

## 제강슬래그, 우분 및 석회석을 활용한 폐 석탄광의 산성광산배수 처리

정명채\*

세명대학교 자원환경공학과

## Remediation of Acid Mine Drainage from an Abandoned Coal Mine Using Steel Mill Slag, Cow Manure and Limestone

Myung Chae Jung\*

Department of Earth Resources and Environmental Geotechnics Engineering, Semyung University

### ABSTRACT

In order to remediate acid mine drainage (AMD) from the Jeongam coal mine, steel mill slag, cow manure and limestone were used. As a result of batch test, the proper amounts for treating 1 L of acid mine water from the mine were determined as 15 g of steel mill slag, 15 g of cow manure and 500 g of limestone. After feasibility test, remediation system was arranged in the order of steel mill slag tank, combination of cow manure and limestone, precipitation tank and oxidation tank. During 54 days' operations, the pH values of the treated waters increased from 3.0 to 8.3 and 61% of sulfate concentration in an initial water was decreased. In addition, the removal efficiencies for metals in the water were nearly 99.9% for Al, Fe, Zn and 92.6% for Mn. Thus, the combination of steel mill slag, cow manure and limestone can be used as neutralization and metal removal for acid mine drainage.

**Key words :** SAPS, Coal mine, Steel mill slag, Cow manure, Limestone, AMD

### 요 약 문

중금속과 황산이온의 농도가 높은 산성광산배수(AMD)를 배출하는 강원도 정선군에 위치한 삼척탄좌 정암광업소 유출수를 대상으로 제강 슬래그, 우분 및 석회석 등을 활용하여 처리실험을 수행하였다. Batch test와 적용성 시험 결과, 원수 1 L당 15 g의 제강 슬래그, 15 g의 우분 및 500 g의 석회석이 최적의 기질물질 양으로 조사되었다. 이를 기초로 제강 슬래그, 우분과 석회석으로 충전한 SAPS조, 침전조, 산화조 순서로 구성된 처리시스템을 구성하였다. 총 54일간 시행된 실험결과, 원수에 비해 pH의 상승(3.0에서 8.3)과 더불어 61%의 황산염이온 농도가 저감되었다(1,042 mg/L에서 409 mg/L). 또한, 초기농도 대비 최종 방류수의 중금속 처리효율은 매우 높은 수준으로써 99.9% 이상의 Al, Fe, Zn과 92.6%의 Mn이 제거되었다. 즉, 제강 슬래그, 우분 및 석회석을 활용하면 산성광산수의 중화와 금속 침전효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

**주제어 :** SAPS, 석탄광, 제강 슬래그, 우분, 석회석, 산성광산배수

### 1. 서 론

국내에는 1987년을 기준으로 380여개의 석탄광이 가행되었다가, 이후 석탄산업합리화사업이 실시되면서 그 수가 감소되어 2004년말 기준으로 국영탄광 3개소와 민영

탄광 6개소 등 총 9개 광산만이 국가의 지원금에 의존하며 조업을 하고 있다. 이러한 과정에서 국내 석탄광에서 발생하는 지반침하 문제, 산성광산배수에 의한 수질환경 문제, 산림훼손 문제가 발생하게 되었다. 특히, 폐광 이후 적절한 처리 없이 방치된 구채굴적과 폐탄터미에서 생성

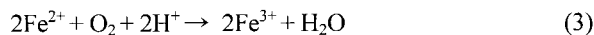
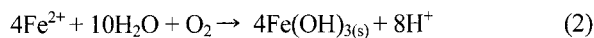
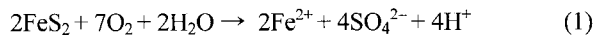
\*Corresponding author : jmc65@semyung.ac.kr

원고접수일 : 2004. 8. 14 게재승인일 : 2005. 5. 17

질의 및 토의 : 2005. 8. 31 까지

된 산성광산배수는 심각한 수준이며, 이에 대한 본격적인 광해복구 및 환경개선사업은 석탄산업합리화사업단을 중심으로 이루어졌다. 석탄산업합리화사업단의 연구결과에 의하면, 국내에는 산성광산배수가 유출되고 있는 석탄광이 40여 개에 달하며, 하루에도 약 14만톤의 산성수들이 유출되고 있어 이들에 대한 환경오염 방지와 대처 방안에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다고 보고하였다(석탄산업합리화사업단, 1995; 1997). 또한 산성 광산수에 대한 관심이 고조되면서 이들의 수리지구화학적 연구, 환경오염 조사와 평가, 복구방안 및 사후 관리에 대한 많은 연구가 이루어졌으며(송석환 등, 1997; 오대균 등, 1995; 전효택 등, 1998; 정명채, 2003a; 정명채, 2003b; 지상우 등, 1997), 특히 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)를 효과적으로 처리하기 위한 다양한 연구가 진행되었다(최정찬·West, 1994; 정영욱 등, 1997; 한동준 등, 1997; 황지호 등, 1999; 김주용 등, 1999).

일반적으로 광산활동에서 발생하는 산성광산배수의 형성과 관련되는 대표적인 광물들은 황철석, 자황철석, 방연석, 황동석 등의 황화광물이며, 이들이 지표환경에서 물, 산소 및 미생물과의 반응에 의하여 AMD가 발생되며 그 반응식은 다음과 같다(Sengupta, 1993).



이러한 반응의 속도를 제어하는 대표적인 미생물은 *Thiobacillus Ferroxidans*이며, 특히 이 과정에서 산 발생이 증가되면서 수용액의 pH가 4이하로 감소되면 다음의 반응식과 같이 무산소 환경에서도 AMD가 지속적으로 형성될 수 있다(Sengupta, 1993).



그러므로 이를 제어하기 위하여 국내외에서는 다양한 기질물질의 적용이 검토되었다. 그 동안 국내의 산성광산배수의 처리에 관한 연구는 주로 외국의 선진 기술을 답습하는 단계에 머물고 있었으며, 최근에는 국내의 실정에 맞는 여러 가지 방법이 고안되고 있으며, 일부 지역에서는 현장실험을 통한 효율성 평가도 이루어졌다. 그 동안 이루어진 이 주제의 연구 결과로는, 폐각류를 이용한 산성광산배수의 중화 및 금속이온 제거(김주용 등, 1999), ALD (anoxic limestone drainage)와 SAPS (successive alkalinity producing system)를 이용한 산성광산배수 처리(황지호 등, 1999), 벚짖과 우분을 활용한 산성광산배수

정화(정영욱 등, 1997), 석회석을 활용한 중화처리 기법(류경근 등, 1996), 인회석을 활용한 산성광산배수의 처리 기술(최정찬, 1996; 최정찬·이민희, 2004), 인산염 자갈을 활용하는 방안(최정찬·West, 1994) 및 제강 슬래그를 이용한 방법(권순동·김선준, 1999) 등이 있다.

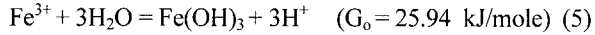
한편, 국외에서는 AMD 관리와 처리기술 중에서 대표적인 처리 방법으로는 소택지법(wetland)과 ALD법(anoxic limestone drains)과 같은 수동적 처리법(passive treatment)과 탄산염, 암모니아 등을 이용한 화학물질 처리법 및 3가철을 환원시키는 황환원박테리아(SRB, sulfur reducing bacteria) 등을 활용한 생물학적 처리 방법 등이 있다(Hedin et al., 1994; Brugam et al., 1996; Gazea et al., 1996; Jung, 2001; 정명채, 2004). 이 이외도 전기화학적 방법을 활용한 처리 방법(Shelp et al., 1995; Shelp et al., 1996), 탄산염물질의 장벽의 활용(Webb and Sasowsky, 1995) 등이 있다.

이러한 연구 중에서 그 동안 수행된 연구는 주로 우분과 석회석을 활용한 SAPS (successive alkalinity producing system)의 적용이었으며(정영욱 등, 1997; 정명채, 2004), 이 경우에는 우분에 의한 환원의 효율이 낮은 단점이 있었다. 이에 최근에는 제강슬래그를 활용하여 환원환경에 의한 금속의 침전을 향상시키는 연구가 진행되었다(권순동·김선준, 1999). 그러므로 이 연구에서는 전통적인 SAPS의 효율을 증대시키기 위하여 제강슬래그를 적용한 SAPS의 처리 효율을 검증하고자 하였다. 즉, 우리나라의 대표적인 석탄광 밀집지역인 강원도 정선군에 위치한 삼척탄좌 정암광업소의 유출수를 대상으로 제강 슬래그, 우분 및 석회석을 활용하여 pH의 증가, Fe 이온 및 황산염이온의 제거 등을 포함하는 AMD 정화 능력을 고찰하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 처리 원리와 처리물질의 선정

이 연구의 목적은 제강슬래그, 우분 및 석회석 등을 활용하여 AMD에 용해된 철과 알루미늄 등의 금속과 황산염이온 등을 환원 및 염기성환경으로 변화시켜 침전을 유도하여 AMD를 효과적으로 처리하는 것이다. 우선, 환원에 의한 작용은 황산염이온을 황이온으로 환원시켜 금속과 침전을 유도하는 것이다. 또한 철, 알루미늄 등은 pH의 증가에 따라 수화물로 침전이 된다. 통상 pH가 1.0씩 증가하면 3가철 및 알루미늄의 농도는 1/1,000로 감소된다. 즉, 25°C, 1기압에서 철과 알루미늄이 물과 반응하여 수화물로 침전되는 화학식은 다음과 같다.



식 (5)와 식 (6)을 활용하여 평형상수(K)를 계산하면 Fe는  $\log K = -4.54$ , Al은  $\log K = -16.76$ 이다. 이를 금속의 농도와 pH와의 관계로 풀면 다음과 같다.

$$\log[\text{Fe}^{3+}] = 4.54 - 3\text{pH} \quad (7)$$

$$\log[\text{Al}^{3+}] = 16.76 - 3\text{pH} \quad (8)$$

물론 타 원소와의 상호관계에 따라 다소 효율에는 차이가 있겠지만, pH의 상승에 의해 철과 알루미늄 등이 수산화물로 침전되는 원리를 적용하여 이들 양이온을 효과적으로 처리할 수 있다. 다만, pH의 상승과 철 및 알루미늄의 수산화물로의 침전은 항상 비례관계가 있는 것은 아니다. 즉, Al에 대한 Eh-pH diagram에서  $10^{-4}\text{M}$ 의 Al 농도를 가정하면, pH가 3.7~11.3의 범위에서 수산화이온과 결합한 침전 형태인 gibbsite( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )가 안정하지만 이후에는 이온상태의  $\text{AlO}_2^-$ 가 안정영역이 된다. 또한  $10^{-6}\text{M}$ 의 Al 농도인 경우에는 pH가 4.4~7.25에서 안정한 수산화물이 생성되기도 한다. 그러므로 지나친 pH의 상승은 상대적으로 침전효율을 저하시킬 수도 있다(Brookins, 1988). 또한  $10^{-6}\text{M}$ 의 Fe의 경우, Eh=0.78 mV, pH=3 전후에서  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 침전되기 시작하여 염기성 및 환원 환경으로 가면서 대부분 수산화물로의 침전이 우세한 경향을 보인다(Brookins, 1988).

이 연구에서는 환원작용과 적절한 pH의 상승에 의한 AMD의 제거효율을 실험하고자 하였다. 이 연구에서 사용된 제강슬래그는 포항제철에서 공급받은 bottom ash이며, 우분은 충북 제천시의 한 농가에서 공급받았다. 석회석은 충북 단양군에 소재한 (주)형신양회에서 채광하고 있는 고순도의 석회석 원석(CaO 53%)을 파쇄하여 사용하였다.

## 2.2. 처리 시설 구성도

처리의 효율을 점검하기 위해 batch test를 수행하여 처리시스템을 자체적으로 제작하였다. Batch test 결과, 적절한 처리효과를 얻기 위해서는 제강 슬래그는 10~30 g/L, 우분은 10~30 g/L, 석회석은 500 g/L로 처리하는 것이 가장 효과적이었다. 본 실험에서는 이를 응용하여 10 L 용기에 상부에서 하부로 제강 슬래그 75 g, 우분 75 g, 석회석 2,500 g을 넣고 삼척탄과 정암광업소의 유출수 5 L를 첨가한 후, 40일간의 변화를 관찰하였다. 또한, 제강 슬래그의 효율성 재고와 우분 및 석회석으로 충전하여 처리하는 SAPS(Successive Alkalinity Producing System)의

**Table 1.** Physical and chemical properties of acid mine water from the Jeongam coal mine

Parameters	Value	Parameters	Value
pH	3.07	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	0
Eh (mV)	564	Al (mg/L)	121
EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2,370	Ca (mg/L)	36
TDS (ppm)	1,200	Fe (mg/L)	14.5
Salinity (‰)	0.8	Mg (mg/L)	68.3
DO (ppm)	4.06	Mn (mg/L)	10.1
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	1,043	Zn (mg/L)	2.64

EC = electric conductivity, TDS = total dissolved solid, DO = dissolved oxygen

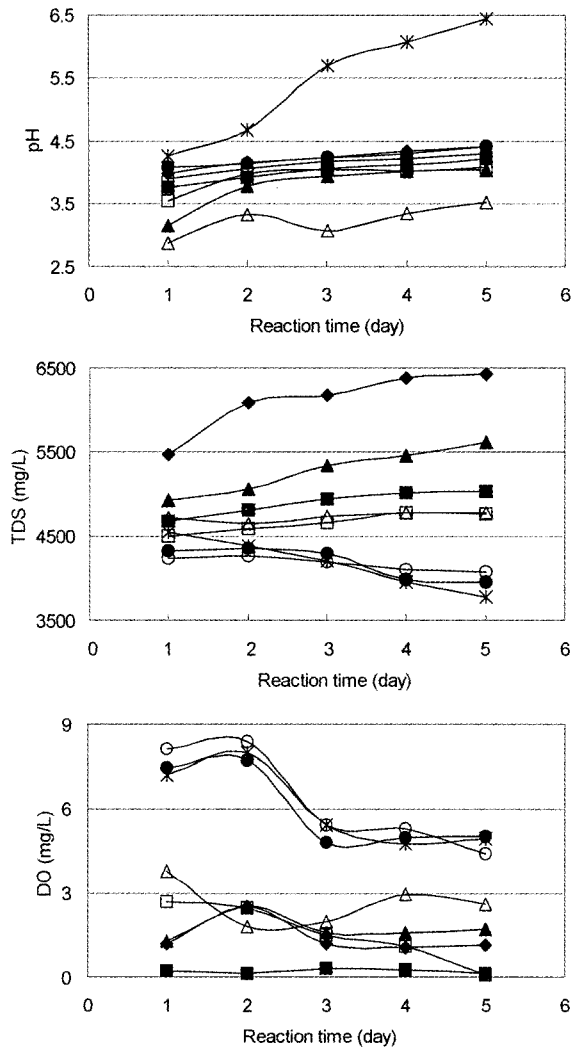
처리 효율을 조사하기 위하여 원수 → 제강 슬래그 → SAPS1 → SAPS2 → 침전조 → 산화조의 순서로 처리시스템을 구성하였다.

## 2.3. 원수의 물리화학적 특성

실험에 적용된 산성 광산수는 삼척탄과 정암광업소의 유출수로서, 이 산성수의 총용존고형물량(TDS, total dissolved solid)이 2,000 mg/L을 초과하여 기기의 측정 상한값에 가까워 편의상 이를 프랑스에서 제작된 Millipore Q-plus system으로 처리된 탈이온순수로 희석하여 총용존고형물량을 1,200 mg/L로 조절된 시료를 처리 실험용 원수로 활용하였다. 원수의 물리화학적 특성과 대표적인 양이온 및 음이온의 농도를 Table 1에 제시하였다.

## 2.4. 시료의 채취와 분석

각 단계별로 처리수가 유입되므로 처리에 따른 시간적인 격차를 고려하여 우분과 석회석으로 충전한 SAPS형 처리조에서 처리되는 최소한의 기간인 3일 이후에 처리수를 채취하였다. 각 시료는 초기에는 1일 1회의 빈도로 후기에는 3~10일에 1회의 시료를 채취하였다. 매회 채취된 처리수는 일반적인 물시료 채취 및 처리 방법이 적용되었으며, 물리화학적 특징인 온도, pH, 총용존고형물량(TDS, total dissolved solid), 전기전도도(EC, electric conductivity), 용존산소량(DO, dissolved oxygen), 염도(salinity) 등을 측정하였으며, 적정법을 적용하여 중탄산염이온(bicarbonate,  $\text{HCO}_3^-$ ) 농도를 측정하였다.  $0.45 \mu\text{m}$  membrane filter를 활용하여 여과한 후, 양이온용은 질산으로 pH를 2이하로 유지하고, 음이온 분석용은 기포를 최소화하여 두 시료 모두 냉장 보관하였다. 화학분석은 ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 300 XL)를 활용하여 As, Cd, Cu, Pb, Zn 등 총 18개 원소를 분석하고, IC를 활용하여  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  등을 분석하였다.



(□ = steel mill slag 30 g/L, ■ = steel mill slag 50 g/L, △ = cow manure 10 g/L, ▲ = cow manure 30 g/L, ◆ = cow manure 50 g/L, ○ = limestone 100 g/L, ● = limestone 300 g/L and \* = limestone 500g/L)

Fig. 1. Variations of pH, TDS and DO of acid mine water treated by steel mill slag, cow manure and limestone for batch test.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. Batch test 결과와 평가

##### 3.1.1. 제강슬래그, 우분 및 석회석 적정량 산출

연구의 효과를 높이고 기본적인 설계를 위한 기초조사로서 batch test를 실시하였다. 이 실험에서는 석회석, 우분 및 제강 슬래그의 적정량과 반응시간에 따른 처리 효과 등을 조사하였다. 실험에서는 1 L의 시료에 30과 50 g의 제강 슬래그를 첨가한 후의 변화, 10, 30, 50 g의 우분을 첨가한 후 및 100, 300, 500 g의 석회석을 첨가한

후, pH, 총용존고형물량 및 용존산소량 등을 측정하였다. 측정 결과, 제강 슬래그로 처리된 산성수의 pH는 약 5.0으로 상승되었으며, 용존산소량은 0.2 mg/L 이하로 감소하였다. 하지만 제강 슬래그에 함유된 탄산염이온의 부분적인 용출로 인해 TDS는 처음보다 4배정도 증가된 4,500~5,000 mg/L로 측정되었다. 우분으로 처리된 산성수도 유사한 경향을 보였으며, 석회석으로 처리된 산성수의 경우, pH의 상승효과가 높아 5일 후에는 중성인 7.0에 가까웠다(Fig. 1). 이러한 결과를 분석하여 각 물질의 적정량을 산출하였다. 즉, 다량의 제강슬래그와 우분의 사용에 의한 초기 TDS의 상승과 과량의 석회석에 의한 pH의 과다 상승으로 인한 Al(OH)<sub>3</sub> 침전을 등을 고려하여, 정암광업소의 산성 유출수의 처리에는 산성수 1 L를 기준으로 제강 슬래그는 10~30 g, 우분은 건조중량을 기준으로 10~30 g, 석회석은 평균 입도 2-10 mm 크기를 기준으로 500 g 정도가 적당한 것으로 판단되었다.

##### 3.1.2. 예비처리 실험

앞에서 적용한 실험을 기초로 1개의 실험조를 제작하여 적용성을 검토하였다. 즉, 20 L 용기에 상부에서 하부로 제강 슬래그 150 g, 우분 150 g, 석회석 5,000 g을 넣고 삼척탄좌 정암광업소의 유출수 10 L를 첨가한 후, 40일간의 변화를 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 pH는 2~3일 이내에 6.5~7.0 정도로 상향되었다. TDS의 경우는 원수에 비해 높은 값을 보이고 있으며, 이는 유기물(우분)의 분해에 의한 암모늄이온의 증가와 석회석에서 용출된 중탄산염의 생성으로 설명될 수 있다. 환원환경의 효과를 볼 수 있는 용존산소의 변화를 보면, 2~3일 이내에 환원환경에 가까운 1.0 mg/L 이하를 보이고 있으며, 이러한 변화는 Eh에서도 잘 관찰되고 있다. 이러한 조사를 종합하여 제강슬래그와 SAPS를 조합한 처리시스템의 적용 가능성을 점검하였다.

##### 3.2. 처리시스템의 처리 효과 평가

산성광산수의 정화에 활용되고 있는 기술 중의 하나는 우분과 석회석으로 충전한 SAPS 처리방법이지만, 이 연구에서는 기존의 SAPS 처리와 더불어 제강 슬래그의 적용성을 검토하기 위하여 제강 슬래그와 2개의 SAPS를 복합적으로 적용하였다. 각 단계에 대한 산성광산수의 처리를 위한 각 처리조의 용량은 10 L, 유속은 1.5 mL/min로 각각의 처리조에서의 체류시간은 4일로 구성하였다.

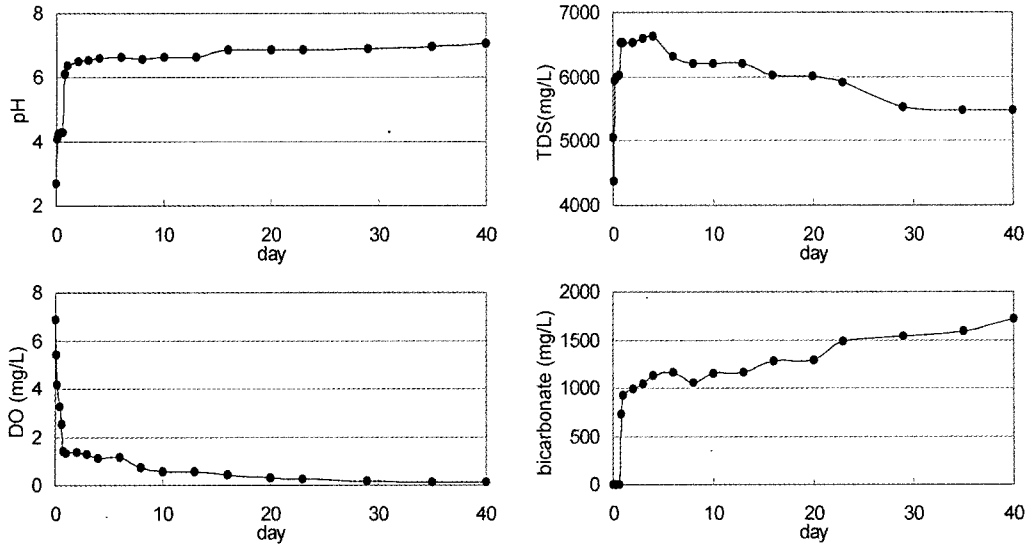
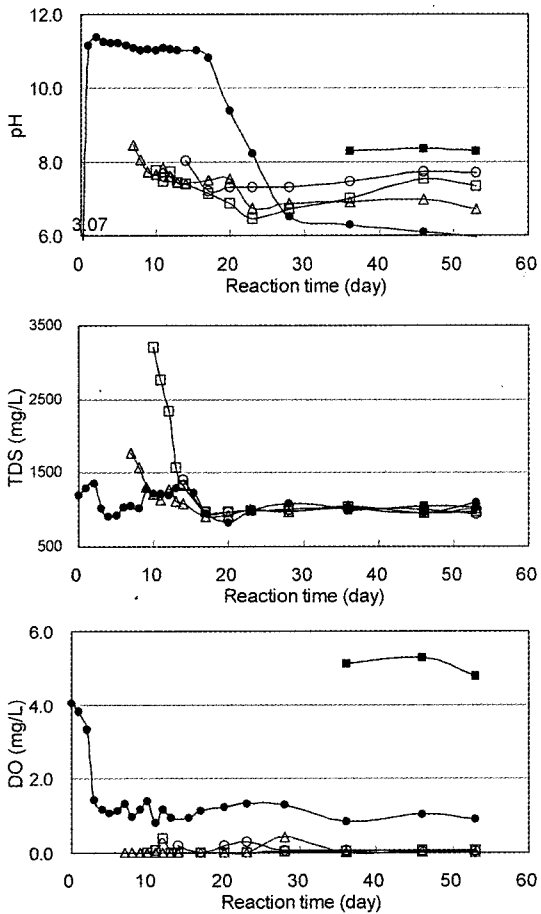


Fig. 2. Variations of pH, TDS, DO and bicarbonate in acid mine water by feasibility test using steel mill slag and SAPS.



(● = steel mill slag, △ = SAPS 1, □ = SAPS 2, ○ = precipitation tank, ■ = oxidation tank)

Fig. 3. Variations of physical and chemical properties of acid mine water treated by steel mill slag and SAPS.

3.2.1. 물리화학적 특성의 변화

각 단계별 처리에 대한 54일간의 조사 결과 중에서 물리화학적 특성을 Fig. 3에 도시하였다. 우선 pH의 변화를 보면, 제강 슬래그를 통과한 산성수는 수 시간 이내에 약 11 정도의 pH를 갖는 알칼리 수로 변화되어 높은 pH 상승을 보였다. 제강슬래그의 양이 매우 적음에도 불구하고 이러한 결과를 얻음으로써 제강 슬래그를 활용한 산성수의 중화를 실험적으로 확인할 수 있었다. 특히, 단순히 석회석만을 활용할 경우에는 pH의 증가를 위해 다량의 석회석이 필요하므로 제강 슬래그를 활용하면 이를 보완할 수 있다는 결과를 얻었다. 다만, 15여일이 지나면서 중화의 능력이 다소 감소되지만 장기간의 처리 결과에서 6.0 이상의 pH를 유지할 수 있어 3.0 정도의 산성수 정화에 탁월한 효과가 있음을 입증하였다. 우분과 석회석으로 충전한 SAPS 처리조의 경우, 초기에는 9.0 정도의 pH값을 보이며 이후 안정되어 7.0 정도의 중성을 계속 유지하고 있다. 이러한 결과를 통해 과거 AMD 정화를 위해 사용된 SAPS 처리 방법이 비교적 효과적임을 입증할 수 있었다.

처리조의 산화환원조건을 점검할 수 있는 Eh의 변화를 보면, 대부분의 처리조에서 처리 직후에 즉시 환원환경으로 변화됨을 보여 준다. 제강 슬래그의 경우, 0가철로 구성된 제강 슬래그가 산화되면서 다른 물질을 환원시켜 수일 이내에 환원환경이 형성되었으며, SAPS는 우분에 함유된 물질이 분해하면서 산소를 모두 소비함으로써 환원환경이 형성되었으며, 반응조의 전 기간을 걸쳐 모두 환원환경이 잘 일어나고 있다.

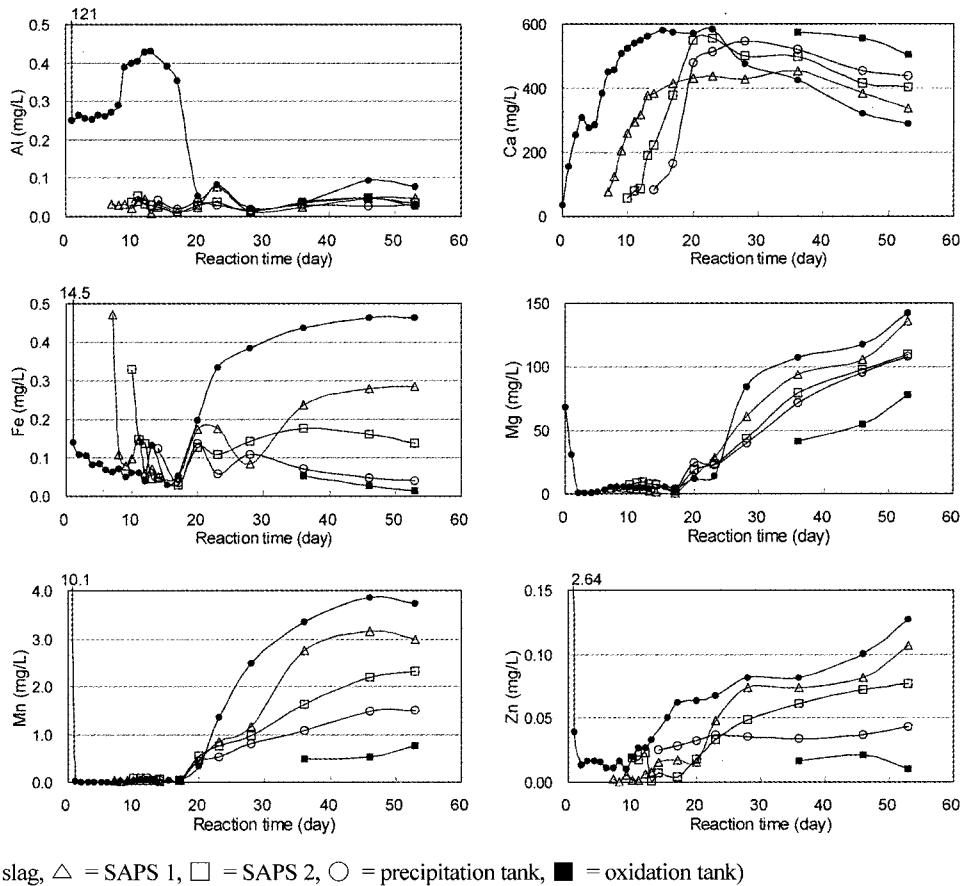


Fig. 4. Variations of some cations in treated acid mine water using steel mill slag and SAPS.

처음에 약 1,200 mg/L로 시작한 TDS는 반응초기에 3~4배 정도 증가되었다. 이러한 경향은 batch test에서도 관찰되었으며, 그 원인으로는 제강 슬래그에 함유된 일부 물질의 용출, SAPS에서 우분의 환원과정에 암모니아의 유출, 석회석에서 탄산염 계열의 이온이 용출되어 나타나는 현상 등으로 판단된다. 이러한 경향은 시간이 지남에 따라 안정되어 약 10일 이후부터는 초기값과 유사한 경향을 보였다. 이후, 약 1,000 mg/L 정도로 안정화하여 일정하게 유지되는 경향을 보였다.

대부분의 처리에서 용존산소량은 1.0 mg/L 이하를 보이고 있어 환원성 처리가 효과적으로 이루어지고 있음을 시사해 준다. 즉, 처리시설의 시작과 동시에 용존산소의 양이 격감하여 1~2일 이내에 매우 낮은 용존산소량을 보이고 있어 황산염의 황화물로의 변화를 판단할 수 있으며, 일부 중금속의 침전도 예상되었다.

### 3.2.2. 양이온의 변화

AMD에서 처리를 필요로 하는 대표적인 양이온으로는

Al, Fe, Mn 등이다. 우선 Al의 처리를 보면, 초기의 121 mg/L에서 수 시간 이내에 0.3 mg/L 이하로 감소되는 경향을 보인다. 이후 연속적인 시스템임에도 불구하고 그 처리 효율이 매우 높았다. 특히 제강 슬래그보다 SAPS에서 더 높은 처리 효율을 보였다. 14.5 mg/L로 시작한 Fe의 경우도 처리 직후 0.15 mg/L 이하로 격감하는 경향을 보였다. 다만 시간이 지남에 따라 처리의 효율이 다소 떨어져 40여일 이후에는 다소 증가되고 있지만 이 역시 0.5 mg/L 이하로 검출되어 비교적 높은 철의 제거 효율을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 Mn과 Zn에서도 유사하게 적용되었다. 물론 시간이 지남에 따라 초기의 처리 효율보다 높지는 않아도 적절한 처리 수준 이하로 잘 적용되고 있다(Fig. 4). 이러한 양이온의 감소 현상은 정명채(2004)가 수행한 SAPS를 활용한 AMD 처리에서도 확인된 바 있으며, 이들 침전물질의 SEM 관찰 결과, 대부분 금속수화물로 존재함을 확인한 바 있다.

한편, 석회석의 처리와 제강슬래그에 의해 Ca함량은 시간에 따라 증가되는 양상을 보였다. 이러한 결과는 산성

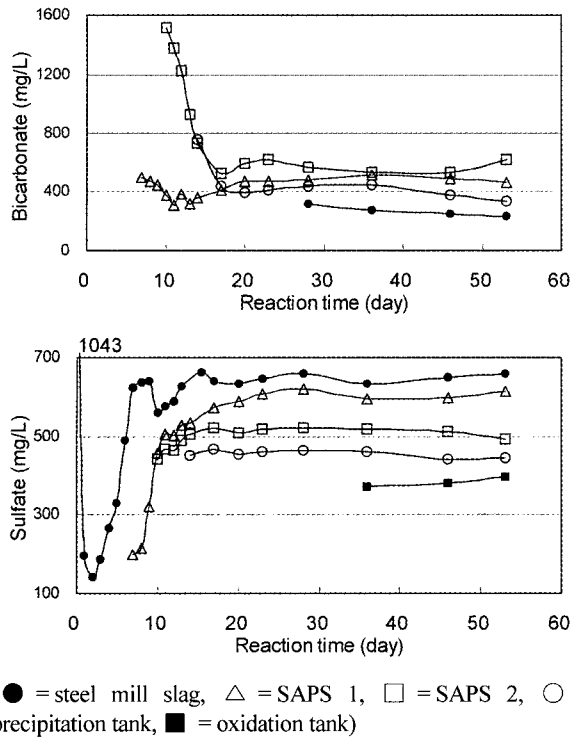


Fig. 5. Variations of bicarbonates and sulfates in treated acid mine water using steel mill slag and SAPS.

수의 중화 효율을 간접적으로 시사해 주는 결과로 판단되며, 적어도 20여일 이후에 암석에 함유된 Ca 성분이 서서히 용출되는 경향을 보여주었다. 이러한 변화는 Ca의 용해도와 관련될 것으로 판단된다. 이러한 경향은 지구화학적으로 유사한 거동을 갖는 Mg에서도 관찰되었다.

### 3.2.3. 음이온의 변화

음이온 중에서 가장 중요한 변화는 중탄산염의 농도 변화와 황산염 이온의 감소로 요약할 수 있다. 최초의 시료에 대한 pH값이 3.0이므로 중탄산염의 농도를 측정할 수는 없었다. 그리고 제강슬래그의 경우, 초기부터 약 20일까지는 pH가 8.3 이상으로서 대부분 탄산염으로 존재하고 있어 중탄산염이온의 농도를 측정할 수 없었다. 이후 400 mg/L의 함량을 유지하였다. SAPS에서도 400 mg/L 전후의 중탄산염이 지속적으로 발생되어 산성수의 중화에 절대적인 영향을 미치고 있었다. 황산이온의 경우, 반응초기에 급격히 감소되었다가 20여일 이후에 모든 처리조에서 안정한 값을 보였다. 즉, 초기에 1,000 mg/L의 황산이온이 시간이 지나면서 400~600 mg/L 정도의 안정된 형태를 보이고 있어 황산이온이 황화물로 변화되었음을 잘 관찰할 수 있었다(Fig. 5). 이와 유사한 선행 연구에

따르면(정명채, 2004), 이러한 경향은 양이온이 황화물로 침전된 결과로 제시한 바 있으며, 이번 연구에서도 이에 대한 확인이 가능하였다.

## 4. 결 론

삼척탄좌 정암광업소의 유출수를 이용하여 제강 슬래그와 우분 및 석회석으로 충전하여 처리하는 SAPS 등으로 처리한 결과, 양이온의 주요 처리 대상원소인 Al, Fe, Mn 등은 반응 초기에 즉시 처리되는 경향을 보였다. 이후 시간에 따라 다소 변동은 있지만 전체적으로 90% 이상의 효과적인 처리효율을 확인할 수 있었다. pH의 변화에서도 대부분의 처리에서 수 시간 또는 수 일 이내에 중성에 가깝거나 그 이상의 pH로 증가하는 경향을 보였으며 약 2개월간의 지속적인 모니터링에서도 꾸준히 이들 값으로 유지되어 매우 높은 효율성을 보였다. 또한 자연적으로 중탄산염의 농도 증가, Ca, Mg 이온의 용출도 증가와 같이 buffering 효과를 보일 수 있는 양/음이온이 증가되어 Al, Fe, Mn 등의 금속이 수화물로 침전될 수 있는 가능성을 확인하였다. 더불어 AMD에서 꼭 처리해야 하는 황산이온은 1,043 mg/L에서 409 mg/L로 61% 정도 감소하여 그 효율성이 입증되었다. 특히, 연구대상시료의 황산이온농도가 매우 높은 수준임에도 불구하고 높은 제거 효율을 보여주는 것으로써 제강슬래그와 SAPS를 여러 개 연결할 경우 그 처리 효과를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

## 사 사

이 연구는 환경부의 토양오염확산방지연구(M10304000003-04L0400-00300)의 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 권순동, 김선준, 1999, 제강 슬래그를 이용한 산성광산배수(AMD)의 처리에 관한 연구, 지하수환경학회지, 6(4), 206-212.
- 김주용, 전효택, 정명채, 1999, 산성광산배수의 처리를 중화제로서 폐각류의 이용가능성 평가, 한국자원공학회지, 36(5), 319-327.
- 류경근, 이상훈, 안종만, 박재구, 1996, 석회석을 이용한 산성광산 폐수의 중화처리에 관한 연구, 한국자원공학회학술대회논문집, p. 338-349.
- 석탄산업합리화사업단, 1995, 폐광에 따른 광산지역 환경 개선 연구(폐수, 폐석), 석탄산업합리화사업단, 서울, p. 268

- 석탄산업합리화사업단, 1997, 사업단 10년사, 석탄산업합리화사업단, 서울, p. 628.
- 송석환, 민일식, 김명희, 이현구, 1997, 금산 대성 탄광지역 산성 폐수에 의한 오염, *자원환경지질*, **30**(2), 105-116.
- 오대균, 김정엽, 전효택, 1995, 동해 탄광 주변 산성광산 폐수와 하상퇴적물의 지구화학, *자원환경지질*, **28**(3), 213-220.
- 전효택, 김주용, 최시영, 1998, 폐 석탄광 주변 지구화학적 환경의 중금속 오염평가 - 강릉탄전 임곡천 일대를 중심으로 -, *자원환경지질*, **31**(6), 499-508.
- 정명채, 2003a, 영월, 정선 및 평창지역 폐 석탄광 산성광산배수의 환경오염 평가, *자원환경지질*, **36**(2), 111-121.
- 정명채, 2003b, 문경지역 폐 석탄광 광산배수의 환경오염 평가, *한국지구시스템공학회지*, **40**(5), 428-436.
- 정명채, 2004, Successive alkalinity producing system(SAPS)을 이용한 폐 석탄광 산성광산배수 처리, *대한환경공학회지*, **26**(11), 1204-1210.
- 정영욱, 민정식, 이현주, 권광수, 1997, 벚꽃 및 우분을 이용한 산성광산배수 정화, *지하수환경*, **4**(3), 116-121.
- 지상우, 김선준, 안지현, 1997, 문경 단봉탄광 폐석장 유출수의 조성변화, *지하수환경*, **4**(4), 169-174.
- 최정찬, 1996, 인회석을 이용한 산성광산폐수 처리기술 평가, *대한지질학회논문요약집*, 80-81.
- 최정찬, 이민희, 2004, 고로폐광산 침출수 처리대책 설계, *지하수토양환경*, **9**(2), 1-10.
- 최정찬, West, T. R., 1994, 광산 산성수 처리를 위한 인산염 자갈의 침전제로서의 역할 평가, *지하수환경*, **1**(1), 16-22.
- 한동준, 임재명, 이찬기, 이해승, 1997, 석탄폐석의 흡착능 및 흡착제로의 활용방안에 관한 기초 연구, *한국토양환경학회지*, **2**(2), 61-72.
- 황지호, 전효택, 정명채, 1999, 도계탄광 주변 산성광산배수의 처리에 대한 연구, *한국자원공학회지*, **36**(4), 260-268.
- Brookins, D.G., 1988, *Eh-pH diagrams for geochemistry*, Springer-Verlag, London, p. 176.
- Brugam, R.B., Gastineau, J., and Ratcliff, E., 1996, The neutralization of acidic coal mine lakes by additions of natural organic matter: a mesocosm test, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics Abstracts*, **33**, 324-352.
- Gazea, B., Adam, K., and Kontopoulos, A., 1996, A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage, *Minerals Engineering*, **9**(1), 23-42.
- Hedin, R.S., Nairn, R.W., and Kleinmann, R.L.P., 1994, *Passive treatment of coal mine drainage*, Bureau of Mines Information Circular. USA, p. 35.
- Jung, M.C., 2001, Environmental assessment and management for acid mine drainage by past coal mining activities in the middle part of Korea, *Proceedings of the 3rd Asia-Pacific Symposium on Environmental Geochemistry*, Gwangzho, China, p. 35.
- Sengupta, M., 1993, *Environmental impacts of mining: monitoring, restoration, and control*, Lewis publisher, USA, p. 494.
- Shelp, G.S., Chesworth, W., and Spiers, G., 1995, The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method; part 1: Employing scrap iron as the sacrificial anode, *Applied Geochemistry*, **10**(6), 705-713.
- Shelp, G.S., Chesworth, W., and Spiers, G., 1996, The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method; part 2: Employing aluminium and zinc as sacrificial anodes, *Applied Geochemistry*, **11**(3), 425-432.
- Webb, J.A. and Sasowsky, I.D., 1995, The interaction of acid mine drainage with a carbonate terrane: evidence from the Obey River, north-central Tennessee, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics Abstracts*, **32**, 210A-211A.