

## Silica계 응집제를 이용한 광산폐수의 중금속 및 음이온 제거

이해승 · 이영신\* · 현근우\*\*

강원도립대학 환경시스템공학과 · 한서대학교 환경공학과\* · 강원도보건환경연구원\*\*

## The Removal of Heavy Metals and Anion in Mining Wastewater by Silica Matrix Coagulation

Hae Seung Lee · Young Shin Lee\* · Geun Woo Hyun\*\*

*Department of Environmental System Engineering, Kangwon Provincial University*

*Department of Environmental Engineering, Hanseo University\**

*Health and Environment Institute, Kangwon Province\*\**

### Abstract

This research was carried out to investigate the effect of microscopic silica matrix coagulation on heavy metals and anion removal in mining wastewater. pH and alkalinity played an important role to coagulate heavy metals such as Al, and Fe and an anion such as  $\text{SO}_4^{2-}$  with silica matrix as well as NaOH. However, the efficiency to form coagulates was much greater in silica matrix-treated wastewater than NaOH-treated one. Fe in wastewater formed coagulation with both silica matrix and NaOH treatments resulting in lowering Fe content in wastewater at above pH 9. For Al removal in wastewater, silica matrix-treated wastewater at above pH 12.3 formed stable coagulate with Al, while NaOH-treated one did not. Alkalinities of 89 and 220 mg/L were required to stabilize silica matrix treated coagulate with Fe and Al, respectively. Reaction time of ten minute was required to provide enough reaction for coagulation between heavy metals and silica matrix. Heavy metals and anion leachates were much lower in coagulate with silica matrix than that with NaOH, which indicates that silica matrix could be used to remove heavy metals efficiently.

Key words : coagulation, mining wastewater, heavy metal

### I. 서론

우리 나라의 휴·폐광산은 2,000여 개에 달하는 데 이들 지역에서 배출되는 폐수는 대부분 미처리

된 채 방류되고 있다. 이러한 광산폐수는 주변지역의 토양오염을 유발하고, 인근 하천에 중금속을 축적시키는 등 생태계에 상당한 영향을 미치고 있다. 현재 폐광 지역의 곳곳에서는 중금속을 다량 함

유한 폐광폐수가 흘러나와서 인근의 하천과 토양을 오염시키고 있다. 그 결과 토양에 침투된 각종 중금속은 토양생태계의 균형파괴와 오염물질의 집적을 가속화하는 요인으로 작용하고 있다. 오염물질 중에서도 대기나 수질오염물질의 경우에는 자연현상에 의하여 확산·희석되거나, 자체적으로 정화·제거되는 경우를 기대할 수 있으나, 토양오염은 인위적인 복원을 하기 전에는 자연적인 정화나 치유 등을 기대하기 어렵고 국소적 오염상태가 계속 유지되므로, 환경에 지속적으로 악영향을 미치게 만든다<sup>1)</sup>.

기존의 산업계에서 적용되는 폐수처리장치의 중금속 제거방법은 크게 응집침전법<sup>2)</sup>, 이온교환법<sup>3,4)</sup>, 활성탄흡착법<sup>5)</sup> 등으로 구분되는데 지금까지 이러한 중금속을 처리하기 위한 방법으로서 침전법이 주로 사용되었다. 폐수 중에 함유된 중금속은 화학적 침전반응에 의하여 슬러지 형태로 제거하는 것이 일반적이다<sup>6,7)</sup>. 그 중 수산화침전법이 가장 흔하게 사용되고 있으나 슬러지의 안정성이 불투명하고, 일부 중금속의 처리효율이 저조하게 되는 등 여러 문제점이 도출되었다. 따라서 새로운 안정적인 응집제의 개발이 필요하게 되었으며 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

응집효율에 영향을 미치는 요인으로는 pH, 수온, 알칼리도 등의 원수특성과 응집제 투여량, 체류시간 등이 외부요인이 작용한다<sup>8)</sup>. 또한 응집반응에 있어서 알칼리도가 낮은 물은 인위적으로 완충능력을 갖도록 조절하여야 하며<sup>9)</sup> 충분한 알칼리도가 필요하다<sup>10)</sup>.

따라서 본 연구에서는 광산폐수의 응집제로서 현재 일시적으로 사용중인 수산화침전법과 silica계 응집제를 비교함으로써 새로운 응집제로서 효율 및 가능성을 검토하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

Table 1. Chemical characteristics of mining wastewater used for heavy metal removal study.

(Unit : mg/L)

pH	Turbidity (NTU)	Alk.	COD	SS	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	SO <sub>4</sub> <sup>-z</sup>	Cr
3.7	85	0	56.0	47.0	86	365	15.6	1.081	0.234	2.016	0.078	2,114	0.078

### 1. 실험재료 및 특성

본 연구에 사용한 광산폐수는 강원도 강릉 소재 S탄광 인근에서 배출되는 폐광폐수를 사용하였다. 원폐수의 수질분석결과 pH 3.7로 산성이었고, 황산이온이 2,114 mg/L로서 일반적인 폐광폐수보다 높은 수준으로 조사되었다. 해당광산에서는 적화현상이 발생되고 있었다. 적화현상은 산성광내수(Acid Mine Drainage)가 하천에 유입됨으로써 산도와 용해도가 증가되어 발생한다<sup>11)</sup>. 적화현상의 원인물질인 Fe은 365 mg/L, 백화현상의 원인물질인 Al은 86 mg/L로 조사되었다. 다른 중금속의 경우 Mn은 15.6 mg/L, Pb은 2.016 mg/L로 높게 나타났다. 이러한 중금속 농도는 일반적인 폐광폐수보다 높은 수준이었다. 원폐수의 수질특성을 규명하면 효율적인 폐광폐수 관리에 도움이 될 것으로 판단되었다. Fe와 Al의 처리는 적화현상과 백화현상의 원인물질이므로 광산폐수의 처리에 있어서 1차적으로 고려해야 할 성분이다. 실험에 사용된 광산폐수의 특성은 Table 1에 제시하였다.

또한 본 연구에 적용할 응집제는 SiO<sub>2</sub>와 CaO가 주성분인 silica계 물질로 형성된 안정되고 미세한 기질로서, 폐수내의 pH를 상승시켜 중금속을 산화침전물로 만드는 조건을 향상시킬 뿐 아니라, 응집 후 점차적으로 견고해진다는 장점을 지니고 있다. 또한 silica계의 미세 기질상은 일체의 틈이나 균열이 없이 침전물을 포획하고, 일단 포획된 침전물은 침강성이 좋은 물질로 변화됨으로써 발생 슬러지가 적고 안정된 물질을 형성하게 된다는 장점이 있다.

### 2. 실험 방법

중금속 제거효율에 대한 비교 실험을 위하여 silica계 응집제와 수산화침전법을 적용하여 Jar Tester를 이용하여 비교, 분석하였다. Jar-Test는 원폐수 1 L를 비이커에 넣고, silica계 응집제와

0.1N NaOH를 각각 일정량 넣은 후 130 rpm에서 5분간 급속교반하고 플록 형성이 잘 되도록 40 rpm에서 15분 간 완속교반한 후 30분 간 정지 침전시켰다. 분석시료는 상부로부터 2.5cm 아래의 상등액을 취하여 pH, 알카리도, 탁도, Al, Fe, 황산이온, SV30 등을 측정하였으며, silica계 응집제는 g, NaOH는 0.1N용액 mL 단위로 주입했다.

pH는 RADIOMETER PHM 92, 탁도는 Scientific, inc., Micro1000, 중금속은 ICP(SPECTRO FLAME-ICP P/M), Jar Tester는 우주과학 JS, IC는 Dionex ED40, UV/Vis Spectrophotometer는 UVICON 942를 사용했다. 알칼리도 시험은 0.02N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 적정하는 방법을, 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)은 위생시험법주해의 비탁법을 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. pH변화에 따른 Al과 Fe의 침전 처리효과

중금속 함유 산성폐수의 처리에 가장 큰 영향을 미치는 것은 일반적으로 pH이다. 중금속은 pH가 높아짐에 따라 침전효과가 커지므로, 적정 pH 범위를 판단하는 것은 폐광 폐수의 처리에 중요하고 요소로 작용한다.

Fig. 1은 silica계 응집제 사용시 pH에 따른 처리효과를 나타낸 것이다. Fe는 pH 9이상에서 0.3 mg/L 이하의 안정된 처리효율을 나타냈고, Al은 pH 6.6~7.2 부근에서 1 mg/L 이하의 안정된 값을 나타냈다. 그러나 Al의 경우 pH 7.2 이상에서 재현탁되는 현상이 관찰됐다.

0.1N NaOH를 이용한 응집효율의 검토 결과는 Fig. 2에 제시하였다. Fe는 pH 9.0 이상에서 0.3 mg/L 이하의 안정된 처리효율을 나타냈고, Al은 pH 6.5~7.0 부근에서는 안정된 값을 나타냈으나 pH가 그 이상이 되면 silica계 응집제와 마찬가지로 재현탁되는 현상을 보였다.

Fe의 경우 두 방법 모두 pH 9.0 이상에서 안정된 처리효율을 보이는 반면 Al의 경우 pH 6.5~7.5 범위에서 안정적인 것으로 나타났다. pH가 7.5 이상이 되면 두 방법 모두 Al이 재용출되는 것으로

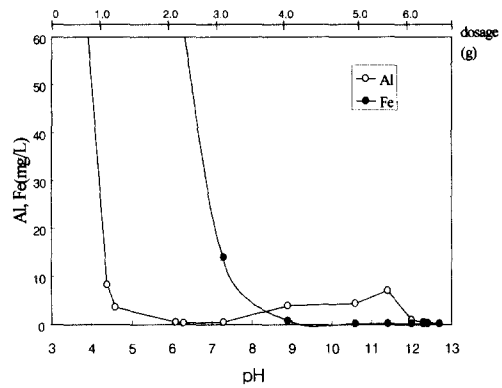


Fig. 1. Effect of pH on Al and Fe coagulation with silica matrix.

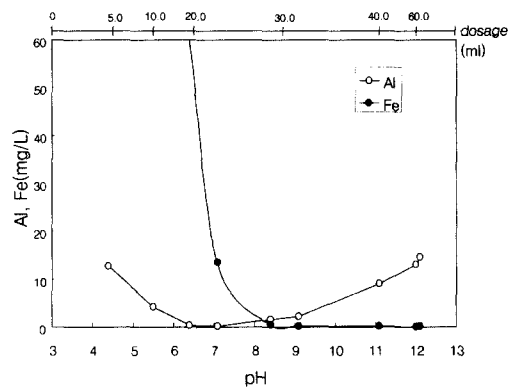


Fig. 2. Effect of pH on Al and Fe coagulation with NaOH.

로 조사되었으며, silica계 응집제의 경우 pH 12.3에서 다시 안정화되나, 0.1N NaOH의 경우 pH 12 이상에서도 재용출된 Al은 제거되지 않는 것으로 나타났다. 결론적으로 silica계 응집제의 경우 Al 제거에 있어 적용할 수 있는 pH 범위가 0.1N NaOH를 사용할 때보다 넓게 적용할 수 있는 것으로 나타났다.

#### 2. 알카리도 변화에 따른 Al과 Fe의 침전 처리효과

알카리도는 중금속의 응집제거 특성을 밝히는 데 중요한 요소 중 하나이다. 알칼리성 상태에서 중금속이 침전되면 그에 상응하는 만큼의 알카리도를 필요로 하기 때문이다. 예를 들어 pH가 12이상으

로 넘어가면, 응집제의 첨가량을 증가시켜도 pH의 변화 범위가 좁기 때문에 최적 조건을 찾기가 어렵다. 이때 알카리도는 최적 응집조건을 판단하는데 유용한 인자로 사용된다.

Fig. 3은 silica계 응집제 사용시 알카리도에 따른 처리효과를 나타낸 것이다. Fe는 알카리도 80 이상에서 0.3 mg/L 이하의 안정된 처리값을 나타냈고, Al은 알카리도 220 이상 되는 시점에서 1 mg/L 이하의 안정된 값을 나타냈다.

Fig. 4는 0.1N NaOH 사용시 알카리도에 따른 처리효과를 나타낸 것이다. Fe는 알카리도 200 이상에서 0.3 mg/L 이하의 안정된 처리 효율을 나타냈다. Al은 알카리도 100~150부근에서는 안정된 값을 나타냈고 그 이상이 되면 재현탁되어 pH가 높아질수록 Al 농도가 높아졌다.

실험결과, 수산화침전법에서는 silica계 응집제에서 보다 높은 알카리도가 요구되었고, 그때 Al의 경우 알카리도를 계속해서 증가도 중금속이 제거되는 시점인 변곡점이 나타나지 않았다. 따라서 silica계 응집제는 NaOH 보다 안정적인 응집효율을 보여주었다. 결과 1과 2의 pH와 알카리도 의 상관관계에 따라 응집실험한 결과 중금속의 흡착·응집에는 pH와 알카리도가 주요한 요소로 작용하는 것을 알 수 있는데, 수산화침전법보다는 silica계 응집법의 중금속 처리 효율이 높고 안정적인 것으로 판단되었다.

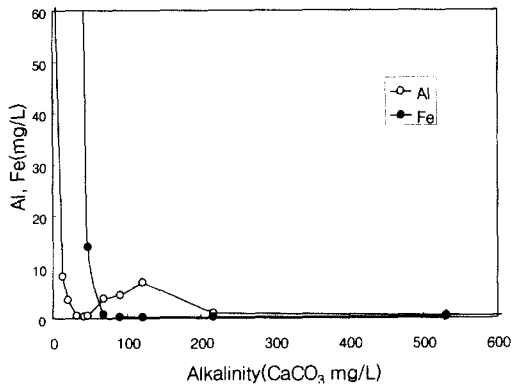


Fig. 3. Variation of aluminum and iron according to alkalinity using silica matrix coagulation

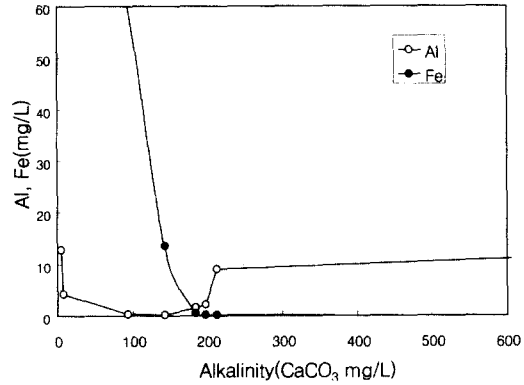


Fig. 4. Variation of aluminum and iron according to alkalinity using NaOH

### 3. Silica matrix 처리량에 따른 $SO_4^{2-}$ 의 제거 효과

일반적인 폐광폐수의 황산이온의 함량이 보통 1,000 mg/L이하인데 반하여 본 연구에 사용된 시료는 2,000 mg/L 이상으로서 높은 농도를 보였다. silica계 응집제의 경우 첨가량이 많을수록 황산이온의 제거효율도 높게 나타났으나, 0.1N NaOH의 경우 주입량을 증가하여도 황산이온의 제거효율은 크게 개선되지 않는 것으로 나타났다. Fig. 5와 Fig. 6은 응집제 주입량에 따른 황산이온의 제거효율을 도시한 것이다.

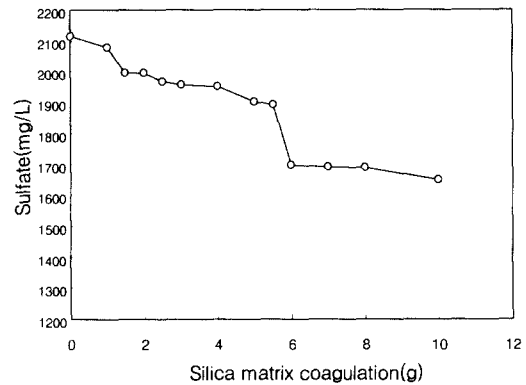


Fig. 5. Change of sulfate concentration in wastewater with increment of silica matrix.

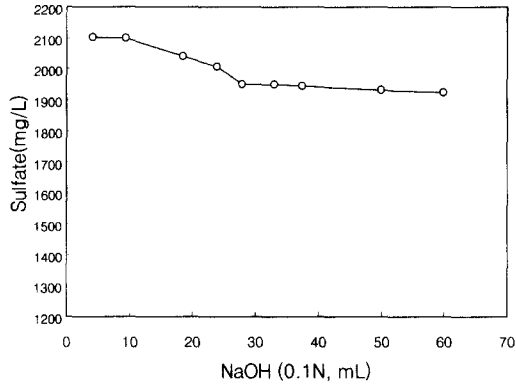


Fig. 6. Change of sulfate concentration in wastewater with increment of NaOH.

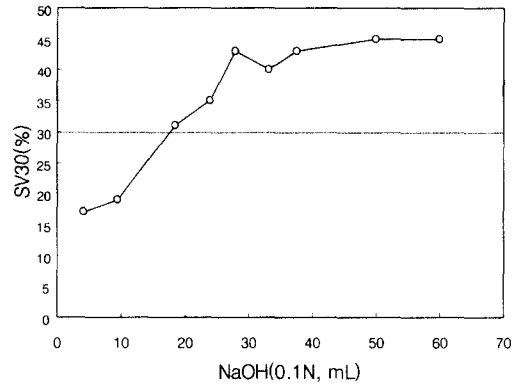


Fig. 8. SV30 test with dosage of NaOH

#### 4. SV30 평가

본 연구에서 슬러지의 침전 특성을 평가하기 위하여 슬러지의 압밀도를 판단하는 방법인 SV 30을 사용하였다. 일반적으로 SV 30이 30 %이하이면 침전효율이 안정한 것으로 보고 30 %이상이면 불량한 것으로 본다.

Fig. 7은 silica계 응집제 사용시 SV 30이다. silica계 응집제는 첨가량이 증가할 수록 SV 30이 점차 높아지다가 그 이후에는 SV 30이 25%로 안정되었다. silica계 응집제 사용시 초기에 SV30이 증가되는 경향을 나타낸 것은 폐수 내의 중금속과 충분한 흡착·응집반응이 일어나지 않았기 때문으로 판단된다. 따라서 적절한 투입량을 산출하여 침전성을 향상시켜야 할 것으로 사료된다. Fig. 8은

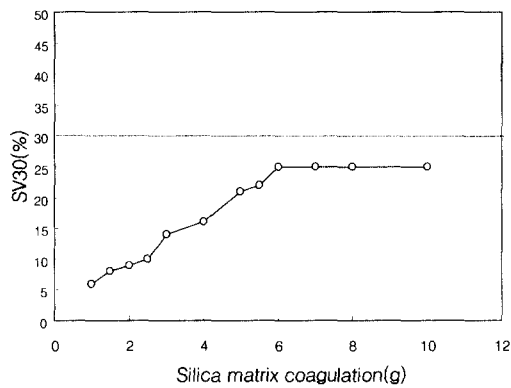


Fig. 7. SV30 test with dosage of silica matrix coagulation

0.1N NaOH 사용시 SV 30을 나타낸 것이다. NaOH 사용시 SV30은 45%까지 증가함으로써 슬러지 침강성이 좋지 않았다. 이는 고농도의 중금속 함유 폐수의 경우 수산화침전법의 적용시 안정성에 문제가 있음을 나타낸 것이다. 실험결과 silica계 응집제의 경우 포획된 침전물을 침강성이 좋은 모래상 물질로 변화되어 부피가 적고 안정된 물질을 형성하기 때문에 수산화침전법의 SV 30보다 침전성이 안정적인 것으로 사료된다.

#### 5. Silica계 응집제 사용시 반응시간에 따른 변화

Fig. 9에서 silica계 응집제 투입 시 반응시간에 따른 알칼리도와 pH의 변화에 대한 효율을 도시하였다. 본 연구에 사용된 시료와 같이 중금속 농도

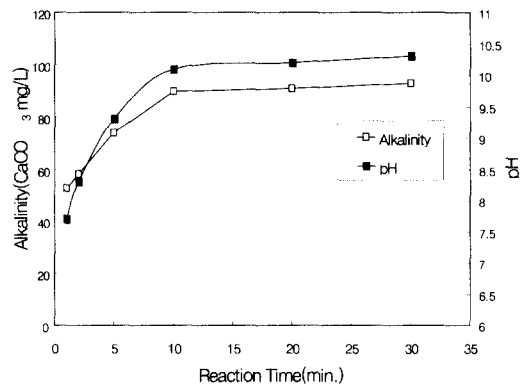


Fig. 9. Variation of alkalinity, pH according to reaction time

가 높은 경우에는 약 10분 정도의 급속혼합시간이 필요한 것으로 나타났다.

## 6. 슬러지 발생량

침강되는 슬러지의 양을 판단하는 것은 슬러지의 후처리를 위해서 중요한 과정이다. 슬러지의 부피는, 강도 및 신선도 등을 포함한 미처리 폐수의 특성, 침강시간 및 탱크에서 달성되는 정화 정도, 비중·수분함유량 등을 포함한 침적 고형물의 상태와 탱크 깊이 또는 기계적 슬러지 제거기구의 영향에 의한 부피 변화 그리고 슬러지 제거 조작 시간 간격 등에 따라 달라진다.

본 실험에서 사용한 응집제의 슬러지 발생량을 파악하기 위해서, 실험 원폐수를 가지고 흡착·응집 실험한 슬러지를 5B 여지를 사용하여 여과한 후 105℃ 건조기에서 건조한 후 데시케이터에서 충분히 냉각한 후 전, 후의 중량을 분석한 결과 Table 2와 같았다.

실험결과 응집제 투여량이 증가할수록 슬러지 발생량 또한 점차적으로 증가하는 것으로 나타났으며, 따라서 실제 Pilot Plant 설계시에는 슬러지 발생량을 최소화할 수 있는 최적 응집제 투여량의 결정이 중요한 요소일 것으로 판단된다.

## 7. 슬러지 용출시험 결과

발생된 슬러지의 재용출 시험은 해당 슬러지가 최종처분단계에서 얼마나 안정된 상태로 존재하는가를 판단하는 것이다.

슬러지에 응집된 중금속의 재용출 여부를 판단하기 위해서 폐기물관리법의 폐기물 용출시험을

Table 2. Sludge Production(dry weight) using silica matrix coagulation

Amount(g)	Total Sludge(g/1L)	Sludge Production(kg/ton)
3	5.5	5.5
4	6.9	6.9
6	9.0	9.0
8	11.2	11.2
10	13.3	13.3

토대로 분석을 실시했다. 먼저 6 종류의 침전 슬러지를 선택하고 300 mL 코니칼비커에 각각 옮겼다. 그리고 pH 5.8~6.5 되는 용액 200 mL 첨가한 후 진탕기를 사용하여 6시간 동안 진탕 시키고, 5B 여지로 여과한 용출액에 대한 분석 결과 Table 3에 제시하였으며, Fig. 10은 silica계 응집제를 이용하여 응집 생성된 침전물의 SEM 사진을 제시하였다.

silica계 응집제에 의해 흡착·응집된 농도가 Al은 86~82 mg/L인데 용출된 농도는 0.138~0.063 mg/L, Fe은 흡착·응집된 농도가 365~351 mg/L인데 용출된 농도는 0.252~0.034 mg/L로 나타나, 중금속은 슬러지 내에 안정되게 흡착되어 있음을 알 수 있었다.

0.1N NaOH의 경우를 살펴보면 Al은 응집된 농도가 73~71 mg/L인데 용출된 농도는 1.469~2.687 mg/L, Fe는 응집된 농도가 365 mg/L인데 용출된 농도는 0.42~0.58 mg/L로 나타났다.

silica계 응집제가 수산화침전법보다 용출율이 적은 이유는 silica계 미세기질은 응집한 물질을 틈이나 균열이 없게 포획하고 시간이 지날수록 더욱 견고해 지는 성질이 있기 때문으로 판단되어지며, 결과적으로 수산화침전법보다 용출율이 더 안정한 것으로 나타났다. 이러한 silica계 미세기질의 특징은 슬러지 재용출에 따른 문제점을 해결할 수 있는 응집제로서의 좋은 장점이라고 사료된다.

Table 3. Heavy metals and anion leachate from silica matrix- and NaOH- treated coagulates.

(Unit : mg/L).

Sample	Item	Al	Fe	Sulfate
3g(silica matrix)		0.138	0.080	19.4
4g(silica matrix)		0.098	0.056	19.7
8g(silica matrix)		0.063	0.034	15.7
10g(silica matrix)		0.106	0.252	3.7
50mL(0.1 N NaOH)		1.469	0.421	-
60mL(0.1 N NaOH)		2.687	0.580	-



Fig. 10. Photograph of silica matrix coagulation (×5,000 ; mining wastewater)

#### IV. 결 론

Silica계 응집제와 NaOH를 이용한 광산폐수의 중금속 제거를 위한 비교 응집실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. pH 9이상에서 Fe은 두 방법 모두 0.3mg/L 이하의 안정된 처리효율을 보였으며 Al의 경우 silica계 응집제는 pH 12.3 이상에서 안정된 제거효율이 나타났다. 그러나 0.1N NaOH의 경우 pH 12 이상에서도 재용출된 알루미늄이 제거되지 않았다.
2. 알카리도 변화에 따라 silica계 응집제의 경우 Fe은 80이상, Al은 220 이상이 적정 알카리도인 것으로 조사되었다. 0.1N NaOH의 경우 Fe은 200이상이 안정되나, Al은 알카리도 100-150 부근이 안정했으나 그 이상이면 Al은 용출되는 것으로 조사되었다.
3. pH의 경우 12이상이면 응집제량을 증가시켜도 그 변화폭이 좁기 때문에 최적 조건을 찾는 데 어려움을 겪게 되지만, 알카리도는 보다 쉽게 최적조건을 찾아낼 수 있었다.
4. Silica계 응집제는 황산이온에 대하여 일정 부분 처리하는 흡착능을 갖고 있는 것으로 나타났으며, 첨가량이 많을수록 황산이온 제거효율도 높았다.
5. SV30의 경우, silica계 응집제의 경우 모두 30%

이하의 안정된 값을 나타낸 반면 NaOH 사용 시에는 중금속 농도가 높을 경우 SV30이 45% 까지 증가함으로써 슬러지 침강성이 불량한 것으로 나타났다

6. 폐광폐수 내의 중금속 총량이 많을수록 급속혼합시간이 충분히 필요하며, 충분한 반응에 소요되는 급속교반 시간은 약 10분 이내였다.
7. 슬러지 용출실험결과 silica계 응집제가 0.1 N NaOH 보다 재용출이 적게 일어나 발생슬러지 또한 매우 안정한 것으로 조사되었다.

#### 참 고 문 헌

1. 환경부 : 토양환경보건의업무편람, 5, 1996.
2. Tchobanoglous, G. : Waste Engineering, 2nd ed., McGraw-Hill, 201-202, 1979.
3. Goto, M. and Goto, S. : Removal and Recovery of heavy Metals by Ion Exchange Fiber, J. Chem. Eng. of Japan, 20(5), 467-472, 1987.
4. 최경수 : 이온교환에 의한 폐수중의 중금속 제거, 대한환경공학회지, 제10권2호, 25-30, 1988.
5. 이종집 등 : 입상활성탄에 의한 중금속 킬레이트의 흡착제거, 대한환경공학회지, 제10권3호, 1-5, 1988.
6. Patterson, J. W. : Wastewater Treatment Technology, Ann Arbor Science, MI, 1978.
7. C.E. Janson : Treatment of Heavy Metals in Wastewater, Environmental Progress, Aol. 1, No. 3, 1982.
8. 유명진, 조용모 : 상수처리, 동화기술, 63~73, 1995.
9. 조영일, 이수구, 정연규, 박영규, 박돈희 : 환경공학, 동화기술, 121~130, 1994.
10. 小林康彦 : 신수도입문, 수도산업신문사, 149, 1985.
11. 원주지방경관리청 : 폐금속광산 오염실태 정밀조사, 187, 1999.