

자연정화 기반의 현장 파일럿 실험을 통한 광산배수 구리 정화효율 평가

오연수^{1,2} · 박현성¹ · 김동관¹ · 이진수¹ · 지원현^{1*}

¹한국광해관리공단, ²고려대학교 지구환경과학과

Evaluation of Cu Removal from Mine Water in Passive Treatment Methods : Field Pilot Experiments

Youn Soo Oh^{1,2}, Hyun Sung Park¹, Dong Kwan Kim¹, Jin Soo Lee¹ and Won Hyun Ji^{1*}

¹Mine Reclamation Corporation

²Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

(Received: 02 May 2020 / Revised: 02 May 2020 / Accepted: 19 June 2020)

Copper (Cu), one of the main contaminants in the mine drainage from the closed mine area, needs to be removed before exposed to environment because of its toxicity even in the low concentration. In this study, passive treatment based field pilot experiments using limestone and compost media were conducted during 9 months for enhancing Cu removal efficiency of the mine water treatment facility of S mine located in Goseong, Gyeongsangnam-do in South Korea. The pH increase and Cu removal efficiency showed high value at Successive Alkalinity Producing System (SAPS) > Reducing and Alkalinity Producing System (RAPS) > limestone reactor in a sequence. The compost media using in SAPS and RAPS contributed to raise pH by organic material decomposition with generating alkalinity, thus, Cu removal efficiency increased. Also, experimental results showed that Cu removal efficiency was proportional to pH increase, meaning that pH increase is the main mechanism for Cu removal. Moreover, Sulfate Reduction Bacteria (SRB) was identified to be most activated in SAPS. It is inferred that the sulfate reduction reaction also contributed to Cu removal. This study has the site significance in that the experiments were conducted at the place where the mine water generates. In the future, the results will be useful to select the more effective reactive media used in the treatment facility, which is most appropriate to remediate mine water from the S mine.

Key words : mine water, field pilot experiment, SAPS, RAPS, Cu removal efficiency

폐광산 지역에서 발생하는 광산배수의 오염원소중 하나인 구리(Cu)는 낮은 농도에서도 독성을 지니고 있어 수계환경에 노출되기 전에 처리되어야 한다. 본 연구에서는 경남 고성군 S광산의 갯내수 정화시설의 Cu 제거효율을 개선하기 위해 석회석과 폐상퇴비를 혼합한 자연정화 기반의 반응조를 이용하여 약 9개월 동안 현장 파일럿실험을 수행하였다. 반응조별 유입수 대비 pH 증가량과 Cu 제거효율은 Successive Alkalinity Producing System (SAPS) > Reducing and Alkalinity Producing System (RAPS) > 석회석반응조 순으로 나타났다. SAPS조와 RAPS조에서는 석회석의 영향과 동시에 유기물의 분해로 인한 알칼리도의 부가로 석회석반응조보다 높은 pH 환경을 조성하였다. pH가 증가할수록 Cu 제거효율이 높아지는 결과를 통해 pH 상승이 Cu를 처리하는 주된 기작임을 확인할 수 있었다. 또한 황산염환원박테리아(Sulfate Reduction Bacteria, SRB)가 SAPS조에서 가장 많이 활성화 된 것을 확인할 수 있어, 황산염환원반응도 Cu를 제거시키는 기작에 관여함을 판단할 수 있었다. 본 연구는 S광산에서 발생하는 광산배수

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 original work is properly cited.

*Corresponding author: greenidea@mireco.or.kr

의 특성에 알맞은 맞춤형 정화공정을 도출하기 위해 현장 그대로의 조건에서 실험을 수행한 것에 의의가 있으며, 향후 정화시설의 개선에 있어 공법 선정에 도움을 줄 수 있을 것이다.

주요어 : 광산배수, 현장파일럿실험, SAPS조, RAPS조, Cu 제거효율

1. 서 론

폐광산에서 발생하는 광산배수는 망간, 구리, 아연 등 다양한 중금속이 함유되어 있는데, 주로 황철석(pyrite, FeS_2)과 같은 황화광물이 산소와 물에 노출되어 형성된다. 황화광물이 산소나 물에 노출되면 산화작용에 의해 주변 자연수의 pH를 낮추게 되며, 이러한 산성수가 주변암석과 반응하여 금속성분이 용출되어 광산배수에는 유해한 중금속이 다량 함유되어 있다(Younger *et al.*, 2002). 이러한 광산배수는 토양, 지하수 및 하천수 등 주변 자연환경을 오염시킬 뿐만 아니라 농작물로의 전이 등으로 인체에도 심각한 문제를 야기할 수 있다.

폐금속 광산지역에서 발생하는 광산배수의 주 오염원소 중 하나인 구리(Cu)는 광산배수뿐만 아니라 산업 폐수에도 높은 함량으로 함유되어 있으며, 낮은 농도에서도 독성을 지니고 있기 때문에 수계환경에 노출되

기 전에 처리되어야 한다(Nassef and El-Taweel, 2015). 폐수에 함유되어 있는 Cu를 처리하기 위해 침전, 흡착, 이온교환, 막여과법 등 다양한 기작을 이용한 공정이 사용되고 있다(Sajeda *et al.*, 2017).

광산배수 처리를 위한 자연정화공법에서 흔히 사용되고 있는 석회석반응조는 석회석(CaCO_3)의 용해로 알칼리도가 높은 환경을 조성해주어 중금속을 (수)산화물 형태로 침전시켜 제거해주는 방법이다(Aziz *et al.*, 2008). 침전반응을 이용하여 광산배수에 용존되어 있는 Cu를 제거하기 위해서는 침전될 수 있는 적정 pH 조건을 조성해줘야 하는데, Cu^{2+} 의 경우 약 pH 7.0 이상에서 침전되어 용해도가 낮아진다(Stumm and Morgan, 1981). 이렇게 Cu는 석회석 반응만으로 도달하기 어려운 비교적 높은 pH에서 침전되는 반면 환원환경에서 황화물로 저감되기 쉬운 특성을 갖기 때문에, 유기물질을 이용한 생물학적 처리 공정도 많이 이용되고 있다. Corral-Bobadilla *et al.*(2019)은 버섯기질물질을



Fig. 1. Views of S mine area showing (a) mine entrance, (b) mine water containing Cu flowing into the facility, (c), (d) mine drainage treatment facility.

이용한 생물학적반응기를 컬럼형태로 제작하여 실험을 통해 산업폐수에서 발생하는 중금속이 80~98% 범위로 제거되는 것을 밝힌 바 있다.

유기물질로 주로 사용되는 폐상폐수비리는 버섯을 재배한 후 발생하는 잔재로 방치될 경우 곰팡이, 세균 등 병해충의 서식처가 될 뿐만 아니라 침출수 발생으로 인한 수질과 토양 오염을 발생시킬 수 있다 (Lee *et al.*, 2009). 이러한 폐상폐수를 유기 기질물질로 활용하여 광산배수 처리에 적용할 경우, 적치되어 있는 폐상폐수를 재활용할 수 있을 뿐만 아니라 광산배수내 오염원소를 흡착 또는 탄산염, 수산화물로서의 침전을 포함한 다양한 제거 기제를 통해 저감시킬 수 있다(Chen *et al.*, 2000). 국내에서도 버섯폐상폐수를 이용하여 실험실 조건에서의 광산배수내 중금속을 처리하는 기작과 이 과정에서의 황산염환원균의 영향을 연구한 바 있다(Yong *et al.*, 2010).

본 연구의 대상인 S광산은 경남 고성군에 위치하고 있으며, 대표 광종은 Cu이다. 갯구는 폐쇄되었지만 지속적으로 Cu로 오염되어 있는 갯내수가 유출되고 있다(Fig. 1a, 1b). 2005~2007년 광산배수를 처리하기 위해 석회석을 기질물질로 이용한 수질정화시설(Fig 1c, 1d)을 설치하였지만, 현재 시설은 낮은 정화효율을 나타낼 뿐만 아니라 일부 구조적인 결함으로 미운영중인 상태이다. 이에 S광산에서 발생하는 갯내수를 정화효율을 높이기 위한 기질물질을 개선정하여 시설의 개선이 필요한 상태이다.

본 연구의 목적은 석회석과 폐상폐수를 이용한 자연정화 기반의 반응조를 이용하여 S광산에서 발생하는 갯내수 정화효율을 평가하고, 해당 오염원소의 제거기작을 평가함에 있다. 약 9개월 동안 실제 시설의 1/300 규모의 시험구를 설치하여 현장 파일럿실험을 수행하였고, 각 반응조별 갯내수내 Cu 제거효율을 평가하였다. 실험은 현장에서 갯내수를 직접 유입수로 이용하여 현장 그대로의 환경에서 수질특성에 맞는 최적의 처리공법을 선정하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 갯내수 조사

S광산에서 발생하는 갯내수는 현재 석회석을 기질물질로 사용하고 있는 수질정화시설로 유입되고 있다. 수질정화시설은 갯구로부터 하부 20m에 위치하고 있으며, 11.2×23.5×3 (m) 규격으로 설치되어 있다. 석회석은 높이 1m로 채워져 있고 하향류의 흐름으로 수두차

에 의해 수위가 조절되도록 설계되었다. 시설 외부에는 약품주입을 위한 컨테이너 설비가 있으나 현재는 사용되지 않고 있고, 수위조절 맨홀부에서 갯내수가 누수되어 현재 시설은 운영되고 있지 않은 상황이다.

수질정화시설로 유입되고 있는 갯내수를 2018년 4월부터 2019년 4월까지 총 12차례에 걸쳐 유량, pH, 부유물질(SS), Cu 농도를 모니터링 하였다. 유량은 용기를 이용한 측정법을 사용하였는데, 집수용기에 일정 시간동안 갯내수를 집수하여 시간당 용량을 3회 측정 후 평균값으로 계산해 주었다. pH는 휴대용측정기(Orion 3star, Thermo)를 이용하여 측정하였고, HACH사의 DR-890 Colorimeter를 이용하여 SS를 측정하였다. 용존 양이온 분석용 시료는 0.45 μ m 여과지로 여과한 후 50mL 시료병에 채수해 농질산을 첨가하여 pH 2 이하로 보존하였으며 ICP-OES (Varian 720-ES)로 양이온을 분석하였다.

2.2. 석회석과 폐상폐비 반응조를 이용한 파일럿실험

갯내수가 유입되고 있는 자연정화시설 부지 내에 석회석과 폐상폐비를 기질물질로 이용한 시험구를 설치하여 9개월 동안 파일럿실험을 수행하였다. 갯내수의 주요 오염물질인 Cu의 정화효율과 제거기작을 평가하고 해당 지역의 배출허용기준 기준치 이하로 저감시키기 위한 적정정화공법을 도출하고자 하였다. S광산의 갯내수가 유출되고 있는 지역은 경남 고성군으로 환경부 배출허용기준(폐수) 적용을 위한 지역지정 규정 기준 “가 지역”에 해당되며, Cu의 배출허용기준은 3.0mg/L이다.

시험구는 석회석반응조, Successive Alkalinity Producing System (SAPS) 및 Reducing and Alkalinity Producing System (RAPS), 총 3개의 반응조를 사용하였다. 석회석반응조는 대조군과 동시에 현재 수질정화시설의 정화효율을 평가하기 위해 제작해 주었으며, 석회석층 상부에 폐상폐비층을 도포한 SAPS조와 두 기질물질을 혼합한 RAPS조를 제작하여 유기물질의 존재가 정화효율에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

시설에 유입되고 있는 갯내수를 집수하여 정량펌프를 통해 집수정으로부터 각 반응조로 일정유량(0.5m³/일)으로 유입되도록 설계해 주었으며(Fig. 2), 석회석층 내의 체류시간은 약 1일로 설정해주었다. 각 반응조별 기질물질 구성 및 규모는 Table 1과 같다. 석회석반응조는 석회석만으로 높이 1m를 채워주었으며, SAPS조는 하부에 석회석 1m, 상부에 폐상폐비 0.3m로 반응조를 조성해주었다. 마지막으로 RAPS조는 석회석과 폐상폐비를 10:3의 부피비로 혼합시켜주었다(Fig. 3). RAPS

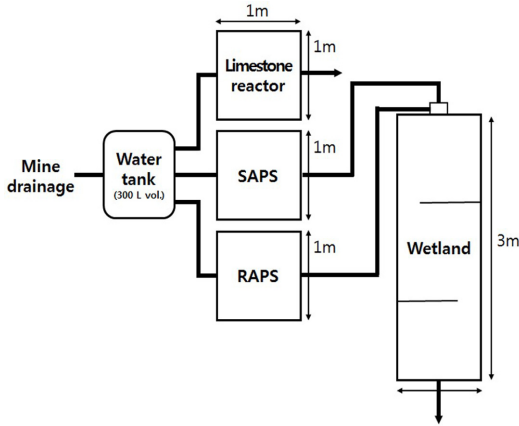


Fig. 2. Schematic diagram of pilot experiments.

조에서의 기질물질 혼합비는 SAPS조와 동일한 구성비로 조성하여 동일한 조건에서의 기질물질 분포 방법에 따른 정화효율을 비교해 보았다.

반응조별 유출수 모니터링 항목은 유량, pH 및 Cu 농도이며, 9개월 동안 총 9차례에 걸쳐 모니터링을 수행해 주었다. 현장측정 및 분석방법은 갯내수 분석방법

과 동일하며, Cu의 제거효율은 유입수와 유출수의 농도를 이용하여 계산하였다(Eq. 1).

$$Cu \text{ 제거효율}(\%) = \frac{[(C_{Me-influent}) - (C_{Me-effluent})] \div (C_{Me-influent}) \times 100}{(Eq. 1)}$$

($C_{Me-influent}$: 유입수 내 중금속 농도, $C_{Me-effluent}$: 유출수 내 중금속 농도)

반응조에 사용된 석회석은 자연정화시설에 분포되어 있는 석회석을 분쇄하여 사용하였으며, X선 회절(XRD) 분석을 통해 석회석의 구성광물을 분석한 결과, 석회석 99.86%와 석영 0.14%로 구성되어 있었다(Fig. 4). SAPS조와 RAPS조에 사용되는 폐상퇴비는 충청남도 부여에 위치한 양송이 버섯재배 농가에서 획득한 것으로 폐상퇴비의 물리화학적 특성은 Table 2와 같다.

SAPS조와 RAPS조 후단부에는 두 반응조 유출수내 잔류 중금속을 저감하기 위해 소택지를 설치해 주었다. 소택지는 광산배수를 처리함에 있어 pH를 상승시켜 주거나 광산배수에 잔류하고 있는 중금속을 침전시켜 주는 목적으로 주로 사용되며(Brown *et al.*, 2002), 단독으로는 잘 사용되지 않는 SAPS조나 RAPS조의 전단부 또는 후단부에 설치되어 광산배수내 중금속의 산

Table 1. Composition of each reactors

Reactors	Composition of Reactive Media
Limestone	Limestone layer(h=1m)
SAPS	Limestone layer(h=1m) + Compost layer (h=0.3m)
RAPS	Mixture of Limestone and compost(vol. ratio 10:3)

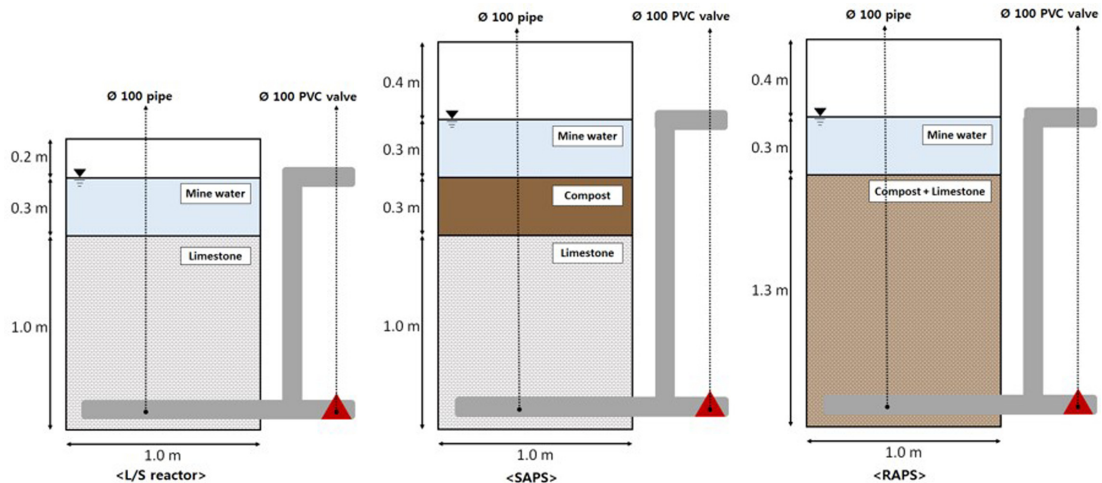


Fig. 3. Design and composition of each reactors (a) limestone reactor, (b) SAPS, (c) RAPS.

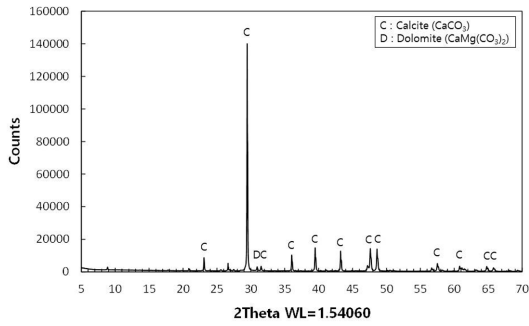


Fig. 4. Results of XRD analysis of limestone used for pilot experiments.

Table 2. Physical and chemical properties of the compost layer

Properties	Analysis Results
pH	7.66±0.02
(unit)	(%)
Water Content	49.3
N	2.47
C	25.61
H	3.28
S	1.78
C/N	10
SiO ₂	14.7
Al ₂ O ₃	1.7
Fe ₂ O ₃	0.69
MnO	0.32
CaO	6.37
MgO	1.28
K ₂ O	3.94
Na ₂ O	0.46
P ₂ O ₅	1.45
LOI	57.45

화 및 침전 등을 돕는다(Watzlaf *et al.*, 2000). 현장에 설치한 소택지 하부에는 SAPS조와 RAPS조에서 사용되었던 폐상퇴비를 0.5m로 도포 후 상부에 부들을 설치해 주었으며, 두 반응조에서 1차적으로 처리되어 나오는 유출수를 합쳐 약 1m³/일의 유량으로 소택지로 유입시켜 주었다. 소택지 내에서 유입수의 흐름을 용이하게 해주기 위해 1m 간격으로 배플을 설치해 주었으며, 수생식물(부들)을 약 20 cm 간격으로 지그재그 형태로 식재하였다(Fig. 5).

3. 연구결과 및 토의

3.1. 갯내수 조사결과

S광산 갯내수는 2007~2014년 조사결과 평소에는 소량 유출되지만 2010년 3월 최대 300m³/일의 갯내수가 유출된 기록이 있다(한국광해관리공단, 2015). 해당 기간 동안의 평균 유량은 55.8m³/일이며, 강우량과 유출량 비교 결과 유량추정 빈도가 적고, 유출 기록이 없는 시기가 많아 뚜렷한 상관성을 나타내지는 않았다.

본 연구를 위한 갯내수 모니터링은 2018년 4월부터 수행되었으며, 유량 측정 결과는 Table 3과 같다. 120.6 m³/일의 최대 유출량을 보였으며 3.6m³/일의 최소 유출량을 기록하였다. 갯내수의 평균 pH는 6.1~6.9의 범위로 약산성의 광산배수 특성을 보였으며, 갯내수내 Cu 농도는 2.8~10.8 mg/L의 범위로 6월을 제외하고는 배출허용기준(가지역, Cu 3mg/L)을 초과하였다. 갯구는 폐쇄되었지만 갯도 내부 바닥에 푸른빛의 Cu 침전물이 보이며 수질정화시설로 유입되는 배관 하부에도 침전물이 관찰되어 지속적으로 갯내수가 Cu로 오염되어 유출되고 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 1b).

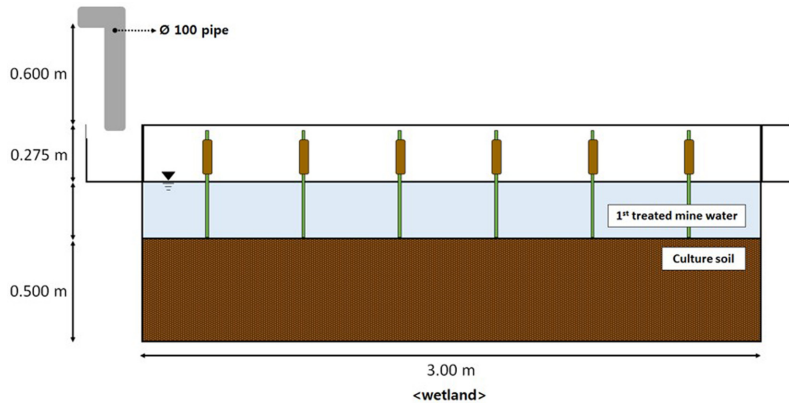


Fig. 5. Design and composition of the wetland.

Table 3. Monitoring results for mine water

	Monitoring	Q	pH	Cu con.
(unit)	(mm-dd-yy)	(m ³ /d)	-	(mg/L)
1	12-Apr-18	-	6.94	4.46
2	26-Jun-18	-	6.45	2.82
3	10-Aug-18	-	6.33	5.14
4	16-Aug-18	19.7	6.67	5.73
5	28-Aug-18	120.6	6.48	10.81
6	12-Sep-18	49.8	6.36	7.69
7	21-Sep-18	-	6.09	8.69
8	19-Nov-18	-	6.68	5.15
9	30-Nov-18	10.01	6.51	4.42
10	18-Dec-18	6.4	6.58	4.48
11	18-Jan-19	3.6	6.82	3.41
12	30-Apr-19	48.0	6.46	8.44

3.2. 반응조별 유출수 조사결과

3.2.1. pH 모니터링 결과

석회석반응조, SAPS조 및 RAPS조 유출수의 pH는 유입수 대비 모두 상승하였으며, 유입수의 pH의 범위가 6.1~6.8인데 비해 유출수의 pH는 석회석반응조는 6.4~7.4, SAPS조는 7.0~8.0, 그리고 RAPS조는 6.5~7.5의 범위로 SAPS조가 가장 높은 pH 증가를 보였고, RAPS조, 석회석반응조가 그 뒤를 이었다 (Fig. 6). 석회석반응조의 경우 9월12일을 제외하고는 원수대비 pH 증가량이 가장 낮았다.

3.2.2. 부유물질(Suspended Solids, SS) 모니터링 결과

SAPS조와 RAPS조는 석회석에 폐상되비가 함유되어 있어 광산배수가 반응조를 통과하면서 초기 Ca, Mg, Na, K, SO₄²⁻ 등 주요 무기원소를 용출시키는 특징이 있어 부유물질(SS)의 증가가 우려되었다(Park et

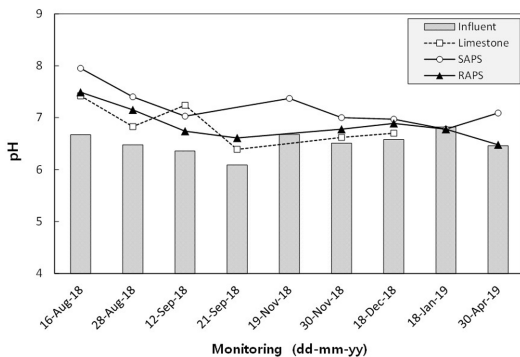


Fig. 6. pH of influent and effluent for each reactors during pilot experiments.

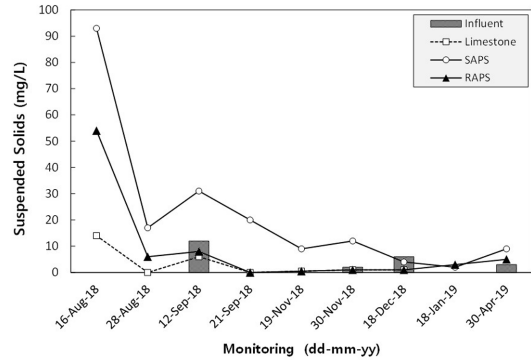


Fig. 7. Amounts of suspended solids (SS) of influent and effluent for each reactors during pilot experiments.

al., 2018). Fig. 7을 살펴보면 실험초기에는 유입수의 SS가 0인데 반해 각 반응조의 유출수에서는 석회석반응조가 14mg/L, SAPS조가 93mg/L, RAPS조가 54mg/L의 SS를 배출하면서 부유물질 저감 대책이 필요한 듯 보였다. 하지만 실험이 진행될수록 각 반응조가 안정화되면서 SS는 점점 감소하였으며, 실험 후기에는 최종유출수가 원수와 유사한 값을 보여 부유물질 제거를 위한 추가 대책은 필요하지 않다고 판단되었다.

3.2.3. Cu 농도 모니터링 결과 및 제거효율 평가

갱내수 내 함유되어 있는 주 오염원소인 Cu 함량의 변화는 Fig. 8과 같다. 세 반응조 모두 원수 대비 낮은 Cu 농도를 보여 갱내수내 Cu를 제거하는데 효과가 있음을 알 수 있었다. 파일럿실험 기간 동안 원수(유입수)는 평균 6.5 mg/L(최대 10.8 mg/L)의 Cu 농도를 보였다. 각 반응조를 통과한 유출수의 Cu 농도는 석회

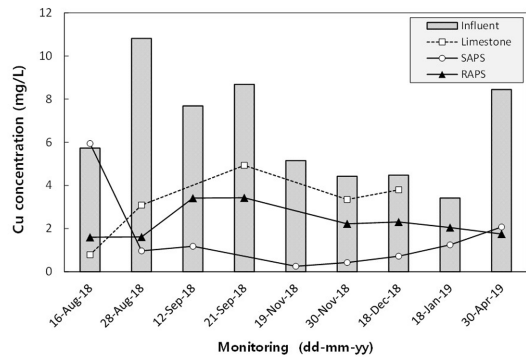


Fig. 8. Cu concentration of influent and effluent for each reactors during pilot experiments.

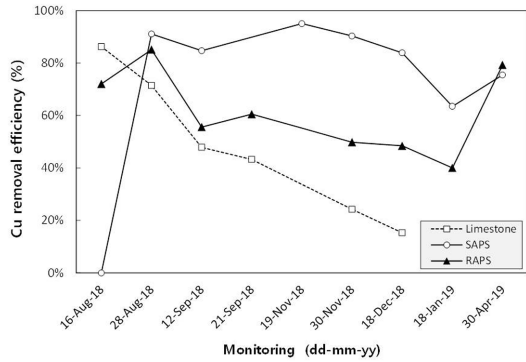


Fig. 9. Cu removal efficiency for each reactors during pilot experiments.

석반응조가 평균 3.4 mg/L, SAPS조가 평균 1.5 mg/L, RAPS조가 평균 2.4 mg/L를 나타내었다. SAPS조의 경우 최초 모니터링 유출수내 Cu 농도가 원수와 동일하게 나타났지만, 이후에는 평균 0.9 mg/L로 가장 낮은 Cu 농도를 나타냈으며, 2 mg/L 미만의 농도로 모니터링 기간 동안 배출허용기준을 초과하지 않았다.

각 반응조별 Cu 제거효율을 평가해보면(Fig. 9), 석회석반응조의 경우 실험 초기에는 70% 이상의 Cu 제거효율을 보였지만 이후에는 효율이 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 석회석 기질물질의 지속적인 교체가 이루어지지 않는 이상 석회석만으로는 Cu를 제거하는 것은 적절하지 않은 공법임을 알 수 있으며, 현재 석회석으로만 이루어져 있는 기존 수질정화시설의 반응기 질물질의 교체가 필요함을 시사한다.

SAPS조의 경우 최대 95%로 가장 높은 Cu 제거효율을 보였으며, RAPS조가 그 뒤를 이었다. 2019년 1월18일 모니터링 결과 SAPS조에서의 Cu 제거효율이 갑자기 낮아지는 현상을 보였다. 이는 동절기에 반응조의 펌프작동에 이상이 생겨 원수의 유입이 되지 않았고, 펌프 재작동시 유량을 급작스럽게 증가시켜 반응조내 갭내수를 빠르게 통과시킨 영향으로 Cu가 기질물질과 반응하는 시간이 적어 제거효율이 낮아진 것으로 판단된다. 이에 해당 일의 유출수를 제외하고는 SAPS조가 평균 87%의 가장 높은 제거효율을 보였다. RAPS조의 경우는 4월30일 모니터링 결과 갑작스러운 Cu 제거효율의 증가가 있었지만 대체로 60% 미만으로 SAPS조보다는 저조한 제거효율을 나타내었다.

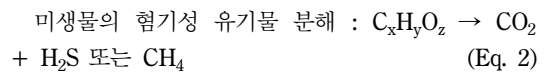
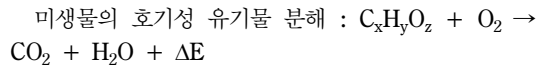
3.2.4. 광산배수내 Cu 제거 기작

3.2.4.1. pH 상승으로 인한 Cu 제거

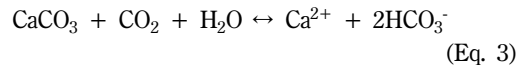
본 파일럿 실험 반응조에서 갭내수의 Cu가 제거되

는 기작은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 첫 번째는 pH 상승으로 인한 Cu의 (수)산화물 또는 탄산염으로의 침전이다. 석회석반응조에서는 CaCO₃의 용해로 인해 pH가 증가하면서 Cu가 (수)산화물의 형태로 침전되거나, HCO₃⁻와의 반응으로 탄산염 물질로 침전이 될 수 있다(Aziz *et al.*, 2008). 하지만 Cu는 pH 7.0 이상에서부터 용해도가 낮아지면서 침전이 더 잘되기 시작하기 때문에(Stumm and Morgan, 1981), 석회석만으로는 pH를 7 이상으로 상승시키기 어렵고, 광산배수내 함유되어 있는 Cu를 석회석반응조만으로는 배출허용기준 이하로 제거시키기 어렵다. SAPS조와 RAPS조 내 폐상퇴비층은 반응조에 유입된 광산배수의 pH를 석회석반응조보다 더 상승시켜주는 역할을 한다.

실험 결과에서도 SAPS조와 RAPS조의 유출수가 석회석만을 함유한 반응조의 유출수보다 높은 pH 범위를 보였는데(Fig. 6), 이는 폐상퇴비, 즉, 유기물의 생물학적 분해로 인한 CO₂ 발생에 의한 것으로 추정된다. 광산배수가 폐상퇴비층에 유입되면 유기물층 상부에서 용존되어 있는 산소가 제거되어 하부에 환원환경을 조성한다. 즉, 상부에서는 호기성 유기물 분해, 하부에서는 혐기성 유기물 분해가 Eq. 2와 같이 발생한다.



폐상퇴비층을 통과하면서 유기물의 분해로 광산배수내 CO₂가 증가하고, 석회석층을 통과하면서 형성된 CO₂가 석회석의 용해를 촉진하여(Eq. 3) 추가적으로 알칼리도를 부여할 수 있다(Hedin *et al.*, 1994b, Jage *et al.*, 2001)



즉, 유기물의 생물학적 분해로 인해 SAPS조와 RAPS조에서는 석회석반응조보다 더 높은 pH 환경을 조성할 수 있으며, 이러한 환경이 Cu가 침전되어 제거되는데 하나의 기작으로 작용한다. 반응조 유출수의 pH와 Cu 제거효율을 비교해본 결과, 석회석반응조, SAPS조 및 RAPS조 모두 pH가 높아짐에 따라 Cu 제거효율이 높아지는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 10). 즉, 갭내수와 반응조내 기질물질과의 반응으로 상승된 pH가 Cu 제거의 주된 기작으로 볼 수 있다. SAPS조

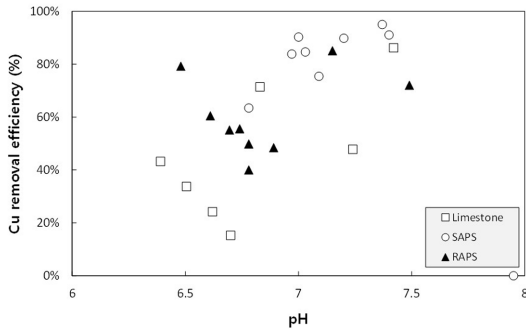
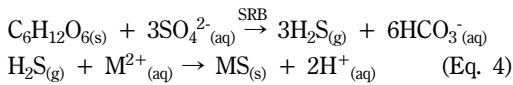


Fig. 10. Cu removal efficiency depending on pH for each reactors.

의 경우 평균적으로 유입수 대비 가장 높은 pH의 상승을 보였고, 이에 따라 제거효율도 가장 높게 나타난다. 석회석반응조 유출수의 경우 평균 6.8로 가장 낮은 pH 평균값을 나타내었다.

3.2.4.2. 황산염환원반응으로 인한 Cu 제거

광산배수 내 Cu가 제거되는 기작으로는 황산염환원 박테리아(SRB, Sulfate Reduction Bacteria)의 영향도 있다. 한국광해관리공단(2015)에 의하면 Cu가 함유된 광산배수를 이용한 컬럼 실험 결과, SAPS와 RAPS조에서 중금속이 함유되어 있는 광산배수가 통과되면서 SRB에 의해 환원된 황(sulfide)이 검출된 것을 확인한 바 있다. 이러한 황은 중금속 이온과 만나 황화물 형태로 중금속을 침전시켜 Eq. 4과 같은 기작으로 중금속을 제거할 수 있다(Riefler *et al.*, 2007).



SAPS조와 RAPS조에서 유기물층에 의해 형성된 환원환경에서 SRB의 활동이 극대화되고, Eq. 4와 같은 반응으로 HCO₃⁻와 Sulfide가 형성된다. HCO₃⁻는 알칼리도를 부여하고, sulfide는 용존되어 있는 중금속을 침전시키는 역할을 한다. 또한, SRB가 성장하기 가장 적절한 pH 범위는 6.8~7.2라고 보고된 바 있는데 (Gibert *et al.*, 2002), SAPS와 RAPS조의 유출수의 경우 이와 비슷한 pH의 범위를 보여, SRB의 활동으로 인한 중금속 제거가 일어나기 적절한 환경이 조성되었음을 보여주었다. 반응조내 SRB의 존재 여부를 확인해 보기 위해 BART사의 SRB Test Kit를 사용하여 SAPS와 RAPS조에서의 유출수를 반응시킨 결과,



Fig. 11. SRB analysis results of the mine water and effluent of RAPS and SAPS using SRB test kits, showing that SRB is the most active in SAPS.

SRB의 존재가 SAPS조의 유출수에서 가장 두드러지게 나타나며, SAPS조에서 SRB가 가장 활성화 될 수 있는 환경을 조성하였음을 확인할 수 있었다(Fig. 11). 실험 결과를 통해 pH의 증가뿐만 아니라 SRB에 의한 황산염환원반응도 Cu를 제거하는 기작에 영향을 끼쳤을 것이라 판단할 수 있지만, 파일릿실험 반응조에서의 미생물의 영향을 판단하기 위해서는 추가적인 분석이 필요하다.

3.2.5. 소택지의 잔류 중금속 제거 효과

SAPS조와 RAPS조의 유출수의 Cu 농도와 유량을 측정하여 혼합수의 Cu 농도를 계산한 결과 평균 1.7 mg/L의 Cu 농도를 함유하고 있었다. 해당지역의 배출

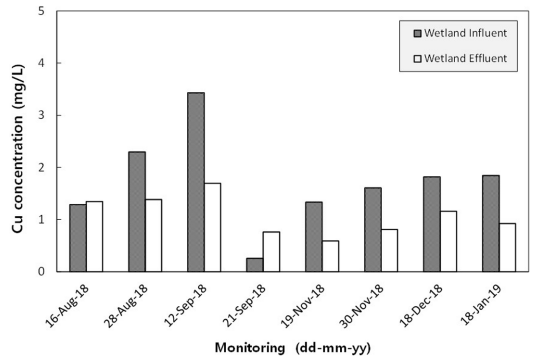


Fig. 12. Cu concentration of the wetland influent and effluent.

허용기준(3.0 mg/L)을 초과하지는 않았으나 일부 초과한 날이 있었다. 잔류 중금속이 제거를 위해 소택지를 설치하여 실험한 결과, 소택지에서 반응한 유출수가 유입수보다 더 높은 Cu 함량을 보이는 날은 2번 있었으며, 이를 제외하고는 약 47% Cu가 제거되는 효율을 보였다. 소택지에서의 주요 중금속 제거기작으로는 유기물질의 존재로 인한 중금속 침전이 있으며, 또한 식재된 식물체의 흡수제거 기작, 유기물이 풍부한 기질과의 이온교환반응, 조류의 생성으로 인한 흡착반응도 미비하게 작용하는 것으로 알려져 있다(Wildeman *et al.*, 1991). 본 실험에서는 실험 이후 식재된 부들의 폐사로 식물체의 화학적 분석을 수행하지 못하였지만, 한국광해관리공단(2015)에서 수행한 실험에 의하면 소택지내 식재된 부들의 뿌리 및 줄기에서 Cu가 검출되어 소택지에서의 Cu 제거 기작을 밝힌 바가 있다. 본 연구 대상인 S광산의 광산배수에는 Cu가 소량 함유되어 있어, 소택지를 설치하지 않아도 SAPS조를 통해 배출 허용기준 이하로 Cu가 처리되었지만, 향후 Cu 함량이 높은 광산배수를 처리하는 경우에는 SAPS조와 함께 소택지가 설치되어 잔류 중금속을 제거하는데 기여할 수 있을 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu로 오염된 광산배수를 처리하기 위해 자연정화 기반의 시험구를 제작하여 현장 파일럿 실험을 통해 Cu 제거 효율을 평가해 보았다. 또한 결과를 통해 적절한 기질물질을 선정함에 기여하여 수질정화시설의 처리효율을 개선하고자 하였다. 약 9개월 동안 파일럿실험을 수행한 결과, SAPS조에서 75.5~95.0%의 가장 높은 Cu제거효율을 보였으며, RAPS조가 40.0~85.1%로 그 뒤를 이었다. 현재 설치되어 있는 수질정화시설과 동일하게 석회석으로만 이루어진 반응조는 Cu 제거에 가장 낮은 효율(평균 46.0%)을 보였다.

세 반응조의 유출수를 분석한 결과 원수 대비 pH 상승률은 SAPS>RAPS>석회석반응조로 나타났으며, 또한 pH의 증가에 따라 Cu 제거효율이 증가하는 것을 확인하여 pH의 상승이 Cu를 제거하는 주된 기작임을 확인할 수 있었다. SAPS조와 RAPS조에서는 석회석과 유기물이 동시에 pH 상승에 영향을 끼쳐 석회석반응조보다 높은 pH 범위에서 Cu를 침전시키기 때문에 더 높은 정화효율을 보였다. 또한 SRB의 존재 확인을 통해 SRB에 의한 황산염환원반응도 Cu를 제거하는 기작에 영향을 끼쳤을 것이라 판단할 수 있었지만, 향후

미생물에 의한 Cu 제거 기작에 대한 추가적인 연구가 필요하다. RAPS조는 SAPS조와는 다르게 유기물층과 석회석층을 구분하지 않고 혼합하여 SRB의 활성도를 극대화하는 방법으로 사용되어, 황산염환원에 의한 중금속 제거기작이 주를 이루는 환경에서 정화효율이 더 높게 나타날 수 있다. 하지만 본 실험에서는 SAPS조와 동일한 비율로 유기물과 석회석을 혼합하였고, 폐상퇴비의 양이 반응조 전체에 분산되어 환원환경을 조성하기에는 적은 양이라 판단되었다. 향후 폐상퇴비 양을 늘려 석회석과의 비율을 조정하면, RAPS조와 SAPS조의 Cu 제거 효율에 영향을 끼칠 것으로 사료된다.

광산배수를 처리하기 위해 자연정화공법, 물리·화학처리 등 다양한 공법이 제시되어 있지만 광산배수는 지질환경, 광종 등에 따라 지역마다 각각 다른 물리·화학적 특징을 나타내기 때문에 해당 광산배수에 맞는 정화공법이 연구되어야 한다. 본 연구는 경남 고성군 S광산에서 발생하고 있는 광산배수의 특성에 알맞은 맞춤형 정화공정을 도출하기 위해 현장 그대로의 조건에서 실험을 수행한 것에 의의가 있으며, 향후 정화시설의 개선을 위한 신규 공법 선정에 도움을 줄 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 한국광해관리공단으로부터 광해방지기술 개발 사업비를 지원받아 수행된 사업임

References

- Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H. and Zaidi, S. J. (2017) Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.*, v.56, p.35-44.
- Aziz, H. A., Adlan, M. N. and Ariffin, K. S. (2008) Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresour. Technol.*, v.99(6), p.1578-1583.
- Brown, M., Barley, B. and Wood, H. (2002) *Minewater Treatment Technology. Application and Policy.* IWA Publishing, London.
- Chen, B. Y., Utgikar, V. P., Harmon, S. M., Tabak, H. H., Bishop, D. F. and Govind, R. (2000) Studies of biosorption of zinc(II) and copper(II) on *Desulfovibrio desulfuricans*. *Int. Biodeterior Biodegrad.*, v.46(1), p.11-18.
- Corral-Bobadilla, M., González-Marcos, A., Vergara-González, E. P. and Alba-Eliás, F. (2019) Bioremediation of Waste Water to Remove Heavy Metals Using the Spent Mushroom Substrate of *Agaricus bisporus*.

- Water. v.11(3), p.454.
- Gibert, O, Pomierny, S., Rowe, I. and Kalin, R. M. (2008) Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresour. Technol.*, v.99(16), p.7587-7596.
- Hedin, R. S., Watzlaf, G. R. and Narin, R. W. (1994) Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *J. Environ. Qual.*, v.23, p.1338-1345.
- Jage, C. R., Zipper, C. E. and Noble, R. (2001) Factors affecting alkalinity generation by successive alkalinity-producing systems: Regression analysis. *J. Environ. Qual.*, v.30(3), p.1015-1022.
- Lee, C. J., Cheong, J. C., Jhune, C. S., Kim, S. H. and Yu, H. S. (2009) Effect of spent mushroom compost on tomato growth after cultivation of button mushroom, *Agaricus bisporus*. *Korean J. Org. Agric.*, v.17(1), p.83-94.
- Mine Reclamation Corporation (2015) Development of the treatment technology for the various properties of the mine water. Technical Publication 2015-49.
- Nassef, E. and El-Taweel, Y. A. (2015) Removal of copper from wastewater by cementation from simulated leach liquors. *J. Chem. Eng. Process Technol.*, v.6(1), 214.
- Park, H. S., Kim, D. K., Oh, Y. S., Ji, W. H., Park, M. J., Lee, J. S., Lee, J. U. and Ko, M. S. (2018) Application method of SAPS substrate materials according to mine drainage properties. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.55(5), p.395-404.
- Riefler, R. G., Krohn, J., Stuart, B. and Socotch, C. (2008) Role of sulfur-reducing bacteria in a wetland system treating acid mine drainage. *Sci. Total. Environ.*, v.394, p.222-229.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1981) *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters* (2nd Edition). John Wiley & Sons Ltd., New York.
- Watzlaf, G. R., Schroeder, K. T. and Kairies, C. (2000) Long-term performance of alkalinity-producing passive systems for the treatment of mine drainage. A new era of land reclamation. Proceedings 17th Annual Meeting ASSMR, Tampa, Florida.
- Yong, B. Y., Cho, D. W., Jeong, J. W., Lim, G. J., Ji, S. W., Ahn, J. S. and Song, H. (2010) Assessment of adsorption capacity of mushroom compost in AMD treatment systems. *Econ. Environ. Geol.*, v.43(1), p.13-20.
- Younger, P. L., Banwart, S. A. and Hedin, R. S. (2002) *Water, Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic, The Netherlands