

## 산성광산배수로 오염된 지하수 정화용 투수성 반응벽체 반응매질 선정 기초실험

지상우\* · 정영욱

한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

### Experiment of Reactive Media Selection for the Permeable Reactive Barrier Treating Groundwater contaminated by Acid Mine Drainage

Sang Woo Ji\* and Young Wook Cheong

Dept. of Geotechnical & Environmental Hazards Division, KIGAM

The batch tests were performed to evaluate the applicability of the permeable reactive barrier (PRB) to in-situ treatment of groundwater with high concentration of heavy metals. The leachates used in this study were collected from waste rock dump of the Imgy mine, and have a low pH and high metal concentration. The acidity loading was 65 kg as  $\text{CaCO}_3/\text{day}$ , metal loading of Fe+Al+Mn was 11.6 kg/day. This type of water could be treated with biological-mediated sulfate reduction using the organic carbon mixture as a reactive media. The batch tests were carried out with five mixtures that were composed with different mixing ratios of mushroom compost, pine-tree bark, and limestone cheep. Results indicated that the PRB could reduce the acidity loading  $\text{CaCO}_3/\text{day}$  to 12.3 kg and reduce the metal loading to 3.3 kg/day. Considering about the low pH and high metal loading, the contaminated water may be ameliorated by passing it through the buffering PRB composed with inorganic carbonate materials and then through the PRB composed with the organic carbon mixture which can induce sulfate reduction.

**Key words :** PRB, reactive media, organic carbon mixture

중금속으로 오염된 산성 지하수의 현장 정화방법으로 투수성반응벽체 기술의 적용 가능성을 평가하기 위하여 반응매질 선정을 위한 실내실험을 수행하였다. 처리대상 오염지하수로 이용한 임기광산 폐석적치장 침출수는 낮은 pH와 높은 금속농도를 갖는다(산도부하량으로 65 kg  $\text{CaCO}_3/\text{일}$ , 금속부하량(Fe+Al+Mn)으로 11.6 kg/일). 이러한 특성의 오염지하수는 반응매질로 유기탄소 혼합물을 이용하여 황산염환원 반응에 의한 처리가 가능할 것으로 판단된다. 다섯 가지 서로 다른 배합비를 갖는 버섯퇴비, 소나무 바크, 석회석의 혼합 반응매질을 이용한 배치실험 결과를 통해 보면 투수성반응벽체를 적용할 경우 산도부하량은 12.3 kg  $\text{CaCO}_3/\text{일}$ , 금속부하량은 3.3 kg/일로 줄일 수 있다. 대상 지하수의 낮은 pH와 높은 금속부하량을 고려하여 무기탄소를 위주로 한 완충용 반응벽체를 먼저 두고, 이어서 유기탄소 혼합물로 구성되는 반응벽체로 황산염 환원을 유도하는 방법 적용한다면 보다 효과적인 광산배수에 대한 정화를 기대할 수 있을 것이다.

**주제어 :** 투수성반응벽체, 반응매질, 유기탄소 혼합물

## 1. 서 론

지하 석탄광 채굴적과 폐석 더미로부터 대기 중에 노출된 황화광물이 산소 및 물과 반응하여 산화되면서 형성되어 나오는 산성 광산배수(acid mine drainage)에 의한 수질오염 문제는 1990년대 중반 이후 상당히 심

각하게 대두되기 시작하였다. 산성광산배수는 낮은 pH, 철, 알루미늄, 망간 등 금속과 황산염이온의 함량이 높은 것이 특징이다(Sengupta, 1993). 산성광산배수는 낮은 pH로 인해 독성 중금속의 이동도가 높아 주변 지표수와 지하수를 오염시켜 수중 생태계를 파괴시키고, 금속 이온들이 산화되어  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  등의 금속 수산화물

\*Corresponding author: swji@kis.kigam.re.kr

로 침전되어 하천바닥에 적갈색 침전물(yellowboy) 또는 백색 침전물을 발생시켜 미관을 해친다.

국내외적으로 산성광산배수의 처리를 위한 다양한 연구가 수행되어왔다(Kleinmann and Hedin, 1993; Hedin *et al.*, 1994a.; Kepler and McCleary, 1994; 민정식 등, 1995; 정영욱 등, 1997; 황지호, 1998; 김주용, 1998). 능동적 정화방법으로 화학약품과 기계력을 사용하여 정화하는 기술인 물리화학적 처리방법과 황산염환원균(SRB)과 같은 미생물을 이용하는 생물학적 처리방법이 제안되었고, 기계력이나 인력의 추가적인 제공이 없이 사용이 가능한 자연정화 처리방안으로 석회조(Limestone bed) 또는 혐기성 석회석 배수(Anoxic Limestone Drain: ALD), 혐기성 및 호기성 소택지, 혐기성 소택지와 ALD 구조를 혼합한 형태인 연속 알칼리 생산조(Successive Alkalinity Producing Systems: SAPS) 등이 있다. 또한 폐광지역의 미처리 광미적치장의 바닥 또는 차단제방의 하부를 통해 대수층으로 유입되는 침출수의 처리를 위해 투수성반응벽체(Permeable Reactive Barrier: PRB)가 도입되어 현재 몇몇 폐금속광산의 오염지하수 정화를 위해 적용되고 있다. 투수성반응벽체의 기본적인 원리는 오염된 지하수 흐름을 방해하지 않는 투수성반응벽체를 설치한 뒤, 이 투수성반응벽체에 채워진 반응매질(reactive media)이 지하수의 오염물질과 반응하여 오염물질을 무해하거나 불용성인 물질로 변환시켜 지하수의 수질을 개선하는 방법이다(Fig. 1). 차폐벽 또는 차수벽은 오염물질의 확산을 불투수층의 벽을 이용하여 주변지역으로 유입되는 것을 막는 것이지만 반응벽체는 오염된 지하수의 흐름을 유지한 채로 그 위치에서 정화할 수 있으므로 별도의 후처리 및 정화과정에서의 동력이 필요

없는 경제적인 처리법이다. 특히 단시일 내의 오염정화가 용이하지 않고, 지속적인 지하수 오염이 예상되는 경우, 지하수 흐름의 변경 없이 정화가 가능하다. 투수성반응벽체의 특징은 불량매립지, 반도체, 공업단지 등 오염원이 뚜렷하나 오염원의 이전 및 오염원에 대한 직접처리가 곤란한 경우 인접지반으로의 확산을 막는 수동적(passive) 오염방지 기술이다. 또한, 폐자원을 반응물질로 사용할 수 있으므로 폐기물의 고부가가치화를 통한 오염정화가 가능하다. 현재 산성광산배수에 오염된 지하수를 정화하기 위한 목적으로 시공된 경우는 캐나다 온타리오에 위치한 니켈 림 광산(USEPA, 1999)과 영국 사우스 요크셔의 레니쇼우(Renishaw) 공원(Brown *et al.*, 2002)을 들 수 있다.

부산광역시 소재 폐납석광산인 임기광산에서는 방치된 폐석적치장으로부터 낮은 pH를 갖는 산성침출수가 흘러나와 수영강으로 흐른다. 수영강은 다시 부산시 상수원인 회동저수지로 유입되므로 수질보전을 위한 대책이 요구되고 있다. 본 연구는 이러한 임기광산의 오염된 침출수를 현장에서 정화하는 방법으로 투수성반응벽체 기술의 적용 가능성을 평가하기 위하여 수행되었다. 본고에 포함된 주요 내용은 투수성반응벽체에 적용될 반응매질 선정을 위해 수행된 실내 실험의 결과이다.

## 2. 이론적 배경

투수성반응벽체 기술에 사용되는 반응매질(reactive media)의 선택은 처리하고자 하는 오염물질 종류에 따라 다양한 물질들이 연구되고 있으며, 한 가지 종류의 물질 뿐만 아니라 여러 물질의 조합형태로도 연구되었

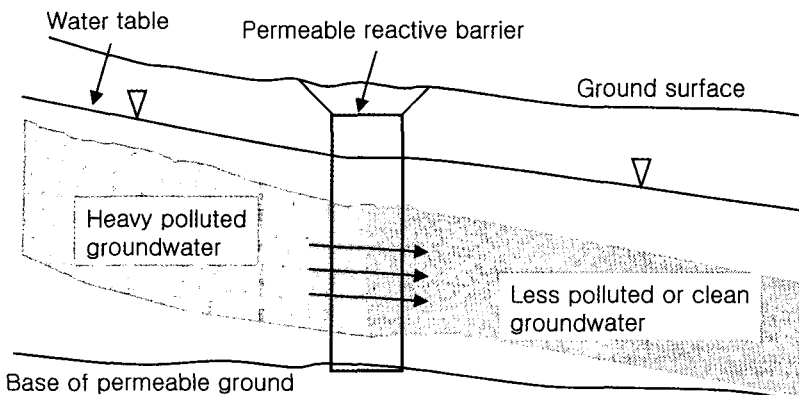


Fig. 1. Generalized and simplified cross-section illustrating the basic design concept of the permeable reactive barrier (Younger *et al.*, 2002).

**Table 1.** Contaminants and treatment methods for field applications of PRB (USEPA, 1999).

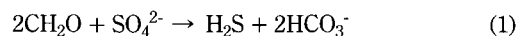
Contaminants	Reactive materials	No. of field applications
Chlorinated solvents		
TCE, TCA, DCE, PCE, DNAPL, VC, Freon 113, CT	Fe <sup>0</sup> , iron sponge	24
PCE, Cr <sup>6+</sup>	Surface modified zeolite (SMZ)	1
PCE, TCE, DCE, VC	Concrete, sand and iron	1
Metals and Inorganics		
Cr <sup>6+</sup> , TCE	Fe <sup>0</sup>	1
Ni, Fe, Sulfate	Organic carbon	1
Cr <sup>6+</sup>	Sodium dithionite	1
Pb, Cd, As, Zn, Cu	Limestone	1
Cr <sup>6+</sup> , PCE	Surface modified zeolite (SMZ)	1
Fuel Hydrocarbons		
BTEX	O <sub>2</sub>	1
BTEX, TCE, VC, DCE	Fe <sup>0</sup> , O	1
Nutrients		
U, Tc, HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>0</sup>	2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe/Ca oxides, high-Ca limestone, organic carbon	1
Radionuclides		
U	Fe <sup>0</sup> , Amorphous Ferric Oxide, PO <sub>4</sub>	1
U, Tc, HNO <sub>3</sub>	Fe <sup>0</sup>	1
Other organics		
BHC, beta-BHC, DDD, DDT, xylene, ethylbenzene, lindane, methyl parathion	Activated carbon	1

다. 반응매질로 사용되는 물질의 일반적인 조건은 1) 매질 자체가 지하수 오염원을 처리하기 위한 목적을 충족하더라도 그 자체가 오염원이 되어서는 안 된다. 또한 2) 오염원과 반응하여 유해한 화학적반응이나 부산물(by-product)이 생성되어서는 안되며, 3) 매질이 물에 쉽게 녹거나 반응성이 쉽게 고갈되어서는 충분한 오염처리 역할을 기대할 수 없다. 4) 재료는 경제적이고 쉽게 구할 수 있는 것을 원칙으로 하며, 5) 지하수의 흐름을 방해하는 아주 작은 크기의 공극으로 구성되어 있다든지, 다양한 크기의 공극 구성으로 인해 작은 입자가 공극을 채우는, 공극의 막힘이 유발되는 구조의 재료는 피해야 한다. Table 1은 각 오염 물질별로 적용이 가능한 반응매질과 북미지역에 적용된 사례를 정리한 것이다(USEPA, 1999).

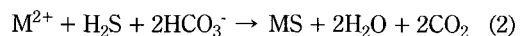
투수성반응벽체 기술은 주로 TCE, PCE와 같은 염소계 유기화합물(Chlorinated solvent)을 처리하는 기술에 대해 연구되고 적용되어왔다. 염소계 유기화합물의 처리에는 영가철(Zero-valent iron)이 주로 이용되는데, 이것은 철 표면의 부식과정에서 일어나는 환원성 탈염소작용(reductive dehalogenation)에 의해 독성 화합물을 분해시키는 것이다(USEPA, 1998).

광산배수에 영향을 받은 지하수의 경우 낮은 pH와

금속이 함유되므로 반응매질로 중화를 위한 석회석을 사용하거나 황산염환원에 의한 처리를 유도하기 위해 유기탄소 혼합물(organic carbon mixture)을 적용한다. 오염된 지하수를 유기탄소 혼합물을 함유하는 반응벽체로 통과시키면 황산염환원박테리아가 유기물(CH<sub>2</sub>O)을 먹이로 취하여 대사반응을 하는데(식(1)), 이 때 유기물은 전자 공여체가 되고, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 전자 수용체가 되며, 이 과정에서 H<sub>2</sub>S와 알칼리도가 발생한다(Hedin *et al.*, 1994a).



한편, 박테리아의 황산염 환원반응은 금속 황화물의 형성과 침전에 의해 용존 금속이온을 줄일 수 있다(식(2)).



반응벽체 내에서의 금속 황화물의 침전으로 양성자 산도의 유발 없이 광물산도가 제거되므로 수질이 향상된다. 황환원 반응의 부산물인 황화수소 가스(H<sub>2</sub>S)의 용해로 인해 발생하는 양성자(H<sub>2</sub>S → 2H<sup>+</sup> + S<sup>2-</sup>)는 황환원 반응의 또 다른 부산물인 중탄산칼슘(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)에 의해 중화될 수 있다. 만약, 유기물 층 내에서 황환원 반응에 의해 발생된 황화수소 가스가 전부 황화철(FeS)로

침전된다면, 이 시스템 내에서의 pH 및 총 알칼리도의 변화는 없을 것이며, 다만 총 산도만이 감소할 것이다.

### 3. 연구방법

#### 3.1. 반응매질 재료

사용될 유기탄소 혼합물로는 버섯퇴비와 소나무 바크이며, 적절한 혼합비를 구해 적용하고자 한다. 사용된 버섯퇴비는 충남 부여군의 버섯농장에서 사용 중인 버섯퇴비로 벚짚에 계분 10~15%, 미강 또는 밀기울 5%, 요소 1.2~2%, 및 석고 1~3%의 혼합물로 제조된 것이다(석성버섯마을, 2004). 이 버섯퇴비는 SAPS를 이용한 산성광산배수 처리에서 유기물원으로 적용되고 있다. 소나무 바크는 투수율을 높여줌과 동시에 서서히 분해되면서 적절한 유기물을 공급해 줄 것으로 기대되어 버섯퇴비와 혼합하여 사용한다면 장기간 유기물 공급원으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 pH 중화효과와 투수율 확보를 위해 석회석편의 첨가도 함께 고려하고자 한다.

#### 3.2. 배치실험 구성 및 분석

배치실험은 다섯 가지 서로 다른 비율로 혼합된 반응매질 50 g과 현장에서 채수된 침출수 450 ml를 1000 ml 비이커(입구 밀봉)에 넣고 흔들어 준 후 일정 시간 경과 후에 수질의 변화를 측정하였다. 혼합비는 Table 2와 같다. 처음 12시간까지는 2시간 단위로 이후 6시간 단위로 pH, 산화-환원전위(ORP), 전기전도도,

총용존고형물량(TDS) 및 용존산소(DO)를 측정하였고, 12시간, 24시간, 48시간, 72시간, 96시간 경과 후 각각의 시료를 채수하여 부유물질을 제거한 후 방류수 기준치를 초과한 Fe<sub>T</sub>, Mn과 광산 활동과 관련된 Al 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도를 측정하였다. Fe<sub>T</sub>, Al, Mn 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 각각 한국지질자원연구원의 유도결합 플라즈마 원자방출 분광분석기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer; Jobin Yvon 38)와 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography; Dionex series)를 이용하여 분석하였다.

### 4. 연구결과 및 고찰

#### 4.1. 오염원 특성

임기광산은 1992년 폐광된 납석광산으로 현재 폐석적치장은 크게 두 부분으로 구분된다. 폐석적치장 A는 단의 구분이 따로 없이 채광장 직하부 부근에 위치하고 있으며, 풀이 많이 자라고 있었다. 한편 폐석적치장 B는 6개의 소단으로 적치되어 있으며, 중화를 위해 중간중간 석회를 살포하여 백색의 석회분이 육안으로 관찰된다. 폐석적치장 하단에서 각각 침출수가 발생하여 소하천으로 흐르는데 폐석적치장 A에서는 유량이 매우 작고 비온 직후에만 흐르며, 폐석적치장 B에서는 유량의 변화는 있지만 꾸준히 침출수가 흐른다. 또한 광산과 하천의 경계부인 옹벽에서 폐석적치장 A가 끝나는 곳과 폐석적치장 B가 끝나는 곳에서 각각 침출수가 유출되고 있다. 폐석적치장 A의 침출수는 2004년 5월 조사당시 약 2.8 m<sup>3</sup>/day의 유량을 갖고, 폐석적치장 B의 침출수는 약 31 m<sup>3</sup>/일의 유량을 갖는다. 하천의 수질에 크게 영향을 주는 것은 폐석적치장 B의 옹벽에서 유출되는 침출수로 판단된다.

임기광산 폐석적치장 침출수의 오염도를 파악하기 위해 폐석적치장 B의 침출수의 수질과 유량을 2004년 5월, 6월, 7월 3회 조사하였다. Table 3은 3회에 걸쳐 조사, 분석된 임기납석광산 폐석적치장 B 옹벽침출수의 유량, pH, 양이온 및 음이온 농도를 정리한 것이다.

**Table 2.** The mixing ratio of each reactive material mixture.

No.	Mixing Ratio (%)
Blank	Contaminated Groundwater 100%
Mixture 1	MC* 100% + Bark 0% + Limestone Chip 0%
Mixture 2	MC 80% + Bark 20% + Limestone Chip 0%
Mixture 3	MC 80% + Bark 0% + Limestone Chip 20%
Mixture 4	MC 60% + Bark 20% + Limestone Chip 20%
Mixture 5	MC 40% + Bark 30% + Limestone Chip 30%

\*MC : mushroom compost

**Table 3.** Physico-chemical property of the seepage from waste rock dump in Imgi mine.

	Flow rate (m <sup>3</sup> /day)	pH	Al (mg/l)	Fe <sub>T</sub> (mg/l)	Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)
May	34.56	2.87	220	22.2	4.1	33.5	0.26	0.12	1.97	0.03	1980
June	11.23	2.79	317	31.3	9.3	38.2	0.35	0.14	2.95	0.04	3020
July	47.52	2.81	356	59.7	7.7	38.8	0.57	0.16	3.24	0.05	3400
Avg.	31.10	2.82	298	37.7	7.0	36.8	0.39	0.14	2.72	0.04	2800

Avg. : Average

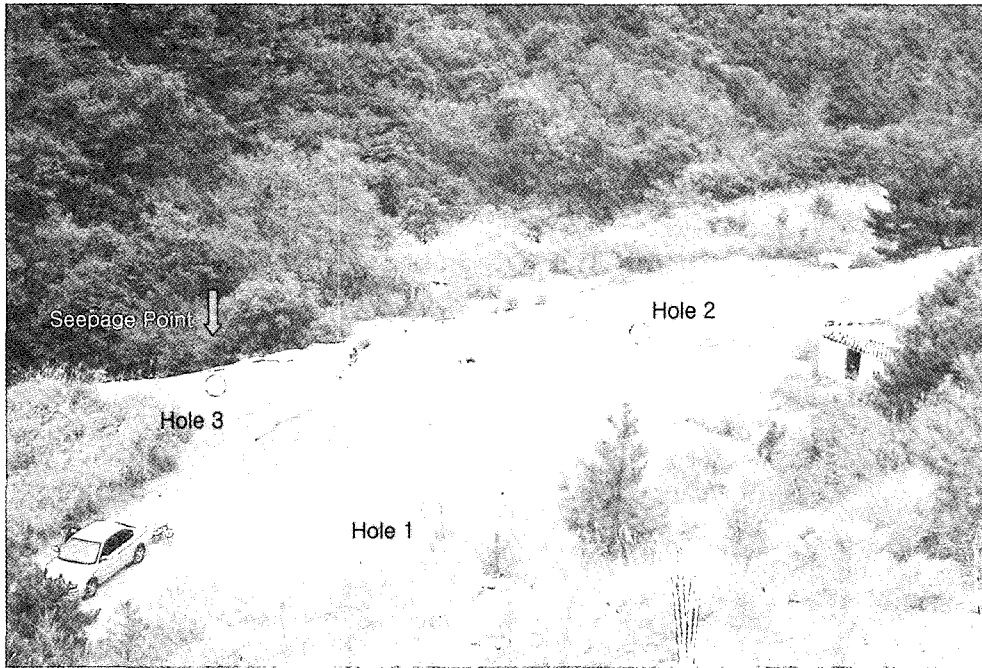


Fig. 2. Observation holes on the Imgi mine waste rock dump.

Table 4. Physico-chemical property of the groundwater under the waste rock dump in Imgi mine.

	pH	Al (mg/l)	Fe <sub>T</sub> (mg/l)	Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)
Hole 1	4.04	130	54.4	9.48	55.7	5.91	0.24	1.82	0.03	1750
Hole 2	4.01	177	46.2	11.56	46.2	8.4	0.21	3.16	0.03	1910
Hole 3	3.08	251	49.0	19.28	49	6.43	0.30	3.32	0.05	2860

pH는 유량의 변화에 관계없이 거의 일정하게 2.8 정도로 매우 강한 산성을 보인다. 또한 Fe, Al, Mn 및 SO<sub>4</sub>의 농도가 매우 높게 나타나 인근 하천에 대해 심각한 오염원으로 작용하고 있다. 이러한 용벽 침출수는 임기광산에 내린 강수가 폐석적치장에 침투된 후 지하에서 폐석장 사면을 따라 흐르면서 폐석과 반응하여 산성광산배수를 형성한 것이다. 폐석적치장에서 하천으로의 지하수 흐름과 침출수의 발생경로를 파악하기 위해 3개 공의 관측공을 시추한 결과(Fig. 2) 폐석적치장으로부터 하천방향으로 흐르면서 지하수의 수질이 나빠지며 최종적으로 침출수의 형태로 하천에 유입된다(Table 4). 따라서 임기광산의 침출수는 오염된 지하수가 최종적으로 하천에 방류되는 것으로 볼 수 있으며, 이 침출수는 낮은 pH와 높은 금속농도를 갖는 오염된 지하수이다.

#### 4.2. 반응매질의 처리효율

Fig. 3a를 보면 pH는 혼합매질 5를 제외한 모든 경

우에 처음 4시간 이내에 pH 4 이상이 되고, 혼합매질 1과 3은 pH 5 이상 다른 혼합매질에서는 pH 4~5의 범위를 보인다. 이는 초기 pH가 2.8로 매우 낮았기 때문에 pH의 증가가 5정도에서 머무르는 결과를 보인 것으로 보이며, 소나무바크나 석회석에 의한 중화효과 보다는 버섯퇴비에 의한 중화효과가 월등하게 좋은 것으로 나타난다. 황산염환원박테리아의 활발한 생장을 위해서는 산화-환원전위 또한 -100 mV 이하가 되어야 하는 것으로 알려져 있는데(Postgate, 1984), 본 연구에서 산화-환원전위는 처음 60시간까지는 유기물의 비율이 높은 혼합매질 1과 2에서만 -100 mV 이하가 유지되고 이후 다른 혼합매질도 -100 mV 부근에 이르고 있다(Fig. 3b). 용존산소농도는 버섯퇴비의 분해로 인한 용존산소의 소모로 인하여 전체적으로 낮은 농도를 유지하였다(Fig. 3c). 전기전도도의 경우 버섯퇴비의 함량에 따라서 차이가 나는 것으로 나타난다(Fig. 3d). 전기전도도는 금속이온의 변화량 보다는 버섯퇴비에서 용

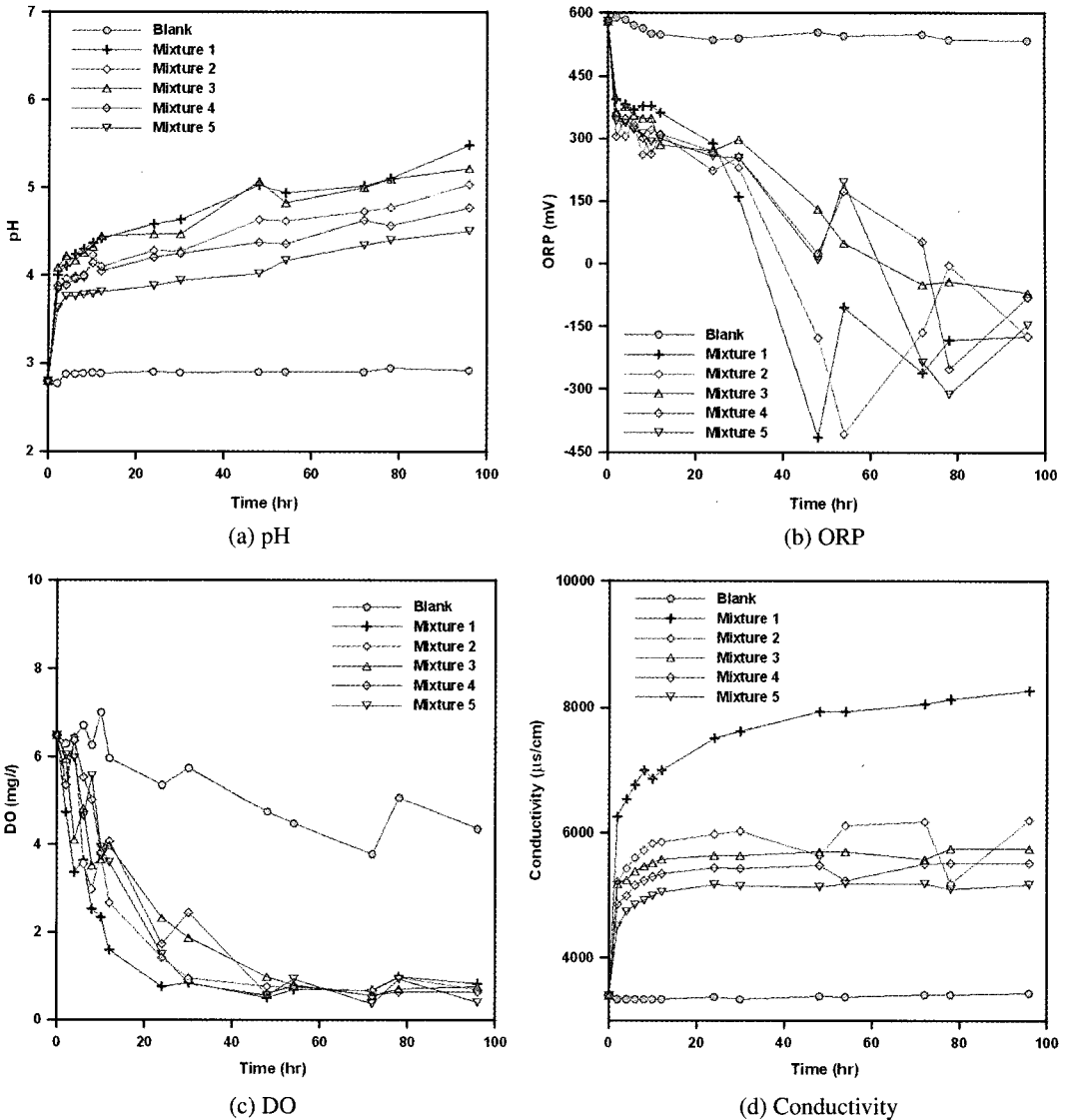


Fig. 3. Variation of (a) pH, (b) ORP, (c) DO, and (d) Conductivity of aqueous solution with time.

출되는 유기물의 함량에 영향을 받는 것으로 보인다.

임기광산 폐석처리장 B의 용벽침출수를 이용하여 버섯퇴비에 의한 pH 상승 효과를 시험하였다. 실험에 사용된 버섯퇴비의 양은 침출수에 대해 1 wt.%로 하였다. 또한 황산염환원박테리아에 의한 황산염환원작용의 영향을 함께 보기 위해 황산염환원박테리아를 접종한 것과 접종하지 않은 것을 함께 비교하였다. 실험결과 pH가 1 상승하는데 5일이 소요되었다. 처음 1일에 pH가 0.5 이상 올라간 것은 버섯퇴비에 포함된 석회성분이 녹으면서 pH를 올려주는 것으로 판단된다(Fig. 4). 이후 pH가 2일까지 거의 변화가 없다가 3일부터 조금씩

올라가는데 이것은 2일 이후에 버섯퇴비의 유기물질, 즉 벚지이 분해되는 것으로 생각된다. 황산염환원박테리아가 접종된 것에서는 1일부터 근소하지만 pH가 계속 올라갔다. 이것은 황산염환원박테리아가 벚지을 분해하기 때문으로 판단된다. 그러나 처음 2일까지는 황산염환원박테리아를 접종한 것과 접종하지 않은 것 사이에 0.2정도의 차이가 나는 것을 볼 수 있으나 이후 차이가 거의 없었다. 이것은 낮은 pH로 인해 황산염환원박테리아가 사멸되었을 가능성을 보여준다. Postgate (1984)는 황산염환원박테리아의 활동을 위해서는 pH가 4 이상 되어야 하는 것으로 보고하였고, 대부분의 연구

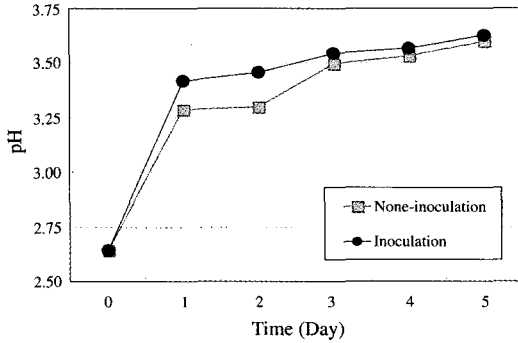
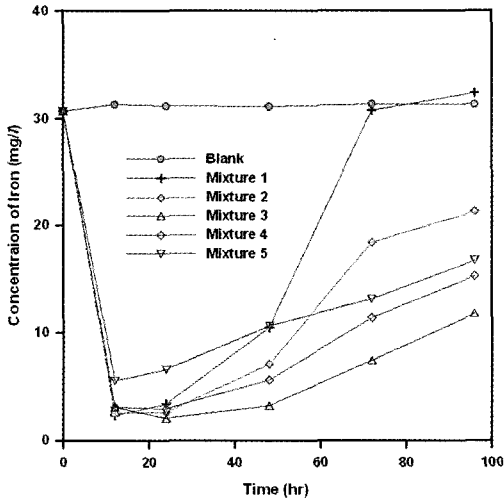
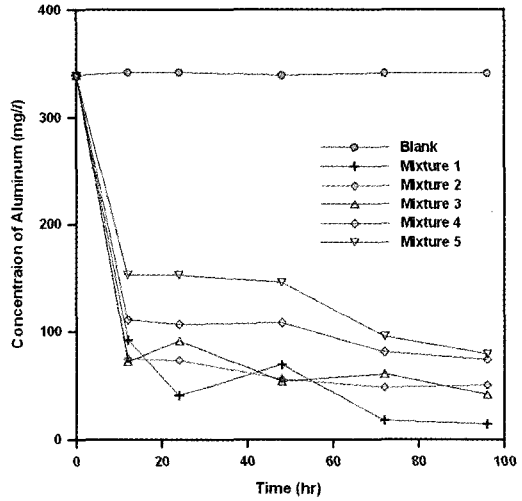


Fig. 4. Variation of pH in the presence of spent mushroom compost. One was incubated with SRB (sulfate reducing bacteria) inoculation and the other was incubated without SRB inoculation.

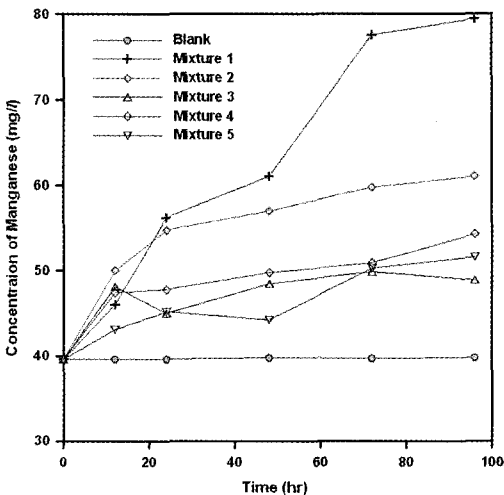
에서 pH가 3 미만인 경우에는 황산염환원박테리아의 활동이 멈추는 것으로 보고하였다(Elliott *et al.*, 1998; Kolmert and Johnson, 2001). 몇몇 연구자들은 황산염환원박테리아가 분해하기 쉬운 탄소원(sodium lactate, 발효된 유제품 찌꺼기 또는 황산염환원박테리아 전용배양액 등)을 공급해 주고 적합한 온도조건(25~30°C)을 주는 경우 pH 3이하에서도 황산염환원박테리아가 세포주변의 미세 환경을 스스로 조절하면서 황산염 환원을 일으킬 수 있음을 보였다(Bolis *et al.*, 1991; Lyew *et al.*, 1994; Garcia *et al.*, 2001). 따라서 본 연구에서의 경우와 같이 pH가 3 미만인 강한 산성의 침출수를 처리하기 위해서는 1차적으로 pH를



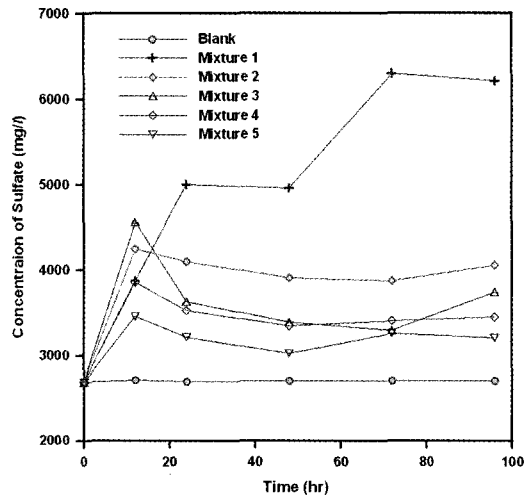
(a) Iron



(b) Aluminum



(c) Manganese



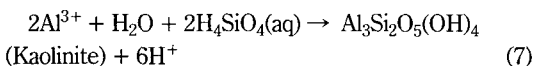
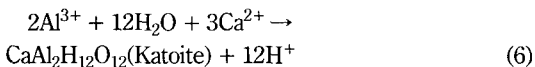
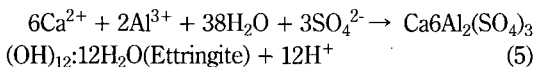
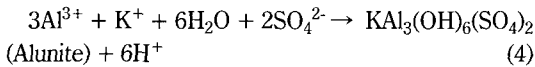
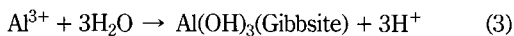
(d) Sulfate

Fig. 5. Concentration variation of (a) Iron, (b) Aluminum, (c) Manganese, and (d) Sulfate of aqueous solution with time.

상승 시켜 줄 수 있는 완충장치를 두거나 황산염환원 박테리아가 분해하기 쉬운 탄소원을 공급해 주는 것이 필요할 것이다. 그러나 후자의 경우에는 실험적으로는 가능하겠으나 현장적용이 어려우므로 pH를 4이상 올려주기 위한 완충용 벽체를 두는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

금속이온과 황산염이온의 제거율을 보면, Fe의 농도는 24시간까지 급격하게 감소하고 48시간 전후부터 증가하는 것으로 보인다(Fig. 5a). 즉, 초기 Fe의 제거 기작이 버섯퇴비 표면에 흡착되어 제거되었다가 48시간을 전후로 버섯퇴비의 분해가 일어나면서 흡착되었던 Fe가 탈착되는 것으로 판단된다. 만약 낮은 pH로 인한 황산염환원박테리아의 사멸이 없었다면 48시간을 전후로 황산염환원이 일어나면서 Fe의 감소가 계속 되었을 것이다.

Al의 경우에는 꾸준한 감소를 보인다(Fig. 5b). Al의 경우 pH 증가에 따라 Al 화합물로 침전되면서 제거되는 것으로 생각된다. Drever(1988)에 의하면 Al의 농도가 100~300 mg/l인 경우 pH 3~4에서 깁사이트(gibbsite)로 침전될 가능성이 크다. 그러나, 본 연구대상 지하수와 같이  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도가 높은 경우 깁사이트 이외에도 알루나이트(Alunite;  $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ )나 에트린자이트(Ettringite;  $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ )와 같은 광물로 침전될 수 있다. Al 화합물이 침전하게 될 때에는 아래의 식(3)~(7)과 같이 모두 산도의 발생이 증가하게 된다.



결국 Al의 농도가 높은 경우 특히 석회석을 기본으로 하는 중화처리에서는 이러한 광물의 침전으로 인해 pH의 중화효과가 감소될 수 있다. 뿐만 아니라 중화반응에 의해서 광산배수를 처리할 경우 Al의 농도가 높으면 용존하는 Al이 깁사이트로 침전되어 발생하는 폐색현상(clogging)이 일어나게 되어 자연정화의 효과가

급속하게 감소될 수 있다. 또한 에트린자이트와 같이 황산염을 함유하는 광물의 침전은 폐색현상을 일으키는 문제 이외에도 처리시설의 구조를 파괴하는 문제를 일으킬 수 있다. 그러나 황산염 환원에 의한 광산배수의 처리에서는 그 형태는 명확하게 밝혀지지 않았지만, 깁사이트 이외의 Al 화합물이 형성되면서 깁사이트의 침전이 적게 일어나는 것으로 보고되고 있다(Gusek and Wildeman, 2002). 깁사이트의 경우 점착성이 강하여 반응매질의 투수성이나 반응성을 떨어뜨릴 우려가 많지만, 환원환경에서 형성되는 Al 화합물은 깁사이트에 비해 점착성이 작으므로 반응매질의 투수성이나 반응성을 유지 하면서 광산배수의 처리가 가능하다. 따라서 Al의 함량이 높은 광산배수의 처리에 있어서는 황산염환원에 의한 방법이 유리하다(Gusek, 2002).

Mn의 농도는 최고 2배까지 증가하였는데(Fig. 5c), 이는 버섯퇴비의 벚짚에서 용출되는 것으로 판단된다. 혐기성 소택지나 SAPS에서의 Mn 증가는 식물 생장에 필수요소인 Mn이 벚짚에 존재하다가 Fe와 치환되면서 용출되는 것으로 알려져 있는데(Hedin *et al.*, 1994b), 본 연구에서는 Mn의 증가에 대한 Fe의 농도 감소가 나타나지 않았던 바 Fe와의 치환반응 보다는 벚짚의 분해에 의한 Mn 증가가 일어나는 것으로 보여진다.

황산염이온의 경우 버섯퇴비에서 용출되는 양이 많은 관계로 높게 증가하였다(Fig. 5d). 버섯퇴비를 이용한 광산배수 처리에 있어서 가동 초기 유기물의 용출과 함께 약 30일간은 높은 TDS와 황산염이온농도를 보이는 것이 보고된 바 있다(지상우, 2004).

본 연구에서의 처리대상 지하수에 의해 하천으로 유입되는 오염부하 산도부하량(acidity loading)으로 65 kg/일(as  $\text{CaCO}_3$ ), 금속부하량(Fe+Al+Mn)으로 11.6 kg/일에 이른다. 배치실험의 결과로만 보았을 때 투수성반응벽체를 적용할 경우 산도부하량은 12.3 kg/일(as  $\text{CaCO}_3$ ), 금속부하량은 3.3 kg/일로 줄일 수 있다. Mn의 영향을 제외한다면 보다 높은 정화효율을 보이는 것이며, 앞서 제안한 대로 대상 지하수의 낮은 pH와 높은 금속부하량을 고려하여 무기탄소(석회석편)를 기본으로 하는 완충용 반응벽체와 유기탄소 혼합물을 기본으로 하는 황환원용 반응벽체를 연결하여 적용한다면 더욱 높은 정화효율을 기대할 수 있을 것이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 산성광산배수에 의해 오염된 지하수를 정화용 투수성반응벽체의 반응매질 선정을 위한 실



내실험을 수행하였다. 다섯 가지 서로 다른 배합비를 갖는 버섯퇴비, 소나무 바크, 석회석의 혼합 반응매질을 이용한 배치실험에서 초기 pH가 2.8로 매우 낮았기 때문에 pH의 증가가 5정도에서 머무르는 결과를 보였으므로 완충용 반응벽체를 먼저 두고 이어서 황산염 환원을 유도하는 방법을 고려해야할 것으로 판단된다. 본 연구에서의 처리대상 지하수와 같은 낮은 pH와 높은 금속농도, 특히 매우 높은 AI를 함유하는 경우 반응매질로 유기탄소 혼합물을 이용하여 황산염환원 반응에 의한 처리를 하는 것이 적합할 것으로 사료된다. 칼럼실험과 현장실험을 수행하여야 하겠지만, 배치실험 결과 버섯퇴비를 주성분으로 하는 유기탄소 혼합물을 반응매질로 하는 반응벽체를 이용하여 산성광산배수에 오염된 지하수를 처리하는 것은 가능할 것으로 판단된다.

### 참고문헌

- 김주용 (1998) 산성광산배수에 의한 강릉탄전 임곡천 일대의 수계오염과 처리에 관한 연구. 서울대학교 공학박사학위논문, 204p.
- 민정식, 권광수, 조원재, 홍영국, 홍성규, 정영욱 (1995) 폐광에 따른 광산지역 환경개선 연구(폐수, 폐석). 석탄합리화사업단 기술총서 95-02, 268p.
- 석성버섯마을 (2004) [http://seokseong.invil.org/theme/mushroom\\_growing/yangsonge](http://seokseong.invil.org/theme/mushroom_growing/yangsonge)
- 정영욱, 민정식, 이현주, 권광수 (1997) 벚지 및 우분을 이용한 산성광산배수 정화. 한국지하수환경회지, v. 4 권, pp. 116-121.
- 지상우 (2004) 국내 산성광산배수 자연정화시설의 분석과 갯내황산염 환원시설 모형실험 연구. 한양대학교 박사학위 논문, 154p.
- 황지호 (1998) 도계탄광 부근 산성광산배수의 환경지구화학적 특성과 처리에 대한 연구. 서울대학교 공학박사학위논문, 103p.
- Brown, M., Barley, B., and Wood, Harvey (2002) *Minewater Treatment - Technology, Application and Policy*. IWA publishing, 453p.
- Bolis, J., Wildeman, T.R. and Cohen, R.R., 1991, The use of bench scale parameters for preliminary metal removal from acid mine drainage by wetlands. *Proceedings of American Society for Surface Mining and Reclamation*, Princeton, WV, USA, pp. 123-136.
- Drever, J.J., 1998, *The Geochemistry of natural Waters*, 2nd edition. Prentice Hall, 437p.
- Elliott, P, Ragusa, S. and Catchside, D., 1998, Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Wat. Res.*, v. 32, pp. 3724-3730
- Garcia, C., Moreno, D.A., Ballester, A., Blazquez, M.L. and Gonzalez, F., 2001, Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Minerals Engineering*, v. 14, pp. 997-1008
- Gusek, J.J. and Wildeman, T.R. (2002) Passive treatment of aluminum-bearing acid rock drainage. *Proceedings of the 23rd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*, Morgantown, WV, USA, 9p.
- Gusek, J.J. (2002) Sulfate-reducing bioreactor design and operating issues: Is this the passive treatment technology for your mine drainage?. 2002 NAAML Annual Conference, 14p.
- Hedin R.S., Watzlaf G.R. and Nairn R.W. (1994a) Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *J. Environ. Qual.* v. 23, p. 1338-1345.
- Hedin, R.S., Nairn, R.W and Kleinmann, R.L.P. (1994b) Passive treatment of coal mine drainage. *US Bureau of Mines IC9389*, 35p.
- Kepler, D.A. and McCleary, E.C. (1994) Successive alkalinity-producing systems (SAPS) for the treatment of acidic mine drainage. p. 195-204. In: *Proceedings, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*, April 24-29, 1994, USDI, Bureau of Mines SP 06A-94. Pittsburgh, PA.
- Kleinmann, R.L.P. and Hedin, R.S. (1993) Treat mine water using passive methods. *Pollution Engineering*, pp. 20-22.
- Kolmert, A. and Johnson, D.B., 2001, Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 76, pp. 836-843.
- Lyew, D., Knowles, R. and Sheppard, J., 1994, The biological treatment of acid mine drainage under continuous flow conditions in a reactor. *Trans IChemE*, v. 72, PartB, pp. 42-47.
- Postgate J. R. (1984) *The sulphate-reducing bacteria*, 2nd edition. Cambridge Univ. Press, NY, 208p.
- Sengupta, M. (1993) *Environmental impacts of mining: monitoring, restoration and control*. Lewis publishers, 494p.
- USEPA (1998) *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*. EPA/600-R-98-125, 94p.
- USEPA (1999) *Field applications of in situ remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers*. EPA/542-R-99-002, 114p.
- Younger, P.L., Banwart, S.A, and Hedin, R.S. (2002) *Mine Water-Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer academic publishers, 442p.