

소석회를 이용한 산성광산배수 중화처리

박영구[†] · 박준석 · 홍성주*

삼척대학교 환경공학과, *동양기계(주)
(2005년 1월 18일 접수, 2005년 3월 16일 채택)

Neutralization Treatment of Acid Mine Drainage Using Ca(OH)₂

Young-Goo Park[†], Joon-Seok Park, and Seong-Ju Hong*

Department of Environmental Engineering, Samcheok National University, Smacheok, Gangwon 245-711, Korea

*DongYang Machine Co. Ltd., Wonju, Gangwon 220-937, Korea

(Received January 18, 2005; accepted March 16, 2005)

본 연구는 강원도의 수갱과 함백갱에서 배출되는 광산배수를 소석회(Ca(OH)₂)를 이용하여 중화처리하기 위하여 실시하였다. 소석회의 중화능력을 검토한 결과 수갱과 함백갱에서 배출되는 광산배수 1 L당 0.295 g의 소석회를 투여하였을 때 pH는 각각 9.5와 8.4로 유지되어 배출수 방류기준을 만족시켰다. 처리공정에서 발생하는 슬러지를 10~50% 반송한 결과 중화능력은 크게 증진시키지 못하였으며, 오히려 SO₄⁻² 농도는 증가하였다. 슬러지를 30% 반송하였을 때에는 유출수 SS 농도를 감소시킬 수 있었다. SO₄⁻² 농도를 저감시키기 위하여 소석회로 처리된 광산배수 1 L당 0.1 M BaCl₂를 100 mL 투여하자 90% 이상이 제거되었다. 유출수의 pH, Fe, 그리고 SO₄⁻²를 분석한 결과 중화반응조의 pH와 슬러지반송율은 각각 9.5와 30%로 유지하는 것이 가장 효과적이었다. 수산화나트륨 대신에 소석회를 사용할 경우 유지관리비에서는 31.4%, 시설비에서는 29.8%의 비용감소 효과가 있는 것으로 나타났다.

This study was conducted to neutralize acid mine drainage (AMD) of Soo and Hambak mines, located in Kangwon-Do Korea, using Ca(OH)₂. When 0.295 g Ca(OH)₂/L(AMD) was added to the drainage in a neutralization reactor, pH of liquid in the reactor and the effluent were maintained at 9.5 and 8.4, respectively. The pH met the required effluent standard. With 10~50% of feedback of effluent sludge to the reactor, the pH of neutralized fluid in the reactor remained nearly constant, but SO₄⁻² concentration in the effluent increased adversely compared to the non-return sludge case. With 30% of sludge feedback, it was possible to decrease suspended solids (SS) concentration in the effluent without a problem in Fe concentration. When 100 mL of 0.1 M BaCl₂ was added to 1 L of AMD treated with Ca(OH)₂, removal efficiency of SO₄⁻² increased to over 90%. Analyses of pH, Fe, and SO₄⁻² showed that the optimal results were obtained when pH of neutralization reactor and sludge return ratio were maintained at 9.5 and 30%. This can result in possible cost reduction of 31.4% for maintenance and 29.8% for facility construction by alternating Ca(OH)₂ to NaOH.

Keywords: acid mine drainage (AMD), Ca(OH)₂, neutralization

1. 서 론

산성광산배수는 가행탄광 또는 폐광지에서 장기적인 환경오염을 일으키는 요인으로 문제가 되고 있다[1]. 우리나라는 전국에 산재해 있는 약 350여 개의 폐광시설 중 절반가량이 강원도에 위치하고 있으며[2], 강원 영동지역(태백, 삼척, 강릉, 정선 등)은 대부분 지역주민 생활지와 인접한 곳에 위치하고 있어 폐광시설에 의한 오염 및 피해 상황이 심각한 실정이다. 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)는 황화광물이 존재하여 공기 및 물에 노출될 경우에 어느 곳에서든지 발생할 수 있다. 수백 개에 달하는 국내의 휴·폐광산에서 발생하는 산성광산배수는 그 자체가 갖는 낮은 pH와 높은 농도의 철, 알루미늄 그리고 황산염으로 인해 yellow boy (적갈색 침전물 형성) 및 백화현

상을 유발하여 인근 하천 및 토양에 오염원으로 작용한다. 산성광산배수의 처리방법은 화학적 방법과 생물학적 방법으로 대별된다. 화학적 처리방법은 가장 오래전부터 적용되어온 방법으로 pH 조정과 Fe, Mn, Al 제거에 효과적이지만 약품비 등 운영비가 많이 소요되며 슬러지 처리의 문제가 있다는 단점이 있다[1]. 이에 비하여 소석회를 이용한 생물학적 자연정화 처리법 등은 비용이 저렴하지만 처리속도가 느리고 넓은 부지가 소요되며, 수질의 성상에 따라 정화효율성 및 지속성이 불투명하다.

산성광산배수는 성분특성이 폐광지마다 다양하고, 특성에 따라 각기 다른 중금속을 함유하고 있다. 중금속의 화학적 처리에서 각 중금속은 원소마다 공침 pH가 달라 산성광산배수 처리에 어려움을 겪고 있다. 중금속 중에서 Fe, Al 그리고 Mn은 중화만으로도 비교적 쉽게 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다[3]. 휴·폐광된 광산에서 배출되

[†] 주 저자(e-mail: ygpark@samcheok.ac.kr)

Table 1. Characteristics of Acid Mine Drainage (AMD) Used in This Study

| AMD | Item | Flow rate (m ³ /day) | pH | SS (mg/L) | SO ₄ ²⁻ (mg/L) | Fe (mg/L) | Al (mg/L) | Mn (mg/L) | Cu (mg/L) | Ca (mg/L) |
|---------|------|---------------------------------|-----|-----------|--------------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Soo | | 5,000 | 6.3 | 35.9±11.0 | 517.9±55.3 | 30.7±3.1 | 0.3±0.2 | 5.41±0.7 | 0.09±0.02 | 205.7±8.9 |
| Hamback | | 3,000 | 4.1 | 11.6± 5.5 | 1,546.2±343.1 | 159.5±49.5 | 8.5±2.2 | 15.3±4.3 | 0.07±0.02 | 93.1±3.6 |

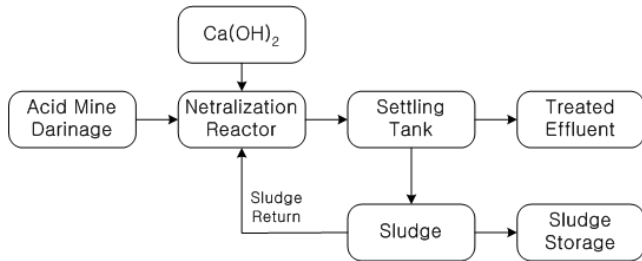


Figure 1. Schematic diagram of acid mine drainage treatment.

는 폐수는 pH 2~5의 높은 산도를 가지고 있으며, 이를 처리하기 위한 전처리 과정에서 화학약품으로 주로 수산화나트륨(NaOH)과 유기 응집제를 사용한다. 그러나 수산화나트륨은 처리효율이 높은 반면에 약품비가 고가이어서 수처리 과정에서 많은 부담으로 작용하고 있다. 특히 액상약품을 구입하여 주입할 경우에는 고상에 비하여 가격이 2 배 정도 비싸며 7~8 °C에서 응결현상이 일어나 보관시 보온시설 등 부대설비가 필요하다. 또한 고상은 흡습성이 높아 보관에 주의가 필요하며 용해시 과량의 열이 발생한다[4-5]. 이에 비하여 소석회 (Ca(OH)₂)는 용해도가 낮아서 미분말 또는 슬러리 상태로 주입해야 하는 단점이 있으나 수산화나트륨보다 가격이 저렴하고 취급하기 용이하다.

본 연구는 강원도 폐광지의 하나인 함태탄광의 함백갱과 수갱에서 발생하는 산성광산배수를 수산화나트륨보다 비용이 저렴한 소석회를 중화제로 사용하여 처리할 때 오염물질의 제거특성을 평가하고 처리 효율 개선방안을 모색하고자 실시하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

강원 영동지역의 대표적인 폐광지역인 태백시 구함태탄광의 함백갱과 수갱에서는 각각 3000 m³/day와 5000 m³/day의 산성광산배수가 발생되고 있으며, 이를 실험대상으로 선정하였다. 산성광산배수를 4 회 채수하여 분석한 결과 수갱의 pH는 평균 6.3, 함백갱은 4.1로 나타났다(Table 1). 두 갱내수에는 모두 알루미늄 농도는 높지 않은 것으로 나타났으나 황산염(SO₄²⁻) 이온은 함백갱과 수갱에서 각각 약 1500 mg/L와 500 mg/L로 일반적인 광산배수에 비하여 비교적 높게 나타났다. 두 산성광산배수에서 수은, 시안, 카드뮴, 크롬은 모두 검출되지 않았다. 수은, 시안, 카드뮴, 크롬의 불검출기준은 각각 0.005 mg/L, 0.01 mg/L, 0.002 mg/L, 0.01 mg/L이었다. 인근 동해의 폐석탄광에서 배출되는 광산배수의 최근 자료를 살펴보면 pH는 지점에 따라 3~7 정도이었으며, Fe은 불검출 ~70 mg/L, 그리고 SO₄²⁻는 약 100~500 mg/L를 나타내고 있다[6].

함백갱과 수갱에서 배출되는 광산배수를 처리하기 위하여 20 m³/day의 파일롯트 규모로 현장에 산성광산배수 처리시설을 설치하였다. 갱내수 발생비율에 따라 함백갱과 수갱의 원수를 3 : 5로 혼합한 후 실험에 사용하였다. 유량과 pH가 서로 다른 광산배수를 혼합처리할 경우

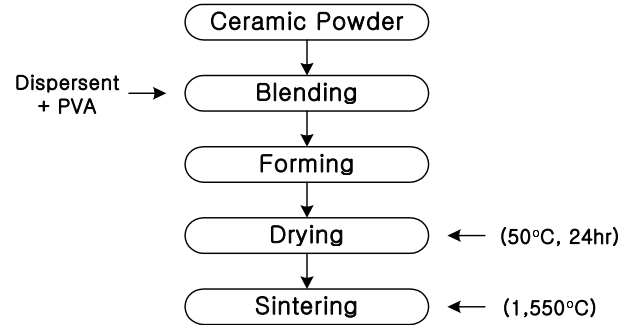


Figure 2. Flow diagram of alumina filter formation.

화학평형의 관점에서 분리할 수도 있으나, 함백갱과 수갱은 모두 함태탄광에 존재하고 있는 갱으로 두 지역은 서로 인접해 있는 오염배출원이다. 본 연구는 실제 광산배수 처리시설을 설계하기 위하여 파일롯트 연구로 실시한 것이므로, 처리시설을 각기 분리하여 처리한다면 시설비 및 운영비의 과도 증가가 예상된다. 그러므로 현장특성상 혼합처리를 염두에 두고 실험을 실시하였다. 중화제인 소석회 (Ca(OH)₂)는 입도 325 mesh, 순도 95%인 것을 사용하였으며, 처리공정으로는 원수유입조, 중화반응조, 침전조의 3단계법으로 실시하였다 (Figure 1). 원수유입조는 유효용량이 9.2 m³, 체류시간은 11 h이었으며, 급속 중화반응조(180 rpm)와 완속 중화반응조(90 rpm)는 유효용량과 체류시간이 모두 0.25 m³과 18 min으로 동일하게 하여 각각 1기씩 설치하였다. 침전조는 유효용량과 체류시간이 각각 3.39 m³과 18 min이었다. 그 외에 농축된 슬러지를 저장할 저장조와 유입·유출량을 측정할 유량계, pH 측정기를 설치하였다.

폐광의 산성광산배수 중 가장 높은 농도로 검출되었던 SO₄²⁻ 이온의 효과적인 처리를 위하여 0.1 M MgCl₂, H₂O₂, BaCl₂를 첨가하거나 알루미늄 필터를 자체 제작하여 제거효율을 분석하였다. 알루미늄 필터는 분말을 용매에 분산하여 높은 성형밀도로 고분자에 성형이 잘 되도록 바인더와 함께 담금(dipping)하고 소결(sintering)하여 제조하였다(Figure 2). 본 연구에서는 0.7 μm 입径의 고순도(99.8%) 분말을 사용하여 슬립을 분산시켰으며, 분산제(Darvan-c)로 암모늄염의 고형분 1%를 첨가하였다. 또한 유기바인더(PVA, polyvinyl alcohol)를 사용하였으며, 수분량은 고형분의 50%를 첨가하여 성형밀도는 3.98 g/cm³가 되도록 제조하였다. 알루미늄 필터는 공극률(80~90%)이 높은 3차원 골격 구조를 형성하고 있어서 유체를 통과시킬 경우 압력 손실이 적고, 비표면적이 커서 유체와의 접촉효율이 높으며 경량이다(비중 : 0.3~0.6). 또한, 세라믹 재료로 되어 있으므로 내열성 및 내약품성이 크다.

2.2. 분석방법

산성광산배수의 특성을 파악하기 위하여 pH, suspended solids (SS), SO₄²⁻와 Fe, Al, Mn 등의 중금속 함량을 분석하였다. pH는 현장에서 이동식 pH meter (DPM-10, Korea)를 이용하여 측정하였다. 기타 분석 항목의 시료는 채수된 시료 1 L당 5 N HNO₃를 2 mL 가하고 pH를

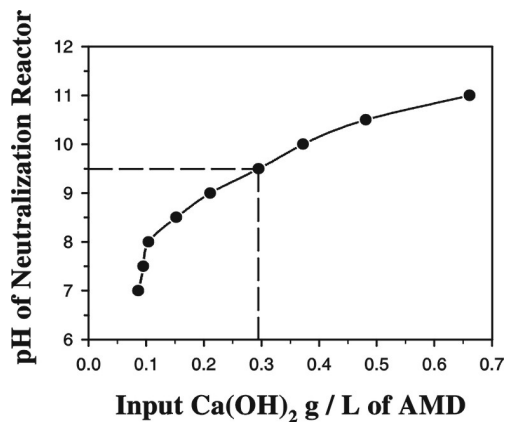


Figure 3. pH variation of neutralization reactor as a function of Ca(OH)₂ addition.

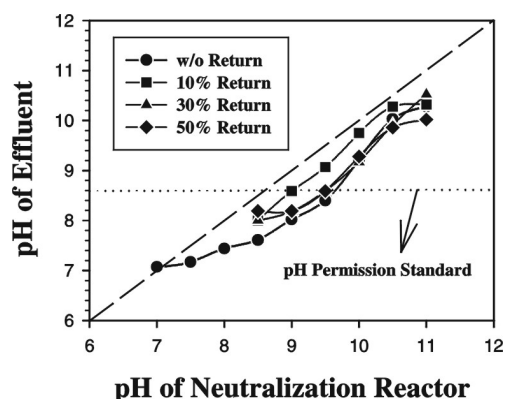


Figure 4. pH of effluent with pH of neutralization reactor.

2로 조정하여 고정된 상태에서 4 °C로 유지한 후 이송하여 7일 이내에 분석하였다. 모든 분석항목은 수질오염공정시험법(2000)에 따라서 분석하였다[7]. SO₄²⁻는 IC (DX-500, Dionex, USA)를 이용하였으며, 기타 중금속 함량은 ICP (Ultra Mass-700, Varian, USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소석회 투입량에 따른 pH 변화

중화반응조에 소석회를 투입한 후 반응조내 pH 변화를 관찰하였다 (Figure 3). pH는 7.0부터 시작하여 0.5 단위로 증가시키면서 그 때까지 투입된 소석회 투입량을 모니터링하였다. 소석회를 0.086 g/L (AMD)로 소량 투입하였을 때 중화반응조 pH는 7.0을 나타내었으며 소석회 투입량을 소량 증가시키면서 pH는 급격히 증가하였다. pH 9.5를 유지하기 위하여 투입된 소석회량은 산성광산배수 1 L당 0.295 g으로 나타났으며, pH 11.0을 유지하기 위한 소석회 투입량은 0.661 g/L (AMD)이었다.

중화반응조에 소석회를 주입한 후 침전조를 거쳐 배출되는 상등수의 pH를 모니터링하였다(Figure 4). 중화반응조의 소석회 투입율이 0.295 g/L (AMD)이었을 때 pH는 9.5이었으며(Figure 3), 이 때 침전조 배출상등수는 pH 8.4로 오염물질 배출허용기준치(pH 5.8~8.6)를 만족시켰다. 중화반응조의 pH가 9.5 이상에서는 침전조 상등액의 pH는 오염물질 배출허용기준치를 만족시킬 수 없었으므로 pH 기준을 만

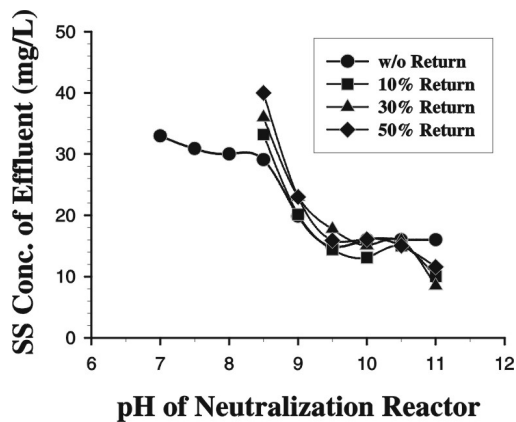


Figure 5. SS concentration of effluent with or without sludge return.

족시키기 위한 중화반응조의 pH 및 소석회 투입량은 각각 pH 9.5와 0.295 g/L (AMD)이었다. 미국 산업폐수 pH 배출허용기준은 6~9이다[8].

3.2. 슬러지 반응의 영향

침전조 슬러지를 반송하여 중화반응조로 유입시킬 경우 잔류 알칼리도의 영향으로 중화반응조에서의 소석회 투입량을 저감시킬 수 있을 것으로 생각되었다. 그러므로 슬러지를 유입원수 대비 각각 10, 30, 그리고 50% 비율로 중화반응조로 반송하였으며, 침전조에서 약 4 h 동안 체류시킨 후 배출방류수를 분석하였다. 슬러지를 반송할 경우 소석회 투입량을 감소시킬 수 있는 이점이 있지만 배출수의 수질을 악화시킬 경우 반송을 적용할 수 없으므로 슬러지 반송에 따른 pH, SS, Fe 농도를 모니터링하여 적정 반송율을 검토하였다. 슬러지 반송율이 50%가 넘으면 반송설비의 동력비용이 과다해져 경제성이 떨어지므로 최대 50%까지만 반송하였다. 또한 슬러지를 반송한 경우의 배출수질 특성을 슬러지를 반송하지 않은 경우와 같이 평가하였다. 예비실험 결과 pH 9.5이었을 때 pH, Fe, Mn에 대한 오염물질 배출허용기준을 유지하였으므로 슬러지 반송은 중화반응조 pH 8.5~11.0에 대하여만 실시하였다.

먼저 슬러지 반송없이 처리한 경우와 앞 절에서 언급한 비율로 슬러지를 반송한 경우에 침전조 유출수의 pH를 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 중화반응조의 pH가 8.5이었을 때 슬러지를 반송하지 않은 경우에는 유출수의 pH가 7.6으로 중성부근이었으며 반송율 10%, 30%, 50%에서 배출수의 pH는 각각 8.0, 8.0, 8.2이었다. 중화반응조의 pH가 11.0일 때 반송율별 배출수의 pH가 각각 10.3, 10.5, 10.0으로 나타났으며, 반송이 없는 경우에는 pH 10.3이었다. 슬러지를 반송하지 않은 경우와 비교할 때 반송율별 배출수 pH는 슬러지 반송에 따라 다소 증가되었으나 큰 변화를 나타내지는 못하였다.

Figure 5는 반송율별 중화반응조 pH에 따른 침전조 배출상등수의 SS 농도변화를 나타낸 것이다. 반송을 하지 않은 경우 중화반응조 pH가 7.0일 때 배출수의 SS 농도는 33.0 mg/L이었고, pH가 9.5일 때 14.9 mg/L로 약품투입량의 증가에 따라 배출수의 SS도 낮아지고 있었다. 그러나 pH 9.5~11.0까지 배출수의 SS는 16.0 mg/L 정도로 거의 같았다. 이는 pH가 9.5 이상에서는 산성광산배수 중에 용존된 이온성분이 수산화물 형태로 침전하지만 중화약품과 반응에 의해 형성된 플록(floc)중 미세 플록이 체류시간 내에 처리되지 않았으며, 폐수에 함유된 콜로이드 성분과 토사질의 탁도유발 물질은 상당 부분 침강되지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서

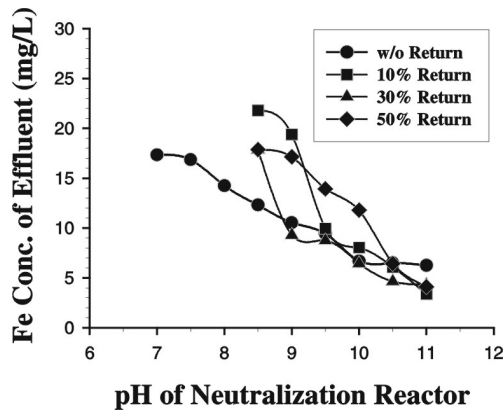


Figure 6. Fe concentration of effluent with or without sludge return.

는 약간의 응집제 투입을 고려해 보아야 할 것으로 판단된다. 슬러지를 반송한 경우 중화반응조 pH가 8.5일 때 반송율 10%, 20%, 30%에서 배출수의 SS는 각각 33.2, 36.0, 40.0 mg/L이었고, pH 9.5에서는 배출수 SS가 각각 14.4, 17.8, 15.9 mg/L로 낮아졌다. pH 11.0일 때에 반송율별 배출수의 SS는 각각 10.1, 8.5, 11.6 mg/L로 나타났다. 반송된 슬러지는 침전조에서 이미 형성된 플록이 파괴되어 부유물질의 농도가 증가할 수 있을 것으로 예측되었으나 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이는 반송슬러지가 1차적으로 이온성 물질과 중화약품에 의한 화합물을 형성하여 플록의 비중이 커졌기 때문에 침전조에서 침강속도가 빨라져서 부유물질 농도가 감소한 것으로 판단된다. 중화반응조의 pH가 9.5 이상일 때에는 슬러지 반송시 SS농도가 감소됨을 확인할 수 있었다.

Fe 이온은 OH⁻ 이온과 반응하여 붉은색 침전물을 형성하여 미관을 손상시키는데 pH 4.5~6.0에서 가장 침전이 잘 형성된다[6]. Figure 6은 반송율별 중화반응조 pH에 따른 배출수 Fe 농도변화를 나타낸 것이다. 슬러지 반송이 없는 경우 중화반응조 pH가 7.0일 때 배출수의 Fe는 17.3 mg/L이고, pH가 11.0일 때 Fe는 6.2 mg/L로 약품투입량의 증가에 따라 배출수의 Fe의 농도가 낮아졌다. 중화반응조 pH 9.5에서 배출수의 Fe 농도는 9.4 mg/L로 오염물질 배출허용기준치인 10.0 mg/L 이하를 유지하였다. 오염물질 배출허용기준치 “청정지역” 기준치 2.0 mg/L를 유지하기 위해서는 중화반응조의 pH를 11.0 이상으로 증가시켜서 Fe를 제거할 수 있을 것으로 보이나, 이 경우 배출수의 pH가 8.6을 넘기 때문에 다시 산성 중화제가 필요할 것으로 판단된다. 미국의 경우 산업체에서 배출되는 폐수의 Fe 배출허용농도는 3.5 mg/L이다[9]. 중화반응조 pH가 8.5일 때 반송율 10, 30, 50%에서 각각 배출수의 Fe는 21.8 mg/L, 17.9 mg/L, 17.9 mg/L이었으며, pH 11.0에서는 각각 3.4 mg/L, 4.3 mg/L, 4.1 mg/L로 나타났다. 30% 반송의 경우 pH 9.0에서 Fe이 9.0 mg/L이었으며, 슬러지를 반송하지 않은 경우보다 다소(0.4 mg/L) 낮았다. 50% 반송의 경우 pH 11.0에서 방류수 Fe 농도가 4.1 mg/L이었으나 이 경우 pH 허용기준(5.8~8.6)을 초과한다(Figure 4). 따라서 Fe의 오염물질 배출허용기준(10.0 mg/L)을 만족하는 중화반응조 pH가 9.5일 때 30%를 반송하는 것이 적절하였다.

3.3. SO₄²⁻ 처리를 위한 약품첨가제 및 알루미늄 필터의 영향

Figure 7은 중화반응조 pH에 따른 배출수 SO₄²⁻의 농도변화이다. 슬러지 반송을 하지 않은 경우 중화반응조 pH가 7.0일 때 배출수의 SO₄²⁻ 농도는 663.2 mg/L이었고, pH 11.0일 때 배출수의 SO₄²⁻ 농도는

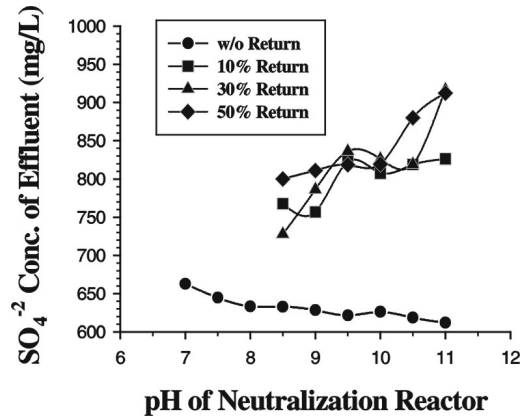


Figure 7. SO₄²⁻ concentration of effluent with or without sludge return.

611.2 mg/L이었다. SO₄²⁻ 농도는 소석회주입량의 증가로 농도가 떨어지고 있으나, 소석회 중화처리에 의한 제거효율은 매우 낮게 나타났다. SO₄²⁻는 오염물질 배출허용기준의 적용을 받지 않지만 방류수계의 산도가 높아 생태계에 미치는 영향이 클 것으로 판단된다. 우리나라 상수도 원수는 대부분 하천수를 사용하고 있으며, 상수도에서 SO₄²⁻의 정수기준치가 200 mg/L 이하이기 때문에 이 기준치 이하를 유지하는 것이 바람직하다고 생각된다. 이는 현재 우리나라 상수처리에서 SO₄²⁻를 제거하기 위한 특별한 방법이 없기 때문이다. 음용수의 SO₄²⁻ 농도는 250 mg/L 미만을 권고치로 하고 있으며, 이 이상인 물을 음용할 경우에는 복통설사를 일으킬 수 있다[10]. 중화반응조 pH가 8.5일 때 슬러지 반송율 10%, 30%, 50%에서 각각 배출수의 SO₄²⁻ 농도는 각각 767.7 mg/L, 727.9 mg/L, 800.1 mg/L이었고, pH 11.0일 때에는 각각 826.3 mg/L, 916.6 mg/L, 912.3 mg/L를 나타내었다. SO₄²⁻의 경우 슬러지를 반송하지 않은 경우와 비교할 때 10%, 30%, 50% 모두에서 슬러지를 반송할 경우 배출수에서 농도가 급격히 증가하였다. 이것은 SO₄²⁻가 반송되면서 중화약품에 의한 화합물을 형성하지 못하였거나, 초기 소석회 주입으로 급속교반에서는 CaSO₄가 약간 형성되었다가 시간이 경과되고 반송으로 인하여 응결 상태가 파괴되어서 침전조에 유입되기 때문에 배출수의 SO₄²⁻ 농도가 높게 나타난 것으로 판단된다. Rose 등은 소석회를 사용할 경우 Fe 이온과의 결합이 끊어지면서 탈착되어 배출수의 SO₄²⁻ 농도를 증가시킬 수 있다고 하였다[10].

중화처리법으로 소석회만을 사용했을 때 SO₄²⁻ 이온은 소석회와 반응하여 석고(CaSO₄)로 침전할 것으로 예상하였으나, 분석결과 SO₄²⁻의 제거율은 극히 저조하였으며 오히려 슬러지 반송으로 인하여 SO₄²⁻ 이온이 상승하는 것으로 나타났다. 그러므로 산성광산배수의 SO₄²⁻ 이온을 제거하기 위하여 주 처리 약품인 소석회와 MgCl₂, H₂O₂, BaCl₂ 등의 약품을 첨가하여 처리한 후 제거효율을 살펴보았다(Figure 8). 첨가한 약품은 모두 1급 시약을 사용하였으며, 농도는 0.1 M로 하였다. 먼저 0.1 M MgCl₂를 10 mL 투여했을 때 수경과 함백개의 SO₄²⁻ 농도는 448.1 mg/L와 558.3 mg/L이었으며, 200 mL 투여했을 때는 각각 355.2 mg/L와 377.4 mg/L로 투여량이 증가할수록 SO₄²⁻ 이온이 낮게 나타났다. H₂O₂를 10 mL 투여했을 때 수경과 함백개의 SO₄²⁻ 농도는 438.2 mg/L와 530.6 mg/L로 나타났고, 200 mL 투여했을 때는 각각 342.1 mg/L, 423.4 mg/L로 낮게 나타났다. 또한 BaCl₂를 10 mL 투여했을 때, 수경과 함백개의 SO₄²⁻ 농도는 350.2 mg/L, 472.4 mg/L이지만 50 mL를 투입하면서부터 현격하게 감소하여 200 mL 투입했을

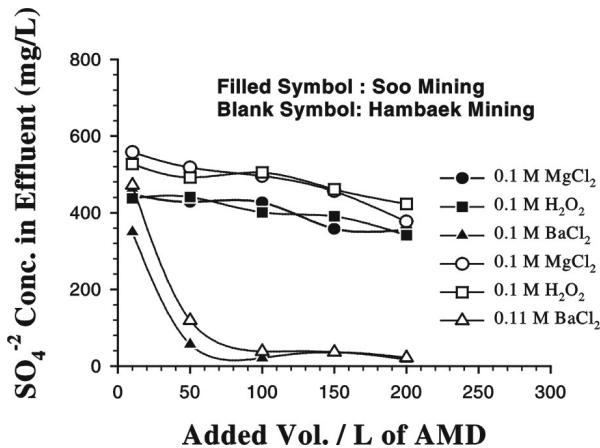


Figure 8. Effect of $MgCl_2$, H_2O_2 , and $BaCl_2$ on SO_4^{2-} concentration of effluent.

때는 각각 17.1 mg/L와 22.0 mg/L로 낮게 나타났다. $BaCl_2$ 는 산성광산배수에서 SO_4^{2-} 와 반응하여 황산바륨($BaSO_4$)으로 안정한 침전물이 생성되기 때문에 SO_4^{2-} 이온농도가 감소한 것으로 판단된다. 실험결과 $BaCl_2$ 가 SO_4^{2-} 제거에 가장 효과적이었으나 $BaCl_2$ 는 유독성 물질이기 때문에 SO_4^{2-} 처리 이외의 사용에는 매우 주의해야 한다. 또한 SO_4^{2-} 제거에 $BaCl_2$ 를 사용할 경우에도 미반응물질($BaCl_2$)이 존재할 수 있기 때문에 과부족 상태를 유지하는 것이 바람직하다.

첨가제로써 $BaCl_2$ 를 사용한 경우 제거효율이 높았으나 위해성이 발생할 수 있으므로 환경위해성이 없는 알루미늄이나 펄터를 제작하여 처리하여 보았다. 먼저 산성광산배수를 NaOH와 $Ca(OH)_2$ 를 이용하여 응집, 침전 처리한 후에 침전조 상등수를 알루미늄 펄터가 장착된 여과조 하부로 유입시켜 상부로 배출시키고 체류시간 경과에 따라 제거효율을 평가하였다(Figure 9). 여과조에 산성광산배수가 유입되면서 4 h 동안 안정화시키고 30 min 간격으로 측정하였다. 수갱에서는 체류시간 6 h이었을 때 처리효율이 가장 좋았으며, NaOH를 사용한 후 제거효율은 약 20%이었고 $Ca(OH)_2$ 를 사용하였을 때에는 약 30%를 나타내었다. 함백갱에서는 6 h 30 min이었을 때 NaOH와 $Ca(OH)_2$ 를 사용한 경우 각각 최대처리효율이 17%와 29%를 나타내었다. 두 산성광산배수 처리결과 체류시간은 약 6 h이 적합하였으며, $Ca(OH)_2$ 를 사용하였을 때가 NaOH를 사용한 경우 보다 약 10% 더 높은 제거효율을 보였다. 대체적으로 알루미늄 펄터의 SO_4^{2-} 제거효율이 30% 이하로 낮게 나타났지만 촉매의 개발을 통하여 성능을 개선한다면 위해성의 부담 없이 폐광지 산성광산배수의 새로운 처리법으로 활용될 것으로 사료된다.

3.4. NaOH와 $Ca(OH)_2$ 의 경제성 검토

본 연구 결과를 토대로 현재 사용되고 있는 수산화나트륨과 소석회(325 mesh)를 각각 사용하였을 때의 비용을 검토하여 경제성을 평가하여 보았다. 경제성 평가시 처리유량은 5000 m^3/day 로 하였으며, pH는 철이온을 침전시키기 위한 9.5로 하여 계산하였다. 계산에 사용된 수산화나트륨과 소석회의 가격은 각각 750원/kg과 110원/kg이었다. 슬러지 처리비용은 40000원/톤으로 계산하였으며, 전기료는 산업용전력(갑) 고압전력을 적용하여 산출하였다. 전기료는 현장에서 사용되는 전력량을 기초자료로 하여 봄·가을, 여름, 그리고 겨울로 분할하여 그 합을 1년으로 산출하였다. 수산화나트륨 사용시 사용되는 고분자응집제(polymer)의 가격은 2500원/kg으로 계산하였으며, 소석회

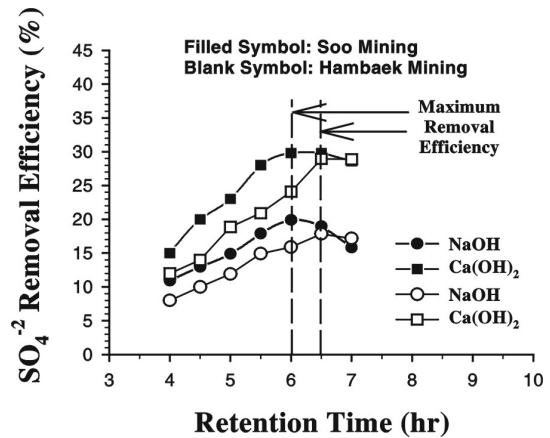


Figure 9. Efficiency of alumina filter for SO_4^{2-} concentration of effluent.

Table 2. Cost of Maintenance and Facility Construction in Using NaOH + Coagulant and $Ca(OH)_2$

| [Unit : ₩1,000/year] | | | |
|-----------------------|------------------|------------------|------------|
| | Item | NaOH + coagulant | $Ca(OH)_2$ |
| Maintenance | Chemicals | 177,855 | 144,000 |
| | Electricity | 75,437 | 38,358 |
| | Sludge treatment | 58,035 | 31,294 |
| | Sum | 311,327 | 213,652 |
| Facility construction | | 3,986,000 | 2,800,000 |

(325 mesh) 사용시에서는 고분자응집제의 투여가 불필요하였으므로 산정하지 않았다. 본 연구에서는 응집제 투여 없이 소석회만을 사용하였으며, 슬러지 반송으로 인하여 수산화나트륨과 응집제를 사용할 때 보다 유지관리비로써 약품비는 33885천원/년, 전력비는 37079천원/년, 슬러지 처리비는 26741천원/년, 그리고 시설비로 1186000천원/년 정도 감소하는 것으로 나타났다(Table 2). 이것은 NaOH를 이용한 처리방법보다 유지관리비와 시설비가 각각 31.4%, 29.8% 절감되는 것으로 나타났다. 또한 처리시설의 단순화로 인하여 인건비 면에서도 많은 절감효과가 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 산성광산배수를 소석회를 중화제로 사용하여 처리할 때의 제거특성을 평가하고 처리방안을 모색하고자 실시하였으며 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 침전조 상등액의 pH 배출수 허용기준을 만족시키기 위한 중화반응조의 pH 및 소석회 투입량은 각각 pH 9.5와 0.295 g/L (AMD)이었으며, 슬러지를 10~50%까지 반송하여도 pH 상승률은 미미하게 나타났다.

(2) 중화반응조 pH를 9.5 정도로 유지할 때 배출수의 Fe 농도는 9.5 mg/L로 오염물질 배출허용기준치인 10.0 mg/L 이하를 유지하였다.

(3) SO_4^{2-} 는 중화처리에 의하여 거의 제거가 되지 않았으며, 슬러지를 반송한 경우에는 오히려 배출수 농도가 증가하였다. 소석회에 0.1 M $MgCl_2$, H_2O_2 , $BaCl_2$ 등의 약품을 첨가하여 SO_4^{2-} 를 처리하였을 때 $BaCl_2$ 가 가장 효과적이었으며, 산성광산배수 1 L당 100 mL 첨가하였을 때 90% 이상이 제거되었다.

(4) 알루미나 필터를 사용하여 SO_4^{2-} 를 처리하였을 때 체류시간은 약 6 h이 적합하였으며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하였을 때가 NaOH 를 사용한 경우 보다 약 10% 더 높은 제거효율을 보였다. 그러나 전체적인 제거효율은 30% 이하로 촉매개발에 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

(5) pH, Fe와 SO_4^{2-} 를 중심으로 배출수 처리특성을 살펴본 결과 중화반응조의 pH는 9.5로 하고, 슬러지 반송율은 30%로 하는 것이 가장 효과적이었다.

(6) NaOH 를 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 대체할 경우 유지관리비와 시설비가 각각 31.4%, 29.8% 절감되는 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

1. B. Gazea, K. Adam, and A. Kontopoulos, *Minerals Eng.*, **9**, 23 (1996).
2. Coal Industry Promotion Board, A Study on Promotion of Natural Treatment System for Acid Mine Drainage, 53 (1997).
3. G. Lee, J. M. Bigham, and G. Faure, *Applied Geochemistry*, **17**, 569 (2002).
4. J. Y. Yoo, Max Coleman, *J. The Geological Society of Korea*, **36**, 1 (2000).
5. J. D. Powell, *Env. Geol. Water Sci.*, **11**, 141 (1988).
6. J. J. Kim and S. J. Kim, *Science of the Total Environment*, **325**, 181 (2004).
7. Ministry of Environment, Korean Standard Test Method for Water Pollution, Donghwae, Seoul (2000).
8. USEPA, Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines, New Source Performance Standards and Pretreatment Standards for the Coal Mining Point Source Category, EPA 440/1-82/057 (1982).
9. E. G. Galaska, G. J. Skladany, and E. K. Nyer, *44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, ed. J. M. Bell, 11, Michigan, USA (1990).
10. S. Rose and W. C. Elliott, *Applied Geochemistry*, **15**, 27 (2000).