

산성광산배수 평가 및 처리기술 분석

최 정 찬

(부경대학교 환경지질학과)

요 약

일반적인 폐수처리 시 여러 광물들이 사용되는 데 예를 들면 수산화칼슘 및 탄산나트륨은 중화제, 점토는 응집제, 알룸(alum) 및 염화철은 인제거제로 사용되고 있다. 산성광산배수인 경우에는 알칼리성의 중화제로 석회 (CaO), 석회석 (CaCO₃), 가성소다 (NaOH), 탄산나트륨 (NaCO₃) 등이 사용된다. 그러나, 설비비 및 유지비가 많이 들어 몇 십년 동안 계속해서 침출되는 산성광산배수를 처리하기에는 문제가 있다.

산성광산배수 (Acid Mine Drainage, AMD)는 pH가 6.0 미만이고 총산도 (total acidity)가 총알칼리도 (total alkalinity)를 초과하는 물로서 노천광이 가행되었던 지역, 가행중이거나 휴광 또는 폐광된 광산에서 유출된다. 또한 도로사면 절개부나 지하철 터널에서도 황철석(pyrite)이나 백철석 (marcasite)을 함유하는 층이 공기 중에 노출되면 산성수가 침출되어 나오기도 한다.

산성광산배수에 의한 하천수의 오염이 매우 극심하여 때로는 미생물마저도 그 속에 살 수 없게 된다. 산성광산배수에 의해 오염된 하천수의 오염범위는 산성수의 양, 농도, 하천에 유입되는 산성수의 분포, 상류에서 흘러드는 오염되지 않은 물의 양, 지류에서 유입되는 물의 양에 따라 좌우된다. 산성광산배수 오염이 문제시 되고 있는 나라는 미국을 포함하여 호주, 일본, 한국, 러시아, 남아연방 등이다.

산성광산배수는 환원환경에서 생성된 석탄층 및 접촉교대 또는 열수에 의해 생성된 금속광이 공기 및 물에 노출되어 생성되는 자연적인 현상이다. 그러나 국지적인 지역에서 인간이 이 광상들을 환경영향을 고려하지 않고 대규모로 개발할 때 인간 생활에 심각한 영향을 미치는 것이다.

광산산성배수를 처리하기 위해 상기와 같이 여러 기술이 도입 적용되었으며 일부 기술들은 현재도 사용되고 있다. 각 기술마다 입장일단이 있으므로 경비의 과다, 유지 및 관리에 대한 지속성 여부, 공간의 확보 여부, 지역적 특수성에 맞춰 가

장 적합한 방법을 채택하여야 하며 꾸준히 채택한 기술의 개량 및 새로운 기술의 첨가가 요구되고 있다.

따라서, 산성광산배수 오염지대에 대해 확일적으로 같은 처리방법을 채택하여 사용하는 것보다 각 지역 또는 광산산성폐수가 유출되어 나오는 광산폐기물의 특성 등을 고려하여 거기에 맞는 기술들을 복합적으로 또는 단독으로 사용하되 처리방법 채택 시 신중을 기할 것이 요망된다.

서 론

일반적인 폐수처리 시 여러 광물들이 사용되는 데 예를 들면 수산화칼슘 및 탄산나트륨은 중화제, 점토는 응집제, 알룸(alum) 및 염화철은 인제거제로 사용되고 있다. 산성광산배수인 경우에는 알칼리성의 중화제로 석회 (CaO), 석회석 (CaCO₃), 가성소다 (NaOH), 탄산나트륨 (NaCO₃) 등이 사용된다. 그러나, 설비비 및 유지비가 많이 들어 몇 십년 동안 계속해서 침출되는 산성광산폐수를 처리하기에는 문제가 있다.

산성광산배수 (Acid Mine Drainage, AMD)는 pH가 6.0 미만이고 총산도 (total acidity)가 총알칼리도 (total alkalinity)를 초과하는 물로서 노천광이 가행되었던 지역, 가행중이거나 휴광 또는 폐광된 광산에서 유출된다. 또한 도로사면 절개부나 지하철 터널에서도 황철석(pyrite)이나 백철석 (marcasite)을 함유하는 층이 공기 중에 노출되면 산성수가 침출되어 나오기도 한다.

산성광산배수에 의한 하천수의 오염이 매우 극심하여 때로는 미생물마저도 그 속에 살 수 없게 된다. 산성광산폐수에 의해 오염된 하천수의 오염범위는 산성수의 양, 농도, 하천에 유입되는 산성수의 분포, 상류에서 흘러드는 오염되지 않은 물의 양, 지류에서 유입되는 물의 양에 따라 좌우된다. 산성광산폐수 오염이 문제시 되고 있는 나라는 미국을 포함하여 호주, 일본, 한국, 러시아, 남아연방 등이다.

산성광산배수의 산출상태

1. 유화철의 풍화

산성수는 유화철 (FeS_2)의 분해에 의해 형성된다. 유화철은 탄층 및 상하부 층들 내에 함유되는 동질이상 (polymorph)인 백철석과 황철석의 형태로 산출된다. 백철석은 사방정계이며 황철석은 등축정계이다. 백철석은 황철석보다 덜 안정된 광물이며 쉽게 분해된다. 그러나 황철석은 자연계에 백철석 보다 더 많이 존재하며 산성수 생성은 '대부분 황철석의 분해에 의해 야기된다 (Stumm and Morgan, 1981).

황철석의 형태는 5가지로 구분되는 데 다음과 같다 : 괴상 황철석, 식물이 치환한 황철석, 자형 (euhedral) 황철석, 이차 절리부 충전, 미립질 딸기상 (framboidal) 황철석 (Caruccio et al., 1977).

처음 두개의 형태는 직경이 보통 $150\text{--}600\mu$ 이며 현미경으로 보면 쉽게 황철석이 치환된 세포구조를 관찰할 수 있다. 세 번째 형태는 자형 황철석으로 정육면체 (cube) 혹은 정팔면체 (dipyramid)의 형태로 산출되며 크기는 $0.5\text{--}2\mu$ 이다. 각 결정들은 탄층 내에 별개의 입자로 산포상으로 들어 있거나 층사이를 충전하거나 구형의 집합체로 산출된다. 네 번째의 황철석 형태는 절리가 층내에 형성된 후 탄층의 석탄화작용 (coalification) 또는 속성작용 (diagenesis)이 진행될 때 절리로 이동하여 형성된다. 다섯 번째 형태는 미립질 딸기상 (framboidal) 황철석으로 0.25μ 크기의 입자들이 구형체를 형성하여 탄층 내에 끌고루 산포하여 있다. framboidal이란 단어는 딸기라는 의미의 프랑스 말에서 유래되었다. 미립질 딸기상 황철석은 철이 많이 함유되어 있고 유화수소가 세포 내에서 방출되는 환원환경이나, 철이온이 많이 함유된 용액에 외부에서 유화수소가 공급되는 환경에서 형성된다. 딸기상 황철석은 빨리 분해되어 극심한 산성광산폐수를 배출하게 된다. 다른 형태의 황철석들은 비교적 천천히 분해된다.

자연상태의 광산수에서의 황철석 산화과정이 Fig. 1에 묘사되어 있다 (Stumm and Morgan, 1981). 광산수 내에서의 2가 철의 산화 (b)는 매우 느려서 3가 철에 의한 황철석의 산화 (c)보다 더 느리게 일어난다. pH 3 일 때 2가 철의 반감기는 1,000 일 이상이 소요되나 3가 철에 의한 황철석의 산화는 20~1,000 분이 걸린다. Fig. 1에 의하면 황철석의 산화는 공기에 의한 산화 (a)와 박테리아에 의한 산화 (a')로 구분되나 황화물 (sulfide)이 황산염 (sulfate)으로 산화되는 과정에서 생겨나는 산도의 농도는 동일하다 (Kleinmann and Erickson, 1981). 철박테리아 (Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans)는 pH가 1-7인 경우 유황원소를 황산으로 산화한다 (Ehrlich, 1981).

황철석의 산화로 인해 pH가 약 4.5에 이를 때까지 pH는 점점 낮아지는 데 이

때 T. ferrooxidan은 철의 산화작용을 촉진한다 (Kleinmann and Erickson, 1981). T. ferrooxidan은 산성환경에서 탄소는 이산화탄소에서 얻고 질소는 NH₄에서 추출

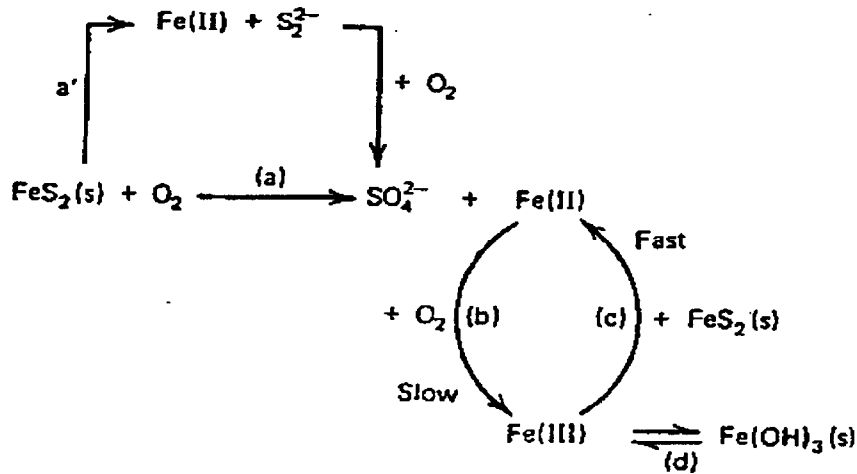


Fig. 1. 황철석 산화 모델 (Stumm and Morgan, 1981)

하여 철의 산화에 의하여 에너지를 얻는다. 형태학적으로 T. ferrooxidan의 세포는 이중 세포막으로 보호된다. 휴지 세포에 의한 철 산화는 최적 pH가 3.0-3.6일 때이며 성장이 가능한 최적 pH는 2.5-5.8이다. 또한, 성장에 필요한 최적온도는 15-20 °C이다 (Ehrlich, 1981).

3가 철의 가수분해 (d)에 의해 pH는 계속 낮아지나 침출수는 그 때까지도 알칼리성 상태이다. 황철석 주위의 pH가 2.5까지 내려가면 철의 가수분해는 느려지게 되어 3가 철이 용액 속에 남아 있게 된다. 이때부터 3가 철에 의한 황철석의 산화작용이 시작되고 모든 형태의 황철석들이 산화하게 된다 (c). 3가 철에 의한 황철석의 산화는 매우 빠른 반응이며 막대한 양의 산성물질을 배출하게 되어 짧은 시간 내에 침출수는 산성으로 변하게 된다 (Kleinmann and Erickson, 1981).

2. 다른 광물들의 풍화

소택지층이 땅속에 묻힌 뒤 속성작용에 의하여 underclay, 석탄, 흑색 셰일로 변하게 된다. 망간은 연망간석 (MnO₂) 및 능망간석 (MnCO₃)의 형태로 존재한다 (Stumm and Morgan, 1981). 망간의 산화는 pH에 연관되며 pH가 8.0 이하 일 때

는 매우 느리다 . 2가 철은 망간산화물 (MnO_2)이 있는 경우에는 불안정하다. Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 석회석 내에 들어 있는 방해석과 마그네사이트와 같은 탄산염광물의 용해에 의해서 생성된다. K^+ 및 Na^+ 는 정장석 혹은 사장석과 같은 장석의 풍화 산물이다. 황철석이 산화될 때 과생되는 황산은 점토광물의 풍화를 촉진시키게 되어 Al^{3+} 의 양이 증가한다. Al^{3+} 는 pH가 3.5-4.5일 때 가수분해에 의하여 1/3-1/2 가량의 잠재산도를 용액 속에 방출하게 된다. pH가 올라가면 알루미늄 이온은 나머지 1/2-2/3의 산도를 가수분해 작용에 의해 방출하며 강한 완충제로 작용하게 된다. 아연의 경우에는, 세일이 풍화될 때 점토광물의 분자구조 내에 함유되어 있던 것들이 많이 방출된다 .

산성광산폐수가 환경에 미치는 영향

산성광산폐수는 수중생물과 용수공급에 막대한 영향을 미친다. 일반적인 산성광산폐수의 특징은 다음과 같다 : 낮은 pH, 철 및 황산염이 고농도로 용해, 경도의 증가, 금속이온의 농도 증가, 부유성물질의 증가, 철수산화물 ($Fe(OH)_3$) 및 철산화물의 침전 등이다,

황산염은 비교적 장기간 물 속에 잔존하며 다른 주요 이온이 함유되어 있지 않을 때 산성폐수에 의한 오염과 수계의 산도증가를 유추할 수 있는 지시물이다. 천연의 지표수로 방출되는 어떤 물이라도 pH가 6.0 이상일 때는 생태계에 해롭지 않다. 낮은 pH에서는 중금속이 쉽게 용해되어 (Fig. 2) 용액 속으로 들어가기 때문에 오염을 증가시킨다. 산성폐수는 철, 망간, 마그네슘, 동, 아연 및 칼슘과 같은 금속을 토양 및 암석으로부터 용해하여 운반한다. 철산화물 (Fe_2O_3)은 물색을 적색으로 변화시키고 광선의 투과를 방해하여 광합성반응을 정지시킨다. 철산화물 및 철수산화물은 강바닥을 피복하여 물고기가 산란하는 것을 방해한다.

수은, 몰리브덴, 납, 비소, 카드뮴, 안티모니, 셀레늄 등과 같은 중금속은 지하에 있는 광물이나 광업폐기물에서 용해되어 지표수나 지하수로 들어가게 된다. 이런 중금속들은 탄층 내에 지각의 평균 농도보다 더 많이 들어 있다. 이런 중금속들은 탄광지역의 하천의 잠재적인 오염원으로 간주된다. 소수의 중금속은 인간에게는 해를 끼치지 않으나 소량이라도 물고기나 하저생물에게는 치명적일 수 있다.

또 다른 중금속의 피해는 중금속의 완충작용이다. 낮은 pH는 단지 수소이온에만 기인하는 것이 아니고 금속들의 가수분해에 의한 산도의 증가도 고려해야 한다.

Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{4+} 같은 이온들은 가수분해에 의해 침전할 때 다량의 수소이온을 방출하게 된다. 산성폐수의 pH는 이와 같은 모든 요인들이 작용하기 때문에 광물산도 (mineral acidity)라는 개념을 사용하고 있다.

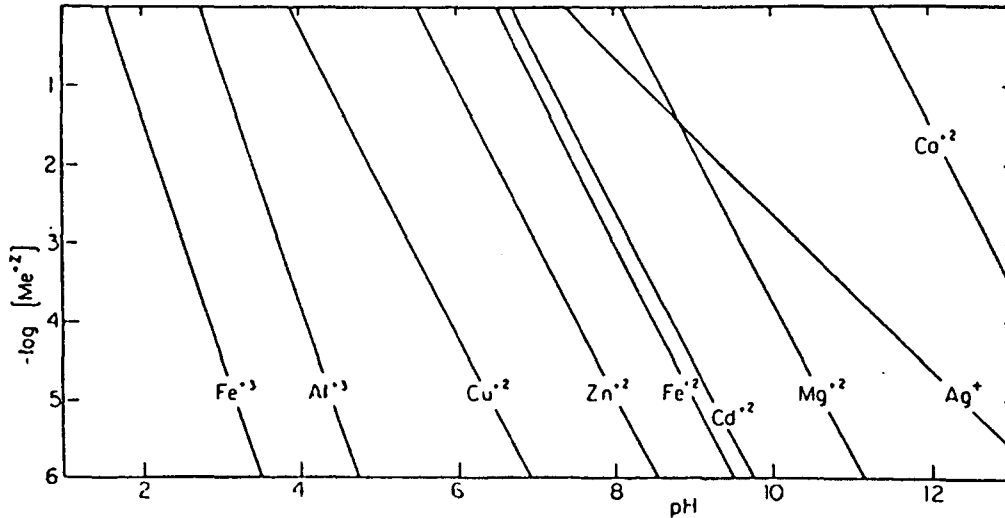


Fig. 2. 산화물 또는 수화물과 공존하는 자유 금속 이온 농도
(Stumm and Morgan, 1981)

광산폐기물 내에서의 산성층생성 저하기술 검토

산소, 박테리아, 낮은 pH 및 3가 철이 황철석의 산화와 관계되기 때문에 이 요인들을 이용하여 산성층 (Acid Formation) 생성 저하를 위한 여러 기술이 개발되었다.

1. 표토첨가 및 압밀 기술

황철석 산화는 만약 수분 및 산소의 침투가 감소되면 최소화 될 수 있다. 광산 폐기물을 점토질 표토로 덮는 방법은 미국에서 폐광산 혹은 가행중인 광산에서 사용되는 재래식 방법이다. 미국 노천채광 및 복구법 (The Surface Mining and Reclamation Act, 1977)에 의하면 조립질 탄광폐기물 (버럭, gob)은 황철석의 산화

를 방지하고 식물이 성장할 수 있도록 오염되지 않은 토양으로 1.2 m 정도로 피복하게 되어 있다.

그러나, 이 방법을 적용하여 복구된 버럭 더미에서 침출되는 산성광산폐수를 방지하는 데는 부분적으로만 성공하였다. 예를 들면, 여러 가지 기술들 즉 점토질 토양으로 피복하거나 플라스틱 liner로 피복하는 방법들에 의해 산소는 단지 5-10% 만이 차단되었다. 그러나, 이 정도의 산소분압을 제거해 가지고는 황철석의 산화를 지연시킬 수 없으며 그 이유는 다음과 같다 : 채광작업에 의해 암석 내의 황철석이 처음으로 공기에 노출되게 된다. 이때의 황철석 주위환경은 거의 중성이어서 황철석을 산화하는 철박테리아의 영향과 3가 철의 용해도 (solubility)를 제한하게 된다. 그러나 물리적인 황철석 표면산화는 산소분압이 10% 이상일 때는 매우 빠르고 산소분압이 10% 미만일 때는 산소분압에 비례한다. 신선한 암석 내의 황철석 산화를 저지하기 위해서는 산소분압이 10% 미만으로 유지되어야 한다. 이 환경조건은 단지 며칠동안 유지되지만 초기의 물리적 황철석 산화는 철산화 박테리아가 성장하는 데 필요한 낮은 pH, 철이온이 풍부하게 들어 있는 환경을 형성하게 된다. 한번 박테리아에 의한 황철석산화가 시작되면 산화를 저지하기 위해서는 산소분압이 1% 미만으로 유지되어야 한다. 이 정도로 산소분압을 낮추는 것은 실제적으로 불가능하다. 만약 박테리아가 살지 않는다면 산소분압을 낮추는 데따라 황철석의 산화도 경감하게 된다 (Hammack and Watzlaf, 1990).

2. 물 속에 광산폐기물을 침수시키는 기술

산화되지 않고 유화물이 많이 함유되어 있는 광미 (tailings)를 영구적으로 수면하에 처분하여 자연적인 퇴적물이 그 위를 덮게 되면 금속이온의 용해를 현저하게 방지할 수 있다. 물 속에 침수시키는 이 방법은 금속이 용해되어 지표수나 지하수로 유입되는 것을 방지함으로써 환경오염을 극소화시킬 수 있는 최적의 방법이다. 이에 대한 가장 그럴 듯한 가설은 물 속과 퇴적물의 공극에 들어 있는 산소의 양이 너무 적어 광미 내의 황철석의 산화가 저지된다는 것이다. 이 가설은 호소 및 해안가 매립에 관한 다수의 보고서에 의해 일반적으로 입증되고 있다. 하지만, 광미가 침수된 환경에서 완전히 안정되어 있다고는 말하기에는 시기상조이다.

만약 광산폐기물이 물 밖으로 노출되어 박테리아의 작용이 활성화되면 아무리 낮은 산소분압하에서도 황철석 산화가 급격히 일어나게 된다. 산화 부산물은 물이 넘치게 될 때 용해되어 물을 오염시키게 된다 (Hammack and Watzlaf, 1990).

3. 박테리아 제거 기술

*T. ferrooxidans*는 산성수에서 살지만, 박테리아 세포 내의 pH는 거의 중성이다. 음이온 계면 활성제 (anionic surfactant)는 반투과성인 세포막을 파괴하여 산성수가 세포 내로 흘러들게 하여 박테리아를 제거한다. 세탁제나 샴푸에 들어 있는 세척제로 쓰이는 이런 계면 활성제는 실내실험 시 2-5 mg/l, 현장의 석탄폐기물에서는 25-59 mg/l 정도 주입하여 철박테리아를 제거하였다 (Sobek et al., 1990).

SLS (Sodium lauryl sulfate)는 철박테리아 제거에 효과적인 음이온 계면활성제 중의 하나이다. 현장실험에서 SLS는 용액의 상태로 그리고 고무껍질을 씌운 pellet의 상태로 주입되었다. 후자의 방법은 산성배수 생성방지를 위한 장기적인 방법으로 SLS가 천천히 스며들게 하는 것이다. Sobek과 공동 연구진 (1990)은 용액을 폐기물 위에 뿌리고 고무껍질을 씌운 pellet에서 천천히 스며들게 하는 방법에 의해 산성층이 많이 줄어들었으며 고무껍질 속의 pellet이 다 소모된 후에도 박테리아를 죽이는 잔여효과가 있음을 확인하였다. 이 pellet은 천연고무로 피복되었는데, 이 고무는 실험기간이 경과하자 분해되었다. 계면활성제는 폐기물 표면이나 토양수분 내에서 감지되지 않았으나 6년동안 산성층 생성을 제어하는 데 효과적이었다. 그러나, 풍화가 진행된 광산폐기물에 이 방법을 적용하게 되면 세척제라는 특성 때문에 이미 만들어진 산성 생성물들이 녹아 나오게 된다.

산성광산배수 정화기술 분석

1. 재래식 산성광산폐수 처리 기술

재래식 처리방법은 비교적 간단한 과정이다. 폐수는 일반적으로 pH 8-9 정도로 중화되고 2가 철이 3가 철로 산화되도록 폭기 (aeration)하여 수산화철 (ferric hydroxide)이 침전하도록 하는 기술이다. 그 후 물은 침전조 또는 연못에서 침전물과 분리되어 방류된다 (Fig. 3).

알칼리성의 중화제로는 석회 (CaO), 석회석 (CaCO₃), 가성소다 (NaOH), 탄산나트륨 (NaCO₃) 등이 사용된다. 그러나, 설비비 및 유지비가 많이 들어 몇 십년 동안 계속해서 침출되는 산성광산배수를 처리하기에는 문제가 있다.

2. 인공 소택지를 이용한 산성광산배수 처리 기술

인공소택지를 이용한 처리기술은 자연적이고, 비용이 저렴하고, 장기적으로 사용할

수 있는 방법이다 (Brodie, 1990). 수질오염에 대하여 소택지를 사용하는 방법은 1950년 초반부터 유럽에서 연구 및 적용기술개발이 시작되었다.

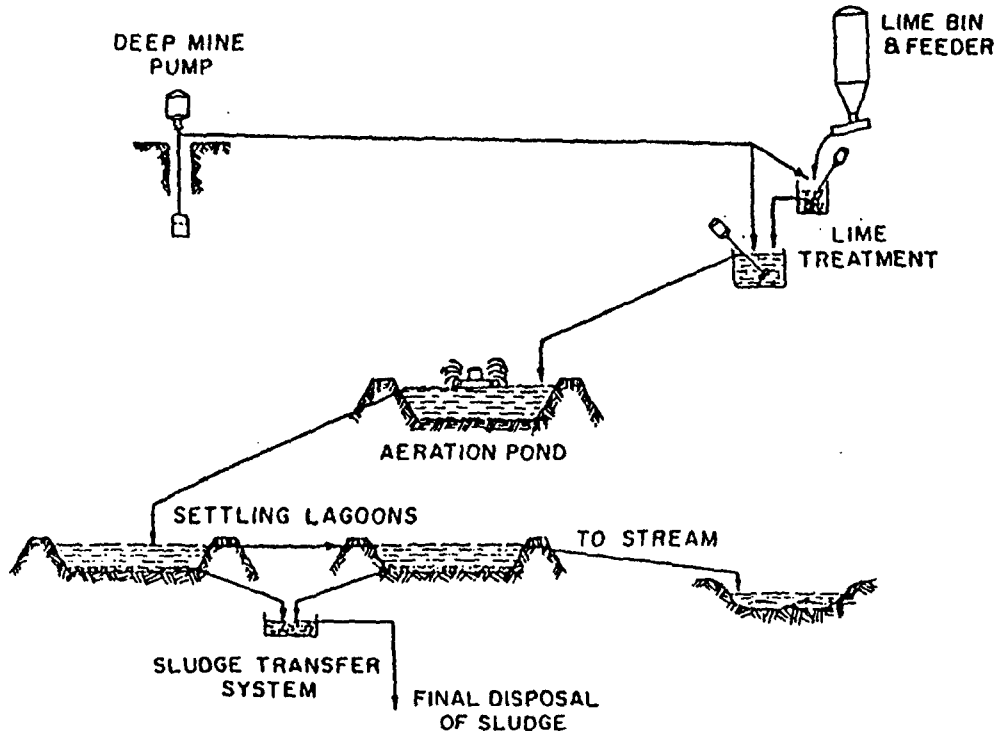


Fig. 3. 산성광산폐수 처리시설 모식도

미국에서는, 1970년대에 생활하수에 소택지를 사용하는 방법이 실험되었으나 그 후 중단되었다. 산성광산폐수에 대한 첫 번째 연구는 Wright 주립대학의 연구진에 의하여 미국 오하이오 주에 위치한 Powelson 야생동물 보호지역 내에 있는 물이끼로 덮인 늪 (Sphagnum moss bog)에 산성광산폐수가 흘러들어 가는 것을 발견하고 수질조사를 하면서부터 시작되었다. AMD가 이 늪에 유입되자 철, 마그네슘, 황산염, 칼슘, 망간의 양은 줄어들고 pH는 2.5에서 4.6으로 증가하였다. 이 물은 하류로 흘러가 석회암 노두를 지나면서 pH가 다시 6~7로 높아 졌다.

이와 유사한 연구가 West Virginia 대학의 연구진에 의하여 West Virginia 북쪽에 위치한 Tub Run Bog에서 이루어 졌다. 연구진들은 이곳에 유입되는 AMD의 수질이 신속히 향상되는 것을 관찰하였다. 15~45m 구간에서 pH는 3.0~3.6에서 5.5~6.1로 상승되고 황산염은 210~275 mg/l에서 5~15 mg/l로 철은 26~73 mg/l에

서 2 mg/l 미만으로 감소되었다.

3. 호기성 소택지 이용 기술

미국 동부의 유연탄 생산지역에서 약 300 여 개의 인공 호기성 소택지가 설치되어 운행 중이다. 호기성 소택지 (Aerobic Wetland)의 모식도는 Fig. 4에 나와 있다.

전형적인 호기성 소택지에는 일반 토양이나 노천채광시 파생되는 폐기물인 spoil로 바닥을 덮고 그 위에 부들 (Cattail)이 묘종되는 데, 이 부들이 완전히 성장할 때까지는 2년이 소요된다. 전형적인 호기성 소택지 내의 수심은 10~50 cm이다. 그러나 수심은 일정하지 않은 것이 좋으며 깊은 곳과 얇은 곳이 고루 분포되는 배치가 이상적이다. 수생식물은 50 cm이상의 수심에서는 생존할 수 없다.

소택지 내에서의 금속제거과정은 다음과 같다 :

- a. 박테리아에 의한 산화 및 침전
- b. 산수산화물 (oxyhydroxides)에 의한 금속의 흡착
- c. 식물의 금속 흡수
- d. 기타 과정

pH가 8일 때 철 및 망간의 2가 이온들의 용해도는 1,000 mg/l이다. 반면에 철 및 망간 3가 이온은 거의 불용성이다. pH가 5로 내려가면 3가 철 및 망간 수산화물의 용해도는 1 mg/l이다. 따라서 철 및 망간 등을 제거하기 위해서는 산화반응이 필요하다. 저습지 내에서 이 반응은 호기성 지역에서 박테리아의 촉매작용에 의해 쉽게 이루어진다.

pH가 5로 내려가면 산소가 공급될 때 다수의 *T. ferrooxidans*는 2가 철을 산화할 수 있다. 그러나 철수산화물이 생성될 때의 부산물로 수소이온이 파생되는 데, 수소이온은 철의 산화 및 침전을 제한하는 요소로 작용하게 된다 (Ehrlich, 1981).

망간의 산화는 좀 더 어렵다. 높은 pH에서 2가 망간은 2가 철보다 더 안정되어 있다 (Stumm and Morgan, 1981). 따라서 높은 pH에서만 박테리아가 에너지를 얻기 위해 2가 망간을 직접 산화할 수 있으나, 산성환경에서 박테리아의 역할은 미미하다. 2가 망간을 간접적으로 산화하는 박테리아의 활동은 pH가 7 이상일 때 흔히 발견된다 (Ehrlich, 1981).

광산폐수 내의 망간의 산화는 pH에 좌우되고 pH가 8 미만일 때 거의 산화되지 않는다. 이론적으로 pH가 8.4일 때 망간의 농도를 2 mg/l이하로 경감시킬 수 있으나, 거의 대부분의 광산폐수처리 시 pH 9.5 이상이 요구된다.

3가 철 및 Al^{3+} 가 수산화물로 침전 될 때, 이 침전물은 풀처럼 매우 점착성이 강하며, 더욱이 이 두 금속수산화물과 4가 망간의 산수산화물 (oxyhydroxide)은 그 표면에 다른 금속을 흡착할 수 있는 능력이 있다 (Stumm and Morgan, 1981).

그러므로, 산화 및 침전작용이 일어나게 되면 이 침전물들에 의한 기타 금속의 제거라는 부수적인 효과를 얻을 수 있다.

침전반응이 발생할 때, 생성물은 단순한 결정형태로 존재하지 않으며 철인 경우

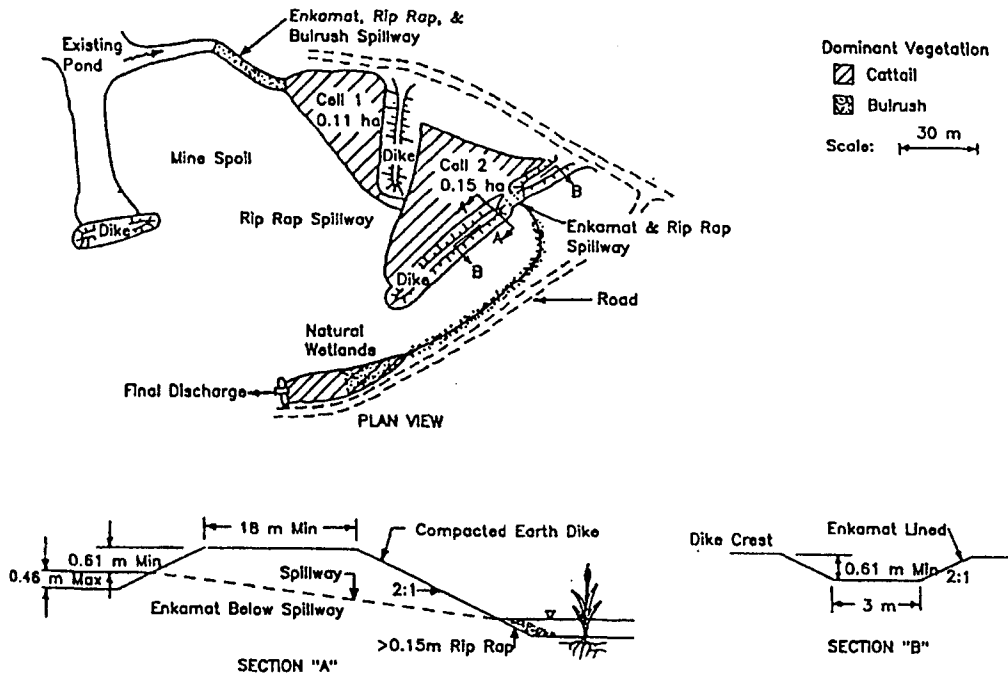
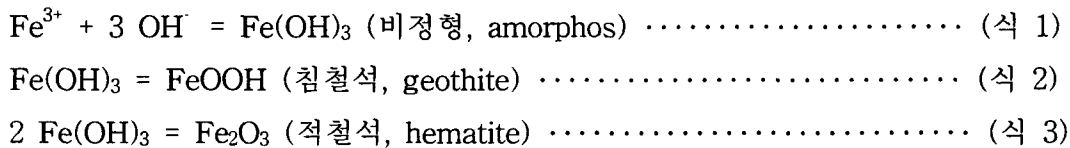


Fig. 4. 호기성 소택지 실례

다음과 같은 순차적인 반응이 일어나게 된다.



비정형의 철수산화물이 먼저 침전되는 데, 알루미늄 수산화물처럼 약간의 중합체 (polymeric) 특성을 갖고 있기 때문에 풀처럼 끈적거리는 형상을 보여 준다. 시

간이 지남에 따라 철수산화물은 건조한 상태에서는 적철석 결정으로 변환되고 습기가 있을 때는 침철석으로 변한다. 적철석 및 침철석은 비정형의 수산화물들 보다 중금속을 더 잘 흡착한다 (Stumm and Morgan, 1981).

기본적으로 산수화물의 표면은 약한 산처럼 작용하며 수소이온이 표면에 몰려 결과적으로 음전하를 띤 것처럼 작용하게 된다. 따라서, 양전하의 금속이온들이 그 주위에 몰려들게 된다. 산수화물 표면의 전하는 pH가 증가함에 따라 양전하에서 음전하로 바뀌게 된다. 표면의 전하가 중성이 될 때의 pH를 영점전하 (zero point of charge, zpc)라고 하는 데, 4가 망간 수산화물의 zpc pH는 3~7이고, 알루미늄 수산화물인 경우에는 5~9, 철 수산화물은 6.5~8.5이다 (Stumm and Morgan, 1981). 망간 산수화물은 낮은 pH에서 음전하를 갖기 때문에 일반적으로 양이온을 잘 흡착한다.

석회석이 혐기성 환경계에 있을 때 산성광산폐수와 접촉하게 되면 석회석이 용해되어 알칼리도가 증가하게 된다는 것을 미국 테네시개발공사 (TVA) 연구진이 발견했다. 이에 따라 TVA는 다수의 인공 소택지에 전처리 (pretreatment)를 위해 혐기성 석회석 배수로 (Anoxic Limestone Drain, ALD)를 설치하여 알칼리도를 증가시켰다.

가장 성공적인 ALD 내에 사용된 석회석의 품위는 CaCO_3 80~95% 였다. 가장 효과적인 소택지 체계(system)에서는 야구공 크기의 석회석이 사용되었다. 현존하는 ALD의 규모는 매우 다양하다. 오래된 ALD들은 60~90 cm 정도의 좁고 긴 배수로로 건설되었다. 공간확보가 용이한 광산에서는 9~18 m 정도의 넓은 ALD를 설치하였다. 이런 넓은 ALD도 보통의 ALD과 유사하게 알칼리도가 증가하였다.

ALD 내에서의 CaCO_3 의 용해는 개방계 (open system)의 이산화탄소의 대기 평형농도인 0.035% 보다 높게 측정되었다. 평형 상태의 개방계에서는 알칼리도가 50~60 mg/l 정도 생산되나 ALD 내의 이산화탄소 가스량 측정에 의하면, ALD는 폐쇄계 (closed system)로 간주된다 (Hedin et al., 1994).

그러나 모든 산성광산폐수를 ALD를 이용하여 처리할 수는 없다. ALD 사용을 제한하는 근본적인 요소는 3가 철, 알루미늄, 용존산소 (DO) 등이다. 3가 철이나 알루미늄을 함유한 산성광산폐수가 석회석과 접촉하게 되면 산소가 없어도 철 및 알루미늄 수산화물이 파생되고 철수산화물은 석회석 표면을 피복하여 용해반응을 중지시키게 된다. 알루미늄 수산화물이 석회석을 피복하는 지의 여부는 아직 알려져 있지 않다. ALD 내에 이런 수산화물들이 생성되면 점차적으로 투수율이 감소

되고 결국 공극이 막혀 물의 흐름이 정지된다. 산성광산폐수 내에 용존산소가 함유되어 있으면 ALD 내에서 2가 철이 3가 철로 변환되고 이로 인해 석회석 피복 및 공극충진을 유발하게 된다.

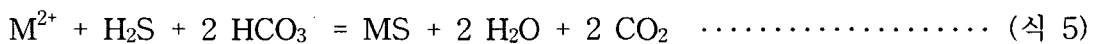
4. 혐기성 소택지를 이용한 처리 기술

혐기성 저습지 (anaerobic wetland)는 형태상 호기성 소택지와 유사하나, 호기성 소택지에는 없는 두꺼운 층의 유기질 퇴비가 첨가된다 (Fig. 5 참조). 퇴비는 알칼리도를 증가시키고 광산폐수 내의 산성물질을 중화시키는 화학적 생물학적 과정을 촉진시킨다. 혐기성 소택지에 흔히 사용되는 퇴비는 버섯재배용 퇴비 또는 현장에서 쉽게 구할 수 있는 것들이 사용된다. 미국의 펜실베이니아 지방에서 사용되는 버섯재배용 퇴비 내에는 약 10% 정도의 CaCO_3 가 함유되어 있으나 CaCO_3 의 용해에 의한 알칼리도 생성을 위하여 더 많은 석회석을 첨가해야한다. 대부분의 혐기성 소택지에서의 부식토 심도는 30~45 cm이며, 대략 1톤의 부식토로 심도 45 cm, 면적 3.5 m^2 를 충전할 수 있다. 부들 또는 기타 수생식물을 심어서 부식토가 안정되도록 하고 황산염 환원 반응에 필요한 부가적인 유기물의 공급원이 되도록 한다 (Hedin et al., 1994).

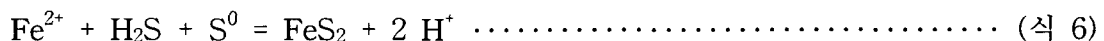
유기물질이 함유된 혐기성 환경 속으로 광산폐수가 유입되게 되면 수질은 박테리아에 의한 황산염 환원반응에 의해 영향을 받게 된다. 이 과정에서, 박테리아는 황산염을 이용하여 유기물질을 산화하고 황화수소 및 이산화탄소를 배출하게 되는데 CH_2O 는 유기물질을 대표하는 분자식으로 사용된다 :



박테리아가 활동하기 위해서는 pH가 4 이상이어야 하고, 간단한 구조의 탄화물이 공급되어야 하며, 산소, 3가 철, 4가 망간과 같은 산화제가 없어야 한다. 박테리아의 황산염 환원작용에 의해 폐수 내의 용해 금속들은 금속황화물로 침전하게 된다 (M^{2+} 는 광산폐수 속의 금속성분을 대표한다) :



철인 경우에는 황철석의 생성이 가능하다 :



용해된 금속을 황화물로 변환시켜 제거하는 반응은 pH, 특정 금속 황화물의 용해산물 (solubility product), 그리고 반응제 (reactant)의 농도에 의해 좌우된다. 맨 처음으로 생성되는 금속 황화물은 CuS이며 그 다음 PbS, ZnS, CdS의 순으로 생성되며 FeS는 가장 나중에 생성된다. 알루미늄은 소택지 환경에서 황화물을 형성하지 않고, MnS는 용해도가 매우 높기 때문에 화합물이 형성되는 게 용이하지 않다 (Hedin et al., 1994).

대부분의 혐기성 소택지에서 표면수는 호기성 환경이며 유기질 부식토와 접하는 부분의 하부 공극수는 혐기성이다. 황화물이 포함된 공극수가 유기질 부식토로부터 용해된 철, 용존산소, 혹은 철 및 망간의 산화물이 들어 있는 물 속으로 확산되

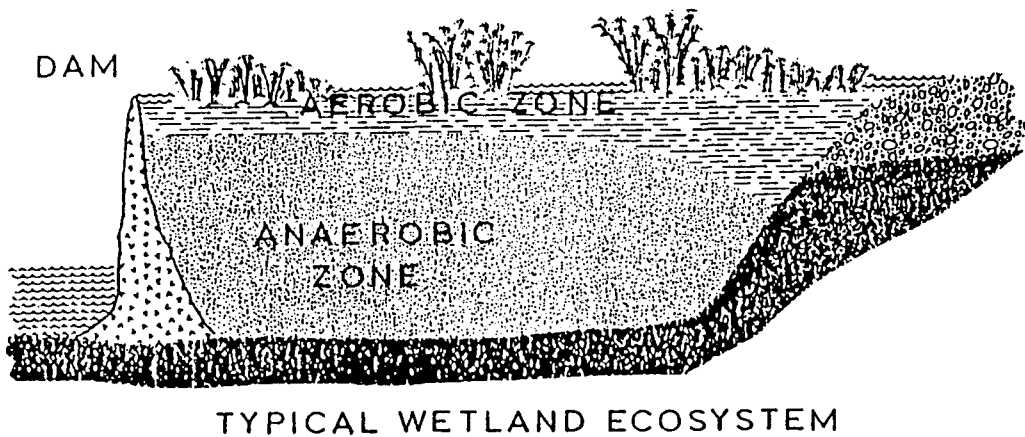


Fig. 5. 인공 혐기성 소택지 실례

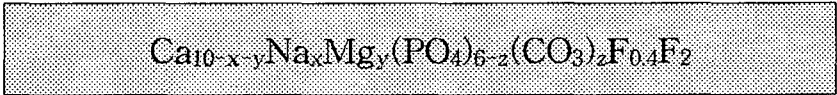
면 황화수소는 산화된다. 간극수는 거의 중성이며 중탄산 (bicarbonate)에 의해 적정(buffering)됨으로써 철은 급격히 침전되어 제거된다. 따라서 하부침투식 혐기성 소택지에서는 공극이 철수산화물로 충전되어 결국은 물이 하부로 침투하지 못하게 된다. 하부침투식 혐기성 소택지에서도 이런 위험성이 내재하므로, 인공 소택지 설치 시, 오염되지 않은 물이나 3가 철 및 알루미늄이 없는 폐수를 사용하여 하부로부터 침투시켜 부식토 내에 들어 있는 석회성분이 용해되어 생긴 알칼리도 (alkalinity)를 표면으로 운반하여 광산폐수 속의 산도 및 금속을 제거시키게 된다.

5. 인회석을 이용한 산성광산배수 처리 기술

미국 인디애나주의 폐탄광들에서 침출되는 산성폐수에는 3가 철과 알루미늄이 다량 함유되어 있고 (총 Fe 농도 : 4,600~8900 mg/l, Fe³⁺ 농도 : 0~80 mg/l, 알루미늄 : 540~3,600 mg/l), pH가 낮았는데 (pH 2.1~4.1) 그 이유는 버럭더미 (gob pile)들이 최고 60 여년 동안 방치되어 풍화작용에 의해 버럭더미 내에 막대한 양의 산성층이 생성되었기 때문이다. 따라서 ALD를 포함한 어느 인공 소택지 방법도 사용할 수 없었다.

인회석 배수로 (apatite drain)는 필자가 처음으로 산성광산폐수에 적용한 기술이다. 광산산성폐수에서 금속을 제거할 수 있는 천연물질의 가능성을 검토하게 되었는데, 조건은 화학반응에 의하여 비용해성 침전물을 생성하고 철수산화물과는 달리 점착성이 없어 인회석 표면을 피복하지 않고, 화학반응 후 pH가 최소한 그대로 유지되거나 높아지게 하는 것이었다. 플로리다에 분포하는 인광석이 이 조건을 만족시켜 주었다.

인회석은 분자식이 Ca₁₀(PO₄)₆X₂ (s)로 X 는 일반적으로 OH⁻ 혹은 F 를 대표하며 Ca/P 율은 일반적으로 일정치 않고 결정형태도 불량하다. 천해 (shallow sea)와 같은 인광물이 풍부한 퇴적환경에서는 탄산염 인산 광물이 생성되게 된다 (Stumm and Morgan, 1981). 플로리다 인광석 광상의 인회석은 프랑코라이트 (francolite)로 화학분석에 의한 경험적인 화학식은 다음과 같다 :



1991년 8월 및 9월에 걸쳐 1 개월간 0.95 mm ~ 30 번째 크기의 플로리다 산인회석을 사용하여 호기성 조건에서 산성광산폐수 내의 금속 제거법이 실내에서 실험되었다. 광산산성폐수는 인디애나 남서부에 위치한 Friar Tuck 폐탄광의 버럭더미에서 유출되는 침출수가 사용되었다. 유속을 달리하여 실험한 결과에 의하면 철은 최대 1,200 mg/l (유입농도 : 4,600 mg/l), 알루미늄 최대 800 mg/l (유입농도 : 3,600 mg/l)가 제거되었다. 더욱이, pH는 유입수에서는 2.1이었으나 유출수에서는 3.2까지 높아졌다. 철, 알루미늄, 황산염등의 제거 및 pH의 증가는 유속 (1 kg의 인회석을 1.17 X 10⁻⁴ ~ 1.05 X 10³ l/분으로 통과)에 반비례하였다 (Choi and West, 1995). 실내실험 결과에 근거하여, 1994년 9월 30일에 인디애나주 중서부에 위치한 Green Valley 폐탄광에 인회석 배수호가 설치되었다. 이 현장실험의 목적은 실제 폐탄광에서 인회석이 장기적으로 얼마나 금속을 효율적으로 제거하는가를 관찰하는 것이었다.

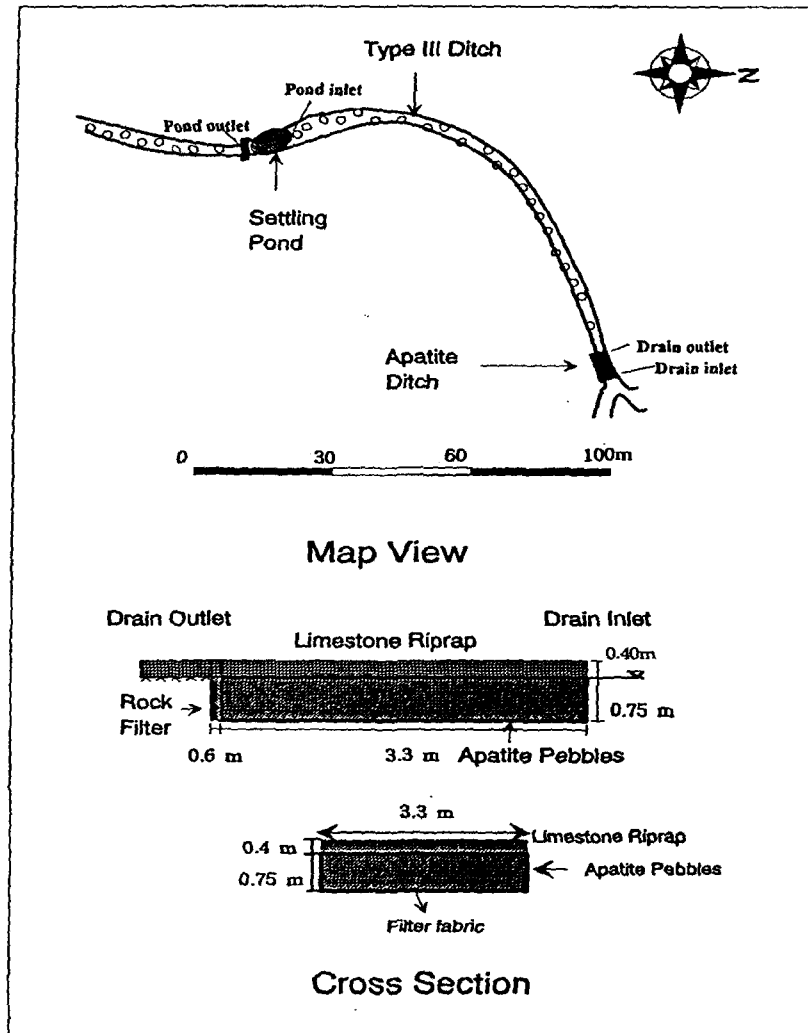


Fig. 6. 인회석 배수로 모식도

배수로는 길이 9 m, 폭 3.3 m, 깊이 75 cm이며 광산산성배수는 복구된 버럭 더미들에서 침출된다 (Fig. 6 참조). 인회석배수로는 석회석 잡석 (riprap, $D_{50} = 35.6 \text{ cm}$)과 filter fabric (투수계수 = 10^{-3} cm/sec)으로 피복되어 침식 및 부유성 물질의 퇴적을 방지하였다. 석회석 잡석은 또한 암석여과층으로 사용하기 위해 배수로에서 산성수가 유출되는 말단 부에 설치되었고, 침전못 (settling pond)을 형성하기 위해 돌망태 (gabion) 구조가 100 m 하류지점에 설치되었다.

11 개월간의 관측에 의하면 인회석은 철 최대 4,200 mg/l, 알루미늄 최대 830 mg/l, 황산염 최대 13,430 mg/l을 제거하였다. 침전못 출구에서 측정한 유량은 0.05~0.07 l/초 였으나 1995년 1월 11일 폭우가 쏟아졌을 때는 유속이 6 l/초 이상이었으며 수질도 오염되지 않았다. 배수로에 유입되는 산성광산배수와 침전못에서 유출되는 처리된 물의 pH는 3.5~4.1로 거의 일정하였으며 철 및 알루미늄 인산염 침전물 (노란색 및 흰색 부유성 물질)이 침전못에 계속적으로 퇴적되었다 (Choi, 1995, Fig. 7 참조).

인회석 배수로의 금속제거능력은 pH, 유속, 그리고 인회석 입도에 의해 좌우된다고 사료된다. X선 회절분석에 의하면 침전못에서 채취한 퇴적물 시료에서 단지 석고만이 감지되었다. 즉, 퇴적물들은 비정형의 인산염광물로 사료된다. 그러므로 산성광산폐수와 인회석간의 반응 결과로 생성된 물질들에 대한 조성을 알아보는 작업이 필요하였다. 이 문제를 해결하기 위해 MINTEQA2라는 컴퓨터 프로그램이 사용되었는데, 용해되어 있거나, 흡착되었거나, 고체, 가스상의 물질에 대한 평형을 계산할 수 있는 지화학 평형모델이다. 이 모델은 실내 혹은 자연상태에서 회석된 수용액의 평형조성을 계산하는 데 사용되며 MINTEQA2를 사용하여 광물의 침전, 인회석의 용해도, 인회석의 용해에 따른 pH의 변화, 광물의 침전순서등에 대한 적용 결과는 다음과 같다 :

- 수소이온의 경우 처음에는 인산염광물에 의해 중화되는 데, 약간의 인회석을 첨가해도 pH는 급격히 증가한다.
- 인회석의 최대 용해량은 25°C, pH 4.09일 때 0.082 mol/l였으며, 4°C, pH 4.62일 때 0.046 mol/l였다.
- 3가 철은 pH가 낮을 때, 급속히 스트렌자이트 (strengite, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 침전하였으며 pH가 상승함에 따라 적철석 (hematite, Fe_2O_3) 및 칼슘-논트로나이트 (Ca-nontronite, $\text{Ca}_{0.167}\text{Fe}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)로 변환되었다.
- 산성광산폐수 내의 2가 철은 남철석 (vivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)의 침전에 의해 좌우되며 2가 철이 3가 철로 산화되는 반응은 낮은 pH에서는 거의 발생하지 않았다.



Fig. 7. 침전물에 퇴적된 철 및 알루미늄 인산염 침전물

- 알루미늄의 농도는 낮은 pH에서 AlOHSO_4 의 생성에 의해 좌우된다. 다이아스포어 (diaspore, $\text{AlO}(\text{OH})$) 및 명반석 (alunite, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)도 낮은 pH에서 생성될 가능성이 많은 광물형태이다.
- 망간의 경우 가장 안정된 광물형태인 MnHPO_4 로 침전하여 제거된다.
- 칼슘 및 황산염의 농도는 석고의 침전에 의해 좌우된다. 이상과 같은 지화학 모델을 이용한 모의실험결과는 현장실험의 결과를 지지하고 있다. 인회석은 광산산성폐수에서 철, 황산염, 알루미늄을 제거하는 데 효과적이며 pH는 평형점 (25°C 일 때 $\text{pH}=4.09$)에 도달할 때 까지 유속에 반비례하여 상승한다.

그러나, 정확한 침전과정의 규명 및 이 침전물들의 조성을 알아내기 위해 인회석 배수로에 대한 추가연구가 필요하며, 연구결과에 근거하여 인회석배수시스템에 대한 설계를 최적화 하는 것이 필요하다.

결 론

산성광산배수는 환원환경에서 생성된 석탄층 및 점축교대 또는 열수에 의해 생

성된 금속광이 공기 및 물에 노출되어 생성되는 자연적인 현상이다. 그러나 국지적인 지역에서 인간이 이 광상들을 환경영향을 고려하지 않고 대규모로 개발할 때 인간 생활에 심각한 영향을 미치는 것이다.

광산산성배수를 처리하기 위해 상기와 같이 여러 기술이 도입 적용되었으며 일부 기술들은 현재도 사용되고 있다. 각 기술마다 입장일단이 있으므로 경비의 과다, 유지 및 관리에 대한 지속성 여부, 공간의 확보 여부, 지역적 특수성에 맞춰 가장 적합한 방법을 채택하여야 하며 꾸준히 채택한 기술의 개량 및 새로운 기술의 첨가가 요구되고 있다.

따라서, 산성광산배수 오염지대에 대해 획일적으로 같은 처리방법을 채택하여 사용하는 것보다 각 지역 또는 광산산성배수가 유출되어 나오는 광산폐기물의 특성 등을 고려하여 거기에 맞는 기술들을 복합적으로 또는 단독으로 사용하되 처리방법 채택 시 신중을 기할 것이 요망된다.

참 고 문 헌

- Brodie, G.A., 1990, Constructed wetlands for treating acid drainage : Practical considerations of design, construction and operation, Manual for Workshop presented at 12th Annual National Association of Abandoned Mine Land Program Conference, Breckinridge, CO.
- Caruccio, F.T., J.C. Firm, J. Horne, G. Geidel and B. Baganz, 1977, Paleoenvironment of coal and its relation to drainage quality, EPA-600/7-77-067, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 76 p.
- Choi, J.C., 1995, Environmental evaluation, characterization, final reclamation design and acid mine drainage analysis for the Friar Tuck Abandoned Coal Mine site, southwestern Indiana, a Ph.D thesis, Purdue University, West Lafayette, IN, p. 333.
- Choi, J.C, and T.R. West, 1995, Evaluation of phosphate pebbles as a precipitant for acid mine drainage treatment, Environmental and Engineering Geosciences, Volume 1, No. 2, GSA and AEG, p. 163-171.
- Ehrlich, H.L., 1981, Geomicrobiology, Marcel Dekker Inc., New York, NY, 393 p.

- Hammack, R.W. and G.R. Watzlaf, 1990, The effect of dxygen on pyrite oxidation, Proc. of 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition, WV University, Morgantown, WV, p. 257-264.
- Hedin, R.S., R.W. Narin and R.L.P. Kleinmann, 1994, Passive treatment of coal mine drainage, Bureau of Mine IC 9389, Bureau of Mines, U.S. Department of Interior, 35 p.
- Kleinmann, R.P.L. and P.M. Erickson, 1981, Full-scale field trials of a bactericidal treatment to control Acid Mine Drainage, Symposium on Surface Mining, Hydrology, Sedimentology and Reclamation, Lexington, KY, p. 617-622.
- Sobek, A.A., D.A. Benedetti and V. Rastogi, 1990, Successful reclamation using controlled release bactericides : Two case study, Proc. of 1990 Mining and Reclamation Conf., WV University, Morgantown, WV, p. 33-41.
- Stumm, W. and J.J. Morgan, 1981, Aquatic Chemistry : An introduction emphasizing equilibria in natural waters, John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 780 p.