

# 불가사리 소재 다공성 세라믹을 이용한 산성광산배수 내 중금속의 제거특성(I) - 회분식 실험을 통한 산성광산배수의 처리특성

## Removal Characteristics of Heavy Metals in Acid Mine Drainage (AMD) Using Porous Starfish Ceramics (I) - Treatment of AMD in a Batch Reactor System

이 용 환<sup>1)</sup> · 임 수 빈<sup>†</sup>

Yonghwan Lee · Soobin Yim

Received: July 22<sup>nd</sup>, 2014; Revised: August 5<sup>th</sup>, 2014; Accepted: September 24<sup>th</sup>, 2014

**ABSTRACT** : This study was performed to investigate the removal characteristics of heavy metals in Acid Mine Drainage (AMD) using pellet-type Zeolite-StarFish ceramics (ZSF ceramics), in which natural zeolite and starfish were mixed and calcined with wood flour. Kinetic experiment showed the removal reaction of heavy metals by ZSF ceramics reached the equilibrium status within 3 hours. The optimal calcination temperature range for removal of heavy metals was measured to be 800~1,000 °C. The calcination time had little effect on the removal of heavy metal in AMD. The adequate dose of ceramics was shown to be 1.0~1.2 % for removal of heavy metals in AMD. High removal efficiencies of heavy metals (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) in AMD, more than 95 % except for Pb, were obtained under the condition of dose of ceramics more than 1.0 %. The removal efficiencies of heavy metals increased with increasing mixing concentration of wood flour. The adequate mixing concentration of wood flour was observed to be 10 %. The batch experimental results exhibited that the ZSF ceramics could act as an efficient ceramics for removal of heavy metals in AMD and the wood flour could provide porous ZSF ceramics with enhanced removal efficiency of heavy metals.

**Keywords** : Natural zeolite, Starfish, Wood flour, Acid mine drainage, Heavy metals

**요 지** : 천연제올라이트와 불가사리를 목분과 함께 혼합·소성한 펠렛형 Zeolite-StarFish 세라믹(ZSF 세라믹)을 이용하여 산성광산배수 내 중금속의 제거특성 및 영향인자를 파악하고자 하였다. ZSF 세라믹에 의한 중금속의 제거반응은 초기 3시간까지 빠른 속도로 진행되었으며 높은 알칼리 상태를 나타내었다. 중금속 제거를 위한 ZSF 세라믹의 최적 소성온도는 800~1,000 °C로 파악되었으며 소성시간에 따른 중금속 제거효율의 변화는 거의 나타나지 않았다. ZSF 세라믹의 최적 투여농도는 1.0~1.2 %임을 알 수 있었고, 1.0 % 이상의 ZSF 세라믹의 투여농도 조건에서는 Pb 85.5 %를 제외한 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn 대부분의 중금속이 95 % 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 목분의 배합비가 증가할수록 중금속 제거효율은 증가하였으며 목분의 적정 배합비는 10 %로 파악되었다. 회분식 실험을 통해 불가사리 소재의 ZSF 세라믹은 산성광산배수 내 중금속을 효과적으로 제거할 수 있는 처리제임을 알 수 있었으며, 특히 목분을 첨가한 다공성 ZSF 세라믹을 통해서서는 산성광산배수 내 중금속의 제거효율을 더욱 향상시킬 수 있었다.

**주요어** : 천연제올라이트, 불가사리, 목분, 산성광산배수, 중금속

## 1. 서 론

폐광석 및 광미에 존재하는 황철석( $FeS_2$ )은 대기 중의 산소 또는 물과 접촉하게 될 경우 높은 산도와 고농도의 중금속을 함유한 산성광산배수(Acid Mine Drainage : AMD)를 발생시키게 된다(Johnson & Hallberg, 2005; Mine Reclamation Corporation, 2006; Cho, 2012). 이러한 산성광산배수는 높은 산도로 인해 하천 및 지하수 내 pH가 낮아지고 중금속의

농도가 크게 상승함으로써 수중 생태계의 파괴뿐만 아니라 인간 생활에 악영향을 미치게 된다. 따라서 주변 환경에 미치는 피해가 큰 산성광산배수에 대한 적절한 처리대책이 요구되고 있다.

국내의 폐광산은 일반적으로 산악지대에 위치하고 있기 때문에 처리시설의 유지관리에 큰 노력이 투입되지 않는 자연정화(Passive treatment)법이 산성광산배수의 처리에 널리 적용되고 있다(Kwon et al., 2007; Park, 2011). 산성광산배

1) Department of Civil & Environmental Engineering, Jeonnam Provincial College

† Department of Environmental Engineering, Kyungshung University (Corresponding Author : ysb9643@ks.ac.kr)

수 처리를 위한 다양한 자연정화 처리방법 중, 고체형태의 알칼리 중화제를 이용하여 중금속을 불용성 금속화합물 또는 칼슘염으로 침전·제거하는 중화처리방법이 널리 이용되어 왔다(Doshi, 2006). 하지만 기존 중화침전법의 중화제로 널리 이용되어온 석회석이나 소석회의 경우, 장기간 사용시 중화제 표면에 피복되는 중금속 침전물의 영향으로 알칼리 제공능력이 감소하여 지속적인 중금속 처리를 기대하기 어려우며, 중금속 침전물에 의한 중화제간의 공극 막힘 현상 등으로 인해 중금속 처리효율이 저하되는 문제가 발생되어 왔다(Skousen et al., 1998; Ji et al., 2003). 또한 자연정화 산성광산배수 처리시스템에서는 발생된 슬러지를 시스템 외부로 분리·배출시키는 사후관리가 적절하지 않을 경우, 장기간 운전 시 슬러지의 누적으로 월류현상 및 배관의 막힘 문제 등이 발생된다고 알려져 있다(Gusek, 2005; Ji & Song, 2012). 따라서 기존 자연정화 산성광산배수 처리에 적합한 새로운 형태의 알칼리 중화제의 개발 필요성이 대두되어 왔다.

한편 해양 산업부산물로서 매년 많은 양이 발생하는 폐불가사리는 중금속 흡착 능력이 뛰어나고 높은 CaO 성분을 함유하고 있기 때문에 기존의 중화제를 대체할 수 있는 저비용 알칼리 공급제로서 크게 주목을 받아 왔다(Ko et al., 2002; Yang et al., 2006). 현재 불가사리는 바다 생태계 질서를 파괴할 뿐만 아니라 조개 등 패류 양식장의 피해를 가중시키는 등 수산업에 유해한 영향을 미치고 있지만, 불가사리 발생을 억제시키거나 포획된 불가사리를 재활용할 수 있는 기술이 개발되어 있지 못한 실정이라서 재활용 방안에 대한 대책 마련이 필요한 실정이다(Park, 2003). 또한 천연 제올라이트는 중금속의 흡착 및 이온교환 능력이 우수하고 성형성이 뛰어나기 때문에 다른 물질과 혼합하여 소성할 경우 세라믹 소재로 제작이 가능한 특성을 가지고 있다(Erdem et al., 2004; Wingenfelder et al., 2005; Sprynskyy et al., 2006). 따라서 높은 중금속 흡착능력과 알칼리 공급능력을 가지고 있는 불가사리와 성형성이 우수하고 중금속 흡착 및 이온교환 능력이 뛰어난 천연제올라이트를 혼합·소성한 세라믹 소재를 산성광산배수의 처리에 이용할 경우, 우수한 알칼리 공급능력으로 장기간 안정적인 중금속 처리가 가능하며, 중화침전뿐만 아니라 흡착 및 이온교환 기능이 복합적으로 작용할 수 있는 다기능성 중금속 제거 세라믹으로 작용할 수 있고, 산업부산물 재료의 특성상 경제적인 중금

속 처리제로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

한편 다공성 세라믹은 경량성, 저밀도, 큰 비표면적, 열충격 저항성 등의 우수한 물리·화학적 특성을 가지게 되므로 천연 제올라이트와 폐불가사리를 혼합·소성한 세라믹을 다공성 소재로 제작할 경우 산성광산배수 내 중금속 처리에 매우 효과적으로 이용할 수 있을 것으로 예상된다. 불가사리 소재 세라믹을 다공성으로 제작하기 위한 기공 생성제로는 다양한 재료가 가능하지만 비용면에서 경쟁력이 있는 톱밥의 미분말 형태인 목분을 사용할 경우, 550 °C 이상의 높은 온도에서 기화하는 과정에서 세라믹 소재에 기공을 형성시킬 수 있는 기공 생성제로 작용할 수 있게 되므로 목분은 경제성과 기능성을 갖춘 불가사리 세라믹의 기공 생성제로 유용할 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 고효율의 기능성과 저비용의 경제성을 가진 천연제올라이트와 불가사리를 혼합·소성한 Zeolite-StarFish 세라믹(이하 ZSF 세라믹)을 이용한 산성광산배수 내 중금속 제거특성을 파악하고, ZSF 세라믹의 제조과정에 기공 생성제인 목분과 함께 혼합·소성한 다공성 ZSF 세라믹을 이용한 산성광산배수의 처리특성도 함께 조사하여 최종적으로 다공성 ZSF 세라믹을 이용한 산성광산배수의 처리 가능성을 평가하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 실험재료

본 연구에 사용된 천연 제올라이트는 H 교역(주)에서 구입한 재료를 이용하였으며 불가사리는 경남 고성군 해안에서 채집된 불가사리를 700 °C에서 소성·분쇄하여 ASTM 표준체(#150체 통과, #325체 잔류)를 사용하여 체분리 후 사용하였다. 한편 목분은 G사에서 구입하여 #200체 통과 잔류분을 120 °C에서 24시간 풍건한 후 세라믹 제작에 이용하였다. 실험에 사용된 천연제올라이트 및 불가사리의 조성성분은 Table 1에 나타내었다. 천연제올라이트의 주성분은 SiO<sub>2</sub>로서 66.5 %의 함유율을 나타냈으며, 불가사리의 주성분은 CaO로서 45 %의 함유율을 가지고 있는 것으로 조사되었다. 본 실험에 사용된 천연제올라이트의 주요상은 Clinoptilolite이며 화학물질 구조식은 Ca<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>)·6H<sub>2</sub>O로 파악되었다. 목분의 주요 구성물질은 Cellulose 42.0 %, Hemicellulose

Table 1. Chemical composition of natural zeolite and starfish

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Others
Natural zeolite	66.5	14.7	1.8	1.7	1.3	1.9	12.1
Starfish	-	-	46.4	-	4.2	3.5	45.9

25.5 %, Lignin 27.5 %로 조사되었다.

## 2.2 펠렛형 ZSF 세라믹의 제작

중금속 제거를 위한 회분식 실험에는 소성한 분말 불가사리와 천연제올라이트를 주원료로 혼합·소성된 ZSF 세라믹을 펠렛형으로 제조하여 사용하였다. 우선 천연 제올라이트와 불가사리의 혼합물을 적정한 배합비에 맞춰 1 L 비이커에 넣고 소량의 증류수를 첨가하여 반죽형태가 될 때까지 고르게 혼합한 후, 지름 1.3 mm와 높이 2.0 mm인 다수의 펠렛공이 있는 성형틀에 천연제올라이트와 불가사리의 혼합반죽을 투입 후 재킷을 이용하여 압력을 가하여 펠렛형 ZSF 세라믹을 제작하였다. 목분을 이용한 다공성 ZSF 세라믹은 천연제올라이트와 불가사리의 혼합과정에서 적절한 양의 목분을 함께 반죽하여 제작하였다. 제작된 ZSF 펠렛은 24시간 자연 풍건시킨 후, 전기로를 이용하여 적정한 온도(200~1,000 °C)와 시간(2~5시간) 동안 소성시켜 자연건조시켰다. Fig. 1은 펠렛형태의 다공성 ZSF 세라믹의 모습 사진이다.

## 2.3 인공 산성광산배수의 제조

회분식 실험에 이용할 산성광산배수는 국내의 산성광산배수 수질에 관한 기존 연구자료를 기초로 하여 일반적인 산성광산배수의 수질을 모사한 인공 산성광산배수를 제조하여 사용하였다(Oh & Shim, 2003). 일반적으로 산성광산



Fig. 1. Pellet-type porous ZSF ceramics, in which natural zeolite and starfish were mixed and calcined with wood flour

배수에 함유되어 있는 주요 중금속은 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn임을 파악할 수 있었으며 Table 2와 같은 구성으로 인공 산성광산배수를 제조하였다. 인공 산성광산배수의 pH는 2.5를 기준으로 조정하였으며 산성광산배수에 많이 함유되어 있는 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 음이온의 특성을 모사하기 위하여 인공 산성광산배수의 제조를 위한 약품은 되도록 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 음이온을 함유하고 있는 약품을 사용하였다.

## 2.4 실험방법

### 2.4.1 회분식 실험

천연제올라이트와 불가사리를 혼합·소성한 펠렛형 ZSF 세라믹에 의한 인공 산성광산배수 내 중금속의 농도, pH 등의 변화를 알아보기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 50 mL Polystyrene tube 회분식 반응조에 중금속(Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)을 함유하고 있는 인공 산성광산배수를 40 mL로 조정한 후 적절한 양의 펠렛형 세라믹을 주입하였다. pH 조절을 위해서 0.1 M의 HCl과 NaOH를 사용하였으며 불가사리의 경우 수중에서 수산기의 용출로 인하여 pH의 증가가 예상되었기 때문에 중금속 제거반응 전과 후의 pH 변화를 파악하였다. 반응 후 시료의 수질 측정을 위하여 Shaking incubator에서 25 °C 상태로 5시간 동안 100 rpm의 속도로 시료를 Shaking한 후 원심분리기를 이용하여 3,000 rpm에서 10분간 고액분리 후 상등액을 분취하여 0.45 μm Membrane filter로 여과한 후 ICP-AES(Optima2100DV, Perkin Elmer)로 중금속의 농도를 분석하였다.

### 2.4.2 ZSF 세라믹의 마모율 및 중금속 제거능

중금속 제거제로서 지속적인 중금속의 제거능을 유지하기 위해서는 ZSF 세라믹의 결합력은 매우 중요한 인자가 될 수 있다. 본 실험에서 제조된 ZSF 세라믹은 결합력의 정도에 따라 수용액 상태의 반응과정에서 분해되거나 부서질 수가 있다. 따라서 ZSF 세라믹의 결합력을 파악하기 위하여 중금속 제거반응 전과 후의 ZSF 세라믹의 중량 변화를 측정하여 표면으로부터 분해되거나 부서지는 ZSF 세라믹의 중량을 비교하여 ZSF 세라믹의 마모율(AR : Abrasion Ratio)로 ZSF 세라믹의 결합력을 간접적으로 파악하고자 하였다. 마모율이 증가할수록 결합력은 반비례하여 감소하게 되고, 마모율이 감소할수록 결합력은 증가하게 되는 ZSF

Table 2. Concentration of artificial acid mine drainage

pH	Concentration (mg/L)								
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
2.5	50	3	3	8	100	8	5	10	1,500

세라믹의 마모율은 Eq. (1)과 같이 산정하였다.

$$AR (\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

여기서 AR는 ZSF 세라믹의 마모율(%),  $W_i$ 와  $W_f$ 은 각각 반응 전과 반응 후의 ZSF 세라믹의 중량(g)을 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 ZSF 세라믹에 의한 중금속 제거 kinetic 실험

반응시간에 따른 ZSF 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속(Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)의 제거거동을 파악하기 위하여 Kinetic 실험을 수행하였다. Kinetic 실험은 산성광산배수 내 중금속(Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)을 대상으로 ZSF 세라믹(배합비 1:1(w/w), 세라믹 농도 0.5 %)을 사용하여 24시간까지 pH의 변화와 중금속의 제거거동을 조

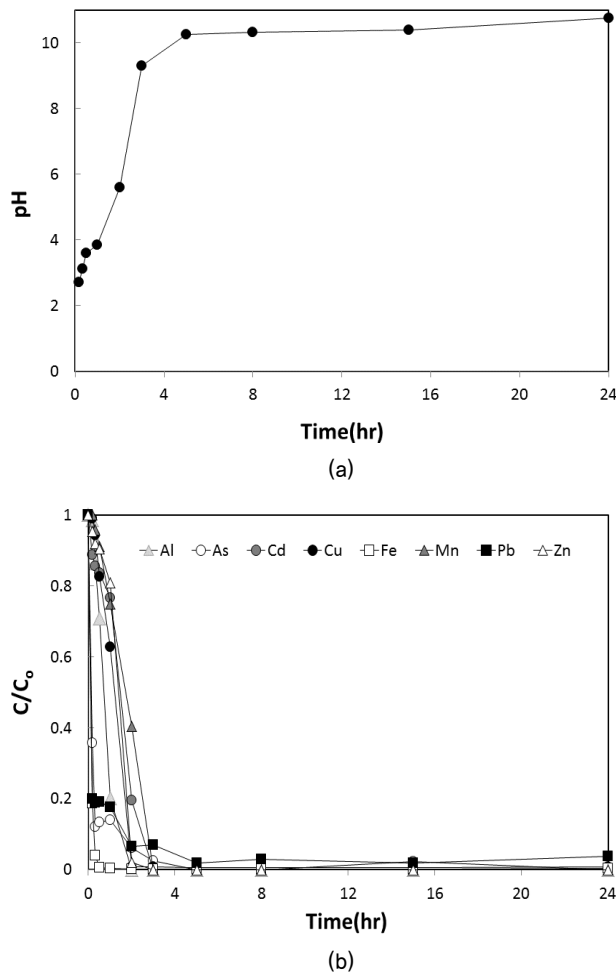


Fig. 2. Variation of (a) pH and (b) heavy metals concentrations for ZSF ceramics according to reaction time

사하였다.

Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)는 각각 반응시간에 따른 ZSF 세라믹에 대한 pH의 변화와 중금속 제거거동을 나타낸 결과이다. 우선 Fig. 2(a)에서 보듯이 반응시간이 경과될수록 pH는 초기 3시간 까지 급격하게 증가하였고 이후 점차 완만하게 증가하는 것으로 나타났으며, 24시간 후에는 pH가 10.77까지 상승하는 높은 알칼리 공급능력을 보였다. 이는 ZSF 세라믹 내 불가사리 소재에 다량 함유되어 있는 CaO 성분이 수중에서 용출됨으로써 수산화기(OH) 작용에 의해 pH가 높게 증가하는 것으로 판단된다. 반응시간에 따른 ZSF 세라믹에 의한 중금속 제거거동을 나타낸 Fig. 2(b)에서 보듯이 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn의 모든 중금속이 반응시간 3시간 내에 빠른 속도로 제거되어 약 90 % 이상의 제거효율을 보였으며 3시간 이후의 반응시간에서는 약 98 % 이상의 높은 제거효율을 유지하는 것으로 나타내었다. 전반적으로 모든 중금속이 반응시간 초기에 빠르게 제거되는 특성을 보였으며, 이러한 경향은 ZSF 세라믹에 의해 제공되는 알칼리 공급능력에 의해 높은 pH가 유지되었고 또한 이온교환 및 흡착 등의 부가적인 중금속 제거기작이 동시에 발생했기 때문이라고 판단된다. 상기 Kinetic 실험을 통해 ZSF 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속의 제거는 3시간 경과 시에 거의 평형에 도달하는 것으로 나타났으며, 향후 모든 회분식 실험의 반응시간은 3시간을 기준으로 하였다.

#### 3.2 세라믹 소재별 배합비에 따른 중금속 제거거동

##### 3.2.1 세라믹 소재별 배합비에 따른 pH 및 결합력의 변화

ZSF 세라믹 소재의 배합비에 따른 pH 및 중금속 제거거동의 변화를 파악하기 위하여 산성광산배수를 대상으로 0.5 %의 ZSF 세라믹 농도의 조건하에서 반응 3시간을 기준으로 실험을 수행하였다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 각각 천연제올라이트와 불가사리의 배합비에 따라 혼합·소성된 ZSF 세라믹에 의한 반응 후 pH와 ZSF 세라믹의 마모율 변화를 나타낸 결과이다.

Fig. 3(a)에서 보듯이 천연제올라이트(Zeolite)와 불가사리(Starfish)의 배합비(Z:S)에서 불가사리의 배합비율이 높을수록 반응 후의 pH가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, Z:S 비가 3:1일 때 pH는 3.72를 나타내었지만, Z:S 비가 1:3의 경우에는 pH가 11.84까지 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 Z:S 비가 1:2 이상의 조건에서 반응 후 pH가 급격히 상승하는 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 3(b)에서 보듯이 ZSF 세라믹의 마모율이 Z:S 비가 3:1, 2:1, 1:1의 조건에서는 1.1 %, 1.7 %, 3.1 %의 매우 낮은 마모율을 보이고 있었으나 1:2와 1:3의 조건에서는 각각 28 %와 100 %의 큰

값을 나타내고 있었으며, 이러한 높은 마모율 값은 ZSF 세라믹의 결합력이 급격히 저하된다는 사실을 나타내고 있었다. 일반적으로 천연제올라이트 소재가 세라믹의 결합력을 향상시키기 때문에 ZSF 세라믹 내 천연제올라이트의 배합비가 높을수록 마모율이 작아지는 즉 결합력이 증가하게 되고, 반대로 불가사리의 배합비가 증가할수록 상대적으로 천연제올라이트의 배합비가 감소되어 결합력은 감소하는 것으로 나타난다. 이와 같이 불가사리의 배합비가 높을수록 CaO 성분의 작용으로 pH 증가를 유발하는 알칼리 공급 능력은 향상되나 반대로 세라믹의 결합력은 상대적으로 감소한다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 사실로 판단할 때, Fig. 3(a)에서 Z:S 비가 1:2와 1:3의 경우 반응 후 pH가 급격히 상승한 것은 불가사리 내 CaO 성분으로 인한 알칼리 공급능력의 향상에 의한 것이라기보다 결합력의 감소로 인해 펠렛형 ZSF 세라믹이 해체되는 과정에서 산성광산배수 용액과의 접촉면적 증가로 인해 발생된 것이라고 판단된다.

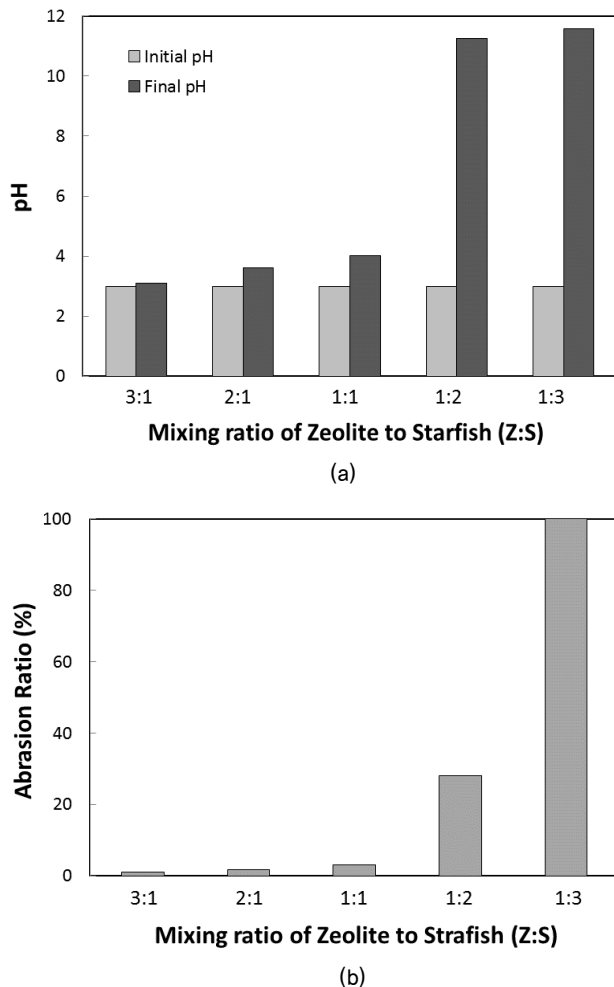


Fig. 3. Variation of (a) pH and (b) heavy metal concentrations according to mixing ratio of zeolite to starfish

### 3.2.2 세라믹 소재별 배합비에 따른 중금속 제거효율의 변화

Fig. 4는 천연제올라이트와 불가사리의 배합비에 따라 혼합·소성된 ZSF 세라믹에 의한 중금속별 제거효율을 나타낸 결과이다. Fig. 4에서 보듯이 불가사리의 배합비율이 증가할수록 중금속의 제거효율도 같이 증가하는 경향을 보였다. ZSF 세라믹의 배합비 Z:S가 1:1의 경우 반응 후 pH는 4.0을 나타냈으며 이때 중금속 제거효율은 Fe 98.1, As 97.0, Pb 79.1, Al 48.5, Zn 9.7, Cd 9.2, Mn 8.8, Cu 3.6 %로 나타났다. pH 4.0의 비교적 낮은 pH 조건하에서 Al, As, Fe, Pb 중금속의 제거효율이 양호하게 얻어진 것은 ZSF 세라믹이 중화침전에 의한 중금속 제거뿐만 아니라 흡착 및 이온교환에 의한 반응이 함께 작용한 결과라고 판단된다. 이에 대한 내용은 향후 XRD와 EDS를 이용한 미세분석을 통한 ZSF 세라믹의 중금속 제거기작 연구에서 파악할 예정이다.

한편 배합비 Z:S가 1:2 이상에서는 중금속의 제거효율이 급격하게 상승하는 결과를 나타내었는데, 배합비 Z:S가 1:2와 1:3에서는 모든 중금속에 대하여 90 % 이상의 높은 제거효율을 보였다. 이는 상기 배합비에 따른 마모율 실험(Fig. 2(b))에서 언급하였듯이, 배합비 Z:S가 1:2 이상에서는 ZSF 세라믹의 결합력이 급격히 감소하는 것으로 나타났으므로 배합비 Z:S 1:2 이상의 조건에서 높은 중금속 제거효율을 나타낸 것은 ZSF 세라믹 자체의 중금속 제거능력에 의한 것이라기 보다는 ZSF 세라믹의 결합력 감소로 인해 해체된 세라믹에서 공급된 높은 알칼리 상태에서 중금속의 제거효율이 크게 나타난 것으로 판단된다. 따라서 알칼리 공급능력, ZSF 세라믹의 결합력, 중금속 제거효율을 모두 동시에 고려할 때 ZSF 세라믹 소재의 적정 Z:S 배합비는 1:1이라고 판단된다.

### 3.3 ZSF 세라믹의 투여농도에 따른 중금속 제거거동

ZSF 세라믹의 투여농도에 따른 pH와 중금속 제거거동의 변화를 살펴보기 위하여 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn 중금속을 대상으로 0.1 %~1.2 %의 ZSF 세라믹의 투여농도를 변화시키며 중금속 제거효율의 변화를 관찰하였다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)는 각각 ZSF 세라믹의 투여농도에 따른 산성광산배수의 pH와 중금속 농도의 변화를 나타낸 결과이다. ZSF 세라믹의 투여농도가 증가함에 따라 예상대로 pH는 증가하는 추세를 보였으며, 투여농도가 0.5 % 이상의 조건에서 pH가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. ZSF 세라믹의 투여농도가 1.2 %에서는 pH가 10.42까지 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 5(b)에서 보듯이 ZSF 세라믹 투여농도가 0.5 %일 때 Al 44.5, As 99.9, Fe 98.5, Pb 56.5 %의 양호한 중금속 제거효율을 보였지만, Cd 3.2, Mn 3.0, Zn 8.5 %는 다소

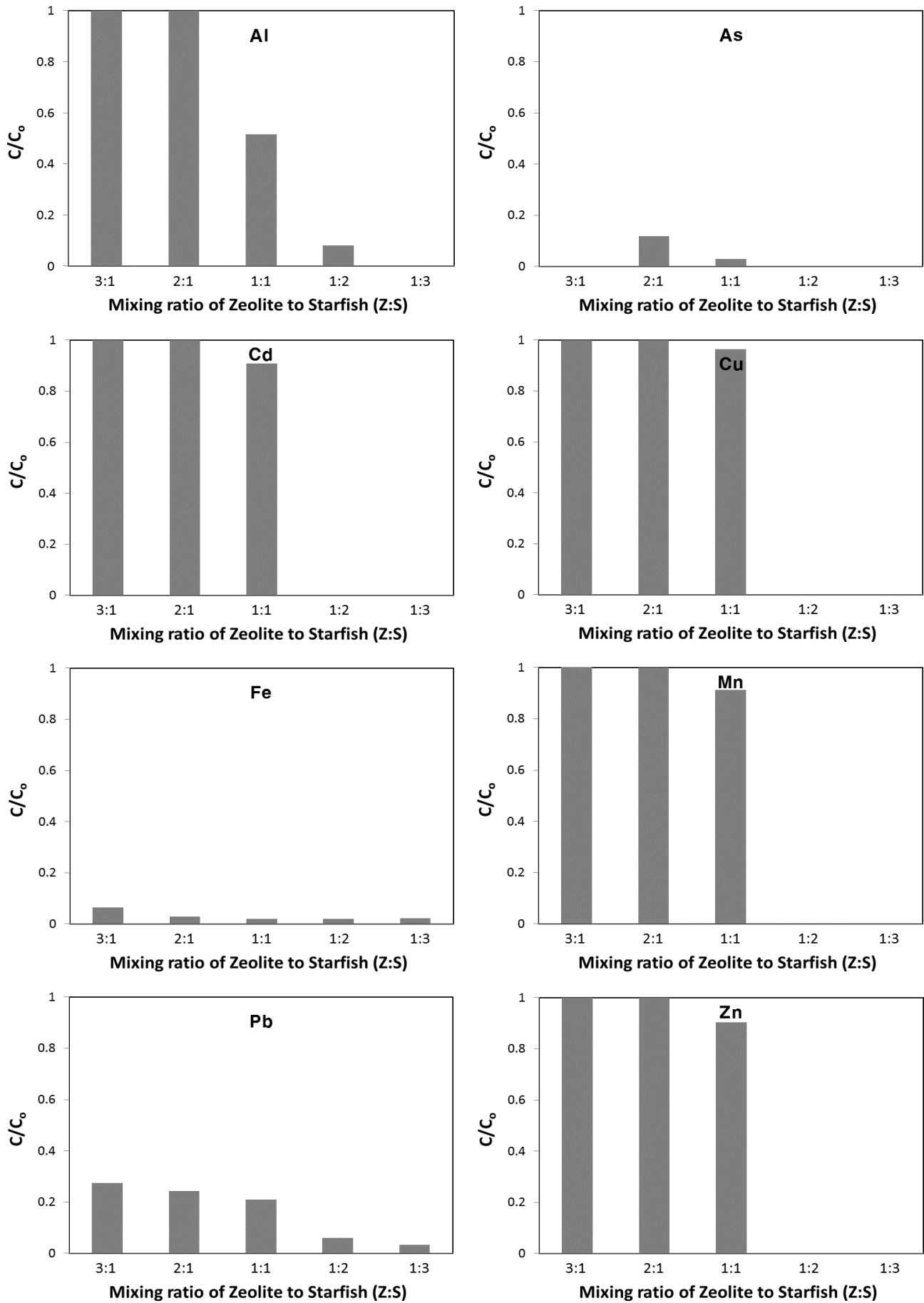


Fig. 4. Variation of heavy metal concentrations according to mixing ratio of zeolite to starfish

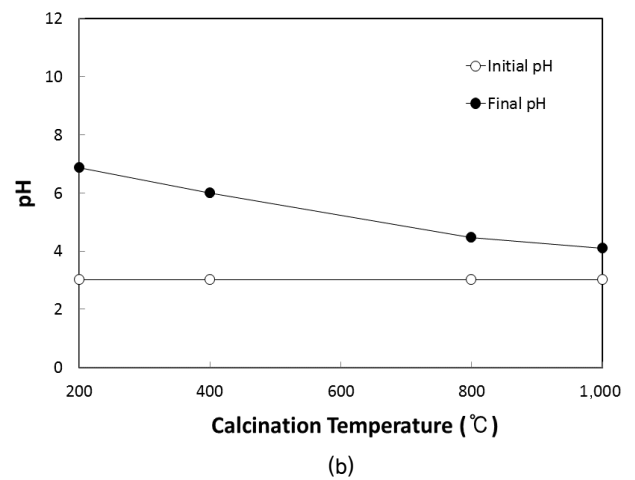
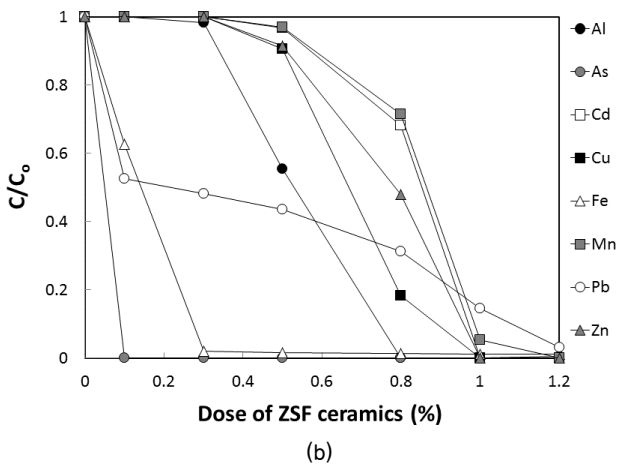
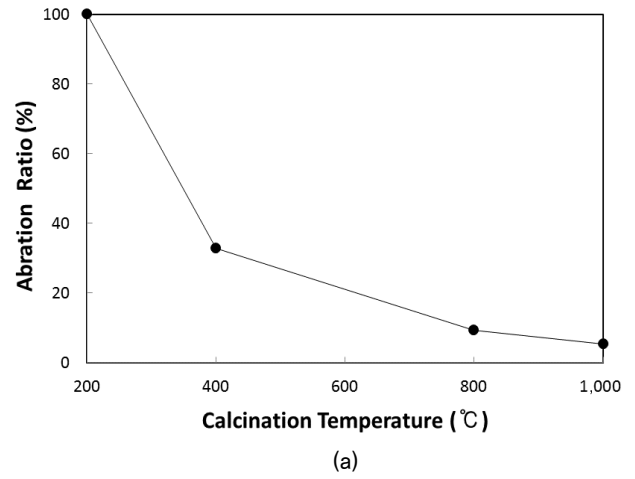
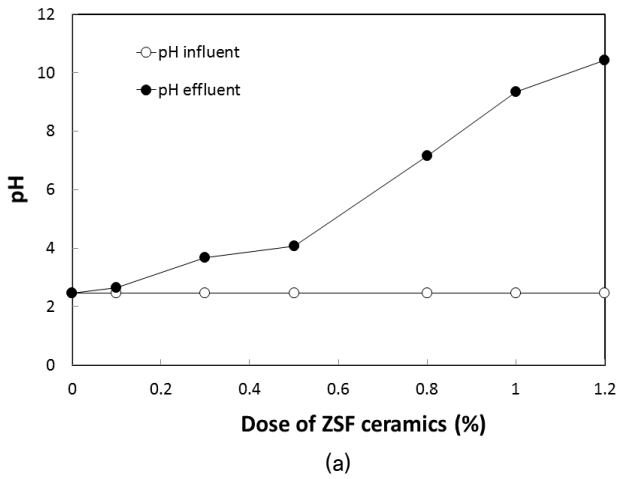


Fig. 5. Variation of (a) pH and (b) heavy metal concentrations according to dose of ZSF ceramics

낮은 중금속 제거효율을 나타내었다. 하지만 ZSF 세라믹의 투여농도가 1 % 이상에서는 Pb 85.5 %를 제외한 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn의 모든 중금속이 95 % 이상의 우수한 제거효율을 나타내었다. 회분식 실험에서 ZSF 세라믹의 투여농도를 0.5 %를 기준으로 삼았는데, 이는 ZSF 세라믹의 투여농도가 너무 낮거나 높을 경우 중금속 제거효율의 변별력이 없을 수가 있으므로 중금속의 제거효율이 중간범위에 속하는 0.5 % ZSF 세라믹의 투여농도를 기준으로 하였다.

### 3.4 소성방법에 따른 ZSF 세라믹에 의한 중금속 제거특성

소성방법에 따른 ZSF 세라믹에 의한 중금속 제거특성을 파악하기 위하여 소성온도 200~1,000 °C와 소성시간 1~5 시간의 변화에 대한 중금속 제거거동을 살펴보았다. 이때 사용된 ZSF 세라믹은 Z:S 배합비 1:1로 제작되었으며 ZSF 세라믹 투여농도는 0.5 %였다.

#### 3.4.1 소성온도의 영향

ZSF 세라믹의 중금속 제거에 적합한 소성온도를 파악하기

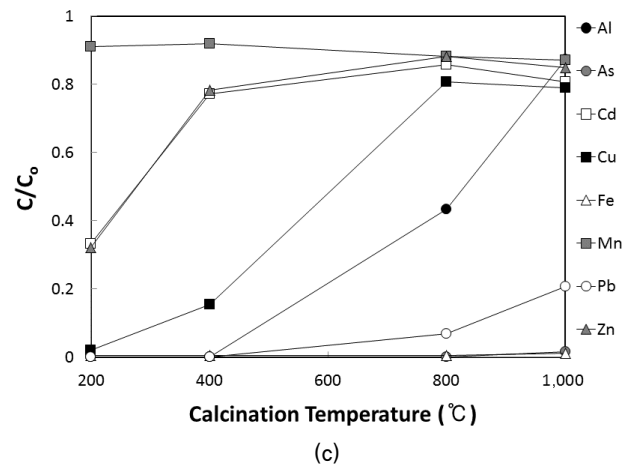


Fig. 6. Variation of (a) abrasion ratio, (b) pH and (c) heavy metal concentrations according to calcination temperature

위하여 소성온도 200~1,000 °C의 조건으로 제작된 ZSF 세라믹에 의한 산성광산배수의 중금속 제거거동을 살펴보았다. Fig. 6(a), Fig. 6(b), Fig. 6(c)는 각각 소성온도에 따른 ZSF 세라믹의 마모율, 반응 후 산성광산배수의 pH, 중금속 농도의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 6(a)에서 보듯이 소성온도가 800 °C와 1,000 °C에서는 마모율이 각각 9.3%와 5.4%로 결합력이 우수하였지만, 400 °C 이하에서는 마모율이 32.9 %

로 증가하였고 특히 200 °C에서는 ZSF 세라믹이 대부분 해체되어 결합력이 매우 낮은 것으로 파악되었다. Fig. 6(b)에서 보듯이 소성온도에 따른 pH는 소성온도가 200 °C와 400 °C에서 각각 6.9와 6.0으로서 다소 높은 pH를 나타내었는데, 이는 200 °C와 400 °C에서 제작된 ZSF 세라믹의 알칼리 공급능력에 의한 영향이라기보다는 ZSF 세라믹의 결합력 감소로 인해 해체된 ZSF 세라믹과 수용액과의 접촉면적 증가로 인해 불가사리의 CaO 성분이 많이 용해되어 pH가 높아진 것으로 판단된다. 이와 관련하여 소성온도에 따른 중금속 제거효율을 나타낸 Fig. 6(c)에서 보듯이, 200 °C와 400 °C에서 중금속 제거효율은 결합력이 약한 ZSF 세라믹에서 공급된 알칼리로 인해 증가된 pH 상황에서 중금속의 제거효율은 높게 나타났다. 소성온도 800 °C 이상의 조건하에서는 소성온도가 증가할수록 일부 중금속 Al과 Pb 중금속의 제거효율이 다소 낮아졌지만 나머지 중금속의 농도변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 ZSF 세라믹의 결합력과 중금속 제거효율을 고려해 볼 때, 최적의 소성온도는 800 °C~1,000 °C인 것으로 파악되었고 향후 연구에서는 일정한 중금속 제거효율과 결합력을 얻을 수 있는 800 °C를 소성온도로 사용하였다.

### 3.4.2 소성시간의 영향

ZSF 세라믹의 효율적인 중금속 제거를 위한 최적의 소성시간을 파악하기 위하여 1~5시간의 소성시간 동안 제작된 ZSF 세라믹을 이용한 중금속 제거거동을 살펴보았다. Fig. 7(a), Fig. 7(b), Fig. 7(c)는 각각 소성시간에 따른 ZSF 세라믹의 마모율, 반응 후 산성광산배수의 pH, 중금속 농도의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 7(a)에서 보듯이 소성시간이 2시간일 때 세라믹의 마모율은 2.5 %로 가장 높게 나왔고, 나머지 소성시간의 조건에서는 모두 마모율이 모두 2.0 % 이하로 결합력이 매우 양호한 것으로 파악되었다. Fig. 7(a)의 결과를 통해 소성시간에 따른 ZSF 세라믹의 결합력에는 큰 변화가 없다는 사실을 알 수 있었다. 소성시간에 따른 pH와 중금속의 농도 변화를 나타낸 Fig. 7(b)와 Fig. 7(c)에서 보듯이 소성시간에 따른 최종 pH의 변화는 거의 없는 것으로 나타났으며, 중금속의 제거효율도 소성시간에 따른 큰 변화가 없이 거의 일정한 것으로 파악되었다. 상기 실험결과는 ZSF 세라믹에 의한 중금속의 제거효율은 소성시간에 따라 큰 영향이 없다는 사실을 나타내고 있었다. 향후 실험에서는 세라믹 소재의 결합력과 중금속 제거효율을 고려하여 소성시간을 2시간으로 사용하였다.

## 3.5 다공성 ZSF 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속 제거특성

ZSF 세라믹을 다공성으로 제작할 경우 반응 접촉면적의

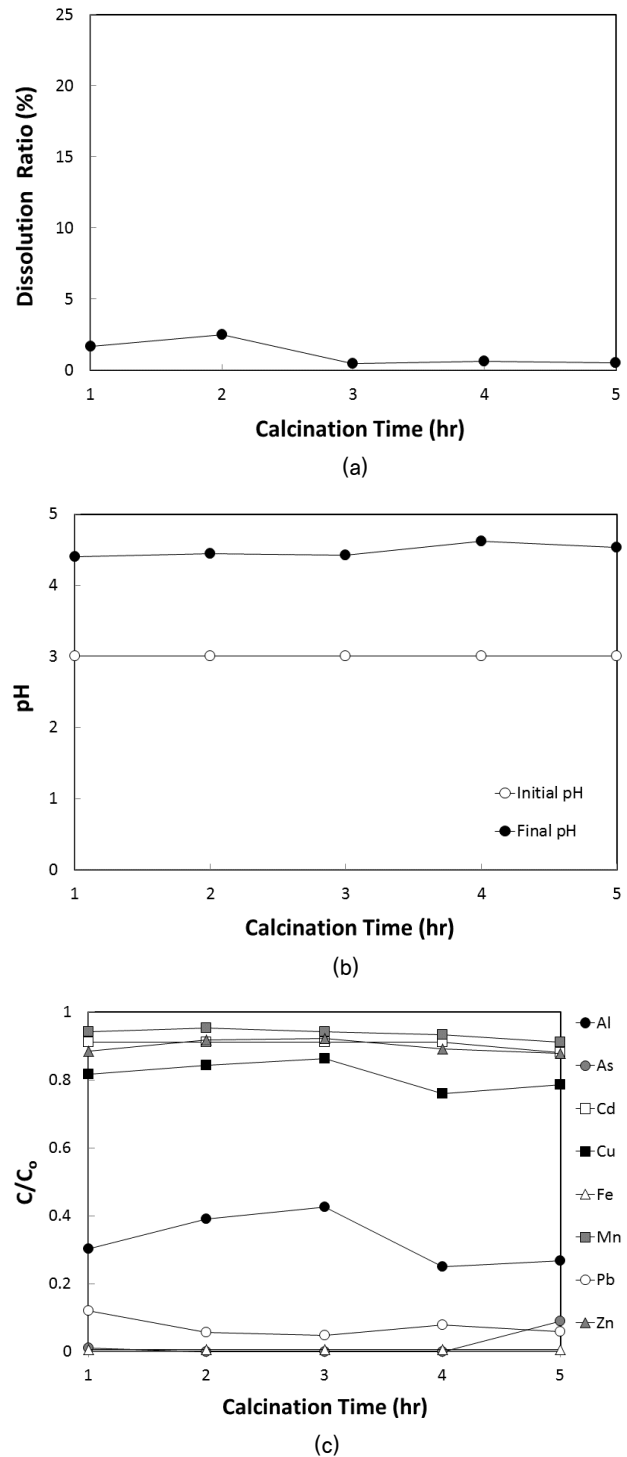


Fig. 7. Variation of (a) abrasion ratio, (b) pH, and (c) heavy metal concentrations according to calcination time

증가로 인하여 산성광산배수 내 중금속을 보다 더 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 기대되므로, 본 실험에서는 목분을 기공 생성제로 이용하여 제작된 다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속 제거특성을 파악하고자 하였다.

### 3.5.1 목분의 혼합농도에 따른 중금속 제거특성

ZSF 세라믹에 다공성의 특성을 부여하기 위하여 목분을

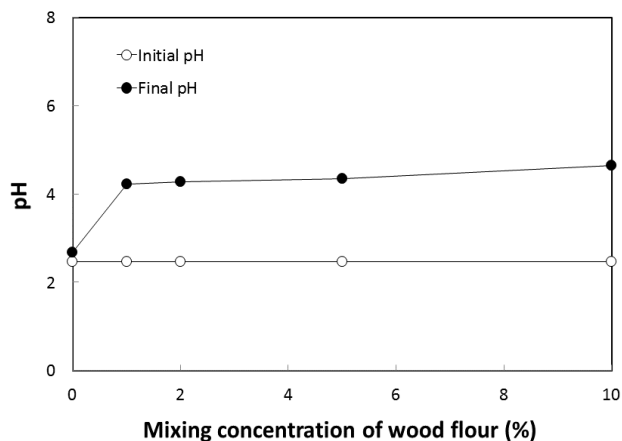


기공 생성제로 이용하여 천연제올라이트와 제강전로슬래그와 함께 혼합·소성한 다공성 ZSF 세라믹을 제작하였다. 이때 다공성 ZSF 세라믹 내 목분의 혼합농도에 따른 중금속의 제거특성을 파악하기 위하여 본 실험에서는 1~10 % 목분의 혼합농도 변화에 따른 중금속 제거거동을 살펴보았다. Fig. 8(a)와 Fig. 8(b)는 각각 목분의 혼합농도의 변화에 따른 pH와 중금속 제거효율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 8(a)에서 보듯이 목분이 혼합되지 않은 목분 0 %의 비다공성 ZSF 세라믹은 pH가 2.5에서 2.7로 증가하였으나 목분이 1 % 혼합된 다공성 ZSF 세라믹은 pH가 2.5에서 4.2로 증가하였으며, 목분의 혼합농도가 증가할수록 조금씩 pH가 증가하는 경향을 나타내고 있었다. Fig. 8(b)에 나타나 있듯이 목분이 혼합되지 않은 비다공성 ZSF 세라믹과 목분이 혼합된 다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속 제거효율은 비교적 큰 차이를 보이고 있었다. 목분이 혼합되지 않은 비다공성 ZSF 세라믹의 경우 중금속 제거효율은 Al 32.0, Cd 3.2, Cu 9.4, Mn 3.0, Pb 56.5, Zn 8.5 %이었으나 목분이 1 % 혼합된 다공성 ZSF 세라믹은 Al 40.7 Cd 19.2, Cu 21.6, Mn 17.6, Pb

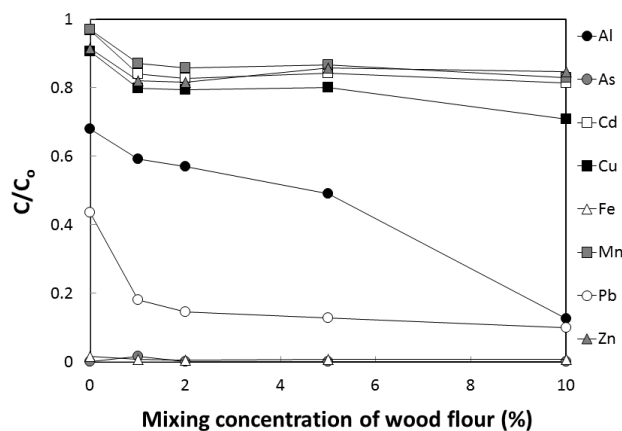
82.0, Zn 18.0 %로 제거효율이 상당량 증가하는 경향을 보였다. 목분의 혼합농도가 증가할수록 중금속의 제거효율이 점진적으로 상승하는 추세를 나타내었으며, 특히 10 %의 목분 혼합농도 조건에서는 Al, Cu, Pb 중금속의 제거효율이 Al 87.5, Cu 29.2, Pb 90.1 %로서 목분이 혼합되지 않은 비다공성 세라믹의 중금속 제거효율 Al 32.0, Cu 9.4, Pb 56.5 %에 비해 크게 증가하는 것으로 나타났다.

### 3.5.2 비다공성 및 다공성 ZSF 세라믹의 중금속 제거효율 비교

목분이 중금속 제거효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 중금속 제거효율에 효과적인 목분 10 %의 혼합농도에서 제작된 다공성 ZSF 세라믹과 목분이 혼합되지 않은 비다공성 ZSF 세라믹을 이용한 중금속 제거효율을 비교·평가하였다. Fig. 9는 비다공성 ZSF 세라믹(목분 0 % 배합비율)과 다공성 ZSF 세라믹(목분 10 % 배합비율)의 중금속 제거효율을 나타낸 결과이다. 비다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속의 제거효율은 Al 32.0, As 100, Cd 3.2, Cu 9.4, Fe 98.5, Mn 3.0, Pb 56.5, Zn 8.5 %이었으며, 다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속 제거효율은 Al 84.5, As 100, Cd 18.6, Cu 29.2, Fe 99.3, Mn 17.1, Pb 90.1, Zn 15.4 %로 나타났다. Fig. 9에서 보듯이 다공성 ZSF 세라믹은 비다공성 ZSF 세라믹에 비하여 중금속 제거효율이 크게 증가된 것으로 나타났다. 중금속별 제거효율의 증가 폭은 Al 55.5, As 0, Cd 15.4, Cu 19.8, Fe 0.9, Mn 14.1, Pb 33.6, Zn 6.8 %이었으며 중금속의 제거효율 증가 폭이 크게 나타난 중금속의 순위는 Al > Pb > Cu > Cd > Mn > Zn > Fe > As로 관측되었다. 따라서 ZSF 세라믹에 목분의 혼합여부에 따른 실험결과를 기초로 판단할 때 비다공성 ZSF 세라믹의 기공 생성제로 사용되는 목분은 ZSF 세라믹의 중금속 제거효율에 크게 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 8. Variation of (a) pH and (b) removal efficiency of heavy metal according to dose of ceramics

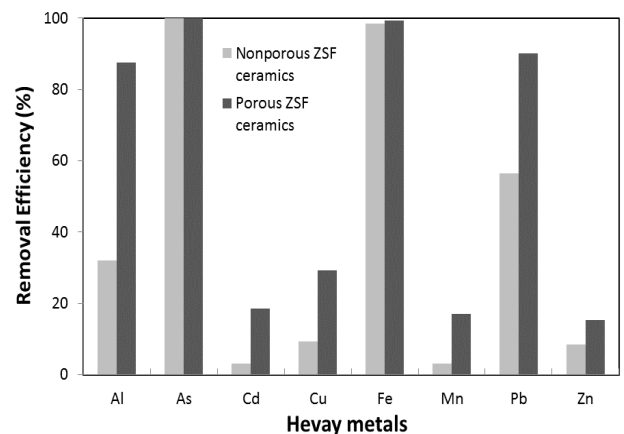


Fig. 9. Removal efficiencies of heavy metals by nonporous and porous ZSF ceramics

## 4. 결 론

천연제올라이트와 불가사리를 목분과 함께 혼합·소성한 펠렛형 ZSF 세라믹을 이용한 산성폐수 내 중금속의 처리특성에 관한 연구결과를 토대로 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) ZSF 세라믹에 의한 중금속의 제거반응은 초기에 빠른 속도로 진행되어 반응시간 3시간 안에 평형상태에 도달하는 것으로 나타났으며 ZSF 세라믹의 알칼리 공급능력에 의해 반응 후 높은 pH를 유지하였다.
- (2) ZSF 세라믹의 결합력, 알칼리 공급능력, 중금속 제거효율을 고려할 때 ZSF 세라믹의 적정 중량 배합비(Z:S)는 1:1이라고 파악되었다.
- (3) ZSF 세라믹의 최적 투여농도는 1~1.2 %였으며 1 % 이상의 ZSF 세라믹 투여농도 조건에서 Pb 85.5 %를 제외한 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn 등 대부분의 중금속이 95 % 이상의 높은 중금속 제거효율을 보였다.
- (4) ZSF 세라믹의 최적 소성온도는 800 °C~1,000 °C인 것으로 파악되었고 소성시간에 따른 중금속 제거효율의 변화는 크게 없는 것으로 나타났다.
- (5) ZSF 세라믹의 다공성 향상을 위해 기공생성제로 사용되는 목분의 배합비가 증가할수록 중금속 제거효율은 증가하였으며 목분의 적정 배합비는 10 %로 관측되었고 이때 중금속의 제거효율은 Al 84.5, As 100, Cd 18.6, Cu 29.2, Fe 99.3, Mn 17.1, Pb 90.1, Zn 15.4 %였다.
- (6) 상기 실험결과들을 기초로 판단할 때 불가사리 소재의 다공성 ZSF 세라믹은 산성광산배수 내 중금속의 제거에 효과적으로 사용될 수 있는 처리제임을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 2011년 하반기 중소기업 창업성장 기술개발사업 SM123097의 연구비로 연구되었습니다.

## References

1. Cho, C. K. (2012), Heavy metal contamination and risk assessment of an abandoned metal mine, Soon Chunhyang University, pp. 32~40 (in Korean).
2. Doshi, S. M. (2006), Bioremediation of acid mine drainage using sulfate-reducing bacteria. National Network for Environmental Management Studies, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., pp. 104~118.
3. Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R. (2004), The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloids and Interface Science, Vol. 280, No. 2, pp. 309~314.
4. Gusek, J. J. (2005), Selected case studies: applications of sulfate-reducing bioreactors in the passive treatment of acid mine/rock drainage. Mine Water Treatment Technology Conference, Pittsburg, PA, August pp. 15~18.
5. Ji, S. W., Ko, J. I., Kim, H. B., Kang, H. T., Kim, J. W. and Kim, S. J. (2003), Operation status of natural clarifier for the treatment of acid drainage from domestic abandoned mine, 2003 Spring Conference on Soil and Groundwater Environment, pp. 352~355 (in Korean).
6. Ji, S. W. and Song, H. C. (2012), Evaluation and measures for acid drainage damage, Korean Society of Hazard Mitigation, Vol. 12, No. 2, pp. 26~32 (in Korean).
7. Johnson, D. B. and Hallberg, K. B. (2005), Acid mine drainage remediation options : a review, Science of Total Environment, Vol. 338, No. 1~2, pp. 3~14.
8. Kalin, M., Fyson, A. and Wheeler, W. N. (2006), The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage, Science of Total Environment. Vol. 366, No. 2~3, pp. 395~408.
9. Ko, H. C., Song, H. S., Yoon, J. D. and Kwak, J. P. (2002), Production of calcium phosphate agent using wasted starfish, Research of Advanced Materials, Vol. 14, No. 1, pp. 71~76 (in Korean).
10. Kwon, H. H., Shim, Y. S., Lee, J. S., Kim, T. H., Kim, J. H., Yoon, S. H. and Nam, K. S. (2007), Cause and measures of mine damage, Journal of Mine Reclamation Technology, Vol. 1, No. 1, pp. 5~25.
11. Oh, J. and Shim, Y. S. (2003), Statistical analysis of water quality of domestic Acid Mine Drainage (AMD), Vol. 23, No. 6B, pp. 587~596.
12. Mine Reclamation Corporation (2006), A study of long-term prediction of work for mine damage mitigation, Journal of Mine Reclamation Technology, Vol. 1, No. 2, pp. 180~188.
13. Park, H. S. (2011), Field application and maintenance of the passive treatment system depending on chemical characteristics of mine water, Jeonnam University, pp. 120~153 (in Korean).
14. Park, H. Y. (2003), Development of industrialization technology with starfish, Food Industry and Nutrition, Vol. 8, No. 3, pp. 18~25.
15. Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foremna, J., Evans, R. and Hellier, W. (1998), Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage, The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, Morgantown, WV, USA., pp. 94~132.
16. Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P. and Namienik, J. (2006), Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite, Journal of Colloids and Interface Science, Vol. 304, No. 1, pp. 21~28.
17. Yang, J. K., Yu, M. R. and Lee, S. M. (2006), Preparation of Fe(III)-coated starfish and evaluation of the removal capacity of copper, Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 22, No. 1, pp. 172~176 (in Korean).
18. Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G. and Schulin, R. (2005), Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites, Environmental Science and Technology, Vol. 39, No. 12, pp. 4606~4613.