

동해 폐탄광 일대 산성 광산폐수의 중화처리

Neutralization Processes of Acid Mine Drainage (AMD) from the Abandoned Donghae Coal Mine

김정엽(Jung - Youp Kim)* · 전효택(Hyo - Taek Chon)* · 오대균(Dae - Gyun Oh)**

요약 : 이 연구에서는 삼척탄전 내에 위치하는 폐탄광인 동해탄광을 대상으로 산성 광산폐수의 중화 처리를 위한 각종 기초자료를 제시하고자 하였다. 산성 광산폐수의 측정시기에 따른 변화양상을 관찰한 결과 갈수기에는 각종 잠재적 유독성 원소들의 함량이 증가하며, pH가 하락하여 수질이 악화되는 경향을 보였다. 공업용 소석회 처리효율 및 경제성을 고려할 경우 산성 광산폐수의 처리를 위한 최적의 중화제로 판단되며, 평형 모델링 결과 중화처리과정에서 Fe는 FeOOH의 형태로, Al은 Al(OH)₃의 형태로 침전되는 것으로 추정된다. GIS를 이용하여 동해탄광일대 산성 광산폐수 처리시설의 위치를 제시하였으며 수문학적 자료를 이용하여 최대강우량 및 침투유량을 계산하였다.

Abstract : This study was carried out in order to provide basic information on neutralization processes of acid mine drainage (AMD) from the abandoned Donghae coal mine in the Samchuk coalfield. The contents of potentially toxic elements in stream water increase and the level of pH decreases during dry season. Hydrated lime is turned out to be the best neutralizer of the acid mine water from a technical and economic viewpoint. From the results of equilibrium calculation, Fe and Al could be precipitated as FeOOH, and Al(OH)₃, respectively, in the neutralization process. The sites of holding basins necessary to equalize quantity and quality of AMD are recommended by GIS analysis, and the capacities of holding basins are determined by hydrological calculation.

서론

국내 석탄광은 수십 년 이상 가행되어 왔고, 탄광의 가행에 따른 갱내수와 폐광후의 침출수가 방류되어 탄광지역의 수계는 지속적으로 오염되어 왔다. 특히 최근 대규모 폐광 이후 관리 소홀로 인하여 지하 갱내와 폐탄 더미로부터 나오는 산성 광산폐수 (acid mine drainage, AMD)문제는 심각하게 대두되기 시작하였다.

산성 광산폐수에 대한 연구는 국외에서는 이미 인공습지대 (wetland)를 통한 처리방안에 관한 연구에 이르기까지 수행되고 있지만 (Eger et al, 1994; Hellier et al, 1994) 국내에서는 산성 광산폐수의 현황에 대한 연구 (오대균 등, 1994, 1995; 정영욱 등, 1994), 산성 광산폐수와 관련된 철수산화물의 흡착특성에 관한 연구 (유재영 등, 1994) 만이 수행되어 있는 정도이다. 산성 광산폐수의 처리와 관련하여 일부 연구가 수행되었으나 산성 광산폐수의 특성 파악이 되지 않은 상태에서 연구가 수행되었거나 (건설부, 1988), 경제성 측면에서 국내에 적용하기 힘든 인산염을 이용한 처리방안이 제시되는데 그쳤다(최정찬 등, 1994). 최근 전국적인 산성 광산폐수의 현황조사 및 처리방안

에 관한 연구가 수행되었으나(석탄산업합리화사업단, 1995) 구체적인 해결방안보다는 일반적으로 알려진 해결방안의 소개에 그치는 경향이 있었다.

이 연구에서는 삼척탄전 내에 위치하는 폐탄광인 강원도 태백시 소도동 소재 동해탄광을 대상으로 산성 광산폐수의 변화양상을 관찰하였고, 산성 광산폐수의 처리를 위한 최적의 중화제를 선정하였으며, 지형학적·수문학적 자료를 이용하여 최적의 처리장 위치를 선정하였다. 아울러 이 연구지역 산성 광산폐수의 지구화학적 특성은 오대균 등 (1995)에 의해 발표된 바 있다.

산성 광산폐수의 처리에 대한 일반적인 고찰

산성 광산폐수를 처리하는 방법은 크게 환경공학적으로 폐수 처리공장을 건설하는 적극적인 방법과 인공습지대 (wetland)를 건설하는 수동적인 방법으로 나누어진다.

환경공학적인 처리방법의 일반적인 다섯 가지 단계는 균등화 (equalization), 중화 (neutralization), 폭기 (aeration), 침전 (sedimentation), 오니처리 (sludge disposal)이다 (Figure 1). 광산폐수는 2~3일 동안의 수량을 저장할 수 있는 집수지 (holding basin)에서 수량과 수질이 균질화된 뒤 처리시설로 흘러가며 대부분의 대규모 처리설비에서는 산성 광산폐수의 중화를 위한 중화제로서 석회를 이용한다. 산성 광산폐수의 처리과정에는 보통 2가 철을 3가 철로 산화시키기 위한 폭기 공정이 포함되며

*서울대학교 공과대학 자원공학과 (Department of Mineral & Petroleum Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**에너지자원 기술개발지원센터 (R & D Management Center for Energy and Resources, Seoul 130-060, Korea)

산화반응은 pH가 높아질수록 빠르게 진행된다. 중화와 2가 철의 산화를 거친 후의 철수산화물과 기타 부유물질은 침전지(settling basin)에서 퇴적된다. 침전지의 오니를 처리하기 위한

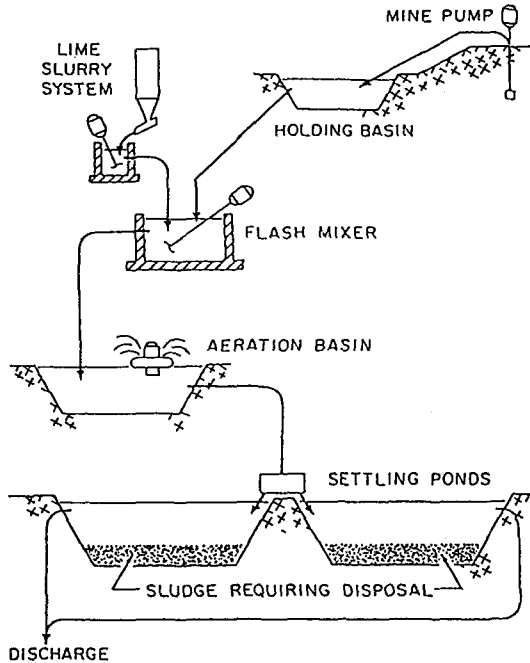


Figure 1. Schematic representation of a conventional lime neutralization process. (Sengupta, 1993)

가장 간단한 방법은 오니를 심부 폐갱에 버리는 방법과 lagooning이 있지만 오니에 의한 2차 오염의 가능성이 있으므로 보다 안전한 방법이 필요하다.

인공습지대 (Figure 2)는 ① 흡착, ② 식물에 의한 섭취(uptake), ③ 여과, ④ Fe-Mn 산화 박테리아, 황환원 박테리아 등에 의한 생물학적 전환, ⑤ 황철석의 생성, 산화·환원 등의 지구화학적 제거 등에 의하여 산성 광산폐수중의 유해한 원소들을 제거한다. 인공습지대를 이용한 처리방법은 pH 2.7 정도까지의 산성 폐수를 처리할 수 있으며 초기 건설비가 저렴하고, 운영비가 저렴하며, 일반적으로 자체유지가 가능하고, 야생동식물의 서식처가 될 수 있다는 장점이 있지만, 경사가 완만한 넓은 지역이 필요하고, 겨울에는 그 처리효과가 떨어지며, 야생동식물에 대한 영향에 대하여 아직 보고된 바 없다는 단점이 있다 (Sengupta, 1993).

연구지역의 지형 및 지질

이 연구의 대상지역인 동해탄광 (1990년 폐광)은 강원도 태백시 소도동 함백산 남단에 자리잡고 있으며 함백산대단층 서부에 위치한 삼척탄전 서부지역의 남동쪽에 위치하고 있다. 이 일대의 지형은 북부의 함백산 (1573 m) 정상울 기점으로 남쪽으로 점차 낮아진다. 함백산 정상부에서는 남동쪽으로 두개의 작은 하천이 시작되어 지도상의 (Figure 3) 남동쪽에서 합류되며 태백시 쪽으로 흘러 들어가 낙동강의 상류가 된다.

삼척탄전 일대의 지질은 고생대의 대석회암층군과 평안계 및 중생대 백악기의 지층들로 이루어져 있다. 평안계의 지층은 그 하부로부터 석탄기의 만항층과 금천층, 폐렴기의 장성층, 함백산층, 도사곡층, 고한층, 트라이아스기의 동고층의 순으로 구성되어 있다.

평안계의 지층중 장성층은 우리나라의 주요 함탄층으로 2~3개의 탄층이 협재한다. 그 중 주가행대상 탄층은 장성층 상반에서 40~60 m 하부에 부존되는 중탄층이며 중탄층 하위 약 20~40 m에 협재되는 하탄층도 본격적인 가행대상 탄층이 되고 있다. 중탄층의 상반은 일반적으로 식물화석이 풍부한 흑색 셰일이 대부분이고 하반은 회색 내지 암회색을 띠는 중립 및 조립질의 사암인 것이 특징적이다. 하탄층의 상반 및 하반에는 유화철 결핵체를 함유한 흑색 셰일층이 협재되어 있음이 일반적이다. 백악기의 지층들은 주로 역암으로 구성된 적각리층과 화산암류의 응회암인 홍전층으로 이루어져 있으며 고생대의 지층들을 부정합으로 덮고 있다 (대한광업진흥공사, 1990; 대한지질학회, 1962; 자원개발연구소, 1979).

동해탄광 일대에는 북쪽에서 남쪽으로 함백산층, 장성층, 금천층, 만항층이 나타나며 그 하부에 대석회암통이 놓여 있다. 지도상의 남서부인 어평일대에는 백악기 화강암질암이 관입되어 있으며 약간의 염기성 암맥이 산재하고 있다(Figure 3).

산성 광산폐수의 변화양상

산성 광산폐수의 중화처리시설을 건설할 때에는 처리용량을 결정하기 위해서 하천수의 유량 및 화학조성을 알아야 한다. 강

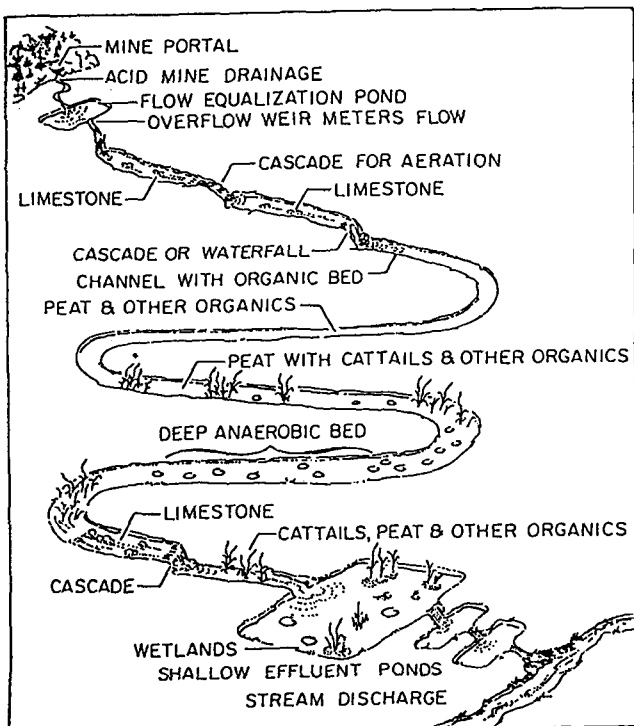


Figure 2. Schematic of the neutralization process through a wetland. (Sengupta, 1993)

우량이 하절기에 집중되는 국내에서는 갯내출수가 계절에 따라 크게 변화하며, 이에 따라 산성 광산폐수의 화학조성도 달라질 것이다. 삼척탄전의 황지, 한성, 대울, 장원탄광을 대상으로 강우량이 석탄광의 갯내출수에 미치는 영향에 대하여 밝힌 이동남 등(1984)의 연구에 의하면 갯내출수가 최소가 되는 시점은 2월이며, 갯내출수가 최대가 되는 시점은 탄광부근의 지질구조에 따라 강우량이 최대가 되는 8월 또는 1달 뒤인 9월이다. 이에 따라 최소 출수가 예상되는 2월과 유량의 큰 차이를 보이지 않는 4월 14일~15일의 이틀간에 걸쳐 1차 현지조사를 실시하였으나 (오대균 등, 1994, 1995), 1994년 하절기의 가뭄으로 하천수의 유량이 많은 시기의 현지조사를 실시하지 못하였으며 이후 10월 9일 4개 지점에서 2차 현지조사를 실시하였다.

시료채취 위치는 함백산 정상을 기점으로 양편의 지류를 각각 동쪽지류 (DH-E), 서쪽지류(DH-W)라 명명하였으며 여평 부근에서 흘러 들어오는 지류가 서쪽지류 및 동쪽지류와 합류되어 태백시 쪽으로 흘러 들어가는 것을 남쪽지류 (DH-S)라 하였다.

또한 동쪽지류와 서쪽지류에서 오염되지 않은 지류가 유입되는 경우에는 오염되지 않은 지류 (DH-C)로 명명하였다. 또한 서쪽지류 중 지하로부터 용출되며 하얀 색 침전물을 보이는 곳은 서쪽지류와 독립시켜 DH-WH로 명명하였다 (Figure 3).

하천수는 각 시료마다 양이온 분석용, 음이온 분석용을 구분하여 채취하였으며, 양이온 분석용 시료에는 질산을 가하여 pH를 2이하로 조정하였으며 모든 시료는 0.45 μm의 Nitrocellulose Membrane Filter를 이용하여 부유물질을 제거하였다. 수소이온 농도 (pH), 산화-환원 전위 (Eh), 온도와 전기전도도는 현장에서 측정하였다. 하천수중 Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe (total), Mg, Mn, Pb, Si, Sr, Zn를 ICP-AES로 분석하였으며, K, Na, Ni는 AAS로 분석하였다. 음이온 중 HCO₃⁻은 메틸레드-브롬크레올그린 혼합시액을 지시약으로 중화 적정하여 분석하였고 (Greenberg et al, 1992), Br⁻, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻은 IC로 분석하였다. DH-E-1에서 채수한 하천수는 적정법으로 acidity를 측정하였다(Greenberg et al, 1992).

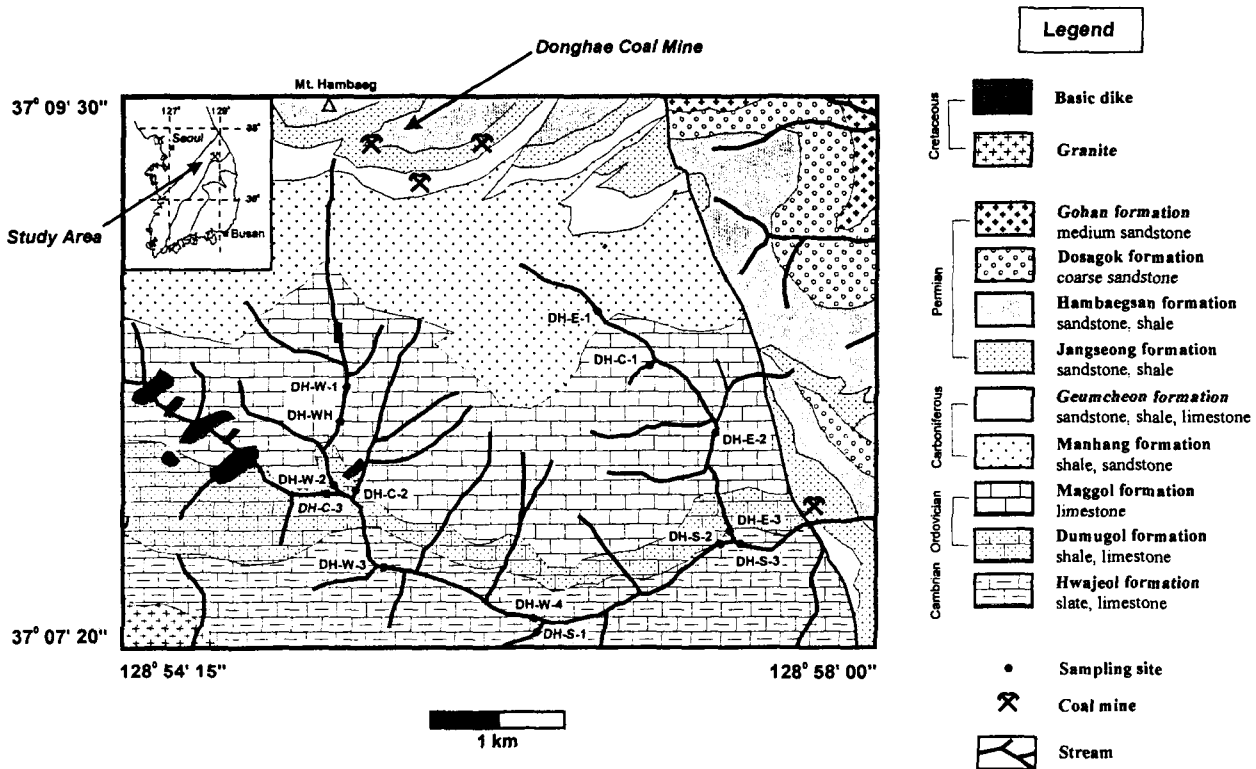
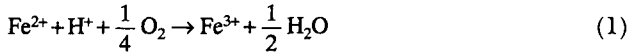


Figure 3. Geologic map in the vicinity of the Donghae coal mine and the location of sampling sites.

Table 1. Comparison between the field measurement data of stream polluted by the acid mine drainage around the Donghae coal mine (Oh et al., 1995).

Measuring date	DH - E - 1		DH - W - 1		DH - W - 3		DH - WH	
	94/04/14	94/10/09	94/04/15	94/10/09	94/04/15	94/10/09	94/04/15	94/10/09
pH	2.85	2.88	4.42	3.70	7.56	5.03	6.18	6.05
Eh (mV)	448.8	234.8	376.5	350.9	333.3	436.5	364.1	385.3
Temperature (°C)	9.3	15.4	4.5	10.0	9.1	14.2	8.2	12.4
Conductivity (μs/cm)	915	2340	580	1136	294	733	561	920

조사결과 94년 여름의 가뭄으로 인하여 유량이 감소하면서 10월의 측정치는 4월에 비하여 pH가 하락하였으며, 전기전도도는 상승하였다 (Table 1). 비교된 4개의 지점 중 DH-E-1에서 Eh가 크게 하락한 모습을 보였는데 이러한 현상은 첫째, 2차 시료채취시 발견된 여름동안 번식한 것으로 추정되는 작은 생물체들에 의한 영향으로 판단된다. Fe²⁺은 Fe³⁺으로 반응식 (1)과 같이 산화되면서 용존산소를 소비하게 되는데, 용존산소가 고갈되면 유기물질이 분해될 때 Eh를 떨어뜨리게 된다 (Drever, 1988).



두번째로는 용존산소가 고갈된 상태에서 Fe²⁺가 반응식 (2)와 같이 Fe³⁺로 산화되면서 Eh를 하락시킬 수 있다.



이상의 두가지 현상 모두 용존산소 고갈에 의해 Eh가 하락했을 가능성을 나타내는 것인데 이는 2차 측정시 하천수 중의 Fe의 함량이 1차 측정시에 비해 5.9배 증가하였다는 사실에서 어느 정도의 추정이 가능하나 측정당시 용존산소를 측정하지 못하여 더 명확히 하기는 어렵다.

DH-E-1에서 측정한 하천수의 pH는 1, 2차 측정시 거의 변하지 않았지만 하천수중의 원소함량을 비교한 결과 2차 측정시에 Fe는 73.7 mg/l 로 1차 측정시에 비하여 5.9배 증가하면서 EPA 기준치 (EPA, 1988)의 246배를 기록하였으며, Al은 121.

4 mg/l 로 1차 측정시의 5.5배, EPA 기준치의 60.7배, Mn은 10.8 mg/l 로 1차 측정시의 4.2배, EPA 기준치의 36배로 증가하여 오염이 심해진 양상을 보였다(Figure 4).

DH-E-1에서 채수한 하천수의 acidity를 측정한 결과 1,260 mg CaCO₃/l로 나타났다. 미국 Pennsylvania Department of Environmental Resources의 판단기준에 의하면 (Table 2) acidity가 300 mg/l이상인 산성 광산폐수에서는 인공습지대를 이용한 중화처리보다는 환경공학적인 중화처리방법이 더 경제적이지만 이것은 미국 현지의 자료에 의한 것으로 국내 사정과의 차이점이 있을 수 있으므로 앞으로 국내 현실에 맞는 경제성 평가에 관한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

산성 광산폐수의 처리를 위한 최적의 중화제 선정

산성 광산폐수의 처리에 사용될 최적의 중화제를 결정하기 위하여 1994년 10월 9일 DH-E-1에서 채취한 하천수를 대상으로 중화실험을 실시하였다. 산성 광산폐수 1 l에 현지에서 채취한 석회암 분말 (-200 mesh), 공업용 생석회 (CaO) 분말 (-200 mesh), 공업용 소석회 (Ca(OH)₂), 시약용 생석회, 시약용 탄산칼슘 (CaCO₃) 각 1 g을 넣고 10초간 교반시킨 뒤 자연침전시키면서 시간의 변화에 따른 pH와 전기전도도의 변화를 관찰하였으며 반응이 시작된 후 5시간, 20시간, 70시간에 각각 채수하여 양이온, 음이온에 대하여 상기한 하천수에 대한 방법과 동일하게 화학분석을 실시하였다. 본 실험을 통해 생성된 침전물은 HNO₃, HClO₄, HF의 혼합산 (2:1:5)으로 완전 분해시킨 뒤

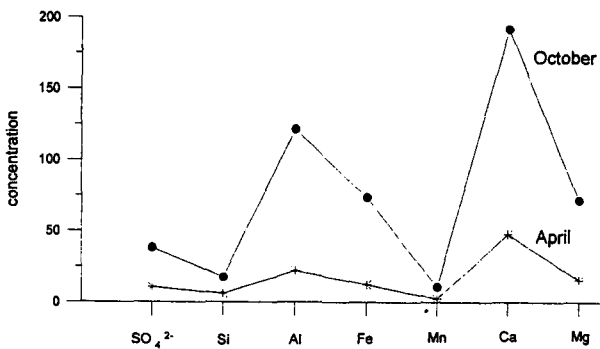


Figure 4. Comparison between the chemical compositions of acid mine drainage of April and October. The units of concentrations of cations and anion are respectively mg/l and meq/l.

Table 3. Chemical composition of the neutralizers.

	Limestone	CaCO ₃ (pure)	CaO (commercial)	CaO (pure)	Ca(OH) ₂ (commercial)
SiO ₂	8.11	-	7.59	-	7.10
TiO ₂	0.01	-	0.00	-	0.00
Al ₂ O ₃	1.45	-	0.45	-	0.39
Fe ₂ O ₃	0.46	-	0.39	-	0.06
MnO	0.01	-	0.06	-	0.01
MgO	0.82	-	8.77	-	1.22
CaO	47.58	56.03	74.17	100.0	62.68
Na ₂ O	0.65	-	0.83	-	0.39
K ₂ O	0.70	-	0.05	-	0.04
P ₂ O ₅	0.02	-	0.02	-	0.01
L.O.I.	40.19	43.97	7.66	-	28.09

(unit : %)

Table 2. Median comparative unit costs of conventional treatment and wetland (Hellier et al, 1994).

	Conventional treatment removing acid, Fe, and Mn	Wetland removing acid, Fe, and Mn	
very acid seeps	net acidity > 300 mg/l (as CaCO ₃)	\$ 1.24	\$ 4.18
moderately acid seeps	100 ≤ net acidity ≤ 300 mg/l	\$ 5.56	\$ 6.64
weakly acid seeps	0 ≤ net acidity < 100 mg/l	\$ 23.06	\$ 11.31
weakly alkaline seeps	net alkalinity < 80 mg/l	\$ 114.34	\$ 28.38
strongly alkaline seeps	net alkalinity ≥ 80 mg/l	\$ 95.99	\$ 25.01

unit costs : costs per kilogram of pollutant (acidity, Fe, Mn) removed.

Table 4. Chemical compositions of the water as a function of treatment time (mg/l).

	AMD			Limestone			CaCO ₃ pure			CaO commercial			CaO pure			Ca(OH) ₂ commercial		
	0 hr	5 hr	20 hr	5 hr	20 hr	70 hr	5 hr	20 hr	70 hr	5 hr	20 hr	70 hr	5 hr	20 hr	70 hr	5 hr	20 hr	70 hr
pH	2.85	3.38	3.31	4.14	4.34	4.34	3.82	3.95	4.58	4.33	4.40	4.67	4.35	4.43	4.55			
Eh (mV)	234.8	-	504.6	-	502.0	-	-	-	564.9	-	-	470.1	-	-	552.6			
Temperature (°C)	12.5	13.4	14.3	13.4	12.8	13.5	13.3	14.1	12.8	13.3	14.0	13.3	13.1	13.6	13.1			
Conductivity (ms/cm)	2.34	2.21	2.21	2.21	2.17	2.28	2.14	2.15	2.14	2.19	2.11	2.11	2.09	2.04	2.12			
HCO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	14.6	24.4	0.0	0.0	14.6	14.6	14.6	14.6	17.1	24.4	34.2			
Br	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
Cl	1.9	1.3	1.4	1.4	1.1	1.2	1.0	1.0	1.8	2.1	2.9	3.4	0.9	2.0	2.2			
F	0.9	0.8	0.8	0.8	1.1	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0			
NO ₂	4.2	2.2	2.1	0.4	1.8	1.9	2.4	2.0	1.1	1.8	1.3	0.0	0.4	1.1	0.7			
NO ₃	4.1	1.7	1.5	2.0	3.4	2.0	3.2	5.7	2.8	2.5	1.6	1.5	3.0	1.7	2.1			
PO ₄	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
SO ₄	1845.5	1801.4	1795.7	1801.3	1968.9	1840.7	1813.8	1869.2	1650.0	1736.5	1626.5	1344.0	1618.6	1447.5	1445.1			
Al	121.36	118.48	119.26	110.69	112.17	107.96	106.72	103.13	86.54	95.81	89.11	68.23	96.20	89.66	82.65			
As	3.04	2.12	2.05	2.05	1.92	1.95	2.04	1.77	1.44	1.70	1.51	1.28	1.73	1.40	1.34			
Ba	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03			
Ca	191.81	266.32	272.58	326.01	377.23	370.34	331.65	375.20	454.62	413.11	418.75	465.90	375.20	392.27	448.51			
Cd	0.16	0.18	0.19	0.20	0.28	0.21	0.21	0.22	0.22	0.34	0.34	0.15	0.17	0.18	0.18			
Cr	0.61	0.58	0.60	0.60	0.67	0.57	0.57	0.54	0.43	0.68	0.60	0.26	0.49	0.45	0.37			
Cu	0.21	0.21	0.22	0.19	0.25	0.20	0.18	0.17	0.12	0.26	0.24	0.08	0.12	0.11	0.09			
Fe	73.71	5.67	4.24	1.61	0.54	0.63	0.81	0.38	0.25	0.41	0.36	0.10	0.24	0.22	0.18			
K	1.90	2.29	2.36	2.57	1.94	2.21	1.92	2.18	2.15	2.73	3.23	3.09	2.75	2.90	2.78			
Li	0.38	0.39	0.39	0.39	0.40	0.42	0.40	0.36	0.31	0.44	0.34	0.32	0.42	0.38	0.37			
Mg	71.59	64.58	64.38	64.25	63.42	62.03	58.91	51.69	36.71	53.15	45.72	26.98	57.69	49.77	38.33			
Mn	10.82	9.52	9.45	9.31	9.03	8.80	7.47	6.20	4.60	6.38	5.39	3.48	7.55	6.18	5.58			
Na	2.01	1.85	1.87	1.87	2.07	1.98	1.87	1.91	1.98	1.85	1.94	1.92	2.08	2.13	2.14			
Ni	0.95	0.96	0.94	0.93	0.95	0.96	0.77	0.66	0.43	0.80	0.67	0.43	0.86	0.76	0.66			
P	0.39	0.38	0.38	0.36	0.39	0.38	0.35	0.32	0.23	0.35	0.30	0.17	0.29	0.27	0.22			
Pb	7.24	1.80	1.61	2.41	1.85	2.20	2.17	1.61	1.83	2.12	1.67	1.69	1.85	1.48	1.72			
Si	17.65	17.46	17.78	16.71	15.85	16.09	14.11	11.55	6.21	11.07	7.80	3.82	13.92	10.92	7.11			
Sr	0.87	0.95	0.99	1.05	1.01	1.05	1.13	1.25	1.29	0.82	0.71	1.01	1.09	1.16	1.22			
Zn	2.04	2.06	2.07	1.99	1.89	2.04	1.64	1.37	0.75	1.34	0.94	0.58	1.56	1.27	0.88			

HCl로 용해시켜 ICP-AES로 Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn을, AAS로 Pb를 분석하였다.

실험에 사용된 다섯 가지의 중화제의 성분을 XRF로 분석한 결과는 Table 3과 같다. 이들은 모두 반응시작 후 5~6분 동안 pH를 상승시켜 주었는데 (Figure 5) 공업용 소석회와 고가의 시약용 생석회 및 탄산칼슘과 비슷한 처리효과를 보여 주었으며 공업용 생석회는 이보다 효과가 덜하였다. 현장에서 채취한 석회암은 가장 효과가 적었다. 공업용 소석회를 사용할 경우 반응 시작 후 5시간만에 99.7%의 용존 Fe을 침전시켰으나 Al은 70시간 후에 31.9%, Mn은 19.0%만을 침전시켰다 (Table 4). Al과 Mn을 침전시키기 위해서는 더 많은 양의 중화제를 투입하여 pH를 5~6 이상으로 올려야 할 것으로 예상된다.

침전물의 중량을 측정한 결과 공업용 생석회와 시약용 생석회는 같은 정도의 pH로 중화시킨 공업용 소석회에 비해 많은 양의 침전물을 발생시켜 현장에서 처리용으로 사용되기에는 불리한 측면을 보이고 있다 (Figure 6). 이러한 현상은 공업용 소석회에 비하여 공업용 생석회 및 시약용 생석회는 반응속도가 느리기 때문에 일부가 물에 용해되지 못한 채 침전되어서 나타난 현상으로 추정된다. 침전물에 대한 화학분석결과 Cd, Cu 등 유독성 원소들의 함량이 높게 나타나 이들에 의한 2차 오염이 우려되므로 산성 광산폐수의 처리 후 발생하는 침전물을 매립할 때 유의하여야 할 것으로 판단된다 (Table 5).

폐수처리과정에서 발생하는 Fe와 Al의 침전물의 화학종을 알고자 실험 시작 후 5시간, 20시간, 70시간에 채수한 물에 대하여 WATEQ4를 이용한 평형 계산을 실시하였다. Fe의 침전물

은 일반적으로 $Fe(OH)_3$ 으로 알려지고 있으나(Sengupta, 1993; Kleinman, 1981) 일부 연구에 의하면 $FeOOH$ (am) 이 제시되기도 하였다(Lapakko, 1994). Fe의 침전물로는 이 밖에도 goethite, lepidocrosite, hematite, magnetite 등을 예상할 수 있으나 이들은 침전반응 속도가 매우 느리기 때문에(유재영, 1995) 과포화된다 하더라도 침전되기는 곤란하다.

Al의 침전물은 하천수중에 SO_4^{2-} 이 많기 때문에 mendozite ($NaAl(SO_4)_2 \cdot 11H_2O$), tamarugite ($NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), alunite ($KAl_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_6$)와 같은 화학종이 제시되었으나(Nordstorm, 1982) 이와 같은 결정질 물질은 침전속도가 느리기 때문에 간단한 비정질 형태인 $Al(OH)_3$ (am) 가 제시되기도 하였다 (석탄사업합리화사업단, 1995).

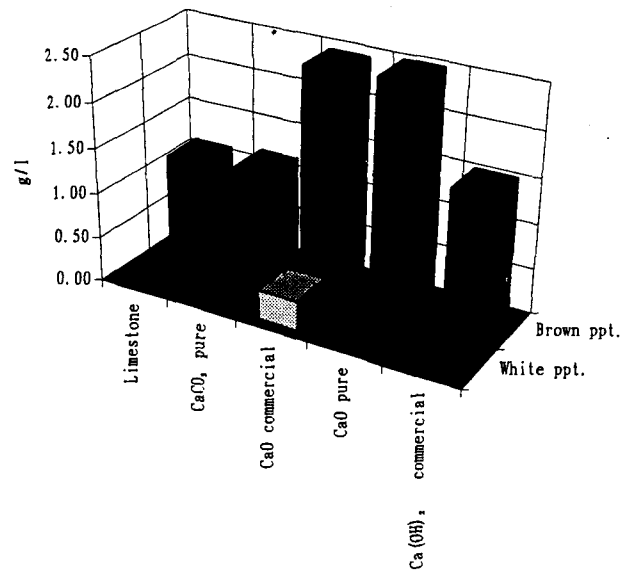


Figure 6. Weight of precipitates produced from neutralization process.

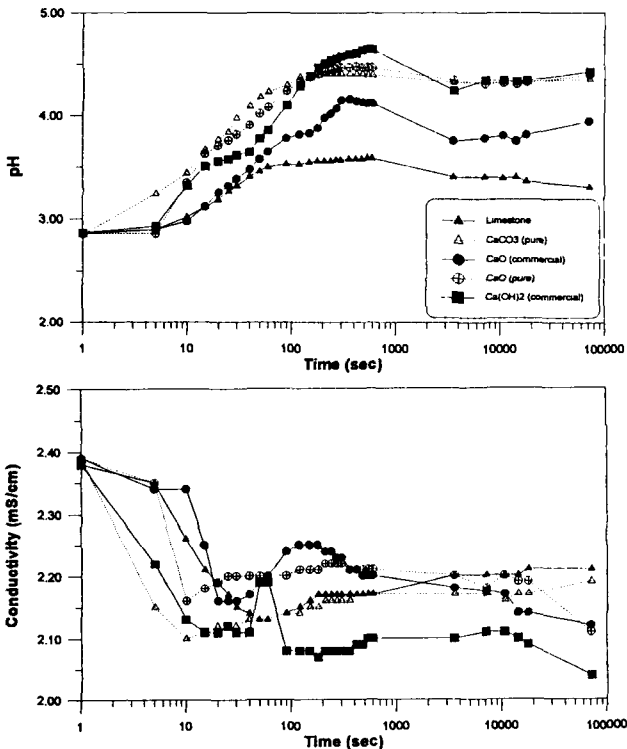


Figure 5. Variations of pH and conductivity as a function of time.

Table 5. Chemical compositions of precipitates from neutralizing process (mg/kg).

	Limestone	CaCO ₃ pure	CaO commercial		CaO pure	Ca(OH) ₂ commercial
			Brown ppt.	White ppt.		
Fe	6.35	5.74	2.85	0.37	2.83	4.48
Al	6.72	7.68	5.60	3.78	5.95	7.65
Mn	0.06	0.10	0.31	0.05	0.30	0.42
Ca	20.15	17.02	15.92	20.43	16.34	15.41
Mg	0.46	0.70	2.84	0.43	1.90	2.30
Ni	75	130	269	60	281	376
Cd	41	41	36	22	35	45
Cr	91	97	181	47	147	180
Cu	68	71	65	18	64	93
Pb	38	32	35	13	22	36
Zn	226	392	599	128	644	863
P	210	210	176	69	174	240

(unit : % for major and minor elements, mg/kg for trace elements)

WATEQ4를 이용한 계산 결과 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 포화지수가 모든 시료에서 0보다 작은 반면 FeOOH 는 처리전의 원액을 제외한 모든 시료에서 포화상태를 나타내었다 (Figure 7). 5개의 중화제 모두 5시간후의 시료에서 거의 대부분의 Fe를 침전시킨 상태이므로 Fe가 침전되는 형태는 FeOOH 임을 추정할 수 있다. Al의 경우 alunite가 거의 전 시료에서 포화된 반면 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (am)는 포화되지 않았다 (Figure 8). 용액 속의 Al은 최대 43.8% (시약용 CaO 70시간)만이 침전된 상태이므로 Al이 침전될 때의 형태를 alunite만으로 보기에는 한계가 있다. 이러한 현상은 alunite의 침전속도가 매우 느리기 때문에 충분히 포화가 되었지만 모든 Al 성분이 alunite의 형태로 침전되지 못하였으며 pH가 더 상승할 경우 빠른 속도로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태로 침전될 것으로 판단된다. 철 침전물 및 알루미늄침전물의 화학종을 알고자 XRD 분석 및 현미경관찰 등을 실시하였으나 침전물이 비정질상태이기 때문에 판단할 수 없었으며 이상의 결과는 동해탄광 현지의 산성 광산 폐수가 하천바닥 석회암과의 중화반응에 의해 부분적으로 자연정화되면서 생성된 침전물을 오대균 등 (1995)이 포화지수, XRD 분석, 현미경관찰, 현장관찰 등의 종합적 분석에 의하여 FeOOH 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 라고 판단한 결과와 일치한다.

5시간, 20시간, 70시간 후 시료의 pH를 볼 경우 공업용 소석회의 반응속도가 시약용 탄산칼슘 및 시약용 생석회와 거의 유사한 모습을 보였으며 공업용 생석회와 현지 석회암분말은

70시간 후에는 pH가 많이 상승되는 모습을 보이지만 그 속도가 매우 느림을 알 수 있다. 따라서 산성 광산폐수를 처리하기 위해서는 처리효율 및 경제성의 측면에서 공업용 소석회가 최적의 중화제로 판단된다. 그러나 시판되는 공업용 소석회는 원암인 석회암의 화학조성에 따라 구성성분이 크게 영향을 받으며 이에 따라 처리효율도 달라진다. 특히 산성 광산폐수와 반응하지 않고 침전되어 침전물의 양만을 늘리는 SiO_2 와 MgO 는 처리효율을 떨어뜨리는 주요한 성분이다. SiO_2 는 shale과 점이적인 위치에 존재하는 석회암내에 다량 포함되어 있으며, MgO 는 dolomite의 함량에 영향을 받는다. 따라서 공업용 소석회를 산성 광산폐수의 처리를 위한 중화제로 현장에 적용할 때에는 반드시 구성성분을 검토하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 함량 (XRF 분석 시에는 CaO)이 높고 SiO_2 와 MgO 의 함량이 낮은 것을 확인하여야 할 것이다.

소석회를 이용한 인공습지대 모형실험

인공습지대를 모사한 소형 반응조에서 공업용 소석회를 이용한 산성 광산폐수의 중화반응실험을 실시하였다 (Figure 9). 1 l 용량의 반응조 내에 공업용 소석회 10 g을 바닥에 깔고 산성 광산폐수를 50 cc/min의 유량으로 유입시켜 중화반응을 시킨 후 배출되는 처리후의 폐수를 100 cc씩 차례로 채수하여 pH와 conductivity를 측정하였다. 실험은 반응조 내에 폐수가 상하유동을 할 수 있도록 칸막이를 두어 실시한 경우와 그렇지 않은 경우로 나누어 실시하였다.

실험결과 중화반응의 정도는 시간이 지남에 따라 감소하지만 같은 규모라 할지라도 반응조에 여러 개의 칸막이를 두면서 폐수를 상하 유동시킬 경우 기존의 반응조에 비해 반응지속시간을 크게 늘릴 수 있었다 (Figure 10). 이러한 현상은 반응조 내에 칸막이를 두지 않을 경우 반응조 내에서 폐수의 흐름이 층류가 되어 새로 유입된 폐수는 이론상의 residence time인 20분 (1000cc ÷ 50 cc/min)동안 반응한 뒤 유출되는 것이 아니라 반응조의 상부에서 중화반응이 거의 일어나지 않은 채 유출되기 때문으로 판단된다. 따라서 칸막이를 두어 강제로 폐수를 상하 유동시킬 경우 모든 폐수가 비슷한 정도의 residence time을 갖으며 중화반응을 일으킬 수 있기 때문에 반응지속시간이 크게 증가한 것으로 추정된다.

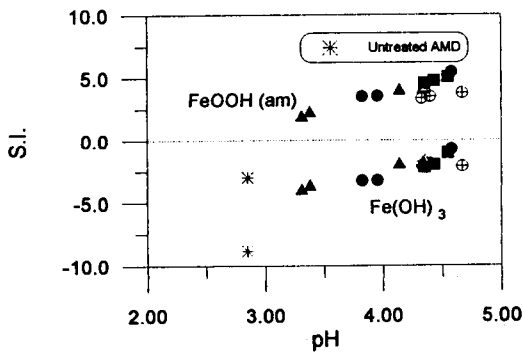


Figure 7. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and FeOOH saturation indices of treated water samples plotted against pH. Symbols are the same as in Figure 5.

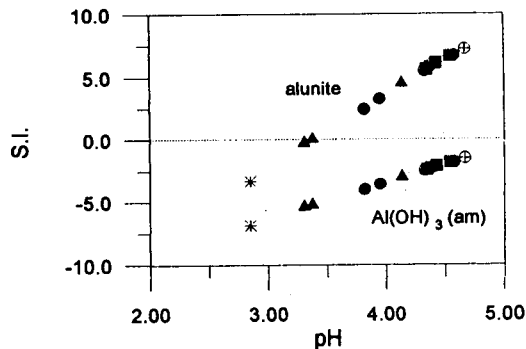


Figure 8. $\text{Al}(\text{OH})_3$ and alunite saturation indices of treated water samples plotted against pH. Symbols are the same as in Figure 5.

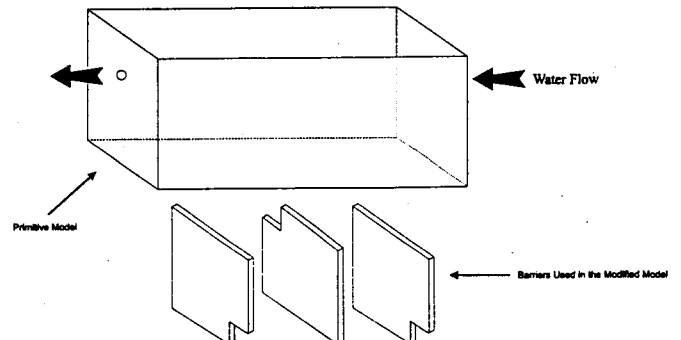


Figure 9. Schematic representation of the simulated treatment process of acid mine drainage.

이 실험에서 pH의 상승은 최대 3.60에 그쳤는데 이는 중화 반응의 정도가 감소되는 경향을 관찰하고자 소석회를 소량 넣은 결과이며 반응조 내에 소석회를 더 많이 넣으면 pH를 더욱 상승시킬 수 있으며 지속시간 역시 증가시킬 수 있을 것이다.

최적의 처리장 위치 선정

산성 광산폐수를 처리하는 방법은 폐수처리공장을 건설하는 환경공학적인 적극적인 방법과 인공습지대 (wetland) 등을 건설하는 수동적인 방법으로 나눌 수 있다. 현재까지의 연구결과로는 이 중 어떠한 방법이 더욱 경제적인지 판정할 수는 없지만 두 방법 모두 대규모의 집수지가 필요하다는 점은 공통적이다. 특히 하절기에 강우가 집중되는 국내에서는 산성 광산폐수의 유량 및 수질이 크게 변화하기 때문에 집수지가 대규모로 필요하다. 최적의 집수지 위치를 선정할 목적으로 연구지역의 1:5,000 지형도를 GIS에 입력하여 지형분석을 실시한 결과 (Figure 11, Figure 12, Figure 13) 서쪽지류, 동쪽지류 각각에서 가장 경사가 완만한 지역의 면적은 각각 5200 m², 4600 m²이고 최대 저수용량은 각각 39000 m³, 32000 m³이며 이 위치에서의 유역면적은 각각 1.08 km², 1.29 km²이다.

강우량이 하절기에 집중되는 국내 여건상 산성 광산폐수 처리시설을 건설할 경우에는 침투유량의 계산이 필요하여 태백

지역의 9년간 (1986~1994) 강우자료를 감뮬-쇼우법에 적용하여 확률최대강우량을 구하였다 (Chow, 1951). 산성 광산폐수가 보통 50~100년간 지속되며 (Sengupta, 1993), 홍수량 산정의 설계빈도가 하천 제방은 2~50년, 소규모 댐은 25~100년인 점을 고려하여 (이원환, 1990), return period를 50년으로 하였다. 9년간 상위 20일의 일일 최대강우량을 이용하여 계산한 결과 확률최대강우량은 314.4 mm/day로서 1990년 9월 11일 338.5 mm/day의 기록적인 강우가 내린 사실에 미루어 비교적 신뢰성 있는 값으로 평가된다. 확률최대강우량으로부터 침투유량을 구하고자 가지야마 수정공식(이원환, 1990) 을 이용하였다.

$$Q_{max} = F(310+r) \left(4 + \frac{A}{L^2}\right) A^{1.016-0.1135 \log A}$$

F : 지형에 따른 인자 (본 계산에서는 급경사, 임야가 많고 유출이 많은 지역으로 가정하여 0.0079를 채택)

r : 일일최대강우량 (mm/day)

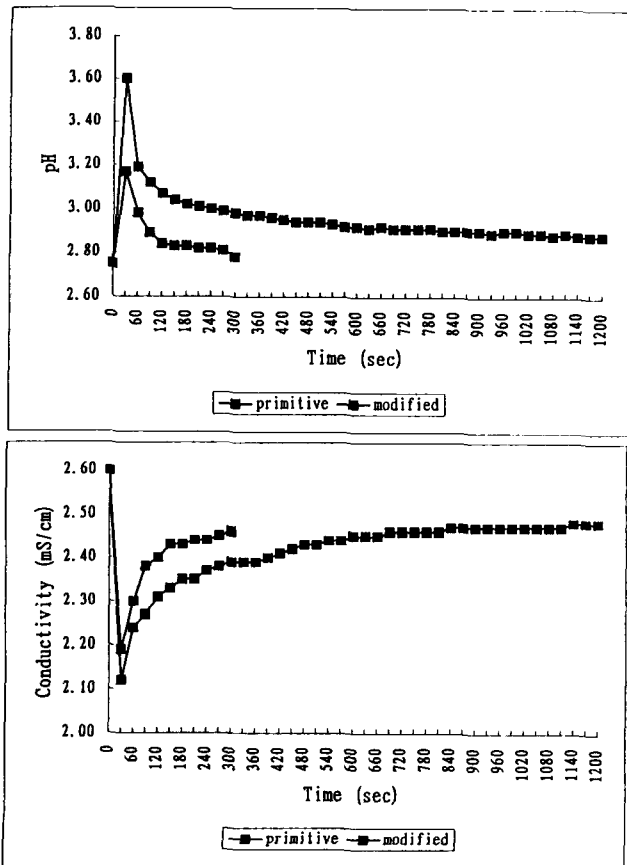


Figure 10. Variations of pH and conductivity as a function of time.

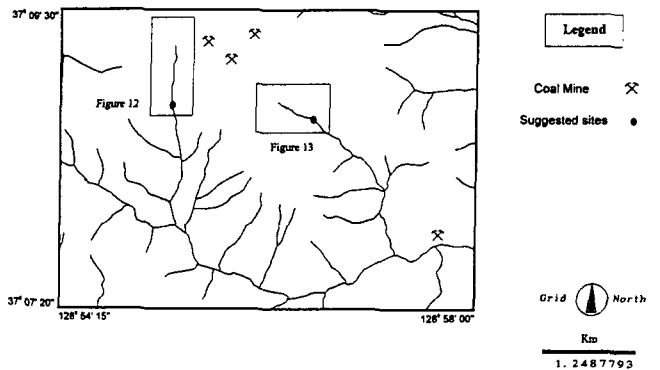


Figure 11. Streams in the vicinity of the Donghae coal mine and the locations of suggested sites for holding basin.

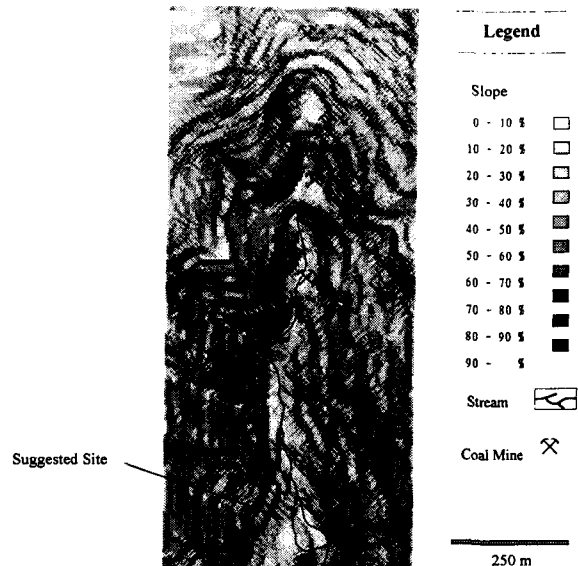


Figure 12. Slope map of west tributary and suggested site for holding basin.



Figure 13. Slope map of east tributary and suggested site for holding basin.

A : 유역면적 (km²)
L : 하천길이 (km)

침두유량 계산결과 서쪽지류에서 35 m³/min, 동쪽지류에서 48 m³/min이며 이러한 유량에서 집수지는 서쪽지류에서 19분, 동쪽지류에서 11분의 산성 광산폐수를 저수할 수 있다.

결 론

1. 유량변화에 따른 산성 광산폐수의 화학적 특징의 변화를 관찰한 결과 갈수기에는 유량감소에 따라 pH가 감소하고, 전기전도도가 증가하였으며 잠재적 유독성 원소들의 함량이 증가하여 수질이 악화되는 경향을 보였다.
2. 산성 광산폐수의 처리를 위한 중화반응 실험결과 경제성과 반응효과를 모두 고려할 경우 공업용 소석회가 가장 효과적인 중화제로 판단된다.
3. 인공습지대의 모사실험을 실시한 결과 반응조 내에 다수의 칸막이를 두면서 폐수를 상하 유동시킬 경우 중화처리효과가 크게 증대되었다.
4. GIS를 이용하여 선정한 동해탄광일대 산성 광산폐수 처리를 위한 집수지의 면적은 서쪽지류, 동쪽지류 각각 5200 m², 4600 m²이며 각각의 집수지는 50년 주기의 침두유량에서 19분, 11분의 폐수를 저수할 수 있다.

사 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 신진연구인력 장려금과 전략

광물자원연구센터의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

건설부, 1988, 太白 鑛山地域 炭鑛廢水 處理 시스템 開發, 119p.
 대한광업진흥공사, 1990, 탄전지질 및 시추조사보고, 제14호, 323p.
 대한지질학회, 1962, 태백산지구지질도.
 석탄산업합리화사업단, 1995, 廢鑛에 따른 鑛山地域 環境改善 研究 (廢水, 廢石), 268p.
 오대균, 김정엽, 전효택, 1994, 동해탄광 폐수중에서의 유독성원소들의 분산 및 산출상태 (예비결과), 한국자원공학회 제63회 학술 발표회 논문집, p.181-187.
 오대균, 김정엽, 전효택, 1995, 동해탄광 주변 산성 광산폐수와 하상퇴적물의 지구화학, 자원환경지질, v.28, p. 213-220.
 유재영, 최인규, 1994, 태백 탄전 지대의 비정질 철 수산화물에 대한 희귀원소의 흡착, 지하수환경, v.1, p.23-32.
 유재영, 1995, 광산 배수의 산성화 및 그에 따른 환경 문제, 대한지질학회 대한자원환경지질학회 제11회 공동학술강연회 발표논문집, p.32-55.
 이동남, 주석복, 1984, 강우량이 석탄광의 갱내출수에 미치는 영향에 관한 연구, 대한광산학회지, v.21, p.221-227.
 이원환, 1990, 수문학, 문운당, 406p.
 자원개발연구소, 1979, 삼척탄전지질도.
 정영욱, Thornton, I., 1994, 강원도 상동지역 옥동천의 광산 산성수 및 하상퇴적물의 중금속 오염, 자원환경지질, v.27, p.101-113.
 최정찬, West, T.R., 1994, 광산 산성수 처리를 위한 인산염 자갈의

- 침전체로서의 역할 평가, 지하수환경, v.1, p.16-22.
- Chow, V. T., 1951, A generalized formula for hydrologic frequency analysis, Transactions American Geophysical Union, vol.32, p.231-237.
- Drever, J. I., 1988, The geochemistry of natural waters, Prentice Hall, 437p.
- Eger, P., Wagner, J.R., Kassa, Z., and Melchert, G.D., 1994, Metal removal in wetland treatment systems, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, p.80-88.
- EPA, 1988, Quality criteria for water, USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), Washington D.C..
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., and Eaton, A.D., 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association.
- Hellier, W.W., Giovannitti, E.F. and Slack, P.T., 1994, Best proportional judgement analysis for constructed wetlands as a best available technology for the treatment of post-mining groundwater seeps, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, p.60-69.
- Kleinman, R. L. P., 1981, Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation, Mining Engineering, v.33, p.300-305.
- Lapakko, K.A., 1994, Evaluation of neutralization potential determination for metal mine waste and a proposed alternative, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, p.129-137.
- Nordstorm, D. K., 1982, The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters, Geochimica et Cosmochimica, v.46, p.681-692.
- Sengupta, M., 1993, Environmental impacts of mining; monitoring, restoration, and control, Lewis Publishers, 494p.