

## 오존산화를 이용한 폐광산배수 내 용존 중금속 제거에 관한 연구

서석호\* · 안광호\*\*\* · 이정규\* · 김건중\* · 주경훈\* · 라영현\*\*\* · 고광백\*†

\*연세대학교 토목환경공학과 환경공학연구소

\*\*한국건설기술연구원 건설환경연구소

\*\*\* (주)옥센텍

## Removal of Dissolved Heavy Metals in Abandoned Mine Drainage by Ozone Oxidation System

Suk Ho Seo\* · Kwang Ho Ahn\*\*\* · Jung Kyu Lee\* · Gun Jooung Kim\* · Kyoung Hoon Chu\* · Young Hyun Ra\*\*\* · Kwang Baik Ko\*†

\*School of Civil & Environmental Engineering Yonsei

\*\*Korea Institute of Construction Technology

\*\*\*OXEN tech.

(Received 29 September 2009, Revised 27 May 2010, Accepted 1 June 2010)

### Abstract

This study was to evaluate the ozone oxidation of dissolved Fe, Mn,  $SO_4^{2-}$  ions and color in abandoned mining drainage by conducting a bench-scale operation at various reaction times in an ozone reactor. The influent was collected from an abandoned mine drainage (AMD) near the J Mine in Jungsungun, Kangwon Province. The ozone reactor was operated at ozone reaction times of 10, 20 and 30 min with ozone doses of 0.0 and 2.4 g  $O_3$ /hr. Samples from each effluent from subsequent sand filtration were regularly collected and analyzed for pH, Fe, Mn, Al, Cr, Hg,  $SO_4^{2-}$ , alkalinity, color, ORP, TDS and EC. The effluent concentrations of Fe and Mn from the sand filter were less than 0.1 mg/L, which were below the concentrations on Korean drinking water quality standards (Fe, Mn < 0.30 mg/L). The influent  $SO_4^{2-}$  concentrations were not noticeably changed during this ozone oxidation. Cr and Hg in the raw wastewater from the abandoned mining drainage were not detected in this study. The experimental result shows that the ozone oxidation of dissolved heavy metals and subsequent sand filtration of metal precipitates are desirable alternative for removing heavy metals in AMD.

**keywords** : Abandoned mine drainage, Metal ions, Ozone oxidation, Sand filtration, Sulfate

### 1. 서론

세계보건기구(WHO)가 주도한 지난 10년간에 걸친 연구에 따르면, 방글라데시와 인도 서부 벵갈(Bengal)지역에서 식수원에 중금속이 음용수 수질기준이상으로 함유되어 이 일대에 수백만 거주민들이 피해를 입었음이 알려졌다. 이는 퇴적물 내에 함유된 철 및 비소 등이 지표나 천부 대수층에서 산화·환원 반응으로 용해되어 대수층으로 확산된 대표적인 경우로서 인류역사상 최대의 식수오염으로 간주되고 있다(Polizzitto et al., 2002).

우리나라에서도 음용수 수질기준 중 납, 비소 및 망간함량을 국제적 기준에 맞게 2011년 1월 1일부터 강화될 예정이다. 환경부는 2007년 2~12월 전국 100곳의 폐광산 광산지역을 대상으로 토양과 수질의 오염정도를 조사한 결과, 3곳에서 수질기준을, 29곳은 토양과 수질기준치를 모두 초

과하였으며, 두 가지 기준 중 한 가지라도 기준치를 초과한 곳은 92곳에 달한다고 발표하였다(물사랑신문사, 2008). 날로 심각해지는 폐광산배수의 발생원인과 위해성을 저감하기 위하여 우분과 석회석을 이용한 SAPS(Successive Alkalinity Producing System) 처리기술(Down and Stocks, 1977; Gazea and Adam, 1996; Salomons, 1995)이 국내외에서 많이 적용되어 왔으며, 이 밖에 자연정화처리 방법인 OLD(Oxic Limestone Drain), Diversion Well, 소택지, ALD(Anoxic Limestone Drain) 및 SAPS를 이용한 처리(황지호 등, 1999)와 물리·화학적 처리방법인 응집 침전법, 2단 중화법, 철공침법 등 광범위하게 연구되고 있다(권현호와 남광수, 2007). 그러나 이러한 처리기술의 적용시기가 대략 10년 정도밖에 되지 않았으며, 일부 처리기술은 현장에 바로 적용하기에는 실증 plant연구가 아직도 미진한 실정에 있다(신대윤 등, 2008; Filipek et al., 2003; Fiset et al., 2003; Hallberg and Johnson, 2005; Lee et al., 2005; Malmström et al., 2006). 위에서 언급한 처리방법들을 통하여 폐광산배수를 처리하면 처리수 내 중금속 농도를 수

† To whom correspondence should be addressed.

kbko@yonsei.ac.kr

질오염물질의 허용기준(청정지역) 이내로 유지시킬 수 있다고 알려져 있으나, 실제로는 폐광산배수에 용존된 철 이온이 산화하여 적갈색의 산화수가 하천으로 흘러 주변 자연 경관을 파괴할 뿐만 아니라 백화현상 등이 지속적으로 발생하고 있다. 적절한 조치 없이 중금속으로 오염된 폐광산배수가 주변 하천이나 지하수로 유입하게 되고 이를 생활용수 또는 농업용수로 이용할 수도 있기 때문에 폐광산배수 내 용존 중금속의 농도를 음용수 수질기준 이내로 제거하기 위한 새로운 공정의 개발이 시급히 요구되고 있다.

오존산화는 폐광산배수내의 용존성 중금속을 인위적으로 빠르게 산화시켜 입자상 불용성 물질로 전환하기 위한 폐수처리 기술의 대표적 방법이다. 오존산화는 타 공정에 비하여 산화력을 훨씬 더 증대시킬 수 있으며 설치 및 운전이 용이하기 때문에 유기성분과 망간을 함유한 폐수를 오존산화 반응을 일으켜 황성탄과 막 분리를 이용하여 처리하는 방법(Kurita Water Int. Ltd, 2004)이 개발되었다. 또한 지하수 파이프 내에 오존을 주입하여 용존 철 혹은 망간과 산화반응을 일으킴과 동시에 과산화수소를 함께 첨가하여 manganese colloids 등으로 응집시켜 침전물을 제거하는 방법(Fuso et al., 2005)이 개발된 바 있다. 그러나 오존산화 기술의 가장 큰 문제점은 낮은 접촉효율로 오존주입량의 증가에 따른 초기 투자비용이 높고 배 오존 가스의 문제로 현장 적용에 어려움이 있기 때문에 이러한 단점을 일부 보완한 공법(박노백 등, 2009)이 개발되었기는 하지만, 아직도 수중에 용존 되어있는 중금속의 처리를 위한 연구가 상대적으로 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 보완한 고속분사식 오존산화 공정을 이용하여 짧은 접촉시간으로 폐광산배수 내 각종 용존 중금속을 불용성 금속산화물 또는 금속수산화물로 산화시킨 후에 모래여과를 이용하여 방류수 내 중금속의 농도를 음용수 수질기준 이하로 감소시키기 위한 공정의 운전조건을 평가하였다.

## 2. 연구 방법

본 연구에 사용된 고효율 오존 접촉산화 장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 다음 그림과 같이 폐광산배수를 연속적으로 주입하여 처리할 수 있도록 장치를 구성하였으나, 본 실험에서는 반응조와 모래여과지 및 황성탄조 전 후에 설치된 밸브를 차단하여 폐광산배수의 유입과 유출을 펌프를 사용하지 않고 인위적으로 실시하여 전 실험과정을 회분식으로 운영하였다. 회분식 실험 중 오존의 주입과 배출 되어지는 오존의 처리는 연속적으로 실시하였다. 그림에서와 같이 장치는 크게 유입 폐광산배수 저장조, 산소발생기(NewLifeElite, AIRSEP), 오존발생기(Silent Discharge, VMUS-4, AZCO Industry Ltd), 배오존장치, 모래여과지( $\Phi 110 \text{ mm} \times 800 \text{ mmH}$ , size 0.4~0.7 mm, stainless steel) 및 입상 황성탄조( $\Phi 110 \text{ mm} \times 800 \text{ mmH}$ , size 0.6~0.9 mm, bulk density 450 kg/m<sup>3</sup>, stainless steel)로 구성하였다. 또한 오존반응조(40 L, stainless steel) 뿐만 아니라 모든 연결 파이프는 내구성이 강한 stainless steel로 제작하였다.

유입수 저장조에 일시 저장되어 있던 폐광산배수는 인위적으로 40 L 용량의 오존반응조로 유입시켰다. PSA(pressure swing absorption)방식의 산소발생기에서 생성된 산소를 이용하여 무성방전법(김동철, 1996)으로 2.4 g O<sub>3</sub>/hr의 오존을 발생시킨 후 이 오존을 오존반응조 내 폐광산배수에 연속적으로 주입하였다. 상온·상압 하에 ejector를 통하여 주입된 2.4 g O<sub>3</sub>/hr가 기액의 혼합체를 이루고 난 다음 기액 혼합체가 임계관을 빠르게 하강하면서 형성되는 난류에 의하여 오존이 수중에 용해된다. 또한 오존 용해율을 향상시키기 위하여 임계관 끝지점의 U자 루프 분사관에 충돌을 일으켜 유체의 일부가 임계관을 상승하게 되고 불규칙 소용돌이를 일으켜 주입된 오존은 폐광산배수 내 각종 용존 중금속을 불용성 금속산화물 또는 금속수산화물로 산화시킬 수 있다.

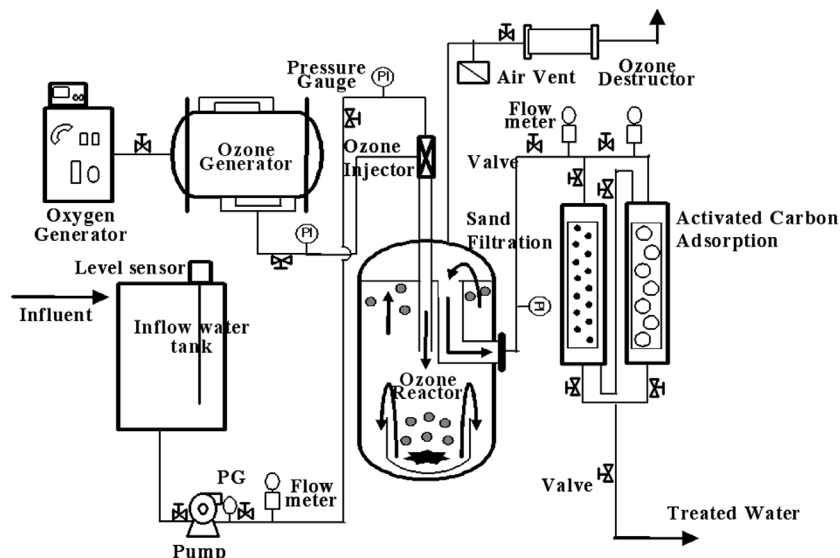


Fig. 1. Schematic diagram of bench-scale ozone oxidation system.

이후 이와 같이 일정한 접촉시간 동안 오존으로 산화된 폐광산배수를 신속히 모래여과조로 유입시켜 모래에 의하여 고액분리를 실시하였다. 여과 침전된 미세 불용성 금속 산화물 및 금속수산화물은 역세 전까지 모래여과지 내 모래와 함께 존재하게 된다. 그러나 이 연구에서는 오존반응조를 회분식으로 운영하였으며 모래여과지를 대상으로 역세를 실시하지 않았다. 즉, 오존반응조에서 배출된 유출수를 전량 모래여과지를 통과시킨 후, 모래여과지 내 모래를 전량 배출하여 인위적으로 모래를 세척해 재사용하였다. 모래여과지를 통과한 처리된 폐광산배수는 직접 배출되거나, 이를 다시 활성탄조로 신속히 이송하여 활성탄조에서 잔류 유기오염물을 제거한 후 배출하였다. 활성탄조는 모래여과를 통과하였지만, 모래여과지 유출수에 잔류하여 있는 미량의 유기물 또는 비이온성 용존 혹은 일부 부유고형물의 제거를 위한 보조장치로서 설치하였다.

본 실험에서는 기초실험으로서 연구대상 폐광산배수의 성상을 규명하였으며, 오존산화 없이 폐광산배수를 모래 여과시켜 단순 모래여과에 의한 폐광산배수 내 중금속의 제거율을 우선 파악하였다. 본 연구에서 수행한 회분식으로 운전된 오존반응조의 접촉시간은 3 가지의 경우이었으며, 폐광산배수에 오존주입 후 10분, 20분 및 30분이 경과하였을 때, 모래여과지 및 모래여과지와 활성탄조를 연속 통과한 처리된 폐광산배수를 전량 채취하여 pH, Fe, Mn 및 Al (ICPS-7510, Shimadzu, Japan)을 측정하였으며 Cr, Hg, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, alkalinity, color, ORP (APHA, 1998), TDS 및 EC (HI 98129, HANNA)도 측정하였다. 이 결과를 토대로 접촉시간의 변화에 따라 처리된 폐광산배수 내 Fe와 Mn의 농도 뿐만 아니라 제거율을 산정하였다. 본 연구에서 사용한 모래여과지의 모래의 입자크기는 0.4~0.7 mm이었다. 아울러 실험기간 중에 오존반응조로 유입된 폐광산배수의 온도와 pH는 인위적으로 조절하지 않았다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 폐수는 강원도 정선군 고한리에 위치한 J 광업소에서 배출된 폐광산배수를 사용하였다. Table 1은 본 연구대상이었던 폐광산배수의 일반적인 성상을 나타낸 것으로 폐광산배수의 pH는 7.65로 약알칼리성이었다. 알칼리도는 평균 약 139 mg/L as CaCO<sub>3</sub>, 총 용존 고형물의 농도인 TDS(total dissolved solid)는 약 357 mg/L였으며, EC(electric conductivity)는 약 714 μs/cm였고 ORP (oxidation reduction potential)는 약 210 mV이었으며 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 약 371 mg/L정도였다. 폐광산배수의 Fe와 Mn의 평균 농도는 각각 약 25.3 mg/L 및 2.04 mg/L로 음용수 수질기준(각각 0.3 mg/L)을 Fe는 약 84배 그리고 Mn은 약 7배 이상 초과하였다. Al, Hg 및 Cr은 본 시료에서는 검출되지 않았다.

본 연구를 위한 기초실험의 일부로서 채수한 폐광산배수에 오존주입 없이 모래여과지 혹은 모래여과지와 활성탄조를 연속해 통과시켜 처리한 폐광산배수 내 Fe, Mn, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

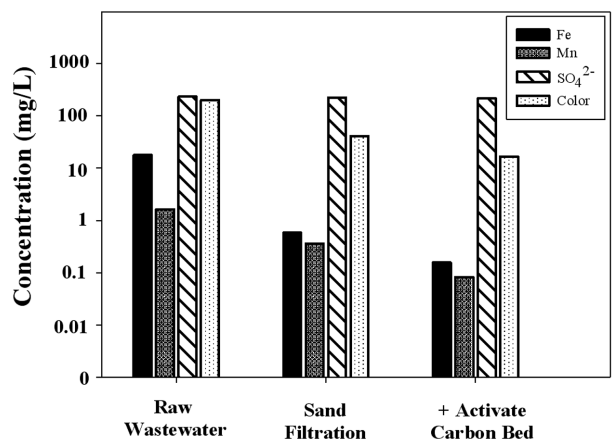
**Table 1.** Characteristics of abandoned mine drainage from J Mine, Kangwon Province

Constituents	Average	Range
pH	7.65	7.27 - 7.72
Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	139	118 - 175
Color (Units)	273	157 - 361
TDS (mg/L)	357	354 - 361
EC (μs/cm)	714	710 - 722
ORP (mV)	210	204 - 215
Fe (mg/L)	25.3	25.1 - 25.5
Mn (mg/L)	2.04	1.98 - 2.11
Al (mg/L)	Not Detected	-
Hg (mg/L)	Not Detected	-
Cr (mg/L)	Not Detected	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	371	366 - 376

의 농도 및 색도는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서와 같이 폐광산배수 내 Fe, Mn 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도와 색도는 각각 25.1, 2.11 및 370 mg/L와 301 units였으나, 단순 모래여과 후에는 각각 0.764, 0.556 및 351 mg/L와 61 units으로 낮아졌으며, 유입된 폐광산배수의 농도를 기준으로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 제외한 Fe 및 Mn의 농도와 색도의 평균 제거율은 약 83.4%로 높은 제거율을 나타내었다. 이와 같은 결과로 미루어 보았을 때 유입된 폐광산배수의 농도를 기준으로 오존산화를 실시하지 않더라도 Fe와 Mn의 평균제거율은 약 80% 이상을 나타내고 있지만, 그 농도는 음용수 수질기준인 0.3 mg/L를 초과하였다. 특히 본 실험에서는 소량의 폐광산배수를 여과한 회분식 실험이라는 점을 감안했을 때, 실증 plant를 제작하여 다량의 시료를 여과할 경우에는 이 실험결과와 다소 차이가 있으리라 판단된다.

앞서 언급한 바와 같이 오존 반응조에 40 L의 폐광산배수를 투입하여 오존산화를 유도하였다. Fig. 3은 오존을 2.4 g O<sub>3</sub>/hr로 일정하게 각각 10분, 20분 및 30분 동안 오



**Fig. 2.** Concentrations of Fe, Mn, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and color in the influent and effluents from a sand filter and GAC column without ozone oxidation of abandoned mine drainage from J Mine, Kangwon Province

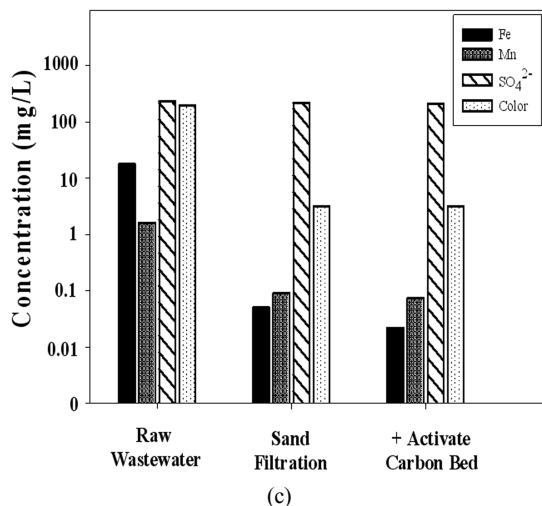
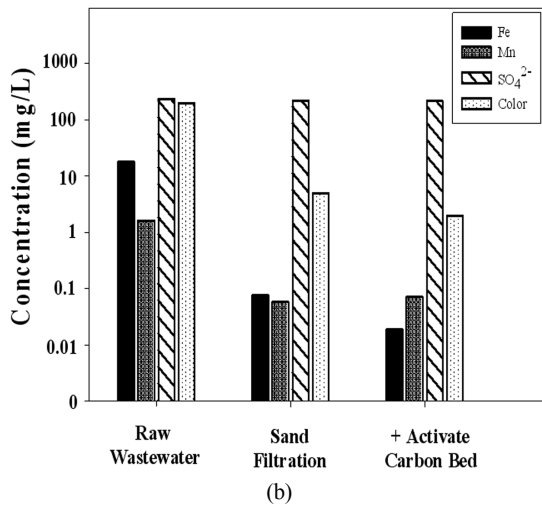
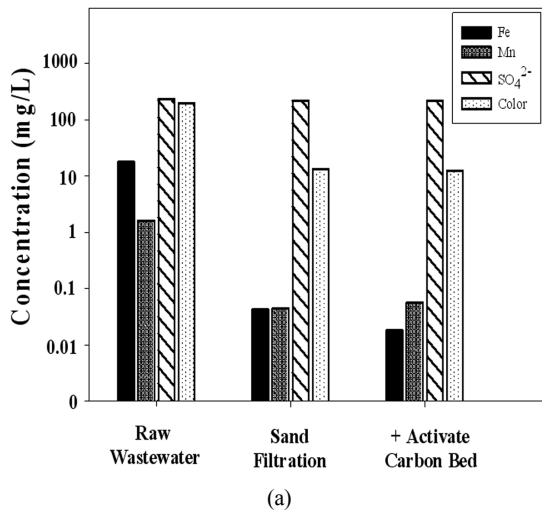
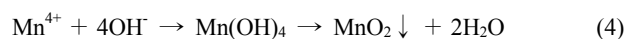
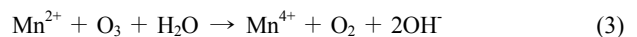
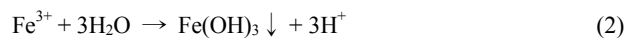
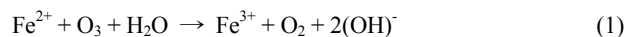


Fig. 3. Concentrations of Fe, Mn, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and color in the influent and effluents from a sand filter and GAC column at reaction times of (a) 10 minutes, (b) 20 minutes, and (c) 30 minutes with an ozone dose of 2.4 g O<sub>3</sub>/hr into a 40 L ozone reactor.

존 반응조에 주입하여 오존에 의하여 산화된 폐광산배수를 다시 모래여과지 및 모래여과지와 활성탄조를 연속 통과한

폐광산배수를 채취하여 분석한 측정결과이다. 폐광산배수에 오존주입량 2.4 g O<sub>3</sub>/hr로 10분간 접촉 후 모래여과를 한 Fig. 3(a)의 Fe, Mn 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도와 색도는 각각 0.063, 0.06 및 342 mg/L와 13 units의 농도를 나타내었다. 오존산화 없이 모래여과 한 폐광산배수(Fig. 2)를 기준으로 10분의 접촉시간으로 오존산화 후 모래여과 한 폐광산배수(Fig. 3(a))를 비교해 보았을 때, 오존산화 후 제거율이 Fe가 약 91.7%이었으며 Mn은 약 88.3%이었고 색도는 약 78.6% 정도로 오존산화를 통하여 더 높은 제거 효과를 보였다. 또한 처리된 폐광산배수 내 중금속의 농도를 음용수 수질기준과 비교하여 보았을 때, 오존산화 없이 모래여과 한 폐광산배수(Fig. 2)의 Fe와 Mn 모두 기준치 이상의 농도이었지만, 오존산화를 실시하면 소량의 오존주입량(2.4 g O<sub>3</sub>/hr)과 비교적 짧은 10분 동안의 접촉시간만으로도 수질기준의 약 1/5 수준으로 감소되었음을 확인할 수 있었다(Fig. 3(a) 참조). 그러나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>농도는 오존산화와 모래여과로 약 370 mg/L에서 342 mg/L로 약 8% 정도 감소하였으나 그 원인은 규명하지 못하였다.

Fig. 3(b)와 3(c)는 오존반응조에 동일한 폐광산배수를 투입하고 동일한 오존주입량(2.4 g O<sub>3</sub>/hr)하에 접촉시간을 20분과 30분으로 변경시켜 오존산화를 실시한 후, 모래여과지 혹은 모래여과지와 활성탄조를 연속적으로 통과하여 처리된 폐광산배수의 Fe, Mn 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도와 색도를 측정된 결과이다. Fe의 경우에 접촉시간 20분과 30분에서 각각 0.088과 0.07 mg/L이었으며 Mn의 농도는 0.076과 0.096 mg/L이었고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 344와 342 mg/L이였으며 색도는 7과 5 units이었다. 접촉시간 30분 후 모래여과수의 색도가 음용수의 수질기준인 5 units 이하로 감소함을 확인하였다. 또한 중금속 Fe와 Mn의 농도는 접촉시간 10분 후 모래여과로 처리된 폐광산배수와 큰 차이를 보이지 않았으며, 동일한 오존주입량으로 접촉시간을 길게 하여 여과한다하여도 보다 좋은 처리효과는 기대할 수 없었다. 수중의 Fe<sup>2+</sup>는 오존과 반응하여 아래의 수식 (1)과 (2)에서와 같이 여과가 가능한 불용성 산화물의 형태로 전환된다고 알려져 있다. 오존을 이용하여 망간 제거 시 유의점은 Mn<sup>2+</sup>은 아래와 같이 오존과 반응하여 MnO<sub>2</sub>를 생성시켜 침전과 모래여과로 제거할 수 있으나, 필요이상의 과다한 오존주입 시 망간이 적자색을 띠는 용존성 permanganate ion (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)을 형성하게 되는 결과를 가져올 수 있으며, permanganate ion은 침전이나 모래여과 등의 처리공정에서 제거되지 않으며 독성이 매우 강하므로 과다 오존주입을 삼가해야 한다(박훈수 등, 1996).



과도한 오존주입으로 형성되는 permanganate ion은 산화제로 작용할 수 있으므로  $Mn^{2+}$  이온이 오존을 소모하기도 하지만 생성된  $MnO_4^-$  이온은 다시 유기물산화에 참여해 복잡한 화학변화를 일으킬 수 있다(Stachelin and Hoigne, 1982, 1985). Fig. 2와 Fig. 3(a, b, c)에서 활성탄 흡착공정 이후 Fe의 농도는 각각 0.192, 0.026, 0.027, 및 0.034 mg/L이었으며, Mn은 0.091, 0.075, 0.085 및 0.087 mg/L이었고,  $SO_4^{2-}$ 는 336, 338, 336 및 330 mg/L이었다. 색도는 22, 10, 3 및 5 unit을 나타내며, 폐광산배수에 오존주입 없이 모래여과지만을 통과한 여과수를 기준으로 같은 조건으로 모래여과지와 활성탄조를 연속하여 통과한 여과수를 비교하였을 때 Fe는 약 74.8%, Mn은 약 83.6%, 색도는 63.9%의 제거율을 보였다. 위의 실험 결과를 종합적으로 보면 오존산화 뿐만 아니라 활성탄 흡착공정을 통하여도 폐광산배수 내  $SO_4^{2-}$ 는 제거할 수 없었다. 또한 Fe, Mn 및 색도는 오존산화 만으로는 제거효과를 기대할 수 없었으나, 오존산화 후 산화된 금속산화물이 포함된 폐광산배수를 모래여과지로 이송해 모래여과지에서 대부분의 불용성 무기산화물을 여과했을 때 폐광산배수 내 중금속을 음용수 수질기준 이하로 충분히 제거할 수 있었다. 따라서 후단에 추가한 활성탄 흡착공정은 불필요하다고 판단되었다.

Fig. 4는 접촉시간의 변화(10분, 20분, 30분)에 따른 처리효율을 평가하기 위하여, 오존산화된 폐광산배수를 모래여과지로 이송하여 여과를 실시해 처리된 폐광산배수 내 Fe, Mn과  $SO_4^{2-}$ 의 농도 및 색도만을 다시 작성한 그림이다. 오존산화 없이 모래여과지만을 통과시킨 폐광산배수에 비하여 오존산화 후 모래여과 한 폐광산배수의 Fe와 Mn의 제거율은 각각 접촉시간 10분에서 약 91.7%과 88.3%였으며, 20분에서 약 88.4%와 86.3%이었고, 30분에서는 약 90.8%

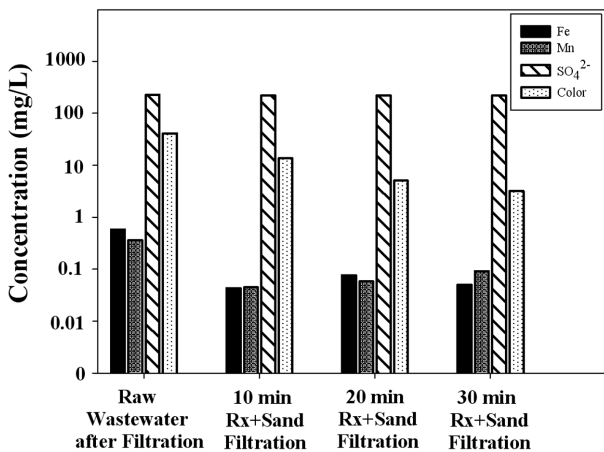


Fig. 4. Concentrations of Fe, Mn,  $SO_4^{2-}$  and color in the influent, influent without ozone oxidation and effluents from a sand filter at reaction times of 10, 20 and 30 min with an ozone dose of 2.4 g  $O_3$ /hr; Raw Wastewater after Filtration: effluent from a sand filter with effective size of 0.4~0.7 mm, 10, 20 and 30 min Rx: reaction times with the ozone dose, Sand Filtration: effluent from sand filter effective size of 0.4~0.7 mm.

과 82.7% 정도로서 이 중에서 오존과 접촉시간이 가장 짧았던 10분에서 오히려 비교적 높은 제거효율을 보였다. 제거율에 미미한 차이가 발생하였지만 접촉시간이 10분인 경우에 상대적으로 모래여과(입자크기: 0.4~0.7 mm)에서 제거가 용이하고 균질한 금속산화물 혹은 수산화물이 형성된 것으로 추정되었다.

Fig. 5에는 접촉시간의 변화(10분, 20분, 30분)에 따른 폐광산배수 내 정상변화의 정도를 평가하기 위하여, 오존산화된 폐광산배수를 모래여과지로 이송하여 여과를 실시해 처리된 폐광산배수 내 pH, EC, ORP 및 Alkalinity와 TDS의 농도를 추가로 측정하여 요약한 결과를 수록하였다. Fig. 5에서와 같이 폐광산배수의 pH는 7.72로서 약알칼리성이었으며, 오존산화와 모래여과지를 거치면서 7.72에서 7.84~7.91의 범위로 약간 증가하였다. 알칼리도는 오존산화와 모래여과를 거치면서 175 mg/L as  $CaCO_3$ 에서 92~106 mg/L as  $CaCO_3$  범위로 약 40%정도 감소하였다. 또한 폐광산배수의 오존산화에 관계없이 모래여과지를 통과한 알칼리도, TDS 및 EC 각각의 농도는 원수에 비해 감소하는 경향을 보였으며, 특히 오존접촉시간 10분에서 가장 높은 제거효과를 확인할 수 있었다. US EPA secondary regulations (1982)에서는 TDS의 허용 농도로 500 mg/L 이하를 설정하였고, TDS가 1000 mg/L를 초과하면 사용하기에 부적합하다고 명시한 점과 비교하였을 때, 폐광산배수 내 TDS의 농도가 354 mg/L 정도로서 US EPA의 허용농도보다 낮은 농도이었다. 산화환원력을 나타내는 ORP의 경우 오존 산화 후 접촉시간에 관계없이 약 2배 정도 증가(211 mV에서 접촉시간 10분의 경우는 400 mV로, 접촉시간 20분의 경우는 473 mV로, 접촉시간 30분의 경우는 466 mV로)하였으나, 모래여과 후 ORP의 수치는 오존산화 전과 거의 동일한 범위인 203~214 mV이었다.

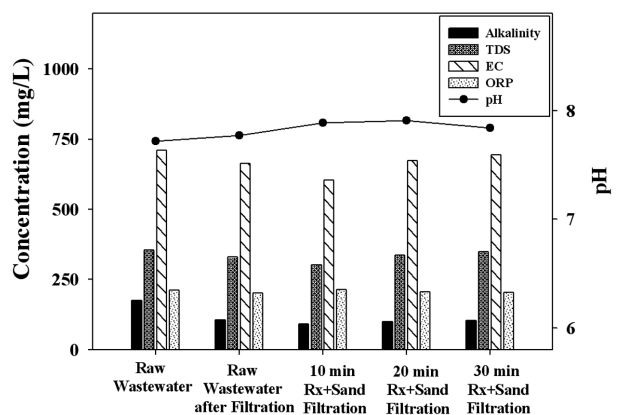


Fig. 5. pH, EC, ORP, and concentrations of Alkalinity and TDS in the influent without ozone oxidation and effluents from a sand filter at reaction times of 10, 20 and 30 min with an ozone dose of 2.4 g  $O_3$ /hr; Raw Wastewater after Filtration: effluent from a sand filter with effective size of 0.4~0.7 mm, 10, 20 and 30 min Rx: reaction times with the ozone dose, Sand Filtration: effluent from sand filter effective size of 0.4~0.7 mm.

#### 4. 결론

폐광산에서 인근 하천으로 유입된 폐광산배수 내 용존된 중금속에 의하여 발생된 백화현상과 적갈색 금속산화물 혹은 금속수산화물의 침전으로 인한 수변지역의 오염을 방지하기 위하여 오존산화 및 모래여과를 이용하여 중금속 제거 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 폐광산배수 내 알칼리도는 오존산화와 모래여과를 거치면서 약 175 mg/L as CaCO<sub>3</sub>에서 92~106 mg/L as CaCO<sub>3</sub> 범위로 약 40% 정도 감소하였다. 또한 오존주입량 2.4 g O<sub>3</sub>/hr로 오존산화 후 모래여과 한 알칼리도, TDS 및 EC의 농도는 접촉시간 10분에서 가장 높은 제거효과를 확인할 수 있었다. 산화-환원력을 나타내는 ORP의 경우 오존산화 후 접촉시간에 관계없이 211 mV에서 약 2배 정도 증가하여 400~473 mV의 범위이었으나, 모래여과 후 ORP는 오존산화 전과 거의 동일한 203~214 mV 범위로 감소하였다.
- 2) 오존산화 없이 모래여과를 실시한 폐광산배수를 기준으로 오존주입량 2.4 g O<sub>3</sub>/hr로 10분간 오존산화 후 모래여과 한 폐광산배수의 제거율을 비교해 보았을 때, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 제외한 Fe와 Mn의 제거율은 각각 약 91.7%와 88.3%였고, 색도는 약 78.6% 정도의 높은 제거율을 보였다. 또한 처리된 폐광산배수의 Fe와 Mn의 농도를 음용수 수질기준과 비교하면(Fe: 0.3 mg/L, Mn: 0.3 mg/L), 비교적 짧은 접촉시간으로 Fe와 Mn의 농도를 수질기준의 약 1/5 수준으로 감소시킬 수 있었다.
- 3) 오존산화와 오존산화를 실시하지 않고 모래여과를 수행한 폐광산배수에 잔류할 수 있는 비이온성 혹은 불용성 부유고형물 등을 제거하기 위하여 활성탄 흡착을 수행해 본 결과 오존주입 없이 모래여과지만을 통과한 여과수를 기준으로 같은 조건으로 모래여과지와 활성탄조를 연속하여 통과한 여과수를 비교하였을 때 Fe는 약 74.8%, Mn은 약 83.6%, 색도는 63.9%의 제거율을 보였으며, 오존산화 후 모래여과지를 통하여 대부분의 불용성 무기산화물이 음용수 수질기준 이하로 제거되어 활성탄조를 이용한 후단 처리는 불필요하다고 판단되었다.

#### 사 사

본 연구는 (주)옥센텍의 연구비지원에 의해 수행되었습니다. (주)옥센텍 모든 관계자 분들께 깊은 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

- 김동철(1996). *청과물의 표면 살균 처리기술 개발*. 한국식품개발연구원 농림부 특정연구. 94-50-0030-00-00.  
 권현호, 남광수(2007). *광해방지공학*, 동화기술출판사.  
 물사랑 신문사(2008). 폐광 인근 주민 건강 '빨간불'. *위터저널*.  
 박노백, 송용효, 박준규, 전항배(2009). Jet 폭기 시스템의 순

- 환유량에 따른 산소전달 특성 및 순 산소 적용성 검토. *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(6), pp. 896-901.  
 박훈수, 이경혁, 강준원(1996). 오존을 이용한 고도정수처리 -M 정수장의 semi-pilot실험을 중심으로. *대한환경공학회지*, **18**(2), pp. 125-138.  
 신대윤, 문옥란, 진영선, 이용환(2008). 감람석세라믹을 이용한 산성광산배수의 처리. *공동추계학술발표회 논문집, 대한상하수도학회·한국물환경학회*, pp. 630-631.  
 황지호, 전효택, 정명채(1999). 도계탄광 주변 산성광산배수의 처리에 대한 연구. *한국자원공학회지*, **36**(4), pp. 206-268.  
 APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, American Public Health Association, New York, USA.  
 Down, C. G. and Stocks, J. (1977). *Environmental Impacts of Mining*, Applied Science Publishers, London U. K.  
 Filipek, L. H., Hatton, C., Gusek, J., and Tsukamoto, T. (2003). Passive treatment of acid rock drainage (ARD): state of the practice. *Proceedings of the Tenth International Conference of Tailings and Mine Waste*, Colorado, USA, pp. 293-303.  
 Fiset, J. F., Zinck, J. M., and Nkinamubanzi, P. C. (2003). Chemical stabilization of metal hydroxide sludge. *Proceeding of the X International Conference of Tailings and Mine Waste*, Vail, CO, USA, AA Balkema, pp. 329-332.  
 Fuso, K. K. (Applicant), Ishio nobuya (inventor) (2005). Water purification method and device of groundwater, Publication Number 2005-118664.  
 Gazea, B. K. and Adam, A. K. (1996). A review of passive system for the treatment of acid mine drainage. *Miner. Eng.*, **9**, pp. 23-42.  
 Hallberg, K. B. and Johnson, D. B. (2005). Microbiology of a wetland ecosystem constructed to remediate mine drainage from a heavy metal mine. *Science of Total Environment*, **338**, pp. 53-66.  
 Kurita Water Int. Ltd. (Applicant), Sumita ichiro and Sawada shigeki (Inventor) (2004). Manganese-containing organic ingredients and methods of water treatment, Publication Number 1999-047796.  
 Lee, P. K., Kang, M. J., Choi, S. H., and Touray, J. C. (2005). Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea. *Appl. Geochem.*, **20**, pp. 1687-1703.  
 Malmström, M. E., Gleisner, M., and Herbert, R. B. (2006). Element discharge from pyritic mine tailings at limited oxygen availability in column experiments. *Appl. Geochem.*, **21**, pp. 184-202.  
 Polizzotto, M. L., Harvey, C. F., Sutton, S. R., and Fendorf, S. (2002). Processes conducive to the release and transport of arsenic into aquifers of Bangladesh. *PNAS*, **102**, pp. 18819-18823.  
 Salomons, A. W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, prediction, prevention. *J. Geochem. Explor.*, **52**, pp. 5-23.  
 Staehelin, J. and Hoigne, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Envir. Sci & Technol.*, **16**(10), pp. 676-684.  
 Staehelin, J. and Hoigne, J. (1985). Decomposition of ozone in

the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reaction. *Envir. Sci & Technol.*, **19**, pp. 1206-1213.

USEPA (1982). Development document for final effluent limi-

tations guidelines. New source performance standards and pretreatment standards for the coal mining point source category, EPA.