

금속 광미 처리를 위한 포틀랜드 시멘트와 MSG(micro silica grouting) 시멘트 고형화 실증 실험 연구

전지혜¹ · 김인수¹ · 이민희^{1*} · 장윤영²

¹부경대학교 환경지질과학과, ²광운대학교 환경공학과

Study of Solidification by Using Portland and MSG(micro silica grouting) Cements for Metal Mine Tailing Treatment

Jihye Jeon¹, Insu Kim¹, Minhee Lee^{1*} and Yunyoung Jang²

¹Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, 599-1 Daeyondong, Namgu, Pusan, Republic of Korea, 608-737

²Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Republic of Korea, 306-711

Batch scale experiments to investigate the efficiency of the solidification process for metal mine tailing treatment were performed. Portland and MSG (micro silica grouting) cements were used as solidifier and three kinds of mine tailings (located at Gishi, Daeryang, and Aujeon mine) were mixed with cements to paste solidified matrices. Single axis compressible strengths of solidified matrices were measured and their heavy metal extraction ratios were calculated to investigate the solidification efficiency of solidified matrices created in experiments. Solidified matrices (5cm×5cm×5cm) were molded from the paste of tailing and cements at various conditions such as different tailing/cement ratio, cement/water ratio, and different cement or tailing types. Compressible strengths of solidified matrices after 7, 14, and 28 day cementation were measured and their strengths ranged from 1 to 2 kgf/mm², which were higher than Korean limit of compressible strength for the inside wall of the isolated landfill facility (0.21 kgf/mm²). Heavy metal extractions from intact tailings and powdered matrices by using the weak acidic solution were performed. As concentration of extraction solution for the powdered solidified matrix (Portland cement + Gishi tailing at 1:1 w.t. ratio) decreased down to 9.7 mg/L, which was one fifth of As extraction concentration for intact Gishi tailings. Pb extraction concentration of the solidified matrix also decreased to lower than one fourth of intact tailing extraction concentration. Heavy metal extraction batch experiments by using various pH conditions of solution were also performed to investigate the solidification efficiency reducing heavy metal extraction rate from the solidified matrix. With pH 1 and 13 of solution, Zn and Pb concentration of solution were over the groundwater tolerance limit, but at pH 3~11 of solution, heavy metal concentrations dramatically decreased and were lower than the groundwater tolerance limit. While the solidified matrix was immersed into very acidic or basic solution (pH 1 and 13), pH of solution changed to 9~10 because of the buffering effect of the matrix. It was suggested that the continuous extraction of heavy metals from the solidified matrix is limited even in the extremely high or low pH of contact water. Results of experiments suggested that the solidification process by using Portland and MSG cements has a great possibility to treat heavy metal contaminated mine tailing.

Key words : cementation, mine tailing, cement, solidification, solidified matrix

폐금속광산 주변에 산재한 광미를 고화제를 이용하여 영구 매립하는 고형화 처리 공정의 타당성을 평가하기 위하여, 경상북도에 위치한 지시, 대량, 어전 금속 폐광산 주변 광미를 대상으로 3 종류의 시멘트 고화제를 이용하여 고화체를 양생하고, 고화체의 압축강도 및 중금속 용출을 측정하여 고화체의 고형화 효율을 규명하였다. 포틀랜드 시멘트와 MSG(micro silica grouting) 계열 시멘트를 고화제로 사용하여 광미와 1:1(w.t.) 혼합하여 양생한 고화체의 압축강도 실험 결과 양생 기간이 14일 인 모든 고화체의 일축압축강도는 1~2 kgf/mm²를 나타내어, 현행 폐기물관리법(20조 관련)에서 규정하고 있는 차단형 매립시설의 내부막의 압축강도 기준인 0.21 kgf/mm² 보다 높은 것으로 나타났다. 광미와 혼합하여 성형한 고화체와 순수한 광미를 대상으로 토양공정시험법에서 제시한 약산 추출법으로 중금속 용출

*Corresponding author: heelee@pknu.ac.kr

을 실시하여 광미와 광미로 성형한 고화체의 중금속 용출 농도 차이를 비교하였다. 고화체와 광미를 1:1(w.t.)로 혼합하여 성형한 고화체의 경우 As와 Pb의 용출농도가 약 3~5 배 감소하는 것으로 나타나 약산 추출법에 의한 중금속 용출은 고화체 성형 시 뚜렷한 감소 효과가 있었다. 다양한 pH를 갖는 수용액을 이용하여, 광미와 고화체를 혼합하여 양성한 고화체의 시간에 따른 수용액으로의 중금속 용출 농도를 측정하였다. 수용액의 pH가 1과 13인 강산/강염기 용액에서 일부 중금속의 용출 농도가 지하수 생활용수 기준치를 초과하였으나, pH가 3~11인 경우에는 중금속 용출이 급격히 감소하여 모두 지하수 생활용수 기준치 이하를 나타내었다. pH가 1과 13인 수용액의 경우에도 고화체와 반응하는 시간이 증가할수록 고화체의 완충(buffering) 효과에 의해 수용액의 pH가 변화하여 9~10을 나타내었다. 이러한 결과는, 현장에서 pH가 1과 13인 수계와 광미로 형성된 고화체가 접촉한다 하여도, 고화체의 완충 효과에 의해 시간이 지남에 따라 접촉수의 pH가 변하여 고화체로부터 지속적인 다량의 중금속 용출이 제한될 수 있음을 의미한다.

주요어 : 고화체, 고형화, 광미, 양성, 시멘트

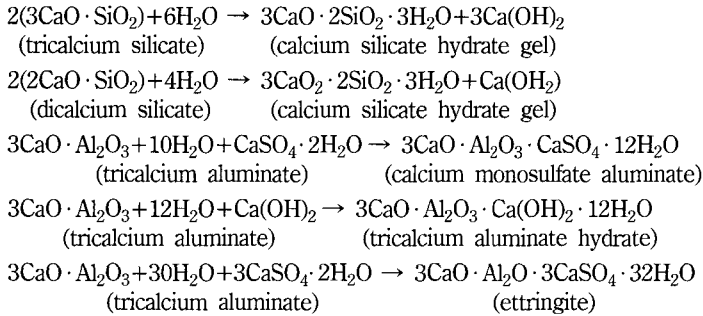
1. 서 론

고형화(Solidification)는 대상 매체로부터 오염물질의 용출을 물리적으로 차단하여 유동성을 감소시키고 조각이 용이하도록 물리적 특성을 변화시키는 공정이며, 충분한 양의 고화제를 대상 매체에 첨가하여 결과적으로 고형물질(고화체: solidified matrix)을 형성시키는 공정이다(Glasser, 1997; Li *et al.*, 2001). 이러한 고형화는 유해폐기물에 의한 환경오염의 방지나 유해폐기물의 취급개선을 목적으로 하고 있으며, 유해폐기물 중에 함유된 중금속 등이 환경중의 매체(물)를 통하여 지하수나 토양 등을 오염시키지 않도록 무해화 시키거나 용출이 어려운 형태로 변화시키는 것이 주 기작이다(Conner, 1990; Jung *et al.*, 2000). 일반적으로 석회, 플라이 애쉬, 포틀랜드 시멘트 등의 시멘트계열 재료, 아크릴, 비닐에스테르, 에폭시, 폴리머 등의 유기계 재료가 주로 고형화를 위한 고화제로 이용되고 있으며, 특히, 시멘트에 의한 고형화 처리 공법은 고화제인 시멘트가 다른 고화제에 비하여 가격이 저렴할 뿐만 아니라 상온에서 수분을 보유한 상태로 처리할 수 있으며, 처리비용이 적고, 시멘트 자체가 천연의 암석이나 토양과 성분이 같은 무기 규산염광물이므로 매립시 자연과의 친화성이 커서 친환경적이라는 장점 때문에 유해폐기물 처리 공정으로 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다(Shin, 1994; Diet *et al.*, 1998; Yeon *et al.*, 1999; Ju and Kim, 2002; Singh and Pant, 2006; Qiao *et al.*, 2006). 1980년 이전까지는 주로 방사성폐기물을 대상으로 시멘트 고형화 기술이 시작되었으며, 1990년도부터는 전세계적으로 폐기물 매립 시설 기준을 강화하여 주로 유해폐기물 매립처분의 전처리 단계로써 고형화 방법을 적용하여 왔으며, 최근에는 폐기물의 단순 매립/처분보다는 상품화를 위한 재활용의 연구에 관심을 갖고 고형화된 폐기물을 유용한 토목/건

축자재로 전환하거나 재활용의 원료로서 이용하는 방법(The reuse of solid waste as raw material)에 대한 연구를 활발히 하고 있다(KIMM, 1997; EPA, 2000; Chae *et al.*, 2006).

중금속을 함유한 액상 폐기물을 침전, 흡착, 이온교환, 산화, 환원 등과 같은 물리/화학적 방법으로 처리하는 기술은 국내외에서 부분적으로 이미 실용화되고 있으나, 중금속으로 오염된 토양에서 중금속을 불용화하는 기술에 대한 국내의 연구는 상대적으로 매우 미흡한 편이다(Kim and Lee, 1994; KIMM, 1997; Min *et al.*, 1999; Kang *et al.*, 2003; KARICO, 2004). 특히, 폐광산 관련 광미 및 광폐석을 처리를 위한 국내 연구는 단순한 용벽설치에 머물러있는 단계여서, 기존의 유해폐기물의 고형화에 주로 사용되었던 시멘트를 이용한 고형화 공정을 중금속으로 오염된 토양이나 폐광산 관련 광미 및 광폐석을 처리하는데 적용하기 위한 연구는 학문적으로나 복원기술 개발 측면에서 매우 가치 있는 연구로 판단되어진다.

시멘트를 이용한 유해폐기물의 고형화는 시멘트의 수화기구가 복잡하기 때문에 정확한 기구를 설명하기가 어렵지만 각 수화물들의 물리적, 화학적 성질에 의해 고정화기구를 예견할 수는 있다. Cd와 Cr, Pb 등의 중금속을 함유하는 광미/광폐석을 시멘트에 의해 고정화시키는 경우는 주로 칼슘실리케이트($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)나 칼슘알루미네이트($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 시멘트 매트릭스에 반응하여 착화물을 형성하여 고정화되는데, 시멘트 고화 반응을 일으키는 주성분인 칼슘실리케이트와 칼슘알루미네이트의 대표적 수화반응식을 다음 페이지에 나타내었다(Conner, 1990; Yousuf *et al.*, 1995; KARICO, 2004). 칼슘실리케이트 수화물은 구조중의 OH와 H₂O의 빈자리에 AsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} 등의 음이온이 치환되어 고정화될 수 있으며, Al^{+3} 이온과 이온반경이 비슷한 Cr, Mn, Ti 등과도 치환하여 고정되며, ettringite는



ettringite의 Al 원자와 이온반경이 비슷한 Ti, Cr, Mn 등과 쉽게 치환되며, 주상구조에 존재하는 SO_4^{2-} 는 CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} 과 같은 사면체구조를 이루는 음이온군(tetrahedral anion group)과 치환된다.

본 연구의 목적은 국내 금속 폐광산 주변에 산재하는 다량의 광미를 처리하기 위해 시멘트를 이용한 고형화 및 영구 매립을 실시하는 공정의 효율성을 실내 실험을 통하여 규명하여, 고형화 공정을 현장 적용이 가능한 광미 복원 공정으로 개발하기 위한 학술적 근거 자료를 제공하는데 있다.

2. 실험 방법

금속 폐광산 광미를 고형화하여 영구 매립하는 처리 방법의 타당성을 평가하기 위하여, 경상북도에 위치한 지시, 대량, 어전광산에 산재한 광미를 채취하여 3 종류의 시멘트를 이용하여 고화체를 양생하였다. 중금속의 용출을 효과적으로 차단할 수 있으며 일정한 강도를 가지는 고화체를 양생하기 위하여 적절한 고화체의 선택과 양생 조건들을 규명하기 위한 고형화 효율 규명 실내 실험을 실시하였다. 실험 영향 인자로는 고화체의 종류, 배합수/고화체 비율, 광미/고화체 비율, 고화체의 양생기간에 따른 고화체의 압축강도 및 중금속 용출 농도를 측정하였다.

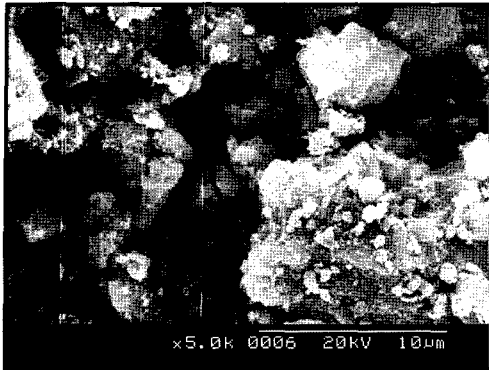
2.1. 고화체 양생 실험

2.1.1. 고화체 및 광미 선정

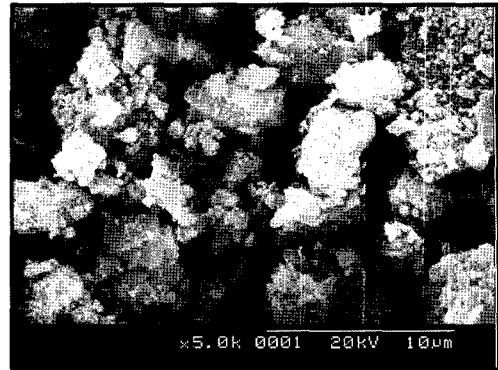
광미를 고형화하기 위하여 고화체로 가장 널리 사용되는 일반 1종 포틀랜드(Portland) 시멘트(한일시멘트 회사 제품)와 특수 시멘트인 MSG(micro-silica grouting) 시멘트 두 종류(MSG-E와 MSG-N)(한국지오택 회사 제품)를 사용하였으며, 첨가수로는 1차 증류수를 사용하였다. 일반 포틀랜드 시멘트는 산화칼슘(CaO), 이산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3)이 총 성분의 90% 이

상을 차지하는 시멘트로, 석회석/점토/규석산화철들을 1450~1500°C의 고온으로 소성처리하여 활성상태로 만든 것으로, 이러한 활성상태의 시멘트는 물을 첨가하면 반응하여 열에너지의 일부를 방출하며 수화반응에 의해 안정화된 응결체를 형성한다(Singh and Pant, 2006). 시멘트의 응결체에 의해 광미에 존재하는 대부분의 다원자가 중금속 이온들이 용해되지 않는 수산화물이나 탄산염으로 고정되고 광미의 탈수를 위한 전처리 과정이 필요하지 않기 때문에 고농도의 광미 및 광폐석의 고형화에 적합한 것으로 알려져 있다. 다만, 고화체와 접촉하는 접촉수의 pH가 매우 높거나 매우 낮은 경우 고화체로부터 중금속 용출이 증가할 수 있으며, 고화체와 접촉하는 접촉수의 pH를 상승시키며, 고형화하는 폐기물이나 광미중 유기물질이 많거나 양생 시 기온이 낮은 경우 고화체의 강도가 감소하게 될 수 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 액상 규산염을 첨가한 특수 시멘트가 사용되는데, 본 실험에서는 평균입경 4.1 μm, 최대 입경 10.0 μm 인 마이크로 실리카가 주성분인 MSG 시멘트를 고화체로 사용하였다. 실험에 사용한 급결형인 MSG-E 시멘트(이하 ‘MSG-E’로 명명)와 완결형인 MSG-N 시멘트(이하 ‘MSG-N’으로 명명) 두 종류와 일반 포틀랜드 시멘트의 고화체 결정구조를 SEM(모델명: Hitachi, S-2400)으로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 고화체로만 양생된 고화체의 입자들의 경우 포틀랜드 시멘트보다 MSG 시멘트가 균일하고 입자들의 평균 크기도 작은 것으로 나타났으며(Fig. 1(a) and (b)), 광미와 혼합하여 생성한 고화체의 경우에도 비슷한 입자형태를 나타내었다(Fig. 1(c) and (d)).

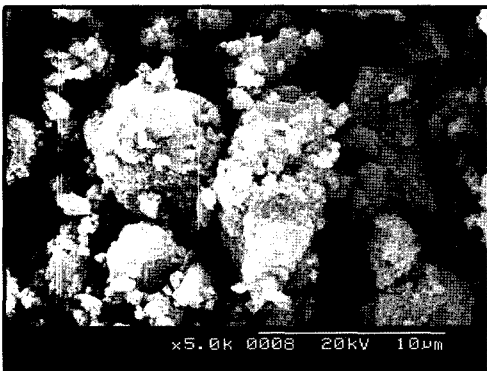
실험에서 사용한 광미들은 기존의 환경영향평가지표와 최근 실시한 토양정밀조사결과에 의해 중금속 함량이 토양오염우려기준이상으로 나타나, 고형화 처리 후 영구 매립하는 것으로 계획된 지시광산(‘A’ type 광미), 대량광산(‘B’ type 광미), 어전광산의 광미(‘C’ type 광미)를 이용하였다. 백호후를 이용하여 선광장 주변 지



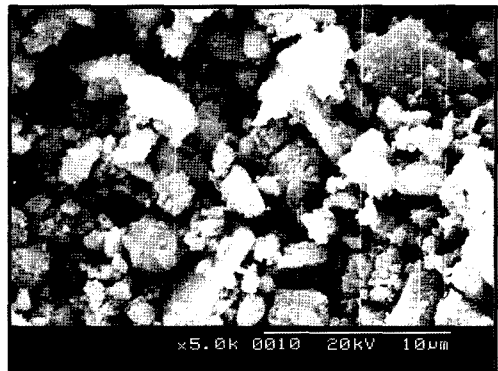
(a) matrix of Portland cement only



(b) matrix of MSG-E cement only



(c) matrix of Portland cement+tailing



(d) matrix of MSG-E cement+tailing

Fig. 1. SEM images of solidified matrices for 28 day cementation (magnified by 5000 times).

하에 매립된 광미층에서 광미를 채취한 후, 상온에서 건조하여 고형화 실험에 사용하였으며, 실험에 사용된 광미의 입도분포 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Results of particle size distribution for mine tailings.

Particle diameter range (mm)	Tailing particle size distribution ratio (wt.%)		
	A (Gishi)	B (Daeryang)	C (Aujeon)
0.85 ~ 2	35.01	46.18	2.84
0.60 ~ 0.85	18.47	14.96	4.12
0.425 ~ 0.60	13.84	12.46	5.16
0.30 ~ 0.425	9.23	8.00	19.40
0.20 ~ 0.30	8.30	2.74	21.26
0.10 ~ 0.20	8.23	6.72	26.60
0.05 ~ 0.10	2.41	4.36	9.98
0.01 ~ 0.05	2.14	2.18	8.64
< 0.01	2.37	2.40	2.00

광미의 중금속 농도는 토양공정시험법에 의해 측정되었으며, 비소(As)가 토양오염대책기준을 초과하는 것

으로 나타났다(Table 2).

2.1.2. 고화체 양생

광미를 고형화하는 방법으로 KS F 1403 및 KS L 5105법(Korean Standards Association, 2005)을 이용하여 고화체를 양생하였으며, 고화체의 물리/화학적 특성을 비교하기 위하여 광미/고화체 비율, 배합수/고화체 비율, 고화체 양생기간을 실험 인자로 설정하였다. 광미를 고형화하기 위해 본 실험에서 적용된 고화체 양생조건은 Table 3에 나타나있다. 고화체 성형에 사용된 몰드는 3개의 몰드가 하나로 되어 있는 황동으로 제작된 3연식 큐브 몰드(5cm×5cm×5cm)를 사용하였다. 본 실험에서는 광미별, 고화체별, 배합비율별 고화체를 양생하였으며 총 42개의 큐브 고화체를 양생하였다. 고화체 성형 몰드와 양생된 고화체 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

오염부지로부터 채취한 광미를 건조한 후 광미 종류별(지시(A), 대량(B), 어전(C)광산) 약 4kg 씩 지퍼백에 저장하였으며, 포틀랜드 시멘트, MSG-E, MSG-N 시멘

Table 2. Heavy metal concentration of mine tailings used in experiments.

Mine tailing type	Heavy metal concentration (mg/kg)									
	Cu	Cd	Pb	As	Zn	Cr ⁺⁶	Ni	Fe	Mn	Hg
A(Gishi)	8.40	1.34	8.67	241.30	77.50	0.52	1.94	770.00	45.43	0.17
B(Daeryang)	8.53	ND	42.94	74.15	2.55	0.09	0.39	178.85	40.61	2.85
C(Aujeon)	1.87	0.40	4.36	0.53	34.92	0.22	4.15	383.25	157.90	0.22

*Bold number represents over Korean soil contamination counterplan limit (15 mg/kg)

Table 3. Conditions of solidified matrices for experiments.

Parameters for Compressible strength experiments	Conditions
Type of mine tailing	A(Gishi), B(Daeryang), and C(Aujeon)
Type of cement (solidifier)	Portland cement, MSG-E cement, and MSG-N cement
Tailing/cement ratio (w.t.)	1:1, 2:1, and 3:1
Water/cement ratio (w.t.)	0.4:1, 0.5:1, 0.6:1, and 0.7:1
Cementation time	7day, 14day, and 28day

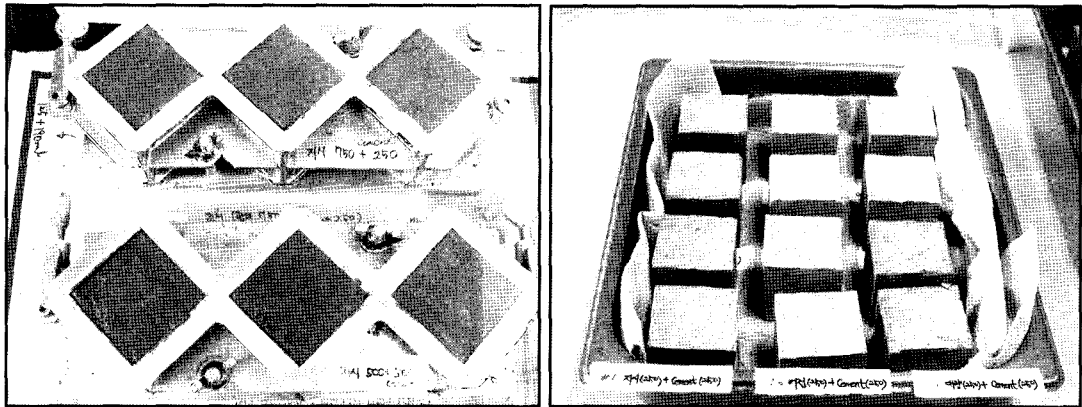


Fig. 2. Brass molds (5cm x 5cm x 5cm) for cement paste (left) and solidified matrices for 28 day cementation (right).

트는 각각 2kg 정도를 별개의 플라스틱 박스에 담아 항습용기에 보관하였다. 광미에서 큰 쇠석들(직경 4mm 이상)을 제거한 후 고형화 실험에 사용하였다. 광미를 몰타르형 혼합기에 넣고 배합비에 따라 고화제를 첨가하여 1분간 혼합한 후, 배합수를 조금씩 첨가하면서 반죽하여 성형몰드에 채우고, 짙은 무명천으로 덮어 실내 온도에서 24시간 성형시킨 후, 20°C와 90% 이상의 습도를 유지시키는 습윤함에서 고화체를 양생하였다. 7일, 14일, 28일 동안 양생한 고화체를 대상으로 일축 압축 강도 실험과 중금속 용출 실험을 실시하였다.

2.2. 고화체 압축강도 실험

오염물과 고화제를 혼합하여 양생한 고화체의 오염물 용출량과 압축강도 사이에는 반비례 관계가 성립하는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 고화체의 강도가 높을수록 고화체로부터의 용출은 낮아지는 것으로 보고되어있다(Poon, 1989). 특히 광미 및 광폐석을 고

형화시켜 영구 매립하는 경우, 물리적인 외력에 견딜 수 있어야 하고, 형성된 고화체의 강도가 높을수록 고형화물의 안정도 및 중금속 용출은 감소하기 때문에 오염물을 혼합하여 양생한 고화체는 일정한 정도의 강도를 필요로 한다. 본 실험에서는 광미로 양생한 고화체의 압축강도와 중금속 용출량간의 상관성 여부를 규명하기 위한 양생한 고화체의 일축압축강도 실험을 실시하였다. 고화체의 압축강도는 고화체/배합수 비, 광미/고화체 비, 광미 성분, 양생기간 등에 따라 달라지는데, 통상 배합수/고화체 비가 높을수록, 광미/고화체 비가 높을수록 고화체의 압축강도가 떨어지는 경향이 있으며, 양생기간의 경우 초기 며칠 동안 급속히 압축강도가 증가하나 15일 이후에는 증가폭이 급속히 낮아져 압축강도의 증가는 완만하게 되는 경향을 나타내는 것으로 보고되어있다(KIMM, 1997). 따라서 본 실험에서는 주로 14일, 28일 동안 양생된 고화체의 일축압축강도실험을 실시하였으며, 일축압축계(영국, Instron 회

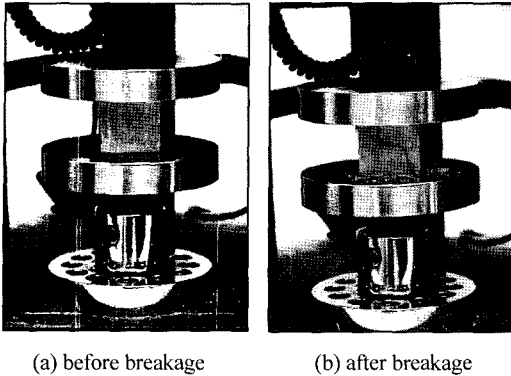


Fig. 3. Measurement of compressible strength by a compressor tester.

사 제품, 모델명 4204)를 사용하여 KS L 5105, KS F 2405(Korean Standards Association, 2005)에 규정된 방법으로 일축압축강도를 측정하였다. 사용한 일축압축계의 압축강도 실험 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

2.3. 고화체 중금속 용출 실험

중금속 함량이 높은 광미 및 광폐석을 안정성 있는 고화체로 고형화하여 영구 매립하는 처리 방법은, 궁극적으로 주어진 현장 매립 환경에서 고화체로부터 중금속 용출이 일어나지 않도록 하거나 최소화 시키는 것이 최대의 목표이다. 따라서, 본 실험에서는 광미와 고화체를 혼합하여 성형한 고화체를 대상으로 중금속 용출 시험을 여러 가지 조건에서 수행함으로써, 고화체의 중금속 용출 차단 효과를 규명하고자 하였다.

고형화를 실시하지 않은 순수 광미와 광미를 고형화한 고화체를 분쇄하여 토양공정시험법에서 제시한 약산추출법에 의한 중금속 용출률을 비교하여, 고화체의 중금속 용출 감소효과를 규명하였으며, pH가 다른 여러 종류의 수용액에 고화체를 담근 후, 시간에 따른 고화체로부터의 중금속 용출 농도를 분석하여, 고화체와 접촉한 용액(지표수, 지하수, 강우등)의 pH 상태에 따른 고화체의 중금속 용출률 변화를 측정하였다. 수용액의 중금속 농도 분석은 ICP/OES (Perkin-Elmer Optima 3300XL)을 이용하였다.

2.3.1. 약산추출법에 의한 고화체의 중금속 용출 감소 배치 실험

광미와 고화체를 대상으로 국내 토양공정시험법에서 정한 약산 추출법으로 중금속 용출을 실시하였다. 광미와 고화체를 혼합하여 성형한 고화체를 직경 2 mm

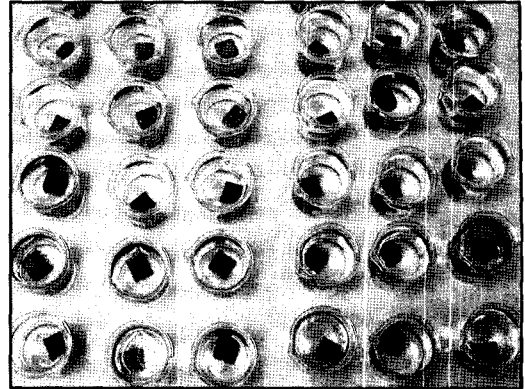


Fig. 4. Batch experiment for heavy metal extraction from solidified matrices by different pH condition of solution.

이하로 분쇄한 후 약산 추출법으로 동일하게 중금속 용출을 실시하여 순수 광미와 광미로 성형한 고화체의 중금속 용출률 차이를 비교하였다. 광미는 지시와 대량광산 광미를 사용하였으며, 고화체는 포틀랜드 시멘트와 MSG 시멘트를 사용하였다. 광미/고화체 비율은 1:1이었으며, 양생기간이 28일 고화체를 대상으로 실시하였다.

2.3.2. 다양한 pH를 가지는 주변 수계와의 접촉에 의한 고화체의 중금속 용출 실험

토양이나 폐기물로부터 중금속 용출률을 좌우하는 중요한 요인 중의 하나는 대상체와 접촉하는 용액의 pH 조건이므로, 본 실험에서는 고화체를 영구 매립하는 경우, 발생할 수 있는 주변 수계와의 접촉을 고려하여 접촉수의 다양한 pH 조건을 가정하여 고화체로부터 접촉수로의 중금속 용출률을 측정하였다. HCl 과 NaOH 용액을 이용하여 중금속의 pH를 총 7가지(pH 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13)로 적정한 후, 고화체와 반응시켜 시간에 따른 중금속 용출 농도를 측정하였다. 지시 광산 광미를 고화체와 1:1로 혼합하여 28일 양생한 고화체를 변 길이가 각각 2cm 인 큐빅(8.0cm³, 표면적 24cm²)으로 절단하여 pH별 용액 100 ml에 담근 후(고액비 약 0.08 v/v), 시간에 따라 용액의 중금속 농도를 ICP/OES로 측정하여 중금속 용출률을 계산하였다(Fig. 4). 용출액에서의 중금속 이동속도가 매립된 고화체 내에서의 물질 이동속도보다 훨씬 크다고 가정하여 수용액을 교반하지 않고 수행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 고화체 압축강도 실험

광미와 고화제를 혼합하여 양생한 고화체의 일축압축강도 실험 결과를 실험 설계 인자의 특성에 따라 분류하여 서술하였다.

3.1.1. 광미 종류별 고화체의 압축강도 실험 결과

광미 종류별 양생기간이 14일이고, 광미/고화체 비가 1.0, 배합수/고화체 비가 0.5인 고화체를 대상으로 일축 압축강도를 측정하였으며, 압축강도 실험 결과는 Table 4에 나타나 있다. 고화제 종류별 고화체의 강도를 비교하기 위하여, 광미를 혼합하지 않은 고화제와 물만으로 성형한 고화체의 압축강도를 함께 측정하였으며, 고화체는 각각 3개의 반복시료를 양생하여, 3개 고화체의 일축압축강도의 산술평균값으로 최종 압축강도를 나타내었다. 14일 양생한 고화체의 압축 강도 측정결과 MSG-E 시멘트만을 이용한 고화체가 5.30 kgf/mm²로 가장 크며, 포틀랜드 시멘트 고화체의 압축강도는 3.61 kgf/mm², MSG-N 시멘트 고화체는 3.07 kgf/mm²를 나타내었다. 광미와 고화제를 1:1로 혼합하여 성형한 고화체의 강도는 고화제만으로 성형된 고화체의 강

도보다 낮았으나, 1~2 kgf/mm²를 유지하였으며, 압축 강도는 고화제만으로 성형된 고화체의 강도와 같은 MSG-E 시멘트, 포틀랜드 시멘트, MSG-N 시멘트 순서로 나타났다. 광미 종류별 고화체의 강도 크기는 어전, 지시, 대량광산 광미 순으로 나타나 광미의 입자 크기에 따라 강도 크기가 다르게 나타나는 것으로 판단되었다. 모든 고화체의 일축압축강도가 현행 폐기물 관리법(20조 관련)에서 규정하고 있는 차단형 매립시설의 내부막의 압축강도 기준인 0.21 kgf/mm² 보다 매우 높은 것으로 나타나, 광미/고화체의 비율을 1.0으로 유지하는 경우 본 실험에서 사용된 광미 및 고화제의 종류에 관계없이 광미의 영구 매립을 위한 고화체로서의 압축강도는 매우 적절할 것으로 판단되었다.

3.1.2. 광미/고화제 비율별 고화체의 압축강도 실험 결과

광미/고화제의 비율이 낮은 경우, 같은 양의 광미를 처리하기 위해 소요되는 고화제의 양이 증가하여, 단순히 사용하는 고화제 비용의 상승뿐만 아니라 영구

Table 4. Results of single axis compressible strength of solidified matrices at 1:1 tailing and cement ratio.

Tailing type	Mixing condition for cement paste (g)			Compressible strength after 14day cementation (kgf/mm ²)
	Tailing	Cement	Water	
A(Gishi)	250	Portland cement 250	125	1.23
B(Daeryang)	250	Portland cement 250	125	1.37
C(Aujeon)	250	Portland cement 250	125	1.77
A(Gishi)	250	MSG-N cement 250	125	0.80
B(Daeryang)	250	MSG-N cement 250	125	0.87
C(Aujeon)	250	MSG-N cement 250	125	0.91
A(Gishi)	250	MSG-E cement 250	125	2.28
B(Daeryang)	250	MSG-E cement 250	125	2.14
C(Aujeon)	250	MSG-E cement 250	125	2.57
-	0	Portland cement 250	125	3.61
-	0	MSG-E cement 250	125	5.30
-	0	MSG-N cement 250	125	3.07

Table 5. Results of single axis compressible strength of solidified matrices at different tailing/cement ratio.

Tailing type	Mixing condition for cement paste (g)			Compressible strength after 14day cementation (kgf/mm ²)
	Tailing	Cement	Water	
A(Gishi)	500	Portland cement 500	250	1.23
A(Gishi)	500	Portland cement 250	125	0.73
A(Gishi)	750	Portland cement 250	125	0.36
C(Aujeon)	500	MSG-N cement 500	250	1.77
C(Aujeon)	500	MSG-N cement 250	125	1.24
C(Aujeon)	750	MSG-N cement 250	125	0.81
B(Daeryang)	500	MSG-E cement 500	250	2.72
B(Daeryang)	500	MSG-E cement 250	125	2.44
B(Daeryang)	750	MSG-E cement 250	125	1.17

매립 처리량도 증가하게 되어 처리비용을 상승시키며, 오염발생 가능성도 증가하게 된다. 따라서, 고화체의 강도와 중금속 용출 조건이 허용하는 한도에서 가능한 한 처리할 광미/고화체의 비율을 높이는 것이 고화체를 형성하여 영구 매립하려는 처리 공정에서는 중요한 변수가 된다. 본 실험에서는 배합수/고화체의 비를 약 0.5로 양생한 후 양생기간이 14일인 고화체를 대상으로 광미/고화체의 비율에 따른 압축강도를 비교하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 지시광산 광미를 대상으로 실시한 광미/포틀랜드 시멘트의 비율 변화에 따른 고화체의 압축강도 변화는 비율이 1.0인 경우 1.23 kgf/mm²으로 가장 높았으며, 비율이 증가함에 따라 감소하여 배합 비율이 3.0인 경우 0.36 kgf/mm²을 나타내었다. 따라서 광미/시멘트 비율이 증가함에 따라 고화체의 강도는 낮아졌으나, 광미/시멘트 비율이 3.0인 경우에도 강도가 현행 폐기물관리법(20조 관련)에서 규정하고 있는 차단형 매립시설의 내부막의 압축강도 기준인 0.21 kgf/mm² 보다 높은 것으로 나타나 광미/고화체의 비율을 3.0 이하로 유지한다면 포틀랜드 시멘트를 이용한 고화체의 압축강도는 적절할 것으로 판단되었다. MSG-N 시멘트의 경우도 광미/고화체의 비율이 증가함에 따라 강도는 감소하였으나, 비율이 3.0인 경우에도 압축강도가 0.81 kgf/mm²을 나타내어 높은 압축강도를 유지하는 것으로 나타났다. MSG-E 시멘트의 경우 다른 고화체를 이용한 경우보다 높은 압축강도를 나타내었으며, 비율이 3.0인 경우에도 압축

강도가 1.17 kgf/mm²을 나타내어 본 실험에서 사용한 고화체 중에서 가장 높은 압축강도를 나타내었다.

3.1.3. 배합수/고화체 비율별 고화체의 압축강도 실험 결과

광미와 고화체를 이용하여 고화체를 형성하는 경우, 가장 높은 강도를 가지는 고화체를 양생하는 배합수량을 결정하기 위하여, 배합수/고화체 비를 0.4, 0.5, 0.6, 0.7로 하여 고화체를 양생하였으며, 14일 양생한 고화체를 대상으로 압축 강도 실험을 실시하여 실험 결과를 Table 6에 나타내었다. 포틀랜드 시멘트를 고화체로 이용한 경우, 배합수/고화체 비가 0.5인 경우 고화체의 강도가 가장 높았으며, MSG-E 시멘트의 경우에는 배합수의 첨가 비율이 낮을수록 강도가 높은 것으로 나타나, 오염 현장에서 고화체 성형 조건과 사용하는 고화체의 종류에 맞추어 배합수를 적절히 조절하는 것이 바람직 할 것으로 판단되었다.

3.2. 고화체 중금속 용출 실험 결과

3.2.1. 약산추출법에 의한 고화체의 중금속 용출 감소 배치 실험 결과

광미와 고화체의 약산추출 결과 용출된 중금속의 농도를 Table 7에 나타내었다. 지시광산 광미의 경우 As의 약산 용출 농도는 48.3 mg/L로 높게 나타났으나, 포틀랜드 시멘트와 1:1로 혼합하여 성형한 고화체의 경우, 9.7 mg/L로 약 5배 감소하였다. 이러한 결과는 광

Table 6. Results of single axis compressible strength of solidified matrices at different water/cement ratio.

Mixing condition for cement paste (g)			Compressible strength after 14day cementation (kgf/mm ²)
A type (Gishi) Tailing	Cement	Water	
400	Portland cement 400	160	0.84
400	Portland cement 400	200	1.33
400	Portland cement 400	280	0.80
400	MSG-E cement 400	140	4.53
400	MSG-E cement 400	160	3.31
400	MSG-E cement 400	200	2.37
400	MSG-E cement 400	240	2.08

Table 7. Results of heavy metal extraction by using the weak acid extraction method.

Material	Heavy mental concentration of extracted solution (mg/L)				
	Zn	As	Cu	Cd	Pb
A type (Gishi) tailing	6.70	48.31	0.84	0.10	1.76
B type (Daeryang) tailing	0.98	0.00	0.34	0.00	4.32
Solidified matrix pasted by A type tailing+Portland cement (1:1 w.t.)	0.00	9.67	0.00	0.00	0.52
Solidified matrix pasted by B type tailing+Portland cement (1:1 w.t.)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90

미와 고화제 혼합비(1:1)를 고려하더라도 As의 용출이 고화제의 경우 현저히 감소한 것을 나타낸다. Pb의 경우에도 고화제의 용출이 포틀랜드 시멘트를 사용한 경우 3.4배~4.8배 낮게 나타났으며, Zn과 Cd의 용출은 검출한계 이하를 나타내어, 약산 추출법에 의한 중금속 용출은 고화제 성형 시 뚜렷한 감소 효과가 있는 것으로 나타났다. 따라서, 광미/광폐석을 처리하기 위한 영구 매립장이 갠구나 선광장 주변에 설치되는 경우, 갠구로부터 발생할 수 있는 산성배수나 침출수의 접촉에 의한 중금속 용출량은 광미가 매립되어있는 현재 조건보다 고형화 단계를 거쳐 고화체를 형성한 경

우에 현저하게 감소할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2.2. 다양한 pH를 가지는 주변 수계와의 접촉에 의한 고화체의 중금속 용출 실험 결과

다양한 pH를 가지는 수용액과 접촉한 고화체의 중금속 용출 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 먼저 지시광산 광미의 주 오염원인 As, Cd, Cu의 경우 모든 pH 용액에서 지하수 생활용수 기준(As: 0.05 mg/L, Cd: 0.01 mg/L)과 음용수 기준(Cu: 1.00 mg/L, 지하수 기준 없음) 이하로 나타나 중금속 용출 차단 효과가 높은 것으로 나타났다. Zn과 Pb의 경우 pH 1과 13 용액의 용출에서만 각각 음용수 수질기준(Zn:

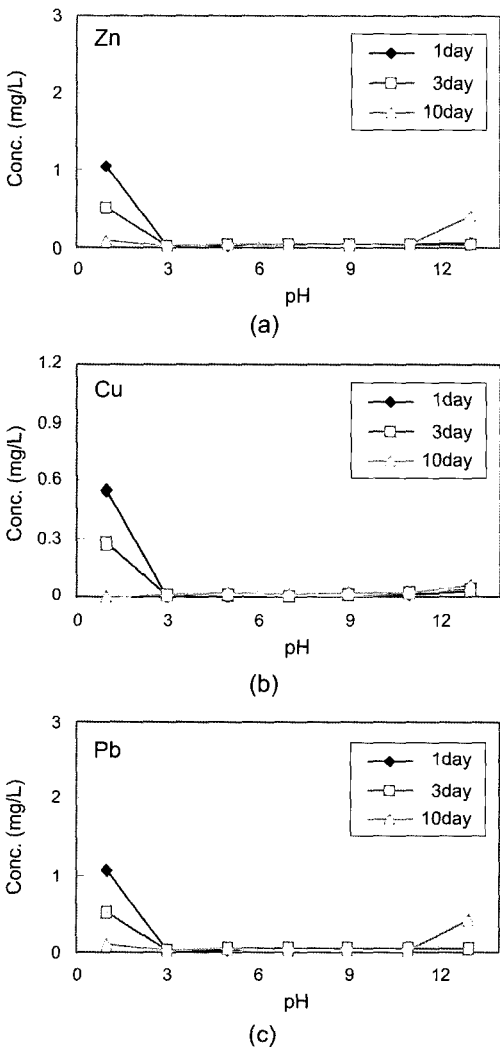


Fig. 5. Results of Zn, Cu, and Pb extraction concentration of the solidified matrix (Gishi tailing + Portland cement 1:1 ratio) immersed in contact solution having different pH.

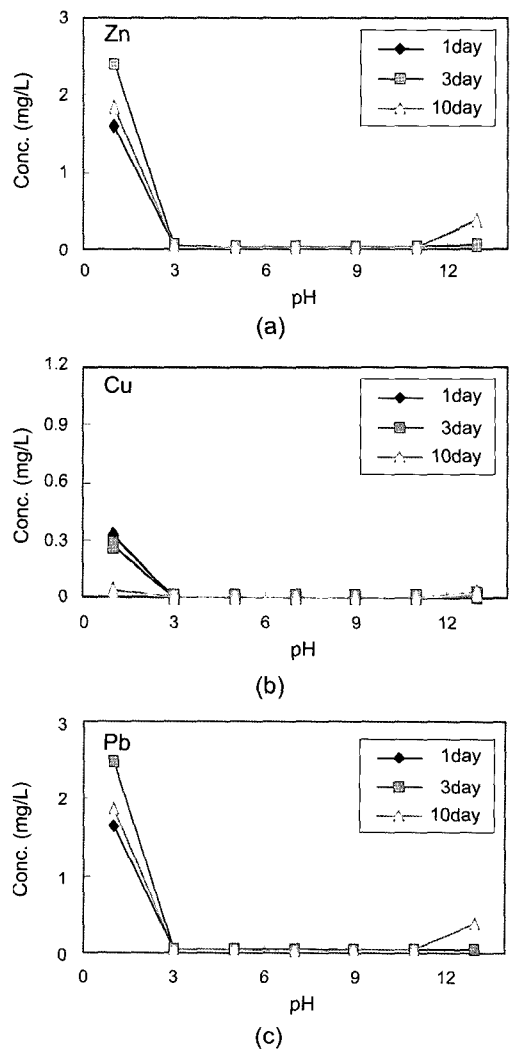


Fig. 6. Results of Zn, Cu, and Pb extraction concentration of the solidified matrix (Gishi tailing + MSG-E cement 1:1 ratio) immersed in contact solution having different pH.

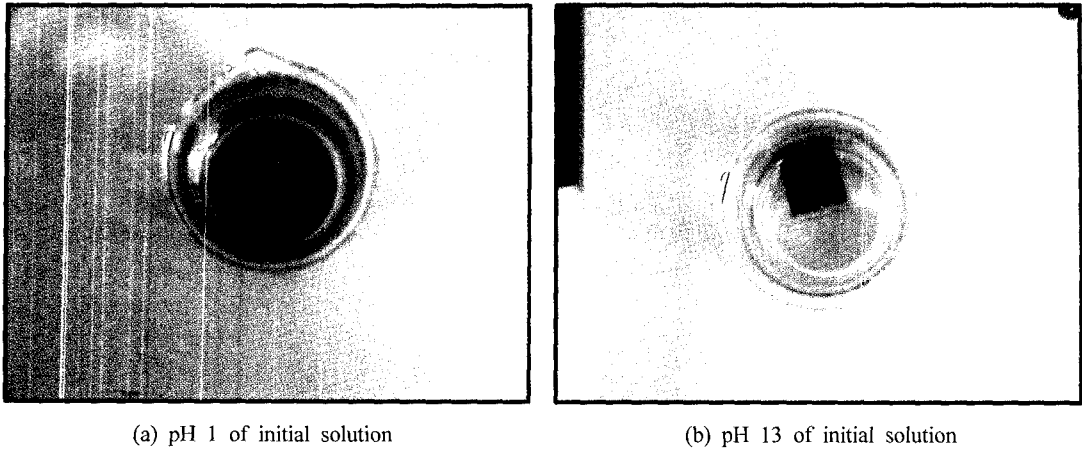


Fig. 7. Precipitation created in solution (strong acid: left and strong base: right) after 10 day matrix immersion.

Table 8. Results for the pH change of solution contacted solidified matrix after 10 and 30 day.

Type of Solidified matrix	pH change of solution reacted with solidified matrix for contact time of 10 and 30day													
	pH1 of Solution		pH3 of Solution		pH5 of Solution		pH7 of Solution		pH9 of Solution		pH11 of Solution		pH13 of Solution	
	10day	30day	10day	30day	10day	30day	10day	30day	10day	30day	10day	30day	10day	30day
Gishi tailing+Portland cement (1:1 w.t)	8.8	10.5	10.3	9.5	11.3	9.4	11.1	9.4	10.1	9.4	11.0	9.4	11.7	10.9
Gishi tailing+MSG-N cement (1:1 w.t)	8.6	8.9	10.0	10.0	10.2	10.1	10.9	9.5	10.1	9.9	10.4	9.9	12.2	10.9
Gishi tailing+MSG-E cement (1:1 w.t)	3.5	8.7	10.5	9.5	11.4	9.4	10.6	9.4	10.7	9.5	10.8	9.5	12.1	10.6

1.00 mg/L, 지하수 기준 없음)과 지하수 생활용수 기준 (Pb: 0.1 mg/L)을 초과하였으나, 이 외 pH 3~11 용액 모두에서 기준보다 낮은 농도를 나타내어 pH 1과 13 용액을 제외하고는 고화체로부터 용출이 거의 일어나지 않는 것으로 나타나 다양한 pH를 가지는 용액에 대하여 고형화의 중금속 용출 감소 효과는 매우 뛰어난 것으로 판단되었다. 또한 대부분의 용액에서 중금속 용출 농도는 시간이 지남에 따라 감소하여 5일 이후에는 거의 안정된 농도를 나타내고 있으며, 이러한 결과는 초기에는 강산과 강염기성인 용액에 의해 고화체로부터 중금속 용출이 증가하나, 시간이 지남에 따라 고화체의 완충(buffering) 효과가 나타나, 용액의 pH 변화가 일어나게 되어 오히려 용액으로부터 재침전이 생기면서 용액의 중금속 농도는 낮아지며, 이러한 침전물 형성은 결국 고화체로부터의 중금속 용출을 감소하는 효과를 일으키는 것으로 판단된다(Fig. 7).

Table 8은 고화체를 용액 속에 담근 후 10, 30일에 측정된 용액의 pH 변화를 나타내는데, 반응 시간이 증가함에 따라 강산 용액과 강염기 용액의 완충 효과는

두드러지게 나타나, 30일 이후 용액의 pH는 초기 pH 값과 관계없이 대부분 9~10을 유지하였다. 이러한 결과는, pH 1과 13의 강산/강염기성 침출수가 고화체와 접촉하여도 초기의 중금속 용출 농도는 증가하나 고화체의 완충 효과에 의해 접촉수의 pH가 9~10을 유지하게 되어, 지속적인 다량의 중금속 용출은 발생하지 않는다는 것을 의미하며, 일반적으로 강산과 강알칼리 용액에서 용출률이 높은 As의 경우에도, 고화체로부터의 용출량은 높지 않을 것으로 판단되었다. 이러한 완충 효과는 광미가 매장되어 있는 현장에서도 나타나는데, 지시광산과 대량광산 선광장 주변에 광미가 가장 많이 매장되어 있을 것으로 판단되는 지역에 수 개의 지하수 관측정을 설치하여 수질을 측정한 결과, 주변에 다량의 광미가 매장되어 있다하여도 주변 토양 완충 효과에 의해서 실제로 지하수의 pH는 강우의 pH와 비슷한 약산성을 나타내어 토양층의 완충 효과가 실제로 광미로부터의 중금속 용출을 상당히 차단하고 있었으며, 이러한 결과는 선광장 주변에 매립장을 설치하여 광미를 고형화하여 매립하는 경우에도 발생할 것으로

판단되었다.

고화체의 중금속 용출 농도를 수질의 중금속 배출 허용기준과 비교하면 As, Cd, Cu는 모든 pH 조건에서 지하수 생활용수 기준치 보다 낮게 나타났으며, Pb의 경우 pH 1과 pH 13의 경우에서 일부 기준치를 상회하였으나, 수용액이 pH 3과 pH 11인 경우에는 Pb의 용출은 급격히 감소하여 중금속 모두 지하수 생활용수 기준치보다 낮아졌다. 본 용출 실험 결과, 고화체를 포틀랜드 시멘트나 MSG-E 시멘트를 이용하여 광미와 함께 고형화하는 경우, 매립한 고화체와 접촉하는 다양한 pH를 가지는 접촉수의 경우에도 중금속 용출은 매립장 침출수 배출 허용치 이하로 유지시킬 수 있을 것으로 판단되었으며, 영구 매립이 이루어지는 주변 수리지질학적 환경과 치수 조건을 합리적으로 적용한다면 고화체로부터의 중금속 용출은 지하수 생활용수 기준치 이하로 유지할 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

금속폐광산 주변 오염원인 광미를 처리하기위해 포틀랜드 시멘트와 MSG 시멘트를 고화제로 이용한 고형화 공법의 실제 타당성을 규명하기 위한 실내 실험을 실시하였으며, 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 포틀랜드 시멘트와 MSG 계열 시멘트를 사용하여 광미를 고형화하는 경우 고화체의 압축강도는 매우 높았으며, 광미의 종류와 고화체의 종류에 따라 압축 강도에 차이가 있었으나, MSG-E 시멘트가 가장 높은 강도(포틀랜드 시멘트 강도의 1.5배 이상)를 나타내었으며, 어전광산 광미를 혼합한 고화체의 강도가 지시, 대량광산 광미를 이용한 고화체보다 높게 나타났다. 본 실험 결과 광미/고화체의 비율을 3:1 이하로 유지하는 경우, 고화체의 압축강도는 고화체와 광미의 종류와 관계없이 현행 폐기물 관리법(20조 관련)에서 규정하고 있는 차당형 매립시설의 내부막의 압축강도 기준인 0.21 kgf/mm^2 보다 높은 것으로 나타나, 고화체로서 강도는 적절한 것으로 나타났다.

(2) 토양공정시험법에서 제시한 약산 추출법으로 광미와 광미를 고형화한 고화체의 중금속 용출률을 측정 한 결과, 고형화한 고화체의 경우 중금속 용출률이 광미의 용출률보다 최대 5배 이상 낮게 나타나, 고형화된 고화체는 단순히 물리적 안정화 효과뿐 아니라 화학적인 안정화 효과도 있는 것으로 판단되었다.

(3) 다양한 pH를 갖는 수용액에 대하여 고화체의 중금속 용출률을 측정하였다. As, Cd, Cu는 수용액의 모든 pH 조건에서 지하수 생활용수 기준치보다 낮은 용출 농도를 나타내었으며, 수용액의 pH가 1과 13인 강산/강염기 용액에서 Pb 용출 농도가 지하수 생활용수 기준치를 초과하였으나, pH가 3과 11인 경우에는 용출률이 급격히 감소하여 지하수 생활용수 기준치 이하를 나타내었다. pH가 1과 13인 수용액의 경우에도 고화체와 반응하는 시간이 증가할수록 고화체의 완충 효과에 의해 수용액의 pH가 변화하여 9~10을 나타내었다. 이러한 결과는, 현장에서 pH가 1과 13인 조건의 수용액이 매립된 고화체와 접촉한다 하여도, 고화체의 완충 효과에 의해 시간이 지남에 따라 수용액의 pH가 변하여 다량의 중금속 용출은 제한될 것임을 의미한다.

사 사

이 논문은 2005년도 한국 학술 진흥 재단의 순수기초연구그룹지원사업 (KRF-2005-070-C00137)에 의하여 연구되었음. 본 논문을 심사한 익명의 심사자들에게 감사드린다.

참고문헌

- Chae, S., Jang, Y., Bae, I. and Ru, K. (2006) Synthesis and characterization of polyphase waste form to immobilize high level radioactive wastes. *Economic and Environmental Geology*, 39, p. 173-180.
- Conner, J.R. (1990) *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. Van Nostrand Reinhold, New York, p. 293-298.
- Diet, J-N., Moszkowicz, P. and Sorrentino, D. (1998) Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects. *Waste Management* 18, p. 17-24.
- EPA (2000) *Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites*. EPA-542-R-00-010.
- Glasser, F.P. (1997) Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous materials*, 52, p. 151-170.
- Ju, S. and Kim, K. (2002) A study on the comparison of leaching methods and stability of cement mortar solidified cadmium sludge. *Korean Journal of Sanitation* 17, p. 21-30.
- Jung, J., Kang, D., Kim, Y., Kim, C., Kim, H., No, G., Jang, S., Huo, K., Lee, N. and Cho, J. (2000) *Waste Treatment*, Dongwhagisul, Inc., Seoul, 619p.
- Kang, M., Lee, P., Choi, S. and Shin, S. (2003) Heavy metal retention by secondary minerals in mine waste rocks at the abandoned Seobo mine. *Economic and Environmental Geology*, 36, p. 177-189.
- KARICO (Korea Agricultural and Rural Infrastructure

- Corporation) (2004) Lab Scale Experiment for Heavy Metal Contaminated Site at Dalcheon, Ulsan. Final Report to Korean soil and groundwater society, 322p.
- Kim, C. and Lee, S. (1994) Technology of waste solidification by using cements. *Science and Technology of Ceramic materials*, 9, p. 517-528.
- Korea Institute of Machinery and Materials (1997) Hazardous Waste Treatment Technology-Hazardous Waste Solidification Technology. Ministry of Environment.
- Korean Standards Association (2005) Korean Industrial Standard.
- Li, X.D., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C. and Kirk, D.W. (2001) Heavy metal speciation and leaching behavior in cement based solidified/stabilized wasted material. *Journal of Hazardous materials*, A82, p. 215-230.
- Min, K., Lee, P., Chin, H. and Yeon, K. (1999) A Study on utilization of metal mine tailing for polymer cement mortars. *Economic and Environmental Geology*, 32, p. 13-18.
- Poon, C.S. (1989) A Critical Review of Evaluation Procedures for Stabilization/Solidification Process. *Environmental Aspect of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*. ASTM STP 1033, P. L. Cote and T.M. Gillan, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 114-124.
- Qiao, X.C., Poon, C.S. and Cheeseman, C.R. (2006) Transfer mechanisms of contaminants in cement-based stabilized/solidified wastes. *Journal of Hazardous Materials*, B129, p. 290-296.
- Shin, H. (1994) Treatment of Hazardous Waste by Using Cement Solidification. *Technology and Comments*, KIST.
- Singh, T.S. and Pant, K.K. (2006) Solidification/Stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, B131, p. 29-36.
- Yeon, I., Ju, S. and Kim, K. (1999) The characteristics of solidification and leachability of lead sludge. *Korean Journal of Sanitation*, 14, p. 22-30.
- Yousuf, M., Mollah, A., Vempati, R.K., Lin, T.C. and Cocke, D.L. (1995) The interfacial chemistry of Solidification/Stabilization of metals in cement and polyzolanic material system. *Waste Management*, 15(2), p. 137-148.

2006년 6월 7일 원고접수, 2006년 11월 7일 게재승인.