

## 전기분해 복합공정을 이용한 산성광산배수 실증처리 연구

성일종<sup>1</sup> · 박승일<sup>1</sup> · 양재규<sup>2</sup> · 배세달<sup>1</sup> · 김해금<sup>1</sup> · 최상일<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>광운대학교 환경공학과

<sup>2</sup>광운대학교 교양학부

## Field-Scale Treatment of Acid Mine Drainage by Hybrid Electrolysis Process

Il-Jong Sung<sup>1</sup> · Seung-II Pak<sup>1</sup> · Jae-Kyu Yang<sup>2</sup> · Se-Dal Bae<sup>1</sup> · Hai-Jin Jin<sup>1</sup> · Sang-II Choi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

<sup>2</sup>Division of General Education, Kwangwoon University

### ABSTRACT

In this study, generic characteristics of the acid mine drainage (AMD), removal efficiency of iron, aluminium and manganese by chemical treatment, electrolysis and hybrid process using electrolysis after neutralization were evaluated. The pH of AMD was inversely proportional to the rainfall. In dry-season, the average pH of AMD was ranged from 4.5 to 5.5, showing slight variation. However, the pH of AMD was gradually decreased along with rainfall and dropped to 3.02 in September showing the greatest rainfall. Removal efficiency of heavy metals by chemical treatments using three different neutralizing agents or by electrolysis was low. However, a hybrid process performed with electrolysis after addition of neutralization shows higher removal capacity for heavy metal ions than neutralization-alone and electrolysis-alone process.

**Key words :** Heavy metal, Acid mine drainage, Abandoned coal mine, Electrolysis

### 1. 서 론

폐탄광에서 생성된 산성광산배수(Acid Mine Drainage, AMD)의 유출은 환경오염원인 중 하나로 크게 주목받고 있다. 특히, AMD에 용해되어 있는 고농도의 황 성분과 중금속 그리고 낮은 pH는 토양의 산성화를 유발하여 환경생태계의 큰 위협요인이다(MIRECO, 2012; Ji et al., 2010). 광산지역의 토양과 지하수 오염은 주로 석탄광산 또는 금속광산의 폐석 및 광물찌꺼기의 직접 유출과 여기에서 발생하는 침출수로 발생하는 AMD의 유출에 의해 발생한다(Ji and Kim, 2003). 이러한 AMD는 폐광 이후에도 끊이지 않고 인근의 암석으로부터 중금속의 이동성을 증대시켜 주변 토양 및 지하수를 광범위하게 오염시키는 것으로 나타난다(Nam and Kwon, 2007). 2011년도 환경부의 폐석탄광산 조사 자료에 따르면 1차 조사지역 40개소 중 30개소가 환경기준을 초과한 것으로 나타났

며, 이중 수질오염우려기준을 초과한 곳은 하천수 3개소, 갯내수 20개소, 지하수 2개소 등 총 21개소로 카드뮴, 아연, 철 등의 중금속이 검출된 것으로 보고되었다(Ministry of Environment, 2012).

본 연구에서는 광산배수로 인한 오염이 보고된 정밀조사서, 논문 등 문헌들을 검토하여 국내에서 오염부하량이 가장 높은 곳으로 보고되고 있는 영동탄광의 갯내수를 연구대상으로 선정하였다. 영동탄광의 자연정화 시설로 유입된 철+망간+알루미늄의 오염부하량은 약 0.9 ton/day에 달해 최소인 호탄 태백갱(65 g/day)의 약 14,000배에 달하는 것으로 나타나 오염의 심각성이 큰 지역임을 알 수 있다(Cheong, 2004). 강원도 강릉시 강동면에 소재한 영동탄광은 소위 강릉 탄전지대의 중앙부에 위치하여 주변 하천인 임곡천의 오염을 가중시키고 있을 뿐 아니라, 동해로 유입되므로 탄광배수에 의한 오염발생에 대한 대책과 예방책 마련이 시급한 실정이다(Ji et al., 1997; Heo

\*Corresponding author : sichoi@kw.ac.kr

Received : 2014. 5. 14 Reviewed : 2014. 5. 29 Accepted : 2014. 5. 29

Discussion until : 2014. 8. 31

and Yu, 1998; Chon et al., 1998).

AMD 처리방법은 외국사례의 경우 대규모의 면적을 기반으로 소택지나 SAPS(Successive Alkalinity Producing System)조과 같은 자연정화처리방식에 높은 비중을 두고 연구개발이 진행되고 있지만, 국내의 경우 국토가 좁고 오염원이 상수원과 연결되어 있는 등 지리적 제약 및 공간적 협소성에 의해 자연정화처리방법의 적용에 어려움이 있다(MIRECO 2011). 국내에서는 산업통상자원부 산하 한국광해관리공단의 주도하에 영동탄광의 AMD 처리방법의 개발을 위한 다양한 연구가 진행 중에 있으나(MIRECO, 2008, 2010, 2011), 강산성 및 고농도의 중금속을 포함하고 있는 영동탄광 AMD의 효과적인 처리기술이 아직까지 부족한 실정이다. 이에 본 연구에서는 영동탄광의 AMD 발생 특성을 조사하고, 주요 오염물질인 철/망간의 처리 연구에 초점을 맞추어 기존의 알칼리제를 이용한 화학적 처리와 전기분해에 의한 처리기술을 적용하여 효율적이고 최적의 AMD 처리를 위한 복합처리기술의 적용 및 안정성을 제시하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 광산배수의 발생 유량 및 중금속 분석

시료채취 및 유량측정은 2005년 5월부터 2006년 4월에 걸쳐 1년 동안 현장에서 실시하였다. 갯내수의 유량 측정에는 용출 지점에 삼각웨어를 설치하여 측정하였으며, pH와 용존 중금속인 철( $Fe^{total}$ ,  $Fe^{2+}$ ), 망간, 알루미늄의 농도는 유량 측정과 동일 지점에서 시료 채취 후 즉시 실시하였다. pH는 멀티미터기(250A, Orion, USA)를 이용하여 측정하였으며, 각 중금속 농도는 DR-2400(Hach, USA)을 이용하여 수질오염공정시험기준과 표준방법(Fe : USEPA FerroVer<sup>®</sup> Method,  $Fe^{2+}$  : 1,10-Phenanthroline Method, Mn : USEPA Periodate Oxidation Method, Al : Aluminon Method)에 준하여 분석하였다(Hach, 2004).

### 2.2. 실험실 규모의 산성광산배수 화학적 처리

고농도 중금속으로 오염된 산성 광산배수의 중화 및 침전처리를 위해 알칼리제(Alkline agent)로서  $Ca(OH)_2$  (70%분말, 삼전순약, 대한민국),  $NaOH$  (50%수용액, 삼전순약, 대한민국),  $NaHCO_3$  (99%분말, 삼전순약, 대한민국)를 사용하였다. 반응조에 1 L의 산성광산배수를 담은 후 일정 속도로 저어주고 Micro-pipet(VVCS-1000, Microlit, India)을 이용하여 각 알칼리제 0.1 mL씩을 주입하면서 pH 변화와 중금속 농도변화를 측정하여약품별 적정주입

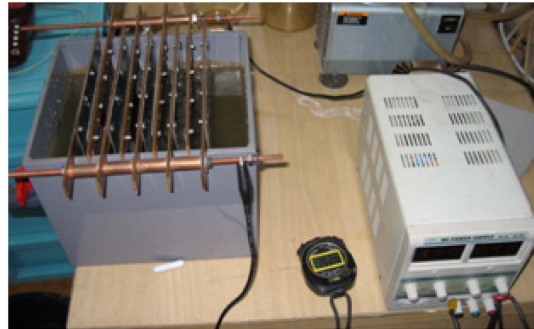


Fig. 1. Electrolysis reactor used in this study.

량을 산정하였다(Skousen et al., 1998, Druschel et al., 2004, USEPA, 2008).

Jar Test 시험을 위해 현장에서 채취한 갯내수를 Jar Tester(Jat-001, Dai-Han, 대한민국)용 pyrex 비이커에 각각 담은 후 10분간 급속교반(180 rpm)시켜 콜로이드 상태의 미립자의 응집반응이 일어날 수 있도록 하였고 이후 20분간 완속교반(60 rpm) 시켜 플럭(Flocs)을 형성시킨 다음 pH를 측정하고, GF/C(Glass Microfiber filters, Grade GF/C, Pore size 1.2  $\mu m$ , Whatman, UK)로 여과시킨 후 여액내의 중금속 농도를 측정하였다. 각 항목의 시료채취 및 분석은 수질오염공정시험방법에 준하여 실시하였다.

### 2.3. 실험실 규모의 산성광산배수 전기화학적 처리

영동탄광의 산성광산배수 처리를 위해 Fig. 1과 같은 PVC로 제작한 3 L 규모의 회분식 전기분해장치를 제작하여 현장에서 처리실험을 실시하였다. 각 전극은 전기분해에 따른 전극 손상을 방지하고자 anode는 두께 1.5 mm의 티타늄 그리고 cathode는 두께 2.0 mm의 STS 304 재질로 제작하였다. 전극의 간격을 유지하고 전류를 공급하기 위한 연결부는 동 재질을 가공하여 제작하였으며, 전극의 간격은 15 mm로 설치하였다. 전류세기 120A의 정전류 방식으로 정류기를 통해 공급되는 전류에 따라 원수를 전기분해 시켜 시간에 따른 pH, 철 및 망간의 농도변화를 측정하여 중금속 제거효율을 평가하였다.

### 2.4. pH 조정 후 전기분해를 이용한 파일럿 규모의 산성광산배수 처리

고농도의 철, 망간, 알루미늄을 포함한 영동탄광 갯내수 처리를 위해 중화에 의한 처리와 전기분해에 의한 처리를 조합한 복합공정을 수행하였는데 세부적인 내용은 Table 1에 정리하였다. Jar-test에 의한 사전평가(①)를 통해 선정된 적정 pH로 조정된 산성광산배수를 75 L 규모의 전기

**Table 1.** Process of field test

No.	①	②	③	④	⑤
Category	Lab-scale	Pilot-scale (Batch)	Pilot-scale (Batch)	Pilot-scale (Batch)	Pilot-test (Continuous)
Main Process	Alkali-agent reaction	Alkali-reaction → Electrolysis	Alkali-reaction → Electrolysis	Alkali-reaction → Electrolysis	Alkali-reaction → Electrolysis
Factor	Injection amount	Current : 40~120 A, 20 A	Electrolysis residence time: 4~12 min	Sedimentation residence time : 5~12 hr, 1 hr	Continuous tests
Measure	pH, heavy metal conc.	pH, Fe, Mn, Al	pH, Fe, Mn, Al	SS	pH, Fe, Mn, Al, SS and hazardous of SS
Scheme	-	Fig. 2	Fig. 2	Fig. 2	Fig. 3

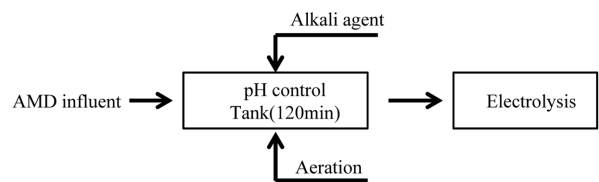
분해조로 유입시켜 적정 전류세기, 전기분해 체류시간 등을 다르게 하여 처리효율을 평가하고, 이를 통해 최적의 알칼리제를 선정하는 실험을 수행하였다(②, ③). 선정된 알칼리제와 적정 전류세기 및 전기분해조 체류시간을 조건으로 회분식 실험을 수행하여 침전효율을 평가하였다(④). 앞서 수행한 실험결과를 바탕으로 처리효율을 평가하고 각 조건을 반영하여 연속운전(⑤) 실험을 통해 강산성 및 고농도의 영동탄광 AMD 처리를 위한 최적의 운전조건을 도출하고자 하였다. 또한, 각 실험은 원수의 계절별 변화를 고려하여 현장에서 반복 수행하였다.

2.4.1. 회분식 반응조에서의 전류세기에 따른 산성광산배수 처리(②)

사전평가를 통해 선정된 NaHCO<sub>3</sub> 및 NaOH 중화제를 이용하여 pH 조정조에서 산성광산배수의 pH를 조정하고 120분간 체류시킨 다음 75 L 규모의 전기분해조에서 각 전류세기(40~120 A)에서 12분 동안 처리하여 pH 및 중금속농도를 분석하여 처리효율을 평가하였다(Fig. 2). 원활한 약품의 용해와 교반을 위해 pH 조정조 하부에 산기관(멤브레인 디스크 타입, 최대 통기량 120 L/min)을 설치하여 폭기를 실시하였다.

2.4.2. 회분식 반응조에서의 체류시간에 따른 산성광산배수 처리(③)

선행 실험에서 선정된 pH로 산성광산배수의 pH를 조



**Fig. 2.** A schematic diagram of electrolysis treatment after neutralizing AMD (batch-test).

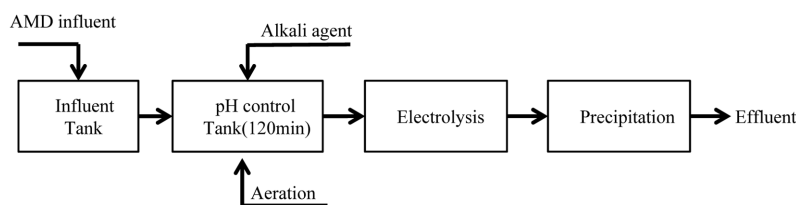
정한 후 전기분해조 체류시간을 4분, 8분, 10분, 12분으로 각각 달리하여 pH 및 중금속 농도를 측정하였다. 본 실험을 통해 체류시간의 영향을 조사하여 연속실험의 운전조건에 반영하였다.

2.4.3 회분식 반응조에서의 침전시간에 따른 침전효율(④)

처리수의 침전조에서의 체류시간별 상등수의 SS 농도 (Suspended Solid, 부유물질)를 측정하여 침전효율을 평가하였다. SS 측정은 유리섬유 여지법에 따라 미리 무게를 단 GF/C 여재를 여과기에 부착하여 시료 1L를 여과시킨 후 여과 전후의 무게차이로서 산정하였다.

2.4.4. 파일럿 규모의 공정별 및 침전시간별 처리효율 및 침전효율(⑤)

앞선 실험을 통해 선정된 최적의 조건(pH, 전류세기, 전기분해조 체류시간, 침전조 체류시간)의 조건으로 Fig. 3과 같이 파일럿 반응장치를 구성하여 유량 15 m<sup>3</sup>/일 규모로 연속운전을 실시하였다. 실험은 전류세기를 기준으



**Fig. 3.** A schematic diagram of electrolysis treatment after neutralizing AMD (continuous-test).

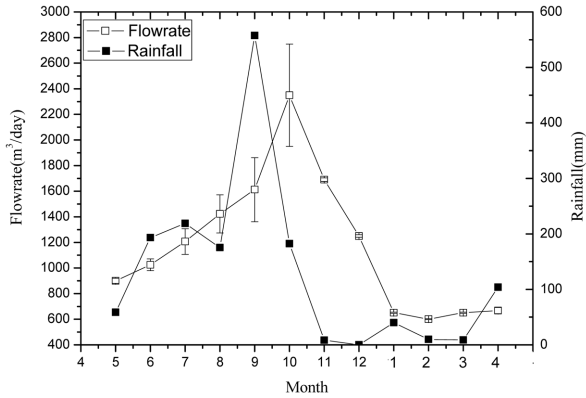


Fig. 4. Variation of AMD flow rate against monthly rainfall in Youngdong coal mine area.

로 각 공정의 pH 및 중금속농도를 측정하여 중금속 제거 효율 평가를 수행하였다. 또한 최적조건에서 발생한 슬러지 시료를 한국화학융합 시험연구원(KTR)에 분석(Standard Method: 1998)을 의뢰하여 침전슬러지의 성상을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 영동탄광의 AMD 발생 특성

조사결과에 따르면 영동탄광의 갱내수 유량은 1월부터 12월 중 갈수기에는 600~900 m³/day을 유지하다가 강우가 집중되는 우기에 갱내수의 유량이 큰 폭으로 증가되었다. 또한, 강우량이 최대인 9월의 갱내수 유량은 1,250~1,670 m³/day가 측정되고 갈수기가 시작되는 10월경에 최대유량 2,350 m³/day이 측정되었다. 이는 우기에 지표로 스며든 지하수가 1~2개월 뒤에 갱내로 유출되어 갈수기에 유량이 증가하다 급격히 감소되는 것을 알 수 있다 (Fig. 4).

영동탄광 갱내수의 pH 변화를 살펴보면 Fig. 5에서와 같이 강우량과 반비례로 계절별 pH 변동이 측정되었다. 갈수기에 pH는 평균 4.5~5.5로 큰 변동이 없지만, 강우량이 증가되는 시기에 pH가 서서히 감소되기 시작하여 강우가 집중된 9월에는 pH가 3.02까지 떨어졌다. 이는 영동탄광 지역에 강우가 집중되는 시기에 식 (1)에서와 같이 황철석이 물과 반응하여 Fe<sup>2+</sup>로의 용해반응이 증가되면서 pH가 낮아지고 일련의 순환과정을 통해 급격히 낮아지는 결과로 해석할 수 있다(Stumm and Morgan, 1996).

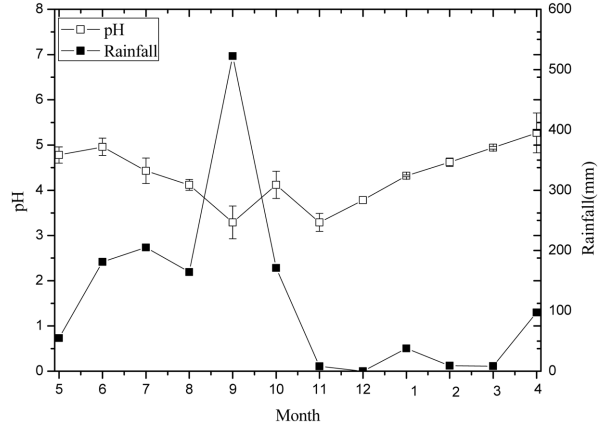
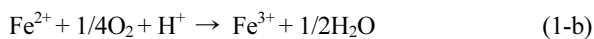
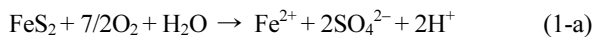


Fig. 5. Variation of pH and monthly rainfall in Youngdong coal mine area.

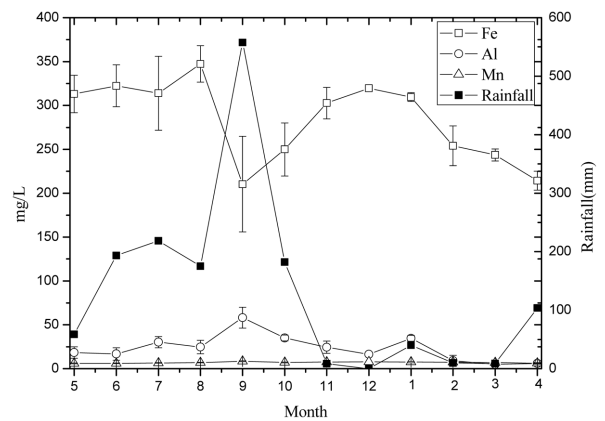
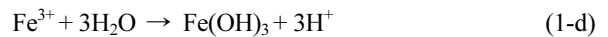


Fig. 6. Variation of heavy metal concentrations in AMD and rainfall.

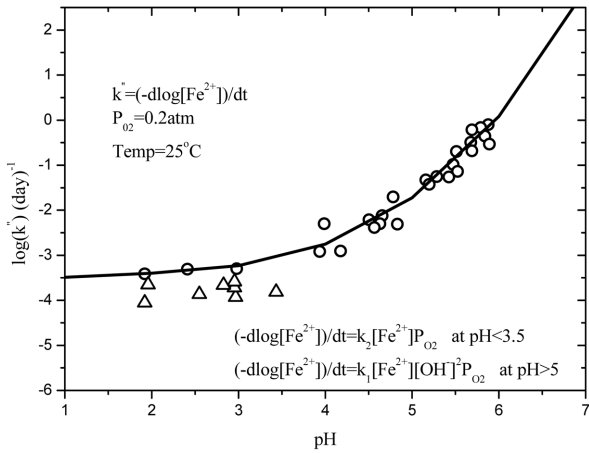


연간 갱내수의 농도를 측정해보면 Fig. 6에서와 같이 용해성 철의 연평균 농도는 283.38 mg/L이며, 강수량이 증가함에 따라 소폭 낮아지며 강우가 집중되는 9월에 철 이온이 210.3 mg/L로 가장 낮게 측정되었다. 망간의 농도는 강수량이 증가함에 따라 증가하다 9월에 8.6 mg/L로 가장 높은 농도가 측정된 후 갈수기로 접어들면서 점차 감소하였다. 알루미늄의 농도는 강수량 변화와 비슷한 경향을 보이며 9월에 58.1 mg/L로 가장 높은 농도가 측정되었다.

식 (1-d)에서 알 수 있듯이 Fe<sup>3+</sup>는 철수산화물로 침전되면서 수소이온을 방출하여 pH를 낮추게 된다. Fig. 7에서와 같이 Fe<sup>2+</sup>의 Fe<sup>3+</sup>로의 산화반응속도는 pH에 의존성을 보이는데, pH가 점차 감소하여 pH 3.5 이하로 내려가

**Table 2.** Solubility product of metal hydroxides ( $K_{sp}$ , 25°C)

Calcifications	Al(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>
$K_{sp}$	$1.9 \times 10^{-33}$	$7.9 \times 10^{-15}$	$6.3 \times 10^{-38}$	$4.6 \times 10^{-14}$

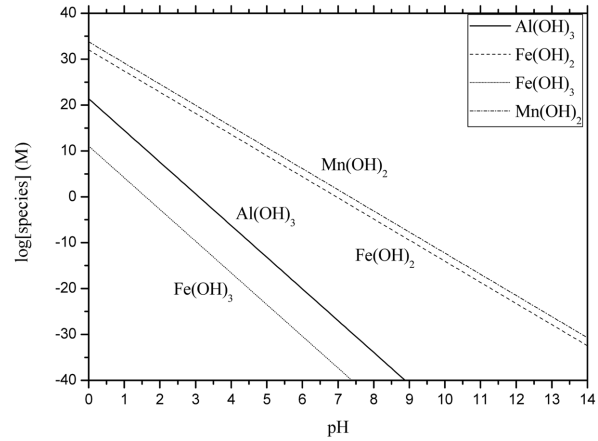


**Fig. 7.** Oxidation rate of  $Fe^{2+}$  species as a function of pH (Gazea et al., 1996).

면 반응속도가 매우 느려진다.

보다 자세한 pH 변화에 따른 각 금속 이온들의 침전도를 평가하기 위해 각 금속산화물의 용해도적 상수를 이용하여 이론적 계산을 실시하고 비교하였다. Table 2에는 금속산화물에 대한 용해도적(Solubility product) 상수( $K_{sp}$ )를 비교하였다. 용해도적 상수를 이용하여 영동탄광 산성 광산배수 내 철, 망간, 알루미늄의 pH에 따른 상대적인 용해도를 계산한 결과는 Fig. 8과 같다. 용해도 계산 결과 낮은 pH 영역에서  $Fe^{3+}$  이온은  $Fe(OH)_3$ 로 침전되고,  $Mn^{2+}$  이온은 pH 8 이상에서  $Mn(OH)_2$ 로 침전되는 것을 알 수 있다. 또한, 알루미늄 이온은 pH 약 4 이상에서  $Al(OH)_3$ 로 침전되는 것을 알 수 있다.

종합해보면, Fig. 7과 Fig. 8에서와 같이 9월경에는 낮은 pH로 인해  $Fe^{2+}$ 에서  $Fe^{3+}$ 로의 산화속도 감소 및 낮은 pH 영역에서 침전이 이뤄지는  $Fe^{3+}$ 의 감소로 인해 전체적으로는 용존성 철 이온의 농도가 증가해야 하나, 집중호우에 의해 늘어난 유량 증가로 인한 희석 효과에 의해 오히려 철 이온의 농도가 감소한 것으로 여겨진다. 이후 강수의 직접유출에 의한 영향이 감소하면서 용존성 철 이온의 농도가 증가된 것은 이러한 경향과 일치하는 것으로 해석할 수 있다. 용존 철과는 달리 알루미늄의 경우는 강수량이 증가한 9월에 오히려 농도가 증가되었는데 이러한 경향은 Fig. 8의 용해도의 pH 의존성에서 알 수 있듯이 3가 하전의 알루미늄은 2가 하전의 철 및 망간과 비교시 pH 감소에 따른 용해도 증가가 급격하기 때문에 용



**Fig. 8.** Solubility of metal hydroxides as a function of pH.

해도 증가가 희석효과보다 큰 것에 기인한 현상으로 판단된다.

### 3.2. pH 조절에 의한 처리효율성 평가

Jar-test 결과 Table 3에서 나타난 바와 같이 NaOH를 사용하여 pH를 상승시켰을 때, 알루미늄의 경우 pH 3.5~4.0에서부터 용존 농도가 감소하여 pH 6.0~6.5 영역에서 완전히 제거되었다. 망간의 경우 pH 7 이상에서 제거되기 시작하였으며 pH 8.5에서 92%의 제거율을 보였다. 반면 철 이온은 pH 7.5 이상에서 98% 이상 감소하였다.

$Ca(OH)_2$  사용시 알루미늄의 제거 경향은 앞선 실험과 마찬가지로  $Ca(OH)_2$  주입과 함께 감소하기 시작하여 pH 7.0에서 96%의 제거율을 보였다. 철의 경우 pH 7.0에서 92% 이상의 제거율을 나타냈으며, pH 7.5에서 잔류 철 이온의 농도는 0.97 mg/L로서 100%에 가까운 제거율과 함께 관련 기준치(2mg/L 이하, Ministry of Environment, 2014) 이내로 처리되었다. 망간의 경우 pH 6 이상에서 제거율이 증가되기 시작하였으며, pH 8.0에서 제거율이 49%이며 pH 8.5에서 잔류농도는 0.90 mg/L로서 88%의 제거율을 보였다(Table 3).

$NaHCO_3$  사용 결과 대체로 NaOH와 비슷한 제거율을 보였다. 알루미늄은 낮은 pH에서부터 제거되기 시작하면서 pH 4.5에서 약 50%가 제거되었다. 철은 pH 6 이상에서 제거율이 급격히 증가하고 pH 7.5에서는 완전히 제거되었다. 망간의 제거율은 pH 6.0 이상에서 증가하기 시

**Table 3.** Removal of heavy metals by addition of (a) NaOH, (b) Ca(OH)<sub>2</sub>, (c) NaHCO<sub>3</sub>; Jar-test

pH	Raw	6.5	7	7.5	8	8.5
<b>NaOH</b>						
(50% solution, mL/L)	0	0.34	0.5	0.57	0.62	0.64
Fe	314.25	154.63	60.93	6.67	2.04	0.25
Mn	8 times	6.83	6.48	5.8	4.6	3.33
Al		31.15	6.56	0.81	0.08	0
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>						
(70% powder, g/L)	0	1.26	1.41	1.58	1.66	1.7
Fe		312.5	136.75	23.7	0.97	0.35
Mn	4 times	7.8	7.28	6.65	5.43	3.95
Al		40.43	6.93	1.55	0.35	0
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>						
(99% powder, g/L)	0	1.48	2.88	5.1	9.64	18.71
Fe		314.25	176.63	72.98	12.94	1.79
Mn	8 times	6.86	6.46	6.05	4.99	4.03
Al		31.15	8.41	1.22	0.06	0

**Table 4.** Variation of pH and concentration of heavy metals during electrolysis in a batch reactor (3 L scale)

Item	Influent	Time (min)					
		20	40	60	80	100	120
pH	4.07	2.69	2.45	2.41	2.52	2.52	2.52
Fe	304	189	153	123	105	97	82
Mn	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2

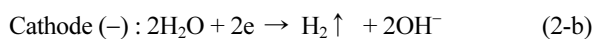
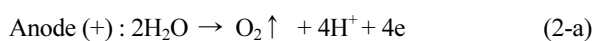
작하여 pH 8.5에서 99%가 제거되었다(Table 3).

위 실험 결과 알칼리제를 이용하여 처리할 경우 철, 망간, 알루미늄 모두가 기준치 이내로 처리되기 위해서는 pH 8.5 이상의 조건이 필요한 것으로 나타났으며, 이때의 주입량은 NaOH 0.64 mL/L, Ca(OH)<sub>2</sub> 1.70 g/L, NaHCO<sub>3</sub> 18.71 g/L로 측정되었다.

Fig. 8에 의하면 Mn<sup>2+</sup>와 Fe<sup>2+</sup>가 비슷한 pH 영역에서 금속산화물로 침전되지만 이들 두 이온이 동시에 존재하는 경우 Mn<sup>2+</sup>의 침전은 Fe<sup>2+</sup>에 의해 방해받는 것으로 알려져 있다(Gazea et al., 1996).

### 3.3. 전기분해에 의한 광산배수 처리효율성 평가

영동탄광의 산성광산배수를 대상으로 회분식 반응조에서 전기분해만에 의한 처리실험을 운전조건 120 A, 10.5 V에서 실시한 결과 Table 4에 정리된 것과 같이 처리효율이 매우 낮은 것으로 나타났다.



이는 식 (2)에서와 같이 전기분해를 통해 생성되는 OH<sup>-</sup>와 산성광산배수 내 철이 침전되며 전기분해로 인해 생성된 H<sup>+</sup>에 의하여 pH가 지속적으로 낮아지게 되고, 이로 인해 철의 침전효율이 떨어지는 현상이 나타난 것으로 여겨진다. 따라서 영동탄광과 같이 pH가 낮고, 철의 농도가 높은 산성광산배수를 전기분해에 의해 처리할 경우 중금속의 침전효율을 높이기 위해서는 알칼리제를 이용하여 pH를 조정한 후 전기분해 처리를 고려해야 함을 알 수 있었다.

### 3.4. pH 조정 후 전기분해에 의한 광산배수 처리효율성 평가

#### 3.4.1. 적정 pH 구간선정

3.2절에 나타난 Jar-test 결과 pH 7.0~7.5로 중화시키는데 필요한 NaOH(50% 용액) 농도범위는 0.47~0.55 mL/L 이고, 이러한 농도 범위에서의 용해성 철, 망간, 알루미늄의 제거효율은 각각 약 95%, 23%, 97%로 측정되었다. 또한, 알칼리제로 NaHCO<sub>3</sub>를 사용한 경우 주입량 2.70~5.48 g/L에서 pH 7.0~7.5로 중화되고 철, 망간, 알루미늄의 제거효율은 각각 약 91%, 18%, 92%로 NaOH보다

중금속 제거율이 낮았다. Ca(OH)<sub>2</sub>의 경우 주입량은 2.3~2.98 g/L일 때 pH 7.0~7.5로 상승되고 철, 망간, 알루미늄의 제거효율은 각각 약 97%, 16%, 98%로 철 및 알루

미늄의 제거율이 가장 높고 망간의 제거율은 가장 낮았다. 알칼리제 종류에 따라 중금속 제거율도 차이를 나타냈으나, Fig. 8에서와 같이 pH 6.0~7.2 구간에서 망간을 제

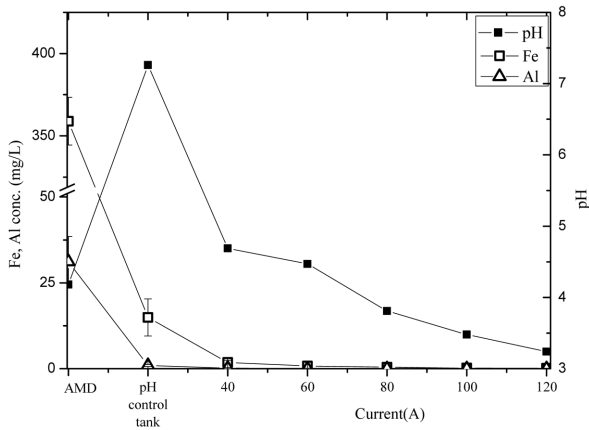


Fig. 9. Variation of pH, Fe and Al concentration; batch-test (electrolysis after neutralizing AMD by NaOH).

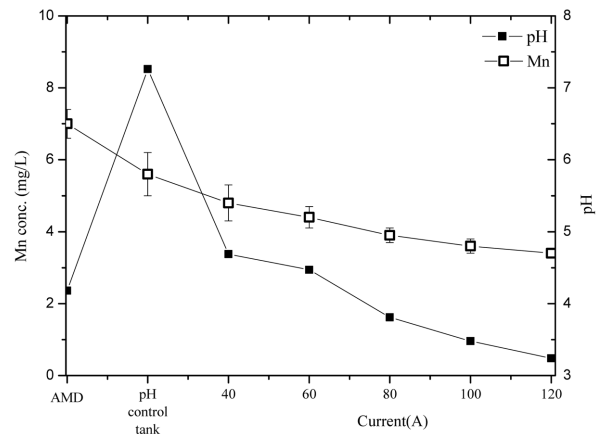


Fig. 10. Variation of pH and Mn concentration; batch-test (electrolysis after neutralizing AMD by NaOH).

Table 5. Removal of Fe and Mn by electrolysis after neutralizing AMD with NaHCO<sub>3</sub> in a batch reactor

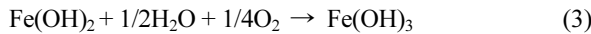
(Unit of Fe, Mn : mg/L)

Category	AMD	pH in control tank	Current (A)					Injection amount (g)
			40	50	60	70	80	
pH	4.7	6.05	5.93	5.82	5.73	5.82	5.88	
Fe	317	103.5	43.2	15.4	4.4	1.85	1.2	37.5
Mn	5.6	5.6	5.1	4.7	4.4	3.8	3.5	
pH	4.7	6.51	6.43	6.37	6.29	6.34	6.4	
Fe	317	68.4	25.1	12.7	1.92	1.12	0.83	60.0
Mn	5.6	5.6	5.6	5.1	4.6	3.8	3.5	
pH	4.98	6.82	6.81	6.88	6.94	6.99	7.01	
Fe	316.25	45.2	13.8	1.67	0.82	0.64	0.32	75.0
Mn	5.8	4.6	3.8	3.3	2.3	1.9	1.7	
pH	4.16	6.84	6.77	6.71	6.83	6.94	7.07	
Fe	380	87.4	42.2	12.2	4.9	1.7	0.51	97.5
Mn	6.9	5.1	3.7	3.4	2.7	2.4	2.3	
pH	5.1	6.98	7.04	7.09	7.12	7.13	7.17	
Fe	302.5	39.9	10.61	0.37	0.1	0.05	0.02	105.0
Mn	6.0	4.6	3.4	2.9	2.3	2.0	1.5	
pH	4.31	7.02	6.85	6.82	6.86	6.93	6.99	
Fe	374.1	77.2	1.99	0.14	0.13	0.13	0.11	120.0
Mn	6.6	5.3	5.0	4.7	4.2	3.3	2.9	
pH	4.61	7.18	7.22	7.25	7.29	7.31	7.24	
Fe	380	58.3	17.4	7.94	1.71	0.69	0.42	157.5
Mn	6.9	5.8	3.8	3.3	2.5	2.0	1.8	
pH	4.67	7.23	7.25	7.31	7.38	7.39	7.41	
Fe	301.1	39.1	10.5	1.98	0.7	0.53	0.2	142.5
Mn	6.2	4.2	2.9	2.5	2.0	1.8	1.5	

위한 중금속 처리효율이 95% 이상으로 측정되어 이를 후속 실험에 반영하였다.

3.4.2. 전류세기에 따른 AMD 처리효율평가

NaOH(50% 용액)를 사용하여 중화 후 전기분해를 실시한 실험은 NaHCO<sub>3</sub>(순도 70% 이상, 분말)을 사용한 경우에서와는 달리 용해에 소요되는 시간이 없어 pH반응조의 체류시간을 10분으로 단축하였으며, 전기분해 시간은 12분으로 동일하게 수행하였다. NaOH를 사용하여 pH를 7.26으로 조정한 후 전기분해를 실시한 결과는 Fig. 9와 10에서와 같이 철은 원수 358.9 mg/L에서 잔류농도가 0.1~1.8 mg/L로 높은 처리효율을 나타냈으나, 망간의 경우 원수(7.0 mg/L) 대비 잔류농도가 3.4~4.8 mg/L로 관련 기준치(2 mg/L 이하, Ministry of Environment, 2014)를 초과한 값이 측정되었다. NaOH로 pH 조정 후 전기분해 처리시 암녹색의 산화물(Fe(OH)<sub>2</sub>)이 생성되었으며, 전기분해 처리시간이 경과함에 따라 2가 철산화물에서 황갈색의 철산화물(Fe(OH)<sub>3</sub>)로 반응하는 것으로 관찰되었다(식 (3)). 전기분해 과정으로 생성된 수소이온(H<sup>+</sup>)으로 인하여 pH가 낮아지는 결과가 측정되었다. 망간의 경우 pH 7.26으로 조정하고 전기분해를 실시한 결과 pH는 3.24~4.69로 나타났으며, 원수평균농도 7.0에서 처리 후 3.4~4.8로 기준치를 초과하는 것으로 측정되었다.



NaHCO<sub>3</sub>를 이용하여 pH를 조정하고 전기분해를 실시한 결과 Table 5와 같이 산성광산배수의 pH를 4.7에서 6.0, 6.5, 6.8, 7.0로 조정하였을 때, 전류세기 80 A에서 망간이 방류수 기준치 이내로 제거되지 않았지만, pH 7.2 이상의 조건에서 전류세기를 70~80 A로 하였을 때 기준치 이하로 처리되었다. 이때의 pH는 7.39~7.41로 관련 기준치 이하로 측정되었다.

실험결과 중화시 산성광산배수에 용해되어 있는 중금속 중 알루미늄 이온은 낮은 pH에서 산화물로 침전되어 농도가 감소되기 시작하였고, pH가 증가되면서 철과 망간 순으로 금속산화물로 침전되어 농도가 감소되었다. 이러한 회분식 실험결과를 바탕으로 최적 침전제로는 NaHCO<sub>3</sub>를 선정하였으며, 적정 pH 및 전기분해조 체류시간과 전

류세기 등의 최적조건으로 파일럿 규모의 실험을 실시하였다.

3.4.3. 침전조 체류시간별 침전효율

처리유량 15 m<sup>3</sup>/일 규모로 실험하여 침전시간에 따른 상등수의 SS를 분석한 결과 체류시간 9시간일 때 29.1 mg/L로 관련법의 수질기준 기준치를 만족하였으나, 매우 미세한 플럭 형태로 존재하여 침전효율이 낮게 나타났다 (Table 6).

3.5. pH 조정 후 전기분해 처리기술의 최적조건 평가

앞선 실험을 통해 도출된 최적조건을 반영하여 처리유량 15 m<sup>3</sup>/day 규모로 연속 운전방식으로 실험을 수행하였다. 보다 효율적인 처리인자 도출을 위해 전기분해조의 전류세기는 40 A, 60 A, 80 A로 운전조건을 달리하여 반복 실험을 실시하였다.

처리방법은 Fig. 11과 같이 영동탄광의 산성광산배수를 원수조(2 m<sup>3</sup>)에서 펌프를 이용하여 pH 조정조(1.9 m<sup>3</sup>)로 이송 후 NaHCO<sub>3</sub>를 투입하여 120분 동안 폭기처리 하여 갱내수의 pH를 7.2를 기준으로 조정하였다. pH를 조정한 산성광산배수를 전기분해조(75 L, 체류시간 12분)에서 전류세기는 40~80 A에서 12분간 전기분해 후 침전조(0.85 m<sup>3</sup>)에서 침전시킨 후 방류하면서 각 공정별 시료를 채취하여 수질을 분석하였다.

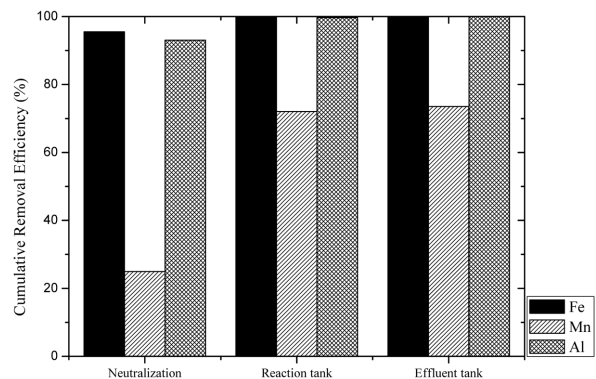


Fig. 12. Removal efficiency of heavy metals in each process (Neutralization, Reaction tank and Effluent tank) of electrolysis treatment (80 A, 12 min) after neutralizing AMD by NaHCO<sub>3</sub> (28 kg/day).

Table 6. SS concentration over the reaction time in a pilot reactor (electrolysis after neutralizing by NaHCO<sub>3</sub>)

Category	Sedimentation time (hr)							
	5	6	7	8	9	10	11	12
SS (mg/L)	49.5	44.3	39.2	31.4	29.1	24.7	20.4	14.8



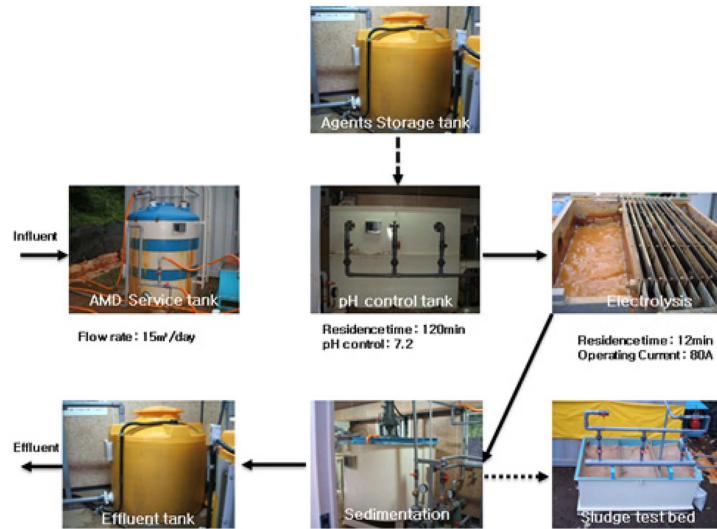


Fig. 11. Pictures of pilot-scale treatment process (electrolysis treatment after neutralizing AMD by NaHCO<sub>3</sub>).

Table 7. Variation of pH and concentration of heavy metals (Fe, Mn, Al) in each process of electrolysis treatment after neutralizing AMD by NaHCO<sub>3</sub> in a pilot reactor (Unit of Fe, Mn : mg/L)

Process	Residence time	pH			Fe			Mn			Al		
		40A	60A	80A	40A	60A	80A	40A	60A	80A	40A	60A	80A
AMD	–	5.08	4.95	3.92	308.1	304.4	300.0	6.3	6.3	6.8	17.6	20.3	31.6
pH control tank	120 min	6.72	7.08	7.16	44.8	26.8	13.4	5.6	5.4	5.1	0.3	1.6	2.2
Electrolysis	12 min	7.12	7.10	7.03	3.6	2.6	0.5	4.1	2.9	1.9	0	0	0.1
Sedimentation	8 hr	7.30	7.24	7.17	0.4	0.7	0.3	4.0	2.8	1.8	0	0	0
Effluent	1 hr	7.34	7.26	7.20	0.3	0.5	0.2	4.0	2.7	1.8	0	0	0

Table 8. Inorganic composition and hazardous substances in the sludge generated from pilot reactor (electrolysis after neutralizing AMD)

Composition	Ratio (%)	Hazardous substances	Criteria (mg/L)	Result (mg/L)
SiO <sub>2</sub>	0.11	Pb	3	N.D
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.4	Cu	3	N.D
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.7	As	1.5	N.D
CaO	21.7	Hg	0.005	N.D
MgO	3.47	CN <sup>-</sup>	1	N.D
SO <sub>3</sub>	0.96	Cr <sup>6+</sup>	1.5	N.D
Na <sub>2</sub> O	0.22	Cd	0.3	N.D
K <sub>2</sub> O	1.15	Organic phosphorus compound	1	N.D
MnO	0.44	Tetrachloroethylene	0.1	N.D
TiO <sub>2</sub>	0.02	Trichloroethylene	0.3	N.D
ZnO	0.07	Oil component	5%	Below 5%
CuO	0.03			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01			
Cl <sup>-</sup>	0.00			

\*N.D : No detecting

실험결과 Table 7에서와 같이 NaHCO<sub>3</sub> 중화 후 40 A 에서 전기분해 하였을 때, 최종처리수내 망간이 4.0 mg/L

으로 관련 기준치를 초과하였고, 60 A에서 전기분해 하였을 때도 최종처리수내 망간이 2.7 mg/L로 기준치 이내로

제거되지 않았다. 그러나 전류세기를 80 A로 상승시킨 후 전기분해를 실시한 결과 Fig. 12에서 나타난 바와 같이 기준치 이내로 처리되었다.  $\text{NaHCO}_3$  중화 후 전류세기 80 A로 전기분해 하였을 때, pH 조정조에서 철은 95.5% 그리고 알루미늄은 93%의 높은 제거율을 나타냈으며, 망간은 pH 조정조에서 초기농도의 약 25%가 제거되었고, 전기분해조에서는 약 47%, 최종방류수에서는 약 72%의 제거율을 보여 기준치 이내로 처리됨을 알 수 있었다. 전기분해조의 평균 운전전압은 6.9 V였고,  $\text{NaHCO}_3$  주입량은 29.575 kg/day로 산정되었다.

파일럿 공정을 거쳐 침전된 슬러지는 한국화학융합시험연구원(Standard Method:1998)에 의뢰하여 분석한 후 Table 8에 정리하였다. 분석결과 유해물질은 검출되지 않았으며, 폐기물관리법(Ministry of Environment, 2014)에서 정한 기준치 이하로 확인되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 계절적 pH 변화와 중금속 농도의 변동이 큰 영동탄광지역에서 발생하는 산성광산배수를 효과적으로 처리할 수 있는 방안을 제시하였다. 2005년 5월부터 2006년 4월에 걸쳐 영동탄광의 유량을 측정하고 결과 강수량에 의한 유량 변화가 나타났으며, 강수량 증가에 따른 pH 감소와 중금속 농도의 변화를 확인하였다. 또한 이 지역의 수질은 pH가 3.22~5.85로 산성이며, 주요 금속이온 농도(월평균최대, 철 347.3 mg/L, 망간 8.62 mg/L, 알루미늄 58.08 mg/L)가 높아 일반적인 단일공정의 처리방법으로는 효과적인 처리가 어려운 것으로 나타났다. 이에 기존에 사용되고 있는 알칼리제에 의한 처리방식과 전기분해를 이용한 처리방식을 적용하여 Jar-test, 회분식 및 파일럿 규모의 처리실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Jar-test 결과 알칼리제를 사용하여 갱내수의 pH를 조정하고 중금속 농도를 측정하고 산성광산배수에 용해되어 있는 철과 알루미늄은 제거효율이 높았으나, 망간의 경우 pH 8.0~8.5 이상의 조건에서 제거됨을 알 수 있었다.

2) 전기분해만을 이용한 회분식 실험 결과 모든 항목에서 기준치 이내로 처리되지 않았으며, 중금속의 제거효율이 낮아 고농도의 중금속 처리 시 단일공정으로 한계를 나타냈다.

3) 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 갱내수의 낮은 산성도를 알칼리제를 이용하여 pH를 조정하고 전기분해

를 실시하는 복합공정을 도입한 결과 보다 안정적인 처리 효율을 얻을 수 있었으며, 발생슬러지의 분석결과에서도 안정성이 확인되었다. 또한  $\text{NaHCO}_3$ 의 경우 기준치 이내로 처리를 위해 단일공정 처리시 18.71 g/L 복합공정시 1.97 g/L와 전기에너지(80 A, 6.9 V)가 소모되어 복합공정으로 처리시 약품주입량의 절감효과가 큰 것으로 나타났다. 향후 약품비, 전력비, 시설투자비 및 소요부지 등을 종합적으로 고려하여 경제성 평가가 진행되어야 할 것이다.

4) 본 연구결과 낮은 pH와 고농도의 중금속이 함유된 산성광산배수 처리에는 기존의 처리방식을 복합공정으로 연계하여 수질처리를 실시하면 보다 효율적인 오염물질 제거가 가능할 것으로 판단되며 이러한 연구결과는 향후 광해복원 사업 시 수질 및 토양오염물질의 원천적인 제거를 통한 2차 오염 발생가능성을 차단하여 안정적인 수자원 확보에 기여할 것으로 사료된다.

#### References

- Cheong, Y.W., 2004, An Overview of Coal Mine Drainage Treatment, *Econ. Environ. Geol.*, **37**(1), 107-111.
- Chon, H.T., Kim, J.Y., and Choi, S.Y., 1998, Evaluation of Heavy Metal Contamination in Geochemical Environment around the Abandoned Coal Mine-With special reference to geochemical environment around the Imgok Creek in the Gangreung Coal Field-, *Econ. Environ. Geol.*, **31**(6), 499-508.
- Druschel, G., Baker, B., Gihring, T., and Banfield, J., 2004, Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California, *Geochem. Trans.*, **5**(2), 13-32.
- Gazea, B., Adam, K., and Kontopoulos, A., 1996, A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage, *J. Miner. Eng.*, **9**(1), 23-42.
- Heo, B. and Yu, J.Y., 1998, Pollution of the Imgok Creek and the East sea by the Abandoned Coal Mine Drainage in Gangdong-myeon, Gangreung, Kangwon-do, *J. Kor. Soc. Groundw. Environ.*, **5**(1), 44-55.
- Ji, S.W., Kim, S.J., and Lee, J.B., 1997, Speciation and Adsorption of Heavy Metals in Streams in the Vicinity of the Youngdong Coal Mine, *J. Geosystem Eng.*, **34**, 326-335.
- Ji, S.W. and Kim, S.J., 2003, The Contamination of Groundwater by Acid mine Drainage in the Vicinity of the Hanchang Coal Mine and the Efficiency of the Passive Treatment System, *J. Soil Groundw. Environ.*, **8**(2), 9-18.
- Ji, M.K., Yoon, H.S., Ji, E.D., Lee, W.R., Park, Y.T., Yang, J.S., Jeon, B.H., Shim, Y.S., Kang, M.H., and Choi, J.Y., 2010, Development of Control Technology for Acid Mine Drainage

- by Coating on the Surface of Pyrite using Chemicals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **15**(4), 46-52.
- Ministry of Environment, 2012, Press release of the Ministry of Environment, No. 7513.
- Ministry of Environment, 2014, Water Quality and Ecosystem Conservation Act, Ordinance of the Ministry of Environment, No. 543 (article13).
- Ministry of Environment, 2014, Enforcement Decree of the Wastes Control Act, Ordinance of the Ministry of Environment, No. 552 (article5-2).
- MIRECO, 2008, The investigation report of abandoned mines.
- MIRECO, 2010, The investigation report of abandoned mines.
- MIRECO, 2011, The investigation report of abandoned mines.
- MIRECO, 2012, The investigation report of abandoned mines.
- Nam, K.S. and Kwon, H.H., 2007, Mine Reclamation Engineering, *DongHwa technology publishing*, Rep. of Korea, p. 372.
- Hach, 2004, Dr/2400 Spectrophotometer Procedure Manual, 1<sup>st</sup> Edition.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., and Foreman, J., 1998, A handbook of technologies for avoidance and remediation of AMD, The national min land reclamation center located at West Virginia University in Morgantown, West Virginia.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996, Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural water, 3rd Ed., *John Wiley & Sons*, New York.
- USEPA, 2008, Coal Mining Detailed Study, EPA-821-R-08-012.