

Developing decomposition of heavy metals in mining ground waste water

Young Shin Lee[†] and Dae Min Oh

Department of Environmental Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received November 19, 2001)

Abstract This study is aimed at prevention and countermeasurements of the mine wastewater pollution caused by a mineralized area using heavy metals. Objective of this study is selected to a high positive ion methathesis capacity of the environmental integrity character materials, as well as applied to the mine wastewater treatments. Also, the environmental integrity character materials is selected Kaolin, Silica, Zeolite, Fly ash. Thus, this environmental integrity character matters will be proved in the reduced heavy metals level and fine water quality of effluent.

Key words Heavy metal, Environmental integrity character matter

광산폐수의 중금속처리기술의 개발

이영신[†], 오대민

한서대학교 환경공학과, 서산, 356-706

(2001년 11월 19일 접수)

요 약 본 연구는 광산지역에 있어서 중금속에 의한 광산폐수 오염을 방지하고 그 대책을 마련하고자 한다. 본 연구는 우선적으로 높은 양이온 치환능력을 가진 환경 보전성 재료를 선택하는 데에 있다. 이에 환경보전성 재료로써 고령토, 실리카, 제올라이트, 폐석탄재 등을 선정하였고, 이 재료를 광산폐수에 적용하여 광산폐수의 중금속 수준을 감소시키고 유출수의 수질을 개선하는데 목적이 있다.

1. 서 론

우리나라 국토 전역에 걸쳐 다양한 광종의 광산개발이 적극적으로 이루어져 왔으며 그중 가장 대표적인 공업으로 석탄산업을 들 수 있다. 80년대 후반부터 국민 소득의 향상과 더불어 에너지 소비형태가 변하기 시작하면서 국민 생활의 필수적인 주요 연료자원으로써 중추적 역할을 담당해 왔던 석탄에 대한 수요가 급격히 감소하게 되어 현재 경제성이 없는 3백여개의 탄광들이 폐광되었다. 또한 같은 추세로 석탄산업 이외의 여타광업에도 영향을 미쳐 일반 광산도 폐광되었으며, 전국 906개 금속광산 중 휴·폐광산이 894개소로 98.7%를 차지하고, 토양오염의 주원인이 되는 휴·폐 금속광산은 303개소이다. 또한 27개소(14%)가 지반침하, 광미, 갱내수 유출 등으로 광해가 발생되고 있다. 그러나 광산의 폐광과정에서 적절한 환경오염방지 시설 및 대책의 미비로 폐광주변의 환경이 심각한 오염상태에 있다.

광산 및 폐광폐수의 특성은 낮은 pH를 나타내며, Fe 등에 의해 색도를 띠고 Fe를 비롯한 중금속으로 Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn 등이 포함되어 있다. 한편, 광산의 위치가 산이나 인구가 드문 곳인데다 폐광의 경우 관리 소홀로 접근이 어려워 폐수 처리 장치를 설치하여도 운전과 관리비가 많이 소요되는 처리 장치는 폐광폐수처리장치로 부적합하다. 폐광폐수의 처리방법으로 낮은 pH를 중화시킨 후 응집제(silica) 등의 화학약품을 주입한 화학적 응집과 침전 방법이 주로 적용되고 있다. 그러나 이들 화학적 응집침전 방법은 약품사용비 증가와 함께 슬러지 처리시 중금속의 재용출에 의한 토양오염이 예상된다. 이에 토양오염을 끼치지 않고 영구 음하전도가 커서 양이온 치환능을 갖는 환경 보전성 재료로써, 고령토, 실리카, 제올라이트, 폐석탄재 등을 선정하여 여러 소재들의 적정혼합비율을 규명하고 분말상태에서 중금속의 제거효율, 주입량 등의 자료를 얻어 운전조건 등을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구의 주 실험대상은 고농도 탄광폐수이며, 이들

[†]Corresponding author
Tel: +82-41-660-1434
Fax: +82-41-660-1434
E-mail: leeys@hanseo.ac.kr

의 특성은 Fe, Al의 많은 양을 포함하고 있다. 고농도 폐수인 강릉소재 Y탄광의 경우 저농도 폐수보다 처리가 쉽지 않고 Fe를 포함한 양이온 금속이 탄광폐수 속에 많은 양 포함되어 있으므로 영구 음하전도가 큰 환경 보전성 재료(고령토, 실리카, 제올라이트, 폐석탄재) 중 최적 효율과 양이온 치환능을 갖는 소재를 선정하기 위해 재료 성분, 재료비율에 따른 처리효율을 실험하여 소재 선택 후 분말상태에 따른 처리효율을 실험하였다. Sampling point는 Y 탄광 인근에 광산폐수가 다량 배출되는 하천 상류 지역으로 정하였다. 우선, 환경보전성 재료에 따른 처리효율을 보기 위해 분말(powder)실험을 Jar tester로 실시하였다. Jar test는 원폐수 1l를 비이커에 넣고, 고령토, 폐석탄재, 제올라이트, 실리카 등을 각각 일정량 넣은 후 130 rpm에서 5분간 급속교반하고 플록형성이 잘 되도록 40 rpm에서 15분간 완속교반한 후 30분간 정지, 침전시켰다. 피펫을 이용하여 상부로부터 약 3 cm 아래의 상등수를 취해 원수가 철광산임을 감안해 COD(Chemical Oxygen Demand), SS(Suspended Solid), Fe의 처리효율을 측정하였다.

이 중 pH는 pH meter(ORION, model 720A), 탁도는 TURBIDIMETER(Cole parmer), 중금속은 중금속순간분석기(Chemtronics, PDV 3000), 로 측정하였으며 Jar tester는 Jar-test(Mijoo science), COD는 DR2000(HACH), 알카리도는 US Standard method로 측정하였다. 또한, 침전물의 SEM(×5000)을 이용하여 미세구조분석을 통해 침전원리를 알고자 한다.

3. 결과 및 토론

3.1. 탄광폐수의 현황 및 특성

강릉시 강동면 임곡면에 소재한 Y탄광은 폐광시기가 95년 1월 6일이며, 화강편마암 지질을 가지고 있으며, 화강편마암 중에 발달된 단층열극을 충전한 열수광산이다. 강동면 소재의 Y탄광폐수의 유출지점은 하천상류에 위치에 있다. 최초 유출지점에 작은 pond을 두어 철을 산화시킨 후 Fig. 1과 같이 유출시키고 유출지점 하부는 여러 개의 콘크리트 구조물로 되어있는 침전지를 설치해 놓았다. 유출주변은 yellow boy 현상으로 인해 바위나



Fig. 1. Y mine status.

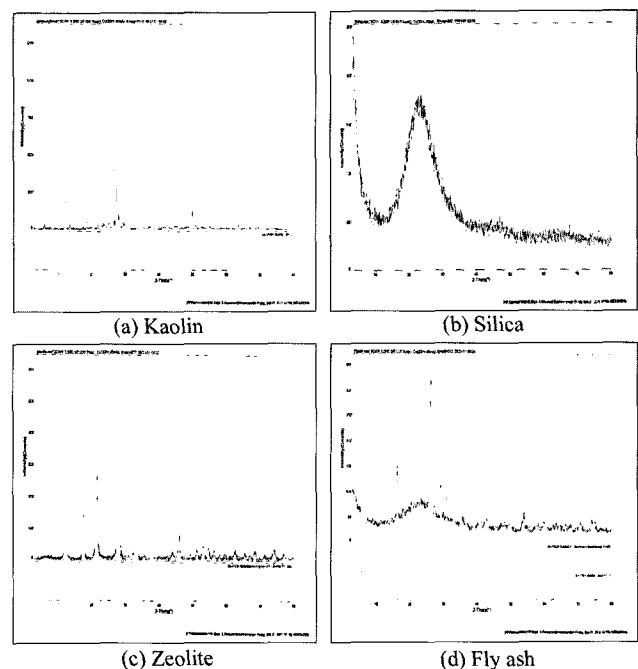


Fig. 2. XRD analysis of environmental integrity character materials.

자갈들이 모두 노란색을 띠고 있었다.

3.2. 환경보전성 재료의 특성

환경보전성 재료의 성분을 조사하고자 XRD 분석의 결과 Fig. 2와 같았으며, 그 화학적 성분은 Table 2와 같았다.

Table 1
Charateristics of the water quality in Y mine(단위 : mg/l)

pH	DO	Alk.	COD	SS	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
3.7~	3.4~	0.1~	56.0~	47.0~	86.52~	365.6~	15.56~	1.081~	0.234~	2.016~	0.078~	0.078~
3.9	3.6	0.56	57.2	49.6	87.45	366.4	16.62	1.084	0.239	2.135	0.086	0.081

Table 2
Characteristics chemical of medium(unit : %)

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	The others	Total
Media	80.2	9.82	1.98	0.94	2.43	1.63	2.33	0.31	-	-	99.64
Kaolin	70.41	21.90	0.38	0.36	1.10	2.77	1.31	0.22	0.03	-	98.48
Fly ash	55.2	23.8	0.39	0.09	0.86	1.51	0.02	0.95	0.36	-	83.18
Silica	40~50	-	50~60	-	-	-	-	-	-	-	90~100
Zeolite	40	-	-	-	-	-	-	-	-	NaOH NaAlO ₂	-

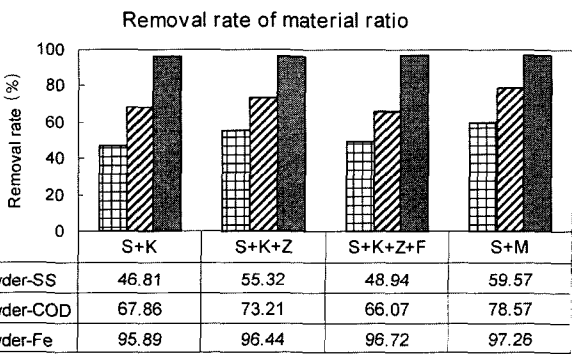
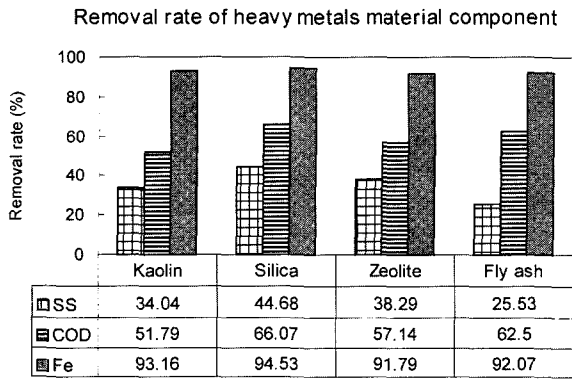


Fig. 3. Removal rate of heavy metals by environmental integrity character materials.

3.3. 최적 중금속 제거효율을 가진 환경보전성

재료의 선정 환경보전성 재료 중 고농도 탄광폐수에 대한 최적 중금속 제거효율을 가진 재료를 선정하기 위해 재료별 최적 pH, 최적 주입량을 고려하여 재료성분, 재료 비율에 따라 분말실험을 실시하였다. 시료가 철광 산임을 감안해 SS, COD, Fe를 분석하였다.

Fig. 3에 나타난 결과를 보면, 알 수 있듯이 제시된 환경보전성재료 중 실리카가 처리효율이 높은 재료로 선정될 수 있었다. 이에 선정된 실리카를 가지고 재료비율에 따른 처리효율을 분석하였다. Fig. 3에 나타난 결과를 보면, 알 수 있듯이 제시된 재료비율에 따른 처리효율 중 실리카와 여재를 이용한 방법이 처리효율이 높게 나타났다. 모든 결과를 종합해 볼 때, 실리카 성분이 타 재료에 비해 높은 중금속 처리효율을 얻을 수 있다는 결

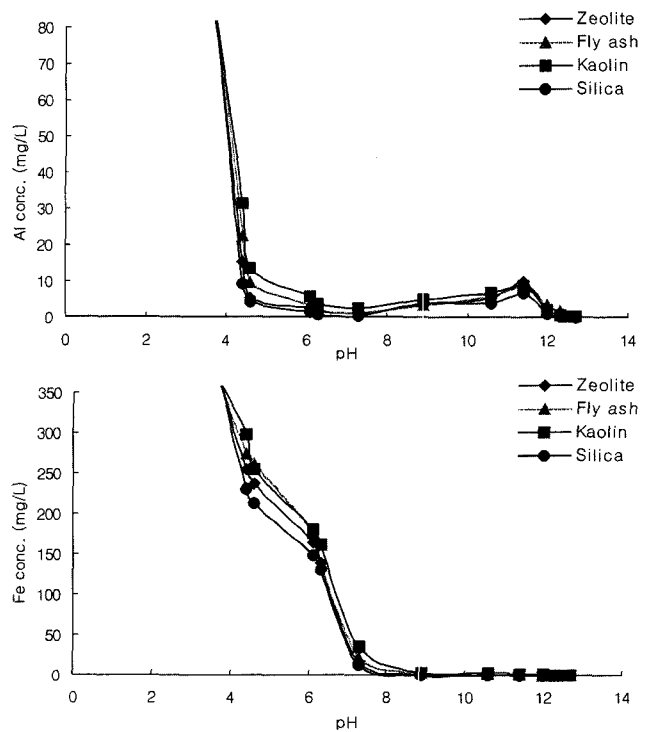


Fig. 4. Heavy metals removal rate with pH variations.

론을 얻을 수 있었다.

3.4. 환경보전성 재료의 최적 pH 선정

중금속의 양이 상대적으로 많이 함유된 폐수의 경우 일반적으로 침전제가 보다 많이 소요되고 침강성도 불량하다. Fig. 4는 환경보전성 재료 사용시 pH에 따른 제거효율을 비교한 것이다. Fe는 pH 9 이상에서 일정한 값 이하의 안정된 값을 나타낸 반면, Al은 pH 4.5~7.0 부근에서는 안정된 값을 나타냈으나 pH가 차츰 올라가게 되면 재현탁 현상을 보이다가 pH 12 이상에서 다시 안정된 값을 보였다. 이는 Fe와 Al의 제거 가능한 적정 pH 범위가 다르다는 것을 말해준다. pH에 따른 중금속 제거효율 분석 결과 타지역과 비교해 볼 때, 중금속 함량이 높아 최적 중금속 제거효율을 가진 pH 범위가 뚜렷하였다. 환경보전성 재료 중 다른 재료에 비해 실리카

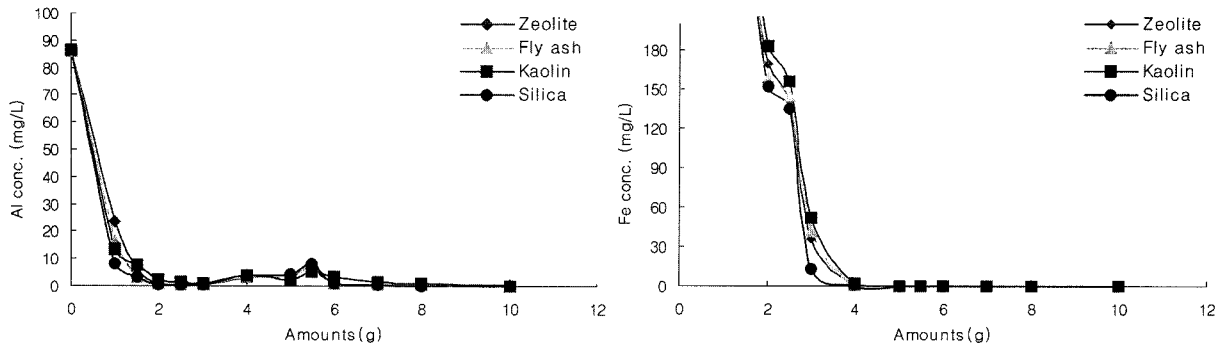


Fig. 5. Heavy metals removal rate with pouring amount.

가 중금속 제거효율이 약간 높게 나타났다.

3.5. 환경보전성 재료의 최적 주입량 산정

Fig. 5는 환경보전성 재료의 주입량에 따른 중금속 제

거효율을 비교한 것이다. 그래프를 살펴보면 주입량이 Fe는 4.0 g 이상 주입하면 일정한 값으로 안정된 값을 나타내었으며, Al은 1.0~2.0 g의 주입량 범위에서 제거효율이 좋다가 그 이상 범위가 되면 증가하다가 6.0 g 이상 주입되면 일정한 값을 유지하였다.

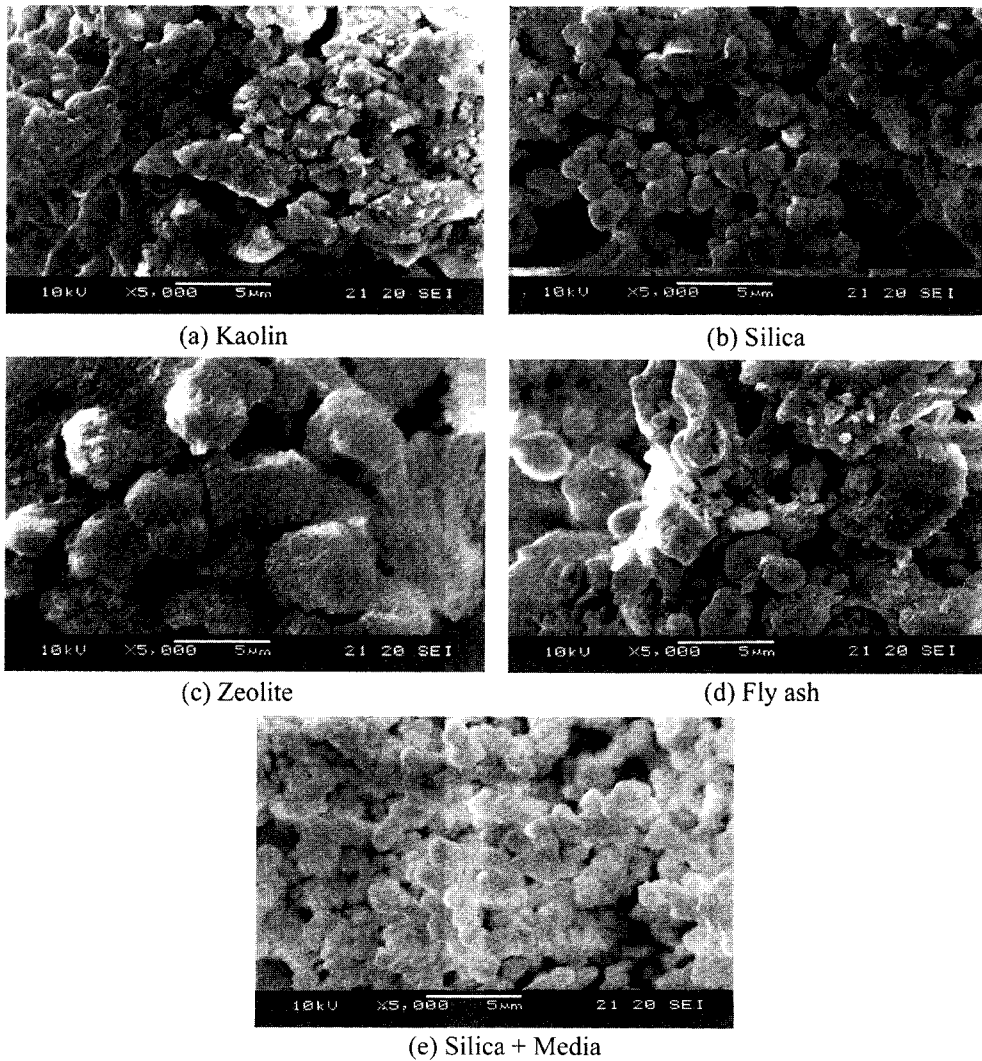


Fig. 6. SEM analysis of sedimented environmental integrity character materials.

3.6. 침전슬러지의 특성

환경 보전성 재료를 이용하여 고농도 탄광폐수의 처리 후 발생된 침전물의 미세구조분석을 위해 SEM(5000)을 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Fig. 6의 결과는 탄광폐수와 환경보전성 재료의 흡착에 의한 침전된 상태를 나타내고 있다. Fig. 6에 나타난 사진들의 흡착 후 침전상태를 보면 각각 다른 특성을 나타내고 있으나, 실리카의 경우 고른 모양과 함께 타재료와 달리 많은 기공을 포함하고 있어 흡착, 침전의 결과가 유리한 상태로 보이고 있다. 또한, 실리카와 Media를 함께 흡착을 시킬 경우 더욱더 고른 형태와 많은 기공을 볼 수 있어 탄광폐수의 중금속제거에 효과를 볼 수 있을 것이다.

4. 결 론

광산폐수가 주로 양이온의 중금속 폐수라는 점에 착안하여, 높은 양이온 치환능을 갖는 재료를 선정하고, 폐수 처리 효과를 조사연구한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 재료성분 및 비율에 따른 중금속 제거효율을 분석한 결과, 실리카 성분이 환경보전성 재료 중 효율이 좋게 나타났으며,

2) 환경보전성 재료의 최적 pH는 Fe의 경우 pH 9 이상, Al의 경우 pH 4.5~7.0이었다.

3) 최적 주입량은 Fe의 경우 최적 주입량은 4.0 g 이상, Al의 경우 최적 주입량은 1.0~2.0 g으로 선정된 환경보전성 재료들은 비슷한 범위를 나타내었다.

4) 응집 및 흡착후의 침전 슬러지의 특성을 SEM 자료로 분석한 결과 실리카의 경우 타 재료보다 기공이 크다는 점을 발견하고 실리카와 여재를 함께 주입하여 흡착, 침전한 결과 더 고른 형태의 다공성의 SEM 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단목적기초연구(R04-2000-00084) 지원에 의해 이루어진 결과의 일부이므로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- [1] Pen Environmental Consultant. Design Manual, "Neutralization of acid mine drainage", U.S EPA Rep. (1983) 600.
- [2] A.A. Sobek, "Successful reclamation using controlled release bactericides", American society for surface mining and reclamation conference, charleston, wv. (1990).
- [3] A.H. Donald and Bastian. Wetland ecosystems: natural water purifier in constructed wetlands for wastewater treatment (1990).
- [4] R.H. Kadlec. Hydrologic factors in wetland water treatment, in constructed wetlands for wastewater treatment, Hammer, D.A., Ed. (1990).
- [5] S.P. Faulkner and J.L. Richardson. Wetlands soils, in constructed wetlands for wastewater treatment, Hammer, D.A., Ed. (1990).
- [6] M. Sengupta. Environmental Impacts of Mining Lewis Publishers (1993) 123.
- [7] M. Sengupta. Environmental Impacts of Mining Lewis Publishers (1993) 325.
- [8] Aian J. Rubin. Chemistry of wastewater technology, Ann arbor science publisher (1978) 23.
- [9] R.S. Hedin. Passive treatment of coal mine drainage. USBM, IC-9389 (1994).
- [10] R.W. George and M.H. David. Limitations of passive systems for treatment of mine drainage. 17 th Annual conference of the national Abandoned mine land program (1995).
- [11] R.S. Hedin, R.W. Nairn and R.L.P. Kleinmann. Passive treatment of coal mine drainage, U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, Information circular 9389 (1994).
- [12] Sim Yeon Sic, "A purification plan closed mine effluent in small basin" Korea Society of Economic & Environmental Geology (1996) 4.
- [13] Coal Industry Promotion Board, "Research for the restoration of natural environment at colsed coal mine areas" (Acidic drainage water, Waste Rock) (1995) 1.
- [14] BiTech Publishers Ltd. Draft Acid Rock Drainage Technical guide. Bitech Publ. 1 (1989).
- [15] Federal Remediation Technologies Roundtable, "Guide to documenting and managing cost and performance information for remediation projects" (1998).
- [16] P. Mitchell, C. Potter and M. Watkins, "Quarrying and ARD: developing cost-effective solutions in a low profit margin arena" (1999) 11.
- [17] M.C. Jung and H.T. Chon, "As and heavy metal contamination and their seasonal variation in paddy field around the dauk Au-Pb-Zn mine in Korea. Korea institute of mineral and energy resource engineering", 35(1) (1998) 19.