

# 산성광산배수 처리를 위한 산업부산물 소재 다기능성 세라믹의 적용 가능성 연구

## Feasibility Study on the Multi-functional Ceramics using Industrial By-product for Treatment of Acid Mine Drainage

이 영 남<sup>1)</sup> · 임 수 빈<sup>†</sup>

Yeong-Nam Lee · Soo-Bin Yim

Received: October 17<sup>th</sup>, 2017; Revised: October 26<sup>th</sup>, 2017; Accepted: November 17<sup>th</sup>, 2017

**ABSTRACT** : This research was conducted to investigate the removal characteristics of heavy metals and sulfate ion from acid mine drainage (AMD) by multi-functional zeolite-slag ceramics (ZS ceramics), in which natural zeolite and converter slag were mixed and calcined at high temperature. The batch test showed that the removal efficiency of heavy metals by pellet-type ZS ceramics increased as the mixing weight ratio of converter slag to natural zeolite increased. The optimal mixing ratio of natural zeolite to converter slag for the removal of heavy metals and sulfate ion from AMD was observed to be 1:2~1:3. The adequate calcination temperature and time of ZS ceramics for the treatment of AMD were found to be 600~800°C and 2 hours, respectively. The removal test of heavy metals and sulfate ion from AMD by the ZS ceramics prepared in optimal condition exhibited very high removal efficiencies close to 100% for all heavy metals (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) and 77.1% for sulfate ion. The experimental results in this study revealed that the ZS ceramics could function as an effective agent for the treatment of AMD.

**Keywords** : Acid mine drainage, Natural zeolite, Converter slag, Heavy metal, Precipitation

**요 지** : 본 연구에서는 천연 제올라이트와 제강전로슬래그를 혼합·소성한 ZS 세라믹을 이용한 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거 특성을 파악함으로써 산성광산배수 처리를 위한 ZS 세라믹의 적용 가능성을 평가하고자 하였다. 펠렛형 ZS(Zeolite-Slag) 세라믹을 이용한 회분식 실험에서 ZS 세라믹 내 천연 제올라이트에 대한 제강전로슬래그의 배합비가 증가할수록 중금속 제거효율 및 황산이온의 제거효율은 증가하였다. ZS 세라믹의 결합력 및 알칼리 공급능력, 중금속 및 황산이온 제거능력, 에너지 비용 측면에서 평가할 때 산성광산배수의 처리를 위한 ZS 세라믹의 최적의 제작 조건은 Z:S 배합비 1:2~1:3, 소성온도 600~800°C, 소성시간 2시간인 것으로 파악되었다. 최적의 조건에서 제작된 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 처리 실험결과 중금속(Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)은 거의 100%에 가까운 매우 높은 제거효율을 얻을 수 있었으며, 황산이온에 대해서는 77.1%의 제거효율을 나타내고 있었다. 본 연구의 실험결과를 통해 판단해 볼 때 천연 제올라이트와 제강전로슬래그를 혼합·소성한 ZS 세라믹은 산성광산배수의 효과적인 처리제로서 적용될 가능성이 높을 것으로 기대된다.

**주요어** : 산성광산배수, 천연 제올라이트, 제강전로슬래그, 중금속, 침전

## 1. 서 론

광산경도와 적치장에 방치된 폐광석 및 광미 등은 대기 중의 산소 또는 물과 접촉하여 산성광산배수(Acid Mine Drainage : AMD)를 발생시키게 된다. 산성광산배수는 일반적인 수질 오염과는 다르게 황화광물을 포함하는 금속성분의 산화로 인해 pH가 매우 낮고, 고농도의 중금속 및 황산이온을 함유하는 경우가 많다(Kwon et al., 2007). 이러한 특성으로 인해 산성광산배수는 주변 수계를 산성화시켜 생태계를 파괴하거나, 주위의 어류나 농작물로 중금속 등이 전이되어 인근 주민의 건강에 심각한 피해를 주게 된다(Lindsay, 1979; Johnson & Hallberg, 2005). 산성광산배수를 처리하기 위하여 다양한 방법들이 개발되어 왔지만 국내의 폐광산들이 일반적으로 산악지역에 위치하고 있는 특성으로 인해, 유지관리에 큰 노력이 들지 않는 자연정화(Passive treatment)법이 국내 산성광산배수의 처리에 많이 적용되어 왔다(Park, 2011; Sung et al., 2014). 이러한 자연정화 처리방법 중에서도 알칼리성 중화제를 이용하여 산성의 광산배수를 중화시켜 중금속을 침전 제거하는 중화침전법은 가장 널리 적용되고 있는 산성광산배수 처리 단위공정 중의 하나이다(Oh & Park, 2005;

민의 건강에 심각한 피해를 주게 된다(Lindsay, 1979; Johnson & Hallberg, 2005). 산성광산배수를 처리하기 위하여 다양한 방법들이 개발되어 왔지만 국내의 폐광산들이 일반적으로 산악지역에 위치하고 있는 특성으로 인해, 유지관리에 큰 노력이 들지 않는 자연정화(Passive treatment)법이 국내 산성광산배수의 처리에 많이 적용되어 왔다(Park, 2011; Sung et al., 2014). 이러한 자연정화 처리방법 중에서도 알칼리성 중화제를 이용하여 산성의 광산배수를 중화시켜 중금속을 침전 제거하는 중화침전법은 가장 널리 적용되고 있는 산성광산배수 처리 단위공정 중의 하나이다(Oh & Park, 2005;

1) School of Civil, Urban, and Environmental Engineering, Kyungsoo University

† School of Civil, Urban, and Environmental Engineering, Kyungsoo University (Corresponding Author : ysb9643@ks.ac.kr)

Doshi, 2006).

침전을 이용한 산성광산배수 처리법은 비교적 간단한 공정으로도 안정적이고 높은 중금속 제거효율을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다(Ji & Yim, 2009). 하지만 기존 침전법에서 중요한 기능을 담당하는 중화제가 가지고 있는 한계성으로 인해 침전법에서 몇 가지 부족한 점들이 문제점으로 지적되어 왔다(Park et al., 2005; Jo et al., 2007). 기존 침전법의 단점으로 알려진 바로는, 산성광산배수 내 중금속별 침전 pH 영역이 다르기 때문에 침전법에서 중화제에 의한 침전만으로는 산성광산배수 내 모든 중금속을 제거하는 데 한계가 있으며, 침전물이 석회석이나 소석회 등의 고체 중화제 표면에 피복될 경우 알칼리 공급능이 감소됨으로써 지속적이고 안정적인 중금속 처리효율을 기대하기 어렵고, 장기간 운전 시 지속적인 중화제 약품의 투입으로 인해 처리비용 상승으로 경제성이 떨어질 수 있는 점들이 문제점으로 나타났다. 이와 같이 기존 침전법의 단점을 개선하기 위해서는 침전법에서 중요한 역할을 하는 중화제의 개선 및 개발이 필요한 실정이다.

산성광산배수의 효율적인 처리를 위하여 침전법의 중화제가 갖추어야 할 기능으로는 산성광산배수를 장기간 중화시킬 수 있도록 지속적인 알칼리 공급능력을 가지고 있어야 하고, 중화침전 기능뿐만 아니라 흡착 및 이온교환 등 다양한 물리화학적 기제가 복합적으로 기능할 수 있는 다기능적 처리능력이 필요하며, 구입 및 유지관리 비용이 저렴하여 처리공정 운영에 경제적 부담이 되지 않아야 한다. 이러한 고효율 저비용의 산성광산배수 처리에 적합한 중화제의 소재로서, 본 연구에서는 천연 제올라이트와 제강전로슬래그에 주목하게 되었다. 천연 제올라이트는 중금속에 대한 이온교환 및 선택적 흡착능력이 뛰어나고 다른 물질과 혼합·소성을 통해 세라믹 형태로 활용이 가능한 장점을 가지고 있다. 또한 제강전로슬래그는 조성성분 중 CaO의 성분비가 높기 때문에 알칼리 공급재로서의 가용성이 매우 높고, 산업부산물의 특성상 저비용의 경제적인 소재라는 장점이 있다. 따라서 흡착·이온교환 능력과 성형성이 우수한 천연 제올라이트와 알칼리 공급능력과 산업부산물의 특성상 경제성이 뛰어난 제강전로슬래그를 혼합·소성한 Zeolite-Slag(ZS) 세라믹은, 기존의 중화 침전제거 방식에서 벗어나, 흡착·이온교환 등 복합적인 처리기능과 함께 처리비용이 적게 소요되는 경제성까지 확보할 수 있는 효율적인 산성광산배수 처리제가 될 가능성이 높을 것으로 기대된다.

최근 Kim & Yim(2012a, 2012b)은 산성 산업폐수 내 중금속의 처리에 ZS 세라믹을 이용한 기초 연구를 수행하였다. 천연 제올라이트와 제강전로슬래그를 혼합·소성한 펠렛

형 ZS 세라믹을 강산성의 산업폐수 내 고농도의 중금속 제거에 적용한 결과, Al 99.9%, Cd 54.6%, Cr 99.9%, Cu 98.7%, Fe 99.9%, Mn 42.2%, Ni 59.9%, Pb 99.8%, Zn 87.6%로서 높은 제거효율을 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 이와 같이 산성의 산업폐수 내 중금속의 제거에 제강전로슬래그 소재 ZS 세라믹이 효과적으로 적용 가능하다는 사실은 확인한 바 있다. 하지만 산성광산배수는 일반적으로 높은 산도와 고농도의 중금속뿐만 아니라 황산이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )을 다량 함유하고 있으며, 산성광산배수 내 중금속의 종류와 농도도 산성 산업폐수와 많은 차이점이 있기 때문에 산성광산배수 처리를 위한 ZS 세라믹의 제작조건 및 영향인자에 대한 연구는 별도로 진행될 필요가 있다고 판단된다. Kim & Yim의 연구에서는 ZS 세라믹을 이용한 산성광산배수에 고농도로 존재하는 황산이온에 대한 제거특성 연구가 수행된 바가 없고, 또한 중금속의 종류 및 농도 측면에서 산성 산업폐수와는 상이한 산성광산배수를 효과적으로 처리하기 위해서는 산성광산배수의 수질 성상에 최적화된 ZS 세라믹의 제작조건을 찾아야 하기 때문에 이에 대한 추가적인 연구가 필요한 상황이다.

따라서 본 연구에서는 고농도의 중금속 및 황산이온을 함유하고 있는 산성광산배수의 효과적인 처리를 위한 ZS 세라믹의 최적의 조건을 도출하고, 최적의 조건에서 제작된 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리 특성의 파악을 통해 산성광산배수의 처리제로서 ZS 세라믹의 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 실험재료

본 실험에 사용된 산성광산배수는 전국에 분포하고 있는 산성광산배수 발생지역의 평균수질을 모사한 인공 산성광산배수를 이용하였다. 실험에 사용된 인공 산성광산배수의 수질은 문헌자료(Oh & Shim, 2003)를 통하여 조사된 중금속의 평균 농도 및 pH 평균치의 95% 신뢰구간 내에서 얻어진 값을 사용하였다. 국내 산성광산배수의 주요 오염 중금속인 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn을 대상으로 실험을 수행하였으며, 인공 산성광산배수의 중금속 및 황산이온 농도는 Table 1에 나타내었다. 중금속 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn의 공급원으로 각각  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  약품을 사용하였다. 실제 산성광산배수에 높게 함유되어 있는 황산이온 농도를 모사하기 위하

Table 1. Concentration of artificial acid mine drainage

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

Table 2. Chemical composition of natural zeolite and converter slag

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	SO <sub>3</sub>	Others
Natural zeolite	66.5	14.7	1.8	1.7	1.3	1.9	-	12.1
Converter slag	10.9	1.5	42.9	20.7	7.2	-	0.1	16.7

여 인공 산성광산배수의 제조에 가급적 황산염을 포함하는 약품을 사용하였다.

본 실험에 사용된 천연 제올라이트는 H교역(주)에서 구입한 재료를 이용하였고 제강전로슬래그는 G제철소에서 산업부산물로 발생하는 재료를 분말형태로 이용하였다. 천연 제올라이트와 제강전로슬래그는 ASTM 표준체(#200체 통과, #325체 잔류)를 사용하여 체 분리 후 사용하였으며, 실험에 사용된 천연 제올라이트와 제강전로슬래그의 조성성분은 Table 2에 나타내었다. 천연 제올라이트의 주성분은 SiO<sub>2</sub>로서 66.5%의 함유율을 나타냈고 제강전로슬래그의 주성분은 CaO로서 42.9%의 함유율을 가지고 있는 것으로 파악되었다.

## 2.2 ZS 세라믹의 제작

산성광산배수 내 중금속 및 황산이온 제거를 위한 회분식 실험에서는 천연 제올라이트와 제강전로슬래그를 혼합·소성한 ZS 세라믹을 펠렛형으로 제작하여 사용하였으며, 제작 과정은 Kim & Yim(2012a, 2012b)의 연구에서 수행된 방법을 따랐다. 우선 천연 제올라이트와 제강전로슬래그를 적절한 배합비에 맞춰 1L 비이커에 넣고 소량의 증류수를 첨가하여 반죽형태가 될 때까지 고르게 혼합하였다. 이 혼합반죽을 지름 1.3 mm인 다수의 펠렛공이 뚫려있는 성형틀에 투입 후, 재킷을 이용한 압력을 가하여 지름 1.3mm와 높이 2.0mm인 펠렛형 ZS 세라믹을 제작하였다. 제작된 펠렛은 24시간 자연 풍건시킨 다음 전기로를 이용하여 적정 온도와 시간에 맞춰 소성시킨 후, 자연건조 시켰다.

## 2.3 실험방법

### 2.3.1 회분식 실험

펠렛형 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거실험은 polystyrene 재질의 tube 형태의 회분식 반응조에서 수행되었다. 중금속 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn을 함유하는 인공 산성광산배수를 pH 2.5로 일정하

게 조정된 후, 50mL polystyrene tube에 인공 산성광산배수 용액 40mL를 주입하고 실험목적에 맞게 적절량의 펠렛형 ZS 세라믹을 투입하였다. 회분식 반응조를 Shaking incubator에서 25°C 상태로 일정 시간 동안 100rpm의 속도로 교반한 후, 원심분리기를 이용하여 고액분리 후 상등액을 분취하여 분석에 이용하였다. ZS 세라믹에 의한 중금속 및 황산이온의 제거반응 전과 후의 pH 변화를 파악하였으며 pH 조정을 위해서 0.1M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NaOH를 사용하였다.

### 2.3.2 분석 방법

ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 처리 실험에서 중금속 및 황산이온의 농도는 각각 ICP-AES (Optima2100DV, Perkin Elmer)와 Ion Chromatography(ICS-1100, Dionex, USA)를 이용하여 분석하였다. 분석시료는 원심분리기를 사용하여 고액분리 후 0.45 μm membrane filter를 사용하여 여과한 후 희석하여 중금속 및 황산이온 농도를 측정하였다.

ZS 세라믹 내 천연 제올라이트와 제강전로슬래그가 최적의 조건에서 적절하게 혼합·소성되지 않을 경우, 안정적인 결합력의 부족으로 회분식 실험에서 반응 중 분해되거나 부서지게 될 가능성이 있다. 이럴 경우 회분식 반응조 내 중금속 및 황산이온이 접촉할 수 있는 ZS 세라믹의 비표면적에 변화가 생기고, 이는 ZS 세라믹의 알칼리 공급능력과 중금속 제거효율에 큰 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상된다. 이에 본 실험에서는 아래 Eq. (1)과 같이 중금속 제거반응 전과 후의 ZS 세라믹의 중량 변화를 측정하여 산정된 세라믹의 마모율(AR : Abrasion Ratio)을 통해 ZS 세라믹의 결합력을 계량화할 수 있는 방법으로 이용하였다.

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

여기서 AR는 ZS 세라믹의 마모율 (%), W<sub>i</sub>와 W<sub>f</sub>은 각각 반응 전과 후의 펠렛형 ZS 세라믹의 중량(g)을 나타낸다. Eq. (1)을 이용하여 산출된 ZS 세라믹의 마모율 값이 100%

에 가까울수록 ZS 세라믹의 결합력은 0%에 근접하게 되는 반비례 관계이므로, 산정된 마모율은 ZS 세라믹의 결합력을 파악하는 지표로 활용이 가능하다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 ZS 세라믹의 제작 조건에 따른 산성광산배수의 처리 특성

##### 3.1.1 ZS 세라믹의 배합비

ZS 세라믹 내 천연 제올라이트 대비 제강전로슬래그의 배합비율이 높아질 경우, 증가된 제강전로슬래그의 양만큼 ZS 세라믹의 알칼리 공급능력이 향상되어 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거효율이 상승할 것으로 예상된다. 하지만 제강전로슬래그의 배합비가 높아지는 만큼 ZS 세라믹의 성형성에 영향을 미치는 천연 제올라이트 함량이 상대적으로 감소하게 되고, 이는 ZS 세라믹의 결합력 감소로 이어져 산성광산배수의 처리제로서 부적합 요인으로 작용할 수도 있게 된다. 따라서 ZS 세라믹 내 천연 제올라이트와 제강전로슬래그의 배합비는 산성광산배수의 처리에 있어서 매우 중요한 영향인자가 될 것으로 예상된다. 이에 본 실험에서는 ZS 세라믹의 소재인 천연 제올라이트(Zeolite)와 제강전로슬래그(Slag)의 배합비(Z:S)에 따른 산성광산배수의 pH 변화, 중금속 및 황산이온의 처리특성을 파악하기 위하여 중량 배합비(Z:S) 2:1~5:1의 조건으로 제작된 펠렛형 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리 특성을 파악하고자 하였다.

Fig. 1(a)는 천연 제올라이트와 제강전로슬래그의 중량 배합비(Z:S) 변화에 따른 산성광산배수의 pH 변화를 나타낸 결과이다. 제강전로슬래그의 배합비율이 높은 ZS 세라믹일수록 산성광산배수와의 반응 후 pH는 상승하는 경향을 보였다. 배합비 2:1과 1:2에서 pH는 각각 4.6과 6.6을 나타내었으며, 배합비 1:3 이상의 조건에서는 pH가 급격히 상승하여 10.3 이상의 높은 pH를 나타내었다.

Fig. 1(b)는 천연 제올라이트와 제강전로슬래그의 중량 배합비(Z:S) 변화에 따른 ZS 세라믹의 마모율을 나타낸 것이다. 제강전로슬래그의 배합비율이 증가할수록 ZS 세라믹의 마모율이 크게 증가하는, 즉 ZS 세라믹의 결합력이 크게 감소하는 경향을 보였다. 배합비 2:1과 1:2의 조건에서는 각각 1.5%와 3.8%의 낮은 마모율을 보였으나 배합비 1:5의 조건에서는 40.8%의 높은 마모율을 나타내었다. 이는 배합비 1:5의 조건에서 제작된 ZS 세라믹의 결합력이 매우 낮은 사실을 의미한다. 이 결과를 통해 유추해볼 때 Fig. 1(a)

에서 배합비 1:5의 조건에서 반응 후 pH가 11.0까지 상승한 것은 제강전로슬래그의 알칼리 공급에 의한 영향 외에, ZS 세라믹의 결합력에 영향을 미치는 천연 제올라이트의 배합비율이 상대적으로 낮음에 따라, 결합력이 약해진 ZS 세라믹이 반응과정에서 미세한 분말로 해체되고 이로 인해 산성광산배수와의 접촉면적이 증가한 것도 일부 요인이 된 것으로 추측된다.

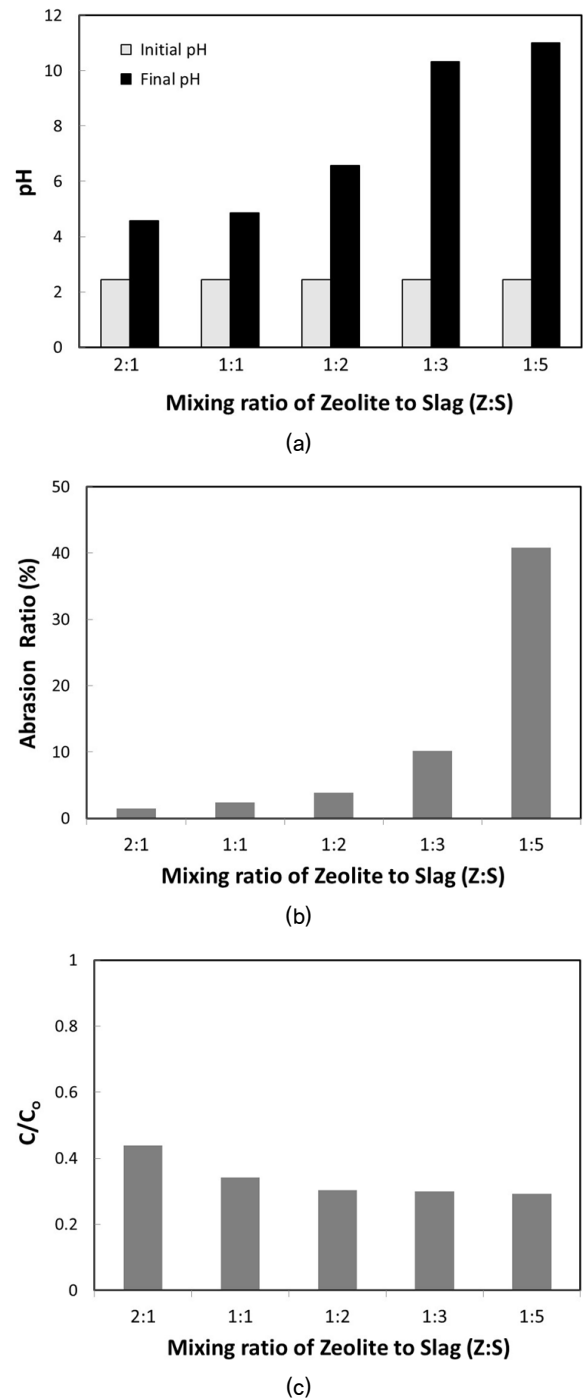


Fig. 1. Effect of mixing ratio of Zeolite to Slag (Z:S) on (a) pH, (b) abrasion ratio of ZS ceramics, and (c) sulfate ion ( $SO_4^{2-}$ ) removal

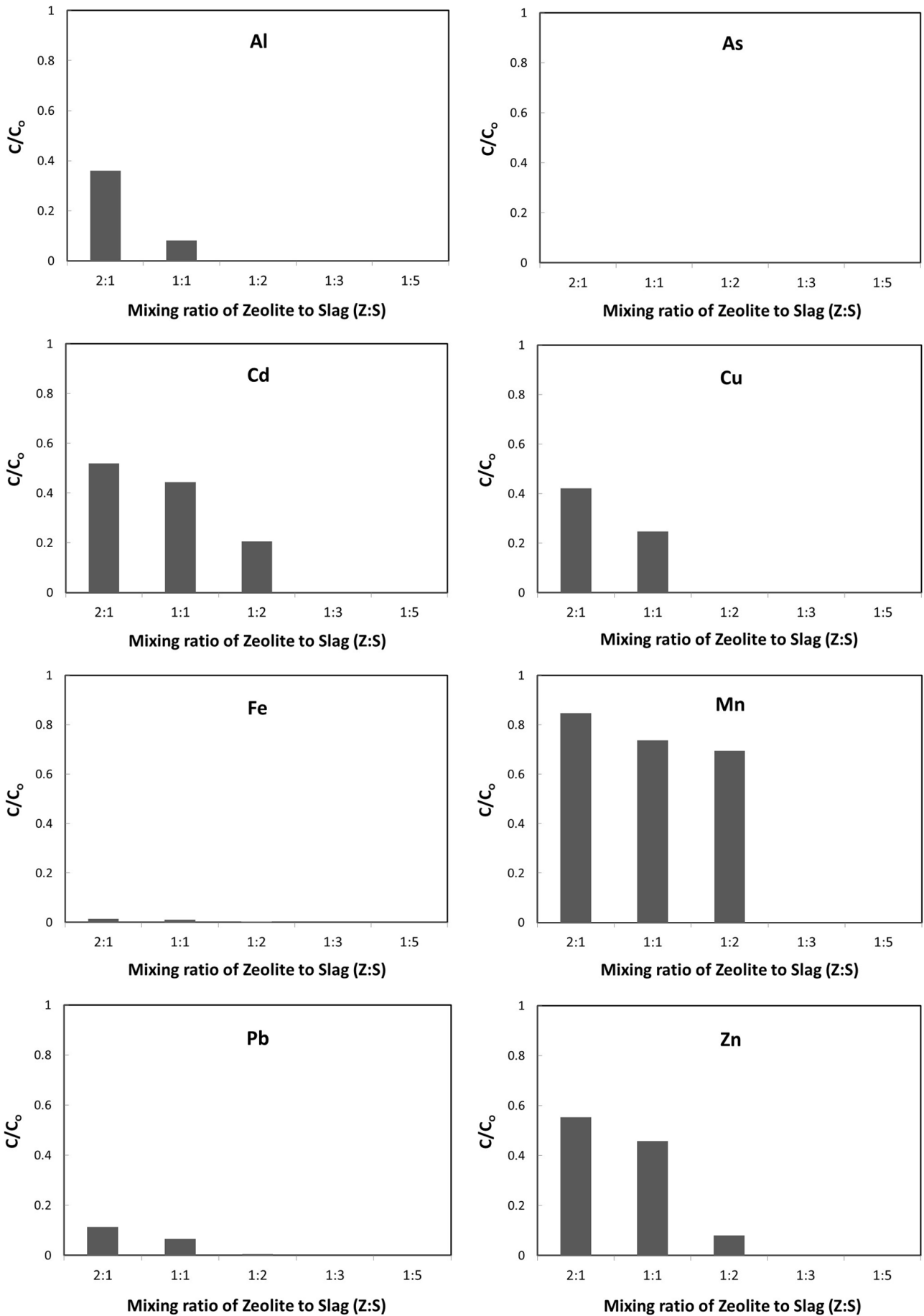


Fig. 2. Removal of heavy metals in AMD according to mixing ratio of Zeolite to Slag (Z : S)

Fig. 1(c)는 천연 제올라이트와 제강전로슬래그의 배합비 (Z:S) 변화에 따른 산성광산배수 내 황산이온의 농도변화를 나타낸 결과이다. 황산이온의 제거효율은 배합비 2:1과 1:1에서 56.2%와 65.9%를 나타내었고 배합비 1:2 이상의 조건에서는 크게 변화 없이 모두 약 70%의 제거효율을 나타내었다.

Fig. 2는 배합비(Z:S) 변화에 따른 산성광산배수 내 중금속의 농도변화를 나타낸 결과이다. 배합비 2:1 조건에서 As, Fe, Pb의 제거효율은 각각 100%, 98.6%, 88.6%의 높은 제거효율을 보였으나 Cd, Mn, Zn은 각각 48.0%, 15.4%, 44.7%로 상대적으로 낮은 제거효율을 보였다. 배합비 1:1~1:3 조건에서는 중금속의 제거효율이 차츰 상승하여 배합비 1:3의 조건에서는 Pb 99.8%를 제외한 모든 중금속에서 100%의 높은 제거효율을 나타내었다. 배합비 1:5의 조건에서도 모든 중금속에 대해서 100%의 매우 높은 제거효율을 나타내고 있었다. 하지만 전술한 바와 같이 배합비 1:5의 조건은 ZS 세라믹의 마모율이 40.8%로서 ZS 세라믹의 결합력이 매우 약하여 분말로 해체된 상태이었기 때문에 높은 중금속

의 제거효율은 크게 의미가 없는 것으로 생각된다.

상기 실험결과를 토대로 ZS 세라믹의 결합력 및 알칼리 공급능력, 중금속 및 황산이온의 제거능력을 고려해 볼 때 ZS 세라믹의 최적의 배합비(Z:S)는 1:2~1:3인 것으로 판단된다.

### 3.1.2 ZS 세라믹의 소성온도

소성온도는 일반적으로 세라믹의 결합력과 소성 에너지 비용에 큰 영향을 미칠 수 있는 인자이기 때문에 산성광산배수 처리에 적합한 ZS 세라믹을 제작하기 위한 중요한 물리적 인자라고 판단된다. ZS 세라믹의 소성온도 변화에 따른 산성광산배수의 처리특성을 파악하고자 소성온도 200~1,000°C의 조건으로 제작된 펠렛형 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리 특성을 파악하고자 하였다.

Fig. 3(a)는 다양한 소성온도에 따라 제작된 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 pH의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 3(a)에서 보듯이 소성온도가 높은 상태에서 제작된 ZS 세라믹일수록 산성광산배수를 알칼리 상태로 변화시키는 알칼

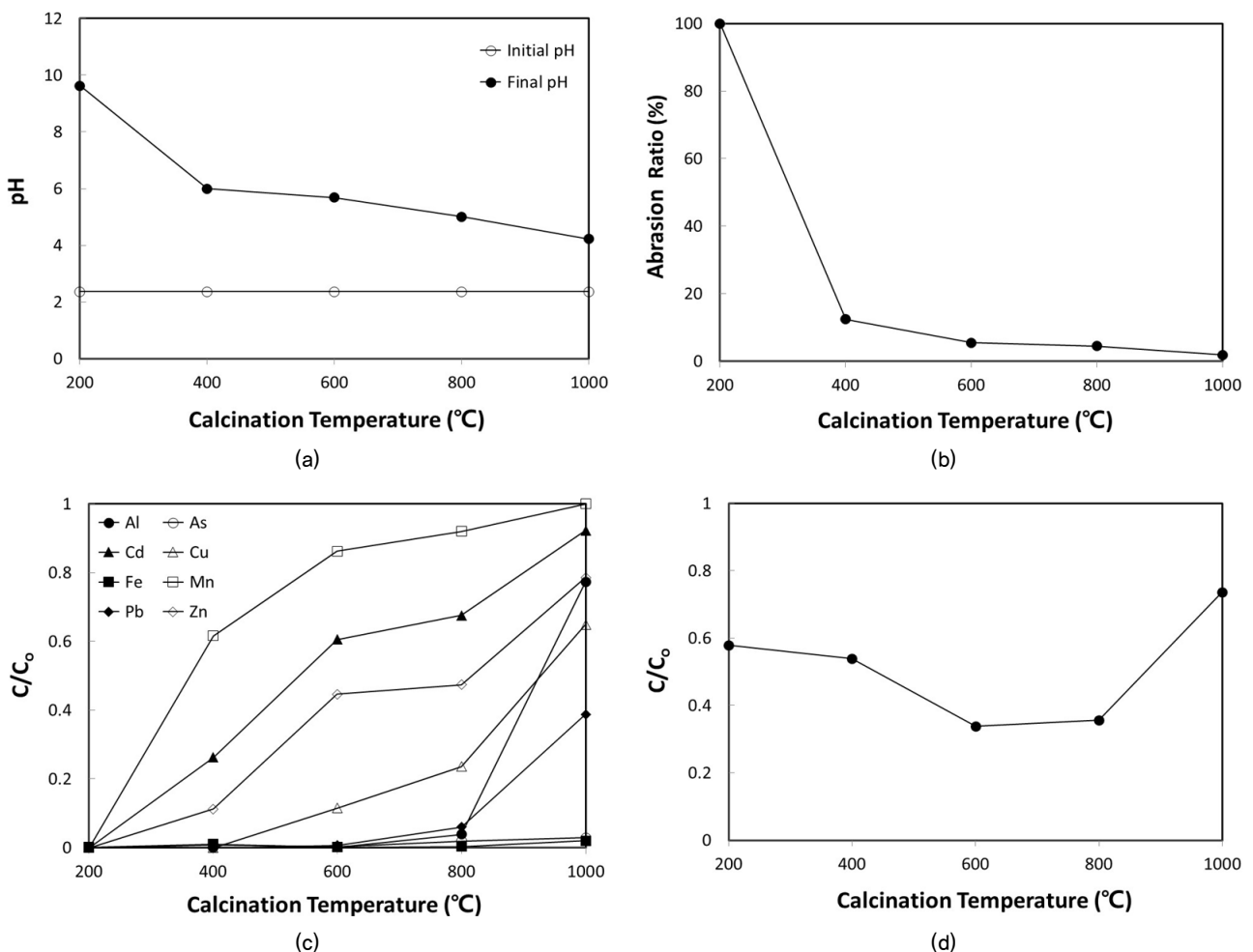


Fig. 3. Effect of calcination temperature for ZS ceramics on (a) pH, (b) abrasion ratio of ZS ceramics, (c) heavy metal removal, and (d) sulfate ion ( $SO_4^{2-}$ ) removal

리 공급능력이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 높은 소성 온도일수록 ZS 세라믹 내 천연 제올라이트의 특성상 세라믹 조직 간의 결합력이 증가되기 때문에, 산성광산배수와 접촉할 때 ZS 세라믹 내 CaO 성분의 용출량이 제한되기 때문인 것으로 파악된다. 소성온도 200°C에서 제작된 ZS 세라믹은 반응 후 pH가 9.6으로 가장 높은 값을 보였는데, 이는 낮은 소성온도에서 제작된 ZS 세라믹의 낮은 결합력으로 인해 CaO 성분의 용출이 용이하였기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3(b)는 다양한 소성온도에서 제작된 ZS 세라믹의 마모율의 변화를 나타낸 결과이다. 소성온도 200°C의 조건에서 제작된 ZS 세라믹은 세라믹의 마모율이 100%로 관측될 정도로 결합력이 매우 낮아서, 실제 반응 후 반응조 내 세라믹이 분말로 해체되어 세라믹의 형체가 거의 소멸된 것으로 나타났다. 이는 낮은 소성온도 때문에 천연 제올라이트와 제강전로슬래그가 충분히 결합되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 소성온도 400°C와 600°C 조건에서는 마모율이 각각 12.5%와 5.4%로 나타났으며 소성온도 1,000°C 조건에서 마모율은 1.8%로 가장 낮은 값을 보였다. 이와 같이 소성온도가 증가할수록 ZS 세라믹의 결합력도 같이 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3(c)는 ZS 세라믹의 소성온도 변화에 따른 산성광산배수 내 중금속의 농도변화를 나타낸 결과이다. 소성온도가 높아질수록 pH 증가폭의 감소와 더불어 중금속의 제거효율도 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 앞서 Fig. 3(a)와 3(b)에서 관측된 바와 같이 소성온도가 높을수록 천연 제올라이트와 제강전로슬래그의 조직간 용해도가 높아지고, 이로 인해 결합력이 강해짐으로써 상대적으로 pH를 증가시킬 수 있는 알칼리 용출량이 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 소성온도 1,000°C 조건에서 As와 Fe는 각각 97.1%와 98.0%로서 높은 중금속 제거효율을 보였으나 나머지 중금속에 대해서는 Al 22.6%, Cd 7.8%, Mn 35.1%, Pb 61.3%, Zn 21.4%의 상대적으로 낮은 중금속 제거효율을 나타내었다. 소성온도 800°C 조건에서는 Al 96.2%, As 98.1%, Fe 99.7%, Pb 94.0%의 높은 제거효율을 보인 중금속도 있으나 Cd 36.4%, Cu 76.4%, Mn 8.0%, Zn 52.6%로서 상대적으로 낮은 제거효율을 보인 중금속도 있었다. 소성온도 600°C 조건에서 제작된 ZS 세라믹은 Cd 39.4%, Mn 13.7%, Zn 55.3%를 제외한 중금속에서 Al 100%, As 99.8%, Cu 88.5%, Fe 99.8%, Pb 99.4%의 우수한 제거효율을 나타내었다. 이와 같이 중금속 제거효율 측면에서 평가할 때 소성온도 600~800°C의 조건이 소성온도 1,000°C 조건보다 적절한 소성온도로 평가된다. 소성온도 1,000°C는 ZS 세라믹의 결합력을 증가시키는 측면에서는 효과적이지만 중금속 제거효율과 에너

지 비용을 고려할 때는 부적합한 것으로 생각된다.

Fig. 3(d)는 ZS 세라믹의 소성온도의 변화에 따른 산성광산배수 내 황산이온의 농도변화를 나타낸 결과이다. 소성온도 200°C 조건에서는 ZS 세라믹의 낮은 결합력으로 인해 높은 pH 상태임에도 불구하고 황산이온의 제거효율은 44.3%를 보였고, 소성온도 1,000°C 조건에서는 황산이온의 제거효율이 26.4%의 비교적 낮은 제거효율을 나타내었다. 소성온도 600°C와 800°C 조건에서 각각 66.1%와 64.4%로 가장 우수한 황산이온 제거효율을 나타내었다.

상기 실험결과들을 ZS 세라믹의 결합력 및 알칼리 제공 능력, 중금속 제거효율 및 에너지 비용 측면에서 종합적으로 판단해 볼 때, 장기간 안정적인 중금속 및 황산이온의 제거효율을 얻을 수 있고 ZS 세라믹의 결합력을 적절하게 유지할 수 있으며, ZS 세라믹의 에너지 비용 측면에서도 우수성을 가질 수 있는 최적의 ZS 세라믹 소성온도는 600~800°C가 적절할 것으로 생각된다.

### 3.1.3 ZS 세라믹의 소성시간

소성시간은 소성온도와 함께 산성광산배수 처리를 위한 ZS 세라믹의 물리적 특성 및 소성 에너지 비용에 영향을 미칠 수 있는 중요한 인자라고 생각된다. ZS 세라믹의 소성시간에 따른 산성광산배수의 pH, 중금속 및 황산이온의 농도변화를 살펴보기 위하여 1~5시간의 소성시간 조건에서 제작된 ZS 세라믹을 산성광산배수의 처리 실험에 이용하였다.

Fig. 4(a)는 소성시간에 따라 제작된 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 pH 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 4(a)에서 보듯이 소성시간 1시간과 5시간의 조건에서 pH는 각각 5.1과 5.6을 나타냈으며 소성시간이 증가할수록 pH가 다소 상승하였지만 그 변화는 크게 나타나지 않았다. Fig. 4(b)는 소성시간의 변화에 따른 ZS 세라믹의 마모율을 나타낸 결과이다. 소성시간이 길어질수록 마모율이 점차 증가하는, 즉 결합력이 감소하는 경향은 보였으나 소성시간 1시간과 5시간에서의 마모율이 각각 2.8%와 3.9%로 관측될 정도로 결합력의 감소폭은 아주 경미하게 나타났다.

Fig. 4(c)는 ZS 세라믹의 소성시간에 따른 산성광산배수 내 중금속의 농도변화를 나타낸 결과이다. 중금속 Al, As, Fe, Pb의 경우 소성시간의 변화와는 상관없이 98% 이상의 높은 제거효율이 계속 유지되었다. Cd, Cu, Zn 중금속의 경우 소성 4시간 조건에서 제거효율이 각각 59.7%, 86.4%, 54.1%로서 소성 1~3시간 조건의 중금속 제거효율과 거의 비슷하게 유지되었으나, 소성 5시간에서 조건에서 Cd, Cu, Zn 중금속 제거효율이 각각 68.1%, 96.7%, 75.0%로서 다소 상승하는 경향을 보였다. Mn의 경우 소성시간 3시간 이하의 조

건에서는 약 1% 이하의 매우 낮은 제거효율을 나타내었으나 소성 4시간 이상의 조건에서는 제거효율이 증가하여 소성 5시간에서 Mn 제거효율이 39.5%까지 상승하였다. Fig. 4(d)는 소성시간의 변화에 따른 산성광산배수 내 황산이온 농도의 변화를 나타낸 결과이다. 황산이온의 제거효율은 소성시간 1시간, 3시간, 5시간에서 각각 30.1%, 58.1%, 66.8%를 나타내었고, ZS 세라믹의 소성시간이 증가할수록 황산이온의 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었다.

상기 실험결과에서 ZS 세라믹의 소성시간 변화에 따른 산성광산배수의 처리특성은 소성시간이 증가할수록 소폭의 pH 상승과 일부 중금속의 제거효율 증가가 나타났으며, 황산이온의 제거효율은 소성시간이 증가할수록 다소 상승하였으나 ZS 세라믹의 결합력은 소성시간과는 거의 무관한 것으로 관측되었다. 따라서 전반적으로 ZS 세라믹의 소성시간은 ZS 세라믹의 결합력 및 알칼리 공급능력, 중금속 제거효율에 크게 영향을 미치는 인자는 아니라는 사실을 확인할 수 있었다.

### 3.2 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리 가능성

#### 3.2.1 투여농도에 따른 산성광산배수의 처리 특성

펠렛형 ZS 세라믹을 회분식 반응조에 일정 농도 이상 투여하게 될 경우 과도한 알칼리 공급능에 의해 기타 실험조건 변화와는 상관없이 너무 높은 중금속 및 황산이온의 제거효율이 얻어지게 된다. 이와 같이 필요 이상으로 높은 pH 조건에서는 ZS 세라믹의 제작조건 변화에 따른 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거거동의 비교가 어려워질 수 있으므로 ZS 세라믹의 적절한 투여농도의 설정은 산성광산배수 처리에 미치는 ZS 세라믹의 영향인자를 파악하는데 중요한 요소가 될 수 있다.

따라서 본 실험에서는 ZS 세라믹의 적절한 투여농도를 결정하기 위하여 ZS 세라믹의 투여농도에 따른 pH와 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거특성을 파악하고자 하였다. 앞선 실험에서 도출된 최적의 제작 조건에 해당하는 배합비(Z:S) 1:2, 소성온도 800°C, 소성시간 2시간에서 제작된 펠렛형 ZS 세라믹을 본 실험에 사용하였으며, 반응시

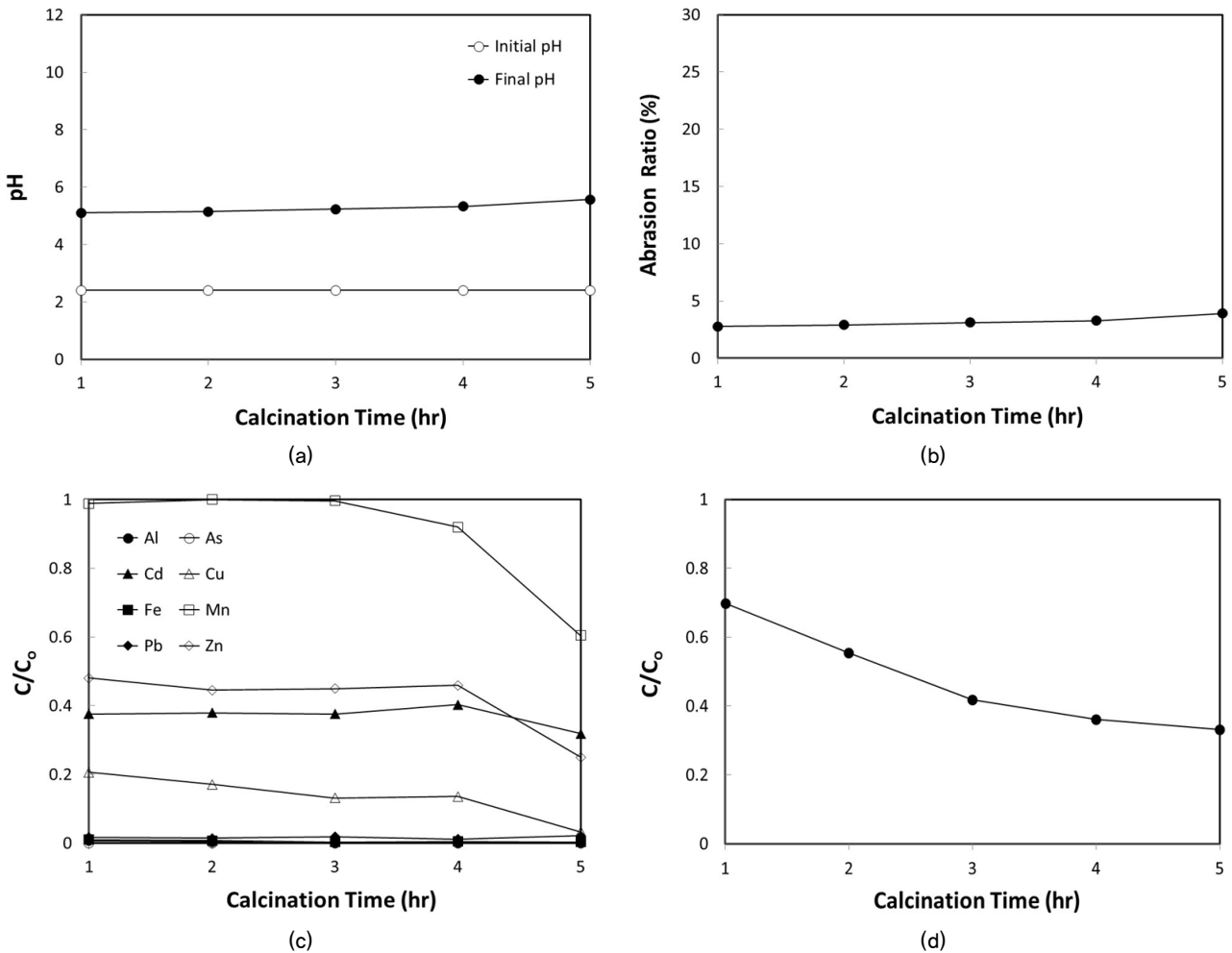


Fig. 4. Effect of calcination time for ZS ceramics on (a) pH, (b) abrasion ratio of ZS ceramics, (c) heavy metal removal, and (d) sulfate ion ( $SO_4^{2-}$ ) removal



간은 5시간으로 실험이 수행되었다. ZS 세라믹의 투여농도는 산성광산배수에 투여한 ZS 세라믹 중량을 백분율(%)로 나타내었다.

Fig. 5(a)는 ZS 세라믹의 투여농도에 따른 산성광산배수의 pH 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 5(a)에서 보듯이 ZS 세라믹의 투여농도가 증가할수록 산성광산배수의 pH는 증가하는 경향을 보였다. ZS 세라믹 투여농도 1%와 2%에서는 각각 pH가 4.5와 5.4로 나타났으며 3% 이상의 투여농도에서는 pH는 급격히 상승하였고 투여농도 5%에서는 pH 10.8을 기록하였다. Fig. 5(b)는 ZS 세라믹 투여농도에 따른 ZS 세라믹의 마모율 변화를 나타낸 결과이다. ZS 세라믹 투여농도 1% 조건에서 반응 후 ZS 세라믹의 마모율이 8.1%로서 비교적 높은 결합력을 보이고 있었고 2% 이상의 ZS 세라믹 투여농도 조건에서도 3%대의 마모율로서 여전히 높은 결합력을 가지고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 본 실험에 사용된 최적의 조건에서 제작된 ZS 세라믹은 투여농도와는 상관없이 회분식 반응 과정에서 발생하는 마찰은

충분히 견딜 수 있을 정도의 결합력을 가지고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 5(c)는 ZS 세라믹 투여농도에 따른 산성광산배수 내 중금속의 농도변화를 나타낸 결과이다. ZS 세라믹 투여농도 2% 조건에서는 Al 100%, As 100%, Fe 98.3%, Pb 97.9%의 높은 중금속 제거효율을 보였으며, Cd, Cu, Zn 중금속에 대해서는 각각 55.0%, 84.5%, 63.6%의 제거효율을 나타내었고 Mn은 7.9%로 상대적으로 낮은 제거효율을 보였다. ZS 세라믹 투여농도 3% 이상의 조건에서는 대부분의 중금속이 97% 이상의 제거효율을 나타내었으며, 특히 Al, As, Cd, Pb는 100%에 가까운 제거효율을 나타내었다. ZS 세라믹 투여농도 3% 이상의 조건에서는 pH가 약 10 이상의 알칼리 상태로 변화되어 대부분 해당 중금속의 침전 pH 영역을 넘어서기 때문에 중금속의 제거효율이 매우 높게 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 5(d)는 ZS 세라믹의 투여농도에 따른 산성광산배수 내 황산이온의 농도변화를 나타낸 결과이다. 황산이온의 제

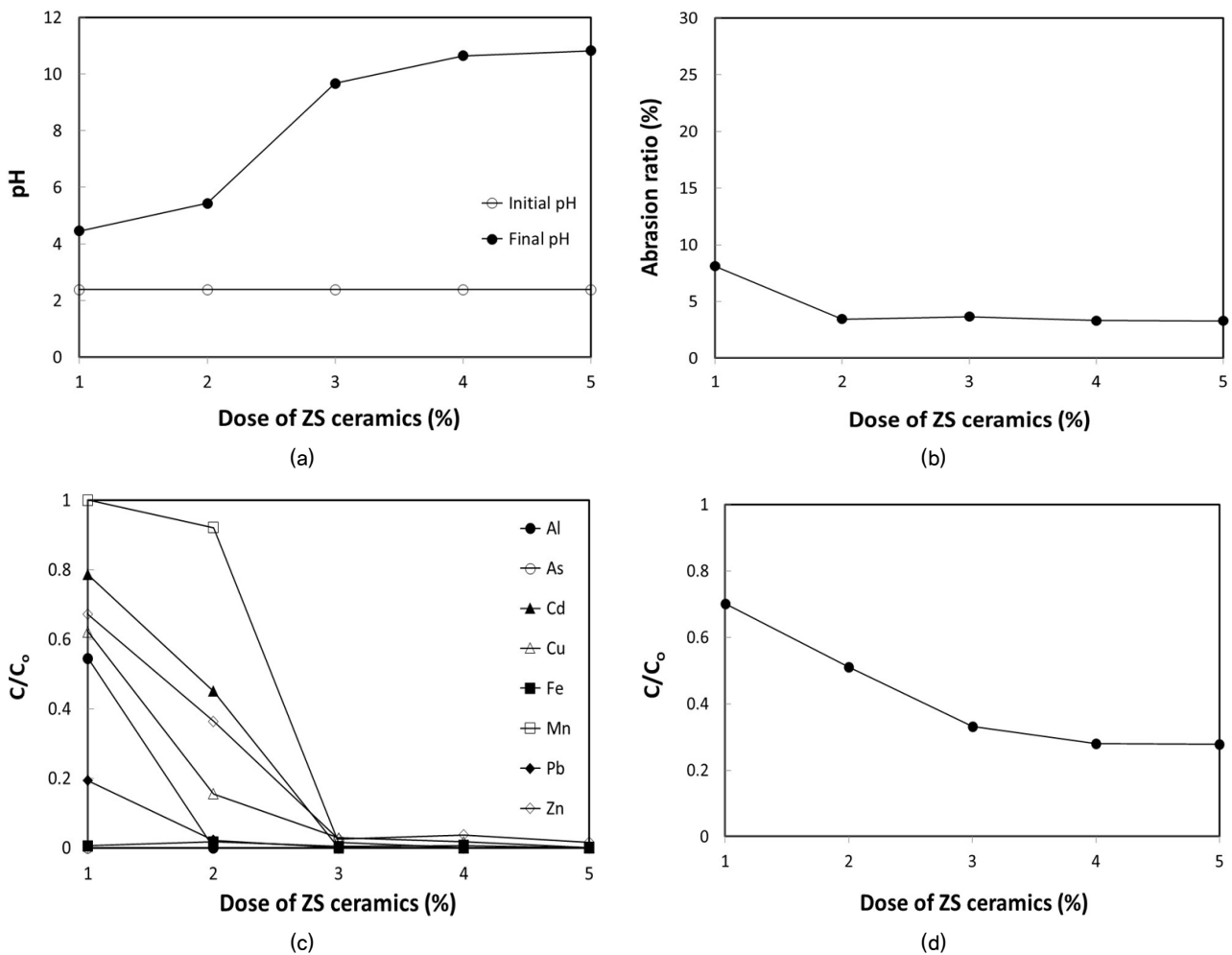


Fig. 5. Variation of (a) pH, (b) abrasion ratio of ZS ceramics, (c) heavy metal removal, and (d) sulfate ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) removal according to dose of ZS ceramics

거효율은 ZS 세라믹의 투여농도가 높을수록 증가하는 경향을 보였다. 산성광산배수 발생지역에서 생성되는 침전물 중에서 슈베르트마나이트(Schwertmannite)는 황산이온을 포함하는 대표적인 침전물로 알려져 있다(Bigham & Nordstrom, 2000). 슈베르트마나이트의 화학식은  $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4) \cdot nH_2O$  로써 넓은 비표면적을 가지고 있으며 침전물이 생성되는 과정에서 중금속과의 흡착 혹은 공침반응을 통해 수용액 속에 공존하는 중금속도 함께 제거 가능하다고 보고되고 있다 (Schwertmann et al., 1995; Carlson et al., 2002). 이와 같이 슈베르트마나이트는 분자식에 수산기와 황산염을 포함하고 있으므로, Fig. 5(d)의 결과와 같이 ZS 세라믹의 투여농도가 증가하여 pH가 높아질수록 슈베르트마나이트 침전물의 생성으로 황산이온의 제거효율도 같이 증가하는 결과가 나타난 것으로 판단된다.

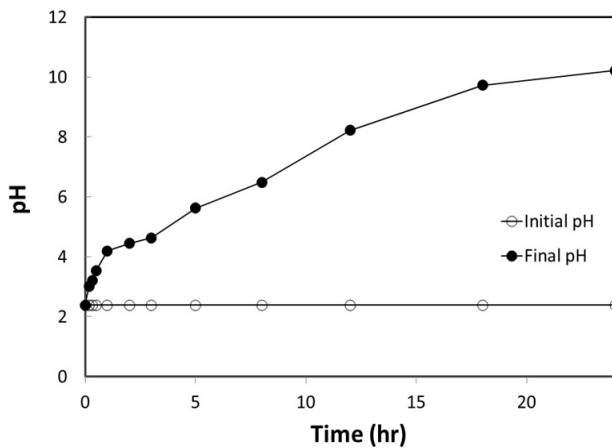
### 3.2.2 반응시간에 따른 산성광산배수의 처리 특성

ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리반응에서 반응시간에 따른 pH 변화와 중금속 및 황산이온의 처리 특성을

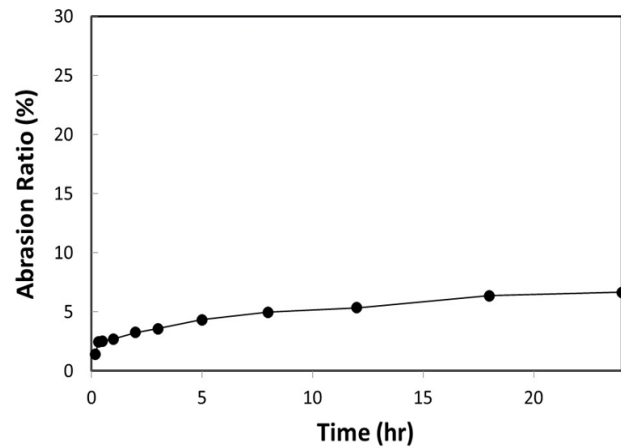
파악하기 위하여 24시간의 반응시간 동안 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거거동을 살펴보았다. 배합비(Z:S) 1:2, 소성온도 800°C, 소성시간 2시간의 조건에서 제작된 ZS 세라믹을 2% 투여농도 조건에서 실험에 이용하였다.

Fig. 6(a)는 반응시간에 따른 산성광산배수의 pH 변화를 나타낸 결과이다. 반응시간이 경과할수록 pH는 증가하였는데, 초기 pH 2.4에서 반응시간 10분, 30분, 1시간 후에 각각 pH 3.0, pH 3.5, pH 4.2를 나타내었다. 반응 5시간에서 pH 5.6을 나타낸 이후 pH가 완만하지만 지속적으로 상승하여 반응 24시간에서는 pH 10.2의 높은 알칼리 상태에 도달하였다. Fig. 6(b)는 반응시간에 따른 ZS 세라믹의 마모율 변화를 나타낸 결과로서 반응시간이 경과하더라도 ZS 세라믹의 마모율에는 큰 변화가 관측되지 않았다. 반응시간 24시간 이후에도 마모율은 6.7%로써 산성광산배수와의 반응과정에서 ZS 세라믹의 결합력은 안정적으로 유지되는 것으로 나타났다.

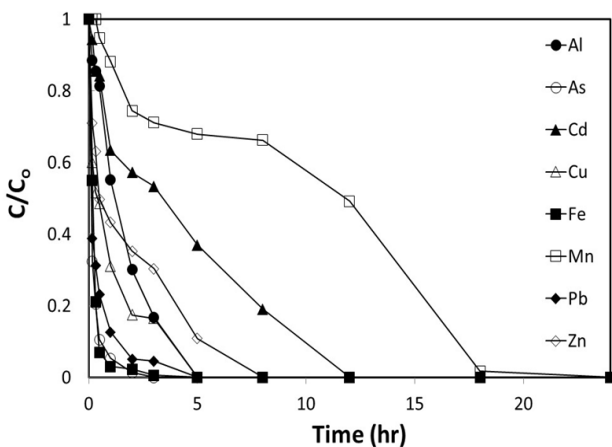
Fig. 6(c)는 반응시간에 따른 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속의 농도변화를 나타낸 결과이다. 반응시간이



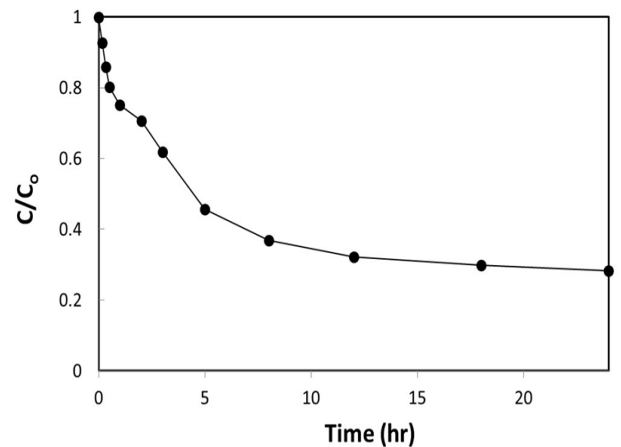
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. Profile of (a) pH, (b) abrasion ratio of ZS ceramics, (c) heavy metal removal, and (d) sulfate ion ( $SO_4^{2-}$ ) removal with reaction time

경과할수록 산성광산배수 내 중금속 농도가 지속적으로 감소하여 모든 중금속의 제거효율이 상승하였다. 중금속의 농도는 반응초기에 급격한 감소를 보인 후 반응 8시간에서는 Cd와 Mn을 제외한 모든 중금속에서 100%에 가까운 제거효율을 보였다. 반응 12시간에서는 Cd가 100%에 가까운 제거효율을 보였고 반응 24시간에서는 Mn도 100%의 제거효율을 나타내었다. Cd와 Mn의 침전 pH 영역은 각각 8.0과 9.4로서 침전 혹은 공침에 필요한 pH 영역이 매우 높기 때문에 강한 알칼리 상태가 아니면 제거가 힘들다고 알려져 있는데(Hallberg & Johnson, 2005; Lee et al., 2013), 본 실험에서 반응 2~5시간에서의 pH는 4.5~5.6로써 비교적 낮은 pH 상태에서도 Cd와 Mn의 제거효율은 각각 42.9~63.1%와 25.6~32.1%로 나타났다. 이와 같이 Cd와 Mn의 침전 pH 영역 보다 훨씬 낮은 pH 구간에서도 일정 정도의 제거반응이 일어난 결과는, ZS 세라믹의 알칼리 공급에 의한 침전 및 공침 반응뿐만 아니라 ZS 세라믹에 의한 흡착 및 이온교환 반응도 동시에 작용하여 Cd와 Mn 중금속이 제거된다는 사실을 시사하고 있다고 생각된다.

Fig. 6(d)는 반응시간에 따른 산성광산배수 내 황산이온의 농도변화를 나타낸 결과이다. 황산이온의 농도는 반응시간이 경과할수록 pH 상승과 더불어 지속적으로 감소하여 황산이온의 제거효율은 상승하였다. 반응초기에 황산이온 농도의 급격한 감소를 보이다가 점차 감소속도는 줄어드는 경향을 보였다. 반응 5시간의 지점에서는 황산이온의 제거효율이 약 65%이었으며 반응 24시간에서는 약 72%의 제거효율을 나타내었다.

#### 4. 결 론

천연 제올라이트와 제강전로슬래그를 혼합·소성한 ZS 세라믹을 이용한 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거 실험에서 얻어진 산성광산배수 처리특성에 관한 연구결과를 토대로 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) ZS 세라믹 내 천연 제올라이트에 대한 제강전로슬래그의 배합비가 증가할수록 중금속 제거효율 및 황산이온의 제거효율은 증가하였으나 ZS 세라믹의 결합력은 반대로 감소하는 경향을 나타내었다.
- (2) 소성온도는 증가할수록 ZS 세라믹의 결합력은 증가된 반면 중금속의 제거효율은 다소 감소되는 경향을 보였으나, 소성시간은 산성광산배수의 처리에 크게 영향을 미치는 인자가 아님을 확인할 수 있었다.
- (3) ZS 세라믹의 결합력 및 알칼리 공급능력, 중금속 및 황

산이온 제거능력, 에너지 비용을 기초로 판단할 때 산성광산배수의 처리를 위한 ZS 세라믹의 최적의 제작 조건은 Z:S 배합비 1:2~1:3, 소성온도 600~800°C, 소성시간 2시간인 것으로 판단된다.

- (4) Z:S 배합비 1:3, 소성온도 800°C, 소성시간 2시간의 조건에서 제작된 ZS 세라믹 2%의 투여농도 조건하의 산성광산배수 처리 실험 결과, 반응 5시간 후 산성광산배수 내 대부분의 중금속에서 100%에 가까운 매우 높은 제거효율을 보였고 황산이온의 제거효율은 77.1%를 나타내었다.
- (5) 상기 실험결과를 기초로 판단해 볼 때, 천연 제올라이트와 제강전로슬래그를 혼합·소성한 ZS 세라믹은 산성광산배수의 효과적인 처리제로서 적용될 가능성이 높을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(2010-0004389).

#### References

1. Bigham, J. M. and Nordstrom, D. K. (2000), Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In : Alpers, C. M., Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. (Eds.), Sulfate minerals, crystallography, geochemistry and environmental significance. Reviews in mineralogy and geochemistry, Mineralogical Society of America, Vol. 40, No. 1, pp. 362~369.
2. Carlson, L., Bigham, J. M., Schwertmann, U., Kyek, A. and Wagner, F. (2002), Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite : a comparison with synthetic analogues, Environmental Science and Technology, Vol. 36, pp. 1712~1719.
3. 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. 1~8.
4. Hallberg, K. B. and Johnson, D. B. (2005), Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors, Science of The Total Environment, Vol. 338, pp. 115~124.
5. Ji, S. W. and Yim, G. J. (2009), Mining damage and mining damage, Journal of the Korean Geosynthetic Society, Vol. 8, No. 3, pp. 22~29 (in Korean).
6. Jo, Y. D., Kim, H. S. and Ahn, J. W. (2007), Precipitation characteristics of heavy metal ions in coal mine drainage, Vol. 20, No. 2, pp. 125~134 (in Korean).
7. Johnson, D. B. and Hallberg, K. B. (2005), Acid mine drainage remediation options : a review, Science of The Total Environ-

- ment, Vol. 338, pp. 3~14.
8. Kim, D. H. and Yim, S. B. (2012a), Development of multi-functional ceramics for removal of heavy metals in acid wastewater using industrial by-product, *Journal of Korean Society on Water Environment*, Vol. 28, pp. 227~284 (in Korean).
  9. Kim, D. H. and Yim, S. B. (2012b), Removal characteristics of heavy metals in acid wastewater by ceramics using natural zeolite and converter slag, *Journal of the Korean Society of Environmental Engineering*, Vol. 34, pp. 239~246 (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 of mining damage and mining prevention, *Journal of Mine Reclamation and Technology*, Vol. 1, No. 1, pp. 5~25 (in Korean).
  11. Lee, K. Y., Jang, M., Park, I. G., Uum, T. Y. and Lim, K. H. (2013), A study on the application of manganese oxidizing bacteria for manganese treatment in acid mine drainage, *Journal of the Korena Society of Environmental Engineering*, Vol. 35, No. 8, pp. 564~570 (in Korean).
  12. Lindsay, W. L. (1979), *Chemical equilibria in soils*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, pp. 449~452.
  13. Oh, J. I. and Shim, Y. S. (2003), Statistical analysis of water quality of domestic acid mine drainage (AMD), *Journal of the Korean Society of Civil Engineering*, Vol. 23, No. 6B, pp. 587~596 (in Korean).
  14. Oh, J. I. and Park, J. S. (2005), Settling characteristics of AMD (Acid Mine Drainage) sludges produced by different alkali-neutralizer use, *Journal of the Korean Society of Civil Engineering*, Vol. 25, No. 4B, pp. 309~315 (in Korean).
  15. Park, H. S. (2011), Field application and maintenance of the passive treatment system depending on chemical characteristics of mine water, Ph D. dissertation, Chonnam National University, pp. 6~19 (in Korean).
  16. Park, Y. G., Park, J. S. and Hong, S. J. (2005), Neutralization treatment of acid mine drainage using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , *Journal of the Korean Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 16, No. 3, pp. 391~396 (in Korean).
  17. Schwertmann, U., Bigham J. M. and Murad, E. (1995), The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment, *European Journal of Mineralogy*, Vol. 7, pp. 547~552.
  18. Sung, I. J., Park, S. K., Yang, J. K., Bae S. D., Jin, H. J. and Choi, S. I. (2014), Field-scale treatment of acid mine drainage by hybrid electrolysis process, Vol. 19, No. 3, pp. 142~152.