 할 때는 라이시미터 벽체를 통해서 유입되는 강우를 최대한 방지하게 위하여 벤토나이트로 실링처리 하였다.

7번의 동결/융해 반복을 거친 차수재의 투수계수 및 일축압축실험을 본 논문의 Part I의 2.3 단원에 제시한 것과 동일하게 실행하였다.

라이시미터 내 설치한 차수층의 중금속 용출 특성 등을 파악하기 위하여 국내 표준용출시험법(KSLT)을 중금속 용출 기준으로 실험하였다. 또한 미국 EPA의 폐기물에 대한 위생매립지의 오염 침출수를 가정한 EPA SW-846 (Method 1311) 분석 방법인 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, EPA method 1311) 용출시험을 국내 표준용출시험법(KSLT)과 병행하여 시행하였다.

중금속의 이동도(mobility)를 평가하기 위하여 라이시

미터 내 차수층에서 채취한 시료를 연속 추출법으로 분석하였다. 이러한 중금속의 화학적 존재형태를 분석하기 위한 연속추출법은 많은 이들에 의하여 제시되어 왔다. 이중 Tessier et al.(1979)가 제시한 방법이 대표적이며, 이를 바탕으로 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 동결/융해 과정후의 차수층 구조 변화

본 논문의 Part 1의 Fig. 2(b)에서 보이는 것과 같이, 광산배수슬러지, 벤토나이트, 시멘트로 구성된 차수재의 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.

그러나 혼합토를 이용한 매립지의 차수층의 균열규명 연구를 위해 페타이어 분말을 첨가한 매립지 차수층의 동결융해 저항성(박호식 등, 2004)과 같이 동결과 융해 반복 후에 차수층 내 입자배열 및 조직 변화 특성을 파악하고자 45일간 라이시미터 실험을 실시한 결과, 수분의 공급과 동결/융해 반복에 의한 혼합재료의 판상구조 변형과 일부 밀실하지 못한 구조를 확인 할 수 있었다(Figs. 2(a) and 2(b)). 이로 인한 투수계수 증가를 예측할 수 있었으며, 실제 투수시험을 실시한 결과, 투수계수는 9.8×10^{-7} cm/sec를 나타내었다. 그러나 매립공사 마지막 단계인 최종 복토층의 차수재로 사

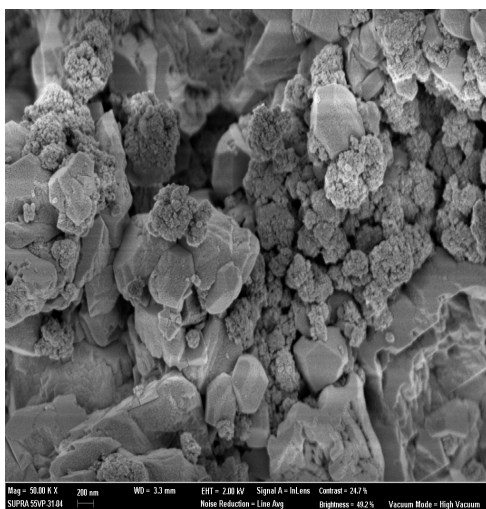
용할 경우, EPA에서 제시한 복토층 차수재 기준치 5×10^{-5} cm/sec 이하를 만족할 수 있어 광산배수슬러지의 혼합 차수재 재료로서 재활용이 가능할 것으로 사료된다.

3.2 동결/융해 과정시 라이시미터 내 온도변화 및 함수비 변화 분석

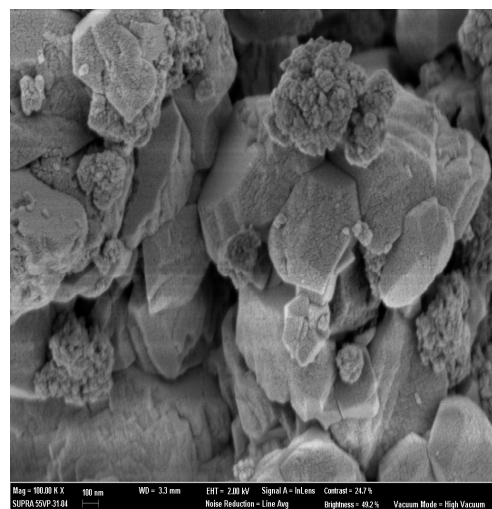
동결/융해 실험을 하는 동안 차수층의 온도변화는 선형적으로 증감하여 일정한 온도경사를 유지하는 것으로 나타나 차수층의 동결거동을 예측할 수 있는 중요한 자료가 된다(Fig. 3).

향후 차수층 시공시 차수층의 보온을 위하여 바닥층에 양생포를 포설하거나 또는 강우나 강설에 대비하여 양생포와 PVC를 병행하여 포설한다면 동결 깊이를 최대한 억제하는데 도움을 줄 수 있으리라 판단된다.

함수비 분포는 동결/융해 반복 횟수에 따라 증가하는 경향을 Fig. 4에서 나타내고 있지만 상부층과 하부층 사이에 함수비 변화는 급격한 증가나 감소는 보이지 않아 차수층이 기존의 투수계수 값을 일정하게 유지하는 것으로 해석된다. 또한 차수층 동상현상은 발생하였으나 균열은 나타나지 않았다. 이것은 시료의 특성상 차수층은 SiO_2 가 주성분을 이루는 실리카겔 무기물로 구성되어 있어 함수비가 증가하더라도 시료의 소성상태가 유발되어 이완은 되지만 갈라짐은 발생하지 않기 때문이다. 동상현상은 눈금자에 의존하지 않고 육안으로 식별한다면 동결/융해에 대한 영향정도는 미약한 수준이다.



(a) Coal mine drainage sludge+cement+bentonite after freezing/thawing(x 50,000)



(b) Coal mine drainage sludge+cement+bentonite after freezing/thawing(x 100,000)

Fig. 2. FESEM images of mixtures of coal mine drainage sludge with bentonite and cement after freezing/thawing process

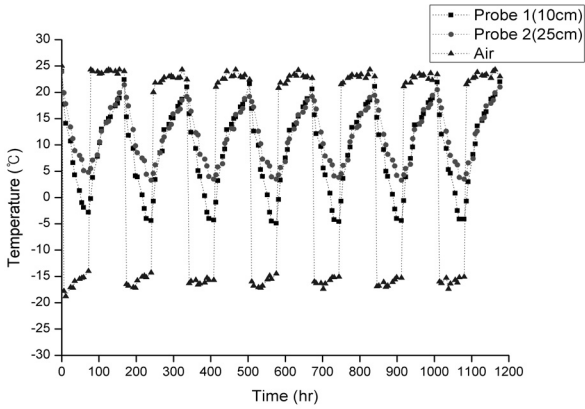


Fig. 3. Variation of temperature in Lysimeter during freezing/thawing cycles

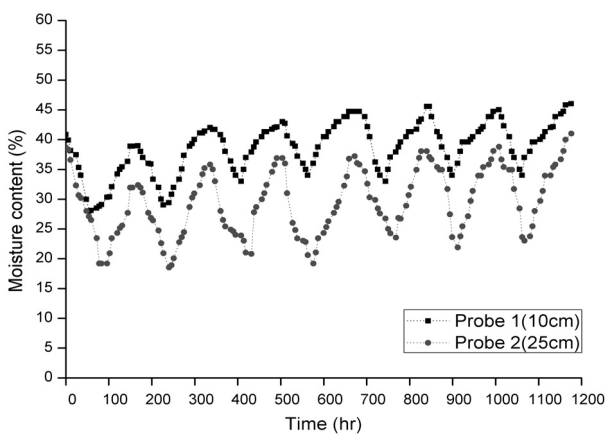
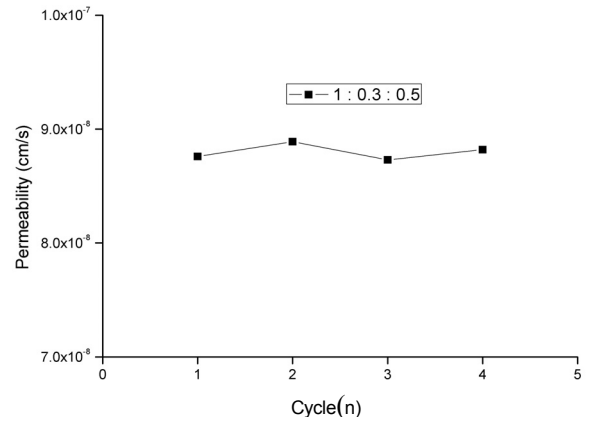


Fig. 4. Variation of moisture content in Lysimeter during freezing/thawing cycles

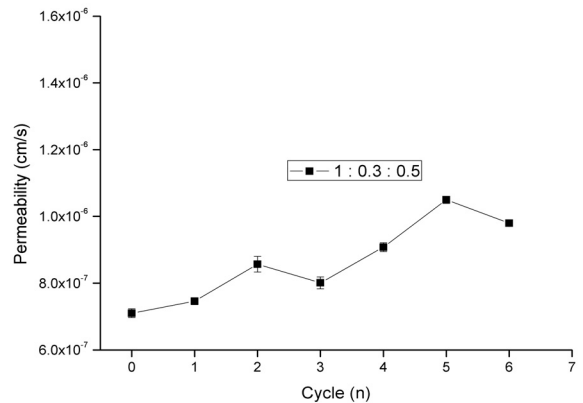
3.3 동결/융해 과정 후 차수재의 투수계수 및 일축압축강도 변화

차수층에 대한 투수시험(KS F 2322)에 사용된 시료는 28일 양생의 시료와 동결/융해 반복을 거친 시료이다. 28일 양생 후 시료의 평균 투수계수는 $K = 8.8 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ 로 나타났다. 이는 EPA에서 제시한 차수재 기준치 $1 \times 10^{-7} \text{ cm/sec}$ 이하를 만족할 수 있어 차수층의 재료로써 사용하기에 적합한 시료이다(Fig. 5(a)). 수화반응에 의한 벤토나이트 부피 팽창으로 인하여 다짐간의 간극을 채워줌으로서 간극 범위가 좁아진 원인으로 해석된다. 동결/융해 반복 횟수에 따른 투수계수는 초기상태의 투수계수보다 반복횟수가 증가할수록 증가경향을 나타냈다(Fig. 5(b)). 이것은 차수층이 부분적으로 파괴되더라도 침출수의 유입을 생성 차수층에 의해 2차 차수막을 형성시켜 차단한 것으로 판단된다.

일축압축시험(KS F 2343)에 사용된 시료는 28일 양생



(a) after 28 curing days

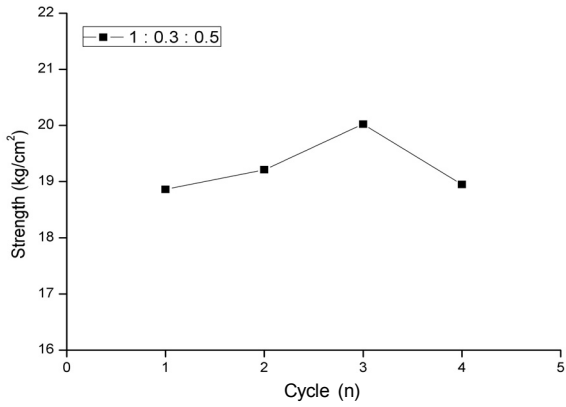


(b) after freezing/thawing cycles

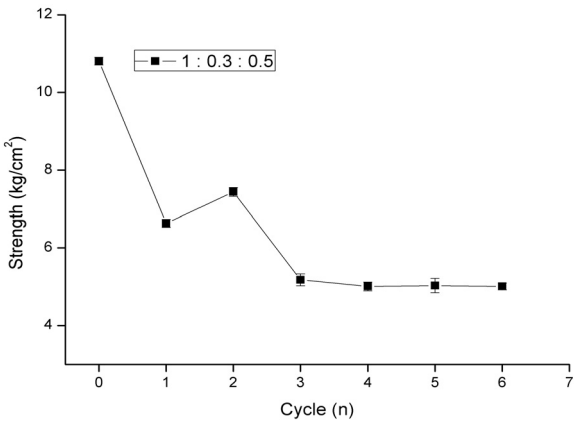
Fig. 5. Permeability of mixture of CMDS with bentonite and cement(CMDS 1: cement 0.3: bentonite 0.5)

의 시료와 동결/융해 반복을 거친 시료이다. 28일 양생 후 시료의 평균 일축압축강도는 19.26 kg/cm^2 로 나타났으며 차수층의 재료로써 사용하기에는 적합한 시료이다(Fig. 6(a)). 동결/융해 반복 횟수에 따른 강도는 양생일수에 따른 강도와는 차이를 보이고 있으며 cycle 6 후에 차수층의 강도가 가장 취약한 것으로 나타났다(Fig. 6(b)). 이는 동결/융해 과정에서 온도를 가하면 차수층 내에 있는 모세 공극 속의 물이 동결하게 되고 이것은 차수층의 팽창을 야기하게 되며, 이후 융해 현상이 반복됨에 따라 마치 콘크리트의 피로파괴와 유사하게 팽창현상이 더욱 증가하게 되기 때문에 동결/융해 현상이 진행되면서 강도가 감소한 것으로 판단된다.

또한 cycle 6에 걸쳐 실시한 차수층의 일축압축강도는 cycle 2 후 강도가 최대 값을 나타냈으며 cycle 3을 전후로 뚜렷한 강도 감소현상이 나타났다. cycle 2 후 일시적인 강도 증가는 낮은 온도에서 수축으로 인하여 공극 간격이 줄어들게 되고 입자들이 결합하여 단순한 부착 강도를 나타냈기 때문으로 판단된다.



(a) after 28 curing days



(b) after freezing/thawing cycles

Fig. 6. Compressive strength of mixture of CMDS with bentonite and cement(CMDS 1: cement 0.3: bentonite 0.5)

3.4 유해물질 용출 및 연속추출 실험결과

국내 폐기물공정시험법에 따른 용출시험 결과, 아직 오염 기준이 정해지지 않은 아연과 니켈을 제외한 모든 중금속 성분이 폐기물공정시험법상의 오염 기준치이하로 나타나거나 용출되지 않았다. 아연과 니켈의 경우는 폐기물관리법에 규정된 유해물질이 아니나, 차수층으로부터 용출된 함량이 1.5mg/kg 이하로 낮은 함량만이 용출되었다 (Fig. 7).

미국 EPA의 폐기물공정시험법에 따른 용출시험 결과, Pb 성분의 용출이 EPA의 폐기물공정시험법상의 오염기준치인 5.0mg/kg 이상으로 나타났으며 전체적으로 KSLT와 비교해보면 TCLP의 용출량이 높은 것을 알 수 있다 (Fig. 8). TCLP 방법에 대한 최종 용출수의 평균 pH가 3~4인 반면 KSLT는 9~10이기 때문에 TCLP가 훨씬 많은 양의 금속이온들을 용출시킨다. Pb 성분의 용출이 큰 이유는 다른 성분에 비해 상대적으로 결합상태가 불안정하고,

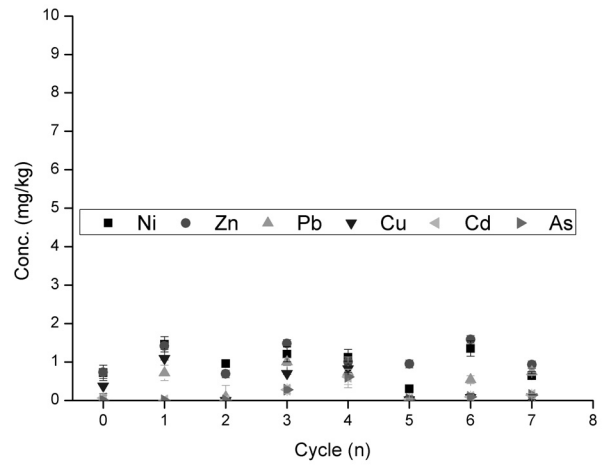


Fig. 7. Concentration variation of heavy metals leached from mixture of CMDS with bentonite and cement during 7 cycles of freezing/thawing process determined by KSLT method

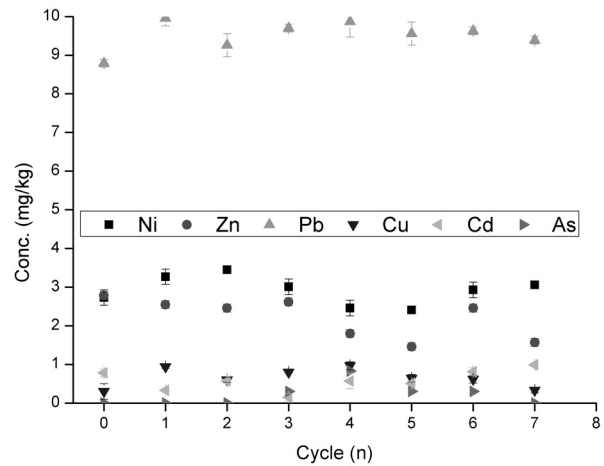


Fig. 8. Variation of heavy metals leached out from mixture of CMDS with bentonite and cement determined by TCLP method

납의 경우 양쪽성 물질(amphoteric metals)로 폐기물 또는 고형화된 시료의 pH에 따라 용해도가 달라져 그에 따른 용출특성을 가지기 때문인 것으로 판단된다. 납은 pH 9-10범위에서 가장 낮은 용해도를 가지며, pH가 낮은 경우와 높은 경우 모두 용출농도가 높게 나타날 수 있다. 따라서 현장시공 시 물리화학적인 용출조건에 따른 용해도 변화를 고려하여야 하겠다.

3.5 중금속 형태 분석 및 광산배수슬러지 차수재에 함유된 중금속 존재형태

연속추출법을 통한 각 단계에서의 연속추출 규정 분획

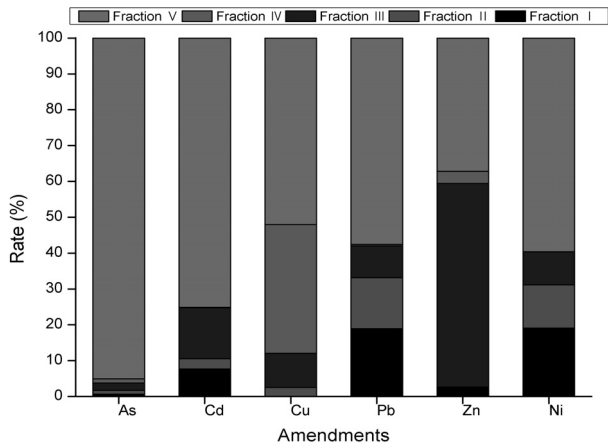


Fig. 9. Distribution of various fractions of heavy metals before freezing/thawing cycles measured by sequential extraction method

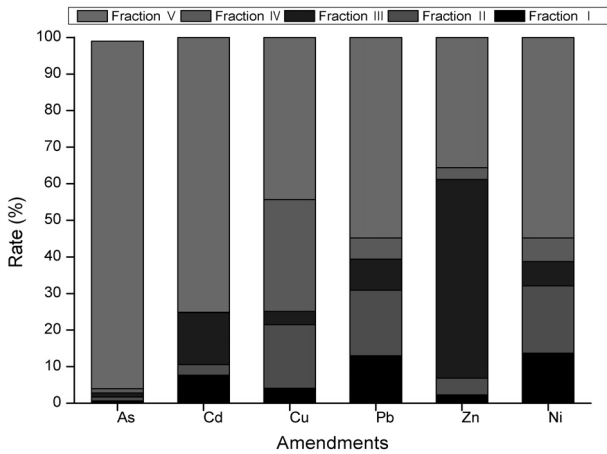


Fig. 10. Distribution of various fractions of heavy metals through freezing/thawing cycles measured by sequential extraction method

(fraction)중 중금속의 이동성과 연관성이 큰 단계는 치환성(exchangeable) 및 carbonate 결합태의 정도를 나타내는 Fraction I, II가 전체 용출 농도 중에서 차지하는 비율을 나타내었다(Figs. 9 and 10). 라이시미터 내 설치된 차수층 시료를 분석한 결과, As, Cd 성분은 광물의 결정 구조 속에 존재하는 중금속으로 자연적 환경에서는 거의 용출이 일어나지 않는 잔류형태(Fraction V)가 70% 이상이었다. 전체적으로 As, Cd, Cu, Zn 성분은 중금속의 이동성과 연관성이 큰 Fraction I, II의 비율이 낮은 것으로 나타났다. 그러나 Pb, Ni 성분은 양이온 교환 형태와 탄산염 광물과 수반된 형태로 약 30% 존재하기 때문에 오염 확산의 우려가 있는 것으로 판단된다. 그리고 동결/융해 반복실험 후에 Fraction I, II의 비율변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는, 벤토나이트, 시멘트와 혼합한 광산배수 슬러지의 차수재로서의 환경 적용성을 평가하기 위해 동결융해(평균 -20도)나 건조습윤 피해에 대한 저항성 및 유해성을 라이시미터(1.0 m × 1.5 m × 2.0 m)를 사용하여 실험하였다. 28일 양생시료와 동결/융해 반복 실험후의 시료의 일축압축강도, 투수계수 및 중금속 용출실험 등을 실시한 결과는 다음과 같다.

- (1) 동결/융해 실험 후 일축압축강도는 초기 10.81kg/cm²에서 5.01kg/cm²로 강도감소 현상이 나타났다. 국내의 경우 차수재의 강도에 대해서는 명확한 규정은 제시되고 않고 있으나 미국 EPA규정에 의하면 5 kg/cm² 이상을 요구하고 있어, 동결/융해에 대한 내구성은 양호한 것으로 판단된다.
- (2) 동결/융해 실험 후 투수계수는 초기 7.10×10⁻⁷cm/s에서 9.80×10⁻⁷cm/s로 증가하여, 동결/융해에 대한 광산배수슬러지 차수층이 약 1.5배의 투수계수 영향을 받고 있음을 보여준다.
- (3) 국내 폐기물공정시험법의 용출시험(KSLT) 결과 아직 오염 기준이 정해지지 않은 Zn과 Ni을 제외한 모든 중금속 성분이 오염 기준치 이하로 나타나거나 용출되지 않았다.
- (4) 동결/융해 실험 후 함수비 변화는 급격한 증가나 감소가 나타나지 않았고 이는 차수층이 기존의 투수계수 값을 일정하게 유지하는 것으로 해석된다. 또한, 온도변화는 선형적으로 증감하여 일정한 온도경사를 유지하는 것으로 나타나 하동절기 차수층의 거동을 예측할 수 있었다.

본 논문의 Part I과 Part II를 종합하여 보면, 광산슬러지를 이용한 차수재(28일 양생)는 EPA에서 제시한 차수재 기준치를 만족할 수 있어 재활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한, 동결/융해 및 건조/습윤 환경조건에 투수계수의 약 1.5배 증가 및 약간의 함수비 변화를 보여주고 있지만 EPA기준 매립지의 최종 복토층의 차수재 및 배수지의 차수재로서 사용가능하다고 판단된다. 향후 시공되는 차수층 부분에 대하여 차수 성능을 포함한 여러 가지 공학적인 거동 특성을 좀 더 장기간 분석함으로써 기술적인 보완 자료를 데이터화 하여야 할 것이다.

참고문헌

1. 박호식, 현재혁, 황운섭 (2004), “페타이어 분말을 첨가한 매립지 차수층의 동결융해 저항성”, *한국폐기물자원순환학회지*, 제21권, 제3호, pp.191-197.
2. 이송, 이재영, 김홍석 (2000), “폐기물 매립지 바닥층의 고화도 포설시 동결/융해현상에 관한연구”, *한국지반공학회지*, 제16권, 제1호, pp.179-189.
3. 정영욱, 민정식 (2001), “국내 폐광산 환경오염 실태 및 처리현황”, *한국물리탐사학회 특별심포지엄*, pp.75-89.
4. Lee, J.Y. and Miller, C.J. (2000), “Fractal dimension for the cracks of compacted clay liners in the landfill cover system in winter condition”, *Geosciences Journal*, Vol.4, No.2, pp.89-93.
5. 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.
6. Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979), “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals”, *Anal. Chem.*, Vol. 51, pp.844-851.
7. Wang, M. and Roderick, G.L. (1971), “Frost behavior of compacted soils”, *Highway Research Record*, No.360, pp.9-25.

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