

폐광산폐수의 혐기성 처리를 위한 화학적 전처리

김은호 · 김형석*

동아대학교 환경공학과 · 신라대학교 환경학과*

Chemical pretreatment for anaerobic treatment of abandoned mine drainage

Eun-Ho, Kim · Hyeong-Seok *

Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University

*Dept. of Environmental Science, Silla University**

Summary

This research was carried out to investigate chemical pretreatment using lime and limestone in treating abandoned mine drainage with anaerobic treatment. If treating lime with abandoned mine drainage, after 2day, pH was increased to 5.6, and SO_4^{2-} , Fe, Al, Pb and Mn were removed 5.7%, 63%, 57%, 45% and 28%, respectively. It was estimated that lime dosage was 2,000mg/L for increasing to pH 7. If treating limestone with abandoned mine drainage, after 2day, pH was increased to 3.67, and SO_4^{2-} , Fe, Al, Pb and Mn were removed 4.7%, 26%, 22%, 18% and 8%, respectively. It could be showed that limestone did slowly react with temperature increasing.

If treating anaerobic limestone packing column with abandoned mine drainage, for experimental period, average pH was 4.51, and average SO_4^{2-} , Fe, Al, Pb and Mn were removed 4.5%, 15.3%, 20.1%, 23.7% and 5.87%, respectively. So, it would not be suitable for abandoned mine drainage.

But if utilizing limestone as pretreatment process for treating abandoned mine drainage with SRB, because it did initially neutralize abandoned mine drainage, it could forward to stabilize system.

Key words : Abandoned mine drainage, Lime, Limestone, Chemical, Anaerobic,

I. 서 론

폐광산폐수 정화기술로서 광업권자나 유지관리자가 없는 실정에서 운영비가 지속적으로 소요되는 전통적인 물리·화학적인 방법보다는 유지관리비가 거의 소요되지 않는 무동력/무인력 개념의 자연

정화식, 즉 SRB(Sulfate reducing Bacteria)을 도입한 소택지 방식이 요구되고 있을 뿐만 아니라 그 처리효과가 약 20년 이상 지속적이라는 점에서 현재 외국에서 각광받고 있는 추세이다¹⁾. 즉, 중금속의 농도가 높은 폐광산폐수는 황철석의 산화에 기인한 SO_4^{2-} 을 고농도로 함유하고 있기 때문에 SRB

를 위한 적절한 전자공여체를 공급해줌으로 경제적인 혐기성 처리가 가능한 것으로 알려지고 있다²⁾.

그러나, 폐광산폐수는 대부분이 pH 2.5 이하로 강산성이며 고농도의 중금속은 SRB의 활성에 부정적인 영향을 미칠 요소를 지니고 있다²⁾.

따라서, 효율적인 혐기성 생물학적 처리를 위해서는 중화 등의 전처리 공정이 필요한 것으로 평가되고 있다.

본 연구에서는 우리나라 폐광산지역의 주변에서 손쉽게 이용할 수 있는 소석회와 석회석을 이용하여 혐기성 처리를 위한 폐광산폐수의 화학적 전처리 특성을 평가하였다.

II. 실험방법

1. 폐광산폐수의 특성

본 연구에서는 폐탄광 및 폐금속광산에서 채취된 폐광산폐수가 병용하여 사용되었으며 그 특성은 Table 1에 나타난 바와 같다. 폐탄광폐수는 강원도 강릉시 임곡리에 위치한 영동폐탄광에서 채취하였으며 폐금속광산폐수는 부산광역시 기장군 일광에 위치한 폐광산으로부터 채취하였다.

폐탄광폐수의 특성을 보면 pH는 평균 3.2로 강산성이고 TCOD는 평균 19mg/L이며 SCOD는 평균 17mg/L로서 비교적 낮은 농도를 나타내었으나 SO₄²⁻는 평균 2,301mg/L로 상당히 높으며 중금속은 평균 FeTotal 364.5mg/L, Fe²⁺ 233.3mg/L, Al 98.6mg/L, Pb 4.5mg/L 및 Mn 9.9mg/L를 나타내었다.

T-N과 T-P는 각각 평균 0.83mg/L와 0.03mg/L를 나타내었다.

폐금속광산폐수의 특성을 보면 pH는 평균 2.5인 강산성이고 TCOD는 평균 24mg/L이며 SCOD는 평균 20mg/L이고 SO₄²⁻는 평균 578.5mg/L를 나타내었다. T-N과 T-P는 각각 평균 6.35mg/L와 0.045mg/L를 나타내었다. 중금속은 평균 FeTotal 210.9mg/L, Fe²⁺ 136.65mg/L, Al 26.1mg/L, Pb 2.2mg/L 및 Mn 12.3mg/L로 나타내었다. 대체적으로 SO₄²⁻, FeTotal과 Fe²⁺를 제외하고는 폐탄광폐수에 비하여 낮은 농도이지만 그 이외에는 오히려 높은 농도를 보였다.

Table 1. Characteristics of abandoned mine drainage.

Divisions Items	Coal	Metallic
	Range(Average)	Range(Average)
Temp.(oC)	11~21(16)	3.5~9.5(6.5)
pH()	2.8~3.6(3.2)	2.3~2.7(2.5)
TCOD(mg/L)	4~34(19)	12~36(24)
SCOD(mg/L)	2~32(17)	10~30(20)
SO ₄ ²⁻ (-mg/L)	1,994~2,608(2,301)	509~648(578.5)
T-N(mg/L)	ND~1.66(0.83)	ND~12.7(6.35)
T P(mg/L)	ND~0.06(0.03)	ND~0.09(0.045)
FeTotal(mg/L)	226.6~502.4(364.5)	202.8~219(210.9)
Fe ²⁺ (mg/L)	145~321.6(233.3)	133.1~140.2(136.65)
Al(mg/L)	75.8~121.4(98.6)	25~27.2(26.1)
Pb(mg/L)	ND~9(4.5)	2~2.4(2.2)
Mn(mg/L)	7~12.8(9.9)	11.4~13.2(12.3)

2. 실험방법 및 장치

소석회와 석회석을 이용한 폐광산폐수의 화학적 전처리 특성을 평가하기 위한 회분식 실험은 온도 조절이 가능한 Jar tester(CHANG SIN CO.)를 이용하여 수행하였다.

우선 폐금속광산폐수 0.25L에 Table 2와 같이 CaO 성분을 각각 62.68%와 47.58%를 함유하고 있는 소석회 및 석회석을 각각 0.25g을 주입하여 전처리 약품의 농도를 1,000mg/L으로 조정한 후 130 rpm에서 시간에 따른 전처리 특성을 실온에서 비교·평가하였다.

소석회의 주입량에 따른 전처리 특성 평가 실험에서는 폐금속광산폐수에 전처리제를 각각 500 mg/L, 1,000mg/L, 1,500mg/L 및 2,000mg/L을 주입 후 실온에서 130rpm으로 교반하면서 2시간 후의 폐금속광산폐수의 전처리 특성을 평가하였다.

석회석에 의한 전처리 특성에 대한 온도의 영향은 동일한 실험조건에서 반응온도를 7℃, 14℃ 및 35℃로 각각 고정된 뒤 2시간 후 pH, SO₄²⁻ 및 중금속 제거특성을 파악하였다.

Table 2. Components of Lime and Limestone.

Components	Lime	Limestone
Al ₂ O ₃ (%)	0.39	1.45
CaO(%)	62.68	47.58
Fe ₂ O ₃ (%)	0.06	0.46
K ₂ O(%)	0.39	0.7
MgO(%)	1.22	0.82
MnO(%)	0.01	0.01
Na ₂ O(%)	0.39	0.65
P ₂ O ₅ (%)	0.01	0.02
SiO ₂ (%)	7.1	8.11
TiO ₂ (%)	ND	0.01
Ig. Loss(%)	28.09	40.19

Note) ND : under 0.001%

또한, 혐기성 석회석 충전층에 의한 폐광산폐수의 연속 전처리 실험에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 직경 11cm, 높이 100cm의 아크릴 반응조가 사용되었다. 실험을 시작하기 전에 입경 4.76mm의 석회석을 2kg 충전하였으며 정량펌프를 이용하여 3.76L/d의 폐광산폐수를 상향류식으로 공급함으로써 약 50일간 전처리 특성을 평가하였다.

2. 분석방법

본 연구에 사용된 석회석과 소석회의 화학적 성상은 3~5분간 200mesh 미만으로 분쇄한 후 10초 동안에 20~30ton 무게로 가압·성형하여 Rigaku X-Ray Spectrometer RIX 2,000으로 X선 형광분석으로 측정하였다³⁾.

pH는 pH meter(ORION MODEL 520A)를 이용하여 직접측정하였으며 대상항목은 환경오염공정시험법⁴⁾과 Standard methods⁵⁾에 준하여 행하였다.

중금속(Fe, Al, Pb 및 Mn)은 시료에 염산 2mL을 넣고 혼합하여 완전하게 용해시킨 후에 시료 50mL을 피펫으로 100mL 비이커에 넣고 왕수(질산:염산 = 1:3) 10mL를 첨가한 후에 가열하여 30mL가 될때까지 농축한 후에 방냉을 하였다.

그 다음에 100mL 메스플라스크에 여과(No. 5 여과지를 이용)를 하고 증류수로 비이커 및 깔때기를 2~3회 세척을 하고 100mL가 되도록 맞추었다. 이상의 방법으로 전처리한 후에 중금속 잔류농도를 도결합플라즈마발광분석기(Inductively Coupled Plasma<ICP>:JOBINYVON, JY 500P)를 이용하여 측정하였다. SO₄²⁻는 Molybden Blue(UV-160A)으로 분석하였다.

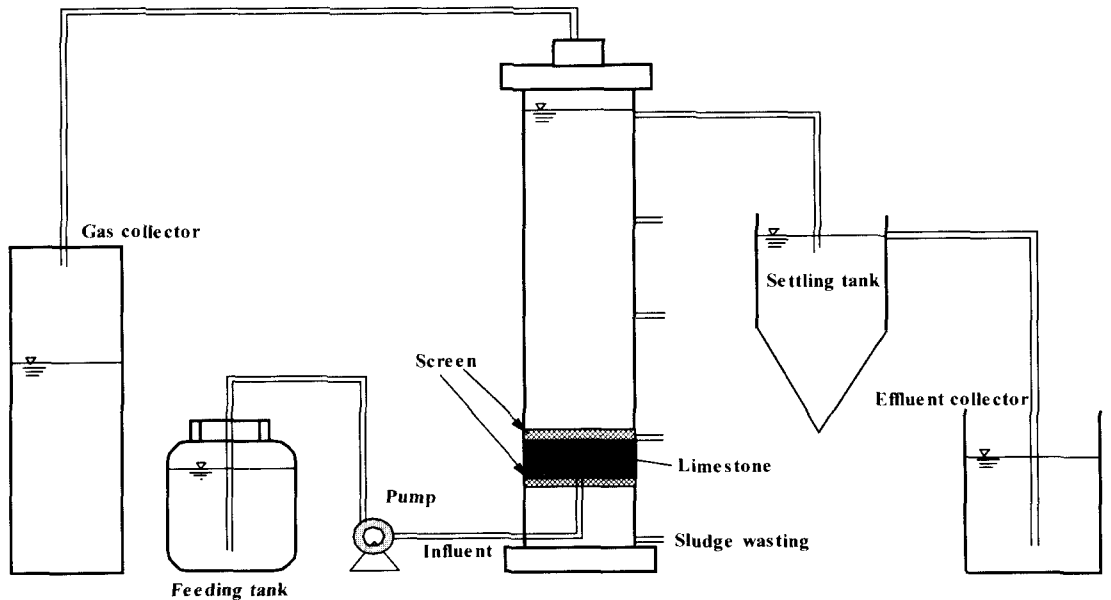


Fig. 1. Schematic diagram of anaerobic apparatus using limestone packing column.

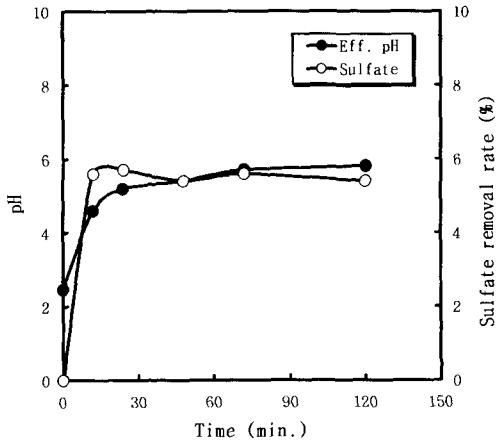


Fig. 2. Behaviors of pH and sulfate during neutralization of abandoned mine drainage by lime.

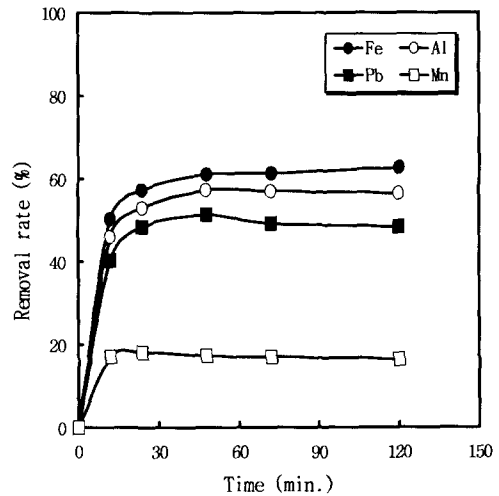


Fig. 3. Removal rates of heavy metal during neutralization of abandoned mine drainage by lime.

III. 결과 및 고찰

1. 반응시간에 따른 소석회의 처리특성

초기 pH가 2.43으로 강산성인 폐금속광산폐수에 소석회를 1,000mg/L 주입하여 반응시간에 따른 pH, SO₄²⁻ 및 중금속 제거특성을 Fig. 2와 Fig. 3에 평가하였다.

이때 pH 값은 Fig. 2에서 보는바와 같이 반응초기에 급격하게 증가하여 2시간만에 4.6에 도달하였으나 그 이후에는 완만한 증가세를 보였다.

반응시간에 따른 SO₄²⁻ 및 중금속 제거효율은 pH와 유사한 경향을 보였으며 이것은 CaSO₄ 형태의 침전에 의한 SO₄²⁻의 제거반응과 수산화물로 침전된 중금속의 제거반응이 pH와 매우 밀접함을 보여주는 결과이다.

그러나, SO₄²⁻의 제거효율은 pH 값이 5.6인 반응 2시간에 5.7%에 불과하였다.

소석회에 의한 중화시 제거된 대부분은 CaSO₄의 형태로 침전되어 제거되며 2수화형태의 CaSO₄의 용해도는 42°C에서 2,100mg/L로 최고이며 무수화염은 20°C에서 2,980mg/L까지 녹는 것으로 알려져 있으나 온도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁶⁾.

Fig. 3에서 보면 소석회에 의한 중화처리에서 Fe 및 Al의 제거효율은 각각 63% 및 57%로 비교적 양호하였으나 Mn은 28%로 다른 중금속에 비하여 낮은 제거효율을 나타내었다.

이 결과는 김⁷⁾이 보고한 연구결과와 일치하는 것으로 수산화망간의 용해도적이 2.2×10⁻¹³(at 20°C)으로 Fe나 Al에 비하여 상대적으로 크기 때문인 것으로 평가되었다.

Pb의 경우에 수산화납(II)의 용해도적⁷⁾이 6.8×10⁻⁸(at 18°C)로 비교적 큰 값을 가지는데도 불구하고 제거효율은 45%로써 양호한 결과를 보이는 것으로 보아 소석회를 이용한 중화시 Pb(OH)₂ 등 다양한 형태의 침전물을 형성하기 때문인 것으로 추정되었다.

2. 소석회 주입량에 따른 처리특성

폐금속광산폐수에 주입한 소석회의 농도를 500 mg/L에서 2,000mg/L까지 증가시키면서 주입량에 따른 폐금속광산폐수의 중화 전처리 특성을 회분식 방법으로 평가하였다. 소석회 주입농도에 따른 중화 후 폐광산폐수의 pH는 4에서와 같다.

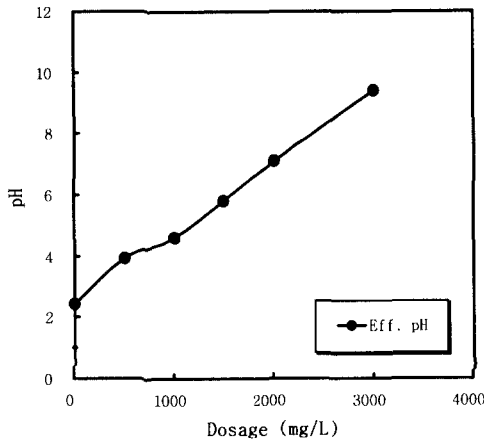


Fig. 4. Determinations of lime dosage as chemical pretreatment.

Fig. 4에서 보면 폐급속광산폐수를 pH 약 7까지 중화시키기 위해서 필요한 소석회 주입량은 2,000 mg/L이었으며 소석회 주입량에 따른 pH 값의 증가는 일반적인 중화적정곡선과 달리 직선적으로 증가하는 경향을 보였다.

이것은 폐급속광산폐수가 강산성인 반면 산이나 알칼리를 중화시킬 수 있는 완충능력이 작기 때문인 것으로 평가되었다.

이상의 연구결과로부터 소석회는 폐급속광산폐수에 대한 중화반응의 속도가 빠르고 소석회의 주입량에 의해서 중화정도가 쉽게 결정되기 때문에 폐급속광산폐수의 전처리를 위해 사용가능한 우수한 중화제임을 알 수 있었다. 그러나, 소석회는 폐급속광산폐수처리 현장에서 사용시 취급성과 관련된 문제가 우선적으로 해결되어야 할 것으로 평가되었다.

3. 반응시간에 따른 석회석의 처리특성

소석회를 이용한 중화실험과 동일한 방법으로 폐급속광산폐수에 석회석을 1,000mg/L 주입한 후 130rpm으로 교반하면서 시간에 따른 pH, SO_4^{2-} 및 중금속의 제거특성을 Fig. 5와 Fig. 6과 같이 평가하였다.

Fig. 5에 의하면 반응시간이 진행됨에 따라 pH는 점차 증가하였으나 반응 2시간에 얻어진 pH 값

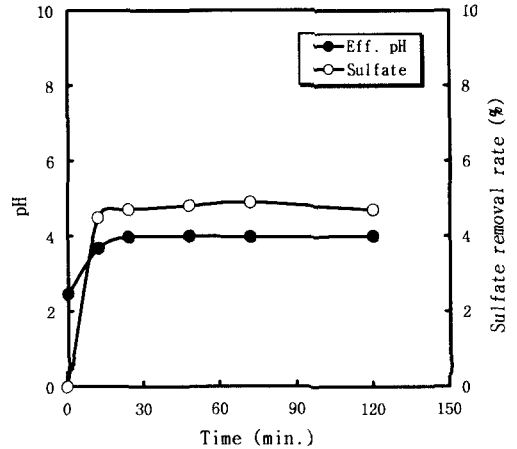


Fig. 5. Behaviors of pH and sulfate during neutralization of abandoned mine drainage by limestone.

은 3.67에 불과하였다.

초기에 중화반응이 급속히 진행된 소석회에 비하여 석회석의 중화반응속도는 느리게 진행되었으며 반응 2시간에 석회석 1,000mg/L에 의하여 최종적으로 얻어진 pH 값은 4에 불과하였다.

문헌에 의하면 석회석/폐수량의 비가 클수록 중화반응이 빠르게 진행되며²⁸⁾ 석회석의 입경이 작을수록 중화효율이 뛰어난 것으로 보고하고 있다²⁹⁾.

따라서, 석회석의 중화능이 낮은 것은 일반적으로 중화반응이 진행됨에 따라 표면에 형성된 급속수산화 침전물 등의 방해작용에 기인하는 것으로 평가되고 있다. 2시간 후에 얻어진 SO_4^{2-} 의 제거효율은 4.7%에 불과하였다.

Fig. 6에서 보여주는 마와 같이 중금속의 제거효율에 있어서도 Fe, Al, Pb 및 Mn에 대하여 각각 26%, 22%, 18% 및 8%로서 소석회에 비하여 낮은 값을 보였다.

이 결과는 중금속 및 $CaSO_4$ 의 용해도가 석회석의 중화능에 의해 결정되는 pH와 밀접한 상관관계가 있음을 의미하는 것이다.

4. 온도에 따른 석회석의 처리특성

일반적으로 석회석의 용해도는 온도에 의해 크게 영향을 받기 때문에 석회석을 이용한 중화공정

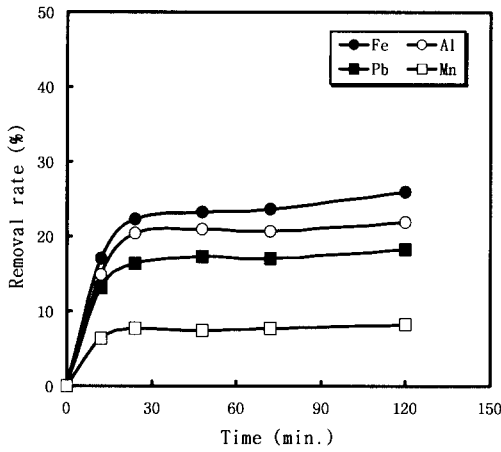


Fig. 6. Removal rates of heavy metal during neutralization of abandoned mine drainage by limestone.

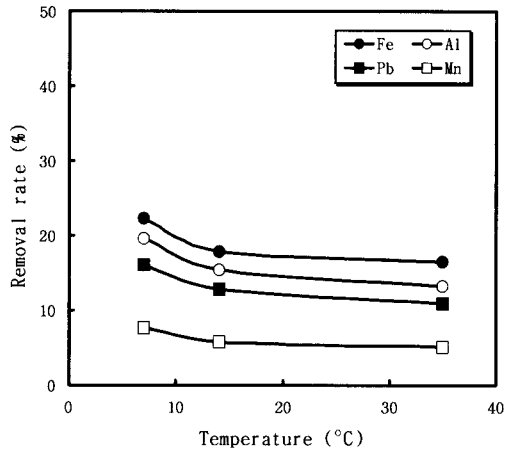


Fig. 8. Removal rates of heavy metal with temperature effect on neutralization of abandoned mine drainage by limestone.

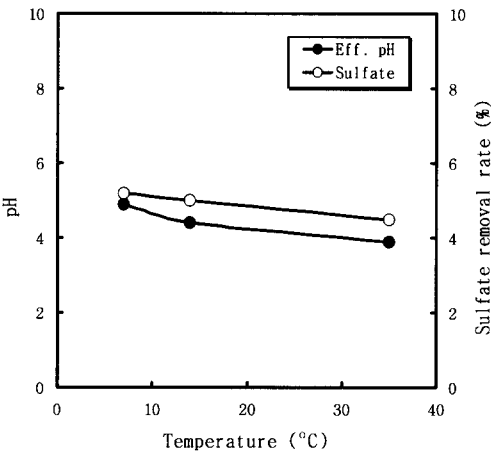


Fig. 7. Behaviors of pH and sulfate with temperature effect on neutralization of abandoned mine drainage by limestone.

의 효율은 계절에 따라 큰 차이를 보이게 된다¹⁰⁾.

본 연구에서는 폐금속 광산폐수에 석회석을 1,000mg/L 주입후 반응온도를 각각 7°C, 14°C 및 35°C로 조절한 뒤 중화특성을 회분식 방법으로 평가하였다. Fig. 7과 Fig. 8은 온도에 따른 폐금속광산폐수의 pH, SO₄²⁻ 및 중금속의 제거효율을 보여주고 있다. 이때 유입폐수의 초기 pH는 2.5이었으

나 2시간 후에 pH는 7°C, 14°C 및 35°C에서 각각 4.9, 4.4 및 3.8로서 석회석에 의한 중화반응의 속도는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

이 결과는 석회석에 의한 중화반응이 발열반응임을 의미하는 것으로 폐금속광산폐수의 처리를 위한 석회석 중화공정을 야외에 설치할 경우에 동절기 동안에 중화반응이 효과적으로 진행될 수 있음을 예측할 수 있는 것을 보여준다. 중화온도에 따른 SO₄²⁻ 제거효율은 Fig. 7에서 보여주는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 감소하여 pH의 경우와 유사한 경향을 보였다.

중화반응시 폐광산폐수에 함유된 중금속은 주로 수산화물과 탄산염의 형태로 불용성물질을 형성하여 침전제거되는 것으로 알려지고 있다.

본 연구에서 중화온도에 따른 중금속의 제거효율은 Fig. 8에서와 같이 Fe의 경우 7°C에서 22.3%였으나 온도가 35°C로 증가하였을 때 16.5%로 감소하였다. 이와 같은 결과는 Fig. 7에서의 중화온도에 따른 pH의 변화와 큰 상관성을 보이고 있다. 중금속의 종류에 따른 제거효율은 Fe, Al, Pb 및 Mn의 순으로 큰 값을 보였으며 이 결과는 각 중금속들의 용해도적의 차이에 기인하는 것으로 평가되었다.

5. 혐기성 석회석 충전층에 의한 처리특성

석회석을 이용한 중화공정의 현장 적용성을 평가하기 위하여 입상 석회석을 충전한 혐기성 여과식 반응조를 이용하여 폐탄광폐수의 중화특성을 평가하였다. 이때 HRT 2일이었으며 유입수 pH는 3.23으로 강산성이었다. Fig. 9와 Fig. 10은 석회석 충전층에 의한 pH, SO_4^{2-} 및 중금속 제거효율을 보여주고 있다. 50일 동안 수행된 실험에서 유출수의 pH는 초기 4일까지 급속히 증가하여 4.9를 보였으나 그 이후에는 유입수의 특성변화에 따라 등락을 보였지만 평균 4.51로 유지되었다. SO_4^{2-} 의 경우에는 전 실험기간내 평균제거효율은 4.5%이었으며 실험 4일에서 20일 사이에 제거효율이 5.2%로 가장 높았으나 그 이후에 거의 완만하게 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 10에 나타난 바와 같이 실험기간내 Fe, Al, Pb 및 Mn의 평균제거효율은 각각 15.3%, 20.1%, 23.7%, 5.87%로서 Pb 제거효율이 높게 나타났으며 Mn의 경우에는 다른 중금속에 비하여 전 실험기간내 아주 낮은 제거효율을 나타내었다. Fe, Al 및 Mn 제거효율을 보면 실험초기 4일에 각각 16.5%, 22.4% 및 6.7%로서 실험기간내 평균제거효율에 비하여 높으며 그 이후에는 시간경과와 더불어 거의 완만한 제거특성을 나타내면서 최대제거효율은 각각 실험 36일, 16일 및 12일로서 이때 17.8%, 25.1% 및 7%를 나타내었다.

실험 32일부터 분석한 Pb의 경우에 실험 40일에 제거효율이 26%로 최댓값을 나타내었으며 비교적 다른 중금속에 비하여 높은 제거효율을 나타내었다.

이와 같이 낮은 중금속제거효율은 석회석이 폐광산폐수 중에서 용해되면서 금속수산화물을 형성하거나 생성된 Ca^{2+} 와 수중 SO_4^{2-} 이 반응하여 $CaSO_4$ 의 형태로 침전되면서 석회석 표면에 피복되어 그 기능을 서서히 저하시켰기 때문으로 여겨진다.

이상의 결과를 미루어볼 때 pH 상승과 더불어 Mn을 제외한 대부분의 중금속은 제거효율이 높았지만 시간이 경과함에 따라 석회석 표면에 금속수산화물 피막이 형성되면서 서서히 그 기능이 저하

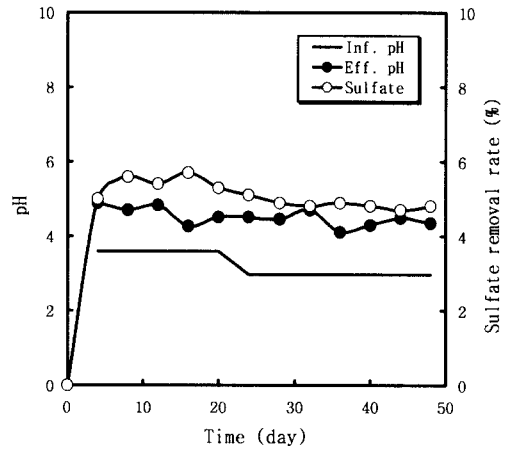


Fig. 9. Behaviors of pH and sulfate of abandoned mine drainage in column packed limestone.

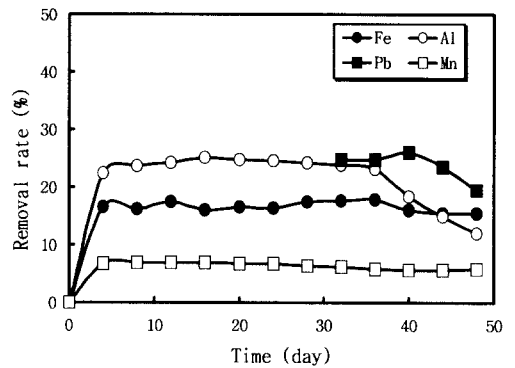


Fig. 10. Removal rates of heavy metal of abandoned mine drainage in column packed limestone.

되어 일정하거나 낮은 제거효율을 나타내었다.

이 결과는 이¹¹⁾가 보고한 연구결과와 일치하는 것으로 석회석만으로 다양한 폐광산폐수를 처리하는데에는 많은 문제점이 있음을 의미한다.

그러나, 석회석 충전층을 폐광산폐수를 SRB에 의한 처리시 전처리공정으로 활용할 경우에 강산성인 폐광산폐수를 초기에 pH를 상승시켜 처리계에 높은 pH 및 알칼리도를 제공함으로써 시스템의 안정화에 기여할 수 있을 것으로 여겨진다.

IV. 결 론

본 연구에서는 소석회와 석회석을 이용하여 혐기성 처리를 위한 폐광산폐수의 화학적 전처리 특성을 평가해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

반응시간에 따른 소석회에 의한 처리시 반응종료 2시간에 pH는 5.6이었으며 SO_4^{2-} 5.7%, Fe 63%, Al 57%, Pb 45% 및 Mn 28%의 제거효율을 나타내었다. pH 7까지 중화시키는데 필요한 소석회 주입량은 2,000mg/L이었다. 반응시간에 따른 석회석에 의한 처리시 반응종료 2시간에 pH 3.67 이었고 SO_4^{2-} 4.7%, Fe 26%, Al 22%, Pb 18% 및 Mn 8%의 제거효율로서 소석회에 비하여 낮은 처리특성을 보여주고 있다. 석회석의 반응속도는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

혐기성 석회석 충전층의 경우에 실험기간내 pH는 평균 4.51이었고 SO_4^{2-} 4.5%, Fe 15.3%, Al 20.1%, Pb 23.7% 및 Mn 5.87%의 평균 제거효율을 나타내었다. 혐기성 석회석 충전층은 pH 상승효과가 그다지 없었으며 SO_4^{2-} 및 중금속제거율 또한 아주 낮아 석회석만으로 폐광산폐수의 처리에는 한계점이 있는 것으로 평가되었다. 그러나, 폐광산폐수를 SRB에 의한 처리시의 전처리 공정으로 활용한다면 강산성인 폐광산폐수를 초기에 pH를 상승시켜 처리계에 높은 알칼리도를 제공함으로써 시스템의 안정화에 기여할 수 있을 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

1. 류재근: 우리나라 광산폐수 처리기술의 현황과 전망, 대한자원환경지질학회·대한지질학회, 제 12회 공동학술강연회 발표논문집, 57~67, 1996.
2. 김은호: 폐광산폐수의 혐기성 처리, 동아대학교 박사학위논문, 1999.
3. 고덕주: 형광 X선 분석, 147, 1987.
4. 환경부고시 1991-97호: 환경오염공정시험법, 1991.
5. Standard method for examination of water and wastewater, 18th edition, USA. Public health association, Washington, D. C., 1992.
6. 김병희: 성문이화학 대사전, 교육서관, 1993.
7. 김은호: 폐달걀껍질을 이용한 실험실폐수처리, 한국환경위생학회지, 24(3), 124~130, 1998.
8. 류경근: 석회석을 이용한 산성폐수의 중화처리에 관한 연구, 한국자원공학회지, 33, 226~232, 1996.
9. 김은호: 굴껍질을 이용한 도금폐수의 중화 및 중금속이온 제거, 한국환경위생학회지, 22(3), 81~87, 1996.
10. Penn environmental consultants: Design manual neutralization of acid mine drainage, USA. EPA Rep.-600/2-83-001, 1983.
11. 이성택: 중금속 함유폐수의 처리 및 회수기술 개발, 환경부, 1차년도 보고서, 1997.