

우분과 참나무 폐목을 이용한 산성광산배수의 처리에 관한 연구

안종만¹ · 이현주¹ · 김기호² · 이용복² · 최상일^{2*}

¹한국광해관리공단, ²광운대학교 환경공학과

A Study on Treatment of Acid Mine Drainage Using an Cow Manure and Spent Oak

Jong-Man An¹ · Hyun-Ju Lee¹ · Ki-Ho Kim² · Yong-Bok Lee² · Sang-Il Choi^{2*}

¹Mine Reclamation Corp.

²Department of Environmental Engineering, Kwangwon University

ABSTRACT

Although facilities for the passive treatment of AMD (Acid Mine Drainage) are currently operating in Korea, their removal efficiency for heavy metals is relatively low in average (only 80%). Passive treatment system is composed of oxidation tank, SAPS (Successive Alkalinity Producing System), and wetland. In the treatment system adopted in Korea, SAPS (Successive Alkalinity Producing System) plays a major role to remove about 65% of heavy metals through a precipitation. However, the efficiency of SAPS is limited due to the use of mushroom compost (MC) as a organic material and of limestone as a neutralizer. Therefore, this research was performed to search for alternative organic materials through the field test. We tested two types of mixed organic materials: 1) cow manure and spent oak (herein, CO) and 2) cow manure and sawdust (herein, CS). For comparison mushroom compost (herein, MC) was also tested. The result showed that the average Fe removal efficiency was 91.38% with CO, 85.19% with CS, and 91.58% with MC. Thus, CO can be effectively used as an alternative of MC in the SAPS system for heavy metals removal.

Key words : Cow manure, Sawdust, Mushroom compost, Acid Mine Drainage, Successive Alkalinity Producing System

1. 서 론

국내에서 산성광산배수(Acid Mine Drainage; AMD)는 물리화학처리(active treatment) 또는 자연정화처리(passive treatment) 시스템으로 중화 처리하고 있다. 국내에서 AMD 처리가 본격적으로 시작된 것은 1990년대 중반 석탄산업합리화사업단에 의한 광해복구사업이 시작되면서부터이다(배봉구, 1996). 즉, 1995년 광해방지전담기관의 발족과 더불어 국내의 Acid Mine Drainage(AMD) 정화에 대한 연구도 활발하게 이루어졌다(박천영 외, 2002; 정명채와 강만희, 2002; 오선혜 외, 2009). 국내 Acid Mine Drainage(AMD)의 처리에서는 자연정화처리 방식을 선호하고 있는데, 이는 자연정화처리 방식이 물리화학적 처리

방식에 비하여 낮은 유지비용과 적은 현장관리 시간, 낙후지역의 적용가능, 그리고 보다 자연친화적인 처리 등의 장점을 가지고 있기 때문이다.

우리나라에서는 1990년대 중반 이후로 폐탄광의 AMD를 정화하기 위하여 자연정화시설을 35개 이상 설치하여 지금까지 운영하고 있다(한국광해관리공단, 2008). 국내 자연정화시설은 크게 산화조, SAPS(Successive Alkalinity Producing System; 연속 알칼리생성 시스템), 소택지로 구성되어 있다. 자연정화시설에서 철, 알루미늄 및 망간을 포함한 중금속의 평균 처리효율은 80%에 불과하고, 대부분의 중금속은 SAPS에서 65% 정도 제거 및 퇴적된다(안종만, 2010). 국내 및 외국에서 가장 많이 사용하고 있는 자연정화시설에서 제일 중요한 역할을 하는 반응조가

*Corresponding author : sichoi@kw.ac.kr

원고접수일 : 2011. 2. 8 심사일 : 2011. 4. 26 게재승인일 : 2011. 4. 26
질의 및 토의 : 2011. 6. 30 까지

SAPS이다. 우리나라의 SAPS에는 바닥 하부에 0.1~0.3 m 두께의 석회석을 포설하고, 그 위에 0.3~3 m 두께의 버섯 퇴비를 채운다. 버섯퇴비 상부에는 AMD를 1~3 m를 채워 혐기성 환경을 만들어 주는 시스템이다. AMD는 SAPS에 유입된 후 버섯퇴비, 석회석 층을 순서대로 통과하여 배수된다. AMD는 유기물 층을 통과하면서 유기물의 분해작용으로 산소를 모두 소모시키고 Fe³⁺를 발생하게 한다. 석회석 층은 알칼리도를 지속적으로 공급해 주게 된다. SAPS에서 가장 중요한 역할을 하는 유기물질과 SRB(황산염 환원 박테리아)이다. 특히, 유기물질은 황산염 환원반응이 잘 일어날 수 있게 한다. 국내에서는 유기물질로 버섯퇴비만 사용하고 있어 다양한 유기물질 적용 사례가 없는 실정이다. 최근들어 국내외적으로 다양한 유기물질 연구사례가 보고되고 있으며 괄목할 만한 성과가 기대된다(Cocos et al., 2002; 이지은 외, 2006; Zagury et al., 2006; Barros et al., 2006; Pruden et al., 2006; Neculita and Zagury, 2008). 버섯퇴비 외의 고효율 혼합 유기물질을 개발하여 이용하는 것이 가장 시급히 해결해야 할 과제임에는 틀림없다. SAPS가 Kepler(1994)에 의해 처음 제안되었을 때의 주된 기능은 지속적인 알칼리도의 공급을 통하여 AMD를 처리하는 것이었으나, 이후 SAPS의 유기물 층 내에서 SRB에 의한 황산염 환원과 금속 황화물의 침전이 밝혀지면서(Hedin et al., 1989), AMD 처리에 있어서 황산염 환원이 중요하게 인식되기 시작하였다(Elliott et al., 1998; Gusek, 2002).

국내의 광산은 지형학적 특성상 대부분 고산지대의 산간오지나 협곡에 위치하고 있다. 때로는 광산 시설물과 인접하여 주거시설, 산업시설 및 공공시설이 있는 경우가 많다. 이러한 제약 조건으로 인해 국내 자연정화시설에서는 정화에 필요한 넓은 면적의 부지를 확보하기가 매우 어려운 실정이다. 자연정화시설은 넓은 부지에 각각의 반응조 면적을 크게 시설하고 동일한 반응조를 많이 설치할수록 정화효율이 높아진다. 자연정화시설에서 SAPS는 우수한 중금속 처리효율을 보이고 있는 가장 중요한 공정이지만, 시간이 경과함에 따른 투수율 감소, 중화물질의 피복현상, 배수관의 막힘 현상 등의 문제점을 가지고 있다. 특히, SAPS 내의 버섯퇴비는 유기물질인 탄소원의 빠른 고갈로 인한 수명 단축, 버섯퇴비 층의 투수성 저하로 인한 율류발생 등의 문제점을 가지고 있다(임길재, 2002; Ji et al., 2008). 국내에서 AMD를 정화하기 위한 유기재료는 양송이 버섯농장에서 사용하고 버린 폐상퇴비를 주로 사용하여 왔다. 폐상퇴비는 충남 부여군에서 생산되고 있어 생산지역의 국한에 따라 구입에 애로사항이

있으며, AMD 현장과의 거리차로 인한 운송비 증가 등의 제약이 있다. 자연정화시설에 사용되는 유기물질은 광산별 AMD의 특성을 고려치 않고 단일화된 폐상퇴비를 이용하는 기술적인 한계에 부딪혔다. 이와 같이 SAPS 내의 버섯퇴비는 재료 및 기술의 한계성이 있으므로 이러한 단점을 보완하거나 새로운 처리 방식으로 연구할 필요가 큰 것으로 판단되었다.

이에, 본 연구에서는 SAPS 내의 중화물질인 석회석 사용을 배제하였고, 광산 근처에서 쉽게 구할 수 있는 유기물질을 선정하였다. 기존의 자연정화시설에서 사용하고 있는 버섯퇴비를 대체할 수 있는 새로운 유기물질을 개발하는데 목적이 있다. 기존 연구자들의 논문, 전문가 그룹의 조언 및 국내 자연정화시설의 여건을 종합적으로 검토하여 SAPS의 유기물질인 버섯퇴비의 단점을 보완하기 위해 생분해가 빠른 유기물질과 생분해가 더딘 유기물질을 선정하였다(Kuyucak and St-Germain, 1994, Neculita et al., 2007). 또한, 혼합 유기물질의 처리효율을 비교 및 분석하기 위하여 대조군인 버섯퇴비에 대한 실험을 병행함으로써 실험의 적정성을 입증하였다.

선정된 유기물질은 셀룰로오스 폐기물인 참나무 폐목, 톱밥 그리고 유기물질 폐기물인 우분으로서 이들을 적정 무게비로 혼합하였다. 현장 칼럼실험은 우분과 참나무 폐목(Cow Manure and spent Oak; CO), 우분과 톱밥(Cow Manure and Sawdust; CS) 그리고 대조군인 버섯퇴비(Mushroom Compost; MC)로 구성된 3종류의 칼럼을 사용하여 문경시 소재 석봉-성봉광산의 AMD 현장에서 진행하였다. 본 연구를 통하여 CO 혼합 유기물질의 중금속 처리 효율성, 버섯퇴비 대체 가능성 및 AMD 현장 적용 가능성을 살펴보고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

대조군인 버섯퇴비는 충남 부여군의 버섯농장에서 양송이 버섯을 재배한 후의 퇴비로서 현재 국내 SAPS의 유기물질로 사용되는 버섯퇴비와 같은 것이다. 유기물질 재료인 참나무 폐목은 표고버섯을 재배한 후 발생된 것으로 충북 제천의 농가로부터 구입하였다. 이때 참나무폐목은 3 cm 이하의 크기로 잘라서 사용하였다. 우분은 충남 홍성의 한우농가에서 다른 불순물(퇴비화를 위한 볏짚 혼합 등)을 혼합하기 전에 반건조 상태로 구입하였다. 하상 퇴적물은 강원도 삼척시의 삼마-태정탄광 자연정화시설의 방류수가 배출되는 하천에서 채취하였는데, 혼합 유기물질

Table 1. The carbon and nitrogen content in the pilot-scale column test

Classification	Material	Components	Proportion (%)	C	N	C/N
CO	Organic waste	Cow manure	40	38.61	2.15	31.8
	Cellulosic waste	Spent Oak	40	37.84	0.3	
	Porous media	Creek sediment	20	4.346	0.04	
CS	Organic waste	Cow manure	40	38.61	2.15	38.8
	Cellulosic waste	Sawdust	40	47.78	0.11	
	Porous media	Creek sediment	20	4.346	0.04	
MC	Organic waste	Mushroom compost	100	25.61	2.47	10.4

Table 2. Average data of spot analyses in the field on acid mine drainage

Section	pH	EC (mS/cm)	TDS (mg/L)	ORP (mV)	DO (mg/L)	Acidity (CaCO ₃ mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)
Average	3.55	2.14	1,117.80	460.82	6.42	246	24.42

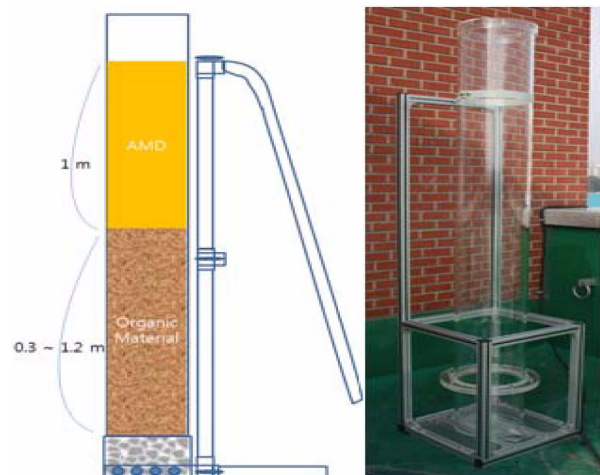
Table 3. Average data of laboratory analyses of acid mine drainage(unit : mg/L)

Section	SO ₄ ²⁻	Al	Fe	Al	Mn	K	Ca	Na
Average	1,277.27	97.22	114.17	97.22	28.97	9.43	310.65	91.68

에 대한 투수성 확보와 황산염환원박테리아(SRB) 활성화를 위해 사용하였다. 혼합 유기물질은 우분, 참나무 폐목 및 톱밥을 각각 혼합하여 만들었다. 혼합 유기물질을 만들기 전에 유기물 시료들을 105°C에서 24시간 동안 건조시켜 실험에 이용하였다. 건조된 시료는 파쇄한 후 원소 분석기(Flash EA, Thermo Finnigan)를 이용하여 탄소와 질소의 함량을 분석하였다(Table 1).

2.2. 실험장치 및 방법

현장 칼럼실험은 경상북도 문경시에 위치한 석봉-성봉 광산의 자연정화시설에서 수행하였다. 석봉-성봉광산의 갯내수 수질은 pH 3.5, Fe 114.1 mg/L, Al 97.2 mg/L, Mn 28.8 mg/L, SO₄²⁻ 1,277.2 mg/L 그리고 산도 246 CaCO₃ mg/L(CaCO₃)로서 매우 강한 산성수의 특성을 보이며 유량은 약 200/day 정도로 측정되고 있다(Table 2, 3). 실험을 위해서 AMD가 처리시설로 유입되는 지점에서 유도관을 설치하여 일부 AMD를 분배조로 이송시킨 후 이를 각각의 실험용 칼럼에 분배시켰다. 현장 반응조는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같이 SAPS의 높이를 고려하여 2 m 높이를 갖고 유입수 및 최종 방류수의 채수가 가능하도록 하였다. 반응조의 규모는 높이 2.3 m, 지름이 0.3 m 인 원통형 칼럼이다. 반응조 내부 최하부 바닥에는 배수용 PVC 유공관을 설치하였다. 반응조 전체 구간의 수위를 쉽게 관찰이 용이하도록 투명 아크릴로 설치하였다. 하

**Fig. 1.** The diagram of column reaction pond in the field and the picture taken before installing.

단 30 cm는 자갈을 깔고 다공판과 망사천을 설치한 후 1 m 높이로 혼합 유기물질을 적치하였다. 혼합 유기물질 위로 수두를 1 m로 유지하였고, 혼합 유기물질 층을 통과한 처리수는 하단의 유공관을 통해 배출되도록 하였다.

이때 배출구의 수위를 2.1 m로 높여주어 수층과 20 cm 가량의 수두차를 두고 배수되도록 하였다. 또한, 배수구에 개폐식 손잡이를 두어 유출수의 유량을 조절할 수 있도록 하였다. 유량을 매주 측정 및 조절하여 체류시간을 3일로 조정하였다. 가동 초기에 박테리아의 적응 및 황산염 환원 조건을 형성하기 위해서 일주일 동안 AMD를 채워둔



Fig. 2. The whole view of pilot-scale column test.

채로 배출을 시작하였다.

현장 칼럼실험에 사용된 혼합 유기물질은 CO 및 CS를 일정 무게비(1 : 1)로 혼합한 2개 대체기질 후보균과 대조균인 MC로 구성된 것 등 총 3개 종류로 구성하여 176일간 수행하였다. 황산염환원박테리아의 접종을 위해 pH 3 가량의 배출수가 흐르는 강원도 도계 삼마-태정 광산 자연정화시설의 방류수 주변 하상퇴적물을 채취하여 무게비 20%를 첨가하였다.

2.3. 시료채취 및 분석

시료의 채취는 초기에 1주일 단위로 수행하였고, 칼럼인 반응조가 안정된 후에는 2, 3주 간격으로 수행하였다. 유량조절과 현장측정은 매주마다 수행하였다. 시료채취와 동시에 pH와 산화-환원 전위(Redox potential, ORP)를 측정하였다(HACH 101). 아울러, 용존산소량(DO)의 분석도 수행하였다(HACH 101, LDO probe 사용). 일부 시료는 0.45 μm(Whatman)로 부유물질을 제거한 후 황화수소(methylene blue method, HACH DR 4000), 황산염이온(sulfaVer 4 method, HACH DR 4000), 2가 철(phenanthroline method, HACH DR 4000) 등을 분석하였다. 실내 분석용 시료는 양이온 분석용과 음이온 분석용으로 나누어 보관하였다. 양이온 분석용 시료의 경우, 시간이 경과함에 따른 양이온들의 벽면흡착을 방지하기 위해 농질산을 가하여 pH를 2이하로 만들어 보관하였다. Fe, Al, Mn 등의 양이온은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; Jobin Yvon 38)를 이용하여 분석하였다. SO₄²⁻는 IC(Ion Chromatography; Dionex series)를 이용하여 분석하였다.

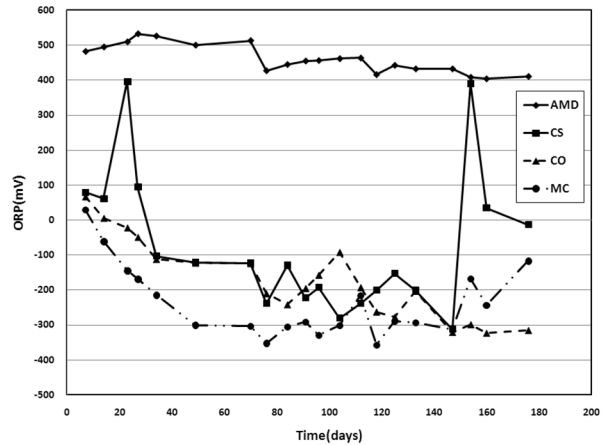


Fig. 3. The change of ORP values in column test with diverse materials.

3. 결과 및 고찰

현장 칼럼실험에서 CS의 경우 태풍의 영향으로 가동 초기 우분이 압착되면서 투수성의 심각한 저하가 발생되었다. 또한, 2010년 9월초 많은 피해를 준 태풍 근파스의 영향으로 9월 1일과 7일 사이에 갭내수 유량이 급격하게 증가하면서 현장 칼럼에 영향을 주어 CS의 경우에 현장 칼럼 혼합 유기물질 층에 누수로(채널)를 형성하였다. 이 때문에 154일 측정 자료부터 이전과 다른 수질특성을 보였다. CS의 채널 형성은 9월 14일과 9월 23일 사이에 유량 조절에 문제가 있었던 시점에서 일부 채널이 형성되었다가 이후 다시 유량이 급격히 증가하면서 채널이 커졌을 가능성이 있는 것으로 판단된다. 실험 결과를 세부적으로 살펴보면 다음과 같다.

3.1. 산화환원전위, 수소이온 농도 및 용존 산소 변화

산화환원전위(ORP) 변화를 보면 Fig. 3과 같이 석봉-석봉광산의 원수는 400 mV 이상의 강한 산화환경이었던 반면, 버섯퇴비조(M)의 경우 20일 정도부터 Postgate(1984)가 SRB의 생장을 위한 조건으로 제시한 -100 mV 이하로, 40일 정도부터 SRB가 왕성하게 활동할 수 있는 조건인 -300 mV 이하로 혐기성환경이 조성되었다. CO 및 CS의 경우 30일 정도에 -100 mV, 140일 정도에 -300 mV 이하가 되었다. CS에서 154일부터 급격히 상승된 산화환원전위는 태풍 근파스의 영향으로 급격히 상승된 산화환원전위는 유량이 급격히 증가하여 발생된 문제로 판단된다.

Fig. 4와 같이 원수의 pH는 평균 3.5 정도이고 혼합 유기물질에서의 pH 변화는 초기 7 이상으로 상승했다가 6.5 전후로 수렴되었다. 초기에 pH가 높게 나타난 것은 1

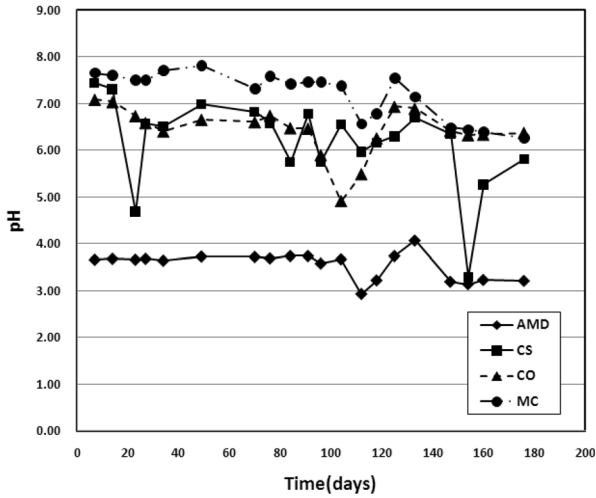


Fig. 4. The change of pH values in column tests, converging around pH 6.0-6.5.

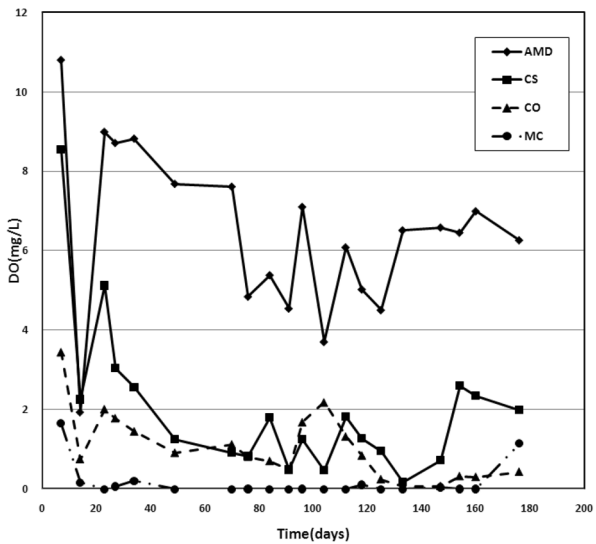


Fig. 5. The change of DO concentrations in column tests, finally being constant around 2.0 mg/L in CS, 1.1 mg/L in MC, and 0.4 mg/L in CO.

주일간의 활성화 기간 동안 상승되었던 pH의 영향으로 사료된다.

용존 산소(DO)의 변화를 통해 본 혼합 유기물질의 산소 제거능력은 Fig. 5와 같다. CS 2.0 mg/L, MC 1.1 mg/L, CO 0.4 mg/L로 모두 우수하나 CS < MC < CO 순으로 좋아지는 것으로 나타났다. 또한, 용존 산소는 $CH_2O + O_2 = CO_2 \uparrow + H_2O$ 와 같이 주로 유기물질의 분해 과정에서 제거되는 것으로 보인다.

CO와 CS의 산화환원전위 변화와 황화물 농도 변화를 보면 참나무 톱밥과 참나무 폐목은 시간이 경과함에 따라

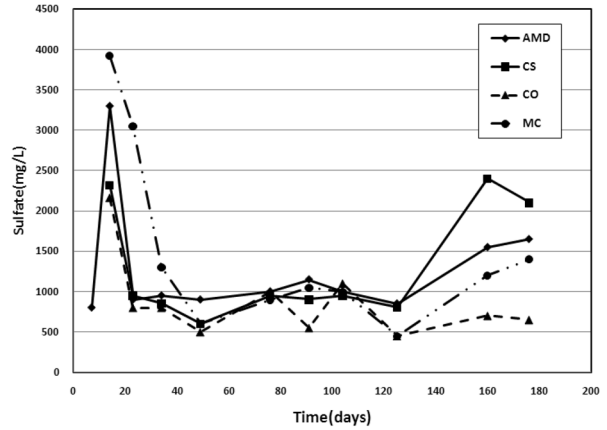


Fig. 6. The change of sulfate concentrations in column tests.

분해되고 있고 혐기성 환경을 조성하고 있음을 보여준다. 이러한 변화는 우분과 혼합되었을 때 초기 황산염 환원균의 활동을 활발하게 해주고 참나무 톱밥 및 참나무 폐목의 분해에 의해 장기간의 유기물 공급이 가능해 질 수 있음을 보여준다. 본 연구에서의 혼합 유기물질(CO, CS)은 Ahmad et al.(2007)이 제시한 기존 문헌에서 제시된 적정 C/N ratio인 25~40 사이에 있는 것으로 확인되었다.

산화환원전위, pH 및 용존 산소의 변화를 종합적으로 살펴보면 pH는 M의 경우 40일 전후로, CO와 CS의 경우 100일 이후 안정화되는 것으로 보여진다. 다만, CS는 154일 이후부터 산화환원전위, pH 및 용존 산소가 급격하게 변화되었는데, 이는 태풍 곤파스의 영향으로 분석된다. 갭내수 유량은 태풍으로 급격히 증가하였고, 증가된 갭내수는 CS내에 급격히 유입되어 채널을 형성하였다. 이렇게 형성된 채널로 인하여 산화환원전위 및 용존 산소가 급격히 증가하였고, 반면에 pH는 급격히 낮아지는 경향을 보였다. 즉, 중금속 처리효율은 환원환경(-100 mV ~ -300 mV) 조성, pH 증가 및 용존 산소 제거로 인한 혐기성 환경 유지로 인해 우수한 것으로 확인되었다.

3.2. 황산염 및 황화물 농도 변화

황산염이온 농도의 변화를 살펴보면 Fig. 6에서와 같이 MC는 49일까지 600 mg/L로 감소하다가 다시 증가하여 1,400 mg/L를 나타냈다. CS도 MC와 마찬가지로 49일까지 600 mg/L로 감소하다가 다시 증가하여 2,100 mg/L를 나타냈다. CO는 꾸준히 감소하여 650 mg/L를 유지하였다. 황산염 제거 효율은 Fig. 7과 같이 MC의 경우 40일 전후 30% 정도로 나타났다. CS의 경우 49일에 33%의 황산염 제거율을 보였으나, 다시 감소하여 10% 미만의 효율을 보였다. MC도 CS와 마찬가지로 49일에 33%의

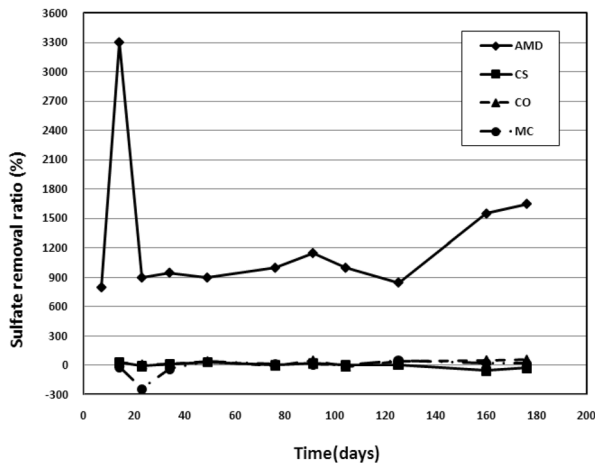


Fig. 7. The change of the removal (%) of sulfate concentrations in column tests. The average removal percentages are 61% in CO, -27% in CS, and 15% in MC.

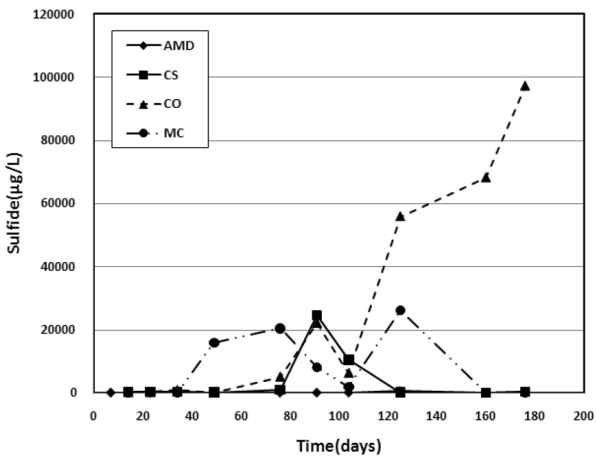


Fig. 8. The change of hydrogen bisulfide concentrations in the column tests.

황산염 제거율을 보였으나, 다시 감소하여 15%의 효율을 보였다. CO에서 꾸준히 황산염 제거율이 상승하여 61% 까지 효율이 높아졌다.

Fig. 8에서와 같이 황화물 농도의 변화에서도 MC는 49 일 정도부터 농도가 15,800 µg/L로 증가하였다가 다시 점차 감소하여 39 µg/L에서 수렴되는 것으로 나타났다. CS는 76일부터 980 µg/L로 증가하다가 다시 점차 감소하여 200 µg/L에서 수렴되었다. CO는 꾸준히 증가하여 97,200 µg/L를 유지하였는데, 이는 산화환원전위가 -400 mV의 강한 환원환경을 보여 황산염 환원의 결과로 보여진다. 또한 황산염 환원의 최종 산물인 황화수소가 침전을 형성하고, 황산염환원박테리아가 황산염을 에너지 대사에서 전자 수용체로 이용하기 때문에 왕성하게 활동하는 것으로

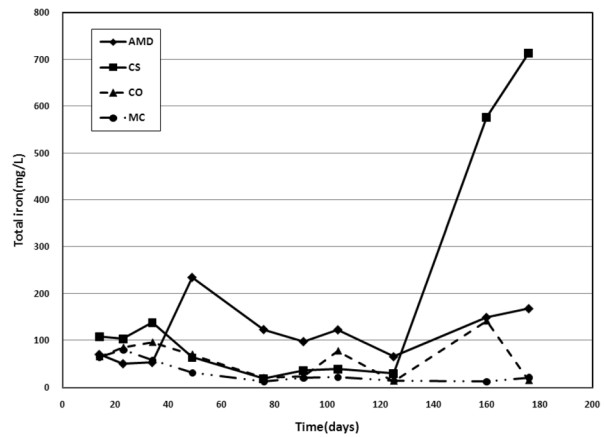


Fig. 9. The change of dissolved total iron concentrations in the column tests.

보여진다. 아울러, 유기물질 분해에 의한 용존 산소 제거로 강한 혐기성 환경이 조성되어 황산염이 황화물로 전환되고, 이들이 금속이온과 결합하여 대부분 금속 황물로 침전되기 때문이다. 즉, 황산염 제거율이 높았던 CO의 경우 황화수소의 농도도 꾸준히 증가하였음을 알 수 있는데, 그 기작은 $M^{2+} + H_2S + 2HCO_3^- \rightarrow MS + 2H_2O + 2CO_2$ 로 추측된다. 황화물 농도는 황산염 농도가 증가하면 비례하여 증가하는 유사한 경향을 보였다. 즉, 황화물 농도는 황산염 환원이 얼마나 활발하게 진행되고 있는가를 보여준다고 할 수 있는데 CO의 경우 가장 왕성한 것으로 볼 수 있다.

3.3. 금속이온 농도 변화

전 용존 철의 경우 Fig. 9와 같이 초기 40일 정도까지는 용출되는 현상을 보여 농도가 CO 96 mg/L, CS 138 mg/L, MC 58 mg/L로 증가했다가 이후 CO 14 mg/L, CS 714 mg/L, MC 21 mg/L로 감소되었다. 이는 초기 1주일간의 배양기간 동안 축적된 것이 서서히 용출되었다가 이후 다시 제거되는 것으로 보인다. 단, CS에서는 위에 기술한 바와 같이 태풍의 영향으로 급격한 유량 유입에 의한 채널 형성으로 철 농도가 증가하였고, 제거율이 저조한 것으로 보인다. 이것은 철 농도가 중금속 대비 80%를 차지하고 있어 관찰이 용이한 반면 알루미늄은 미량으로 함유되어 있어 현격한 농도 변화가 관찰되지 않았다. 용존 철의 제거율은 Fig. 10과 같이 154일 경과시 MC와 CO에서는 91%, CS의 경우 85% 정도의 제거율을 보였다. 전 용존 철 대비 2가 철(Fig. 11)의 비율을 보면 40일 이후 급격하게 늘어나는 것을 볼 수 있다. 이는 환원환경의 조성에 의해 Fe(II)가 상대적으로 늘어나는

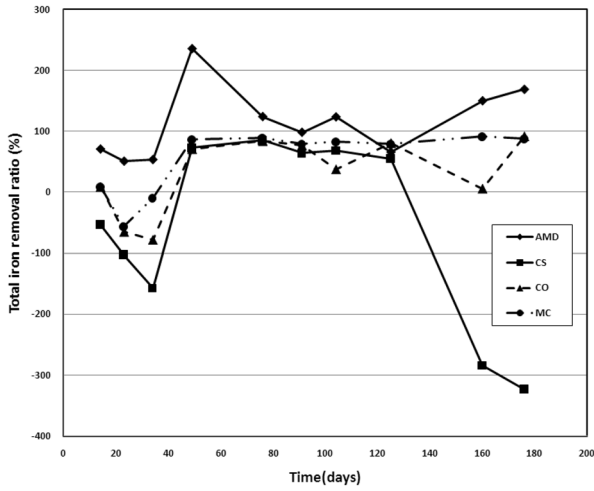


Fig. 10. The removal percentages ratio of total iron concentrations in the column tests.

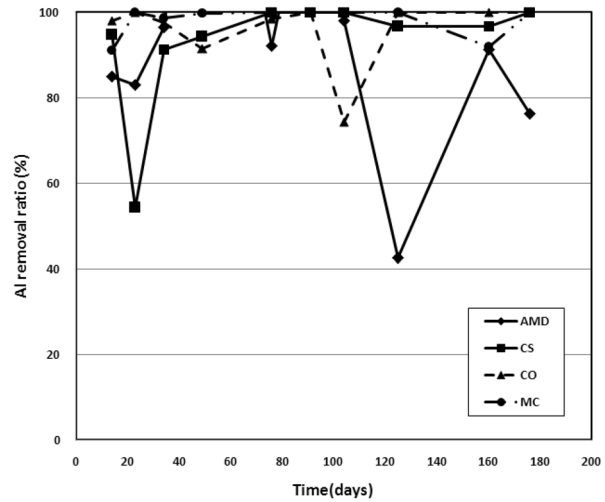


Fig. 12. The change of dissolved Al concentrations in the column tests.

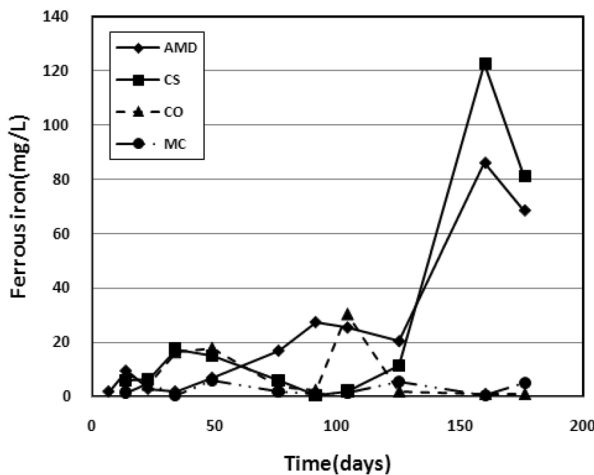


Fig. 11. The change of dissolved ferrous iron concentrations in the column tests.

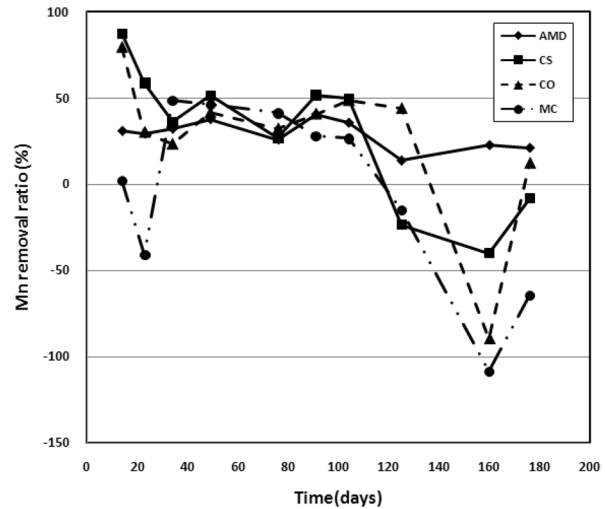


Fig. 13. The change of dissolved Mn concentrations in the column tests.

것이다. MC와 CO에서의 비율이 심하게 변하는 것은 용존 철과 Fe(II)의 농도 모두가 매우 낮아 상대적으로 오차가 높게 계산되기 때문이다. 따라서, 용존 철은 $Fe^{2+} + H_2S + S^0 \rightarrow FeS_2 + 2H_2$ 와 같은 기작으로 제거되는 것으로 추측된다. 철 제거효율은 $CS < CO \approx MC$ 순서로 제거되었다. 철은 pH 4~5부터 침전반응이 시작되었으며, Fe^{3+} 는 Fe^{2+} 로의 환원반응이 빠르게 일어나므로 우수한 제거효율을 보인 것으로 확인되었다. 전반적으로 중금속 제거효율에 있어서는 각각의 혼합 유기물질과 대조군간의 차이가 없는 것으로 나타났다.

알루미늄(Al) 농도는 Fig. 12와 같이 CO 100%, CS 97%, MC 92%로서 모든 혼합 유기물질에서 100%에 가까운 처리효율을 보였는데, Al은 $Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3$

+ $3H^+$ 로 제거되는 것으로 추측된다. 알루미늄은 pH 4~5부터 침전반응이 시작되었으며, Fe^{3+} 는 Fe^{2+} 의 환원반응이 빠르게 일어나므로 우수한 제거효율을 보인 것으로 확인되었다.

망간(Mn) 농도의 경우 Fig. 13과 같이 30일 전후로 초기 흡착에 의해 제거되다가 이후에는 CO 18 mg/L, CS 22 mg/L, MC 34 mg/L로서 다소 증가하는 경향을 보였다. 망간은 $Mn^{2+} + H_2S + S^0 \rightarrow MnS_2 + 2H_2$ 로 제거되는 것으로 추측된다. 망간 제거효율은 CO 12%, CS -8%, MC -64%로서 아주 미약하였다. 따라서, 망간의 처리를 위해서는 현재의 혼합 유기물질을 활용하는 방법 이외에 별도의 처리법을 개발할 필요가 있을 것으로 생각된다.

다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 국내 연속 알칼리생성 시스템(SAPS)에서 사용되고 있는 유기물질인 버섯퇴비를 대체하여 산성광산배수를 정화할 수 있는 새로운 혼합 유기물질을 개발하고 현장 적용 가능성을 살펴보았다. 현장 칼럼실험에서 철 제거효율은 우분과 톱밥 혼합조(CS) 85.19%, 우분과 참나무 폐목 혼합조(CO) 91.38%로 나타났고, 대조군인 버섯퇴비 혼합조(MC)는 91.58%로 확인되었다. 따라서, 산성배수 중화효과와 철 제거효율은 CO를 혼합한 유기물질에서 대조군인 버섯퇴비(MC)와 같거나 다소 우수함을 알 수 있었다. 쉽게 생분해가 가능한 우분과 생분해가 더딘 참나무 폐목은 국내 자연정화처리에 사용되는 버섯퇴비를 대체할 새로운 혼합 유기물질로서 현장 적용이 가능하다고 판단된다. 세부적인 연구결과는 아래와 같다.

1. pH 조절능력은 혼합 유기물질 분해에 따른 황산염 환원 반응과 중화효율을 향상시키는 중요한 인자이다. CO를 활용한 현장 칼럼실험의 pH는 5.8~6.5로서 중성을 유지하였고, 산성광산배수 처리조건에 적합하였다.
2. 황산염환원박테리아는 기존 연구결과에 의하면 -300 mV 전후에서 가장 왕성하게 성장하는 것으로 확인되었다. 황산염환원박테리아의 성장과 활성에 가장 적합한 산화환원전위 도달조건은 -100 mV ~ -300 mV로서 CO ≍ CS < MC 순서로 나타났다.
3. 용존 산소는 산성광산배수 내에서 제거되어 혐기성 환경을 조성해야만 황산염환원박테리아가 잘 생존할 수 있으므로 완전히 소모되어야 한다. 용존 산소의 제거 효율은 CS < CO < MC 순서로 모든 반응조에서 1/1 이하에서 수렴되어 혐기성 환원 환경이 조성되었음을 알 수 있었다.
4. 황화물 농도는 황산염 환원이 얼마나 활발하게 진행되고 있는가를 보여준다. 황화물 제거 효율은 황산염 농도가 높은 실험군에서 우수하였는데, 제거 효율을 비교하여 보면 MC < CS < CO의 순서로 CO가 좀 더 우수한 제거 능력을 보였다.
5. 산성광산배수에 가장 많이 포함된 철은 모든 실험군에서 우수한 제거 효율을 보였다. 철 제거 효율을 보면 CS < CO ≍ MC로 최대 91%까지 제거됨을 알 수 있었다.
6. 알루미늄 제거 효율은 모든 혼합 유기물질 실험군에서 100%에 가깝게 제거됨을 알 수 있었다.
7. 망간은 모든 실험군에서 저조한 제거효율을 보였다.

다만, 망간은 혼합 유기물질로 처리하는데 한계가 있는 것으로 판단된다. 따라서, 망간 처리를 위해 새로운 유기물질 개발 또는 유기물질 이외의 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

8. 현장 칼럼실험에서 CS, CO 및 MC의 산화환원전위 변화와 황화이온 농도 변화를 보면 시간이 경과함에 따라 혼합 유기물질이 분해되면서 pH 상승, 혐기성 환원 환경 조성, 황산염환원박테리아 성장 등으로 인해 오염물질 제거가 우수하게 나타났다. CO는 MC와 모든 조건에서 대등하거나 다소 우수한 오염물질 처리 효율을 보였다. 따라서, 대체 혼합 유기물질로서 가능성이 높은 것으로 확인되었다.

9. 본 연구에서의 산 중화능력, 환원환경 조성능력, 황산염 환원 능력 및 금속제거 능력 등을 종합적으로 살펴보면, 우분, 참나무 폐목 및 하상 퇴적물을 혼합한 유기물질이 산성광산배수 처리에 탁월한 처리 효율을 보여주어 국내 자연정화시설에 적용할 수 있음을 입증하였다.

사 사

본 연구는 환경부의 “유해 중금속 오염부지 정화기술 개발연구단”의 지원을 받은 과제입니다.

참 고 문 헌

박천영, 정연중, 김성구, 2002, 함백폐탄광 지역의 광산배수와 하상퇴적물에 대한 지화학적 특성, 한국지구시스템공학회지, 39(1), 35-50.

배봉구, 1996, 석탄합리화사업단의 광해복구 및 환경개선 사업 활동, 대한자연환경지질학회 추계학술여행-폐탄광일대의 지질 환경 오염과 광해복구, p. 2-15.

안중만, 2010, 혼합 유기물질을 이용한 산성광산배수의 처리에 관한 연구, 광운대학교 박사학위논문, p. 51-68.

오선혜, 이상훈, 김선준, 2009, 불균질 산화를 이용한 연화광산 통기갱 갱내수의 처리방안 연구, 한국지구시스템공학회지, 46(5), 602-603.

이지은, 고주인, 김선준, 2006, 자연정화처리시설의 SAPS 효율 향상을 위한 유기물 평가 연구, 한국지구시스템공학회지, 43(3), 231-242.

임길재, 2002, 폐탄광 광산배수 자연정화시설 정화효율 평가 사례 연구, 한국지구시스템공학회지, 39(2), 112-118.

정명채, 강만희, 2002, SAPS를 활용한 AMD의 정화, 자원공학회 2002년도 추계총회 및 제 79회 학술발표회 논문집, p. 29-34.

한국광해관리공단, 2008, 광산배수 자연정화시설의 기질물질 유

지관리 기술 개발, p. 21-56.

Ahmad, F., McGuire, T.M., Lee, R.S., and Becvar, E., 2007, Consideration for the Design of Organic Mulch Permeable Reactive Barriers, *Remediation Journal*, **18**, 59-72.

Cocos, I.A., Zagury, G.J., Clement, B., and Samson, R., 2002, Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment, *Water Research*, **36**, 167-177.

Elliott, P., Ragusa, S., and Catcheside, 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.*, **32**(12), 3724-3730.

Zagury, G.J., Kulnieks, V.I., and Neculita, G.M., 2006, Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment, *Chemosphere*, **64**, 944-954.

Gusek, J.J., 2002, Sulfate-reducing bioreactor design and operating issues: Is this the passive treatment technology for your mine drainage, *2002 NAAMLPA Annual Conference*, p. 14.

Hedin, R.S., Hammack, R.W., and Hyman, D.M., 1989. Potential importance of sulfate reduction process in wetlands constructed to treat mine drainage, p. 508-514.

Ji, S.W., Kim, S.J., and Ko, J.I., 2008, The status of the passive treatment systems for acid mine drainage in South Korea, *Environ. Geol.*, **55**, 1181-1194.

Kepler, D.A. and McCleary, E.C., 1994, Successive alkalinity-producing systems(SAPS) for the treatment of acidic mine drainage, p. 195-204.

Kuyucak, N. and St-Germain, P., 1994, In situ treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria in open pits, p. 303-310.

Neculita, C.M., Zagury, G.J., and Bussière, B., 2007, Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulphate-reducing bacteria: critical review and research needs, *Journal of Environmental Quality*, **36**, 1-16.

Neculita, C.M. and Zagury, G.J., 2008, Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: long-term treatment and reactive mixture characterization, *Journal of Hazardous Materials*, **157**, 358-366.

Postgate, J.R., 1984, The sulphate-reducing bacteria, 2nd edition, Cambridge Univ. Press, NY, p. 208.

Pruden, A., Messner, M., Pereyra, L., Hanson, R.E., Hiibel, S.R., and Reardon, K.F., 2007, The effect of inoculum on the performance of sulphate-reducing columns treating heavy metal contaminated water, *Journal of Water Res*, **41**, 904-914.

Barros, R.J., Jesus, C., Martins, M., and Casta, M. C., 2006, Marble stone processing powder residue as chemical adjuvant for the biologic treatment of acid mine drainage, *Process Biochemistry*, **44**, 477-480.