

## 폐광산 지역에서 발생하는 중금속의 Chemical Fixation을 위한 토양의 물리화학적 특성실험과 Bentonite의 흡착실험

장 암<sup>1</sup>, 최용수<sup>2</sup>, 김 인 수<sup>1</sup>

<sup>1</sup>광주 과학기술원 환경공학과

<sup>2</sup>한국과학기술연구원 환경연구센터

### A Study on the Characterization of Physchem Properties of Soil and Sorption of Bentonite for Chemical Fixation of Heavy Metal in Closed Mine

Jang Am<sup>1</sup>, Yong-Su Choi<sup>2</sup>, In S. Kim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Science and Engineering,  
Kwangju Institute Science and Technology (K-JIST)

<sup>2</sup>Environmental Research Center (KIST)

#### 1. 서론

금속광산에서 채광된 원석은 광종에 따라 선광공정과정을 거치면서 많은 폐재와 폐수를 배출하게 되며 이러한 폐기물을 광재(Tailing Waste)라 한다. 현재 국내에 가동중인 수많은 금속광산과 이미, 휴·폐광된 금속광산들은 오래 전부터 광재를 주변 산이나 계곡등에 투기 또는 매립시키는 광재댐의 형태로 방치해 두고 있다. 그러나 강우 또는 광재댐의 일부 붕괴등으로 인하여 많은 중금속과 유해물질이 침출되고 있으며, 또한 대기오염등의 심화로 인한 산성강우의 영향으로 폐광산 지역의 중금속의 침출은 더욱더 가속화되고 있는 실정이다.<sup>1)</sup> 침출된 중금속이 토양에 장시간 동안 방치되면 금속이 서서히 이온화되면서 침출수와 함께 유출되어 토양생태계를 오염시키고, 또한 하천이나 일부 지하수로 유입되어 하천주변 생태계와 지하수 오염의 원인이 되고 있다.

현재 외국에서 개발된 대부분의 무기성 고형화 기술은 각 기술별로 어느 특정폐기물을 고형화 시키는데 제한적으로 사용되고 있다. 그러나, 발생하는 대부분의 산업폐기물은 매우 복잡한 성상을 지니고 있으며, 높은 용존 무기이온과 유기성 물질등이 공존함으로써 고형화에 큰 문제점으로 대두되고 있다. 본 연구에서는 이와같은 기술을 복잡한 성상을 지닌 산업폐기물보다는 광재에서 침출되거나, 되어있는 중금속 오염 토양에 적용시키고자한다. 침출된 중금속은 토양의 pH, 온도 등에 따라 토양내에 침전되거나, 혹은 토양수분에 의해 희석되기도하며 토양내의 유기물에 의해 chelate화 되기도 한다. 그리고 토양입자에 흡착되기도 하는데 이러한 현상을 효과적으로 이용하는 고형화기술을 중금속 오염폐광산지역에 적용함으로써 중금속의 고형화의 효과를 높일 수 있다. 즉, 중금속은 이온화된 상태에서 우리환경에 직접적인 피해를 줄 수 있지만, pH 또는 다른 기작에 의해서 일단

환원된 원소금속의 형태로 만들어 용출되지 않도록 고형화 시킬수 있다면 우리환경에 직접적인 피해를 주지 않는다. 그러므로 본 연구는 석회( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )나 다른 화학성분으로 pH를 올려 염을 생성시키거나, clay종류중에 흡착이 잘 일어나는 Bentonite 등을 사용해서 토양속에 흡착 시킴으로써 (Chemical Fixation) 중금속의 이동성을 억제(Immobilization)시키고 이후 시멘트성 물질(Cementitious Material)을 사용하여 최종적으로 중금속을 고정화(S/S, Stabilization/Solidification)하기 위한 기초실험이다. 중금속을 고정화하는 첫 번째 단계로서 이동성 감소(Immobilization)기작은 크게 흡착(Sorption)과 이온교환(Ion Exchange) 그리고, 침전(Precipitation) 등으로 나누어 볼 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 흡착능력과 이온교환능력(CEC, Cation Exchange Capacity)이 뛰어난 Bentonite에 대해서 Ni, Cu, Pb의 중금속에 대한 각각의 평형에 도달하는 시간과 흡착능력을 조사하였다. 본 연구에서는 특정폐광산지역의 오염된 토양을 고려하여 물리화학적 실험을 수행해야 하나 먼저 표준토양(모래, 진흙)과, 비오염지역의 자연토양에 대한 물리화학적 특성실험과 bentonite의 흡착실험 및 Batch Test를 위한 additive의 고정화 capacity와 고정화 효율(K)을 구하는 실험을 행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 및 시약

실험에 사용한 additive는 11가지이고(Fig. 1 참조), 인위적으로 토양을 오염시킨 중금속 시약으로  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ 을 사용했고, 여과지는 Whatman사의 GF/C(47mm  $\phi$  circle)를 사용했다. 그밖에 사용된 각종 무기시약류는 모두 Merck사의 특급시약을 사용하였으며 분석용 표준시약은 CiCa-Merck사의 AA용 표준용액을 희석하여 사용하였고, 모래는 주문진 표준사(시멘트 불탈압축강도 시험용)를 사용

하였으며, bentonite(제조업체; 석관요업)와 kaolinite(제조업체; 석관요업)를 사용하였다. 비오염지역의 자연토양은 광주과학기술원 도서관 부지에서 토양오염공정시험방법<sup>3)</sup>에 제시된 시료채취법에 따라 3차례에 걸쳐 채취하였으며 시료보관은 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘 되게 해쳐놓고 풍건시킨다음 눈금간격 2mm 표준체를 통과한 시료 각각을 균등량(250g)씩 취하여 사분법에 의해 균일하게 혼합하여 분석용시료로 하였다.

### 2.2. 토양의 물리화학적 실험

비오염지역의 토양시료의 입도분포를 시행한 결과(최대값-최소값) 모래 50.5-35.5%, 미사 50-37.3%, 점토 14.3-8.2%의 함량을 나타냈다. 토양시료의 함수량<sup>2)</sup>은 채취한 시료 중 습윤토양을 도가니에 넣고 정밀저울로 측정후 오븐에 넣고 105°C에서 48시간 건조시킨 후 건조중량을 측정하였으며 습윤토양의 중량과 건조후 토양의 중량차이를 계산하여 수분함량으로 하였다.

토양의 비중(KS F 2308)은 계류사크형 비중병을 사용한 피크노미터를 이용하여 측정하였다. 토양의 pH<sup>3)</sup>는 2mm를 통과시킨 풍건토양과 증류수의 비를 1:5 (5g/25g)로 50ml비이커에 취하고 30분간 진탕(130rpm)시킨 후 1시간 동안 방치한 것과 풍건토양 5g을 50ml비이커에 취하고 증류수 15ml와 0.01M  $\text{CaCl}_2$  10ml(1:3:2)를 가하여 30분간 진탕(130rpm)시킨 후 1시간 동안 방치한 것을 pH meter(Orion, Model 250A)로 측정하였다.

토양의 전기전도도는 전기전도도 측정기(Cole Parmer, Model; 19815-00)로 측정하였다.

토양의 유기물량<sup>4)</sup>(Organic matter ; O.M.)은 105°C에서 48시간 건조시킨 무게와 550°C의 전기로에서 4시간 동안 작열시킨 무게의 차이로 구하였다.

유기물함량(%) =

$$\frac{(105^\circ\text{C가열후무게} - 550^\circ\text{C가열후무게})}{105^\circ\text{C가열후무게}} \times 100 \dots (1)$$

토양의 치환성 양이온<sup>3)</sup>은 풍건토양 3g에 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 30ml을 가하고 15분동안 진탕(120rpm)한 후 여과하였다. 이 여과액을 가지고 K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Al 등 치환성 양이온의 농도를 측정하였으며, 측정장비로는 AAs (Atomic Absorption spectrophotometer, Perkin Elmer 5100PC)를 이용하였다.

토양의 양이온교환능력<sup>5)</sup>은 50mL 원심분리용 튜브에 풍건토양 0.5g과 30mL의 0.1M BaCl<sub>2</sub>를 넣고 2시간동안 진탕(15rpm)한 후 원심분리기로 원심분리(15min, 700×g)시키고 상등액은 여과지를 사용하여 여과하고 여과액은 AAs로 양이온 함량을 측정하였다.

### 2.3. Additive의 중금속에 대한 고정화 Capacity와 그 효율(K)

일정한 농도의 중금속 100ml와 각각의 additive 1g를 24시간(농도가 평형에 도달했을 때) 동안 진탕(130rpm)시켜 처음농도와 평형농도의 농도차로 각 중금속에 대한 additive의 고정화 capacity(C)<sup>6)</sup>와 고정화의 효율(K)<sup>6)</sup>를 구하고자 다음식을 이용했다.

$$C = \frac{(C_o - C_e)}{\text{additive}(g)} \times \frac{V}{1000} \dots (2)$$

$$K = 1 - \frac{C_e}{C_o} \dots (3)$$

C : additive의 중금속에 대한 고정화 Capacity (g 중금속제거량/g additive)

C<sub>o</sub> : 중금속의 초기농도(mg/L)

C<sub>e</sub> : 평형에 도달하는 중금속 농도(mg/L)

V : 중금속 용액의 부피(L)

K : 고정화의 효율

### 2.4. 흡착실험

각 중금속에 대한 Bentonite의 흡착능을 비교하기 위한 중금속의 흡착등온실험은 초기농도(15meq/l, 30meq/l)를 일정하게 하여 중금속 용액(Cu, Pb, Ni) 1000mL와 Bentonite 50g을 삼각플라스크에 취하여 24±2°C의 항온실에서 24시간동안 왕복진탕기(GFL, model 3005-3020, 120rpm)로 진탕하면서 시간별로 중금속의 농도를 측정하였다. 여과지를 통과한 수용액 중의 중금속이온의 농도분석은 AAs로 성량하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 토양의 물리화학적특성

토양중금속의 용해성과 이동성은 중금속의 존재형태에 의존하며, 이 존재형태는 토양환경에 의해 지배된다. 따라서 토양의 물리화학적 특성은 중금속 고정여부와 고정특성을 결정하는 주요한 요인이 될 수 있다. 앞의 실험방법에 따라 본 실험에 사용한 토양의 물리화학적 특성을 조사한 결과는 Table 1 과 같다.

Table 1. 표준토양/비오염자연토양의 물리화학적 특성 (Temp. 25°C)

시 료 항 목	Sand	Clay		N.S.	
		Bento- nite	Kaoli- nite		
함 수 비 (%)	0.08	11.58	4.14	8.04	
유기물 함량(%)	0.12	2.52	10.1	6.1	
습윤밀도(g/cm <sup>3</sup> )	1.61	1.26	1.1	1.4	
건조밀도(g/cm <sup>3</sup> )	1.61	1.12	1.05	1.22	
비 중(Gs)	2.61	2.71	2.64	2.74	
양이온 교환능력(CEC) (cmol(+)kg <sup>-1</sup> )	1.49	235.8	4.53	4.57	
pH	D.W. (pH:5.7)	4.03	10.71	6.85	5.77
	0.01M CaCl <sub>2</sub> (pH:6.5)	4.07	10.1	6.05	5.79
Conductivity (μs/cm)D.W.(11.7)	150	3630	35.9	9.83	

\* N.S. : 비오염 자연토양(광주과학기술원 도서관 부지)

함수량은 대체적으로 토양이 세립자일수록 높게 나타나며, 토양내의 탄산가스와 반응하여 산성물질을 만들어서 토양의 산성화에 기여하게 된다.<sup>10)</sup> 이로 인해서 H<sup>+</sup>의 농도가 증가하여 양이온과 치환작용을 하게 되므로 토양에서 bentonite의 이온교환시 중요한 인자가 되며 pH는 모래에서 가장 낮게 나타난다. 대체적으로 토양의 흡착과 양이온교환 능력을 높일수 있는 양이온교환능과 pH 그리고 conductivity가 bentonite에서 다른 종류보다 높게 나타남을 알 수 있다. 각 토양의 양이온의 총량은 다음 Table 2 와 같다.

Table 2. 표준토양/비오염자연토양의 치환성 양이온 농도

양이온 토양	ppm(mg/l)							(Ca+Mg+K+Na)	
	Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn	Al	Sum	비율 (%)
N.S.	66	15	18	14	14	0	57	113	61.5
Sand	10	2	14	15	15	10	127	41	21.2
Bentonite	201	4	36	1600	14	0	205	1841	89.4
Kaolinite	148	4	23	33	15	20	318	208	37.1

각 토양의 치환성 양이온 총량은 Table 2 에서 본 바와같이 bentonite>kaolinite>sand>N.S. 순으로 나타났으며, 각 토양에서 이온별로 우세한 이온을 살펴보면, Bentonite에서는 토양내 양이온 치환에서 중요한 역할<sup>10)</sup>을 담당하는 주요 이온인 Ca, Mg, K, Na 이 다른 토양보다 우세하게 나타났고(89.4%), kaolinite에서는 Ca, Na, Mn, Al 이 우세하게 나타났으며, 특히 Al은 다른 토양보다 가장 높게 나타났다. Sand의 경우에는 토양내 양이온 치환에서 중요한 역할을 담당하는 주요 이온인 Ca, Mg, K, Na 이 가장 낮게 나타남으로써 이온교환능력이 다른 토양보다 낮음을 알 수가 있다. 하지만 Al성분이 N.S.보다 높게 나타남으로써 전체적인 양이온 총량은 N.S.보다 높게 나타남을 알 수가 있다.

### 3.2. Additive의 중금속에 대한 고정화의 Capacity와 효율 실험

각 additive의 중금속에 대한 고정화 capacity와 효율(K)은 식(2),(3)을 참조하여 Fig. 1~4에 그 결과를 나타냈다. Fig. 1~4에서 알 수 있듯이 화학적 침전에 의한 중금속 고정화를 유도할 수 있는 화학적 additive(CaO, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S · 5H<sub>2</sub>O, Ca(OH)<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O)에서 가장 좋은 결과를 얻었으며, bentonite 역시 높은 capacity와 효율(K)을 나타내고 있다. 또한 단일중금속 및 혼합중금속에서도 중금속 고정화 capacity와 효율(K)이 큰 변화가 없으므로 additive에 대한 단일중금속의 고정화 capacity와 효율(K)은 다른 중금속이 혼합되어있을지라도 영향을 받지 않는다. 또한 납이 혼합중금속 및 단일중금속에서 가장 높은 고정화 capacity와 효율(K)을 나타내고 있다.

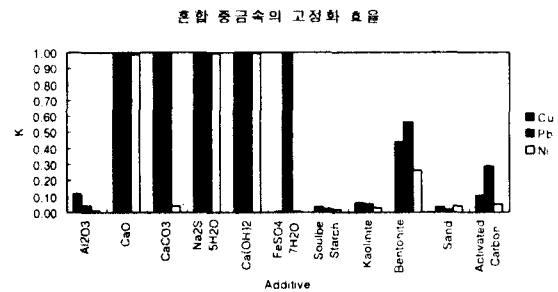


Fig 1. 단일 중금속에 대한 고정화의 효율

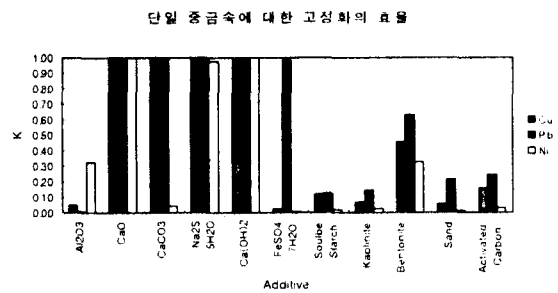


Fig 2. 혼합 중금속에 대한 고정화의 효율

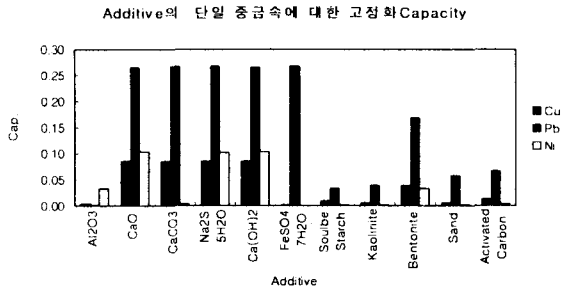


Fig 3. additive의 단일 중금속에 대한 고정화 capacity

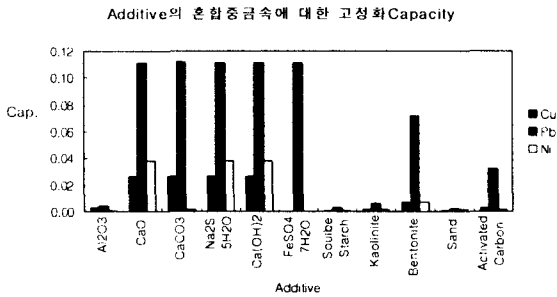


Fig 4. additive의 혼합중금속에 대한 고정화 capacity

### 3. 흡착실험

초기농도가 15meq/l일때 Bentonite에  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ 의 흡착율은 15분동안에 99%, 95%, 85%임을 알 수 있다(Fig. 5). 따라서 Bentonite에 흡착율은  $Cu^{2+}$ 이 가장 좋은 것으로 나타났다. 하지만 초기농도가 30meq/l 일때는 Bentonite에  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ 의 흡착율은 2시간 동안에 97%, 63%, 90%였고, 초기농도가 증가함에 따라  $Pb^{2+}$ 과  $Ni^{2+}$ 의 흡착율이 바뀔 수 있다. 즉 Bentonite에 흡착율은  $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$  순으로 나타났다(Fig. 6). 이것은 비록 다른 조건하에서 실험된 것이지만 몇 개의 중금속에 대해서 Wada<sup>9)</sup>가 흡착실험을 한 경우의 순서와 거의 일치한다( $Cu^{2+}, Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}, Co^{2+}$ ).

구리에 대한 흡착율이 가장 높게 나타나므로 구리에 대한 초기농도를 다르게하여  $Cu^{2+}$ 가

Bentonite에 흡착된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 15meq/l의  $Cu^{2+}$ 농도가 15분만에 99%정도 빠르게 흡착됨을 알 수 있고, 반면에 30meq/l의  $Cu^{2+}$ 농도는 15분 동안에는 82%, 2시간 후에는 15meq/l의  $Cu^{2+}$ 농도의 흡착율과 비슷한 98%의 흡착율을 나타내었고, 45meq/l, 113meq/l, 222meq/l에서의 흡착율은 69%, 30%, 18%를 나타냈다. 즉,  $Cu^{2+}$ 농도가 증가함에 따라 Bentonite에 흡착된 흡착율이 감소함을 알 수가 있다.

구리의 흡착율에 대한 초기농도의 영향을 알아보기 위해 2시간동안의 각 초기농도에 따른 흡착율의 변화를 Fig. 8에 나타냈었으며, Fig 7에서 예측했던 바와같이 초기농도가 증가할수록 흡착율이 선형적으로 감소함을 알 수 있다.

또한 bentonite 50g에 흡착된 구리에 대하여 Freundlich 등온식을 적용해보면  $Y = 0.1278X - 2.0671$ 의 선형식을 얻을 수 있으며 여기서 Freundlich 등온식의 상수인 n과 K값이 각각 7.8247, 0.008568임을 알 수가 있다.

또한  $Y = 0.008568Ce^{(0.1278)}$  식을 이용하여 bentonite 50g에 대한 구리의 최대 흡착량을 Fig 10.에서 보면 1.3(gCu/50g bentonite)정도임을 알 수가 있었다.

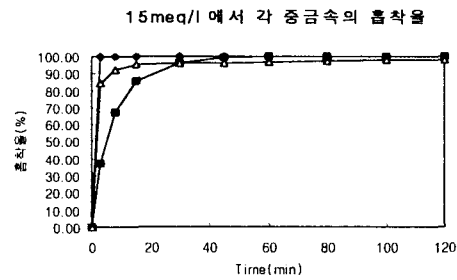


Fig 5. 3개의 중금속이 bentonite에 흡착(초기농도 15meq/l)

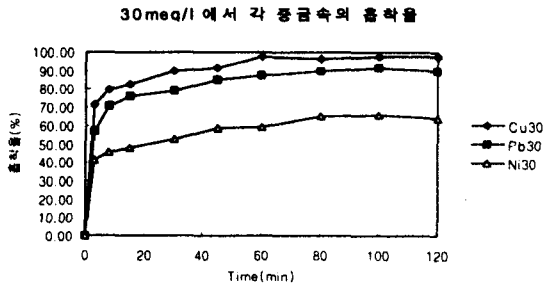


Fig 6. 3개의 중금속이 Bentonite에 흡착(초기농도 30meq/l)

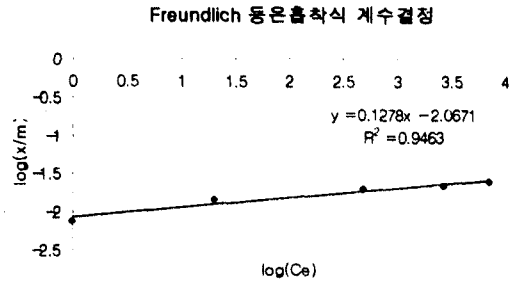


Fig 9. Freundlich 등온흡착식 계수결정

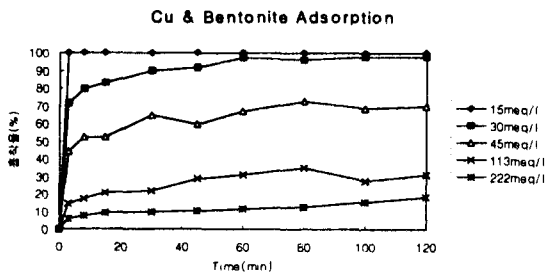


Fig 7. bentonite에  $Cu^{2+}$ 의 흡착(초기농도:15, 30, 60, 150, 300meq/l)

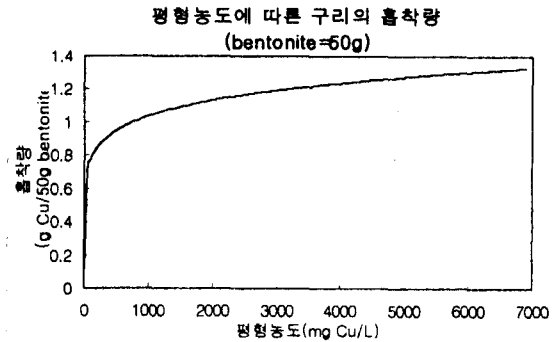


Fig 10. 평형농도에 따른 구리의 흡착량 (bentonite=50g)

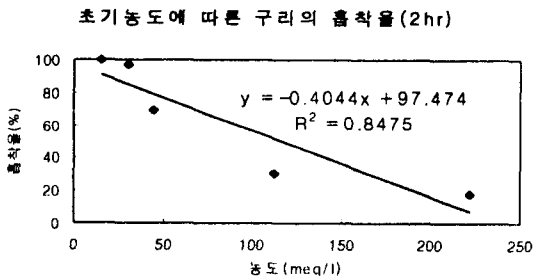


Fig 8. 구리 초기농도가 Bentonite의 흡착에 미치는 영향(2hrs)

#### 4. 결 론

1. 토양의 흡착과 양이온교환 능력을 높일수 있는 pH, 양이온교환능(CEC), conductivity 등이 bentonite에서 다른 종류보다 높게 나타난다.
2. 토양의 치환성 양이온 총량은 Table 2 에서 본 바와같이 bentonite>kaolinite>sand>N.S. 순으로 나타났다.
3. 화학적 additive( $CaO$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na_2S \cdot 5H_2O$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )와 bentonite에서 높은 capacity와 효율(K)을 나타내고 있다.
4. 단일중금속의 고정화capacity와 효율(K)는 다른 중금속이 혼합되어있을지라도 영향을 받지 않는다. 또한 납이 혼합중금속 및 단일중금속에서 가장 높은 고정화capacity와 효율(K)을 나타내고 있다.
5. 초기농도가 15meq/l일때 Bentonite에  $Cu^{2+}$ ,

- Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>의 흡착율은 15분동안에 99%, 95%, 85%임을 알수 있다. 따라서 Bentonite에 흡착율은 Cu<sup>2+</sup>이 가장 좋은 것으로 나타났다.
6. 초기농도가 30meq/l 일때는 Bentonite에 Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>의 흡착율은 2시간동안에 97%, 63%, 90%였고, 초기농도가 증가함에 따라 Pb<sup>2+</sup>과 Ni<sup>2+</sup>의 흡착율이 바뀔을 알수 있다. 즉 Bentonite에 흡착율은 Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> 순으로 나타났다.
  7. 15meq/l의 Cu<sup>2+</sup>농도가 15분만에 99%정도 빠르게 흡착되고, 초기농도가 30meq/l, 45meq/l, 113meq/l, 222meq/l일 때 2시간이 경과한 후의 구리 흡착율은 98%, 69%, 30%, 18%를 나타냈다. 즉 Cu<sup>2+</sup> 초기농도가 증가함에 따라 Bentonite에 흡착된 흡착율이 감소함을 알수가 있다.
  8. 구리에 대하여 Freundlich등온식을 적용해보면  $Y=0.1278X - 2.0671$ 의 선형식을 얻을 수 있으며 여기서 Freundlich 등온식의 상수인 n과 K값이 각각 7.8247, 0.008568임을 알수가 있다.  
또한  $Y = 0.008568Ce^{(0.1278)}$  식을 이용하여 bentonite 50g에 대한 구리의 최대 흡착량을 Fig 10.에서 보면 1.3(gCu/50g bentonite)정도임을 알수가 있었다.
  6. G. Czupyrna, et al., "In Situ Immobilization of Heavy-Metal-Contaminated Soils", NOYES DATA Corp., pp.67-79 (1989).
  7. Review of In-Place Treatment Techniques for Contaminated Surface Soils, Volume 1: Technical Evaluation, National Technical Information Service (1984).
  8. Herbert W. Schmitt, et al., "Heavy Metal Compounds in the Soil", In Metals and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis, and Biological Relevance, Edited by Ernest Merian, VCH publisher, pp.311-331 (1991).
  9. Jia-jun Ke, "Adsorption of heavy metals on bentonites clay mineral", In Minerals, Metals and The Environment, Elsevier Science Publishers, pp.420-426 (1992)
  10. 박선엽, "서울시 교외지역의 도로변 토양오염에 관한 연구", 서울대 대학원 지리학과 석사학위 논문 (1994).
  11. Jesse R. Conner, "Chemical Stabilization of Contaminated Soils", In Hazardous Wastesite Soil Remediation: Theory and Application of Innovative Technologies, edited by David J. Wilson and Ann N. Clarke, pp.93 (1984).

#### 참 고 문 헌

1. 임재명, 조영진, 한동준, "금속광산 광재의 발생 및 침출특성", 한국폐기물학회지, 제12권, 제5호, pp.534-543 (1995).
2. Bowles J. E., "Engineering Properties of Soils and Their Measurement", Fourth Edit., McGraw-Hill, INC., pp.43-69 (1992).
3. "토양환경보전업무 편람", 환경부, pp.239-243 (1996).
4. 성인준, "토질공학원론", 구미서관, pp.539 (1991).
5. Carter, M. R., "Soil Sampling and Methods of Analysis", Lewis Publisher, pp.39-42 (1993).