

ORIGINAL ARTICLE

마이크로버블과 자외선/과산화수소 산화공정을 이용한 광산배수의 중금속 처리 특성

정용준* · 정재억

부산가톨릭대학교 환경공학과

The Treatment Properties of Heavy Metals in Acid Mine Drainage with Micro-bubble and UV/H₂O₂ Oxidation Process

Yong-Jun Jung*, Jae-Ouk Jung

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

Abstract

Aeration with low energy micro-bubble generation and UV/H₂O₂ processes was introduced to verify the possibility of oxidation treatment for acid mine drainage. During 10 hours of aeration with micro-bubbles, Fe and As concentrations were decreased to 18.1 and 61.8%, respectively, while Cu, Cd, Al were kept at influent concentrations. Other heavy metals such as Mn, Cr, Pb, Zn, and Ni concentrations fluctuated due to the repetition of oxidation and release. Twenty days of aeration indicated the oxidation possibility for Cu, Cd, and Al. With the employment of UV/H₂O₂ processes, more than 77% of Cu and Fe removed, whereas slightly more than 30% of Cd and Al removed.

Key words : Acid mine drainage, Heavy metals, Micro-bubble, Oxidization, UV/H₂O₂

1. 서론

중금속은 비중이 4~5 g/cm³ 이상의 모든 금속류로, 수계에 노출될 경우 인체는 물론 환경에까지 심각한 영향을 미치게 되어 수질관리를 위해서는 배출원 뿐만 아니라 발생 지점까지 관리가 필요하다.

산성광산배수(Acid Mine Drainage, AMD)는 광업 활동으로 발생된 지하공동에 산소를 내포한 외부의 빗물이나 지하수가 유입된 후 독립영양미생물에 의해 황철석(FeS₂)과 같은 광물질 성분의 산화 촉진으로 생성된 유출지표수 및 지하수로서 pH 2-4 정도의 강산

성이고, 철, 알루미늄 등의 중금속 이온뿐만 아니라 고농도의 SO₄²⁻를 다량 함유하고 있기 때문에 적화현상과 백화현상 및 주변의 농경지 오염까지 초래한다(Oh and Park, 2005).

외국의 AMD 처리 방법은 대규모 면적을 기반으로 소택지나 SAPS (Successive Alkalinity Producing System)조와 같은 자연정화 방식에 높은 비중을 두고 있지만, 국내의 경우 국토면적이 좁고 오염원이 상수원과 연결되어 있는 등의 지리적 제약 및 공간적 협소성에 의해 자연정화 처리방법의 적용에 어려움이 있다(Sung et al., 2014).

Received 16 November, 2016; Revised 30 November, 2016;

Accepted 6 December, 2016

*Corresponding author: Yong-Jun Jung, Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea
Phone: +82-51-510-0625
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

AMD는 유지관리가 적게 소요되는 자연정화 처리와 정화 효율이 좋은 물리·화학적 처리 기술이 주로 이용되고 있지만, 일반적으로는 pH 상승에 의한 중화 및 이로 인한 침전물 발생에 따른 금속 이온 제거가 주요 기작이므로, 발생하는 현장의 지형 여건, 수질 특성, 배수량, 기후, 유지관리에 필요한 비용 및 효율성 등을 전반적으로 고려한 적정 처리 기술의 개발이 연구되고 있다(Jo et al., 2007).

AMD는 높은 산도를 가지고 있을 뿐만 아니라, 각각의 중금속은 원소마다 공침 pH가 달라서 어려움을 겪고 있으므로 화학적 처리에 앞서 전처리 과정에 수산화나트륨과 유기 응집제 등의 화학약품이 필요하다(Park et al., 2005). 산화제를 이용한 토양 및 수질 정화는 고도산화처리시스템으로 유기물 산화공정에 주로 이용되었지만, NaOCl과 H₂O₂를 이용한 AMD 내 금속이온의 제거 실험에서 소량으로도 Mn, Mg, Zn의 제거효율이 증가한 것으로 보고되었다(Choi et al., 2010).

오존 산화는 AMD 내의 용존성 중금속을 인위적으로 산화시켜 입자상 불용성 물질로 전환하기 위한 공정으로 타 공정에 비해 산화력을 훨씬 증대시킬 수 있기 때문에 설치 및 운전이 용이하지만, 낮은 접촉효율로 오존주입량의 증가에 따른 초기 투자비용이 높고 배오존 가스의 문제로 현장 적용에 어려움이 있어 수계 중금속 처리를 위한 연구가 미비한 실정이다(Seo et al., 2010).

또한 마이크로버블은 마이너스 이온을 함유한 물에 0.1 mm 이하의 거품을 대량 주입할 때 발생하는 OH 라디칼을 이용함으로써 수중 살균력에 의한 수질 정화는 물론 다양한 산업에 적용되고 있어 산화력이 필요한 산업에 적용되고 있다(Lee et al., 2009).

따라서 본 연구에서는 pH 상승을 위한 별도의 화학약품 주입과 이에 따른 과다 슬러지 발생이 동반되는

화학적 처리 공정과 달리, 현재까지 국내의 연구 진행이 부족했던 AMD의 산화 처리와 관련하여 저에너지 소모 마이크로버블과 자외선/과산화수소 고도산화공정을 이용한 처리 가능성을 평가하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. AMD

본 연구는 1938~1945년에 국내 최고의 동광 생산 실적을 기록한 후, 1967년까지 50 톤/일의 선광장을 시설해 채광하였으나, 현재는 휴광중인 광산에서 배출되는 폐수를 사용하였다. 광산지역 일대는 경상계 퇴적암류와 이를 후기에 관입한 불국사 화강암류 및 석영맥, 방해석맥 등으로 구성되어 있으며, 광산 주변의 토양은 고농도의 Fe와 Cu로 오염되어 있고(Ji et al., 2010), 유입수는 이곳에서는 배출되는 AMD로 선정하였다.

중금속 수질분석은 ICP-OES (Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer, optima 7300 DV)로 분석하였는데, 구체적인 분석 조건은 Gas(Argon 99.9999% 이상), Plasma(15 L/min), Aux(0.2 L/min), Neb(0.65 L/min), Power(1300 Watts), 분석 온도(5,500 K~8,000 K), Sample flow rate(1.5 mL/min), Read parameters time(1~5 sec)로 하였다. 또한 색도는 수질오염공정시험기준의 아담스-니켈슨(Adams-Nickerson)의 색도 공식에 근거하였으며, 측정 결과는 정수로 나타냈다.

각 항목별 수질 분석 결과는 Table 1과 같다.

2.2. 마이크로버블 산화

본 연구에서는 마이크로버블을 발생시키는 침액식 스크러버 시스템(Dip Injection Wet Scrubber, DIWS)을 개발(Kim et al., 2015)하여 AMD의 산화 처리 가능성을 평가하였다. DIWS 장치는 배기능력 2.4 m³/min,

Table 1. Influent concentration of AMD

Item	Cu	Cd	Al	Na	Mn	Fe	Cr	Pb	Zn	Ni	As	Ca	K	Mg	Col.
Conc. (mg/L)	49.1	0.27	29.0	18.3	13.6	238	0.19	0.21	28.0	0.07	0.15	168	4.67	33.9	66

Note) Col. means colority and unit is expressed as Korean "DO"

장치 규모(가로: 2,150 mm × 세로: 1,000 mm × 높이: 1,990 mm), 반응조내 AMD 순환수 용량 200 L로서, 운전 전에 필요한 송풍기는 2.5 kW, 순환펌프 0.3 kW 및 토출 압력은 5 m로 설정함에 따라 장치내 설치된 세립분산 장치내로 흡입된 순환수가 직각 충돌하면서 발생하는 마이크로버블을 이용하게 되었다(Jung and Jung, 2015).

DIWS 장치에서 발생하는 마이크로버블을 단기간(10시간)과 장기간(20일간)으로 구분하였고, 개별 운전 기간 동안 기본 인자로 DO, ORP, pH 및 온도를 모니터링 하였으며, 수질 항목으로는 중금속을 분석하면서 산화 처리 가능성을 평가였다.

2.3. 자외선/과산화수소 산화

UV/chlorine reaction 은 가장 최근 개발된 고도산화 처리방법으로, 기타 공법에 비해 OH 라디칼 생성률이 높아 효율적인 산화가 가능하며, 잔류 염소로 인해 소독능을 지속적으로 가지기 때문에 잔여 화학물질에 대한 염려가 적어 많은 연구가 이루어지고 있지만, 염소계 소독부산물 생성과 민감한 최적 pH 로 인해 산업 전반에 적용하는 것은 한계가 있다.

한편, UV/H₂O₂의 경우 OH 라디칼 생성은 UV/chlorine 반응에 비해 다소 부족하나, 넓은 pH 에 적용 가능하고, 특히 염기성폐수에 가장 적합한 효율을 보이며, 유해부산물에 대한 우려가 가장 적은 공정으로 이에 대한 연구가 진행되고 있으며 높은 처리효율도 보고되어 있다(Duran et al., 2009). UV/H₂O₂를 함께 반응시킬 경우 OH 라디칼을 생성하는데 (Eq.1) 이므로 인해 금속 및 색도를 제거할 수 있다.

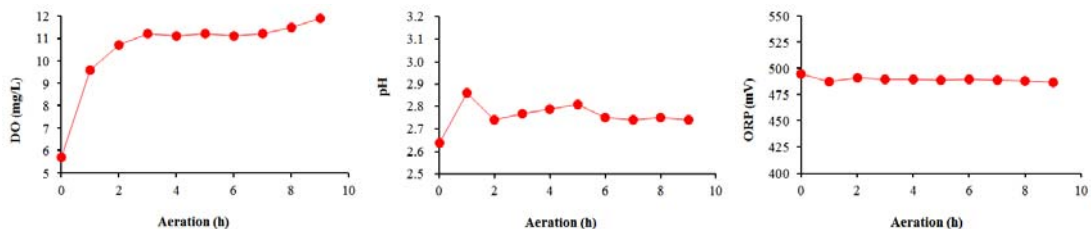
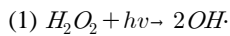


Fig. 2. Profiles of DO, ORP, pH and Temp during the 6 hours of aeration.

본 연구에서는 AMD의 마이크로버블 처리 이후 후속처리를 위해 UV/H₂O₂ 공법을 이용했으며 처리를 위해 설계한 UV 반응조는 아래 Fig. 1과 같다(Kim et al., 2016). 초기 H₂O₂ (Junsei chemical, Japan)의 농도는 5 mg/L로 설정하고, RH, UV-C 램프 3개를 이용하여 1.1 mW/cm²로 유지시켰으며 (20 W, 254 nm, San-Kyo Electrics, Japan), 반응온도를 제어하기 위해 UV램프와 반응조와의 거리는 150 mm로 조정하였다. UV-C lamp의 세기는 UV radiometer (VLX-3W Radiometer 9811-50, Cole-Palmer, USA)를 이용하여 측정하였고, 실험에 사용된 조사 시간은 1시간과 2시간으로 설정하였다. 반응 후 잔류 과산화수소 농도를 확인하기 위해 H₂O₂-L 키트를 이용하여 분석하였다 (HS-3300, Humas, South Korea).

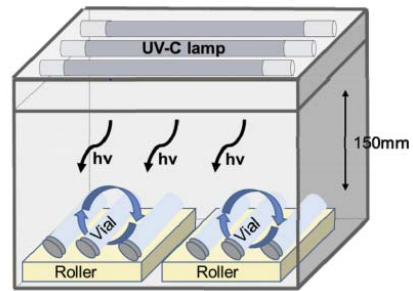


Fig. 1. Schematic of UV/H₂O₂ chamber.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로버블에 의한 산화

DIWS 장치에서 10시간 동안 발생하는 마이크로버블에 의한 AMD의 산화 처리 가능성을 평가하기 앞서 기본 인자를 모니터링 한 결과는 Fig. 2와 같다.

유입수의 DO는 5.7 mg/L이었으나, 1시간 경과 시점에 9.6 mg/L을 나타낸 후, 3시간 경과 이후에는 11.1 mg/L을 유지하였고, pH는 2.64~2.86, ORP는 490 mV를 유지하였다.

Fig. 3은 10시간의 마이크로버블 폭기에 의한 중금속 산화 가능성을 모니터링 한 결과이다. 유입수의 Fe은 238 mg/L이었으나, 폭기가 지속됨에 따라 서서히 감소하여 195 mg/L까지 산화되어 18.1% 제거된 것으로 나타났다. As는 유입수가 149 µg/L이었으나, 56.9 µg/L까지 감소한 후 63.7 µg/L까지 증가하여 61.8% 제거된 것으로 나타났다.

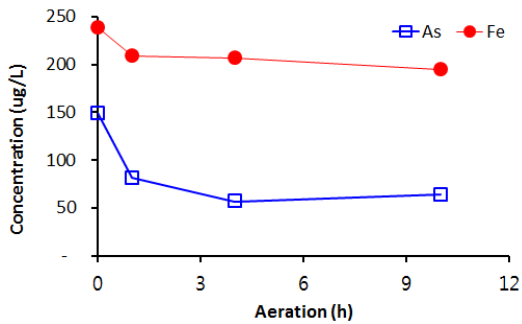


Fig. 3. Variation of heavy metals with 6 hours of aeration.

유입수의 Cu, Cd, Al은 농도 변화가 거의 없는 것으로 나타나 단기간 또는 마이크로버블에 의한 산화 처리는 어려운 것으로 판단되었다. 또한 모니터링 한 나머지 Mn, Cr, Pb, Zn, Ni 항목들은 유입수에 비해 증가 또는 감소하는 경향을 반복함에 따라 산화 및 용출을 되풀이하는 것으로 판단되었다.

이에 따라 10시간의 단시간 폭기보다는 20일간의 장기 폭기에 의한 반응조의 기본 인자 및 중금속의 산화 가능성에 대한 분석이 필요하게 되었다.

Fig. 4는 20일간의 폭기에 의한 DO, ORP, pH 및 온도 변화를 모니터링 한 결과이다. 반응 초기 5.7 mg/L의 DO가 11 mg/L까지 증가하였지만, 폭기 시간이 장기간 지속됨에 따라 9.0 mg/L을 유지하는 것으로 분석되었다.

폭기 초기 2.64의 pH는 점차 증가하여 3.11까지 소폭 상승하였다. 이는 장기 폭기에 의한 산화공정이 화학적 AMD처리에서 필요한 인위적 pH 상승을 대체할 수 있는 공정으로도 적용할 수 있을 것으로 판단할 수 있다.

ORP는 폭기 초기에 증가하다가 9일째부터 점차 감소하여 401 mV까지 감소한 후 410 mV를 유지하는 것으로 나타났다.

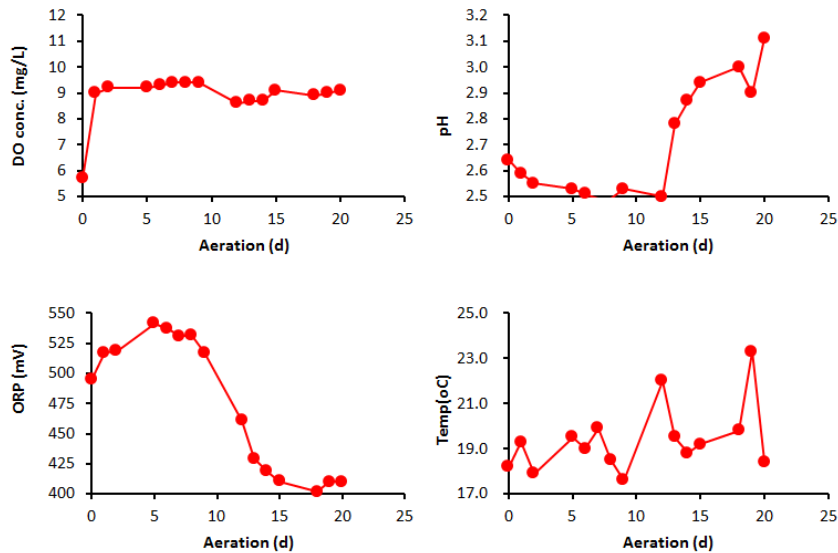


Fig. 4. Variation of DO, ORP, pH and Temp during the 20 days of aeration.

Fig. 5는 10시간의 폭기에서 산화처리 가능성을 보인 Fe과 As를 20일간 모니터링 한 결과이다. Fe 이온은 10일까지는 물과 가수분해 되면서 철수산화물 Fe(OH)₃로 침전되기 때문에 농도가 감소하여 24.8% 까지 제거율이 증가하였지만 이후로는 다시 증가하였다. As도 10일까지 서서히 감소하여 54.7% 까지 제거율이 증가하였지만 이후로는 유출수의 농도가 증가하는 것으로 분석됨에 따라 장기 폭기에 의한 중금속 산화 기간은 대상 금속에 따라 차이가 있는 것으로 판단할 수 있다. 이는 폭기에 의한 중금속 산화는 산화 및 용출이 대상 금속에 따라 되풀이 되는 원인으로 해석할 수 있다.

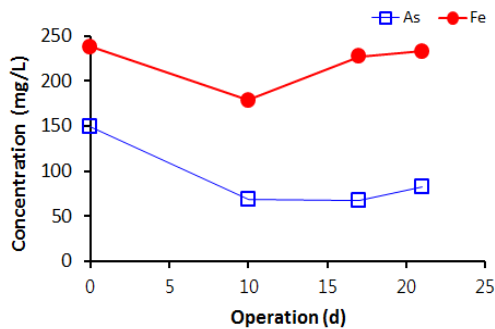


Fig. 5. Profiles of heavy metals with 20 days of aeration.

마이크로버블에 의한 산화는 AMD 내 각종 용존 중금속을 불용성 금속산화물 또는 금속수산화물로 산화시킬 수 있다(Seo et al., 2010)는 연구 결과에서와 같이 Fig. 6은 20일간의 장기 폭기에 의한 산화 처리 가능성을 평가하였다.

10시간의 단기 폭기와 달리 20일 간의 장기 폭기에

서는 Cu와 Al의 산화 가능성을 파악할 수 있었고, Cd 과 같이 농도 변화는 부분적이지만 일부 산화가 진행 되는 것으로 해석할 수 있었다. 유출수의 Cu 농도는 0.82 mg/L로 98.3%의 제거율을 나타냈고, Cd은 0.22 mg/L로 18.5%의 제거율을 나타냈으며, Al은 25.1 mg/L로 13.5%의 제거율을 나타냈다.

마이크로버블에 의한 AMD 산화는 Fig. 7과 같은 색도 변화를 관찰할 수 있었다. 유입수의 색도는 66도 이었으나, 산화 시간이 경과함에 따라 81도까지 상승한 후 30~41도로 감소하는 것으로 분석되었다.

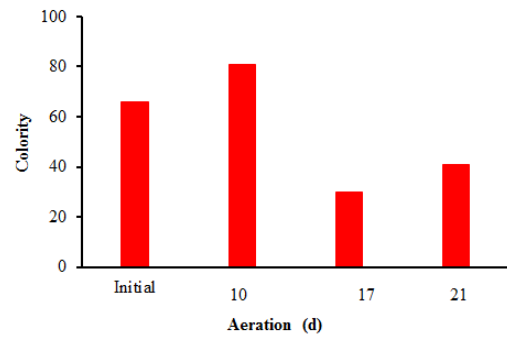


Fig. 7. Colority trends with 20 hours of aeration.

마이크로버블에 의한 20일간의 장기 폭기로 AMD내의 중금속 변화는 Table 2와 같이 산화뿐만 아니라 재용출 현상이 발생되기도 함에 따라 폭기에 의한 산화 처리는 후속 공정의 도입 필요성을 제기하게 되었다.

3.2. 자외선/과산화수소 산화

마이크로버블에 의한 산화 처리 이후 후속 산화

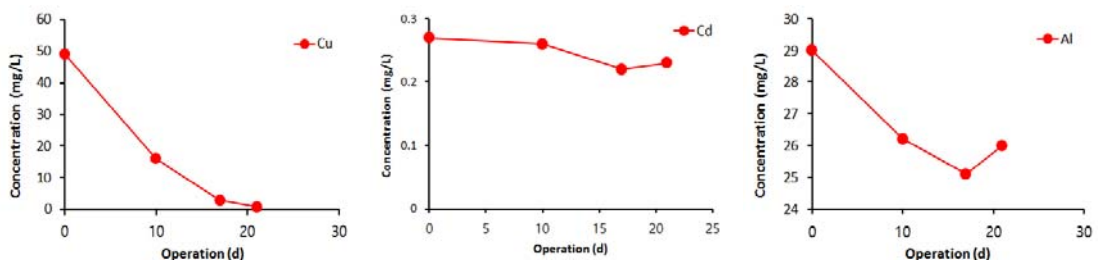
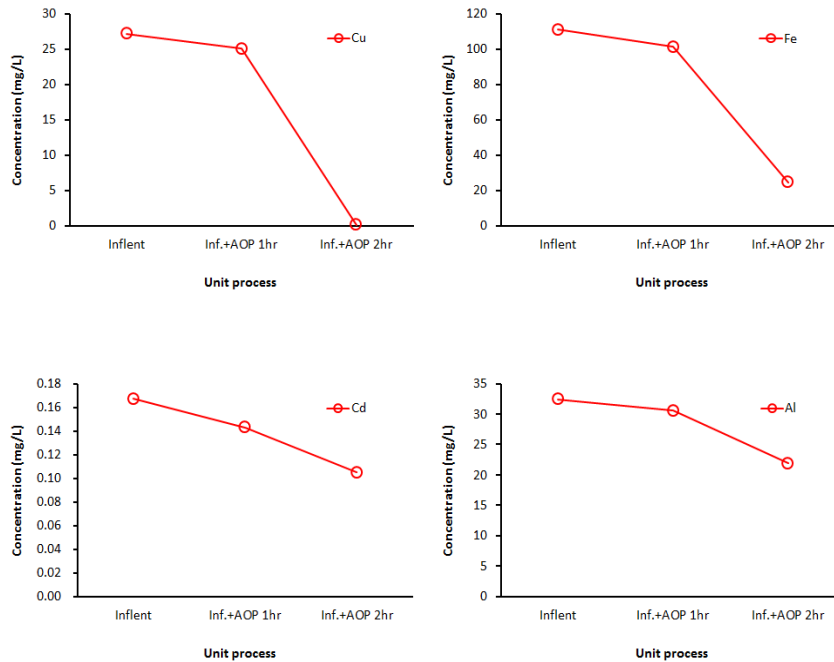


Fig. 6. Profiles of heavy metals with 20 days of aeration.

Table 2. Heavy metal concentration of AMD

Item	Mn	Cr	Pb	Zn	Ni
Conc.(mg/L)	13.6	0.19	0.21	28.0	0.07
Max.(mg/L)	16.7	0.19	0.70	41.4	0.47

**Fig. 8.** Profiles of heavy metals with UV+H₂O₂ process.

처리의 필요성을 검토하기 위해 UV+H₂O₂를 1시간과 2시간 추가 운영하였다.

Fig. 8에 나타낸 바와 같이, 개별 중금속별 제거효율은 Cu 99.6%, Fe 77.9%, Cd 37.1% 및 Al 32.5%로 나타났다. Cu, Fe, Al은 UV+H₂O₂ 1시간 처리에서 제거율이 10% 이하였지만, 2시간 조사한 경우에는 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. Cd은 조사 시간에 관계없이 지속적으로 서서히 산화되는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 마이크로버블이나 UV+H₂O₂ 와 같은 산화 처리를 통한 중금속 제거에서는 개별 중금속별 적정 산화처리 시간이 다르다는 것을 파악할 수 있었다.

산화제로 사용되는 NaOCl의 경우 주입양이 많을수록 산화물이 침전되는 속도가 증가하고, H₂O₂의 경

우 양이온이 제거되는 시간은 NaOCl보다 많이 소요되지만, 침전물이 생성되지 않는 특징이 있는 것으로 보고(Choi et al., 2010)되었는데, 본 연구에서 산화 공정으로 사용된 마이크로버블과 UV+H₂O₂는 침전물이 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다.

4. 결론

마이크로버블과 자외선/과산화수소 고도산화공정을 이용한 AMD의 처리 가능성을 평가한 결론은 다음과 같다.

1. 마이크로버블 장치에 사용된 유입수의 초기 DO는 5.7 mg/L이었으나, 1시간 경과 시점에 9.6 mg/L을 나타낸 후, 3시간 경과 이후에는 11.1 mg/L을 유지하였고,

pH는 2.64~2.86, ORP는 490 mV를 유지하였다.

2. 마이크로버블로 10시간 폭기시켰을때 Fe은 18.1%, As는 61.8% 제거된 것으로 나타났지만, Cu, Cd, Al은 유입 농도를 유지하였고, Mn, Cr, Pb, Zn, Ni 은 산화 및 용출을 되풀이할 만큼 농도 변화가 있었다.

3. Fe과 As를 20일간 장기 폭기시켰을 때 약 10일 까지는 농도가 감소하였지만, 이후에는 재용출이 발생하여 농도가 증가함에 따라 대상 금속에 따른 공기 산화 정도의 차이가 있는 것으로 판단할 수 있는 반면, Cu 95.3%, Cd 18.5% 및 Al 13.5%의 제거율을 나타냈다.

4. UV+H₂O₂를 1시간과 2시간 추가 운영할 경우 개별 중금속 제거효율은 Cu 99.6%, Fe 77.9%, Cd 37.1% 및 Al 32.5%로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산학연협력 기술개발사업(No. C0345770)과 2016년 산학연협력 기술개발사업(No. C0396175)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

REFERENCES

Choi, S. W., Jang, Y. D., Kim, Y. H., Kim, J. J., 2010, Studies on purification of mine drainage with NaOCl and H₂O₂, *Econ. Environ. Geol.*, 43(1), 21-31.

Durán, A., Monteagudo, J. M., Sanmartín, I., García-Peña, F., Coca, P., 2009, Treatment of IGCC power station effluents by physico-chemical and advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, 90(3), 1370-1376.

Ji, M. K., Yoon, H. S., Ji, E. D., Lee, W. R., Park, Y. T., Yang, J. S., Jeon, B. H., Shim, Y. S., Kang, M. H.,

Choi, J. Y., 2010, Development of control technology for acid mine drainage by coating on the surface of pyrite using chemicals, *J. Soil. Ground. Env.*, 15(4), 46-52.

Jo, Y. D., Kim, H. S., Ahn, J. W., 2007, Precipitation characteristics of heavy metal ions in coal mine drainage, *J. Miner. Soc. Kor.*, 20(2), 125-134.

Jung, J. O., Jung, Y. J., 2016, Industrial wastewater treatment containing high concentration of ammonia with low energy micro-bubble reactor, *J. Wet. Res.*, 18(3), 286-291.

Kim, T. K., Moon, B. R., Kim, T., Kim, M. K., Zoh, K. D., 2016, Degradation mechanisms of geosmin and 2-MIB during UV photolysis and UV/chlorine reactions, *Chemosphere*, 162, 157-164.

Kim, Y. J., Jung, J. O., Jung, Y. J., 2015, Complex mal-odor treatment of foodwaste with micro-bubble generated from enhanced wet scrubber, *J. Env. Sci. Int.*, 24(1), 73-79.

Oh, J. I., Park, S. W., 2005, Settling characteristics of AMD (Acid Mine Drainage) sludges produced by difference alkali-neutralizer use, *Kor. Soc. Civ. Eng.*, 25(4B), 309-315.

Park, Y. G., Park, J. S., Hong, S. J., 2005, Neutralization treatment of acid mine drainage using Ca(OH)₂, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 16(3), 391-396.

Seo, S. H., Ahn, K. H., Lee, J. K., Kim, G. J., Chu, K. H., Ra, Y. H., Ko, K. B., 2010, Removal of dissolved heavy metals in abandoned mine drainage by ozone oxidation system, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 26(5), 723-731.

Sung, I. J., Pak, S. I., Yang, J. K., Bae, S. D., Jin, H. J., Choi, S. I., 2014, Field-scale treatment of acid mine drainage by hybrid electrolysis process, *J. Soil. Groundw. Environ.*, 19(3), 142-152.