

폐탄광지역 퇴적물의 중금속 존재형태 및 안정화에 관한 연구

이정란, 이재영, 김휘중*

서울시립대학교 환경공학부

강원대학교 환경과학과

i-egg@hanmail.net, leejy@uos.ac.kr, hjkim60@kangwon.ac.kr*

요 약 문

Mine is quickly decline, Nowadays, many of abandoned and closed mines. AMD is abandoned surface water by accumulated yellowbooy and caused environmental pollution by amount of heavy metals. The aim of this study waste lime was mixed with the sediment to produce an aggregate for the purpose of neutralizing the acidity and stabilization the heavy metal in the aggregate structure .to pozzolan effect. The result of Waste lime and sediment mixed(5%, 10%, 20%)ration by curing days(3, 7, 38days), After 28 curing days as 5% mixed waste lime leaching solution concentration of all heavy metals is satisfied with regulation limit. Also, the result of fractionate heavy metals to stabilization as 28 curing days very decrease exchangeable and reducible type, and then increase carbonate type. With the above results, waste lime the most effective for the sediment treatment and useful for the recycling waste resource.

key world : abandoned coal mine, AMD, sediment, waste lime, heavy metal, fraction, stabilization

1. 서 론

80년대 후반부터 급속히 쇠퇴하기 시작한 광업은 현재 1,200여개의 휴·폐광산을 산출하였으며, 이들 지역에는 아직도 많은 양의 중금속을 함유하고 있는 폐석과 광미들이 산재해 있고, 광산폐수 또한 유실되고 있다. 이렇게 주변지역 환경에 영향을 미치는 오염의 주원인은 광산활동에 의해 발생하는 유해중금속과 같은 오염물질과 휴·폐광 된 후 광미 폐제장, 폐갱도, 폐석 등에서 발생하는 침출수와 용출되는 유해중금속 등이며, 이러한 유해중금속은 토양 및 수계로 이동하여 수질을 비롯한 수중생태계 및 하상에 퇴적되는 퇴적물을 오염시키고, 토양 및 농경지를 오염시키고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐탄광지역 폐재에 의해 발생된 퇴적물의 중금속이 환경에 미치는 영향을 감소시키기 위하여 산업공정에서 다량 발생하는 산업부산물인 폐석회를 활용하여 중금속을 안정화 시키고자 한다. 폐석회는 방대하게 발생되고 있는 반면 낮은 재활용률로 인해 처리의 심각성을 더해주고 있는 실정이다. 따라서 폐자원을 이용하여 재활용 가능성을 높이고, 나아가 수계나 토양 및 농경지로의 중금속 오염정도를 최소화시키고자 한다.

2. 실험재료

2.1 퇴적물

본 연구에 사용된 퇴적물은 강원도 영월군 상동읍 옥동천 유역에서 채취한 것으로서 옥동천 수계의

상류에서부터 채취하여 옥동천 본류와 합쳐지는 지점에서는 지류의 상류와 합류지점에서 채취하였다. 그 중 폐탄광의 갱내수와 침출수가 직접 유입되는 지류인 명진폐탄광(이하 M-S)지점을 주 시료로 하였다. 채취한 퇴적물은 자연풍건 시킨 후 No. 10 (2mm)체로 체거름 하였다. pH는 폐탄광의 갱내수와 침출수가 유입되는 지역이어서 매우 낮은 pH를 나타내고 있다. 또한 양이온 치환용량도 30.1 cmol/kg으로서 가장 높은 값을 나타내고 있으며, 입도는 siltclay로 이는 M-S지역이 상류지역이어서 이 지역의 입자크기 대부분이 silt와 clay로 중·하류보다 미세한 입자구조를 가지고 있어 중·하류보다는 상류지역의 퇴적물의 오염물질 농도가 높을 것으로 사료되며, 또한 재부유가능성으로 인해 오염물질이 하류로 이동할 가능성이 큰 것으로 판단된다.

Table 2.1. Physical and chemical properties of the sediment

site	pH(1:5)	C.E.C(cmol/kg)	TKN(%)	Organic content	Humic level	Texture
M-S	2.3	30.1	0.3	14.2	47.4	siltclay
S-S	2.5	25.5	0.4	15.6	35.4	siltclay
SD-S	7.5	12.1	1.6	14.2	8.9	sandclay
KD	8.0	13.9	0.4	15.3	38.3	siltclay
US-S	6.9	13.3	1.6	14.3	8.9	sansical
NT-R	5.7	9.6	0.3	14.2	47.4	sand
OT-S	7.5	13.2	2.1	1.2	0.6	sand
MS-S	7.8	10.5	0.6	13.7	24.0	sansical
L-S	7.0	7.7	0.5	15.5	30.9	sand
OK-S	5.2	14.5	0.7	15.0	21.4	sansical
DS-D	6.7	6.2	0.6	15.3	23.7	sansical

2.2 폐석회

본 연구에 사용된 산업부산물인 폐석회는 인천의 D사에서 채취한 것으로서 자연풍건시킨 후, 포함되어 있는 이물질들을 제거하기 위해 No. 10 (2mm)체로 체거름을 거친 후 사용하였다. 폐석회의 물리, 화학적 특성은 Table 2.2에 나타내었다. Ca 함량으로 인해 pH가 12.70의 높은 강알칼리성을 나타내었으며, 통일분류법에 따라 sand 계열로 분류하였다.

Table 2.2 Physicochemical Properties of the Waste lime

Constituent	Waste lime
pH (solid:water = 1:5)	12.70
Specific gravity	2.61
Water content (%)	39.50
LOI ¹⁾ (%)	6.70
USCS classification	Sand
	% by weight
CaCO ₃	34.20
Al ₂ O ₃	2.30
CaCl ₂	9.30
Fe ₂ O ₃	1.20
CaO	4.40
SiO ₂	4.00
NaCl	4.90
MgO	4.90
CaSO ₄	3.20

3. 실험방법

3.1 중금속 존재형태

중금속은 함량이 높다고 해서 그 함량이 모두 동·식물에 흡수되는 것은 아니다. 그러므로 중금속의 이동성(mobility)과 생물계에 미치는 영향은 토양내 이들원소의 함량보다는 그 존재형태를 파악하여 어떤 화학적 형태로 존재하는가를 규명하는 것이 중요하다. 중금속의 존재형태는 Tessier 등 (1979)의 방법에 따라 adsorbed(exchangeable) type, carbonate type, reducible type, organic type, residual type으로 분석하였고 이들의 합을 총량으로 하였다.

3.2 퇴적물의 중금속 용출실험

시간별(30min, 1hr, 2hr, 4hr, 8hr, 16hr, 32hr, 64hr, 128hr)로 토양오염공정시험법에 의거하여 용출 실험을 실시하였다. 분석대상 중금속은 Cd, Cu, Pb, Zn 으로 하였으며, ICP로 분석하였다.

3.3 중금속 안정화 실험

퇴적물에 함유된 중금속의 안정화 실험을 위해 산업부산물인 폐석회를 첨가하여 실험을 실시하였다. 퇴적물과 폐석회의 배합비(WT%)를 달리하여 양생일수(3days, 7days, 28days)에 따른 중금속의 안정화 되는 정도를 평가하고자 pH를 측정하였고, 중금속의 용출되는 정도를 파악하였다. 또한 28일후 안정화된 고형화물의 중금속이 어떠한 형태로 존재하는지를 알아보기 위해 연속추출방법을 이용하여 존재형태를 분석하였다. 분석대상 중금속은 Cd, Cu, Pb, Zn 으로 하였으며, ICP로 분석하였다

4. 실험결과

4.1 중금속의 존재형태

M-S지역의 적물을 연속추출방법을 이용하여 존재형태를 분석한 결과이다. 결합력이 커서 안정한 형태로 존재하는residual fraction이 가장 많은 형태를 나타내고 있으며, 그 외 yellowboy의 주 원인이 되는 reducible fraction이 가장 많은 형태를 차지하고 있음을 알 수 있다.

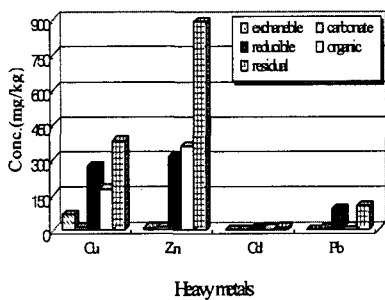


Fig. 4.1 Fraction of heavy metals in M-S sediment

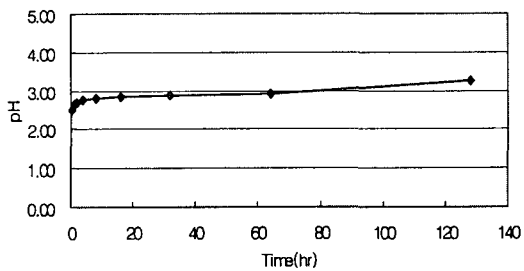


Fig. 4.2 The variations of pH as a function of time

4.2 중금속 용출실험

1) pH 변화

대부분의 중금속은 pH가 낮아짐에 따라 중금속원소의 용해도, 이동성(mobility)은 높아지지만 토양의 결합력은 낮아지게 된다. Fig. 4.2는 퇴적물의 시간별(30min, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128hr) 용출액에 대한 pH변화를 나타낸 것이다. 초기 pH인 2.3에서 서서히 증가하여 최종 측정값이 3.2로 나타났다.

그러나 그 변화폭이 매우 미세하여 계속 강산성을 띄고 있는 것을 알 수 있다.

2) 중금속의 농도변화

Fig. 4.3과 4.4는 퇴적물의 중금속 용출실험결과를 나타낸 것이다. Cu와 Pb의 경우 초기 8시간 까지는 용출액의 농도가 빠른 속도로 증가하지만 그 이후에는 증가하는 정도가 미세하게 나타나고 있음을 알 수 있고, Zn과 Cd의 경우 용출시간에 따라 농도가 꾸준히 증가하지만 일정시간 이후에는 서서히 용출되는 것을 알 수 있다. Cu, Zn이 Cd, Pb에 비하여 상대적으로 용출농도가 높게 나타나고 있다. 즉, 농도가 높은 중금속은 퇴적물 자체에서 중금속을 흡착하는 능력이 크기 때문이며, 반면에 Cd, Pb은 흡착능력이 상대적으로 적기 때문인 것으로 사료된다.

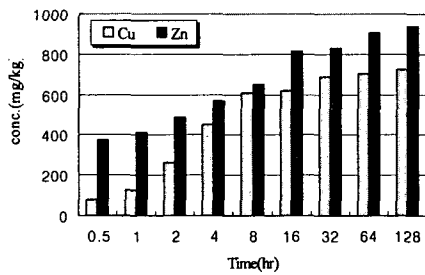


Fig. 4.3 The variation of Cu and Zn concentration as function of time

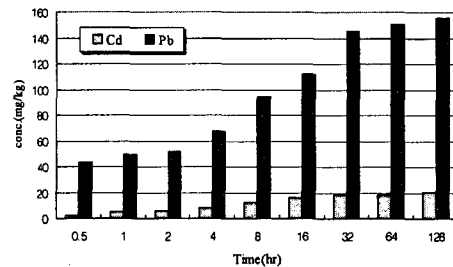


Fig. 4.4 The variation of Cd and Pb concentration as function of time

4.3 폐석회의 환경적 유해성 분석

Fig. 4.5와 4.6은 본 연구에 사용된 실험재료인 폐석회에 대하여 폐기물공정시험법과 토양오염공정 시험법에 의거하여 중금속 용출실험을 실시한 결과이다. 일부 중금속은 검출되었으나, 규제치를 만족하고 있었다.

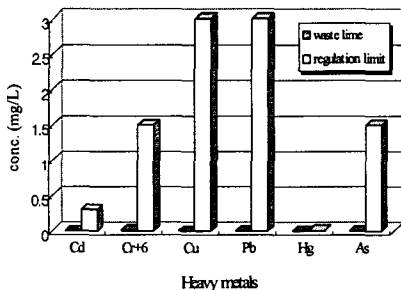


Fig. 4.5 The concentration of heavy metals by KSLT

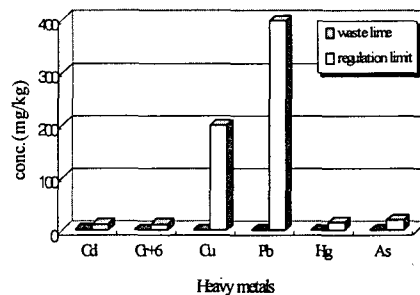


Fig. 4.6 The concentration of heavy metals by soil leaching test

4.4 중금속 안정화 실험

Table 4.1는 양생일수(3, 7, 28days)에 따른 고형화물의 pH와 중금속 용출정도를 나타낸 것이다. pH는 큰 변화는 보이지 않았으나 7일 양생이후 거의 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 양생기간에 따라 중금속의 용출량에서도 차이를 보이고 있음을 알 수 있는데 3일 양생기간보다는 7일 양생기간에서 용출량이 크게 줄었으며 28일 이후에는 용출량이 완만하게 감소하는 것을 나타냈다. 양생기간에 따라 중금속 용출이 억제되는 것은 waste lime의 알칼리성 이온에 의한 수화촉진효과로 인하여 흡착된

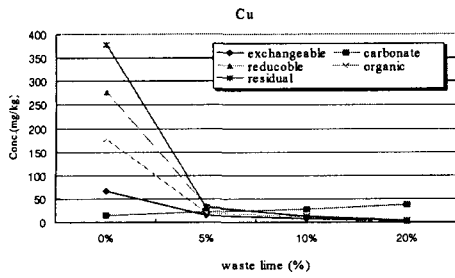
중금속 이온들은 장기간의 안정화로 인하여 더욱 치밀한 수화물 조직내로 고정화된다. 따라서 초기 수화단계에서 생성된 ettringite골격 내에 안정적으로 C-S-H 수화물이 생성됨으로서 조직내의 공극의 감소와 미세구조간의 결속력으로 중금속의 용출을 억제했기 때문이라고 사료된다.

4.5 안정화 후 중금속의 존재형태

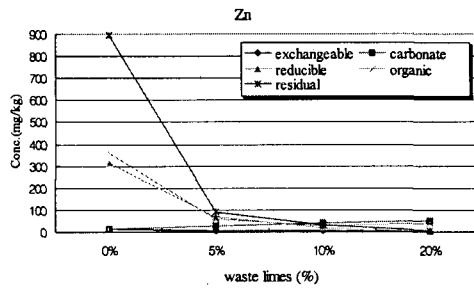
pH는 중금속 이동성에 많은 영향을 주게 된다. 높은 pH값을 가지는 시료들에서 exchangeable type이 차지하는 비율은 매우 낮게 된다. 이는 중금속 원소들의 대부분이 pH 7 이상에의 영역에서 자유전자가 아닌 수화된 이온상태로 존재하고 있기 때문이거나 또는 상대적으로 높은 농도를 갖는 탄산염기(CO₃²⁻)와의 반응으로 탄산염광물로 침전되기 때문이다. 즉 pH가 증가할수록 carbonate type이 증가하게 되며, 감소할수록 exchangeable type과 residual type은 증가하게 된다. pH가 감소할수록 exchangeable type이 증가하게 되는 것은 중금속원소들이 상대적으로 낮은 pH영역으로 갈수록 자유전자의 형태로 존재하는 비가 증가하고, 따라서 이온교환이 용이해지는 것에 기인하기 때문이다. 따라서 Fig. 4.7에서 보는바와 같이 28일 양생 후 폐석회의 함량이 증가함에 따라 모든 중금속에서 carbonate type이 증가하였고, exchangeable type과 yellowboy의 주 원인이 되는 residual type의 감소가 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Table. 4.1 Leached concentration of heavy metals and variation of pH from the solided samples

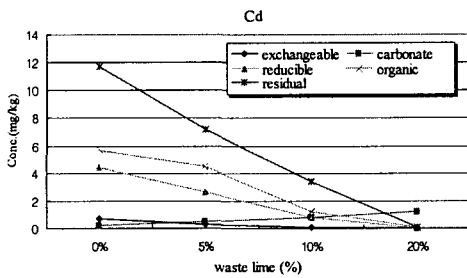
Days	waste lime Content (%)	pH	Heavy metals (mg/kg)			
			Cu	Zn	Cd	Pb
3 days	5	7.2	11.42	32.13	8.45	8.69
	10	7.8	7.75	29.82	5.21	7.39
	20	8.4	4.85	15.44	3.49	5.96
7 days	5	8.4	2.75	11.29	3.64	4.58
	10	8.5	2.43	6.93	1.24	2.27
	20	8.8	1.37	5.04	1.09	1.56
28 days	5	8.8	1.25	4.87	0.84	1.22
	10	8.9	0.76	2.26	0.37	0.62
	20	8.9	0.54	1.05	0.23	0.24
토양오염 우려기준	가 지역 (mg/kg)		50	300	1.5	100
	나 지역 (mg/kg)		200	800	12	400
토양오염 대책기준	가 지역 (mg/kg)		125	700	4	300
	나 지역 (mg/kg)		50	2,000	30	1,000



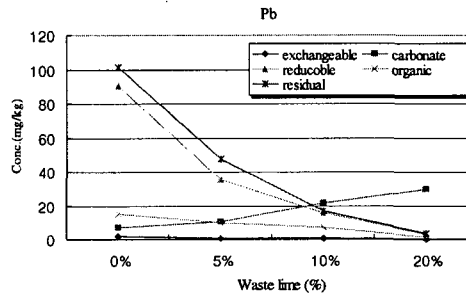
(a) The concentration of Cu by fraction



(b) The concentration of Zn fractionation



(c) The concentration of Cd by fraction



(d) The concentration of Pb by fraction

Fig. 4.7 The concentration of heavy metals by fraction as waste lime to mixing ratio

5. 결론

본 연구에서는 폐탄광지역 퇴적물에 함유된 중금속을 안정화시키기 위하여 산업공정에서 다량 발생하는 폐석회를 이용하여 강산성을 띄고 있는 퇴적물을 중화시키고 포졸란 반응을 통해 안정화반응을 유도하여 중금속농도의 저감을 검토해본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 연구에 사용된 퇴적물은 매우 강산성을 띄고 있으며, 입도분포 결과 siltclay 계열이며, 양이온 교환용량은 높은 수치를 나타내었다. 미세한 입자의 분포는 오염물질의 농도와 밀접한 상관관계를 가지고 화학적 반응성에 영향을 미쳐 고형화 실험시 사용될 폐석회와의 반응성에 영향을 끼칠 수 있게 된다. 또한 높은 양이온교환용량은 유해중금속 대부분이 양이온이라고 할 때 하천퇴적물로부터 용출되는 유해중금속의 함유량이 높을것으로 사료된다.

2. 퇴적물의 중금속 용출정도를 알아보기 위하여 토양오염공정시험법에 의거, 시간별로 용출실험을 실시하였다. 용출액의 pH를 측정한 결과 시간이 지남에 따라 pH가 미세하게 증가하는 경향을 나타내었지만 계속 강산성을 띄고 있음을 알 수 있었고 중금속의 농도 또한 대체적으로 초기 8시간까지는 용출되는 정도가 증가하고 그 이후에는 미세하게 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 퇴적물의 중금속을 안정화시키기 위해 사용되는 폐석회를 폐기물공정시험법과 토양오염공정시험법에 의거하여 중금속 용출실험을 실시한 결과 규제치를 모두 만족하고 있었다.

3. 퇴적물의 중금속을 안정화시키기 위하여 폐석회를 배합비를 달리하여 양생한 후 그 고형화물의 중금속 용출시험을 실시한 결과, 먼저 pH는 7~8사이의 약 알칼리성을 계속 유지하였고, 양생일수가 증가하고 폐석회의 함량비가 증가할수록 용출액의 농도도 감소되었다. 또한 28일 양생 이후 폐석회 5%를 첨가한 후 모든 중금속에서 토양오염 우려기준 및 대책기준을 만족하고 있어 폐석회 5%가 적정 함유량으로 판단된다. 이러한 것은 초기수화단계에서 생성된 ettringite 골격내로 안정화된 C-S-H 수화물이 생성됨으로서 조직내의 공극의 감소와 미세구조간의 결속력으로 중금속의 용출을 억제했기 때문이라고

사료된다.

4. 안정화된 고형화물의 존재형태를 분석한 결과 28일 양생 후 폐석회의 함량비가 증가할수록 carbonate type 이 증가하고 exchangeable type 과 reducible type 이 크게 감소하는 것을 나타내었다. 이는 pH 7이상에서는 중금속원소의 대부분이 수화된 이온상태로 존재하기 때문에 탄산염기(CO_3^{2-})와의 반응으로 탄산염광물로 침전되기 때문이다.

위와 같은 결과를 고려하였을 때 폐탄광지역 중금속으로 오염된 퇴적물의 처리를 위하여 폐석회를 활용하는 것이 매우 효과적으로 판단되며, 폐자원을 재활용 할 수 있는 측면과 경제적인 면에서도 유의할 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1. 김광구, 김경웅, 김인수, 정영욱, 민정식 “연속추출법에 의한 국내 폐광지역 광미의 중금속 특성평가” 대한환경공학회지, Vol. 21, No. 3, pp.463-472 (1999)
2. 장암, 김원태, 김인수 “Fly ash를 이용한 폐광산 광미의 중금속 고정화”, 한국폐기물학회지, Vol. 15, No. 3, pp.169-177 (1998)
3. Fahriye kilnckale, Sertac Ayhan, Resat Apak "Solidification/Stabilization of heavy metal-loaded red muds and fly ashes" *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, Vol. 69, pp.240-253 (1997)
4. A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson "Sequential extraction procedure for the Speciation of particulate trace metals" *Analytical chemistry*, Vol. 51, No. 7, pp.844-851 (1979)
5. Mehmet Polat, Erkan Guler, Gul akar, Hasan Mordogan, Uner Ipekoglu "Neutralization of acid mine drainage by Turkish lignitic fly ashes; role of organic additives in the fixation of toxic elements" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 77, pp.372-37 (2002)