

ORIGINAL ARTICLE

목분 기포제를 이용한 산업부산물 소재 다공성 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리특성 연구

이영남 · 임수빈*

경성대학교 건설환경도시공학부

Treatment Characteristics of Acid Mine Drainage by Porous Ceramics using Wood Flour as Pore-forming Agent

Yeong-Nam Lee, Soo-Bin Yim*

School of Civil, Urban, and Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 48434, Korea

Abstract

This study was conducted to investigate the removal characteristics of heavy metals and sulfate ion from acid mine drainage by porous zeolite-slag ceramics (ZS ceramics) that was prepared by adding wood flour as pore-foaming agent while calcining the mixtures of natural zeolite and converter slag. The batch test showed that the removal efficiency of heavy metals by pellet-type porous ZS ceramics increased as the particle size of wood flour was decreased and as the weight mixing ratio of wood flour to ZS ceramics was increased. The optimal particle size and weight mixing ratio of wood flour were measured to be 75 μm and 7~10%, respectively. The removal test with the porous ZS ceramics prepared in these optimal condition showed very high removal efficiencies: more than 98.4% for all heavy metals and 73.9% for sulfate ion. Relative to nonporous ZS ceramics, the increment of removal efficiency of heavy metals by porous ZS ceramics with 75 μm and 10% wood flour was 5.8%, 60.5%, 36.9%, 87.7%, 10.3%, and 57.4% for Al, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn, respectively. The mechanism analysis of removal by the porous ZS ceramics suggested that the heavy metals and sulfate ion from acid mine drainage are eliminated by multiple reactions such as adsorption and/or ion exchange as well as precipitation and/or co-precipitation.

Key words : Acid mine drainage, Porous Zeolite-Slag (ZS) ceramics, Wood flour, Pore-forming agent, Precipitation, Adsorption

1. 서론

국내 광산의 총 합계는 5,396개소이며 4,803개소가 휴광 혹은 폐광 상태로서 적절한 복원시설 없이 방치

되어 있는 실정이다(Mine Reclamation Corporation, 2013). 이러한 휴·폐광산 내 폐광석 및 광미 등은 우수나 지하수 등과 접촉할 경우 산도와 중금속의 농도가 높은 산성광산배수(acid mine drainage)를 발생시키게

Received 17 January, 2018; Revised 20 February, 2018;

Accepted 21 February, 2018

*Corresponding author: Soo-Bin Yim, School of Civil, Urban, and Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 48434, Korea

Phone : +82-51-663-4737

E-mail : ysb9643@ks.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

된다. 산성광산배수는 주변의 생태계를 파괴시킬 뿐만 아니라 백색 혹은 황적색의 퇴적물을 발생시켜 시각적 혐오감을 초래하고 콘크리트 구조물을 부식시키는 문제들을 일으키게 된다(Linsay, 1979; Johnson and Hallberg, 2005; Kang et al., 2010).

산성광산배수 처리를 위한 다양한 방법들 중 침전법은 석회석이나 소석회 등의 중화제를 이용하여 중금속을 수산화물의 형태로 제거는 방법으로서, 현재까지 산성광산배수의 처리에 가장 널리 적용되어온 단위공정 중의 하나이다(Oh and Park, 2005; Doshi, 2006, Ji and Yim, 2009). 하지만 기존 중화제를 이용하는 침전법은 몇 가지 제한점을 가지고 있다고 알려져 있다(Kwon et al., 2007; Park, 2011). 침전 pH 영역이 높은 중금속을 제거하기 위해서는 강알칼리 상태를 유지해야 하므로 산성광산배수 내 모든 중금속에 대해 높은 제거효율을 유지하기 어렵고, 장기 운전 시 중화제 표면에 침전 슬러지가 피복되어 알칼리 공급능이 저하될 우려가 있으며, 고가의 중화제 약품을 지속적으로 사용함으로써 경제성이 떨어지게 되는 문제점 등이 한계점으로 지적되어 왔다.

이러한 기존 침전법의 문제점을 개선하기 위하여 최근 Lee and Yim(2017)은 중금속에 대한 흡착 및 이온교환 능력이 우수한 천연제올라이트와 알칼리 공급능력이 뛰어나고 산업부산물의 특성상 저비용의 제강전로슬래그를 혼합·소성한 Zeolite-Slag ceramics (ZS 세라믹)을 산성광산배수의 처리에 적용한 바 있다. 그들은 연구에서 최적의 조건에서 제작된 ZS 세라믹의 경우, 산성광산배수 내 다양한 중금속(Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)에 대하여 대부분 검출한계치 이내로 제거가 가능하고 황산이온에 대해서도 최대 77.1% 정도의 높은 제거효율로 처리 가능하다고 보고하고 있다. 이러한 ZS 세라믹은 알칼리 공급능력이 뛰어나고 소재의 특성으로 인해 침전뿐만 아니라 흡착 및 이온교환의 처리기능이 복합적으로 작용할 수 있으며 산업부산물 소재의 특성상 경제성 측면에서 뛰어난 처리제로 평가될 수 있다. 하지만 ZS 세라믹을 장기간 보다 효과적으로 산성광산배수의 처리에 이용하기 위해서는 세라믹 내 기공을 형성시키는 다공화 공정을 통해 ZS 세라믹의 처리능력을 향상시킬 필요가 있을 것으로 생각된다.

ZS 세라믹을 다공화시킬 경우 비표면적이 증가되어 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온과의 제거반응이 활성화되고, ZS 세라믹 내 많은 기공을 통해 CaO 성분의 원활한 용출로 인해 ZS 세라믹의 알칼리 공급능력도 함께 커지게 되며, 부피대비 질량이 감소되는 경량화로 인해 운전 및 유지관리에 많은 도움이 있을 것으로 예상된다.

ZS 세라믹을 다공화시키기 위한 기포제로 다양한 재료가 가능하지만 본 연구에서는 ZS 세라믹을 소성하는 과정에서 함께 첨가시킴으로써 연소과정에서 발생하는 연소가스에 의해 ZS 세라믹 내 미세기공을 형성시킬 수 있고 비용이 비교적 저렴하여 경제적 측면에서 유리할 것으로 판단되는 톱밥의 미분말 형태인 목분에 주목하게 되었다. Kim et al.(2010)은 적점토를 대상으로 폐톱밥을 기공 형성을 위한 기포제로 사용한 다공성 세라믹 담체를 제조하여 물성을 연구한 결과, 미세기공과 거대기공의 다양한 형태의 기공이 담체 내에 형성되었으며 담체에 필요한 기공률이 충분히 확보될 정도로 첨가된 폐톱밥이 적점토 세라믹의 적절한 기공 형성제로 작용하였다는 결과를 발표한 바가 있다. 이와 같이 목분을 ZS 세라믹의 소재인 천연제올라이트와 제강전로슬래그와 함께 800℃ 이상의 조건에서 혼합·소성할 경우, Kim et al.(2010)의 연구에서 확인되었듯이 목분이 기화되는 과정에서 ZS 세라믹 내에 다양한 형태의 기공들이 생성되면서 ZS 세라믹이 다공성의 특성을 가지게 될 것으로 생각된다.

한편, ZS 세라믹은 천연제올라이트와 제강전로슬래그의 특성으로 인해 침전 및 공침 반응뿐만 아니라 흡착 및 이온교환 반응이 복합적으로 발생할 것으로 예측은 하고 있지만 실제 이러한 반응들이 산성광산배수의 처리에 기여하는 지에 대한 내용은 아직 밝혀진 바가 없기 때문에 이에 대한 연구가 필요한 상황이다. 이들 반응들은 산성광산배수의 처리과정에서 동시 다발적으로 발생되기 때문에 각 반응의 기작을 독립적으로 명확하게 구분하여 밝히기는 어렵다고 생각되지만, 목분이 첨가된 다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리과정을 보다 명확하게 이해하기 위해서는 최소한 다공성 ZS 세라믹의 알칼리 공급에 의한 침전 및 공침 반응 이외에 다공성 ZS 세라믹 표면에서

Table 1. Concentration of artificial acid mine drainage

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

흡착 및 이온교환반응이 실제 발생하는지에 대해서는 거시적으로나마 밝힐 필요가 있다고 판단된다.

이에 본 연구에서는 천연제올라이트와 제강전로슬래그를 기포제인 목분과 함께 혼합·소성한 다공성 ZS 세라믹을 이용하여 산성광산배수의 처리특성을 파악하고, 다공성 ZS 세라믹 내 목분이 산성광산배수의 처리에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 또한 목분 첨가 다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거기작에 대해서도 거시적으로 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리특성을 파악하고 산성광산배수의 처리기작을 구명하기 위해서는 산성광산배수의 수질이 되도록 균질할 필요가 있으므로 본 실험에서는 전국 산성광산배수의 평균수질을 모사한 인공 산성광산배수를 제조하여 사용하였다. 인공 산성광산배수의 수질은 문헌(Oh and Shim, 2003)을 통해 국내 산성광산배수 지역에서 조사된 중금속 평균 농도 및 pH 평균값의 95% 신뢰구간 내에서 얻어진 값을 사용하여 제조하였다. 국내 산성광산배수 내 주요 중금속인 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn을 대상으로 실험을 수행하였으며 인공 산성광산배수의 중금속 및 황산이온 농도 및 pH는 Table 1에 나타내었다. 또한 실제 산성광산배수 내 높은 황산이온 농도를 모사하기 위하여 인공 산성광산배수를 제조할 때 되도록 황산이온을 함유하고 있는 약품을

실험에 사용하였다. 중금속 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn의 공급원으로 각각 Al₂(SO₄)₃ · 13H₂O, Na₂HAsO₄ · 7H₂O, 3CdSO₄ · 8H₂O, CuSO₄ · 5H₂O, Fe(SO₄)₃ · 7H₂O, MnSO₄ · H₂O, Pb(NO₃)₂, ZnSO₄ · 7H₂O 약품을 사용하였다.

본 실험에 사용된 천연제올라이트는 H교역(주)에서 구입한 재료를 이용하였고 제강전로슬래그는 G 제철소에서 산업부산물로 발생하는 재료를 분말형태로 이용하였다. 천연제올라이트와 제강전로슬래그는 ASTM 표준체(#200(75 μm) 통과, #325(45 μm) 잔류)를 사용하여 체 분리 후 사용하였고 실험에 사용된 천연제올라이트와 제강전로슬래그의 조성성분은 Table 2에 나타내었다. 천연제올라이트의 주성분은 SiO₂로서 66.5%의 함유율을 나타내었고 제강전로슬래그의 주성분은 알칼리 유발물질인 CaO로서 42.9%의 함유율을 가지고 있는 것으로 조사되었다. 기포제로 사용된 목분은 G사에서 제공하는 재료를 120℃에서 24시간 건조 후 ASTM 표준체((#50(300 μm), #100(150 μm), #200(75 μm), #325(45 μm))로 체 분리하여 사용하였다.

2.2. 펠렛형 다공성 ZS 세라믹의 제작

산성광산배수의 처리를 위한 회분식 실험에서는 천연제올라이트와 제강전로슬래그를 주원료로 기포제인 목분과 함께 혼합·소성된 다공성 ZS 세라믹을 펠렛형으로 제조하여 사용하였다. 천연제올라이트와 제강전로슬래그를 목분과 함께 적절한 배합비에 맞춰 1 L 비이커에 넣고 소량의 증류수를 첨가하여 반죽형태가 될 때까지 고르게 혼합한 후, 성형틀에 혼합반죽을

Table 2. Chemical composition of natural zeolite and converter slag

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃	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

넣고 재킷을 이용하여 압력을 가한 상태에서 지름 1.3 mm과 높이 2.0 mm의 펠렛형 다공성 ZS 세라믹을 제작하였다. 제작된 펠렛형 다공성 ZS 세라믹은 24시간 자연 풍건시킨 후, 전기로를 이용하여 800℃ 온도에서 2 시간 동안 소성하여 자연건조 시켰다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 회분식 실험

펠렛형 다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거특성을 파악하기 위한 실험은 polystyrene 재질의 tube 형태의 회분식 반응조에서 수행되었다. 인공 산성광산배수를 조제하고 pH를 2.5로 일정하게 조정한 후, 50 mL polystyrene tube에 인공 산성광산배수 용액 30 mL를 주입하고 실험 목적에 맞게 적절량의 펠렛형 다공성 ZS 세라믹을 주입하였다. 회분식 반응조를 shaking incubator에서 평형상태에 도달하기에 충분한 반응시간인 5 시간동안 25℃ 상태에서 100 rpm의 속도로 교반한 후, 원심분리기를 이용하여 고액분리 후 상등액을 분취하였으며 분석에 이용하였다.

2.3.2. 제거기작 실험

다공성 ZS 세라믹을 반응조에 투여한 상태에서 산성광산배수 내 중금속과 황산이온의 제거는 침전, 공침, 흡착, 이온교환의 모든 반응에 의한 결과로 해석할 수 있으며, 다공성 ZS 세라믹이 투여되지 않은 상태에서 pH 조정에 의한 산성광산배수 내 중금속과 황산이온의 제거는 흡착 및 이온교환 반응이 발생할 수 있는 매체가 없기 때문에 침전 및 공침 반응에 의한 중금속과 황산이온의 제거의 결과라고 해석이 가능하다. 따라서 다공성 ZS 세라믹을 투여한 경우와 투여하지 않은 경우에 대한 중금속과 황산이온의 제거효율의 차이는 흡착 및 이온교환 반응에 의한 결과값을 의미하게 되므로 흡착 및 이온교환 반응에 의한 제거효율과 침전 및 공침 반응에 의한 제거효율을 식 (1)과 같이 분리하여 산정할 수 있게 된다.

$$\begin{aligned} & \text{흡착 및 이온교환에 의한} \\ & \text{산성광산배수의 처리효율} = \\ & \text{모든 반응에 의한} \quad \text{침전 및 공침에 의한} \\ & \text{산성광산배수의 처리효율} \quad \text{산성광산배수의 처리효율} \end{aligned} \quad (1)$$

다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리기작을 파악하기 위한 실험에서는 식 (1)을 이용하여 pH 영역별로 다공성 ZS 세라믹에 의한 침전 및 공침 반응에 의한 제거효율과 흡착 및 이온교환 반응에 의한 제거효율을 분리하여 파악하였다.

2.3.3. 분석 방법

다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수의 처리실험에서 중금속과 황산이온의 농도는 각각 ICP-AES (Optima 2100DV, Perkin Elmer, USA)와 Ion Chromatography (ICS-1100, Dionex, USA)를 이용하여 분석하였다. 분석시료는 원심분리기를 사용하여 고액분리 후 0.45 μm membrane filter를 사용하여 여과한 후 희석하여 중금속과 황산이온 농도를 측정하였다.

다공성 ZS 세라믹의 반응 전과 후의 중량 변화를 측정하여 표면으로부터 분해되거나 부서지는 세라믹의 양을 비교하여 다공성 ZS 세라믹의 마모율(AR : Abrasion Ratio)로 계량화함으로써 다공성 ZS 세라믹의 결합력을 간접적으로 산정하였다. 다공성 ZS 세라믹의 마모율은 식 (2)와 같이 산정하였다. 식 (2)를 이용하여 산출된 마모율의 값이 100%에 가까울수록 결합력은 0%에 근접하게 된다. 다공성 ZS 세라믹의 마모율은 결합력과 반비례 관계이므로 산정된 마모율은 다공성 ZS 세라믹의 결합력을 파악하는 지표로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

$$AR(\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad (2)$$

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 ZS 세라믹 내 목분의 조건에 따른 산성광산배수의 처리특성

3.1.1. 다공성 ZS 세라믹 내 목분의 입경

본 실험에서는 목분의 첨가에 따른 다공성 ZS 세라

믹의 알칼리 공급능력, 중금속 및 황산이온의 제거효율, 다공성 ZS 세라믹의 결합력의 변화를 회분식 실험으로 파악하고자 하였다. 본 실험에 사용된 펠렛형 다공성 ZS 세라믹은 천연제올라이트(zeolite)와 제강전로슬래그(slag)의 배합비(Z:S)는 1:2, 목분의 농도는 세라믹 전체 중량대비 5%, 소성온도 800℃, 소성시간 2 시간의 조건에서 제작되었으며 회분식 실험은 세라믹의 투여농도는 2%와 반응시간 5 시간의 조건에서 수행되었다.

Fig. 1(a)는 다공성 ZS 세라믹 내 첨가된 목분의 입경의 변화에 따른 산성광산배수의 반응 후 pH의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 1(a)에서 보듯이 첨가되는 목분의 입경이 작을수록 변화의 크기는 작지만 반응 후 pH가 증가하는 것으로 나타났다. 목분의 입경 75 μm 의 조건에서 반응 전 pH 2.4에 대해 반응 후 pH는 6.2로 pH가 증가하였고 입경 300 μm 일 때 반응 후 pH는 6.0로서 목분의 입경이 클수록 pH 변화율은 감소하는 것으로 관측되었다. Fig. 1(a)에서 목분의 입경 0 μm 조건은 비다공성 ZS 세라믹에 의한 실험결과를 의미하는 것으로 목분이 첨가되지 않은 비다공성 ZS 세라믹에 의한 반응 후 pH는 5.5로서 목분이 첨가된 다공성 ZS 세라믹에 비해 반응 후 pH가 낮게 관측되었다. 이와 같이 목분이 첨가된 다공성 ZS 세라믹의 경우 비다공성 ZS 세라믹에 비하여 알칼리의 변화량이 증가되었으며 이를 통해 ZS 세라믹에 첨가된 목분이 세라믹의 알칼리 공급능력을 향상시킨다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 목분의 입경이 작을수록 세라믹 내 미세한 기공이 많이 생성되어 외부와 접촉할 비표면적이 증가되고 이로 인해 ZS 세라믹 내 알칼리 유발 물질인 CaO 성분의 용출량이 증가되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 1(b)는 목분의 입경에 따른 다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속 농도의 변화를 나타낸 결과이다. 목분의 입경이 작을수록 다공성 ZS 세라믹에 의한 중금속의 제거효율은 변화의 폭은 작지만 증가하는 것으로 나타났다. Al, As, Cu, Fe, Pb 중금속의 경우 목분의 입경 75 μm 인 다공성 ZS 세라믹에 의한 제거효율이 Al 99.9%, As 99.9%, Cu 99.9%, Fe 99.7%, Pb 98.9%로서 매우 높은 제거효율을 보였다. 하지만 비다공성 ZS 세라믹에 의한 제거효율도 Al

99.9%, As 99.9%, Cu 92.0%, Fe 99.7%, Pb 97.0%로서 목분이 존재하지 않는 상태에서 이미 높은 제거효율을 나타내고 있었기 때문에 다공성 ZS 세라믹에 첨가된 목분에 의한 중금속의 제거효율의 향상 효과가 뚜렷하게 나타나지 못하였다. 하지만 Cd, Mn, Zn 중금속의 경우 비다공성 ZS 세라믹에 의한 제거효율은 Cd 50.1%, Mn 14.8%, Zn 63.5%이었으나 목분의 입경 75 μm 의 조건에서 다공성 ZS 세라믹의 경우 Cd 89%, Mn 56.6%, Zn 97.1%로서 첨가된 목분이 중금속 제거효율의 변화에 미치는 영향이 Cd, Mn, Zn 중금속에서 상대적으로 크게 나타났는데, 이는 Cd와 Zn의 경우 침전 pH 영역이 5~7이고 Mn의 경우 침전 pH 영역은 6~9의 범위로 Al, As, Cu, Fe, Pb 중금속보다 상대적으로 침전 pH 영역이 높기 때문에 비다공성 ZS 세라믹에 의한 반응 후 pH가 Cd, Mn, Zn 중금속의 침전이 본격적으로 발생하는 pH 조건에 도달하지 못하였지만, 다공성 ZS 세라믹과의 반응 후에는 Cd, Mn, Zn 중금속의 침전 pH 영역까지 pH가 상승함으로써 Cd, Mn, Zn 중금속의 제거효율이 증가되었기 때문인 것으로 생각된다. 목분의 입경이 작을수록 중금속 제거효율이 증가되는 결과는 목분의 입경이 작을수록 세라믹 내 미세한 기공이 많이 생성되어 외부 물질과 반응 가능한 비표면적의 증가로 인해 중금속의 제거효율이 향상되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 1(c)는 다공성 ZS 세라믹 내 목분의 입경의 크기에 따른 세라믹의 결합력을 나타내는 마모율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 1(c)에서 보듯이 목분의 입경에 따른 마모율의 변화량은 크게 나타나지 않았으며 모든 입경 조건에서 마모율이 5% 이내로서 거의 비슷하게 관측되었다. 따라서 목분의 입경은 다공성 ZS 세라믹의 마모율에는 크게 영향을 미치는 인자는 아닌 것으로 나타났다. 세라믹의 마모율은 세라믹의 결합력과 반비례의 관계가 있으므로 5%의 비교적 낮은 마모율은 상대적으로 다공성 ZS 세라믹이 높은 결합력을 가지고 있음을 의미한다. Lee and Yim(2017)의 연구에서 ZS 세라믹의 결합력 실험을 통해 산성광산배수의 처리에 적합한 마모율은 10~15% 범위라고 보고하는 점을 감안할 때, 본 실험에서 모든 입경 조건의 다공성 ZS 세라믹은 산성광산배수의 처리에 적합한 결합력을 가지고 있는 것으로 나타났다.

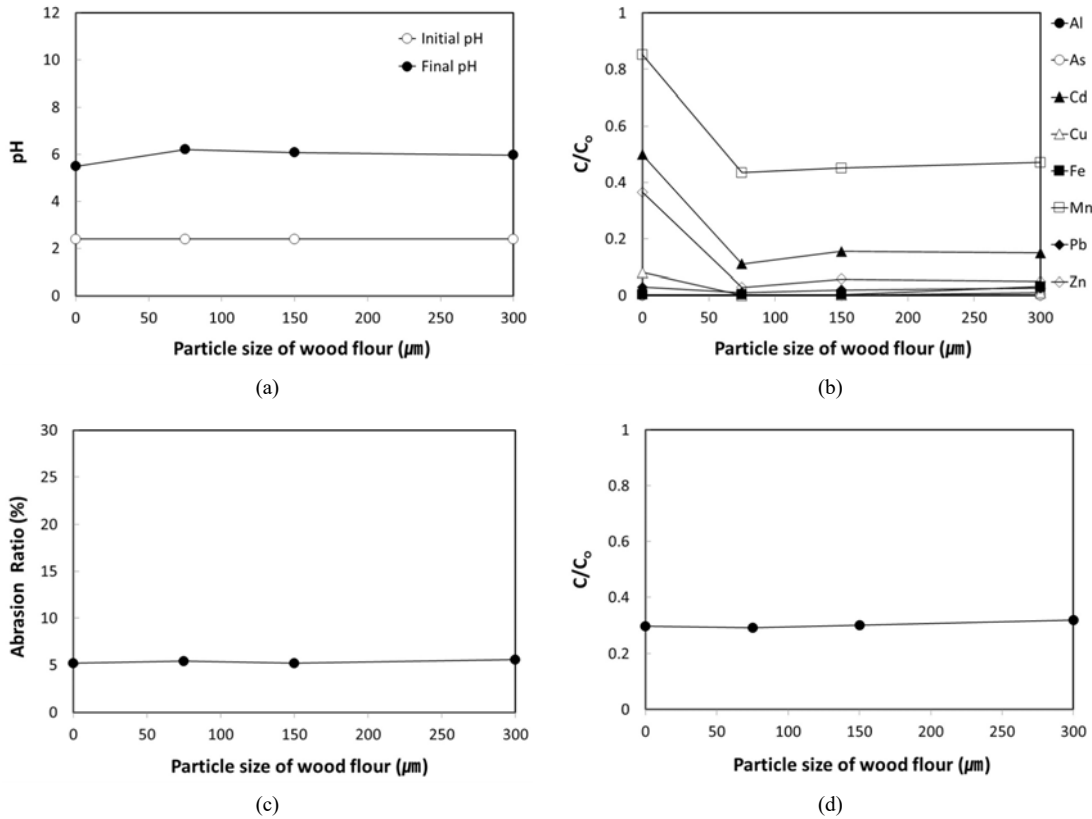


Fig. 1. Variation of (a) pH, (b) concentration of heavy metals, (c) abrasion ratio, and concentration of sulfate ion according to particle size of wood flour in porous ZS ceramics.

Fig. 1(d)는 다공성 ZS 세라믹 내 목분의 입경변화에 따른 산성광산배수 내 황산이온의 농도변화를 나타낸 결과이다. 목분의 첨가 여부와 입경의 크기와는 상관없이 황산이온 제거효율의 변화는 크게 나타나지 않았다. 비다공성 ZS 세라믹에 의한 황산이온의 제거효율은 70.2%이었고 75 μm 입경의 목분이 첨가된 다공성 ZS 세라믹에 의한 황산이온의 제거효율은 70.7%로서 제거효율의 차이는 크게 나타나지 않았으며 다른 입경의 조건에서도 유사한 제거효율을 보였다. 따라서 목분의 입경은 다공성 ZS 세라믹에 의한 황산이온의 제거에 큰 영향을 미치는 인자는 아닌 것으로 생각된다.

상기 실험결과를 통해 ZS 세라믹 내 목분의 사용여부는 알칼리 공급능력과 중금속의 제거능력 측면에서 일정 부분 영향을 미치는 것으로 파악되었으며, 다공

성 ZS 세라믹 내 첨가되는 목분의 입경이 작을수록 중금속의 제거효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 알칼리 공급능력과 중금속의 제거능력을 고려할 때 다공성 ZS 세라믹 내 첨가하는 목분의 입경은 75 μm가 적합할 것으로 판단된다.

3.1.2. 다공성 ZS 세라믹 내 목분의 배합농도

본 실험에서는 최적의 입경으로 확인된 75 μm의 목분을 사용하여 목분의 배합농도에 따른 다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 처리특성을 파악하고자 하였다. ZS 세라믹의 전체 중량 대비 목분의 배합농도를 0~10%까지 변화시켜 가며 다공성 ZS 세라믹에 의한 pH, 중금속 및 황산이온의 제거효율, 마모율의 변화를 살펴보았다. 본 회분식 실험은 세라믹의 투여농도는 1.5%와 반응시간 5 시간의 조건에서 수행되었다.

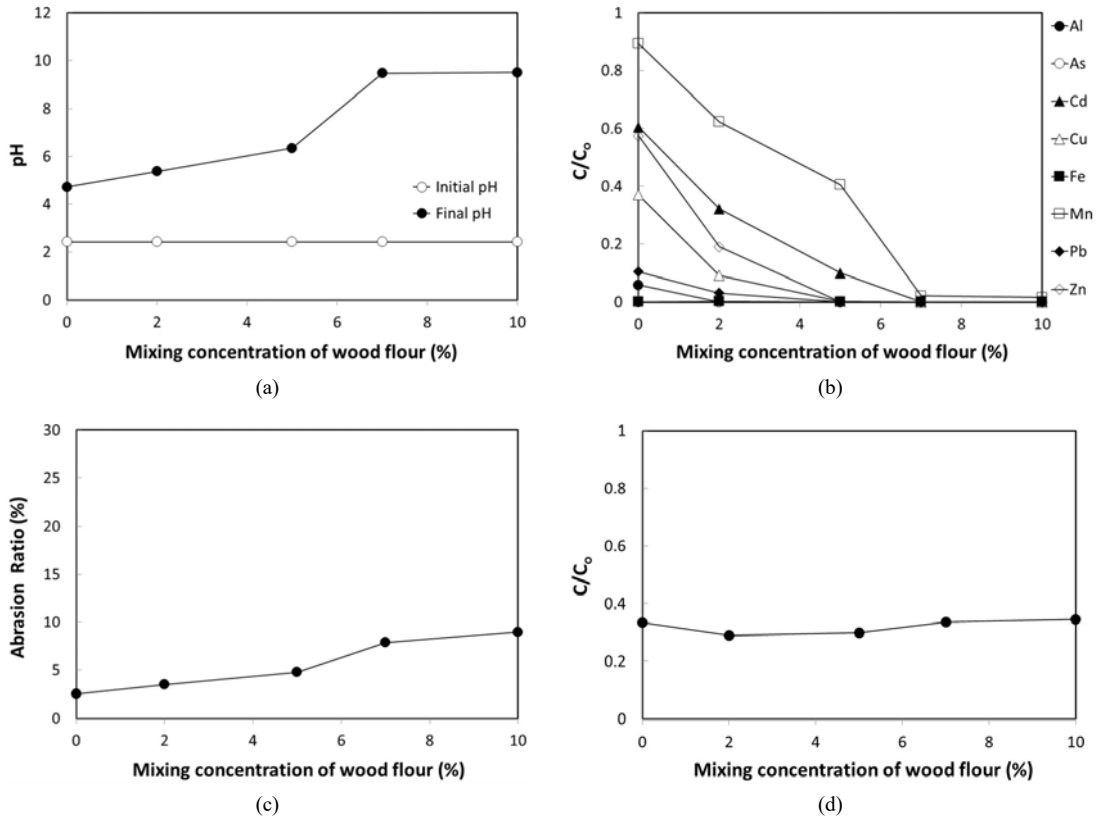


Fig. 2. Variation of (a) pH, (b) concentration of heavy metals, (c) abrasion ratio, and (d) concentration of sulfate ion (SO_4^{2-}) according to mixing concentration of wood flour in porous ZS ceramics.

Fig. 2(a)는 다공성 ZS 세라믹 내 목분의 배합농도에 따른 산성광산배수의 pH의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 2(a)에서 보듯이 목분의 배합농도를 증가시킬수록 산성광산배수의 반응 후 pH는 같이 상승하였다. 목분이 첨가되지 않은 비다공성 ZS 세라믹을 나타내는 배합농도 0%의 조건에서 pH는 2.4에서 4.7로 변화되었으나 목분이 2% 첨가된 다공성 ZS 세라믹은 반응 후 pH가 5.4로 증가하였다. 이후 목분의 배합농도가 높아질수록 pH도 증가되어 목분의 배합농도가 10%에서 산성광산배수의 반응 후 pH는 9.5까지 증가하는 것으로 나타났다. 목분의 배합농도 증가에 따라 pH도 증가하는 것은 목분의 배합농도가 높을수록 다공성 ZS 세라믹 내 기공의 생성량이 많아지고 이로 인해 산성광산배수와와의 반응면적이 증가되어 다공성 ZS 세라믹으로부터 알칼리 공급물질의 양이 증가되

었기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 2(b)는 목분의 배합농도에 따른 산성광산배수 내 중금속 농도의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 2(b)에 나타나 있듯이 모든 중금속에 대하여 목분의 배합농도가 증가할수록 중금속의 제거효율은 크게 증가하는 것으로 나타났다. As와 Fe의 경우 모든 목분의 배합농도 조건에서 중금속의 제거효율이 각각 99.9%와 99.5% 이상의 높은 제거효율을 보이고 있었다. 배합농도 0%의 목분이 첨가되지 않은 조건에서 Al, Cu, Pb 중금속의 제거효율은 Al 94.2%, Cu 63.1%, Pb 89.7%이었으나 목분의 배합농도 5% 이상의 조건에서 세 중금속 모두 99.7% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 일반적으로 침전 pH 영역이 높아서 강한 알칼리 상태가 아니면 침전제거가 힘든 중금속으로 알려져 있는 Cd, Mn, Zn 중금속의 경우 목분이 첨가

되지 않은 조건에서 중금속의 제거효율은 Cd 39.5%, Mn 10.7%, Zn 42.6%로서 다른 중금속에 비하여 비교적 낮은 제거효율을 나타내었으나, 목분의 배합농도 2%의 조건에서 제거효율은 Cd 67.99%, Mn 37.7%, Zn 81.1%로 나타났고 목분의 배합농도 10%의 조건에서는 제거효율은 Cd 99.9%, Mn 98.4%, Zn 99.9%까지 증가하는 것으로 파악되었다.

Fig. 2(c)는 목분의 배합농도에 따른 다공성 ZS 세라믹의 마모율을 나타낸 결과이다. 목분의 배합농도가 증가할수록 다공성 ZS 세라믹의 마모율도 같이 증가하는 것으로 관측되었다. 목분을 첨가하지 않은 비다공성 ZS 세라믹의 마모율은 2.5%를 나타내었고 배합농도 10% 조건에서 다공성 ZS 세라믹의 마모율은 9.0%까지 증가하였다. 마모율이 9.0%로 증가한 만큼 결합력은 반비례하여 감소되지만 Lee and Yim(2017)의 연구에서 ZS 세라믹의 마모율이 10~15% 범위까지 산성광산배수 처리에 적합한 결합력의 범위에 속한다고 알려져 있기 때문에, 목분의 10% 배합농도의 조건에서 제작된 다공성 ZS 세라믹은 적절한 결합력을 유지할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 2(d)는 목분의 배합농도에 따른 산성광산배수 내 황산이온의 농도변화를 나타낸 결과이다. 비다공성 ZS 세라믹은 66.6%의 제거효율을 보였고 10%의 배합농도 조건에서 황산이온의 제거효율은 65.4%로서 첨가된 목분으로 인한 황산이온의 제거효율의 변화는 크게 나타나지 않았다. 황산이온의 최대 제거효율은 배합농도 2%의 조건에서 71.3%로 나타났지만 최소 제거효율과의 차이가 5% 이내로서 목분의 배합농도는 황산이온의 제거효율에 큰 영향을 미치는 인자가 아니라고 판단된다.

상기 실험결과에서 다공성 ZS 세라믹의 알칼리 공급능력, 산성광산배수 내 중금속의 제거효율, 안정적인 결합력을 고려할 때 다공성 ZS 세라믹 내 목분의 배합농도는 7~10%가 적절할 것으로 판단된다.

Fig. 3은 목분의 입경 75 μm 와 배합농도 10% 조건에서 제작된 다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 내 중금속 제거효율을 목분이 첨가되지 않은 비다공성 ZS 세라믹과 비교한 결과이다. 비다공성 ZS 세라믹에 의한 중금속의 제거효율은 Al 94.2%, As 99.9%, Cd 39.5%, Cu 63.1%, Fe 99.9%, Mn 10.7%, Pb

89.7%, Zn 42.6%로 관측되었다. 이에 비하여 최적의 목분의 입경 및 배합농도 조건에서 제작된 다공성 ZS 세라믹에 의한 중금속의 제거효율은 Al 99.9%, As 99.9%, Cd 99.9%, Cu 99.9%, Fe 99.9%, Mn 98.4%, Pb 99.4%, Zn 99.9%로서 산성광산배수 내 모든 중금속에 대해 매우 높은 제거효율을 나타내었다. 비다공성 ZS 세라믹의 중금속 제거효율 대비 다공성 ZS 세라믹의 중금속 제거효율의 증가폭은 중금속별로 Al 5.8%, Cd 60.5%, Cu 36.9%, Mn 87.7%, Pb 10.3%, Zn 57.4%이었으며 중금속의 제거효율의 증가폭이 크게 나타난 중금속의 순위는 Mn > Cd > Zn > Cu > Pb > Al로 나타나 왔다. 이와 같이 중금속별로 제거효율의 증가폭이 다르게 나타난 것은 목분 첨가에 의한 다공성 ZS 세라믹의 알칼리 공급의 증가로 인한 반응 후 pH의 상승으로 인하여 상대적으로 침전 pH 영역이 높은 중금속일수록 목분 첨가 다공성 ZS 세라믹에 의한 중금속 제거효율의 증가폭이 크게 나타난 것과 관련성이 있는 것으로 파악된다. 특히 Cd, Mn, Zn 중금속에 대한 제거효율의 증가폭이 모두 50% 이상으로 크게 나타났다. Cd, Mn, Zn 중금속은 모두 침전 pH 영역이 높아서 강한 알칼리 조건이 아니라면 침전에 의한 제거가 일반적으로 어려운 중금속들이니 점을 감안하면 다공성 ZS 세라믹의 기포제로 사용된 목분은 산성광산배수의 처리효율을 향상시키는데 매우 중요한 영향인자라는 사실을 확인할 수 있었다.

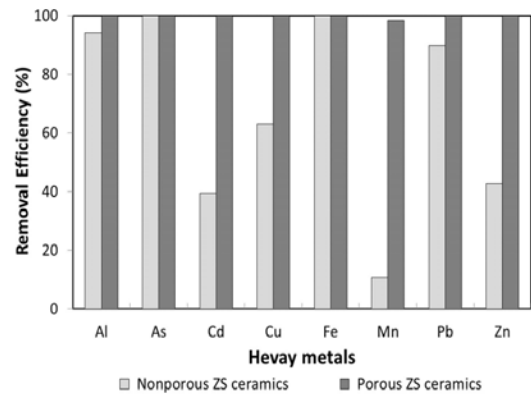


Fig. 3. Comparison of removal efficiency of heavy metals by nonporous ZS ceramics and porous ZS ceramics with 10% mixing concentration of wood flour.

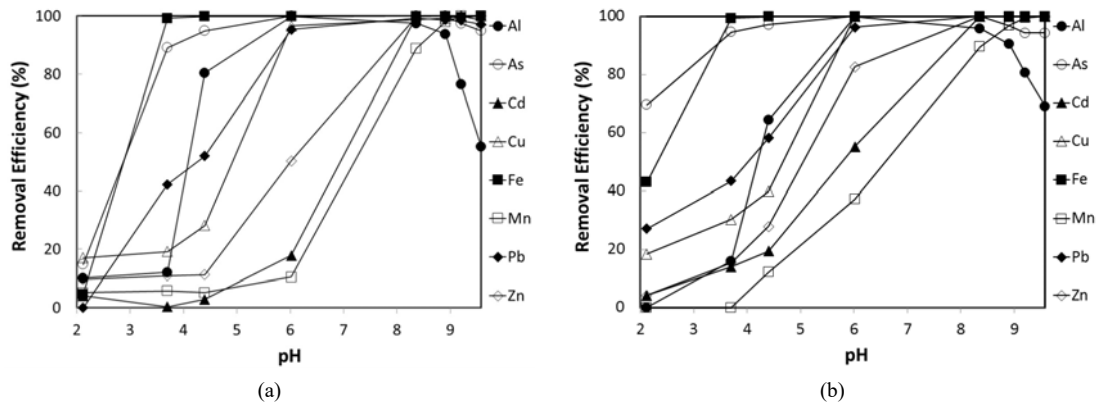


Fig. 4. Removal efficiency of heavy metals according to pH (a) without and (b) with porous ZS ceramics in acid mine drainage.

3.2. 다공성 ZS 세라믹에 의한 산성광산배수 처리기작

3.2.1. 산성광산배수 내 중금속의 제거기작

다공성 ZS 세라믹의 침전 및 공침 반응과 흡착 및 이온교환 반응이 산성광산배수 내 중금속의 제거에 미치는 영향을 파악하기 위하여, 다공성 ZS 세라믹이 투여된 경우와 투여되지 않은 경우에 대하여 pH별로 중금속 제거효율을 비교하여 침전 및 공침에 의한 중금속 제거효율과 흡착 및 이온교환에 의한 중금속 제거효율을 분리하여 산정하고자 하였다.

Fig. 4(a)는 다공성 ZS 세라믹이 투여되지 않은 상태에서 pH만을 조절하여 얻어진 중금속의 제거효율을 나타낸 결과이며 이 중금속의 제거효율은 침전 및 공침 반응에 의한 결과로 해석이 가능하다. Al와 As는 각각 pH 3.5~6.0과 pH 2.0~5.0 영역에서 침전이 거의 완료되며 Fe는 pH 2.0~4.0 구간에서 99.0% 이상의 침전이 발생하였다. Cu와 Pb는 pH 3.0~7.0 구간에서 침전이 거의 완료되고 pH 6.0에서 Cu 96.6%와 Pb 95.3%의 침전이 발생하는 것으로 나타났다. Cd와 Zn의 경우 침전 pH 영역은 5.0~7.0로 관측되었고 pH 8.4에서 Cd 99.9%와 Zn 99.8%의 제거효율을 보였다. Mn은 침전 pH 영역이 가장 높은 6.0~9.0의 범위를 보였고 pH 8.9에서 제거효율은 98.0%로 나타났다.

기존 문헌에 의하면 Al은 pH 5.0에서 침전물을 형성하여 pH 7.0~9.0 구간에서 99.0%이상의 침전이 발생하고, As와 Fe은 pH 3.0부터 침전을 형성하여 각

각 pH 6.0과 pH 5.0 이상에서 침전이 완료된다(Wei et al., 2005; Cho et al., 2007). Cu는 pH 5.0에서 침전이 형성되고 pH 8.0에서 99.0% 이상의 침전이 발생하며 Pb은 pH 3 부근에서 침전이 시작되어 7.0 이상에서 본격적인 침전이 발생하게 된다(Oh and Park, 2005; Bok, 2017). Cd와 Mn은 pH 5.0과 pH 8.0 부근에서 침전이 형성되어 각각 pH 8.0과 pH 10.0 이상에서는 거의 99.0%이상이 침전물로 형성되며, Zn은 pH 5.0 부근에서 침전이 시작되고 pH 8이상에서 침전이 완료되는 것으로 알려져 있다(Oh et al., 2016; Lee, 2017).

상기 실험결과에서 보듯이 다양한 중금속이 함께 용존되어 있는 산성광산배수를 대상으로 얻어진 중금속별 침전 pH 영역은, 문헌에서 밝혀진 단일 중금속에 대한 침전 pH 영역보다 대부분 pH 1~2 정도 낮은 것으로 관측되었다. 이는 산성광산배수와 같이 여러 중금속들이 복합적으로 존재할 경우 단독 중금속이 존재할 경우의 침전 반응뿐만 아니라 다른 중금속의 침전물에 해당 중금속의 침전이 더해져 발생하는 공침 반응도 같이 일어나기 때문에 침전이 완료되는 pH 영역이 다소 낮아져 관측된 것으로 판단된다. 이러한 실험결과는 산성광산배수 내 중금속들은 다공성 ZS 세라믹에 의한 알칼리 공급에 의해 침전 반응뿐만 아니라 공침 반응도 함께 발생하여 제거될 수 있다는 사실을 시사하고 있다고 생각한다.

Fig. 4(b)는 다공성 ZS 세라믹이 투여된 상태에서

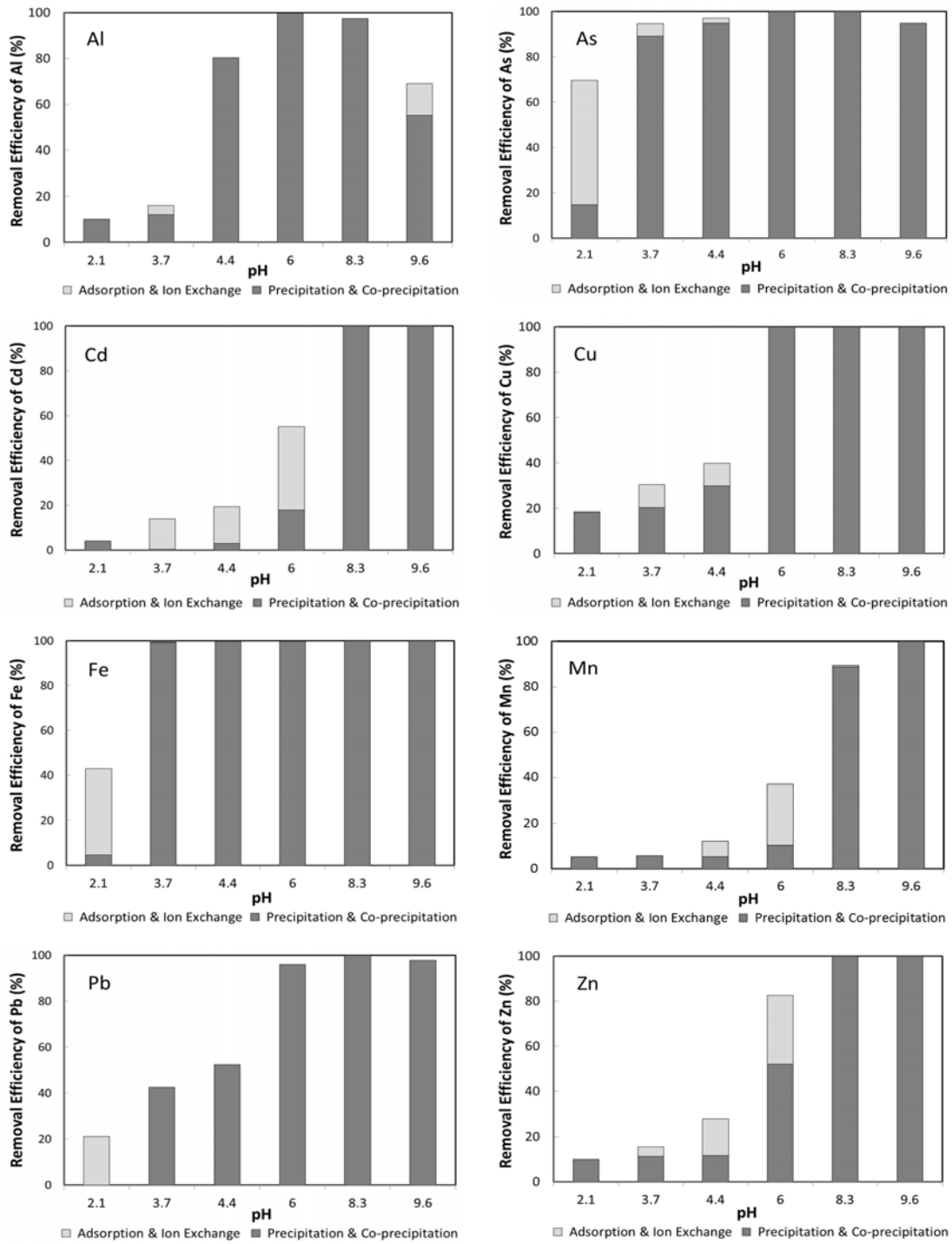


Fig. 5. Distribution of removal efficiency of heavy metals according to pH by multiple reactions such as adsorption, ion exchange, precipitation, and co-precipitation.

pH에 따른 중금속의 제거효율을 나타낸 결과로서 본 실험에서의 중금속 제거효율은 침전 및 공침을 포함하여 흡착 및 이온교환의 모든 반응에 의하여 얻어진 총 중금속 제거효율의 결과라고 추정 가능하다. Fig. 4(b)에서 보듯이 pH 3.7의 조건에서 As와 Fe 중금속의 제거효율은 As 94.6%, Fe 99.3%로서 높은 값을 보였고, Cu와 Pb의 경우 Cu 30.3%와 Pb 43.3%의 제거효율을 나타내었다. Al, Cd, Zn 중금속은 Al 16.0%, Cd 14.0%, Zn 15.5%로서 상대적으로 낮은 제거효율을 보였으며, Mn의 경우 제거는 거의 이루어지지 않은 것으로 나타났다. 하지만 pH 조건을 6.0 이상으로 증가시킬 경우 비교적 낮은 제거효율을 보였던 Cd, Mn, Zn 중금속의 제거효율은 Cd 55.1%, Mn 37.2%, Zn 82.6%로서 제거효율이 크게 향상되는 것으로 나타났다. pH 6.0의 조건에서 다른 중금속의 제거효율은 Al 99.7%, As 99.9%, Cu 99.9%, Fe 99.9%, Pb 96.3%로서 대부분 높은 중금속 제거효율을 나타내었다. pH 8.4의 조건에서는 Mn의 제거효율이 89.5%까지 상승하였고 Al의 경우 침전물의 재용해 현상으로 인해 중금속 제거효율이 약간 낮아진 Al 95.7%를 나타내었으며 나머지 As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn 중금속에서는 반응 후 농도가 검출한계치 이하의 관측될 정도로 매우 높은 제거효율을 보이고 있었다.

Fig. 5는 총 중금속 제거효율을 의미하는 Fig. 4(b)의 결과값에서 침전 및 공침에 의한 중금속 제거효율을 나타내는 Fig. 4(a)의 결과값을 차감하여 산정된 결과값인 흡착 및 이온교환에 의한 중금속 제거효율을 나타낸 결과이다. Fig. 5에는 침전 및 공침 반응에 의한 중금속의 제거효율도 흡착 및 이온교환 반응에 의한 제거효율과 비교하기 위하여 같이 표시하였다. Fig. 5에서 보듯이 침전 및 공침에 의한 중금속의 제거효율은 pH가 증가할수록 같이 증가하는 추세를 보이고 있었고 중금속별로 침전 pH 범위 이하에 해당하는 pH 영역에서는 흡착 및 이온교환 반응에 의한 중금속 제거가 활발하게 발생하는 것으로 나타났다.

As와 Fe의 경우 침전 pH 영역에 해당하는 pH 3.7의 조건에서는 침전 및 공침에 의한 제거효율은 As 89.1%과 Fe 99.2%로서 높은 제거효율을 보였으나 침전 pH 영역 이하인 pH 2.1 조건에서 침전 및 공침에 의한 제거효율은 각각 As 14.7%와 Fe 4.6%로 낮게

관측되었다. 하지만 다공성 ZS 세라믹을 이용하여 As와 Fe를 제거할 경우, 침전만으로는 높은 제거효율을 얻기 힘든 pH 2.1의 조건에서 흡착 및 이온교환에 의한 제거효율은 As 54.8%와 Fe 38.3%로 발생하여 총 제거효율은 As 69.6%와 Fe 43.0%까지 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Al, Cu, Pb 중금속에서도 동일하게 관측되었다. Al, Cu, Pb 중금속의 침전이 본격적으로 일어나는 pH 지점인 pH 4.4, 6.0, 3.7에서 흡착 및 이온교환 반응이 총 제거효율에 기여하는 바는 거의 없는 것으로 나타났지만, 침전 pH 영역보다 낮은 조건인 pH 3.7, 4.4, 2.1에서 흡착 및 이온교환에 의한 제거반응은 각각 Al 4.0%, Cu 10.0%, Pb 21.2%로 나타났다.

침전 pH 영역이 비교적 높은 Cd, Mn, Zn 중금속은 본격적인 침전이 발생하는 pH 6~9 영역보다 낮은 pH 4~6의 조건하에서는 흡착 및 이온교환에 의한 중금속의 제거효율이 침전 및 공침에 의한 제거효율과 비교할 때 상대적으로 주요한 제거반응으로 관측되었다. pH 4.4에서 침전 및 공침에 의한 제거효율은 Cd 2.9%, Mn 5.1%, Zn 11.6% 이었으나 흡착 및 이온교환에 의한 제거효율은 Cd 16.6%, Mn 7.1%, Zn 16.2%로 파악되었다. pH 6.0의 조건에서는 침전 및 공침에 의한 제거효율은 Cd 17.8%, Mn 10.4%, Zn 52.0%이었으나 흡착 및 이온교환에 의한 제거효율은 Cd 37.3%, Mn 26.8%, Zn 30.5%로 나타났다. 이와 같이 Cd, Mn, Zn 중금속의 경우에서도 침전이 본격적으로 시작되는 pH 영역 이하의 조건에서는 상대적으로 흡착 및 이온교환의 반응이 중금속 제거효율에 미치는 기여도가 침전 pH 영역 이상의 조건보다 더 크게 나타났다.

이러한 결과는 다공성 ZS 세라믹을 이용한 산성광산배수의 처리에 있어서 침전 pH 지점 이상의 높은 pH 영역에서는 침전 및 공침 반응이 산성광산배수 내 중금속의 주요 제거기작이 되지만, 그 이하의 pH 영역에서는 흡착 및 이온교환 반응도 주요 제거기작으로 작용한다는 사실을 보여주고 있다. 따라서 상기의 실험결과들은 산성광산배수 내 중금속이 다공성 ZS 세라믹의 침전, 공침, 흡착, 이온교환 등의 복합적인 반응들에 의해 제거되고 있음을 시사하고 있으며, 이는 목분이 첨가된 다공성 ZS 세라믹이 산성광산배수의

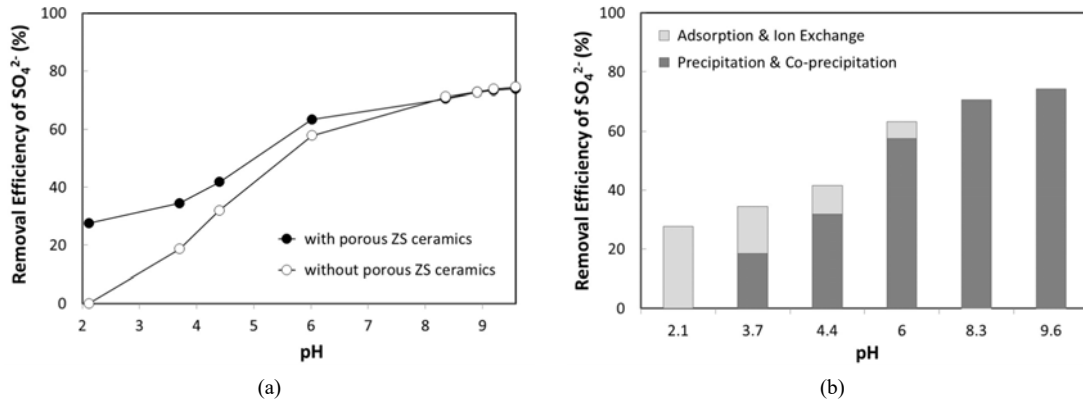


Fig. 6. (a) Removal efficiency of sulfate ion with and without porous ZS ceramics in acid mine drainage and (b) distribution of removal efficiency of sulfate ion by adsorption, ion exchange, precipitation, and co-precipitation.

다기능성 복합 처리제로 작용할 가능성이 높다는 사실을 시사하고 있다고 생각한다.

3.2.2. 산성광산배수 내 황산이온의 제거기작

본 실험에서는 다공성 ZS 세라믹의 투여 여부에 따른 황산이온의 제거실험을 수행하였다. Fig. 6(a)는 다공성 ZS 세라믹이 투여된 상태와 투여되지 않고 pH 조정만이 이루어진 상태에서 수행된 황산이온 제거실험의 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)에서 보듯이 두 경우 모두 pH가 증가할수록 황산이온의 제거효율도 같이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 산성광산배수 내 황산이온은 황산칼슘(CaSO_4)이나 슈베르트마나이트($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$) 등의 형태로 제거가 가능하기 때문 인 것으로 판단된다. 산성광산배수 내 황산이온(SO_4^{2-})은 다공성 ZS 세라믹 내 제강전로슬래그로부터 용출되는 Ca이온과 결합하여 황산칼슘염의 형태로 침전물이 형성될 수 있으므로(Stumm and Morgan, 1996), pH가 증가할수록 다공성 ZS 세라믹 으로부터 CaO성분의 용출이 많아지고 이로 인해 황산칼슘염의 침전량도 같이 증가하여 황산이온의 제거효율이 커질 수 있다고 생각된다. 또 다른 형태로는 산성광산배수 내 공존하는 Fe과 황산이온이 알칼리 상태에서 결합하여 슈베르트마나이트를 형성할 수 있기 때문에(Bigham and Nordstrom, 2000; Regenspurg et al., 2004), pH가 증가할수록 산성광산배수 내 황산이온이 슈베르트마나이트 형태의 침전물로 전환되면서

황산이온의 제거효율이 증가할 수도 있다고 판단된다.

Fig. 6(a)에서 보듯이 다공성 ZS 세라믹이 투여된 상태에서 얻어진 황산이온의 총 제거효율은 pH 2.1에서 27.6%의 제거효율을 보였고 pH 6.0로 되면 제거효율은 63.4%로 급격히 증가되는 추세를 보이다가 그 이상의 pH 조건에서는 상승률이 점차 완만해지는 경향을 나타내었고 pH 9.6에서는 최대 73.9%의 황산이온 제거효율을 보였다. 다공성 ZS 세라믹이 투여되지 않은 상태에서 얻어진 침전 및 공침에 의한 황산이온의 제거효율은 pH 2.1에서 거의 나타나지 않았고 pH 6.0까지 제거효율은 57.8%로 급격히 증가되는 경향을 보이다가 pH 8.4 이후로는 다공성 ZS 세라믹이 투여된 상태에서의 황산이온 제거효율과도 거의 비슷하게 관측되었다.

Fig. 6(a)에 나타나 있는 황산이온의 총 제거효율에서 침전 및 공침에 의한 황산이온의 제거효율을 차감하여 얻어진 흡착 및 이온교환에 의한 산성광산배수 내 황산이온의 제거효율을 Fig. 6(b)에 나타내었다. Fig. 6(b)에는 침전 및 공침에 의한 황산이온의 제거효율도 흡착 및 이온교환에 의한 제거효율과 비교하기 위하여 같이 표시하였다. Fig. 6(b)에서 보듯이 pH 6.0 이하로 pH가 낮아질수록 흡착 및 이온교환 반응의 비율이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡착 및 이온교환에 의한 황산이온의 제거는 다공성 ZS 세라믹의 표면영전하 이하로 pH가 감소할수록 세라믹의

표면에는 양전하가 우세하게 되고 이로 인해 음이온인 황산이온이 전기적 인력에 의해 흡착됨으로써 황산이온의 제거효율이 증가하게 되는 것으로 추정 가능하다. Fig. 6(b)에서 pH 2.1에서는 침전 및 공침에 의한 황산이온의 제거는 발생되지 않았고 흡착 및 이온교환에 의한 반응에 의해서만 27.6% 제거되는 것으로 나타났으며 pH가 증가할수록 흡착 및 이온교환 반응에 의한 제거효율은 점차 감소하여 pH 6.0에서는 5.6%까지 감소하였다. pH 3.7 이상의 조건에서는 침전 및 공침 반응에 의한 제거효율의 비율이 점차 커지다가 pH 8.3 이상의 조건에서는 흡착 및 이온교환 반응에 의한 제거는 일어나지 않고 모두 침전 및 공침 반응에 의해서만 황산이온이 제거되는 것으로 나타났다.

이상의 실험결과를 통해 산성광산배수 내 황산이온은 pH 7~8 이상에서는 대부분 침전 및 공침 반응에 의해서만 제거가 이루어지고 약 pH 3이하에서는 흡착 및 이온교환이 주요 제거 기작이 되며, pH 3~7의 범위에서는 침전 및 공침 반응과 흡착 및 이온교환 반응이 상호작용하여 황산이온의 제거에 기여한다는 사실을 확인할 수 있었다.

4. 결론

목분과 함께 천연제올라이트와 제강전로슬래그를 함께 혼합 소성시킨 다공성 ZS 세라믹을 이용한 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거특성 실험에서 얻어진 연구결과를 토대로 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 다공성 ZS 세라믹 내 첨가되는 목분의 입경은 작을수록 그리고 목분의 배합농도가 높을수록 알칼리 공급능력과 중금속 및 황산이온의 제거능력이 향상되는 경향을 나타내었다.
- 2) 산성광산배수의 처리능력과 세라믹의 결합력을 고려할 때 다공성 ZS 세라믹에 필요한 목분의 최적의 입경과 배합농도는 각각 75 μm 와 7~10%로 파악되었다.
- 3) 최적의 조건에서 제작된 다공성 ZS 세라믹의 경우 산성광산배수 내 Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn 중금속들의 최대 제거효율은 모두 98.4% 이상의 매우

높은 제거효율을 보였고 황산이온의 최대 제거효율은 73.9%를 나타내었다.

4) 비다공성 ZS 세라믹 대비 최적 조건의 다공성 ZS 세라믹에 의한 중금속 제거효율의 증가폭은 Al 5.8%, Cd 60.5%, Cu 36.9%, Mn 87.7%, Pb 10.3%, Zn 57.4%이었고, 중금속의 제거효율의 증가폭이 크게 나타난 중금속의 순위는 Mn > Cd > Zn > Cu > Pb > Al로 나타났다.

5) 산성광산배수 내 중금속별로 침전 pH 영역 이하에서는 흡착 및 이온교환 반응이 우세하고 그 이상의 pH 조건에서는 침전 및 공침 반응이 중금속의 제거에 기여하는 바가 큰 것으로 관측되었다.

6) 산성광산배수 내 중금속 및 황산이온의 제거는 다공성 ZS 세라믹의 알칼리 공급으로 인한 침전 및 공침뿐만 아니라 다공성 ZS 세라믹의 표면내부에서 발생하는 흡착 및 이온교환 등의 복합적인 반응들이 상호작용하여 이루어지는 것으로 판단된다.

감사의 글

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

REFERENCES

Bigham, J. M., 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 mine drainage, Mineral. Soc. America, Washington, D.C., 351-403.

Bok, S. M., 2017, A Study on the dissolved metal recovery of mine drainage using the selective sequential precipitation, Chonbuk National University, MS Thesis, Chonbuk, 35-46.

Cho, Y. D., Kim, H. S., Ahn, J. H., 2007, Precipitation characteristics of heavy metal ions in coal mine drainage, J. mineral. Soc. Kor., 20, 125-134.

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. 1-8.
- Ji, S. W., Yim, G. J., 2009, Mining damage and mining damage, *J. Kor. Geosynth. Soc.*, 8, 22-29.
- Johnson, D. B., Hallberg, K. B., 2005, Acid mine drainage remediation options : a review, *Sci. Total Environ.*, 338, 3-14.
- Kang, D. W., Kwon, B. H., Yu, H. S., Kim, S. O., 2010, Discharge characteristics of heavy metals in acid mine drainage from abandoned Ilkwang mine, 20, 79-87.
- Kim, K., Kim, Y., Lee, K., Kim, J., Kang, S., 2010, Fabrication and characteristics of porous ceramics carriers using a waste sawdust, *J. Kor. Soc. Waste Manag.* 27, 173-178.
- Kwon, H. H., Shim, Y. S., Lee, J. S., Kim, T. H., Kim, J. H., Yoon, S. H., Nam, K. S., 2007, Cause of mining damage and mining prevention, *J. Mine Reclam. Tech.*, 1, 5-25.
- Lee, M. H., 2017, Study on selective removal and recovery technology with precipitation characteristics according to changes in pH of heavy metals in the acid mine drainage, Andong National University, MS Thesis, Andong, 7-28.
- Lee, Y. N., Yim, S. B., 2017, Feasibility study on the multi-functional ceramics using industrial by-product for treatment of acid mine drainage, *J. Kor. Geo-Environ. Soc.*, 18, 25-36.
- Lindsay, W. L., 1979, Chemical equilibria in soils, John Wiley and Sons, New York, Chichester, 449-452.
- Mine Reclamation Corporation, 2013, Yearly statistic report of mining damage in 2012, 25-34.
- Oh, C. T., Han, Y. S., Park, J. H., Bok, S. M., Cheong, Y. W., Yim, G. J., Ji, S. W., 2016, Field application of selective precipitation for recovering Cu and Zn in drainage discharged from an operating mine, *Sci. Total Environ.*, 557-558, 212-220.
- Oh, J. I., Park, J. S., 2005, Settling characteristics of AMD (Acid Mine Drainage) sludges produced by different alkali-neutralizer use, *J. Kor. Soc. Civil Eng.*, 25, 309-315.
- Oh, J. I., Shim, Y. S., 2003, Statistical analysis of water quality of domestic Acid Mine Drainage (AMD), *J. Kor. Soc. Civil Eng.*, 23, 587-596.
- 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, Chonnam, 6-19.
- Regenspurg, J. S., Brand, A., Peiffer, S., 2004, Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 1185-1197.
- Stumm, W., Morgan, J. J., 1996, Aquatic chemistry : An Introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 3rd Edition. John Wiley and Sons, New York, 349-364.
- Wei, X., Viadero, R. C., Buzby, K. M., 2005, Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation, *Environ. Eng. Sci.*, 22, 745 - 755.