

## 폐 석탄광산 배수처리 시 발생하는 슬러지를 이용한 오염토양 중금속 안정화

Cui mingcan · 임정현 · 손영규 · 장 민\* · 심연식\* · 김지형

고려대학교 건축사회환경공학과, \*한국광해방지 관리공단  
(2008년 12월 22일 접수; 2009년 2월 20일 수정; 2009년 2월 23일 채택)

## Stabilization for Heavy Metal Contamination Soils which Uses the Coal Mine Drainage Sludge

Mingcan Cui, Jung hyun Lim, Younggyu Son, Min Jang\*,  
Yonsik Shim\* and Jeehyeong Khim

*Determent of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea*  
*\*Mine Reclamation Corporation, Seoul 110-727, Korea*

(Manuscript received 22 December, 2008; revised 20 February, 2009; accepted 23 February, 2009)

### Abstract

In this study, to stabilize the heavy metal in the contaminated soils, the column leaching test based on rainfall and pH value was performed by using coal mine drainage sludge(CMDS): which was generated during electrical purification of abandoned coal mine wastewater. Four types of testing column were used in this study. That were the CMDS and the heavy metal contaminated soils well mixed in 0 wt%, 1 wt%, 3 wt% and 3 wt% layered column. According to the investigation, when the influent pH was 5.5~6.2, there were no heavy metal elution at all conditions, and when the influent pH was 3~3.3, the order of Cu, Zn, Pb, Cr elution concentration was 3 wt% M(mixed)<3 wt% S(separation)<1 wt% M<0 wt% and the average elution concentration was quite low, the value was 0.005 mg/L. Therefore, CMDS can used as new stabilizer of the heavy metal in the contaminated soils.

**Key Words** : CMDS, Heavy metal, Mixed ratio, pH

### 1. 서 론

광산 활동에 의한 중금속의 토양오염에 대한 연구는 주로 광산주변 광미, 하상퇴적물, 토양에서의 중금속 오염과 분산 특성, 광산 주변 토양에서 재배되는 농작물의 중금속 흡수와 생태계에 미치는 영향

등이 이뤄져왔으며 경제성, 효율성, 현장 적용성 등을 고려한 효과적인 기술개발을 위한 연구는 부족한 실정이다<sup>1)</sup>. 토양세척법(soil washing)이 중금속 오염 토양을 정화하는데 있어 효과적이거나 경제성이 낮으며 광범위한 오염부지의 오염토양을 굴착처리(ex-situ)한다는 것은 현실적으로 불가능하고, 토양세정법(soil flushing)은 다단계 공정이 필요하며 침출액에 의한 2차오염이 우려된다<sup>2)</sup>. 최근 관심이 높아지고 있는 동전기법(electrokinetics) 및 식물정화법

Corresponding Author : Jeehyeong Khim, Determent of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea  
Phone: +82-02-3290-3318  
E-mail: hyeong@korea.ac.kr

(phytoremediation)은 현장적용과 관련한 기술발전이 요원한 상태로서, 현재 오염농경지는 오염되지 않은 토양을 혼합하여 토양 중 중금속 농도를 희석하는 객토작업을 실시하거나 석회비료 등을 살포하고 있으며, 오염정도가 심각한 경우에는 휴경조치를 취하고 있다.<sup>3)</sup>

원위치 안정화기법은 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지는 않지만, 안정화 반응물질과 토양 내 오염물질 상호간의 산화-환원, 중화, 침전, 복합체(complex) 및 이온교환 등의 반응을 통해 기본적인 토양특성을 변화시키지 않으며 오염물질을 화학적으로 유동성, 용해성, 독성이 가장 낮은 형태로 변환시킴으로써 잠재적 위해성을 감소시키는 기법이다. 따라서 광범위한 저 농도의 중금속 오염토양을 처리하는데 여타 오염토양 정화기술에 비하여 비용-효율적인 측면에서 매우 효과적인 기술로 인정받고 있다.<sup>3-5)</sup> 현재 중금속 오염토양 안정화재료로 인회석<sup>6,7)</sup>, 가축똥<sup>8)</sup>, 플라이 애쉬<sup>9)</sup>, 산성배수 슬러지<sup>10)</sup> 등에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

따라서 본 연구에서는 휴 · 폐 광산 인근 복합 중금속으로 오염된 논토양에 대하여 중금속의 안정화 효과를 위해 CMD 슬러지를 주입한 후, 주입을 증가 및 방식과 pH가 중금속 Cu, Zn, Pb, Cr의 안정화 효율에 미치는 영향을 평가함으로써 복합 중금속 오염토양에 대한 경제적이고 친환경적인 원위치 안정화처리 기술을 개발하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 대상시료

본 연구는 경기도 화성시 봉담면 (경도 37°13', 위도126°56')에 위치한 삼보 연-아연 중정석광산의 침

출수에 의해 오염된 논토양(513번지)을 시료로 사용하였고, 안정화 재료로 폐 석탄광산 배수를 전기정화법으로 처리 시 발생하는 슬러지(coal mine drainage sludge: CMDS) 케이크를 사용하였다. 오염토양의 특성은 Table 1에 나타내었다. pH 7.72로 약 알칼리성을 나타내었고, 중금속 Cu, Zn, Pb, Cr 농도는 각각 27.37, 102.53, 13.65, 29.91 mg/L로 나타났다. Table 2는 안정화재 CMDS의 물리화학적 특성을 나타내었다. pH는 8.3으로 강알칼리성을 나타내고 있으며, XRF 분석 결과 주성분은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO로 각각 64.74%와 8.6%이었다.

### 2.2. 칼럼용출실험 방법

칼럼용출실험은 내경이 150 mm, 높이가 1,200 mm인 아크릴 관을 1단으로 하여 각 단에 Fig. 1과 같은 조합으로 1개의 칼럼에는 오염토양만 충전하였고, 2개의 칼럼은 1% 및 3%의 CMDS와 오염토양을 완전 혼합하여 충전하였으며, 1개의 칼럼은 3% CMDS와 오염토양을 층을 이루게 충전하였다. 충전이 완료된 칼럼에 증류수를 상부로부터 천천히 유입시켜 토양입자사이의 공기를 완전히 추출한다. 토양층의 하단까지 증류수가 차게 되면 증류수 유입을 차단하고 토양층 상부에 pH가 조절된 용액을 유입

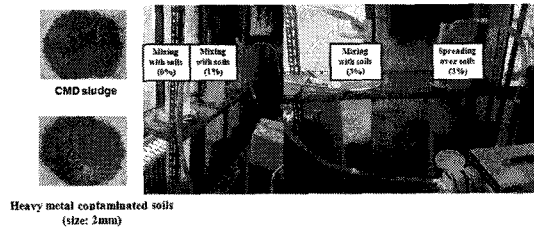


Fig. 1. Schematic of experimental.

Table 1. Physicochemical characteristics of soil pollution

Item	Cu	Cr	Cd	Pb	Ni	Zn	As	Fe	pH
Soil pollution	27.37	29.91	0.61	13.65	16.96	102.53	ND	58	7.72

unit: mg/kg, EC unit: μs/cm

Table 2. Chemical composition of coal mine drainage sludge (CMDS)

Item	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
CMDS	6.65	0.52	64.74	8.60	0.32	0.13	0.08	0.02	0.38	0.11	18.45

Unit: wt%

시킨다. 하부에서 받은 용액을 혼합시킨 후 0.45  $\mu\text{m}$  여과지로 여과한 상정수의 pH, DO를 측정하고, ICP를 이용하여 중금속 농도를 측정하였다. 이와 같은 조작을 22일 동안 반복하여 중금속의 용출 거동을 관찰하였다.

유량은 한국 1년 평균 강우량 1,300 mm/년으로 이중 50%는 유실된다고 가정하고 하루에 1년의 강우량 11.5 L/year/day로 주입하였다. 오염토양의 총 무게는 12 kg, 높이는 400 mm 이었고, 강우 pH는 3~6로 변화하여 용출 실험을 하였다.

### 2.3. 분석방법

pH는 1N HNO<sub>3</sub> 및 1N NaOH를 이용하여 조절하였고 pH meter (Thermo orion model 420A<sup>+</sup>)를 사용하여 측정하였다.

DO농도는 DO meter(YSI 58)를 사용하여 측정하였다.

중금속농도는 ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, OPTIMA5300 DV,

Perkin Elmer)를 이용하여 분석하였다. CMDS분석은 XRF(X-ray fluorescence spectrometer, XRF-1700, SHIMADZU)를 사용하여 정량 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 안정재 CMDS의 특성

Table 3과 4에서 CMDS의 표면적은 151 m<sup>2</sup>/g, 수분 함량 40.85%, 유기물 함량은 18.33%, pH<sub>zero point charge</sub> (pH<sub>ZPC</sub>)는 5이었다. 또한 CMDS의 완충능력(soil buffer capacity)은 82.3 mmol H<sup>+</sup>/kg/pH, 양이온 교환능력(CMC) 7.8 meq/100 g, CaCO<sub>3</sub> 9.0%로 높게 나타나 새로운 안정화재료로 사용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 CMDS의 재활용여부를 판단하기 위하여 US EPA에서 개발되어 사용되고 있는 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure, EPA method 1311) 용출시험을 시행한 결과 Table 5에서 유해성분이 모두 기준치를 만족할 수 있어 재활용이 가능할 것으로 판단되었다.

**Table 3.** Physicochemical characteristics of coal mine drainage sludge (CMDS)

Item	pH	EC ( $\mu\text{s}/\text{s}$ )	Moisture content (wt%)	Organic substances (wt%)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Pore size (Å)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
CMDS	8.3	129.3	40.85	18.33	151	67.9246	0.25651

**Table 4.** Chemical composition of coal mine drainage sludge (CMDS)

Item	Cation exchange capacity (CEC, meq/100 g)	Organic carbon content (wt%)	FeOOH (wt%)	MnO (wt%)	CaCO <sub>3</sub> (wt%)	Soil buffer capacity (mmol H <sup>+</sup> /kg/pH)
CMDS	7.8	7.1	32.5	0.36	9.0	82.3

**Table 5.** TCLP leaching test of coal mine drainage sludge(CMDS)

Item	Standard (mg/kg)	Mine of Nazen			
		Spring	Summer	Autumn	Winter
Pb	3	0.021	0.092	0.006	0.011
Cu	3	0.018	0.123	0.062	0.023
As	1.5	0.024	0.058	0.064	0.035
Hg	0.005	ND*	ND	ND	ND
CN <sup>-</sup>	1	ND	ND	ND	ND
Cr <sup>6+</sup>	1.5	ND	0.005	0.008	0.006
Organic phosphate	1	ND	ND	ND	ND
TCE	0.1	ND	ND	ND	ND
PCE	0.3	ND	ND	ND	ND
Oil	5%	5%	5%	5%	5%

\*ND: not detected

3.2. pH, DO 및 투수계수 영향

토양 pH는 주변 환경 변화에 따라 가변적이며 금속 광산 산성배수 및 산성비 등으로 인한 토양의 산성화는 중금속을 재 용출시킬 가능성이 있기 때문에 pH는 중금속 안정화에서 매우 중요한 변수이다.

Fig. 2에서 유입평균 pH 3.3일 때 CMDS를 혼합하지 않은 칼럼 반응기의 유출 pH는 6.2이었고, 1%, 3% CMDS를 완전 혼합한 칼럼 반응기의 유출 pH는 각각 7.45와 7.85로 약 알칼리성으로 나타났다. 3% CMDS와 오염토양이 층을 이룰 시 유출수 pH는 7.0로 중성이었다. 이는 CMDS의 완충능력이 82.3 mmol H<sup>+</sup>/kg/pH로 높기 때문인 것으로 판단된다. pH의 변화는 CMDS의 혼합비율이 증가할수록 pH는 증가하였고, pH 증가 순서는 3% 혼합(mixed, M) > 1% 혼합(M) > 3% 층(separation, S) > 0% 순으로 나타났다. 이는 중금속 오염토양의 pH와 CMDS의 pH가 높고 완충능력이 높기 때문에 산성비로 인한 악천후에도 중금속 안정화 효율에 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

Fig. 3은 혼합비율에 따른 유출 DO 농도의 변화를 나타낸다. 반응기간 내에 모든 혼합비율 조건에서 DO 농도는 3.5 mg/L 이상으로 호기성 조건을 유지하여 혐기성 조건에서 안정화된 물질의 환원이 이루어지지 않을 것으로 판단된다.

Fig. 4에서 투수계수는 3% 혼합의 경우 4×10<sup>-4</sup> cm/sec, 3% 층의 경우 6.2×10<sup>-4</sup> cm/sec, 1% 혼합의 경우 7.5×10<sup>-4</sup> cm/sec, 0%의 경우 10×10<sup>-4</sup> cm/sec로 나타나, 3%의 슬러지로 완전 혼합 시 투수계수가 제일 작게 나타났다.

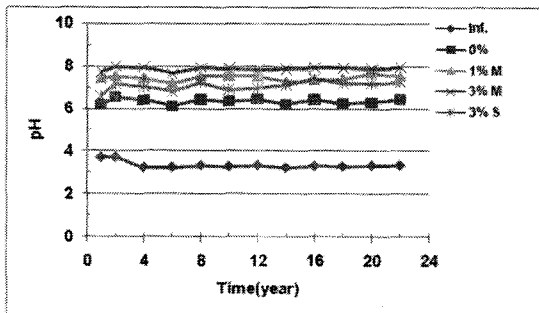


Fig. 2. The influent and effluent pH change which follows in mixture ratio.

3.3. 혼합비율에 따른 중금속 용출 농도

실험결과 유입 pH가 5.8~6.2일 때 CMDS의 높은 완충작용으로 유출 pH가 평균 7.9 이상의 강알칼리성으로 모든 혼합비율에서 중금속은 용출 되지 않았다. 이는 알칼리성 조건에서 CMDS표면의 음전하와 중금속양이온이 흡착 혹은 착화, 중금속과 탄산염의 침전에 의해 중금속의 이동이 억제되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 5에서 유입 평균 pH가 3.3일 때 중금속 Cu의 경우 CMDS를 혼합하지 않을 경우 토양 중 Cu의 농도는 27.37 mg/kg에서 초기 1년 용출농도는 0.8 mg/L로 안정화 효율이 97%이었고, 1% 및 3% CMDS를 완전 혼합 시 오염토양 중 Cu의 용출 농도는 각각 0.6 mg/L 및 0.5 mg/L로 97.8%, 99%의 안정화 효과를 확인하였다. 또한 3% CMDS와 오염토양이 층을 이룰 시 Cu의 용출 농도는 0.55 mg/L로 98%의 안정화 효과를 나타냈다. 시간이 지나면서 용출 농도는 점차 감소하였고 9일(9년) 후 용출 농도는 0.005 mg/L

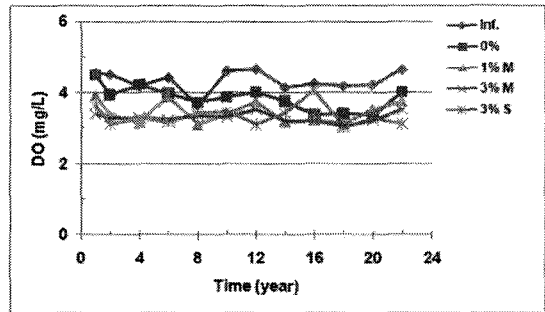


Fig. 3. The influent and effluent DO change which follows in mixture ratio.

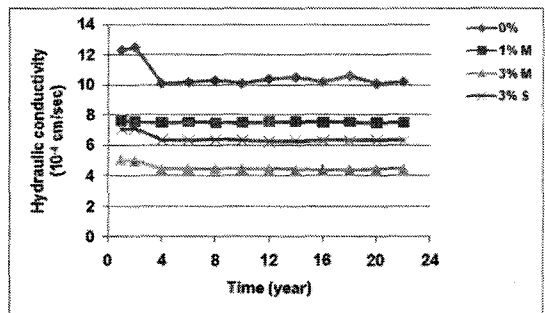
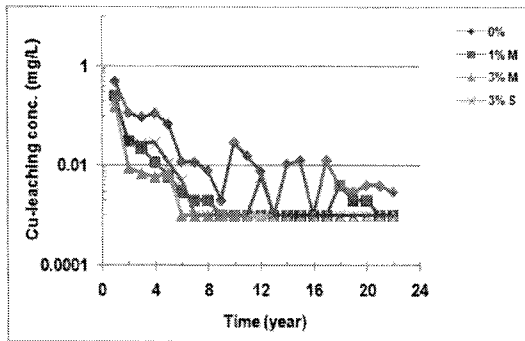
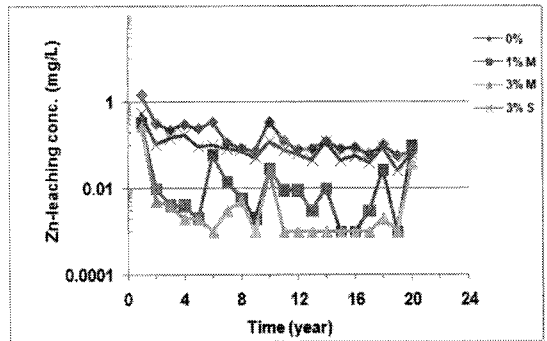


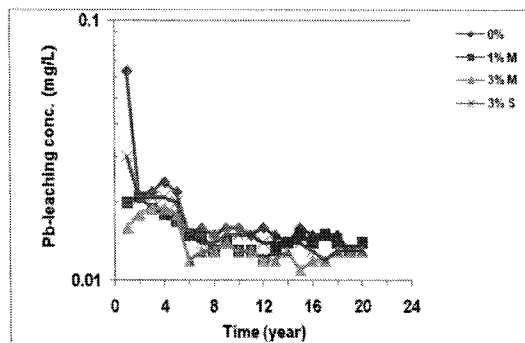
Fig. 4. The soil hydraulic conductivity change which follows in mixture ratio.



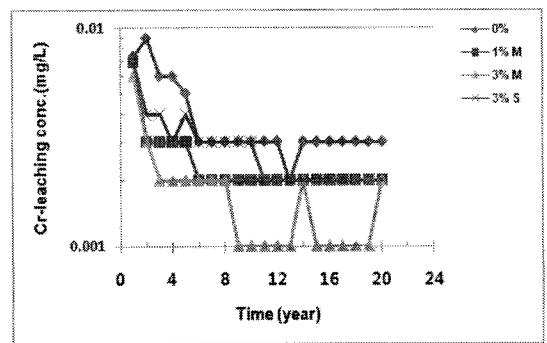
(a)



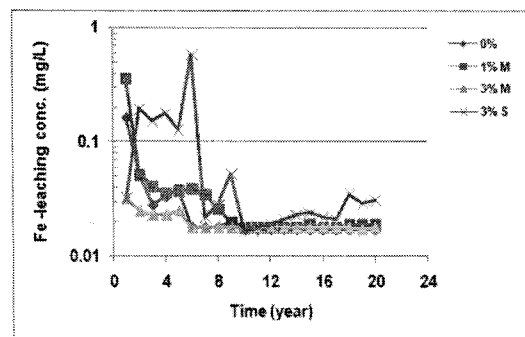
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 5. The Cu(a), Zn(b), Pb(c), Cr(d) and Fe(e) leaching concentration which follows in mixture ratio.

로 실험기간 22일(22년) 동안 일정하게 유지되었다. 실험기간 동안 총 용출율은 0%, 1% M, 3% M, 3% S시 각각 3.6%, 1.22%, 0.71%, 1.15%로 3% M < 3% S < 1% M < 0% 순으로 나타났다.

Zn, Pb, Cr의 경우 적용된 3개의 혼합비율에 따라 안정화 경향은 Cu와 비슷하였다. 3% CMDS를 오염토양과 완전혼합 시 초기 오염토양 중 Zn 농도대비 99%의 안정화 효율을 확인하였고, Pb 및 Cr의 경우

오염토양 중 초기농도 대비 각각 99.8%, 99.9%의 안정화 효율을 나타내었다. 또한 실험기간 동안 총 용출율은 Zn의 경우 0%, 1% M, 3% M, 3% S시 각각 4.1%, 0.59%, 0.35%, 1.97%로 3% M < 1% M < 3% S < 0% 순으로 나타났고, Pb의 경우 총 용출율은 각각 2.66%, 2.12, 1.96%, 2.25%로 3% M < 1% M < 3% S < 0% 순 이었다. Cr의 경우 총 용출율은 각각 0.25%, 0.16%, 0.11%, 0.18%로 3% M < 1% M < 3% S < 0% 순

이었다.

Fe의 경우 총 용출율은 각각 0.95%, 1.39%, 0.66%, 2.68%로 3% 슬러지와 오염토양이 층을 이룰 시 용출량이 제일 많았고, 초기단계에 급속한 용출을 보이다가 6일(6년) 후 안정화된 상태를 유지하며 0.02 mg/L 농도로 일정하게 용출하였다. 이는 3%의 슬러지와 오염토양이 층을 이룰 시 낮은 pH에서 많은 양의 철 산화물을 포함한 슬러지 중 Fe가 용해되어 토양층을 통과하면서 슬러지의 완충작용에 의해 유출 pH는 증가하나 이온 교환이 이루어지지 않아 유출수중 철 성분 용출이 제일 많이 나타난 것으로 판단된다.

따라서 본 연구의 안정화 기법을 이용한다면 pH 특성 및 다양한 토양 특성을 맞추고 보다 안전한 안정화 기술을 기대할 수 있으리라 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 중금속 오염토양에 대해 폐 석탄광산 배수를 전기정화법으로 처리 시 발생하는 슬러지를 주입하여 오염토양 내 중금속의 안정화효율을 평가하기 위하여 용출 시험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 초기 pH 3.3일 때 유출수 pH는 3% M이 7.48로 제일 높았고, DO 농도는 모든 경우 3.5 mg/L 이상으로 호기성조건을 유지하였다.

2) 투수계수는 0% 일 때  $10 \times 10^{-4}$ , 3% M일 때  $4 \times 10^{-4}$  cm/sec로 제일 낮게 나타났다.

3) 유입 pH가 5.8~6.2일 때 CMDS의 높은 완충작용으로 유출 pH가 평균 7.9 이상의 강알칼리성으로 모든 혼합비율에서 중금속은 용출 되지 않았다.

4) 유입 pH 3.3일 때 Cu, Zn, Pb, Cr의 총 용출율은 슬러지와 오염토양의 혼합비율이 0%일 때 Cu, Zn, Pb, Cr의 경우 각각 3.6%, 4.4%, 2.66%, 0.25%로 제일 높게 나타났고, 3% M일 때 각각 0.71%, 0.35%, 1.96%, 0.11%로 제일 낮게 나타났으며, Fe의 경우 총 용출율은 3%슬러지와 오염토양이 층을 이룰 시 용출량은 2.68%로 제일 많았다.

이상의 결과 3%의 슬러지와 오염토양을 완전 혼합 시 안정화 효율이 제일 좋은 것으로 나타나 향후 중금속으로 오염된 토양을 안정화 처리 시 참고적인

데이터로 효율적으로 사용 될 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 논문은 2008년도 광해방지기술개발 사업(R0710982)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Bereket G., Aroguz A. Z., Ozel M. Z., 1997, Removal of Pb, Cu, and Zn from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *Colloid and Interface Science*, 187, 338-343.
- 2) Chao T. T., 1972, Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 764-768.
- 3) Yong R. N., Warkentin B. P., Phadungchewith Y., Galvez R., 1990, Nuffer capacity and lead retention in some clay materials, *Water, Air, and Soil Pollution*, 53, 53-67.
- 4) Yong R. N., Phadungchewith Y., 1993, pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils, *Canadian Geotechnical*, 30, 821-523.
- 5) Yong R. N., MacDonald E. M., 1998, Influence of pH metal concentration, and soil component removal on retention of Pb and Cu by an illitic soil, adsorption of metals by geomedia. Edited by Everett A. Academic Press, 229-253.
- 6) Abioy O. F., Lena Q. Ma., 2006, Using phosphate rock to immobilize metals in soil and increase arsenic uptake by hyperaccumulator *Pteris vittata*, *Science of the Total Environment*, 359, 17-25.
- 7) John Y., David E. M., Stan W. C., Robert W. B., 2001, Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated. urban soil, *Environ. Sci. Technol*, 35, 3553-3559.
- 8) Sneddon I. R., Orueetxebarria M., Hodson M. E., Schofield P. F., Valsami-Jones E., 2006, Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study, *Environmental pollution*, 144, 816-825.
- 9) Dimitris D., Meng X. G., 2003, Utilization of fly for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, *Engineering Geology*, 70, 377-394.
- 10) Xinchao W., Roger C., Viadero Jr., Bhojappa S., 2008, Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants, *Water Research*, 42, 3275-3284.