소석회-광물찌꺼기 고형화의 초기 수화에 미치는 황산염의 영향

이현철 · 민경원* · 유환근

강원대학교 에너지 · 자원공학과

Influence of Sulfate on the Early Hydration in the Solidification of Lime-tailings

Hyun-Cheol Lee, Kyoung-Won Min* and Hwan-Geun Yoo

Department of Energy & Resources Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea

Influence of sulfate on the early hydration in the solidification treatment of abandoned mine tailings was characterized. Solidified specimens using hydrated lime as a binder were prepared with various amounts of added Na_2SO_4 and different curing days. Unconfined compressive strength measurement, heavy metal leaching test, XRD analysis were performed after 7-, 14- and 28-days curing. According to curing days strength of solidified specimens using only distilled water increased but those with addition of Na_2SO_4 decreased. External cracks of specimens developed definitely with increasing Na_2SO_4 concentration and curing days. Concentrations of Cu, Cd, Zn, and As in the leached solutions from solidified specimens decreased significantly but Pb was leached readily in cases of hydrated lime dosage more than 10 wt%. Gypsum and MgSO_4 were identified in the cracked solidified specimens by XRD analysis, and pillar-shaped crystals of SEM image were identified as gypsum in reference with EDS analysis. Crystallization of sulfate in the process of lime-tailing solidification caused cracking, which should be supplemented for solidification treatment of highly sulfur-contained tailing.

Key words : sulfate, tailing, lime, solidification, hydration

폐광산의 광물찌꺼기의 고형화처리 시 황산염이 초기 수화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 본 연구를 수행하였다. 광물찌꺼기에 소석회를 결합제로 사용하였고, Na_2SO_4 를 혼합수로 이용하여 9가지 조건의 고화체를 제작하였다. 제작된 고화체를 7일, 14일, 28일 양생 후 압축강도 측정, 중금속 용출시험, XRD 분석을 실시하였다. 증류수를 이용하여 양생을 실시한 고화체는 양생기간이 경과함에 따라 압축강도가 증가하였으며, Na_2SO_4 를 혼합한 고화체는 양생기간 경과에 따라 압축강도가 감소하였다. Na_2SO_4 의 농도가 증가할수록 고화체 외부 균열이 확실하게 나타났고, 시간이 경과함에 따라 균열이 내부까지 진행되었다. 고화체의 Cu, Cd, Zn, As 농도는 양생기간 경과에 따라 감소하였고, Pb의 경우 소석회 함량이 10 wt% 이상 혼합될 경우 농도가 증가함을 확인하였다. 균열이 발생된 고화체의 수화 생성물에서 석고와 MgSO_4 피크가 XRD 분석으로 확인되었고, SEM-EDS를 통해 주상의 결정이 Ca, S, O로 구성된 석고임을 확인하였다. 소석회를 이용하여 광물찌꺼기를 고형화시킬 경우 황산염 생성으로 균열이 심하게 발생되므로, 황 함량이 높은 광물찌꺼기의 처리 시에는 이를 보완할 수 있는 대책이 강구되어야 할 것으로 판단된다.

주요어 : 황산염, 광물찌꺼기, 소석회, 고형화, 수화

1. 서 론

고형화처리 기법은 액상 혹은 반액상 폐기물을 고상 형태로 만들어 폐기물의 물리적 특성을 다루기 쉬운

형태로 개선하고 처리된 폐기물내의 오염물질의 용해도나 유출될 수 있는 노출 표면을 감소시키기 위해 고안된 공정이다(Wilson and Clarke, 1995). 유해폐기물의 고형화 처리법은 시멘트, 석회-시멘트, 포졸란-시멘

*Corresponding author: kwmin@kangwon.ac.kr

트, 점토-시멘트, 규산염-시멘트, 석고 등의 무기성 결합제를 이용하는 방법과 아스팔트, 폴리에틸렌, 수지, 에폭시, 요소포름알데히드, 폴리에스테르 및 친유기성 점토 등 유기성 결합제를 이용하는 방법이 있다(US EPA, 1997). 고형화처리는 현장 및 이동처리가 가능하고, 처리비용이 저렴하며, 다양한 오염물질을 동시에 처리할 수 있는 장점이 있으나, 오염물질의 총 함량이 감소되지 않고 처리 후 부피가 증가하며 다양한 방해요인이 작용한다는 단점이 있다(Means *et al.*, 1995). 고형화처리는 미국 Superfund site에서 사용된 5대 처리 기술의 하나로 전체 프로젝트의 약 30%를 차지할 만큼 경제적이고 효율적인 기술로 평가되어 왔다(US EPA, 2000). 국내의 경우 오염된 토양(Kim *et al.*, 2005; Yun *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2012), 도시소각재 및 폐콘크리트 등의 폐기물(Lee *et al.*, 2001; Yeon *et al.*, 2008), 폐광산의 오염원으로 작용하는 광물찌꺼기(Jeon *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2010)를 대상으로 고형화처리 연구가 수행되어 왔다. 고형화처리는 시멘트 또는 석회와 같은 결합제를 이용하는 방법으로 토양, 지하수, 강우 등의 환경요인에 의해 물리/화학적 내구성이 변화할 수 있다. 토양 혹은 수중에 존재하는 황산염은 동결융해, 알칼리-실리카 반응, 콘크리트 중성화 반응 등과 같이 콘크리트의 내구성을 저하시키는 원인으로 알려져 있다(Hime, 1996; Lee, 2008). SO_4^{2-} 이온이 함유된 환경에 노출될 경우 콘크리트의 침식정도가 다른 내구성 저하요인에 비하여 상대적으로 크고 내부조직의 연화(softening), 팽창(expansion), 박리(delamination) 등과 같은 현상이 발생하게 되어 콘크리트 구조물의 성능저하를 유발하게 된다(Lee, 2008). 황산염 침식을 유발하는 황산염의 종류는 MgSO_4 , CaSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 등이 있는데 Na_2SO_4 와 CaSO_4 가 가장 흔한 종류의 황산염이며 MgSO_4 의 경우 흔하지는 않지만 더욱 유해한 것으로 알려져 있다(Moon *et al.*, 2000; Kim and Beak, 2007). 황산염에 의해 생성되는 반응 생성물은 에트링가이트(ettringite), 석고(gypsum), 쏘머사이트(thauasite)가 있다. 에트링가이트는 시멘트 조성광물 중 C_3A 가 시멘트 클링커 제조 시 투입되는 석고와 반응하여 생성되고 이것을 1차 에트링가이트라고 한다. 1차 에트링가이트는 수화 초기 강도발현에 어느 정도 기여하지만 황산염이 존재할 경우 고팡창성의 에트링가이트가 생성되는데 이를 2차 에트링가이트라고 한다. 석고는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 SO_4^{2-} 이온과 반응하여 형성되며 강도손실 및 연화 작용을 유발하고, 쏘머사이트는 에트링가이트

와 구조적으로 매우 유사하며 마그네슘이 함유된 환경일 경우 석고와 브루사이트(brucite)를 동반하면서 이중층을 형성하여 경도 및 강도저하를 유발한다(Colleparadi, 2001; Lee, 2008).

본 연구에서는 일반 자연환경과 달리 다량의 황화광물이 존재하는 광산환경으로부터 배출되는 폐석, 광물찌꺼기 등의 광산폐기물을 대상으로 고형화처리를 실시할 경우 황산염에 의한 초기 반응 특성을 확인하고자 하였으며, 기존 시멘트를 대상으로 수행된 다양한 연구사례들(Min *et al.*, 2003; Park *et al.*, 2011; Mllauer *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013)을 기초로 하여 소석회를 이용한 광물찌꺼기의 고형화처리에 대한 황산염의 영향을 분석하고자 하였다.

2. 실험재료 및 특성

국내 폐금속광산의 광물찌꺼기에는 다량의 황화광물이 존재하며, 황화-황염광물과 같은 일차광물이 용해되어 생성된 황산염광물이 존재한다(Lee *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2010). 황함량은 광물찌꺼기에 함유된 광물에 따라 다양하게 나타나는데, 그 함량에 따라 황산염 침식을 유발할 가능성을 가지고 있다. 본 연구에서는 경북 울진군의 금장광산 광물찌꺼기를 사용하였다. 금장광산 광물찌꺼기는 약 1% 정도의 황이 함유되어 있는데, 황 함량이 높은 광물찌꺼기를 대상으로 실험을 실시할 경우 내재된 황의 영향과 외부로부터의 황의 영향에 대한 구별이 모호해지기 때문에 황 함량이 적은 금장광산의 광물찌꺼기를 대상 시료로 선정하였다.

2.1. 입도 및 화학조성

풍진된 광물찌꺼기의 입도분석을 위하여 No.10, 20, 40, 60, 100, 140, 200 표준체를 이용하여 체 진동기로 30분간 체질하였다. 체질 후 각 체 별로 남은 시료의 무게를 측정하고 누적통과율을 계산하여 입도분포 곡선을 작성하였다. 입도분석 결과 광물찌꺼기의 입도는 $1\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 의 범위로 입도 평균 $20\ \mu\text{m}$ 를 보였다.

화학조성 및 광물조성을 분석하기 위하여 광물찌꺼기를 풍진 후 200 mesh 이하로 분쇄하여 XRF(S2 Ranger, Bruker), XRD(D2 PHASER, Bruker) 분석을 실시하였다. XRF 분석결과 SiO_2 함량이 73.5%, Al_2O_3 9.45%, Fe_2O_3 8.41% 순으로 많은 비중을 차지하였고, SO_3 가 1.02% 함유된 것으로 나타났다(Table 1). XRD를 이용하여 광물 조성을 분석한 결과 석영(quartz)과 녹니석(chlorite)-사문석(serpentine)이 주요

Table 1. Chemical composition of the tailings from the Geumjang mine analyzed by XRF

Oxides	wt%
SiO ₂	73.50
Al ₂ O ₃	9.45
Fe ₂ O _{3T}	8.41
TiO ₂	0.22
MnO	0.45
CaO	0.62
MgO	1.96
K ₂ O	2.28
Na ₂ O	0.34
P ₂ O ₅	0.08
SO ₃	1.02

Fig. 1. XRD patterns of the Geumjang tailing. CS: Chlorite-Serpentine, Q: Quartz.

구성광물로 나타났다(Fig. 1).

2.2. 중금속 농도

광물찌꺼기에 함유된 As, Cd, Cu, Pb, Zn의 농도 분석을 위해 기술표준원의 왕수가용성 미량원소의 추출법(KS I ISO 11466, 2008)과 우리나라 폐기물공정 시험법(2011)을 적용하였다. 왕수분석법에 따라 염산과 질산을 3:1 비율로 혼합하여 제조한 왕수 28 ml에 광물 찌꺼기 3 g을 혼합하고 상온에서 16시간 방치 후 온도

를 서서히 올려 환류 조건에서 2시간 동안 유지 후 질산을 이용하여 희석한 뒤 여과하여 ICP-OES(7300DV, PerkinElmer)로 중금속 농도 분석을 실시하였다. 왕수 분석 결과 광물찌꺼기 내에 Cu 52.6 mg/kg, Cd 4.36 mg/kg, Pb 104.6 mg/kg, Zn 243.1 mg/kg, As 1.33 mg/kg 함유되어 있는 것으로 나타났다(Table 2). 폐기물공정시험법에 따라 입경이 0.5~5 mm가 되도록 체가름한 광물찌꺼기 100 g과 염산(HCl)을 이용하여 pH를 5.8~6.3으로 조정된 용액 1,000 ml를 2,000 ml 용량의 삼각플라스크에 혼합한 뒤 상온·상압에서 진탕회수가 매 분당 약 200회, 진폭 4~5 cm로 6시간 진탕하여 여과 후 중금속농도를 분석하였다. 분석결과 Cu 0.558 mg/L, Cd 0.042 mg/L, Pb 1.382 mg/L, Zn 4.399 mg/L, As 0.012 mg/L로 폐기물공정시험법에서 제시한 유해기준 이하로 나타났다(Table 2). 또한 폐기물공정시험법에 따라 광물찌꺼기 10 g을 50 mL 비커에 취하여 증류수 25 mL를 넣어 교반하여 30분 이상 방치한 다음 pH를 측정된 결과 금장광산 광물찌꺼기의 pH는 4.54로 나타났다.

3. 고화체 제작

광물찌꺼기의 고형화처리에 사용된 결합체는 국내 T사에서 생산되는 수처리용 소석회(CaO >95%, 325 mesh)를 사용하였다. 소석회 함량은 광물찌꺼기 무게를 기준으로 최적배합비와 10 wt%, 15 wt%의 세 가지 조건으로 광물찌꺼기와 혼합하였다. 소석회 최적배합비는 National Lime Association에서 제시한 ASTM D 6276(2006)에 따라 건조시킨 광물찌꺼기를 40번체에 걸러 150 ml플라스틱 용기에 25 g씩 넣고 각각의 용기에 소석회를 4 wt%~10 wt%까지 혼합하였다. 각 용기에 증류수를 100 g씩 넣어 1시간 간격으로 30초씩 흔들어주면서 6시간 동안 반복한 후 pH를 측정하였을 때, pH가 12.4가 되는 조건을 소석회 최적배합비로 산정하였다. 실험결과 금장광산 광물찌꺼기의 소석회 최적배합비는 6 wt%인 것으로 나타났다. 혼합수는

Table 2. Heavy elemental concentration in the Geumjang tailing according to the total concentration method(KS I ISO 11466) and Korean standard leaching test(KSLT)

Standard	Element concentrations				
	Cu	Cd	Pb	Zn	As
Total concentration (mg/kg)	52.6	4.36	104.6	243.1	1.33
KSLT (mg/L)	0.56	0.04	1.38	4.39	0.01
Toxicity criteria for KSLT	3	0.3	3	-	1.5

증류수, 5% 농도의 Na_2SO_4 , 10% 농도의 Na_2SO_4 의 세 가지 조건으로 혼합하여 황산염의 농도를 조절하였다. 혼합수의 혼합비율은 KS F 2312(2006)에 따라

몰드(지름 10 cm)와 래머(2.5 kg)를 이용하여 광물찌꺼기를 대상으로 다짐시험을 실시하여 산정하였다. 다짐 실험결과에 따라 건조밀도-함수비 곡선을 작성하였

Fig. 2. Variation of dry unit weight of compacted tailings in terms of added water contents.

Table 3. Mixing conditions for solidification of tailing

SET	Hydrated lime Dosing (wt%)	Mixing water 15 wt%	Curing period
1	6	Distilled water	7, 14, 28days
2		5% Na_2SO_4	
3		10% Na_2SO_4	
4	10	Distilled water	
5		5% Na_2SO_4	
6		10% Na_2SO_4	
7	15	Distilled water	
8		5% Na_2SO_4	
9		10% Na_2SO_4

Fig. 3. External forms of the solidified specimens with 15 wt% lime according to curing days.

고 광물찌꺼기의 최적함수비는 13.1%로 나타났다 (Fig. 2). 광물찌꺼기의 최적함수비 13.1%에 소석회 첨가량을 고려하여 혼합수의 혼합비율은 광물찌꺼기와 소석회 혼합물의 15 wt%로 산정하였으며 전체적인 혼합 조건은 Table 3에 정리하였다. 각 조건별 혼합비율에 따라 준비된 재료를 혼합한 후 지름 5 cm 높이 10 cm 크기의 실린더 몰드를 이용하여 조건별로 9개씩 총 81개의 고화체를 제작하였다. 제작된 고화체는 24 시간 몰드에서 양생 후 탈형하여 7일, 14일, 28일 양생조건별로 각각의 용기에 담아 상온에서 수중양생을 실시하였다. 지정된 양생기간이 경과 후 고화체를 건조조에서 105°C로 24시간 건조한 뒤 압축강도 측정을 실시하였고, 압축강도 측정 후 파쇄된 고화체를 균질하게 혼합하여 폐기물공정시험법에 따른 중금속 용출 실험을 실시하였으며, 200 mesh 이하로 분쇄하여 XRD(D2 PHASER, Bruker), SEM-EDS(SUPRA55VP, ZEISS) 분석을 실시하였다.

4. 고화체 특성

4.1. 압축강도

압축강도는 KS F 2405(2010)에 준하여 휨인성시험기(HD-202, 현대정밀)를 이용하여 분당 0.5 mm의 하중으로 압축강도를 측정하였다. 압축강도는 각 조건별로 3개씩 제작된 고화체의 평균값을 사용하였으며, 심각하게 균열이 발생하여 압축강도 측정이 불가능한 고화체를 제외하고 미세균열이 발생한 고화체의 경우 균열을 무시하고 압축강도를 측정하였다. 증류수를 혼합수로 사용한 고화체의 경우 외관상 균열이 발생하지 않았고, 5% Na₂SO₄를 혼합한 고화체의 경우 미세균열 12개, 심각한 균열 3개로 확인되었다. 10% Na₂SO₄를 혼합한 경우 미세균열 3개, 심각한 균열 24개로 제작된 27개의 고화체 모두에서 외부 균열이 관찰되었으며 양생기간이 경과함에 따라 균열의 크기가 증가하였다 (Fig. 3). 소석회를 6 wt% 혼합한 고화체는 증류수를 혼합한 경우 양생기간이 경과함에 따라 압축강도가 증가하였으나, 5%의 Na₂SO₄를 혼합수로 사용한 경우 양생기간이 경과함에 따라 압축강도가 감소하였으며, 28일 경과 후 압축강도 값이 약 1 kgf/cm² 이하로 나타났다 (Fig. 4). 10% Na₂SO₄를 혼합수로 사용한 경우에도 양생기간 경과에 따라 압축강도가 낮아져 28일 경과 후에는 0에 가까운 값을 나타냈다. 소석회를 10 wt% 혼합한 고화체는 증류수를 사용했을 경우 압축강도가 양생기간 경과에 따라 증가하였으며, 5%

Fig. 4. Unconfined compressive strength(UCS) of solidified specimens. Numerical numbers in the legend denote lime dosing (wt%) and Na₂SO₄ concentration (%).

Na₂SO₄를 혼합수로 사용한 경우 14일 경과시까지 압축강도가 증가하였으나 28일 경과후에는 압축강도가 7일 압축강도보다 낮게 측정되었다. 10% Na₂SO₄를 혼합한 경우 양생기간 경과에 따라 압축강도가 저하되었다. 15 wt%의 소석회를 혼합한 고화체는 증류수를 혼합수로 사용했을 경우만 시간 경과에 따라 압축강도가

증가하였으며, 5% Na_2SO_4 , 10% Na_2SO_4 를 혼합수로 사용했을 경우 대부분 균열이 발생하여 양생 시간 경과에 따라 압축강도가 낮아졌다. 압축강도 실험결과를 종합해 볼 때, 황산염을 혼합하지 않은 소석회 단일 고화체의 경우 양생기간이 경과함에 따라 압축강도가 서서히 증가하였고 큰 변화폭을 나타내지는 않았다. 이는 소석회의 반응성이 낮고 소석회-광물찌꺼기 고화체의 수화반응이 포졸란 반응으로 진행되는데, 포졸란 반응 특성상 단기에 강도발현이 이루어지지 않고 장기적으로 서서히 강도가 발현되는 특성 때문인 것으로 판단된다(Lee, 2003). 반면 Na_2SO_4 를 혼합한 경우 10% 농도의 혼합수를 사용했을 때는 양생 초기부터 황산염이 강하게 작용하여 균열발생으로 인해 다른 조건보다 낮은 압축강도를 나타냈지만 5% 농도의 혼합수를 사용했을 경우 소석회 6 wt% 혼합조건을 제외하고 소석회 10 wt%, 15 wt% 혼합 조건에서 모두 증류수를 혼합수로 사용한 조건보다 초기 압축강도가 높게 측정되었다. 이는 고화체 내에 Na_2SO_4 가 용액 상태로 혼

합되어 SO_4^{2-} 이온이 광물찌꺼기 및 소석회와의 2차적인 반응으로 황산염이 생성되는 과정이 강도 발현에 일부 기여한 것으로 판단된다. 그러나 Na_2SO_4 를 10% 농도로 혼합할 경우 양생초기부터 SO_4^{2-} 이온의 영향으로 외부에서부터 미세균열이 발생되었고 양생기간이 경과함에 따라 고화체 외부 탈락현상 및 내부로의 균열 발달이 관찰되었다.

4.2. 중금속 용출 농도

양생기간 경과에 따라 파쇄된 고화체를 폐기물공정 시험법에 의해 중금속 용출실험을 실시하였고 ICP-OES를 이용하여 Cu, Cd, Pb, Zn, As 농도 분석을 실시하였다. 실험결과 소석회를 6 wt% 혼합한 고화체는 Na_2SO_4 농도와 관계없이 5개 원소 모두 양생기간이 경과함에 따라 농도가 감소하였다(Fig. 5). 원시료인 금장광산 광물찌꺼기 자체 중금속 농도가 매우 낮으며 (Table 2), 소석회가 혼합됨에 따라 pH가 상승하고 소석회의 수화반응이 진행되면서 농도가 낮게 검출된 것

Fig. 5. Cu, Cd, Pb, Zn, As concentration in the leached solution from various solidified specimens.

으로 판단된다. 소석회를 10 wt% 혼합한 고화체는 7 일, 14일, 28일에서 모두 Cu, Cd, Zn, As이 검출되지 않았으며, Pb는 혼합수의 종류에 따라 약간의 농도 차이가 있었으나 양생기간이 경과함에 따라 농도가 증가하여 원시료의 농도 1.38 mg/L 보다 높게 측정되었다. 이는 소석회 10 wt% 이상 혼합되면서 고화체의 pH가 11 이상으로 높아져 Pb의 용해도가 증가하여 높게 나타난 것으로 판단된다(Moszkowicz *et al.*, 1998; Escuder *et al.*, 2013). 중금속 용출실험 결과를 종합해 볼 때, 고화체로부터의 초기 중금속 용출은 황산염 농도에 의한 영향보다 소석회 함량에 의한 영향이 더욱 큰 것으로 나타났다.

4.3. 수화생성물(XRD)

소석회를 6 wt% 혼합한 고화체의 수화생성물에 대한 XRD 분석결과 증류수를 혼합수로 사용한 경우 원시료의 강도보다는 다소 낮은 강도의 석영(quartz)과 녹니석(chlorite)·사문석(serpentine) 피크가 관찰되었다(Fig. 6). 고화체의 양생기간 경과에 따른 특별한 조성의 변화는 관찰되지 않았으나 Na와 Ca를 동반하는 비정질 물질들이 혼재해 나타났으며 매우 낮은 강도로 불균질하게 관찰되어 확실한 결정상을 발견하지는 못하였다. 증류수를 혼합수로 사용하였기 때문에 황산염

형태의 결정은 나타나지 않았으며, 수화생성물의 일종인 칼슘-알루미늄-실리케이트(calcium-aluminum-silicate hydrate, CASH) 피크가 관찰되었다. 5% 농도의 Na_2SO_4 를 혼합수로 사용한 경우 증류수를 사용한 고화체와 유사하게 CASH 피크가 관찰되었으며, 14일 경과 후 28° 부근에서 다소 높은 강도의 석고(gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 관찰되었고 29° 부근에서도 석고가 확인되어 새로운 황산염의 생성이 확인되었다. 28일 경과 후에는 14일 경과 후와 유사하나 27° 부근에서 MgSO_4 결정이 관찰되었고 석고 피크는 매우 낮게 관찰되었다. 10% Na_2SO_4 혼합수를 사용한 경우에도 높은 강도의 석고가 관찰되었고 증류수와 5% Na_2SO_4 를 사용한 고화체보다 높은 강도의 석고 피크가 관찰되었다. 10% Na_2SO_4 를 사용한 고화체의 경우도 대부분 K, Na, Ca와 혼합된 형태의 비정질 물질로 혼재되어 나타났다. 소석회를 10 wt% 혼합한 고화체는 6 wt% 고화체와 거의 유사한 형태를 나타냈다. 대부분 광물 찌꺼기의 주구성 광물인 석영과, 녹니석·사문석 피크 형태를 나타냈고, CASH 형태가 부분적으로 관찰되었으며, MgSO_4 , 석고가 높은 강도로 나타났다(Fig. 7). 소석회를 15 wt% 혼합한 고화체도 소석회를 10 wt% 혼합한 경우와 거의 유사한 형태를 나타냈으며, 다른

Fig. 6. XRD patterns of solidified specimens with 6 wt% lime.

Fig. 7. XRD patterns of solidified specimens with 10 wt% lime.

Fig. 8. XRD patterns of solidified specimens with 15 wt% lime.

조건에서 보다 높은 강도의 CASH 피크가 관찰되었다 (Fig. 8). 또한 석고 피크가 상당한 강도로 관찰되었으며 $MgSO_4$ 도 비교적 높은 강도로 관찰되었다. CASH 피크 주변으로 포틀랜드아이트 [$Ca(OH)_2$] 피크가 비정질 형태로 관찰되었는데, 이는 소석회 함량이 다른 조건에 비해 많은 비중을 차지하기 때문인 것으로 판단된다. 고화체의 수화생성물에 대한 XRD 분석결과 황산염의 혼합에 의해 전체적으로 비정질의 형태의 황산염

이 관찰되었으나 매우 낮은 강도로 나타났으며 28일 간의 양생기간 동안 결정화되어 고화체의 수화에 영향을 미치는 것은 석고와 $MgSO_4$ 인 것으로 나타났다.

4.4. 수화생성물(SEM-EDS)

수화생성물의 결정에 대하여 주사전자현미경을 이용한 분석을 실시한 결과 Na_2SO_4 를 혼합하지 않은 고화체의 경우 비정질 형태로 특별한 결정이 나타나지 않았으며, 5% Na_2SO_4 를 혼합한 고화체는 일부 육각기둥 혹은 육각면체의 석고 결정이 관찰되었으나 대부분 비정질 형태를 나타냈다(Fig. 9). 반면 10% Na_2SO_4 를 혼합한 고화체의 경우 균열이 발생한 지점을 중심으로 침상 혹은 주상의 석고 결정이 관찰되었으며, 균열이 발생되지 않은 지점의 경우 비정질 형태를 나타냈다. 석고 결정에 대하여 EDS 분석을 실시한 결과 주상 형태의 물질을 구성하는 성분은 Ca, S, O, Al, C로 나타났으며, 석고의 구성성분임을 확인하였다(Fig. 10).

5. 결 론

폐광산의 오염원으로 작용하는 광물찌꺼기를 대상으로 고형화처리를 실시할 경우, 일반적으로 광물찌꺼기 내에 다량으로 존재하는 황화광물에 의해 발생될 수 있는 황산염 침식에 대한 기초적인 모사실험을 실시하였다. 금강광산의 광물찌꺼기를 대상으로 소석회를 결합제로 사용하여 6 wt%, 10 wt%, 15 wt%의 혼합비로 광물찌꺼기와 혼합하였으며, 증류수와 5% 농도의 Na_2SO_4 , 10% 농도의 Na_2SO_4 를 혼합수로 사용하여 9 가지 조건의 고화체를 제작하였다. 7일, 14일, 28일 동안 양생을 실시한 뒤 압축강도, 중금속 용출실험, 고화체 XRD 분석을 실시하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

Fig. 9. SEM images of 15 wt% lime added specimens with various amounts of Na_2SO_4 after 28-days curing.

Fig. 10. EDS analysis of observed crystals in the solidified specimens with 15 wt% lime and 10% Na₂SO₄.

왕수추출법에 의한 금장광산 광물찌꺼기의 중금속 농도는 Cu 52.6 mg/kg, Cd 4.36 mg/kg, Pb 104.6 mg/kg, Zn 243.1 mg/kg, As 1.33 mg/kg이었으며, 폐기물공정시험법에 의한 중금속 농도는 Cu 0.56 mg/L, Cd 0.04 mg/L, Pb 1.38 mg/L, Zn 4.39 mg/L, As 0.01 mg/L로 유해기준 이하의 낮은 농도를 나타냈으며, pH는 4.54로 나타났다.

제작된 고화체를 7일, 14일, 28일로 나누어 양생하였으며, 5%와 10% 농도의 Na₂SO₄를 혼합한 고화체는 외부 균열이 발생되었고 양생기간이 경과함에 따라 균열이 더욱 크게 발달됨을 확인하였다. 양생기간 별 고화체의 압축강도 측정결과, 혼합된 Na₂SO₄ 농도 증가에 따라 강도값은 낮아졌으며, 증류수를 사용한 고화체는 양생기간 경과에 따라 강도값이 증가하였다.

고화체의 양생기간 별 중금속 용출실험을 실시한 결과 소석회를 6 wt% 혼합한 고화체는 Na₂SO₄ 농도와 관련없이 양생기간이 경과함에 따라 중금속 농도가 감소하였고, 소석회를 10 wt%, 15 wt% 혼합한 고화체는 Na₂SO₄ 농도와 관계없이 Cu, Cd, Zn, As의 농도가 감소하여 일정하게 유지되었으나 Pb의 경우 양생기간이 경과함에 따라 농도가 증가하였다.

XRD 분석결과 대부분 석영과 녹니석·사문석의 결정 형태를 보였으며, 일부 시료에서 방해석과 CASH 피크가 관찰되었다. Na₂SO₄ 혼합량이 증가할수록 석고가 높은 강도로 관찰되었으며, 일부 MgSO₄ 피크가 관찰되었다. SEM-EDS 분석결과 Na₂SO₄를 혼합하지 않은 고화체는 비정질형태로 관찰되었으며, 5% Na₂SO₄와 10% Na₂SO₄를 혼합한 고화체에서 주상의 결정이 관

찰되었고, 결정의 구성성분을 분석한 결과 석고임을 확인하였다.

전체적인 결론을 고찰해 볼 때, 소석회를 이용한 고형화처리 시 수용성 황산염이 함유되어 있을 경우 소석회의 Ca²⁺와 수용성 황산염으로부터 용해된 SO₄²⁻이온이 결합하여 석고를 형성하면서 균열을 발생시켜 강도저하가 발생됨을 확인하였다. 소석회를 이용한 고형화처리 시 수용성 황산염이 존재할 경우 수화 초기에 발생된 황산염의 영향으로 전반적인 내구성 저하를 초래할 것으로 판단되며, 장기안정성 및 내구성 확보를 위한 대책이 강구되어야 할 것으로 판단된다.

향후 비교적 높은 농도의 시료를 대상으로 조금 더 세분화된 조건(황산염 주입농도, 양생 온도 등)을 이용한 구체적인 실험이 필요할 것으로 판단되며, 투수시험, 인공강우 시험 등의 평가항목을 추가하여 다각적인 평가가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

- Collepari, M. (2001) Ettringite formation and sulfate attack on concrete. Proceedings of the 5th CANMET/ACI international conference on durability of concrete, Supplementary papers, ACI, Barcelona. p.25-41.
- Escudero, R., Espinoza, E. and Tavera, F.J. (2013) Precipitation of lead species in a Pb-H₂O system. Research Journal of Recent Sciences, v.29, p.1-4.
- Hime, W.G. (1996) Delayed ettringite formation-concern for precast concrete. PCI Journal. v.41, p.26-30.
- Jeon, J., Kim, I., Lee, M. and jang, Y. (2006) Study of solidification by using portland and MSG(micro silica

- grouting) cements for metal mine tailing treatment. *Econ. Environ. Geol.*, v.39, p.699-710.
- Kim, E.I., Kang, W.H. and Park, J.Y. (2005) Characteristics of arsenic contaminated soil in an abandoned mine area and solidification/stabilization of the soil. *Journal of Korean Solid Waste Engineering Society*, v.22, p.363-371.
- Kim, M.S. and Baek, D.I. (2007) Unit weight and compressive strength of cement mortars using crushed sand under sulfate attacks. *Journal of the Korean Society of Civil Engineers A*, v.27, p.585-591.
- Korea Ministry of Environment. (2011) Korean Standard Leaching Test for waste.
- Korean Standard Association. (2006) KS F 2312. Test method for soil compaction using rammer.
- Korean Standard Association. (2008) KS I ISO 11466. Soil quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- Korean Standard Association. (2010) KS F 2405. Standard test method for compressive strength of concrete.
- Kim, R., Hong, S.H., Jung, B.M., Chae, H.H. and Park, J.Y. (2012) Solidification/stabilization of arsenic contaminated soil using cement-based synthesized materials. *Journal of the Korean Geo-Environmental Society*, v.13, p.59-65.
- Kim, T.P., Min, K.W. and Lee, H.C. (2010) Polymer-modified solidification/stabilization of abandoned metal mine tailings. *The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineering*, v.47, p.927-937.
- Lee, H.C., Min, K.W. and Kim, T.P. (2009) A study on solidification of abandoned metal mine tailings using hydrated lime. *The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineering*, v.46, p.252-262.
- Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H. and Touray, J.C. (2005) Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea. *Applied Geochemistry*, v.20, p.1687-1703.
- Lee, P.K., Youm, S.J., Jung, M.C., Lee, J.S. and Kwon, H.H. (2010) Physicochemical characteristics of tailings from the various types of mineral deposits. *Econ. Environ. Geol.*, v.43, p.235-248.
- Lee, S.H., Kim, S.H., Yi, P.I., Hong, S.C. and Park, J.H. (2001) A production of construction materials by solidification of incineration bottom ash under ambient temperature. *Journal of Korean Solid Waste Engineering Society*, v.18, p.651-658.
- Lee, S.H. (2003) Pozzolanic reaction. *Cement(Korea)*, v.158, p.40-44.
- Lee, S.T. (2008) Sulfate attack and deterioration of concrete structures. *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance Inspection*, v.12, p.19-26.
- Means, J.L., Smith, L.A., Nehring, K.W., Brauning, S.E., Gavaskar, A.R. and Sass, B.M. (1995) *The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials*. Lewis Publishers, p.2-19.
- Min, T.K., Hwang, K.M. and Jeong, J.H. (2003) Sulphate effects on lime and chemical additives stabilized soils. *Journal of the Korean Geotechnical Society*, v.19, p.31-38.
- Moon, H.Y., Lee, S.T., Kim, H.S. and Kim, J.C. (2000) Resistance to sulfate and seawater attack of cement mortars. *Journal of the Korean Society of Civil Engineers A*, v.20, p.473-482.
- Moszkowicz, P., Sanchez, F., Barna, R. and Mhu, J. (1998) Pollutants leaching behaviour from solidified wastes: a selection of adapted various models. *Talanta*, v.46, p.375-383.
- Millauer, W., Beddoe, R.E. and Heinz, D. (2013) Sulfate attack expansion mechanisms. *Cement and Concrete Research*, v.52, p.208-215.
- Park, J.I., Bae, S.H., Lee, K.M. and Ha, J.H. (2011) Resistance against chloride ion penetration of concrete subjected to sulfate attack. *Journal of Korean Society of Urban Environment*, v.11, p.145-152.
- The American Society for Testing and Materials. (2006) ASTM D 6276. Standard test method for using pH to estimate the soil-lime proportion requirement for soil stabilization.
- US EPA. (1997) Recent developments for in-situ treatment of metal contaminated soils. EPA/542/R-971004.
- US EPA. (2000) Solidification/stabilization use at superfund sites. EPA/542/R-00/010.
- Wilson, D.J. and Clarke, A.N. (1995) *Hazardous waste site soil remediation*. Marcel Dekker Inc., 567p.
- Yeon, I., Ju, S., Lee, S., Shin, T. and Kim, K. (2008) The solidification characteristics of recycled aggregate mixed with incineration ash and waste concrete. *Journal of the Korean Geo-Environmental Society*, v.9, p.5-13.
- Yun, S.W., Baek, S.H., Park, J.C., Lee, J.H. and Yu, C. (2007) Investigation of suitability for solidification method of Zn and Cd containing soil using cement and industrial by-products. *Journal of Agriculture & Life Science*, v.41, p.69-78.
- Zhang, M., Chen, J., Lv, Y., Wang, D. and Ye, J. (2013) Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride ions. *Construction and Building Materials*, v.39, p.26-32.

2013년 10월 28일 원고접수, 2013년 11월 30일 1차수정,
2013년 12월 15일 게재승인