Journal of the Korean Geo-Environmental Society
15(12): 25～34. (December, 2014) http://www.kges.or.kr
ISSN 1598-0820
DOI http://dx.doi.org/10.14481/jkges.2014.15.12.25

불가사리 소재 다공성 세라믹을 이용한 산성광산배수 내 중금속의 제거특성(II) – 컬럼연속 실험을 통한 산성광산배수의 처리특성

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

이 용 환[1] · 임 수 빈†
Yonghwan Lee · Soobin Yim

Received: July 22nd, 2014; Revised: August 5th, 2014; Accepted: September 24th, 2014

ABSTRACT : The objective of this study was to investigate the removal characteristics and the elimination mechanism of heavy metals in Acid Mine Drainage (AMD) using spherical-type porous Zeolite-StarFish ceramics (porous ZSF ceramics) packed in a continuous column reactor system. The average removal efficiencies of heavy metals in AMD were Al 98.7, As 98.7, Cd 96.0, Cu 89.1, Fe 99.5, Mn 94.4, Pb 96.3 and Zn 80.8 % during 110 days of operation time. The average removal capacity of porous ZSF ceramics for heavy metals were measured to be Al 21.76, As 1.52, Cd 1.27, Cu 3.41, Fe 44.83, Mn 3.48, Pb 2.36 and Zn 3.76 mg/kg·day. The analysis results of mechanism using SEM, EDS and XRD exhibited that the porous ZSF ceramics could act as a multi-functional ceramics for the removal of heavy metals in AMD through the reactions of precipitation, adsorption and ion-exchange. The experimental results of column reactor system displayed that the porous ZSF ceramics would be a consistently efficient agent for the removal of heavy metals in AMD for a long term.

Keywords : Natural zeolite, Starfish, Heavy metal, Ceramics, Acid mine drainage

요 지 : 천연제올라이트와 제강전로슬래그를 목분과 함께 혼합·소성한 구형(Spherical type)의 다공성 ZSF 세라믹이 충진된 컬럼을 통해 산성광산배수의 처리 가능성을 파악하고 미세분석을 이용하여 산성광산배수 내 중금속의 제거기작을 연구하고자 하였다. 운전기간 110일(약 3.7개월) 동안 중금속의 평균 제거효율은 Al 98.7, As 98.7, Cd 96.0, Cu 89.1, Fe 99.5, Mn 94.4, Pb 96.3, Zn 80.8 %로서 높은 중금속 제거효율을 장기간 유지하는 것으로 나타났다. 컬럼연속 실험에서 다공성 ZSF 세라믹의 평균 중금속 제거능은 Al 21.76, As 1.52, Cd 1.27, Cu 3.41, Fe 44.83, Mn 3.48, Pb 2.36, Zn 3.76 mg/kg·day로 파악되었다. SEM, EDS 및 XRD을 이용한 미세분석 결과 산성광산배수 내 중금속은 다공성 ZSF 세라믹에 의해 중화침전뿐만 아니라 흡착 및 이온교환 등 복합적인 기작에 의해 제거될 수 있다는 사실을 나타내고 있었다. 컬럼연속 실험을 통해 다공성 ZSF 세라믹은 산성광산배수 내 중금속을 장기간 안정적으로 제거할 수 있는 효과적인 처리제임을 확인할 수 있었다.

주요어 : 천연제올라이트, 제강전로슬래그, 중금속, 흡착, 중화침전

1. 서 론

산성광산배수(Acid Mine Drainage : AMD)는 국내 휴·폐광산에서 많이 발생되는 대표적인 광해로서 적절한 환경복원시설이 없이 방치되어 있는 경우가 많은 실정이다(Ji et al., 2003). 산성광산배수는 높은 산도와 고농도의 중금속을 함유하고 있기 때문에 주변 수계를 산성화시키고 생태계를 파괴시키는 등 많은 환경문제를 야기하므로 적절한 처리대책이 반드시 마련되어야 한다(Johnson & Hallberg, 2005; Mine Reclamation Corporation, 2006; Cho, 2012). 산성광산배수에는 Al, Fe, Mn를 중심으로 As, Cd, Cu, Pb, Zn 등 다양한 중금속이 고농도로 함유되어 있다고 알려져 있다(Park, 2011; Ji & Song, 2012). 이러한 산성광산배수를 처리하기 위하여 다양한 방법들이 개발되어 왔지만, 산성광산배수의 자연적인 흐름 상태에서 고체형태의 알칼리 중화제와 접촉시켜 중금속을 수산화 침전물로 제거하는 중화침전법이 처리효율의 안정성과 처리방식의 용이성 등의 장점으로 인해 국내에서 널리 이용되어 왔다(Doshi, 2006; Kwon et al., 2007).

1) Department of Civil & Environmental Engineering, Jeonnam Provincial College
† Department of Environmental Engineering, Kyungsung University (Corresponding Author : ysb9643@ks.ac.kr)

하지만 기존 중화침전법의 중화제로 많이 사용되어온 석회석이나 소석회 경우 침전슬러지의 중화제 표면 피복에 의해 알칼리 공급능이 감소하거나 중화제간의 공극이 막혀 중금속의 처리효율이 저하되는 문제가 발생되어 왔기 때문에 산성광산배수 처리를 위한 새로운 형태의 중화제 개발에 대한 필요성이 지속적으로 제기되어 왔다(Skousen et al., 1998; Ji et al., 2003; Gusek, 2005).

한편 불가사리는 중금속 흡착능력이 뛰어난 특성을 가지고 있으며 특히 CaO 성분을 다량 함유하고 있기 때문에 산성의 용액을 중화시킬 수 있는 알칼리 공급제로서 효용성이 클 것으로 주목받아 왔다(Ko et al., 2002; Yang et al., 2006). 이러한 불가사리는 포식성 해양생물로서 현재 가두리 양식장과 패류 양식장에 막대한 피해를 주고 있으며 매년 해양산업의 부산물로 많은 양이 발생되어 처리에 많은 어려움을 겪고 있지만, 재활용할 수 있는 다양한 기술이 아직 개발되어 있지 않기 때문에 이들의 활용방안에 대한 필요성이 점차 커지고 있는 실정이다(Park, 2003). 또한 천연제올라이트는 중금속의 흡착 및 이온교환능이 우수하고 성형성이 뛰어나기 때문에 다른 물질과 혼합하여 소성될 경우 세라믹으로 제작이 가능한 특성을 가지고 있다(Erdem et al., 2004; Wingenfelder et al., 2005; Sprynskyy et al., 2006). 이외에도 목분은 높은 온도에서 기화하는 과정에서 다른 세라믹 소재에 기공을 형성시키기 때문에 천연제올라이트와 불가사리를 목분과 함께 혼합하여 소성할 경우, 목분의 기화에 의해 천연제올라이트와 불가사리의 혼합 세라믹에 다공성을 제공함으로써 세라믹의 비표면적을 증대시킬 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 높은 중금속 흡착능력과 알칼리 공급능력을 가지고 있는 불가사리와 중금속 흡착 및 이온교환 능력이 뛰어나고 성형성이 우수한 천연제올라이트를 기공 생성제인 목분과 함께 혼합·소성한 세라믹을 산성광산배수 내 중금속의 처리에 이용할 경우, 우수한 알칼리 공급능력으로 장기간 안정적인 중금속 처리가 가능하며, 중화침전뿐만 아니라 흡착 및 이온교환 기능이 복합적으로 작용하여 중금속 처리효율을 향상시킬 수 있고, 산업부산물 재료의 특성상 경제적인 중금속 처리제로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

이와 관련된 선행연구에 의하면 천연제올라이트(Zeolite)와 불가사리(Starfish)를 목분과 함께 혼합·소성한 펠렛형 다공성 Zeolite-StarFish 세라믹(이하 다공성 ZSF 세라믹)을 이용한 산성광산배수의 처리특성을 회분식 실험을 통해 파악한 결과, 천연제올라이트와 불가사리의 배합비 Z:S는 1:1(w/w), 목분의 혼합 중량농도는 10 %, 소성온도 800 ℃, 소성시간 2시간의 조건에서 제작된 다공성 ZSF 세라믹이 산성광산배수의 처리에 적합하다는 사실을 확인할 수 있었다. 하지만 다공성 ZSF 세라믹을 이용한 보다 더 실제적인 산성광산배수의 처리 가능성을 확인하기 위해서는 펠렛형(Pellet type) 다공성 ZSF 세라믹을 이용한 회분식 실험뿐만 아니라 구형(Spherical type)의 다공성 ZSF 세라믹으로 충진된 컬럼연속 실험을 통해 산성광산배수 내 중금속의 처리 가능성을 확인할 필요가 있다. 또한 다공성 ZSF 세라믹에 의해 처리되는 산성광산배수 내 중금속의 제거기작을 미세분석을 통해 조사할 필요가 있는 상황이다.

이에 본 연구에서는 천연제올라이트와 불가사리를 주원료로 하고 목분을 기공 생성제로 이용한 구형(Spherical type)의 다공성 ZSF 세라믹이 충진된 컬럼연속 실험을 통해 산성광산배수 내 중금속의 처리 가능성을 파악하고, 반응 전과 후의 다공성 ZSF 세라믹에 대한 SEM, EDS 및 XRD 등의 미세분석을 통해 다공성 ZSF 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속의 제거기작을 조사하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 실험재료

본 연구에 사용된 천연제올라이트는 H 교역(주)에서 구입하여 이용하였으며 불가사리는 경남 고성군 해안에서 채집된 불가사리를 700 ℃에서 소성·분쇄한 후 ASTM 표준체(#150체 통과, #325체 잔류)를 이용하여 체 분리 후 사용하였다. 한편 목분은 G 사에서 구입하여 #200체 통과 잔류분을 120 ℃에서 24시간 풍건한 후 세라믹 제작에 이용하였다. 실험에 사용된 천연제올라이트 및 불가사리의 조성성분은 Table 1에 나타내었다. 천연제올라이트의 주성분은 SiO_2로서 66.5 %의 함유율을 나타냈으며, 불가사리의 주성분은 CaO로서 45 %의 함유율을 가지고 있는 것으로 파악되었다. 목분의 주요 구성물질은 Cellulose 42.0 %, Hemicellulose 25.5 %, Lignin 27.5 %로 조사되었다.

Table 1. Chemical composition of natural zeolite and starfish

Material	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	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

2.2 구형(Spherical type)의 다공성 ZSF 세라믹의 제작

중금속 제거를 위한 컬럼연속 실험에서는 천연제올라이트(Zeolite)와 폐불가사리 분말(Starfish)을 주원료로 목분을 첨가하여 혼합·소성된 구형(Spherical type)의 다공성 ZSF 세라믹을 제조하여 사용하였다. 구형의 다공성 ZSF 세라믹의 제작은 두 단계로 이루어졌다. 우선 천연제올라이트, 불가사리 분말과 목분을 일정한 배율로 혼합된 재료에 증류수를 첨가하여 혼합된 반죽을 압출성형기와 제환기를 이용하여 Fig. 1에서 보듯이 구형(Spherical type)으로 성형시켜 24시간 풍건시키고 난 뒤, 전기로를 이용하여 적정 온도와 시간동안 혼합물을 소성시켜 구형의 다공성 ZSF 세라믹을 제작하였다. 구형의 다공성 ZSF 세라믹의 지름은 17.5 mm이었고 천연제올라이트와 불가사리의 배합비 Z:S는 선행연구에서 조사된 최적의 배합비 1:1과 목분의 혼합농도 10 %를 기준으로 800 ℃와 2시간의 소성조건하에서 제작하여 컬럼연속 실험에 사용하였다. Fig. 1은 천연제올라이트와 불가사리를 목분과 함께 혼합·소성한 구형의 다공성 ZSF 세라믹의 모습을 나타낸 사진이다.

2.3 인공 산성광산배수의 제조

컬럼연속 실험에 이용된 산성광산배수는 국내의 산성광산배수 수질에 관한 기존 연구자료(Oh & Shim, 2003)를 기초로 하여 국내 산성광산배수의 평균 수질을 모사한 인공산성광산배수를 이용하였다. 국내의 일반적인 산성광산배수에 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 2.5～3.0을 기준으로 조정하였으며 산성광산배수에 많이 함유되어 있는 황산염(SO_4^{2-}) 음이온의 특성을 모사하기 위하여 인공 산성광산배수의 제조를 위한 약품은 되도록 SO_4^{2-} 음이온을 함유하고 있는 약품을 사용하였다.

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

2.4 실험방법

2.4.1 컬럼연속 실험

컬럼연속 실험에 이용된 컬럼은 내경 10 cm, 외경 10.8 cm, 높이 120 cm의 규격을 가지는 아크릴 재질의 컬럼으로서, 다공성 ZSF 세라믹의 컬럼 내 충진 높이는 100 cm이었다. 컬럼 내 충진된 다공성 ZSF 세라믹의 지름은 17.5 mm, 비중 1.6, 공극률은 66.6 %로 측정되었다. 인공 산성광산배수는 정량주입펌프를 통해 컬럼 내부의 상향류식으로 주입되어 충진된 다공성 ZSF 세라믹과 접촉 후 상단의 유출구로 배출되도록 하였다. 유입유량은 3.8～4.8 L/day이었으며 컬럼 내 수리학적 체류시간은 24시간으로 운전되었다. 컬럼 내 축적된 중금속 침전 슬러지의 배제를 위한 역세척은 컬럼 하부를 통해 1차로 압축공기를 이용하여 1분간 공기를 주입하고 연이어 3분간 적정한 수압의 역세수로 역세하는 방식으로 진행되었다.

컬럼 내 유입수와 유출수의 수질 측정을 위하여 컬럼연속 반응조에서 24시간 주기로 채취된 시료를 원심분리기를 이용하여 3,000 rpm에서 10분간 고액분리한 후, 상등액을 분취하여 0.45 ㎛ membrane filter를 사용하여 여과하고 최종적으로 ICP-AES(Optima2100DV, Perkin Elmer)로 중금속의 농도를 분석하였고 음이온은 Ion Chromatograpy(ICS-1100, Dionex, USA)를 이용하여 측정하였다. 컬럼연속 반응 전과 반응 후의 다공성 ZSF 세라믹의 성분변화를 파악하기 위하여 XRD(X-Ray diffractometer, Rigaku, D/MAX 2500, Japan)와 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, TESCAN, VEGA II LSU, Czech)를 이용한 미세분석을 실시하였다. 또한 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4300, Japan)을 이용한 미세표면 영상분석을 통하여 다공성 ZSF 세라믹 표면에 대한 반응 전과 반응 후의 특성 변화를 관측하였다.

Table 2. Concentration of artificial acid mine drainage

pH	Concentration (mg/L)								
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	SO_4^{2-}
2.5	50	3	3	8	100	8	5	10	1,500

2.4.2 다공성 ZSF 세라믹의 중금속 제거능

다공성 ZSF 세라믹의 단위 질량 당 중금속의 처리 가능한 양을 파악하기 위하여 구형의 다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속의 제거능은 Eq. (1)과 같이 산정하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (1)$$

여기서 q_e는 다공성 ZSF 세라믹 단위 질량 당 제거된 중금속의 질량(mg/g), C_o는 중금속의 초기농도(mg/L), C_e는 평형상태에서의 중금속 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 다공성 ZSF 세라믹의 질량(g)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 컬럼연속 반응조의 운전단계 및 역세척

컬럼연속 실험 중 유출수의 pH가 기준치(pH 5.0) 이하로 감소되어 중금속 제거효율이 낮아지는 시점에서 다공성 ZSF 세라믹 충진 컬럼연속 반응조를 역세척 하였다. 컬럼연속 실험의 전체 운전기간 110일 동안 총 3회의 역세척을 실시하였으며, 역세척 기간을 중심으로 4단계로 운전을 실시하였다. Table 3은 컬럼연속 실험의 운전단계 및 역세척 시기를 나타낸 자료이다. 1단계 운전은 41일 동안 이루어졌으며 반응 41일째 pH가 5 이하로 저하되는 시점에서 1차 역세를 실시하였다. 2단계 운전은 40일 동안 이루어졌고 pH가 5부근 까지 떨어지는 누적 반응일수 81일에 2차 역세를 실시하였다. 3단계 운전은 반응일수 20일 동안 이루어졌고 누적 반응일수 101일째에 3차 역세를 실시하였으며, 4단계 운전은 9일 동안 이루어졌다. 운전기간 110일 동안 총 3회 이루어진 역세척의 평균 주기는 27.5일로 나타났다. 운전일수가 지속될수록 역세척 주기가 점차 짧아지고 있다는 사실을 발견할 수 있었지만 약 3.7개월 동안의 27.5일의 평균 역세척 주기는 비교적 긴 것으로 평가할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 3. Operation phase and period of back-washing in a column reactor system

Time (days)	Operation phase				
	I	II	III	IV	Average
Back-washing period	41	40	20	9	27.5
Accumulated operation	41	81	101	110	-

3.2 컬럼연속 반응조 내 다공성 ZSF 세라믹의 알칼리 공급능력

3.2.1 다공성 ZSF 세라믹 충진 컬럼연속 반응조의 pH 변화

본 실험에서는 운전기간 110일 동안 컬럼연속 반응조 내 다공성 ZSF 세라믹에 의한 산성광산배수의 pH 변화를 통해 다공성 ZSF 세라믹의 알칼리 공급능력을 파악하고자 하였다. Fig. 2는 반응시간에 따른 컬럼연속 반응조 내 충진된 다공성 ZSF 세라믹에 의한 인공 산성광산배수의 pH 변화를 나타낸 결과이다. 컬럼에 유입되는 산성광산배수의 pH는 초기에는 3.0으로 조정하여 운전한 결과 컬럼 내 ZSF 세라믹의 알칼리 공급능력이 장기간 지속적으로 유지된다는 판단 하에 반응일수 41일 이후에는 pH 2.5로 조정 후 운전하여 보다 더 강산성의 조건으로 유입수의 pH를 변화시켰다.

컬럼에 유입된 산성광산배수는 다공성 ZSF 세라믹의 알칼리 공급능력으로 인하여 총 110일 동안 유출수의 pH는 최고 11.28이었고 평균 유출수의 pH는 10.34로서 높은 알칼리 상태가 연속컬럼 운전기간 동안 지속되었다. 1단계와 2단계 운전의 알칼리 공급 지속기간은 각각 41일과 40일 이었고, 각 단계별 기간 동안 유출수의 평균 pH는 10.22와 9.69이었다. 3단계와 4단계에서 유출수의 평균 pH는 각각 7.92와 8.22로 다소 감소되었지만 1단계와 2단계의 누적기간 81일 동안의 반응 후에 나타난 pH라는 사실을 고려할 때 여전히 높은 알칼리 상태를 유지하는 것으로 판단된다. 상기 실험을 통해 다공성 ZSF 세라믹은 높은 산도를 가진 산성광산배수를 장기간 지속적으로 중화시켜 중금속을 수산화 침전물로 제거시킬 수 있는 충분한 알칼리 공급능력을 갖추고 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.2.2 다공성 ZSF 세라믹에 의한 슬러지 발생 특성

다공성 ZSF 세라믹의 알칼리 공급에 의해 발생되는 중금

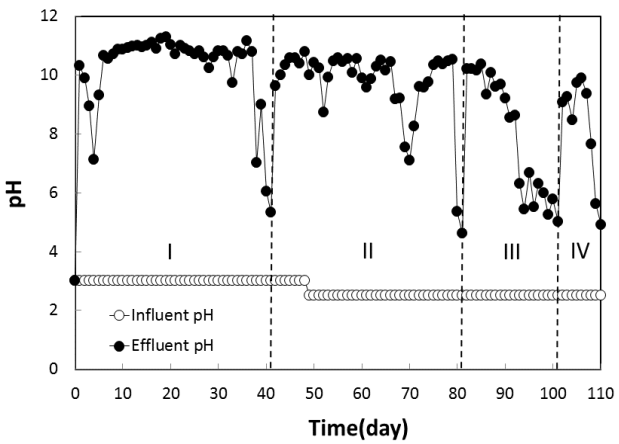


Fig. 2. Variation of influent and effluent pH in a column reactor system packed with porous ZSF ceramics according to operation time

속 침전물은 구형의 다공성 ZSF 세라믹 공극 사이에 많은 양이 쌓여 있었지만 다공성 ZSF 세라믹의 표면에 밀착되어 피복된 상태가 아니라 매우 느슨한 형태로 침적되어 있다는 사실을 관측할 수 있었다. 이러한 침전 슬러지 발생 특성으로 인해 다공성 ZSF 세라믹 내 알칼리 유발물질인 CaO 성분이 세라믹 표면에서 원활하게 용출됨으로써 유출수의 pH가 지속적으로 높게 유지될 수 있었던 것으로 판단된다. 또한 이러한 침전 슬러지의 발생 특성은 역세척 시 간단한 포기 후 수세 방식으로도 슬러지가 쉽게 탈리되어 역세척이 매우 용이하게 이루어지는 데 큰 역할을 하였다. 즉 침적되는 슬러지가 다공성 ZSF 세라믹 표면에서 용출되는 CaO 성분으로 인한 알칼리 공급능력에는 크게 영향을 미치는 않는 것으로 판단되며, 중금속 침전 슬러지의 발생형태는 역세 시 슬러지의 탈리에 매우 유리하게 작용한다는 사실을 알 수 있었다.

3.3 다공성 ZSF 세라믹 충진 컬럼연속 반응조에 의한 중금속 제거거동

3.3.1 컬럼연속 반응조 내 다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속 제거효율

본 실험에서는 다공성 ZSF 세라믹의 산성광산배수 내 중금속의 처리능력을 파악하기 위하여 산성광산배수를 대상으로 110일 동안의 장기간 컬럼연속 실험을 실시하였다. Fig. 3은 반응시간에 따른 컬럼 내 다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속의 제거거동을 나타낸 결과이다. 운전기간 110일 동안 컬럼연속 반응조 내로 유입된 산성광산배수의 평균 농도는 Al 51.0, As 3.6, Cd 3.1, Cu 8.8, Fe 103.6, Mn 8.6, Pb 5.9, Zn 10.7 mg/L로서 중금속 Al과 Fe이 다른 중금속들에 비해 높은 농도 특성을 가지고 있었다. 1단계 운전기간인 41일 동안의 평균 중금속 제거효율은 Al 97.7, As 99.8, Cd 98.3, Cu 90.9, Fe 99.4, Mn 97.0, Pb 96.1, Zn 84.3 %로서 Zn을 제외한 모든 중금속이 90 % 이상의 높은 제거효율을 나타내고 있었다. 1차 역세 후 40일간의 2단계 운전기간 동안 평균 중금속 제거효율은 Al 99.5, As 99.4, Cd 97.3, Cu 89.8, Fe 99.6, Mn 95.6, Pb 96.8, Zn 84.0 %로 1단계의 평균 중금속 제거효율과 거의 유사하게 높은 중금속 제거효율을 보이고 있었다. 2차 역세 후 pH 10 이상의 높은 알칼리 상태가 유지되었고 약 20일의 3단계 운전기간 동안의 평균 중금속 제거효율은 Al 99.0, As 96.0, Cd 91.2, Cu 85.5, Fe 99.6, Mn 89.3, Pb 95.9, Zn 67.3%로 Cu, Mn, Zn 중금속의 제거효율이 약간 저하되는 것이 관측되었지만 여전히 우수한 제거효율을 나타내고 있었다. 마지막 4단계 운전기간 동안 평균 중금속 제거효율은 Al 97.9, As 96.2, Cd 91.1, Cu 85.0, Fe 99.6, Mn 89.1, Pb 96.4, Zn 73.4 %로서 다공성 ZSF 세라믹이 여전히 높은 중금속 제거효율을 나타내고 있는 것으로 조사되었다.

Table 4는 총 110일 운전기간 동안 컬럼연속 반응조로 유입된 중금속 평균 유입농도와 다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속의 평균 유출농도 및 평균 제거효율을 나타낸 결과이다. 총 110일의 운전기간 동안의 중금속 평균 제거효율은 Al 98.7, As 98.7, Cd 96.0, Cu 89.1, Fe 99.5, Mn 94.4, Pb 96.3, Zn 80.8 %로서 Al, As, Cd, Fe, Mn, Pb 중금속 모두 약 95 % 이상의 매우 높은 제거효율을 보였고 Cu, Mn은 90 % 이상의 우수한 제거효율을, Zn 중금속도 80 %의 양호한 제거효율을 나타내고 있었다. 한편 유출수의 평균 중금속 농도는 Al 0.72, As 0.05, Cd 0.13, Cu 0.95, Fe 0.51, Mn 0.48, Pb 0.20, Zn 2.07 mg/L로서 매우 낮은 농도를 보이고 있었다. 상기 실험결과를 고려할 때, 컬럼연속 반응조에 충진된 다공성 ZSF 세라믹은 110일간의 장기간 동안 지속적이며 안정적으로 산성광산배수 내 중금속을 제거할 수 있는 효과적인 처리제라고 판단된다.

3.3.2 컬럼연속 반응조 내 다공성 ZSF 세라믹의 중금속 제거능

다공성 ZSF 세라믹의 중금속별 제거능력을 파악하는 것은 향후 산성광산배수 처리시설의 설계 시 매우 중요한 설계인자로 작용할 가능성이 높으므로 중금속별 다공성 ZSF 세라믹의 제거능의 값을 파악할 필요가 있다. Table 5는 산

Table 4. Average influent, effluent concentrations and removal efficiencies of heavy metals in AMD by porous ZSF ceramics packed in a continuous column reactor system (±standard deviation)

Heavy metals	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Influent concentration (mg/L)	50.96 ± 4.26	3.57 ± 0.79	3.11 ± 0.56	8.83 ± 0.85	103.56 ± 12.85	8.56 ± 1.00	5.88 ± 2.12	10.68 ± 1.89
Effluent concentration (mg/L)	0.72 ± 1.31	0.05 ± 0.13	0.13 ± 0.34	0.96 ± 0.80	0.51 ± 0.45	0.48 ± 1.04	0.20 ± 0.21	2.07 ± 2.19
Removal efficiencies (%)	98.7 ± 2.4	98.7 ± 3.1	96.0 ± 10.5	89.1 ± 9.4	99.5 ± 0.4	94.4 ± 12.4	96.3 ± 3.9	80.8 ± 19.5

Table 5. Removal capacities of heavy metals in AMD by porous ZSF ceramics

Heavy metals	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Removal capacity q_e (mg/kg·day)	21.76	1.52	1.27	3.41	44.83	3.48	2.36	3.76

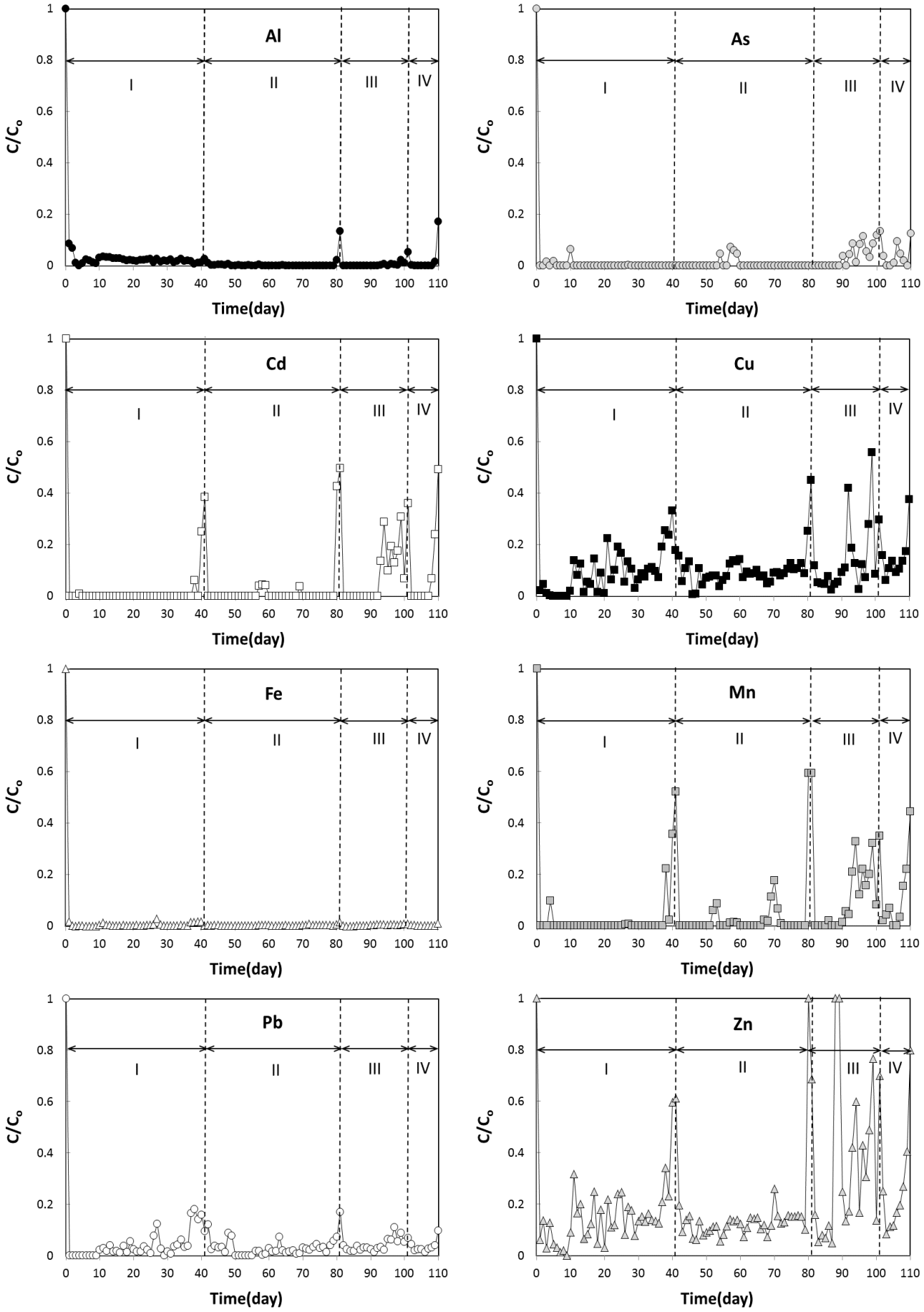


Fig. 3. Removal behavior of heavy metals in a column reactor system packed with porous ZSF ceramics according to operation time

성광산배수를 이용한 컬럼연속 실험의 운전기간 110일 동안 다공성 ZSF 세라믹의 단위 무게당 산성광산배수 내 각 중금속의 일평균 제거능을 나타낸 결과이다. 유입수의 농도가 높게 유지되었던 중금속 Al과 Fe에 대한 다공성 ZSF 세라믹의 제거능은 각각 21.76과 44.83 mg/kg·day로 나타났으며 기타 중금속 As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn에 대한 다공성 ZSF 세라믹의 제거능은 각각 1.52, 1.27, 3.41, 3.48, 2.36, 3.76 mg/kg·day로 나타났다.

3.3.3 컬럼연속 반응조 내 다공성 ZSF 세라믹에 의한 황산염의 제거거동

산성광산배수 내 황산염(SO_4^{2-})의 경우 중금속 혹은 ZSF 세라믹에서 발생되는 Ca과 결합하여 불용성 염으로 제거되는 것으로 판단된다. Fig. 4는 컬럼 내 ZSF 세라믹에 의한 황산염 이온 농도의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 4에서 보듯이 황산염(SO_4^{2-})의 경우 초기 반응 8일까지는 50 % 미만의 제거효율을 보였으나, 점차 반응이 안정화되어가면서 반응 15일째부터는 제거효율 80 % 안팎을 유지하였다. 110일 운전기간 동안의 황산염(SO_4^{2-})의 평균 유입농도 1,425.2 mg/L에 대한 평균 유출농도는 455.9 mg/L이었으며 평균 제거효율은 67.8 %를 나타내었다. 또한 컬럼연속 운전기간 동안 황산염(SO_4^{2-})의 평균 제거능은 41.29 mg/kg·day로 파악되었다.

3.4 다공성 ZSF 세라믹에 대한 미세분석

다공성 ZSF 세라믹은 중금속 흡착 및 이온교환 능력이 우수한 천연제올라이트와 중금속 흡착능력과 알칼리 공급능력이 뛰어난 불가사리로 구성되어 있으므로 산성광산배수 내 중금속은 중화침전뿐만 아니라 흡착 및 이온교환 등의 복합적인 반응으로 제거될 것으로 예상된다. 다공성 ZSF 세라믹의 알칼리 공급으로 인한 중화침전 반응에 의해 중금속이 제거되면 침전물의 형태로 중금속이 존재하게 되고, 흡착 및 이온교환반응에 의해 중금속이 제거될 경우에는 다공성 ZSF 세라믹의 외부표면이나 내부기공에 중금속이 흡착 혹은 이온교환된 형태로 존재하게 될 것이다. 따라서 컬럼연속 실험을 통해 110일 동안 운전된 다공성 ZSF 세라믹 내 중금속의 존재 유무를 확인함으로써 다공성 ZSF 세라믹에 의해 제거되는 중금속의 기작을 대략적으로 파악할 수 있을 것으로 생각된다. 이에 본 실험에서는 산성광산배수를 대상으로 장기간 반응을 거친 컬럼연속 반응조 내 다공성 ZSF 세라믹을 대상으로 SEM, EDS 및 XRD를 이용한 미세분석을 실시하였다.

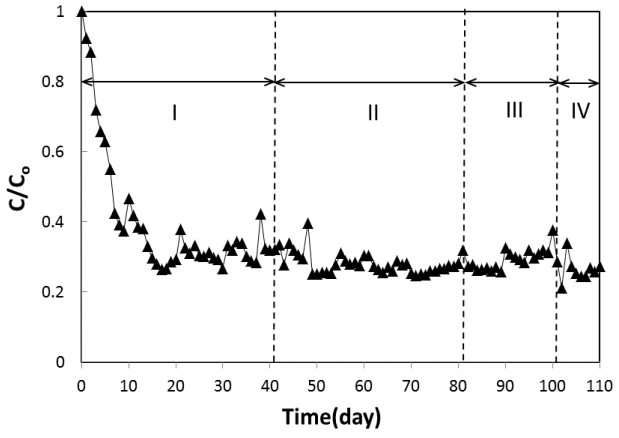
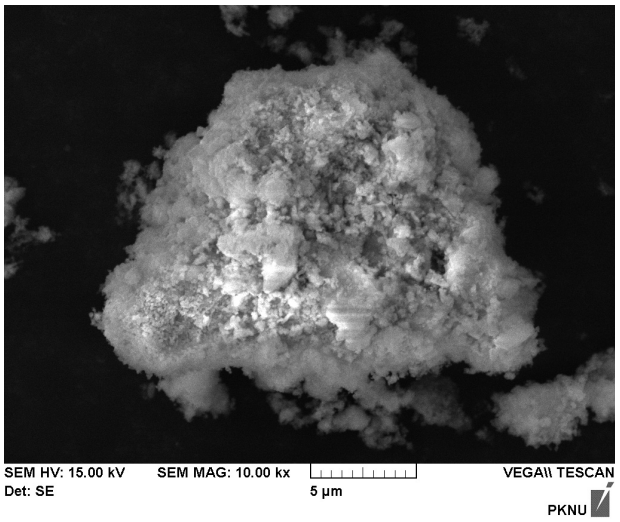


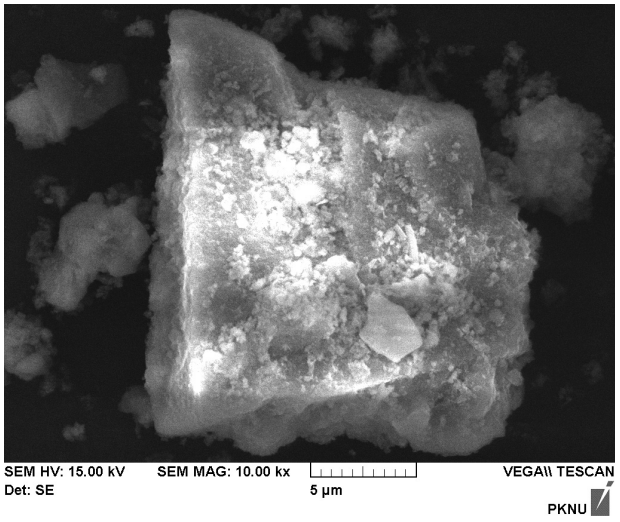
Fig. 4. Variation of sulphate ion (SO_4^{2-}) concentrations by porous ZSF ceramics packed in a column reactor system

3.4.1 다공성 ZSF 세라믹의 SEM 분석

다공성 ZSF 세라믹 표면의 물리적 변화를 관측하기 위하



(a)



(b)

Fig. 5. SEM images of porous ZSF ceramics (a) before and (b) after removal reaction of heavy metals by porous ZSF ceramics packed in a column reactor system

여 반응 전과 반응 후의 다공성 ZSF 세라믹의 표면 부분을 분쇄한 후, 분쇄된 표면에 대한 SEM 분석을 실시하였다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)는 각각 컬럼연속 중금속 제거 반응 전과 반응 후의 다공성 ZSF 세라믹에 대한 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 5(a)에 나타난 반응 전 ZSF 다공성 세라믹의 표면에는 산성광산배수와 접촉하기 전의 상태이기 때문에 많은 구성물질들이 표면에 위치하고 있었으나, 산성광산배수와 110일 동안의 장기간 접촉 후의 표면 사진인 Fig. 5(b)에서는 CaO 및 MgO 성분 등이 용출되어서 표면이 비교적 매끈한 상태로 변화되었으며 다공성 ZSF 세라믹 표면에 일부 결정들이 표면에 위치하고 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.4.2 다공성 ZSF 세라믹의 XRD 분석

다공성 ZSF 세라믹에 대한 XRD 분석은 컬럼연속 반응 전과 반응 후의 다공성 ZSF 세라믹에 대하여 실시되었다. 중금속은 다공성 ZSF 세라믹의 외부표면이나 내부기공에 흡착 혹은 이온교환된 형태로 제거될 수 있으므로 XRD 측정을 위한 시료는 반응 전과 반응 후의 다공성 ZSF 세라믹을 분말상태로 만든 시료를 대상으로 XRD 측정을 실시하였다. Fig. 6(a)와 Fig. 6(b)는 각각 컬럼연속 반응 전과 반응 후의 다공성 ZSF 다공성 세라믹에 대한 XRD 분석결과이다.

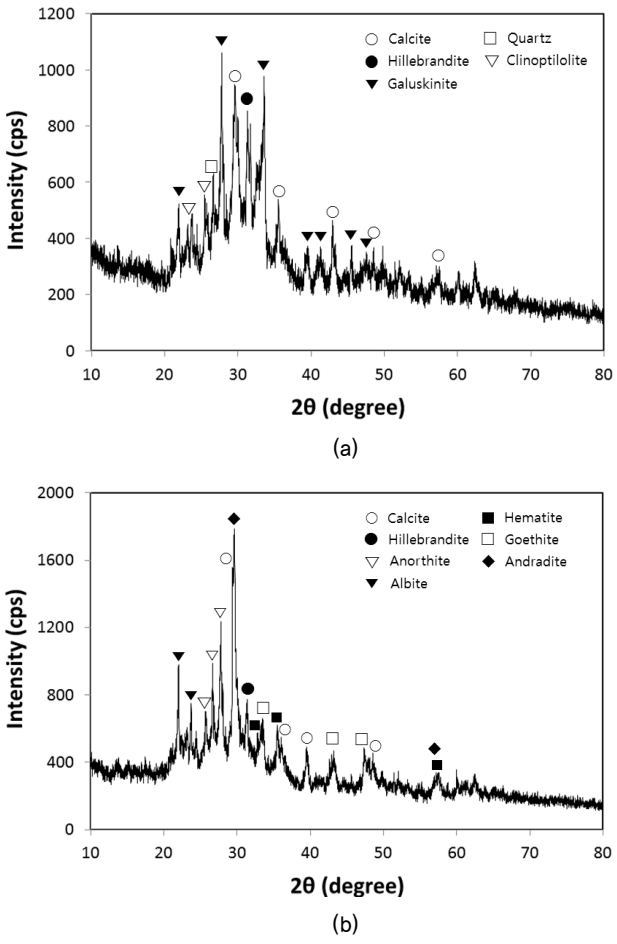


Fig. 6. X-ray diffraction graphs of porous ZSF ceramics (a) before and (b) after removal reaction of heavy metals by porous ZSF ceramics packed in a column reactor system

반응 전의 다공성 ZSF 세라믹을 나타낸 Fig. 6(a)에서는 천연제올라이트의 주성분인 Clinoptilolite와 Quartz(SiO_2) 등이 관측되었으며, 불가사리의 주성분인 Calcite($CaCO_3$), Hillebrandite($Ca_2SiO_3(OH)_2$), Galuskinite($Ca_7(SiO_4)_3(CO_3)$ 등이 주요 peak로 관측되었다.

110일 동안 연속반응을 거친 다공성 ZSF 세라믹에 대한 XRD 분석결과를 나타내고 있는 Fig. 6(b)에서는 우선 Fig. 6(a)에서도 관측된 Calcite와 Hillebrandite가 관측되었으며, 이외에도 Fe 계열의 물질인 Hematite(Fe_2O_3), Goethite($FeO(OH)$)와 Andradite($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$)가 관측되었고, Al 계열의 Albite ($NaAlSi_3O_8$)와 Anorthite($CaAl_2Si_2O_8$)도 관측되었다. 이러한 XRD 미세분석 결과는 산성광산배수 내 농도가 비교적 높은 중금속 Al과 Fe이 다공성 ZSF 세라믹의 표면에 흡착 혹은 이온교환 반응에 의해 제거될 수 있다는 사실을 나타내고 있다. 즉 다시 말하면 중금속 Al과 Fe의 일부는 다공성 ZSF 세라믹에서 제공되는 알칼리 공급에 의해 중화침전으로 제거되기도 하지만 Al과 Fe의 나머지 일부는 다공성 ZSF 세라믹의 외부표면과 내부기공에 흡착 및 이온교환 되어 제거된다는 사실을 보여주고 있다. Kalin et al.(2006)에 의하면 3가 철이온(Fe^{3+})은 용액상태에서 흡착되거나 침전되게 되면 흡착물 혹은 침전물 상태에서 시간이 경과할수록 hematite(Fe_2O_3) 혹은 goethite($FeO(OH)$)의 결정성 철산화물로 점차 변형될 수 있다고 보고하고 있는데, 이러한 사실은 110일 동안 장기간 컬럼연속 반응을 거친 다공성 ZSF 세라믹에 대한 XRD 분석실험의 결과와도 일치하는 것으로 나타났다.

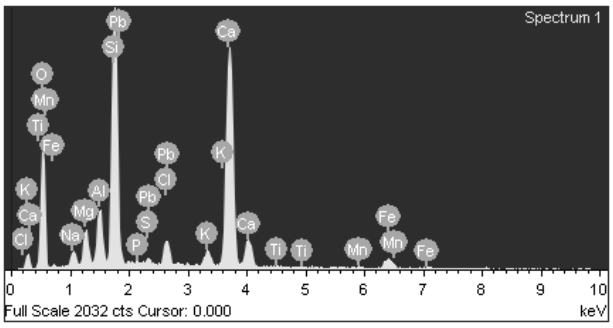
한편 Al이나 Fe 이외의 중금속은 XRD 분석에서 뚜렷하게 관측되지 않았는데, 이는 As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn 중금속의 경우 컬럼연속 실험에서 유입농도가 대부분 10 mg/L 이하이었기 때문에 해당 중금속은 다공성 ZSF 세라믹 표면에 흡착 혹은 이온교환 반응에 의해 제거되더라도 제거되는 양이 미량이어서 XRD 분석에는 뚜렷하게 측정되지 않은 것으로 판단된다. 이와는 반대로 중금속 Al과 Fe의 경우에는 컬럼연속 실험에서 평균 유입농도가 각각 51.0 mg/L와 103.6 mg/L로서 비교적 고농도로 컬럼연속 반응조에 지속적으로 주입되었기 때문에 다공성 ZSF 세라믹의 표면으로 흡착이나 이온교환된 양이 많기 때문에 Al과 Fe 성분의 peak가 상대적으로 뚜렷하게 관측된 것으로 생각된다.

3.4.3 다공성 ZSF 세라믹의 EDS 분석

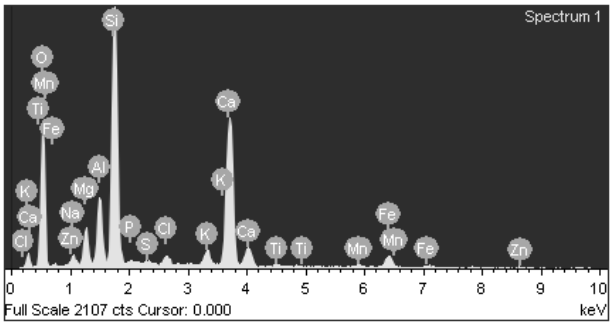
다공성 ZSF 세라믹의 내부기공 및 외부표면으로 흡착 및 이온교환 반응에 의해 제거되는 중금속의 존재 여부를 파악하기 위하여 반응 전과 반응 후의 다공성 ZSF 세라믹에 대한 EDS 분석을 실시하였다. 다공성 ZSF 세라믹은 표면 부근을 중심으로 분말형태로 분쇄한 후 EDS 분석에 이용하였다. Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)는 각각 컬럼연속 반응 전과 반응 후의 다공성 ZSF 세라믹에 대한 EDS 분석결과이다.

Fig. 7(a)에서 보듯이, 반응 전 다공성 ZSF 세라믹의 주요 성분은 O, Ca, Si, Al, Mg 순으로 나타났다. 다공성 ZSF 세라믹은 천연제올라이트와 불가사리가 혼합·소성된 소재이기 때문에 O, Si, Al 성분은 천연제올라이트의 주요 구성 성분인 SiO_2와 Al_2O_3에 의해 관측된 것으로 판단되고 O, Ca, Mg 성분은 불가사리의 주요 구성성분인 $CaCO_3$, CaO와 MgO에서 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 7(b)에 나타나 있듯이 Ca 성분의 경우 반응 전에는 구성 성분비가 21.7 %를 나타냈으나 반응 후에는 구성 성분비가 16.2 %로 크게 감소한 것으로 나타나는데, 이는 불가사리 내 CaO 성분이 물과 접촉하면서 알칼리를 공급하는 과정에서 용해되어 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 한편 접촉반응 전에 세라믹 표면에서는 구성 성분비가 0 %로서 관측되지 않았던 중금속 Zn이 산성광산배수와 접촉반응 후에는 구성 성분비가 0.39 %로서 뚜렷하게 관측되었고, Al, Fe, Mn 중금속의 경우 반응 전에는 구성 성분비가 각각 3.2, 2.4, 0.3 %로 관측되었지만, 반응 후에는 각각 4.2, 3.1, 0.5 %로서 Al, Fe, Mn 중금속의 peak가 컬럼연속 반응 후에 증가되었다는 사실을 확인할 수 있었다. 컬럼연속 실험의 유입수에 포함된 중금속 농도의 크기는 Fe > Al > Zn > Mn 임을 감안할 때 유입농도가 높은 중금속이 세라믹의 표면에 뚜렷하게 관측된 중금속 성분과 일치하고 있었다.



(a)



(b)

Fig. 7. EDS diagrams of porous ZSF ceramics (a) before and (b) after removal reaction of heavy metals by porous ZSF ceramics packed in a column reactor system

상기 EDS 분석결과는 Al, Fe, Mn, Zn 중금속이 흡착 및 이온교환반응에 의해 다공성 ZSF 세라믹 내부기공과 외부표면으로 제거되었다는 사실을 시사하고 있다. 일반적으로 중금속의 침전이 발생하는 pH 영역보다 높은 pH 조건에서는 중화침전 반응이 발생하고 침전 pH 영역보다 낮은 pH 조건에서는 흡착 및 이온교환 반응이 일어날 가능성이 높다. Al과 Fe 중금속의 경우 비교적 낮은 pH 상태(pH 3.0~4.0 이하)에서도 침전이 용이하게 발생한다는 사실을 기초로 판단할 때, 산성광산배수 내 농도가 높은 Al과 Fe 중금속의 상당 부분은 수화물 형태로 침전되지만 나머지 일부는 다공성 ZSF 세라믹 표면 및 기공으로 흡착 및 이온교환반응에 의해 제거되는 것으로 해석할 수 있다. 또한 Mn과 Zn 중금속은 상대적으로 높은 pH 영역(pH 7.0~8.0 이상)에서 중화침전이 발생하는 중금속이기 때문에 인공 산성광산배수 내 농도가 다소 농도가 낮았지만, 흡착 및 이온교환의 기작에 의해 상당량 제거된다고 판단된다. 한편 Fig. 7(b)에서 관측되지 않은 As, Cd, Cu, Pb 중금속의 경우, 대부분 중화침전으로 제거되거나 아니면 흡착 및 이온교환으로 제거되었더라도 상대적으로 낮은 농도이기 때문에 EDS 측정에 뚜렷하게 관측되지 않은 것으로 생각된다.

상기 SEM, EDS 및 XRD 미세분석 실험결과를 기초로 판단해볼 때, 다공성 ZSF 세라믹에 의한 중금속의 제거는 중화침전뿐만 아니라 흡착 및 이온교환 등의 반응이 복합적으로 작용하여 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 다공성 ZSF 세라믹을 다양한 중금속이 존재하는 산성광산배수의 처리에 이용할 경우 침전, 흡착 및 이온교환 등 복합적인 반응이 동시에 발생하는 다기능성의 중금속 처리제로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

천연제올라이트와 제강전로슬래그를 목분과 함께 혼합·소성한 구형의 다공성 ZSF 세라믹이 충진된 컬럼연속 반응조 실험에 의한 산성광산배수의 처리특성에 관한 연구결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 다공성 ZSF 세라믹으로 충진된 컬럼연속 반응조에 의한 산성광산배수 처리실험에서 운전기간 110일 동안 평균 중금속 제거효율은 Al 98.7, As 98.7, Cd 96.0, Cu 89.1, Fe 99.5, Mn 94.4, Pb 96.3, Zn 80.8 %로서 높은 중금속 제거효율을 장기간 지속하는 것으로 나타내었다.

(2) 다공성 ZSF 세라믹의 중금속별 제거능은 Al 21.76, As 1.52, Cd 1.27, Cu 3.41, Fe 44.83, Mn 3.48, Pb 2.36, Zn 3.76 mg/kg·day로 파악되었다.

(3) 110일의 컬럼연속 운전기간 동안의 평균 유출수 pH는 10.34로서 다공성 ZSF 세라믹은 장기간 높은 알칼리 공급능력을 갖추고 있는 것으로 나타났다.

(4) SEM, EDS 및 XRD를 이용한 미세분석 결과 다공성 ZSF 세라믹은 산성광산배수 내 중금속을 중화침전뿐만 아니라 흡착 및 이온교환의 복합적인 기작에 의해 제거된다는 사실을 시사하고 있었다.

(5) 컬럼연속 반응조 실험을 통해 다공성 ZSF 세라믹은 산성광산배수 내 중금속을 장기간 효과적으로 제거할 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^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} and Cd^{2+}) 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.