

石炭廢石으로부터 酸性鑛山排水의 생성과 重金屬의 溶出 特性†

李桂承 · *宋泳俊

江原大學校

Characterization of Leaching of Heavy Metal and Formation of Acid Mine Drainage from Coal Mine Tailings†

Gye-Seung Lee and *Young-Jun Song

Kangwon National University

요 약

본 연구는 석탄폐석을 폐갱도 충전용 골재로 사용 할 때 나타날 수 있는 문제점을 파악하고 그 해결 방안을 제시하기 위하여 수행되었으며, 석탄폐석이 가장 많이 적치되어 있는 태백지역의 함태 탄광 석탄폐석을 대상으로 석탄폐석의 물성, 석탄폐석으로부터 산성광산배수(AMD)의 발생 특성, 석탄폐석으로부터 중금속의 용출 특성 등을 조사하였다. 석탄폐석의 물성 연구에서는 석탄폐석의 입도분포, 입단별 화학조성 및 중금속 분포, 광물조성 등이 조사되었으며, 석탄폐석으로부터 AMD 발생 특성 연구에서는 시간, 온도, 황철석의 함량, 황화물의 종류, 폐석의 입도, 공존암의 종류 등이 AMD 발생에 미치는 영향을 조사하였고, 중금속 용출 특성 연구에서는 석탄폐석 만을 사용한 경우와 석회석과 석탄폐석을 혼합하여 안정화 시킨 시료를 대상으로 폐기물공정시험법, TCLP법, 장기연속추출법(킬럼시험)에 의한 중금속 용출 특성을 조사하였다. 연구 결과로부터 석탄폐석은 폐갱도 충전용 등의 골재로 재활용이 가능하나 지하수에 침수상태에 있는 폐갱 속에 석탄폐석 만을 투입하여 충전하면 충전 후 12일 경부터 AMD가 발생할 것으로 예측된다. AMD가 발생하면 높은 수소이온농도 때문에 폐갱 내 잔류하는 철재류 등으로부터 중금속의 용출을 가속화 하는 등 환경 오염의 염려가 있고, AMD의 발생을 막기 위해서는 석회석을 4%이상 혼합하여야 함을 알았다.

주제어 : 석탄폐석, 산성광산배수, 중금속, 용출특성, 석회석

Abstract

In order to obtain the basic data for recycling of coal mine tailings, the characteristics of coal mine tailings, the formation of AMD from the tailings and the leaching of heavy metal from the tailings were studied. The samples were characterized in terms of chemical composition, mineral composition and content of heavy metal of the tailings were investigated. The effects of time, temperature, content of pyrite, sulfide minerals on the formation of AMD were also investigated. For the leaching tests, the KS method, TCLP method and column test were used. From the investigated data, we can see that the coal mine tailings can be used as aggregate for filling used gallery. We can also see that the formation of AMD from coal mine tailings can be prevented by mixing 4% or more limestone with it.

Key words : Coal mine tailings, AMD, Heavy metal, Leaching, Limestone

1. 서 론

석탄의 채굴 및 선단 과정에서 발생하는 석탄 폐석은

1993년까지 폐광된 석탄광에 약 2억 톤이상이 발생되어 적치되어 있고, 2004년 현재 가행 중인 9개소의 탄광에도 약 3,600만 톤이 발생되어 적치되어 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 이러한 막대한 양의 석탄폐석은 적치장 사면의 붕괴, 산성광산배수의 발생과 이로 인한 yellowbooy 현상 등 주변 환경에 악영향을 미치고 있어

† 2010년 3월 3일 접수, 2010년 3월 16일 1차수정

2010년 3월 29일 2차수정, 2010년 4월 12일 수리

*E-mail: yjsong64@kangwon.ac.kr

이에 대한 대책이 시급한 실정이다.

따라서 많은 연구자들이 이에 관심을 갖고 연구 중에 있으며 현재까지 보고된 석탄폐석 관련 연구로는 건설재료로서 석탄광 굴진 폐석의 활용 가능성,²⁾ 석탄폐석을 이용한 콘크리트 특성 연구,³⁾ 석탄폐석의 도로 성토재료로서의 활용에 관한 연구,⁴⁾ 석탄 및 석탄폐석 활용 방안 연구,^{5,6)} 석탄폐석을 이용한 폴리머 콘크리트의 물리·역학적 특성,⁷⁾ 석탄폐석의 흡착능 및 흡착제로의 활용 방안에 관한 기초 연구⁸⁾ 등이 있고, 이들은 주로 석탄 폐석의 재활용 방안에 주안점을 두고 있다.

본 연구는 석탄폐석을 폐갱도 충전용 골재로 사용할 때 나타날 수 있는 문제점을 파악하고 그 해결 방안을 제시하기 위하여 수행되었으며, 석탄폐석이 가장 많이 적치되어 있는 태백지역의 함태탄광 석탄폐석을 대상으로 석탄폐석의 물성, 석탄폐석으로부터 산성광산배수(AMD)의 발생 특성, 석탄폐석으로부터 중금속의 용출 특성 등이 조사되었다.

석탄폐석의 물성 연구에서는 석탄폐석의 입도분포, 입단별 화학조성 및 중금속 분포, 광물조성 등이 조사되었으며, 석탄폐석으로부터 AMD 발생 특성 연구에서는 시간, 온도, 황철석의 함량, 황화물의 종류, 폐석의 입도, 공존암의 종류 등이 AMD 발생에 미치는 영향을 조사하였고, 중금속 용출 특성 연구에서는 석탄폐석 만을 사용한 경우와 석회석과 석탄폐석을 혼합하여 안정화 시킨 시료를 대상으로 폐기물공정시험법, TCLP법, 장기연속추출법(컬럼시험)에 의한 중금속 용출 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

본 연구에 사용할 석탄폐석 시료는 강원도 태백시(구) 함태탄광 부근 석탄폐석 적치장(위치좌표: 37°07'52.16N, 128°57'59.76E, 고도 해발 725 m)에서 채취하였고 석회석 시료는 동일산업의 석분 제조공정에서 석탄폐석과의 혼합에 적당한 것으로 판단된 5~10 mm 크기의 것을 채취하였으며 그 화학조성을 XRF로 조사하여 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시료채취 및 시료의 물성 조사

본 연구에 사용된 시료들은 모두 시료의 대표성을 확보하기 위하여 4분법을 준용하여 채취하였다. 석탄폐석 시료의 물성을 조사하기 위하여 입도분급 한 후 입단별 화학조성 및 광물조성을 조사하였고, 입도분급은 체눈의 크기가 각각 3 cm, 2 cm, 1 cm, 4, 8, 35mesh인 체를 사용하였으며, 분급된 각 입단의 중량을 측정하여 석탄폐석의 입도분포를 조사하였다. 입도분급으로 얻어진 각 입단의 시료에 대한 화학조성의 변화를 관찰하였고 이 때 주성분 원소는 XRF를 이용하였고 미량 중금속 원소는 ICP를 이용하여 분석하였다. 입단별 광물조성의 변화는 분말 X선 회절법(XRD)을 이용하여 분석하였다.

2.2.2. 폐기물공정시험법에 의한 중금속 용출

폐기물공정시험법에 따라 시료를 조크러셔로 파쇄 후 사분하여 제조한 0.5~5 mm 크기의 시료 100 g을 정확히 달아 정제수에 염산을 넣어 pH를 5.8~6.3으로 한 용매 1000 ml와 함께 2,000 ml 용량의 삼각플라스크에 넣어 혼합하고, 이 용액을 상온, 상압에서 진탕회수가 매 분 당 약 200회, 진폭이 4~5 cm의 진탕기를 사용하여 6시간 연속 진탕한 다음 3000 rpm으로 20분 동안 원심분리한 후 상등액을 적당량 취하여 분석에 이용하였다. 분석은 모든 원소에 대하여 ICP를 이용하였다.

2.2.3. TCLP 시험법에 의한 중금속 용출

조크러셔를 이용하여 파쇄한 다음 사분하여 9.5 mm 이하의 크기가 되도록 제조된 시료 100 g을 정확히 달아 pH 4.93±0.05로 조절된 아세트산완충용액 2000 ml와 함께 혼합하고 약 22±3°C에서 Fig. 1의 TCLP용 용출장치를 이용하여 약 30회/분의 속도로 18시간동안 진탕 시켰다. 진탕이 완료된 용액은 3000 rpm으로 20분 동안 원심분리한 후 상등액을 적당량 취하여 ICP로 성분을 분석하였다. 석탄폐석 만을 증류수에 침적한 경우 pH는 4.7정도가 되어 5이하이므로 pH 5인 완충용액을 사용하였으며, pH 5 완충용액은 11 용량의 매스플라스크에 증류수 500 ml 정도를 채운 다음 여기에 진한 무수아세트산 5.7 ml 가하여 흔들어서 쉬고 이어서 1N NaOH 용액 64.3 ml 가하여 균일하게 혼합한 다음 총

Table 1. Chemical composition of limestone sample

Content	CaO	MgO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
(%)	46.67	2.18	0.54	5.41	1.70	0.67

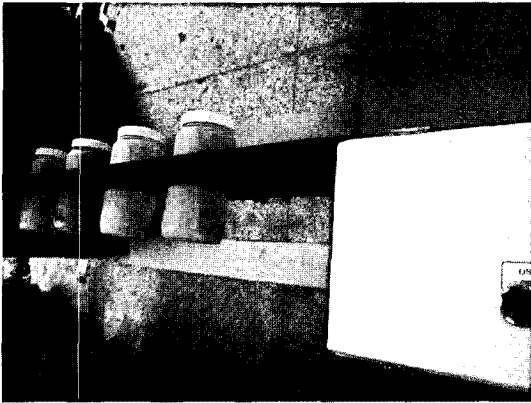


Fig. 1. Photograph of TCLP extractor.

액량이 1l가 되도록 표선까지 증류수를 채우고 혼합하여 조제하였다. 석탄폐석에 석회석을 4% 첨가한 경우의 pH는 6.5정도가 되어 5이상이므로 pH 3인 완충용액을 사용하였으며, pH 3 완충용액은 pH가 2.88인 0.1 N 아세트산 용액을 그대로 사용하였다.

2.2.4. 컬럼시험 방법

내경 150 mm, 높이 300 mm인 아크릴 관을 석탄폐석으로 충전하고 충전이 완료된 컬럼에 증류수를 하부로부터 천천히 유입시켜 폐석입자 사이의 공기를 완전히 추출하였다. 폐석층의 상단까지 증류수가 차오르면 하부로부터의 증류수 유입을 차단하고 석탄폐석 층 상부에 pH가 조절된 반응용액 2.7l (p.v.) 유입시켰다. 다음 하부 밸브를 열어 2.7l의 증류수를 유출시킴과 동시에 2.7l의 반응액이 완전히 석탄폐석 층 내로 유입되도록 하고 24시간 동안 정체시켰다. 24시간 후 석탄폐석 층 상부에 2.7l의 반응액을 유입시킨 다음 하부 밸브를 열어 2.7l의 용출액을 추출하여 3000 rpm으로 20분 동안 원심분리한 후 pH를 측정하고 ICP로 중금속 농도를 측정하였다. 이와 같은 조작을 30일 동안 반복하여 중금속의 장기 용출 거동을 관찰하였다. 반응용액의 pH는 황산을 이용하여 2.5와 4.8로 조절하였으며 1개의 반응용액은 pH를 조절하지 않은 증류수를 그대로 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 석탄폐석의 물성

3.1.1. 석탄폐석의 입도 분포

10 kg의 석탄폐석 시료를 체눈의 크기가 각각 3 cm,

2 cm, 1 cm, 4, 8, 35 mesh인 체로 분류하고 각 입단의 중량을 측정하여 석탄폐석의 입도분포를 조사하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림의 결과에서 석탄폐석의 크기는 3 cm 이상의 것이 57.1%로 대부분을 차지하였으며, 잔골재 크기인 8# 이하는 15.4%였다. 입도 분포가 넓어 실적율은 매우 높은 74.5%(공극을 25.5%)를 나타내었으며, 평균 겉보기 밀도는 2.58을 나타내었다.

3.1.2. 석탄폐석의 입단별 화학 조성

상기실험에서 입단별로 분류된 시료들을 분말로 만들고 XRF를 이용하여 주성분 원소들의 화학조성을 조사하였으며, 분말화된 시료의 일부를 왕수로 완전용해 한 다음 ICP를 이용하여 중금속 함량을 조사하고 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 석탄폐석의 주 성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 등이며 SiO_2 는 3 cm 이상의 조립 입단에 주로 분포하고 Al_2O_3 는 0.05~3 cm 중간입단에 주로 분포하며 Fe_2O_3 와 SO_3 는 0.05 cm 이하의 미립 입단에 주로 분포하는 특징을 보인다. 이는 조립 입단에는 충격 강도 등이 우수하여 채광 및 운반과정에서 파쇄되지 않은 사암류가 분포하고 중간입단에는 박편상의 쪼개짐을 갖는 세일류가 분포하며 미립 입단에는 황철석 함량이 높고 연약한 탄질 세일이 분포하기 때문으로 생각된다. 또한 중금속 분석 결과 석탄폐석에는 Hg와 Cd를 제외한 모든 중금속을 함유되어 있었으며, 그 중에서도 Zn, Cr, Pb가 각각 66 mg/l, 47.9 mg/l, 47.4 mg/l로 비교적 높은 값을 나타내었다. 또한 이들 중금속은 주로 -35#의 미립자 부분에 농집되는 경향을 보였다. 이는 중금속이 주로 황철석과 함께 거동하고 황철석은 탄

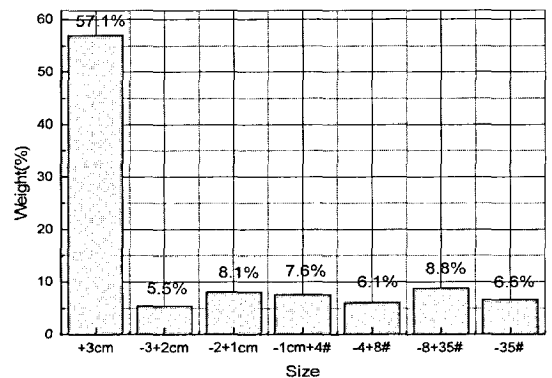


Fig. 2. Particle size distribution of Hamtae coal mine tailings.

Table 2. Chemical composition of Hamtae coal mine tailings as a function of size

Size	Wt. (%)	Major Element(%)					Heavy Metal(mg/kg)						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Pb	Cd	As	Zn	Cu	Cr	Ni
+3cm	57.1	69.0	14.9	3.09	5.41	0.06	55.6	0.1	0	63.6	8.9	59.8	22.8
-3+2cm	5.5	56.3	26.7	5.06	1.79	0.34	12.6	0	23.6	49.4	14.9	40.8	15.8
-2+1cm	8.1	55.4	26.8	5.65	1.78	0.52	19.1	0.6	0	29.0	6.9	25.8	6.2
-1cm+4#	7.6	54.8	26.5	5.64	1.81	0.45	34.8	0.9	42.4	82.7	9.6	19.2	16.2
-4+8#	6.1	51.5	26.1	5.77	2.75	0.86	41.4	0	31.6	69.2	16.6	41.3	22.2
-8+35#	8.8	48.6	24.4	5.97	4.18	1.28	32.1	0	32.5	44.6	24.8	33.3	14.6
-35#	6.6	42.3	22.7	6.21	8.60	2.14	81.6	0.4	85.3	154	54.3	37.7	18.8
Ave.		61.4	19.4	4.22	4.57	0.46	47.4	0.20	14.9	66.0	14.0	47.9	19.5

분이 많은 미립자 쪽에 편재하기 때문으로 생각된다.

3.1.3. 석탄폐석의 광물 조성

합태 석탄폐석을 육안으로 관찰하여 Fig. 3과 같이 6종의 암석으로 구분하고 이들에 대한 화학조성과 광물 조성을 각각 XRF와 XRD로 분석하였다. 분석 결과

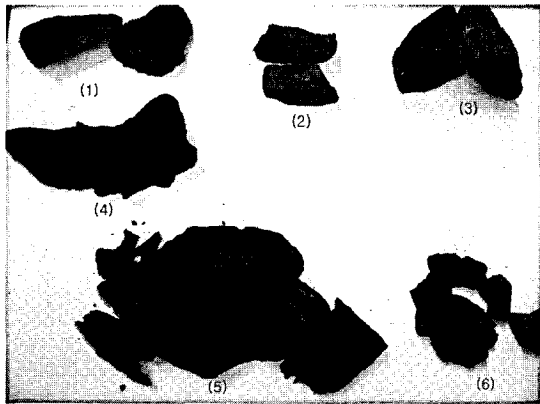


Fig. 3. Image of Hamtae Coal Mine tailings.

Fig. 3의 (1)~(4)는 사암으로 판별되었으며 이 중에서 조립질인 (2), (3)번 시료는 SiO₂의 함량이 88% 정도로 높고, Fig. 4의 XRD자료에서와 같이 quartz의 피크가 매우 높고 뚜렷하며 약간의 illite를 함유하는 사암임을 알 수 있으며, 입자의 크기가 비교적 작은 (1), (4)번 시료는 SiO₂의 함량이 73~79%이며 Fig. 5의 XRD 자료에서 quartz의 피크가 다소 낮아지고 illite 피크는 다소 높아지는 특성을 보여 점토질을 다량 함유하는 사암으로 판단된다. 석탄폐석 중 가장 많이 관찰되는 (5)번 흑색 세일시료는 SiO₂ 함량이 43.5% 정도로 낮고 Al₂O₃ 함량이 29.4%로 높은 특징을 보였으며 분석된 주 성분 원소의 합이 80% 이하 인 것으로 보아 석탄을 약 20% 정도 함유하고 있을 것으로 판단된다. 본 시료에 대한 XRD 자료인 Fig. 6의 결과에서는 합태 탄광 석탄 폐석에 포함된 흑색 세일의 조암광물이 quartz, illite, muscovite, pyrophyllite 등임을 확인하였다.

3.2. 석탄폐석으로부터 AMD 발생 특성

석탄폐석 중 황철석 함량이 2% 정도로 높아 AMD 발생의 주 원인일 것으로 판단되는 흑색 세일(Fig. 3

Table 3. Major content of Hamtae Coal Mine tailings as a function of appearance

Sample	Content (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Remarks
(1)		78.9	15.8	3.38	0.49	0.21	Green~yellow, fine grain sandstone
(2)		88.5	10.3	0.50	0.24	0.04	Yellow~brown, middle grain sandstone
(3)		87.7	7.91	1.79	1.77	0.03	White~gray, coarse grain sandstone
(4)		73.0	15.8	3.09	5.41	0.06	Dark green~black, fine grain sandstone
(5)		43.5	29.4	4.68	1.91	1.26	Dark green~black, fine grain shale
(6)		48.6	25.6	1.85	19.6	0.94	etc.

(5)번시료)을 5 mm 이하가 되도록 분쇄하고 여기에 황철석 분말 1%를 추가로 첨가하고 혼합하여 AMD 발

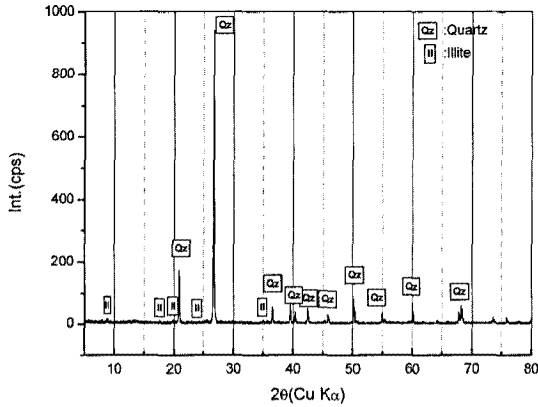


Fig. 4. XRD pattern of coarse grain sandstone.

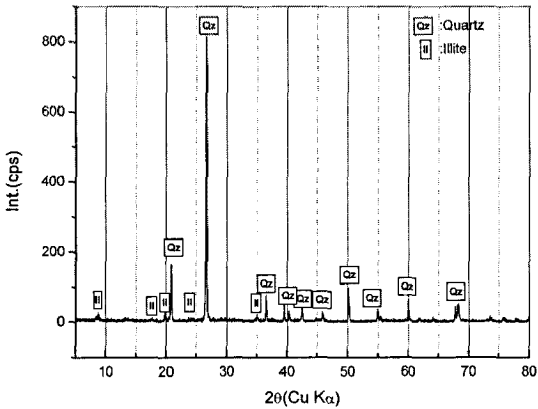


Fig. 5. XRD pattern of fine grain sandstone.

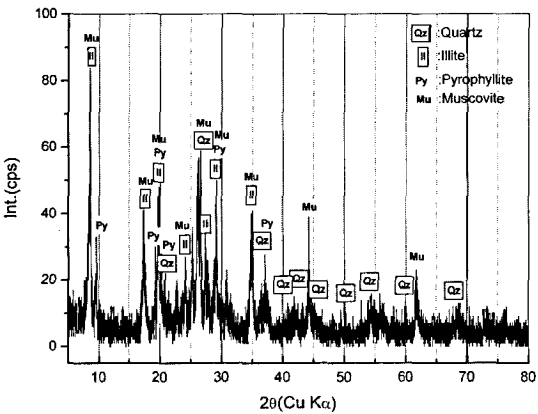


Fig. 6. XRD pattern of black shale.

생 과정 관찰용 표준시료로 사용하였다.

표준시료 20g에 180 ml의 증류수와 1 ml의 철산화박테리아 배양액을 첨가하여 혼합하고 50 rpm으로 교반하면서 24시간 간격으로 용출액의 pH 변화를 관찰하였으며, 이 때 실험인자인 시간, 온도, 황철석의 함량, 황화물의 종류, 폐석의 입도, 공존암의 종류 등을 변화시켜 각각의 영향을 조사하였다. Fig. 7은 실온(20)에서 시간의 경과에 따른 용출액의 pH와 SO₄²⁻이온의 농도 변화를 측정된 결과이다. 그림의 결과에서 pH는 초기 5.02에서 8일 후 3.5까지 급격하게 감소하고 SO₄²⁻이온의 농도는 초기의 57 mg/l에서 7일 후 161 mg/l로 급격히 증가하였다. 이는 pH의 감소 원인이 철산화박테리아의 번식에 의한 황철석의 분해에 기인함을 의미하며, 초기 pH가 5.02를 나타내는 것으로 보아 시료로 사용된 함태 석탄 폐석은 오랜 기간 동안 우수에 노출되어 그 속에 포함되어 있던 황철석 등의 황화물이 철산화박테리아에 의해 산화되었기 때문으로 생각된다. Fig. 8에는 용출액 내에 존재하는 철산화박테리아를 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다.

Fig. 9에는 용출액의 온도를 15°C, 20°C, 25°C, 30°C로 변화시킨 경우 시간의 경과에 따른 pH 변화를 나타내었다. 그림의 결과에서 용출액의 pH는 반응액의 온도가 높을수록 급격하게 감소하는 경향을 나타내며, 9일간 배양한 경우 15°C 용출액이 pH가 3.76이고 30°C 용출액의 pH가 2.82로 수소이온 농도가 약 10배 증가하였다. 이는 용출액의 온도가 15°C에서 30°C로 증가함에 따라 철산화박테리아의 증식속도는 약 5배가 빨라졌음을 의미한다.

Fig. 10은 황화물의 종류에 따른 철산화박테리아에 의한 분해속도의 변화를 관찰한 결과이다. 석탄을 거의 함

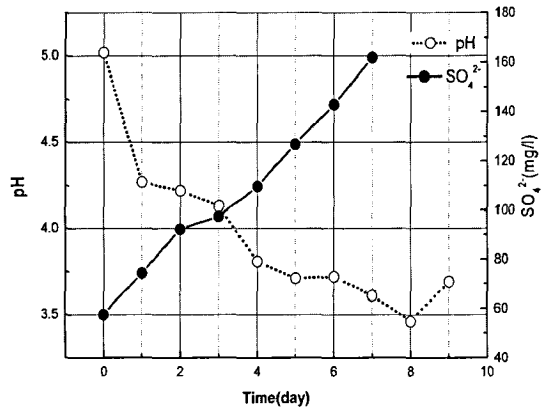


Fig. 7. Variation of pH and concentration of SO₄²⁻ as a function of time.

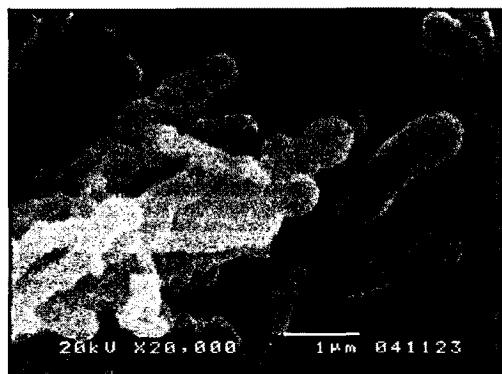


Fig. 8. Scanning Electron Micrographs of thiobacillus ferrooxidans.

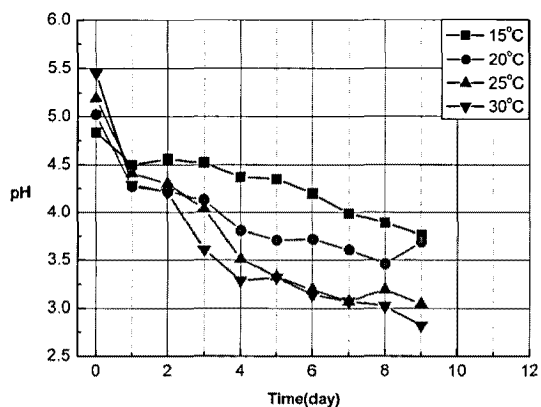


Fig. 9. Variation of pH as the function of time and temperature.

유하지 않은 녹색 세일에 황, 황철석, 황동석, 자류철석을 첨가하였으며, 첨가량은 S 함량기준으로 2%가 되도록 조절하였다. 그림의 결과에서 분해속도는 황철석이 가장 빨랐으며 그 다음으로 황동석과 자류철석이 비슷한 속도를 나타내었고 황의 분해 속도가 가장 느리게 나타났다.

Fig. 11은 녹색 세일에 황철석을 0, 0.5%, 1.0%, 1.5% 첨가하고 시간의 경과와 황철석의 함량에 따른 pH 변화를 관찰한 결과이다. 그림에서 용출액의 pH는 황철석의 함량이 많을수록 낮아지는 경향을 보이지만 1%와 1.5%는 거의 유사한 결과를 나타내었으며 이는 첨가된 황철석이 1일 만에 거의 분해되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 12는 석탄폐석의 입도에 따른 pH 변화를 관찰하기 위하여 흑색 세일의 입도를 0.1~1 cm, 1~3 cm, 3 cm 이상으로 변화시키고 시간의 경과에 따른 pH 변화를 관찰한 결과이다. 그림의 결과에서 용출액의 pH는

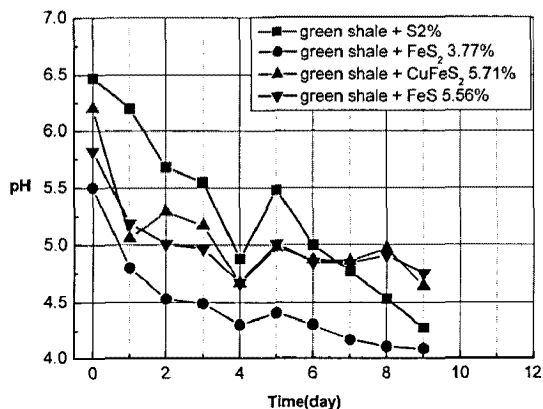


Fig. 10. Variation of pH as the function of time and sulfide content.

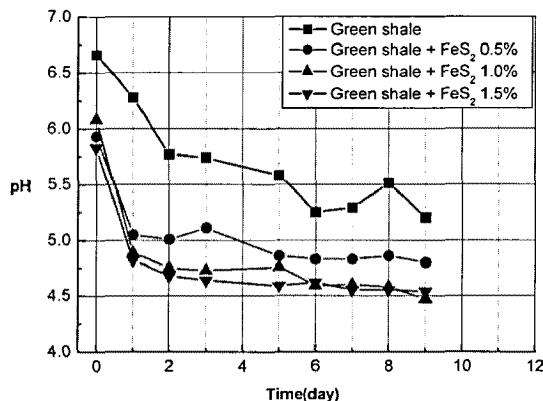


Fig. 11. Variation of pH as the function of time and content of pyrite.

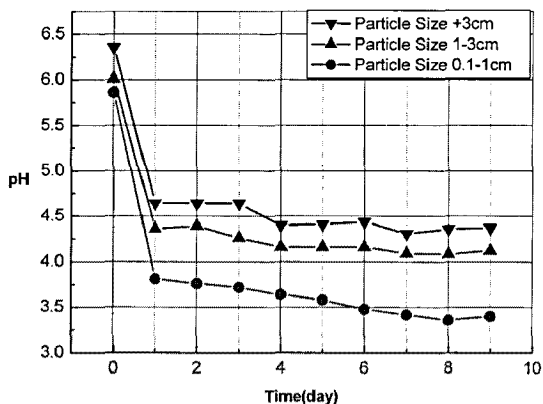


Fig. 12. Variation of pH as the function of time and particle size.

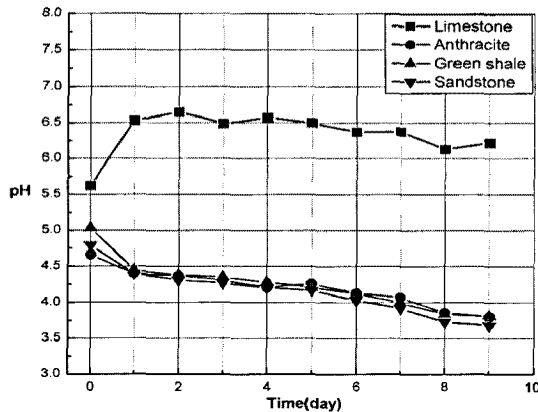


Fig. 13. Variation of pH as the function of time and additives.

입도가 미세할 수로 급격히 감소하는 경향을 보였으며 이는 입도가 미세할수록 황철석의 함량이 높을 뿐만 아니라 철산화박테리아에 의한 황철석의 분해속도도 빠르기 때문으로 생각된다.

Fig. 13은 공존하는 암석의 종류에 따른 영향을 관찰하기 위하여 표준시료에 석회석, 무연탄, 세일, 규암을 각각 10% 씩 첨가한 상태에서 시간의 경과에 따른 용출액의 pH 변화를 관찰한 결과이다. 그림의 결과에서 무연탄, 녹색 세일, 사암을 첨가한 경우는 폐석만을 사용한 경우와 거의 동일한 결과를 보였으며 따라서 이들은 AMD의 발생에 아무런 영향도 미치지 못하는 것으로 보인다. 석회석을 첨가한 경우는 용출액이 pH가 6~6.5로 거의 일정하게 유지 되었으며 이는 철산화박테리아에 의해 생성된 황산을 석회석이 중화하였기 때문이다.

Fig. 14는 석탄폐석에 황철석을 1% 첨가한 표준시료에 석회석을 증량비로 0.5~10% 사이에서 변화시켜 첨가하고 시간의 경과에 따른 용출액의 pH 변화를 관찰한 결과이다. 그림의 결과에서 석회석 첨가량이 2% 이하인 경우는 석회석을 첨가하지 않은 경우와 거의 유사한 경향을 나타내었으며, 4% 첨가시에는 석회석 첨가의 영향이 나타나 pH가 0.5정도 높게 나타났으며, 10% 첨가시에는 충분한 중화능력을 나타내어 pH는 6~6.5 범위에서 안정화되었다. 이는 표준시료의 황철석 함량이

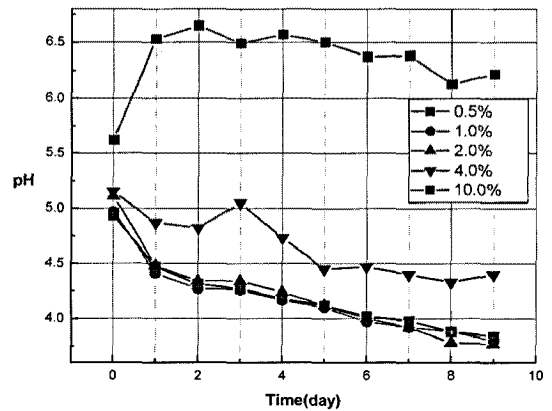


Fig. 14. Variation of pH as the function of time and dosage of limestone.

약 3%이고 이 황철석이 완전히 산화되는 경우 생성한 H₂SO₄를 중화시키기 위해서는 그 1.66배인 약 5%의 석회석을 첨가하여야 하기 때문이다. 즉 표준시료의 초기 pH가 5.02를 나타내어 그 자체 NP 값이 0에 가까운 점을 고려할 때 표준시료로부터 AMD의 발생을 방지하기 위해서는 NP/AP 값이 2이상 이 되도록 석회석을 10%이상 첨가하여야 함을 알 수 있다.

3.3. 석탄폐석으로부터 중금속 용출 특성

표준시료를 조제하여 시험한 AMD발생 특성 연구에서와는 달리 중금속 용출특성 연구에서는 현장 적용성을 고려하여 현장에서 채취한 시료를 별도의 처리 없이 균일한 혼합과정 만을 거쳐 시료로 사용하였다.

폐기물공정시험법에 의한 용출결과를 나타낸 Table 4의 결과에서 석탄폐석으로부터의 중금속 용출 농도는 Pb 0.067 mg/l, Cd ND, As 0.035 mg/l, Zn 0.42 mg/l, Cu ND, Cr ND, Ni 0.028 mg/l 이고 석회석을 4% 첨가한 석탄폐석으로부터의 중금속 용출 농도는 Pb 0.071 mg/l, Cd ND, As 0.051 mg/l, Zn 0.012 mg/l, Cu ND, Cr ND, Ni 0.020 mg/l으로 나타나 전 항목에서 먹는물 수질 기준을 만족함을 알 수 있었다.

TCLP법에 의한 용출시험 결과를 나타낸 Table 5에서는 석탄폐석으로부터의 중금속 용출 농도가 Pb

Table 4. Concentration of heavy metals extracted from Hamtae coal mine tailings by Korean extraction method (Unit: mg/l)

Sample	Content	pH of before extraction	pH of after extraction	Pb	Cd	As	Zn	Cu	Cr	Ni
Tailings only		6.21	4.75	0.067	ND	0.035	0.42	ND	ND	0.028
Tailings + Limestone 4%		6.15	6.88	0.071	ND	0.051	0.012	ND	ND	0.020

Table 5. Concentration of heavy metals extracted from Hamtae coal mine tailings by TCLP method (Unit: mg/l)

Sample	Content	pH of before extraction	pH of after extraction	Pb	Cd	As	Zn	Cu	Cr	Ni
Tailings only		4.93	4.91	0.093	0.002	0.054	0.852	0.018	0.025	0.046
Tailings + Limestone 4%		2.88	3.03	0.116	0.003	0.042	1.053	0.031	0.029	0.054

0.093 mg/l, Cd 0.002 mg/l, As 0.054 mg/l, Zn 0.852 mg/l, Cu 0.018 mg/l, Cr 0.025 mg/l, Ni 0.046 mg/l 이고 석회석을 4% 첨가한 석탄폐석으로부터의 중금속 용출 농도는 Pb 0.116 mg/l, Cd 0.003, As 0.042 mg/l, Zn 1.053 mg/l, Cu 0.031 mg/l, Cr 0.029 mg/l, Ni 0.054 mg/l 으로 나타나 Pb, As, Zn이 먹는물 수질 기준을 초과하지만 전 항목에서 방류수 수질기준을 만족함을 알 수 있다. 석탄폐석 만을 사용한 경우에 비하여 석회석을 첨가한 경우가 오히려 중금속 용출이 심하게 나타난 것은 사용된 용출액의 pH가 다르기 때문이다. 즉, 석탄폐석 만을 사용한 경우는 pH 5의 용출액을 사용하였고 석회석을 4% 혼합한 경우는 pH 3의 용출액을 사용하였으며 따라서 첨가된 4%의 석회석은 아세트산에 완전히 용해되어 더 이상 중화제로서의 역할을 하지 못할 뿐만 아니라 잔류아세트산의 농도도 높아 용출 후 pH가 3.03을 나타내고 중금속의 용출 농도는 증가한 것으로 생각된다.

고인 물과 석탄폐석이 접촉하는 경우 석회석의 유무에 따른 중금속 용출 특성과 pH 변화를 관찰하기 위하여 컬럼에 석탄폐석을 충전한 후 3일 간격으로 시료를 채취하여 pH와 중금속의 농도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 15와 16에 나타내었다. 금번 합태탄광 부근 석탄폐석 적치장에서 채취한 시료들은 우수 등과의 접촉에 의해 산성화 되어 있었으며 증류수에 침적시킬 경우 pH가 5.02 정도가 되었다. 따라서 AMD 발생 가능성을 판단하기 위한 본 실험의 시료는 상기 시료를 증류수로 수회 세척하여 세척수의 pH가 6.5정도가 되었을 때 사용하였다.

Fig. 15는 석회석을 첨가하지 않은 경우로 침적시간의 경과와 함께 물의 pH는 급격히 낮아져 약 12일 정도 경과하면 pH가 5이하인 AMD가 발생하기 시작하였으며 이에 따라 석탄폐석으로부터 아연의 용출이 급격히 증가하기 시작하였다. 납과 Cr의 경우도 미약하게나마 서서히 증가하는 경향을 보인다. 이는 석탄폐석을 폐갱 충전용 충전재로 사용할 경우 갱내로 우수 또는 지하수가 유입되면 12일 이내에 AMD가 발생하고 그 영향으로 석탄폐석으로부터의 중금속 용출량도 증가할 수 있음을 의미한다. 그러나 석탄폐석의 중금속 함량이 비교적 낮은 편이기 때문에 용출농도가 가장 높은 Pb의

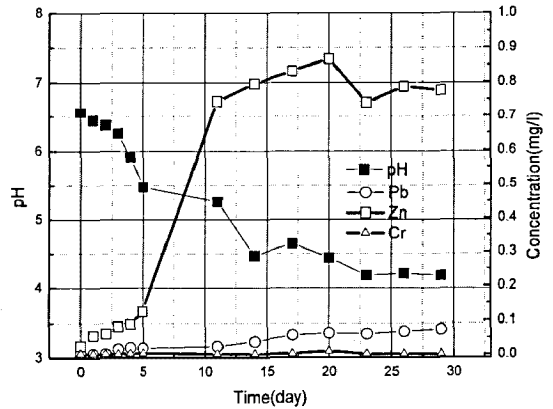


Fig. 15. Variation of pH and extracted concentration of heavy metal from Hamtae coal mine tailings as a function of extraction time.

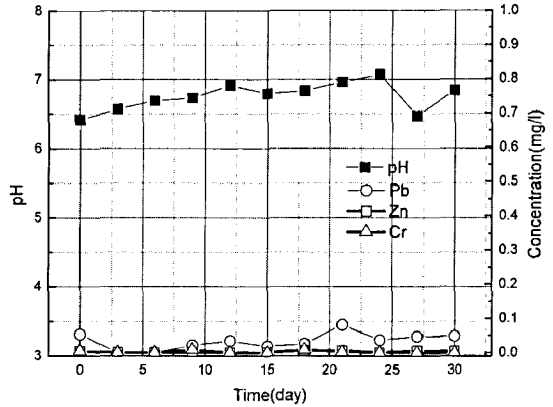


Fig. 16. Variation of pH and extracted concentration of heavy metal from Hamtae coal mine tailings mixed with 4% limestone as a function of extraction time.

경우에도 0.08 mg/l 만을 나타내어 먹는물 수질 기준인 0.1 mg/l을 초과하지는 않았다. 한편, 석탄폐석을 폐갱 충전재 등으로 사용하고자 하는 경우는 갱내에 잔존할 것으로 추정되는 광차, 레일, 전선 등 금속 제품들이 AMD와 접촉할 경우는 Cu, Cr, Ni 등의 중금속 용출이 매우 심각할 것으로 예상되므로 충분한 주의가 요망된다. 따라서 석탄폐석을 수갱에 충전할 경우는 AMD

발생을 철저히 방지하여야 할 것이다.

Fig. 16은 석회석의 첨가에 의한 AMD 방지효과를 확인하기 위하여 함태 석탄폐석에 석회석을 4% 첨가하고 증류수에 침적시켜 시간의 경과에 따라 침적수의 pH 변화와 중금속 용출농도가 어떻게 달라지는지를 측정하여 나타낸 그림이다.

그림의 결과에서 석회석을 혼합한 석탄폐석이 침적된 물의 pH는 6.3~7 사이의 안정한 값을 나타내고 중금속의 용출 농도도 가장 심각한 Pb가 0.1 mg/l 이하를 나타내는 등 30일간 측정 기간 동안 어떠한 중금속의 용출 농도도 먹는물 수질기준을 초과하지 않음을 알 수 있다.

따라서 석탄폐석을 수경 충전재로 사용하고자 할 경우는 반드시 석회석을 소정량 첨가함으로써 AMD의 발생과 중금속의 용출을 억제하여야 하며, 이 때 석탄폐석 내에 포함된 미립자들을 분류하여 제거하면 보다 안정한 충전공법이 될 것으로 사료된다.

4. 결 론

석탄폐석으로부터 산성광산배수(AMD)의 발생 특성, 석탄폐석으로부터 중금속의 용출 특성 등을 조사 검토한 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 폐기물공정시험법에 의한 중금속 용출시험 결과 석탄폐석으로부터의 중금속 용출 농도는 Pb 0.067 mg/l, Cd ND, As 0.035 mg/l, Zn 0.42mg/l, Cu ND, Cr ND, Ni 0.028 mg/l 이었고 석회석을 4% 첨가한 석탄폐석으로부터의 중금속 용출 농도는 Pb 0.071 mg/l, Cd ND, As 0.051 mg/l, Zn 0.012 mg/l, Cu ND, Cr ND, Ni 0.020 mg/l으로 나타나 전 항목에서 먹는물 수질 기준을 만족하였으나, TCLP 시험법에 의한 중금속 용출시험 결과에서는 Pb, As, Zn이 먹는물 수질 기준을 초과하였으나 전 항목에서 방류수 수질기준을 만족하여 석탄폐석을 폐광도 충전용 골재로 사용할 경우 중금속 용출에 의한 환경오염은 거의 없을 것으로 판단되었다.

2. 석탄폐석 만을 증류수에 침적시키면 침적시간의 경과와 함께 물의 pH는 급격히 낮아져 약 12일 정도 경

과하면 pH가 5이하인 AMD가 발생하였고 AMD 발생 원인은 철산화박테리아에 의한 것으로 판단되었다. 30°C에서의 철산화박테리아의 번식속도는 15에서의 번식속도 보다 5배 정도 빠른 것으로 추정되었다. 석탄폐석의 입도가 미세 할 수록 용출액의 pH 감소 속도가 빨랐으며, 황화물의 종류에 따른 pH 변화 조사결과에서는 철산화박테리아가 황철석을 가장 빨리 분해하며 그 다음으로 황동석과 자류철석이 비슷한 속도를 나타내고 황의 분해 속도가 가장 느린 것으로 조사되었다.

3. 연구 결과로부터 석탄폐석은 폐광도 충전용 등의 골재로 재활용이 가능하나 지하수에 침수상태에 있는 폐광 속에 석탄폐석 만을 투입하여 충전하면 충전 후 12일 경부터 AMD가 발생할 것으로 예측된다. AMD가 발생하면 높은 수소이온농도 때문에 폐광 내 잔류하는 철재류 등으로부터 중금속의 용출을 가속화 하는 등 환경 오염의 염려가 있고, AMD의 발생을 막기 위해서는 석회석을 4%이상 혼합하여야 함을 알았다.

참고문헌

1. 석탄합리화 사업단, 2003, "http:// cipb.or.kr/work3/w3_index.html"
2. 현종영 외, 2005: 건설재료로서 석탄광 굴진폐석의 활용 가능성, 한국지구시스템공학회지, 42(3), pp. 243-247.
3. 김광우 외, 2001: 석탄폐석을 이용한 콘크리트 특성 연구, 한국농공학회지, 43(2), pp. 132-139.
4. 박홍규 외, 1999: 석탄폐석의 도로 성토재료로서의 활용에 관한 연구, 대한토목학회지, 19(III-6), pp. 1143-1149.
5. 양정일 외, 1992: "석탄 및 석탄폐석 활용방안 연구," 한국자원연구소 KR-92-6D, pp. 119-164.
6. 양정일 외, 1996: "석탄 및 석탄폐석 활용방안 연구," 한국자원연구소 KR-93-7D, pp. 143-207.
7. 연구석, 1996: 석탄폐석을 이용한 폴리머 콘크리트의 물리·역학적 특성, 대한토목학회 1996 봄 학술발표 논문집, pp. 86-94.
8. 한동준 외, 1997: 석탄 폐석의 흡착능력 및 흡착제로의 활용방안에 관한 기초 연구, 한국토양환경학회지, 2(2), pp. 61-72.

李 桂 承

- 2002년 8월 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 강원대학교 연구교수

宋 泳 俊

- 1997년 2월 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 1998년~2002년 일본산업기술총합연구소 연구원
- 현재 강원대학교 재료금속공학과 부교수