

## 산화제 NaOCl와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 광산배수 정화에 관한 연구

최승원<sup>1</sup> · 장윤득<sup>2</sup> · 김영훈<sup>3</sup> · 김정진<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>안동대학교 지구환경과학과, <sup>2</sup>경북대학교 지질학과, <sup>3</sup>안동대학교 환경공학과

### Studies on Purification of Mine Drainage with NaOCl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Seung-Won Choi<sup>1</sup>, Yun-Deug Jang<sup>2</sup>, Young-Hun Kim<sup>3</sup> and Jeong-Jin Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University

<sup>2</sup>Department of Geology, Kyungpook National University

<sup>3</sup>Department of environmental engineering, Andong National University

Mine and leachate waters were collected from the Okdong mine for study on reaction with oxidizing agents such as NaOCl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The pH and EC of the mine and leachate waters are 5.77, 831  $\mu$ S/cm, and 6.38, 1920  $\mu$ S/cm, respectively. The concentrations of Mg, Mn, and Zn are 23.25 mg/l, 14.90 mg/l, and 22.99 mg/l for the mine water and 98.75 mg/l, 3.38 mg/l, and 6.16 mg/l for the leachate water. The concentrations of Mg, Mn and Zn decreased after the reaction with the oxidizing agents and mine water. The concentrations of Mg, Mn and Zn rapidly decreased when oxidizing agents increased. The saturation indices that were computed by visual MINTEQ for initial mine and leachate water were undersaturated with Mg, Zn and Mn compounds. The precipitates after the reaction with the oxidizing agents are composed mainly of mangano-calcite[(Mn, Ca)CO<sub>3</sub>] with small amount of calcite-magnesian and calcite.

**Key words :** mine drainage, mine water, leachate, oxidizing agents, mangano-calcite

산화제를 이용한 광산배수 정화에 관한 연구를 위하여 옥동광산으로부터 채수한 갱내수와 침출수를 산화제인 NaOCl와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 반응 실험을 실시하였다. 초기 갱내수의 pH와 EC는 각각 5.77, 831  $\mu$ S/cm이며, Mg(23.25 mg/l), Mn(14.90 mg/l), Zn(22.99 mg/l)이다. 광미적치장으로부터 유출되는 침출수의 pH와 EC는 6.38, 1920  $\mu$ S/cm이며, Mg(98.75 mg/l), Mn(3.38 mg/l), Zn(6.16 mg/l)로 갱내수와 다른 양이온 농도 특성을 갖는다. 산화제의 종류와 양에 따라 양이온이 제거 되는 데 소요되는 시간적 차이가 있지만, 갱내수와 침출수에 포함된 Mg, Zn, Mn은 99%이상 제거되었다. Visual MINTEQ 계산결과 포화지수가 0보다 큰 값을 나타내는 화합물이 존재하지 않기 때문에 초기 갱내수와 침출수로부터 침전 가능한 광물은 존재하지 않는다. 갱내수와 광미적치장 침출수를 NaOCl과 반응시킬 때 생성되는 침전물은 적갈색의 mangano-calcite이며, 그 외 calcite magnesian, calcite 등의 광물을 포함하고 있다.

**주요어 :** 광산배수, 갱내수, 침출수, 산화제, mangano-calcite

### 1. 서 언

우리나라의 광업활동은 해방이전에는 주로 금속, 비금속광산 개발에 주력하였으며, 그 후의 혼란기에는 광업활동이 거의 미미한 상태였으나 1960년대부터 시작하여 1980년대 후반까지는 석탄 및 금속 광산개발이

활발히 이루어졌다. 그러나 1980년대 후반부터 사회구조의 변화, 에너지 소비 패턴의 변화, 저가의 광산물 수입, 부가가치의 하락 등으로 광업활동은 위축되기 시작하였으며 대부분의 광산들은 휴·폐광을 하였다.

광업활동이 중단되면서 폐광된 광산들은 특별한 광해방지 대책을 수립하지 않은 채 방치되었으며, 폐광

\*Corresponding author: jjkim@andong.ac.kr

산의 갱도와 광미 적치장으로 유입된 빗물이나 천부 지하수는 광석내에 포함된 광물과 반응하여 다량의 금속이온을 포함한 산성광산배수(Acid Mine Drainage)를 생성시켜 하천으로 유출된다. 폐광산으로부터 유출되는 산성광산배수는 주변의 하천을 오염시킬 뿐만 아니라 주변의 농경지를 오염시켜 경작되는 식물들을 오염시킬 수 있으며, 결국 먹이사슬의 불균형을 초래할 수도 있다(Shelp *et al.*, 1995; Brugam *et al.*, 1996).

폐광산으로부터 유출되는 갱내수는 주변의 지하수 환경이 변하지 않는 한 지속적으로 발생되므로 갱도를 폐쇄하더라도 결국 외부 환경으로 이동하기 때문에 처리 후 배출해야 한다. 최근에 폐광산으로부터 발생되는 광해와 환경문제에 대한 인식이 변화되면서 폐광산 복구와 산성광산배수의 처리문제에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 국내에서는 패각류, 벗껌과 우분, 석회석, 인회석, 제강슬래그를 이용한 산성광산배수의 정화에 대한 연구들이 수행되었다(Kim *et al.*, 1999; Hwang *et al.*, 1999; Cheong, 2004; Choi and Lee, 2004; Kwon and Kim, 1999; Jung, 2004; Choi, 2006). 국외에서는 황환원박테리아를 이용한 방법, 전기화학적 방법, 탄산염 물질을 이용한 장벽활용 등에 대한 연구가 수행되었다(Gazea *et al.*, 1996; Kleinmann and Hedin, 1993; Webb and Sasowsky, 1995).

폐광산은 이미 생산성이 전혀 없는 상태이기 때문에 시설비보다 유지 관리비가 적게 소요되는 자연정화 처리방식을 대부분 적용하고 있으며, 광미나 폐석의 경우 차단형 매립방식을 택하고 있다.

폐광산으로부터 유출되는 산성광산배수 처리에서 물리화학적 처리법은 미생물의 생화학적 정화 원리를 이용하는 정화법에 비해 정화효율이 우수하고 정화부지가 상대적으로 적게 소요되는 장점이 있으나, 지속적으로 화학약품과 전기동력 등을 사용하므로 유지관리 비용이 많이 소요되는 단점이 있다. 이러한 단점을 보

안하기 위해 강력한 산화제를 이용한 산성광산배수 처리 가능성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구의 주 내용은 현재까지 일반적으로 사용하던 산성광산배수 정화처리 방법인 석회조를 이용하여 pH를 증가시키는 방법으로는 제거할 수 없었던 Mn, Zn, Mg 등의 양이온을 강력한 산화제를 이용하여 제거할 수 있는 방법을 찾는 것이다. 이를 위해 경북 의성군 소재 옥동광산에서 발생하는 갱내수와 침출수를 채수하여 광산배수의 초기 특성뿐만 아니라 약 24시간 동안 시간 변화에 따른 배수의 특성변화를 모니터링하고 반응 후 생성된 침전물에 대한 광물감정을 실시하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 시료 준비

산화처리 효과 실험에 사용한 광산배수는 경북 의성군 소재 옥동 금속광산으로부터 유출되는 갱내수 및 침출수이다. 광산배수 시료는 갱내수가 유출되는 지점과 광미적치장 침출수가 유출되는 지점에서 20L를 채수하였다(Fig. 1). 의성 옥동광산에서 갱구로부터 유출되는 갱내수와 광미적치장으로부터 유출되는 침출수는 계절 혹은 강수량에 따라 유출량의 차이는 있으나 연중 배출되고 있으며, 갱내수와 침출수의 화학적 특성은 상당히 다르게 나타난다. 현장에서 휴대용 pH meter(HANNA, HI 991300)를 이용하여 pH와 EC를 측정하였으며, 즉시 실험실로 옮겨 산화제를 이용한 양이온 제거실험을 실시하였다. 실험에 사용한 산화제는 Samchum사에서 생산하는 시약용 NaOCl과 Junsei사에서 생산하는 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 이다.

### 2.2. 실험 과정

야외에서 채수한 갱내수 및 침출수를 0.45 μm의 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 후 침전물의 생성을

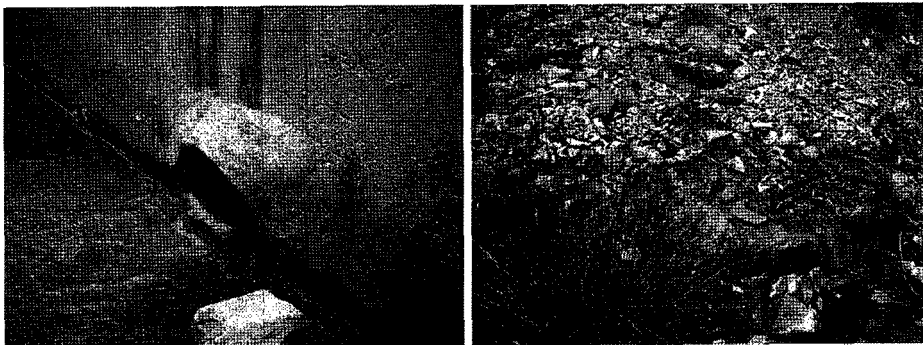


Fig. 1. Sampling points of mine and leachate water.

**Table 1.** Quantity of oxidizing agents using in the reaction of mine water and leachate.

Mine water(200 ml)			Leachate(200 ml)		
Sample Number	Agent		Sample Number	Agent	
1	NaOCl	0.08 ml	11	NaOCl	0.08 ml
2	NaOCl	0.2 ml	12	NaOCl	0.2 ml
3	NaOCl	0.4 ml	13	NaOCl	0.4 ml
4	NaOCl	0.8 ml	14	NaOCl	0.8 ml
5	NaOCl	1.0 ml	15	NaOCl	1.0 ml
6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.08 ml	16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.08 ml
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.2 ml	17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.2 ml
8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.4 ml	18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.4 ml
9	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.8 ml	19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.8 ml
10	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0 ml	20	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0 ml

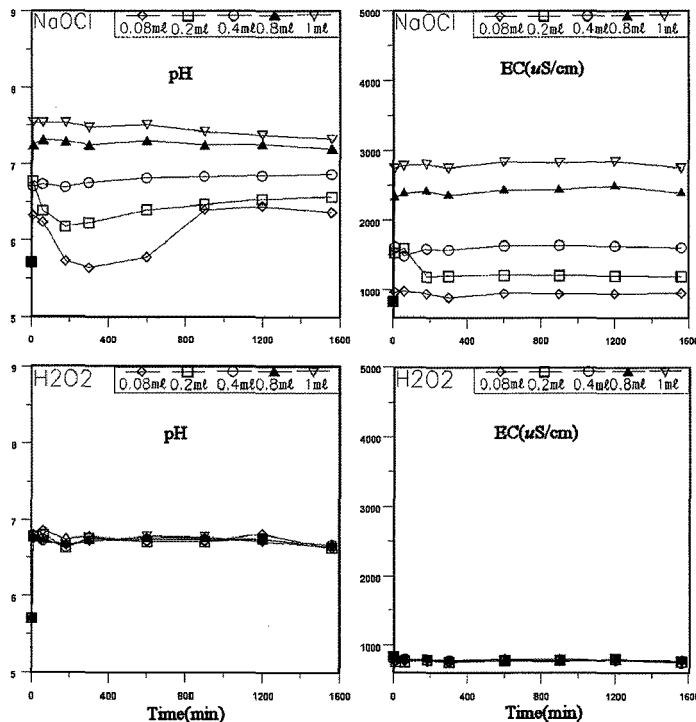
관찰하기 위하여 투명 플라스틱병에 갱내수와 침출수 각각 200 ml 10개씩 총 20개의 시료를 만들었다 (Table 1). 각각의 시료에 산화제의 주입량을 다르게 하여 산화제의 양에 따른 양이온 제거 효율을 측정하였다.

갱내수와 침출수의 산화반응 실험은 총 10개의 반응 조합을 만들어 실험을 실시하였다. 각각의 조합은 갱내수와 침출수의 시료를 두 가지 종류의 산화제

NaOCl과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 각 산화제의 양의 변화를 변수로하여 실험을 실시하였다. 갱내수와 침출수 시료 200 ml에 NaOCl과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 각각 0.08, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 ml를 첨가하고 각각 10, 60, 300, 600, 1,200분이 지난 후 pH와 EC를 측정하였으며 각 반응용액을 10 ml씩 채수하였다. 채수한 반응용액은 주사기 필터기를 이용하여 필터한 후 분석 전까지 냉장 보관하였다.

### 2.3. 분석방법

광산배수의 화학적 특성과 중화실험 후 변화를 알아보기 위하여 양이온 분석을 실시하였다. 양이온(Mg, Mn, Zn)은 Spectro Flame Modula S 유도쌍극자플라즈마분광분석기(ICP-AES)를 이용하여 분석하였다. NaOCl과 반응 때 생성된 침전물 시료는 막자사발을 이용하여 분말로 만든 후 Rigaku, D/MAX RAPID-S 모델 X-선회절분석기를 이용하여 광물감정을 실시하였으며, 분석 조건 CuK $\alpha$ , 40 kV, 35 mA, 노출시간 60 분이다. 산화제와 반응 후 생성된 침전물에 대해 침전물의 형태, 광물들의 배열 상태 등을 관찰하기 위하여 Nikon SMZ1500 쌍안실체현미경 관찰을 실시하였다. 침전물에 대한 형태와 미세구조 연구를 위하여 JEOL-JSM-6300 주사전자현미경 관찰을 실시하였다. 초기 갱

**Fig. 2.** Variations of pH and EC with reaction time of oxidizing agent and mine water.

내수와 침출수에서 침전 가능한 화학종의 특성과 포화 지수(Saturation Index, SI)를 계산하기 위하여 화학평형모델링 프로그램인 visual MINTEQ(ver. 2.61)를 이용하여 계산하였으며, 이것은 MINTEQA2를 수정 보완한 프로그램이다(Allison *et al.*, 1991).

### 3. 연구 결과

#### 3.1. 갠내수 및 침출수 분석결과

현장에서 채수하기 전 갠내수의 pH와 EC를 측정된 결과, 갠내수의 초기 pH는 5.77, EC는 831  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 약산성을 띠고 다량의 용존 물질을 포함하고 있다. 음이온은 F(0.60 mg/l), Cl(2.53 mg/l),  $\text{NO}_3$ (1.52 mg/l),  $\text{SO}_4$ (635.35 mg/l)이며, 양이온은 Na(4.15 mg/l) Al(0.60 mg/l) Mg(23.25 mg/l), Ca(81.51 mg/l), Mn(14.90 mg/l), Zn(22.99 mg/l)이다. 침출수의 pH와 EC를 측정된 결과, 침출수의 초기 pH는 6.38, EC는 1920  $\mu\text{S}/\text{cm}$  중성에 가까우며 갠내수보다 더 많은 양의 용존물질을 포함하고 있다. 음이온의 농도는 F(1.13 mg/l), Cl(1.68 mg/l),  $\text{NO}_3$ (4.83 mg/l),  $\text{SO}_4$ (1739.06 mg/l)이며, 양이온은 Na(18.27 mg/l), Mg(98.75 mg/l), Al(0.05 mg/l) Ca(176.43 mg/l) Mn(3.38 mg/l), Zn(6.16 mg/l)으로 대체로 높은

값을 나타낸다.

#### 3.2. 산화제와 반응 후 갠내수 및 침출수 pH와 EC 변화

광산배수와 산화제와의 반응에서 시간 변화, 산화제의 양, 산화제의 종류에 따른 pH와 EC의 변화를 관찰하였다. Fig. 2는 갠내수에 첨가된 산화제의 양과 종류, 반응 시간에 따른 pH와 EC 변화를 나타낸 것이다. NaOCl를 첨가한 갠내수는 산화제의 첨가량이 많을수록 높은 pH값을 나타내고 시간이 지나갈수록 pH가 점차 감소한다. 그러나  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 첨가한 갠내수는 첨가량의 증가와 관계없이 반응 초기 pH값이 증가한 후 일정하게 유지된다. NaOCl을 첨가한 갠내수의 EC는 pH와 마찬가지로 NaOCl의 첨가량이 많을수록 높은 EC값을 나타내고 시간이 지날수록 감소하는 경향을 보여준다.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 첨가한 갠내수는 pH의 변화와 유사하게 첨가량이 증가하더라도 EC변화는 일어나지 않는다. 이는 NaOCl을 첨가하는 경우 산화제 자체로부터 부가되는 Na의 양이 증가하지만  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 EC를 증가시키는 성분이 존재하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 침출수에 첨가된 산화제의 양과 종류, 그리고 반응 시간에 따른 pH와 EC 변화를 나타낸 것이다.

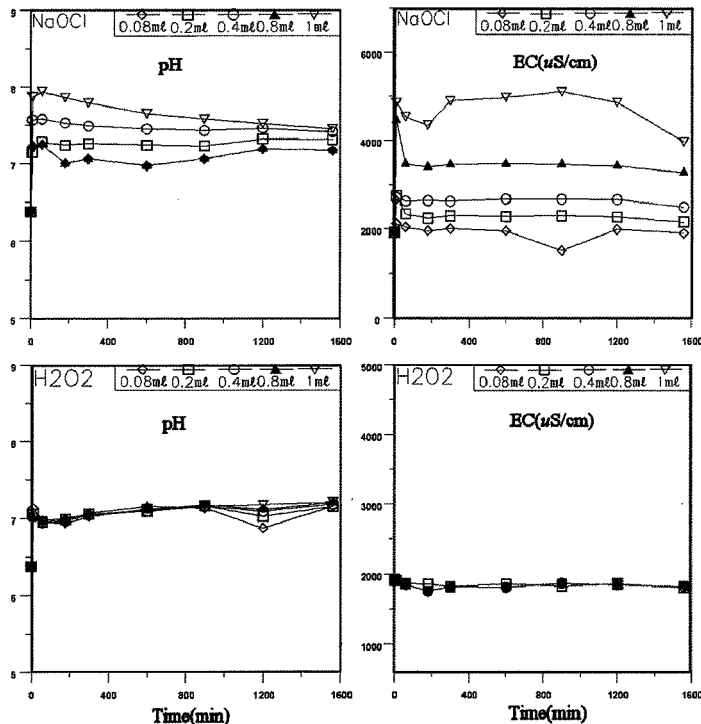


Fig. 3. Variations of pH and EC with reaction time of oxidizing agent and leachate water.

침출수의 실험 결과도 갱내수와 비슷한 결과를 나타낸다. NaOCl을 첨가한 침출수는 초기에 급격히 pH가 증가한 후 시간에 따라 서서히 감소하며, 첨가량이 많을수록 pH와 EC가 증가한다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 침출수에서는 초기에 pH가 증가한 후 거의 일정하게 유지되며, EC는 변화가 거의 나타나지 않는다.

**3.3. 산화제와 반응 후 갱내수와 침출수 양이온 변화**

Table 2와 3은 각각 갱내수 및 침출수와 산화제와의 반응 전후의 시간에 따른 Mg, Mn, Zn의 농도를 나타낸 것이다. 광산배수에 포함된 이 성분들은 산화제와 반응 시 산화제의 양에 따라 시간의 차이는 있지만 급격히 감소하는 경향을 나타낸다.

Fig. 4는 갱내수 200 ml에 첨가한 각 산화제의 양과 시간에 따른 양이온의 변화를 나타낸 것이다. NaOCl을 사용한 반응 실험에서 Mg는 실험에 사용한 NaOCl의 양에 관계없이 제거되는 양이 비슷하며 600분 후 90%이상, 1,200분 후 검출한계 이하로 감소되었다. Mn은 NaOCl의 양을 0.08 ml를 첨가한 경우를 제외하고 300분 이내에 검출한계 이하로 감소되었다. Zn은 Mg와 유사한 결과를 나타내며 1200분 이내에 첨가한 NaOCl의 양에 관계없이 검출한계 이하로 감소

되었다. 갱내수에서 Mg, Mn, Zn이 제거되는 데 소요되는 시간은 NaOCl의 첨가량이 많을수록 줄어드는 경향을 나타낸다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 사용한 반응 실험에서 Mg와 Zn은 실험에 사용한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양에 관계없이 제거되는 속도는 비슷하며, 1,200분 후 검출한계 이하로 감소한다. Zn은 Mg와 Mn에 비해 감소되는 속도는 느리지만 1,200분 후 검출한계 이하로 감소되었다.

Fig. 5는 침출수 200 ml에 첨가한 각 산화제의 양과 시간에 따른 양이온의 변화를 나타낸 것이다. NaOCl을 사용한 반응 실험에서 Mg는 초기 98.75 mg/l로 갱내수 23.27 mg/l에 비해 높은 값을 나타내지만 실험에 사용한 NaOCl의 양에 관계없이 제거되는 양이 비슷하며 1,200분 후 검출한계 이하로 감소되었다. Mn은 갱내수에 비해 낮은 값을 나타내지만 제거되는 시간은 비슷하며, 대부분 300분 이내에 검출한계 이하로 감소되었다. Zn은 600분 이내에 첨가한 NaOCl의 양에 관계없이 90%이상 제거되는 결과를 나타내었다. 침출수에서 양이온이 제거되는 데 소요되는 시간은 갱내수와 유사하게 NaOCl의 첨가량이 많을수록 줄어드는 경향을 나타낸다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 사용한 반응 실험에서 양이온이 제거되는 속도는 실험에 사용한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양에 관계없이 비슷하며, 600분 후 90% 이상, 1,200분

**Table 2.** Chemical variations of mine water with time before and after reaction with oxidizing agent.

elements	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		NaOCl 0.08 ml/ 200 ml	NaOCl 0.2 ml/ 200 ml	NaOCl 0.4 ml/ 200 ml	NaOCl 0.8 ml/ 200 ml	NaOCl 1.0 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.08 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.2 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.4 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.8 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1.0 ml/ 200 ml
Mg	0	23.27									
	10	24.98	21.66	22.52	22.13	22.53	21.60	21.99	21.55	21.50	21.45
	60	21.74	21.00	20.30	18.68	18.43	23.71	23.38	23.32	23.29	22.56
	300	14.97	12.91	13.23	11.88	10.93	14.84	16.17	14.94	14.46	13.37
	600	1.77	1.55	1.42	1.67	1.69	2.17	2.21	1.90	2.95	2.11
	1200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mn	0	14.98									
	10	13.60	13.60	13.60	13.58	13.58	13.29	13.62	13.24	13.25	13.29
	60	0.14	0.01	0.02	0.01	0.01	14.27	14.03	14.14	14.08	13.46
	300	0.04	ND	ND	ND	ND	10.22	11.01	9.87	9.62	9.38
	600	ND	ND	ND	ND	ND	1.79	1.79	1.73	2.32	1.76
	1200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	0	23.14									
	10	17.35	17.20	21.44	21.92	20.45	21.30	21.86	21.25	21.53	21.97
	60	17.28	13.40	6.32	1.57	1.04	23.81	23.36	23.25	23.55	22.68
	300	13.29	9.43	4.39	0.96	0.53	16.57	17.58	15.14	15.73	14.58
	600	2.39	1.76	0.74	0.15	0.09	3.82	3.90	3.74	5.12	5.46
	1200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: No Detection, Unit: mg/l

**Table 3.** Chemical variations of leachate water with time before and after reaction with oxidizing agent.

elements	No. T(min)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
		NaOCl 0.08 ml/ 200 ml	NaOCl 0.2 ml/ 200 ml	NaOCl 0.4 ml/ 200 ml	NaOCl 0.8 ml/ 200 ml	NaOCl 1.0 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.08 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.2 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.4 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.8 ml/ 200 ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1.0 ml/ 200 ml
Mg	0	98.75									
	10	85.60	88.00	95.80	66.90	70.40	75.70	90.30	85.50	80.30	76.30
	60	88.60	85.80	83.00	60.00	65.00	70.00	85.70	85.20	86.10	90.00
	300	41.87	42.57	37.04	35.90	33.59	38.38	42.72	29.68	30.10	29.13
	600	6.92	4.91	4.47	3.94	3.88	4.23	0.40	3.54	3.54	3.54
	1200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mn	0	3.37									
	10	2.97	2.99	3.48	2.39	1.92	2.67	4.16	4.36	4.27	4.22
	60	0.03	0.01	0.01	0.01	0.13	2.98	2.94	2.91	2.95	3.41
	300	ND	ND	ND	0.01	ND	1.53	1.75	1.42	1.88	0.96
	600	ND	ND	ND	ND	ND	0.18	ND	0.16	0.16	0.75
	1200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	0	6.16									
	10	4.69	4.96	5.56	3.85	3.70	4.71	7.72	7.78	7.79	7.58
	60	3.78	3.44	0.98	0.34	1.86	6.15	6.25	5.63	6.17	6.69
	300	1.80	1.04	0.40	0.18	0.17	2.78	3.72	2.90	2.68	1.57
	600	0.51	0.19	0.07	0.03	ND	0.74	0.54	0.60	0.50	0.40
	1200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: No Detection, Unit: mg/l

후 검출한계 이하로 감소한다. Mn은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 사용한 반응에서 NaOCl에 비해 제거되는 속도가 느리지만 Mg와 Zn은 유사한 경향을 나타낸다. 위의 실험 결과에 의하면 산화제를 이용한 광산배수의 Mn의 제거 효율은 NaOCl이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 비해 더 높은 것으로 판단된다. 또한 기존의 연구에 의하면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 이용할 때 과량의 양이온이 존재하면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 분해를 저해하고 발생하는 OH 라디칼을 소모하는 scavenger작용으로 인하여 양이온의 산화속도가 감소하고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 과량인 경우 자체 반응에 의해 생성된 강한 산화력을 가진 OH 라디칼 scavenger 역할로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 분해해 버리는 반응이 일어난다(Peyton *et al.*, 1995; Tang and Chen, 1996; Brillasa *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 2004). 따라서 광산배수에 포함된 금속을 제거하기 위하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제로 이용할 경우 배수에 포함된 양이온의 농도에 따라 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 적정량을 주입해야 한다.

### 3.4. 침전물의 생성

각각의 반응조에서 시간 변화, 첨가량, 산화제의 종류에 따른 침전물 생성 여부를 관찰하였다. Fig. 6은 갱내수와 침출수의 산화 반응에 따라 침전물이 생성되

는 양상을 나타낸 것이다. 갱내수의 경우 NaOCl을 첨가한 반응 실험에서 침전물은 산화반응 실험 시작 10분 후 생성되기 시작하였으며, 초기에는 첨가량이 많을수록 더 많은 침전물이 생성되었으나, 시간이 지나 갈수록 침전물의 양은 비슷해진다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 갱내수는 첨가량과 시간의 변화와 관계없이 침전물이 생성되지 않았다.

Visual MINTEQ 화학평형모델링 프로그램을 이용하여 계산한 결과 초기 갱내수에서 과포화되어 침전될 가능성이 있는 광물은 존재하지 않으며 단지 포화 지수가 0에 가까운 화합물은 Zincite(ZnSO<sub>4</sub>, SI=-3.788), Epsomite(MgSO<sub>4</sub>, SI=-3.692) 석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, SI=-0.939)이다. 실험에 사용한 금속이온과 연관된 화합물들의 포화지수는 Mg화합물 SI<-3.692, Zn화합물 SI<-3.788, Mn화합물 SI<-9.172로 초기 갱내수를 물리화학적 처리를 하지 않을 경우 이들 화합물의 침전 가능성은 거의 없는 것으로 판단된다.

주요 양이온이 갱내수에서 존재 가능한 화학종은 Zn의 경우 Zn<sup>2+</sup>(69.8%), ZnSO<sub>4(aq)</sub>(28.7%) Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>(1.4%)이고, Mn은 Mn<sup>2+</sup>(75.2%) MnSO<sub>4(aq)</sub>(24.8%)이며, Mg는 Mg<sup>2+</sup>(75.4%), MgSO<sub>4(aq)</sub>(24.6%)이다. Ca

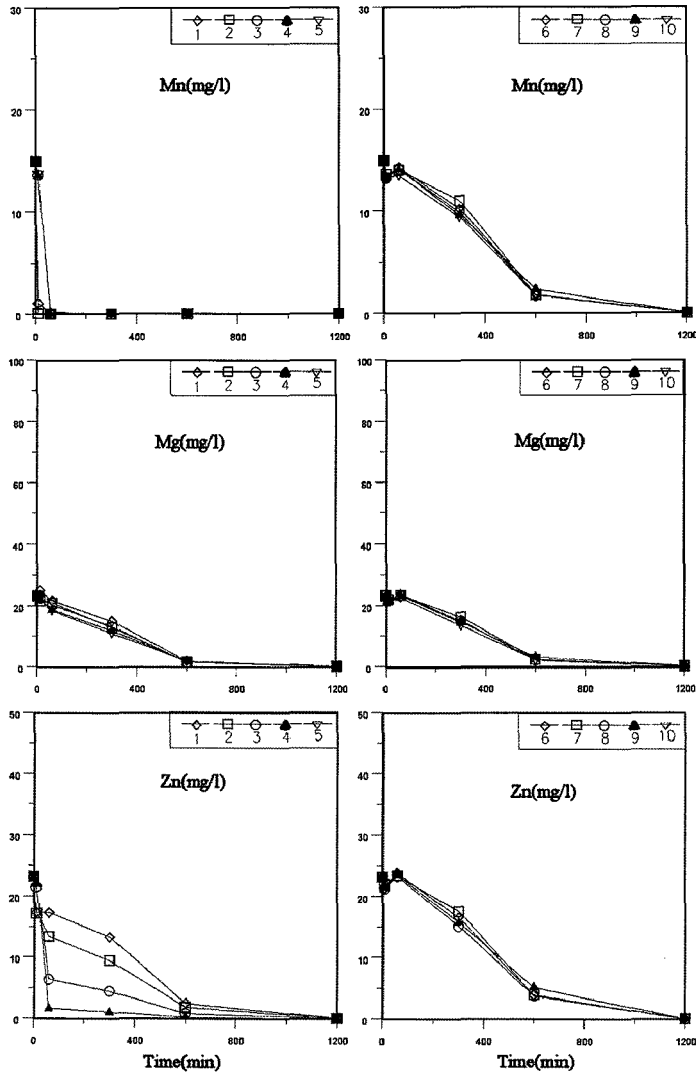


Fig. 4. Variations of Mn, Mg and Zn contents with reaction time of oxidizing agent and mine water.

는 Ca<sup>2+</sup>(70.0%), CaSO<sub>4(aq)</sub>(30.0%)이다.

침출수의 경우 NaOCl을 첨가한 반응 실험에서 침전물은 산화반응 실험 시작 3시간 후 생성되었으며, 갭내수에 비해 적은 양의 침전물이 생성되었다. 침전물의 양은 침전물 생성초기에는 첨가한 산화제의 양이 많을 경우 더 많았으나 시간이 지남에 따라 비슷한 양의 침전물이 생성되었다. 이것은 산화제의 양이 많을수록 침전물을 생성시키는 반응 속도가 빠르며, 침전물을 형성시키는 성분의 농도에 따라 침전물의 양이 결정된다는 것을 의미한다. 따라서 광산배수로부터 양이온을 제거할 때 산화제를 사용할 경우 반응시간과 양을 고려해야 한다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 침출수에서는 갭

내수와 마찬가지로 첨가량과 시간의 변화와 상관없이 침전물이 생성되지 않았다.

visual MINTEQ를 이용하여 계산한 결과 초기 침출수에서 과포화되어 침전될 가능성이 있는 광물은 존재하지 않으며 단지 포화 지수가 0에 가까운 화합물은 Anhydrite(CaSO<sub>4</sub>, SI=-0.722) Zncite(ZnSO<sub>4</sub>, SI=-3.336), Epsomite(MgSO<sub>4</sub>, SI=-2.897) gypsum(CaSO<sub>4</sub>, SI=-0.448)이다. 실험에 사용한 금속이온과 연관된 화합물들의 포화지수는 Mg화합물 SI<-2.897, Zn화합물 SI<-3.336, Mn화합물 SI<-9.647로 갭내수와 마찬가지로 침출수로부터 침전 가능한 화합물은 존재하지 않는다.

주요 양이온이 갭내수에서 존재 가능한 화합물은 Zn

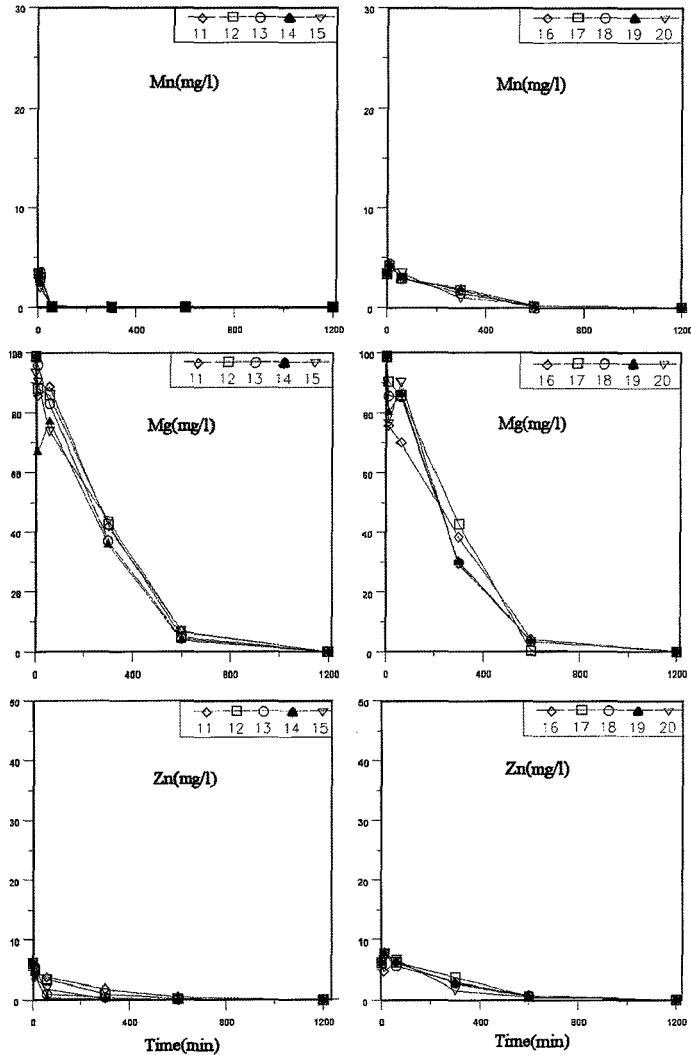


Fig. 5. Variations of Mn, Mg and Zn contents with reaction time of oxidizing agent and leachate water.

의 경우  $Zn^{2+}$ (55.2%),  $ZnSO_{4(aq)}$ (39.5%)  $Zn(SO_4)_2^{2-}$ (5.3%)이고, Mn은  $Mn^{2+}$ (63.6%)  $MnSO_{4(aq)}$ (36.4%)이며, Mg는  $Mg^{2+}$ (62.5%),  $MgSO_{4(aq)}$ (37.4%)이다. Ca는  $Ca^{2+}$ (57.3%),  $CaSO_{4(aq)}$ (42.7%)이다.

화학평형모델링 프로그램인 visual MINTEQ 계산결과 포화지수가 0보다 큰 화합물이 존재하지 않아 특별한 물리화학적 변화가 없을 경우 초기 갭내수와 침출수에서 침전 가능한 광물은 없을 것으로 판단된다. 따라서 산화제 처리 후 침전물이 생성되는 것은 갭내수와 침출수로부터 자연적으로 침전물이 형성된 것이 아니라 산화제와 광산배수내의 금속이온과의 반응에 의해 침전물이 생성되었다고 볼 수 있다.

X-선회절분석 결과 침전물은 manganocalcite( $Mn, Ca$ ) $CO_3$ ]이며 소량의 calcite(magnesian)를 포함하고 있다(Fig. 7). 산화작용에 의해 생성된 침전물들은 광산배수와 산화제와의 반응 후 감소한 Mn 화합물로 이들이 탄산이온과 결합된 것으로 보아 중탄산이온이 반응에 관여한 것으로 추정되지만 정확한 기작에 대한 연구가 좀 더 필요하다.

Fig. 8은 NaOCl을 첨가한 후 침전된 침전물에 대한 쌍안실체현미경 및 주사전자현미경 관찰 결과로 흑회색과 붉은색을 띠고 있으며 섬유상의 광물도 침전물에 포함되어 있으나 정확한 감정은 불가능하다. 일반적으로 망간 광물의 경우 검은색을 나타내고 철 광물의



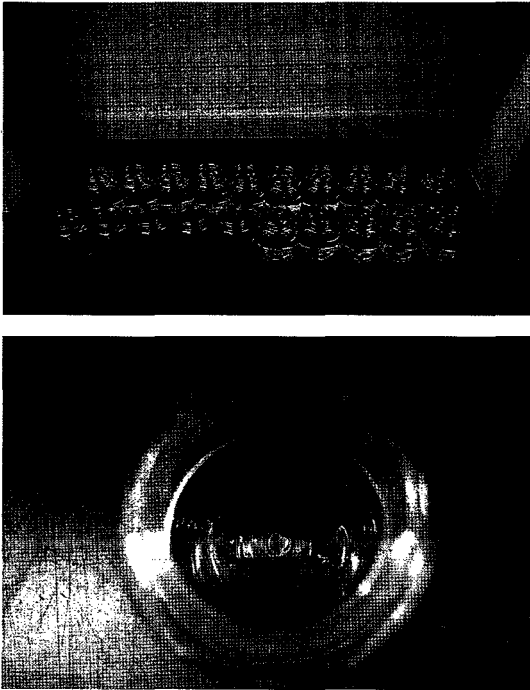


Fig. 6. Precipitates from acid mine drainage after reaction with NaOCl.

경우 붉은색을 나타내는 데 옥동광산에서 채수한 갱내수와 침출수에는 낮은 함량의 철을 포함하고 있기 때

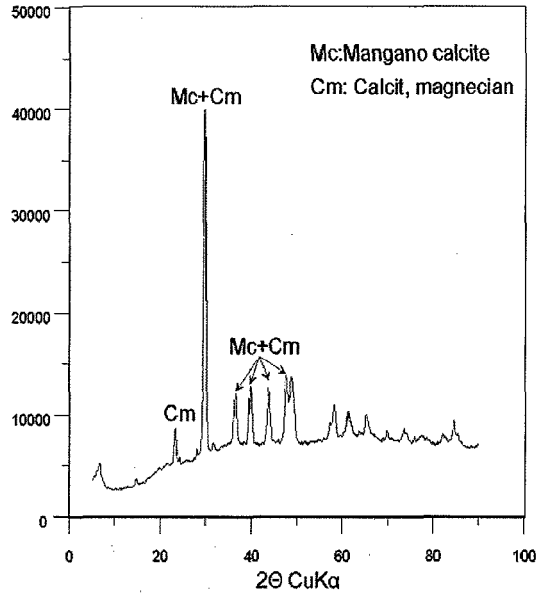


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of precipitates from acid mine drainage after reaction with NaOCl.

문에 이들이 침전되어 약간의 붉은색을 나타내는 것으로 판단된다.

침전물에 대한 주사전자현미경 및 EDS분석 결과 주로 Mn과 Zn을 포함하고 있는 섬유상의 물질을 쉽게 관찰할 수 있다. 이것은 광산배수에 포함된 Mn과 Zn

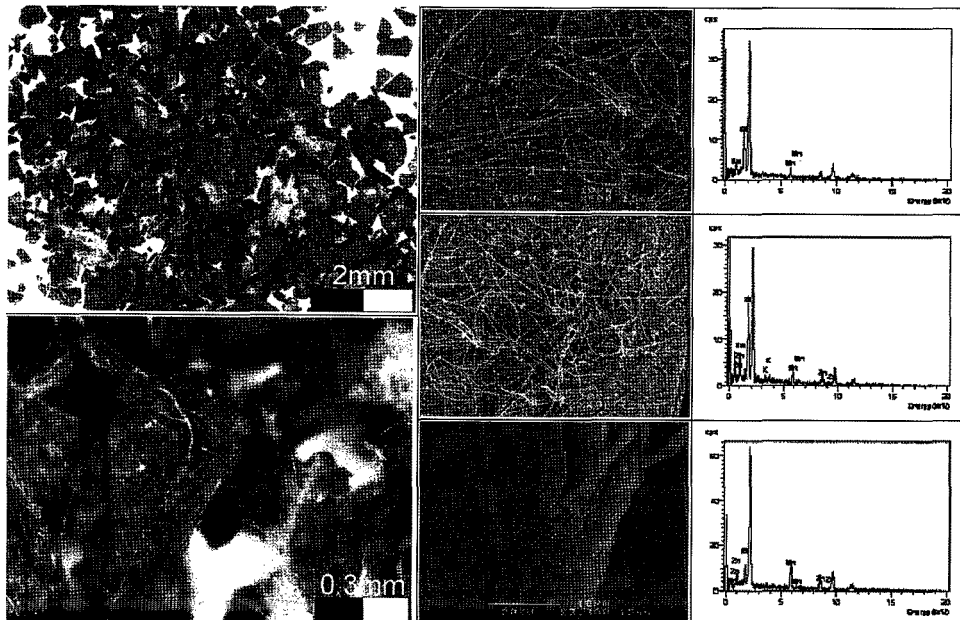


Fig. 8. Stereo-microscopic and SEM photographs of precipitates.

이 산화제와 반응하여 광물로 침전되어 제거된다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

현재 광산배수를 처리하는 방법 중 적극적 처리방식은 광산배수를 모아 인위적으로 화학약품을 첨가하는 기계적인 교란을 통해 중화 및 산화를 촉진시키는 방법을 사용한다. 석회나 가성소다, 탄산나트륨 등과 같은 알칼리제를 사용하여 광산배수의 pH를 높이고, 높은 pH 조건하에서 금속 수산화물 형태로 미세한 침전을 형성시킨 후 응집제를 이용하여 최종적으로 침전시키는 것이다. 산화제를 이용한 토양 및 수질 정화에 대한 연구는 고도산화처리시스템을 이용하여 주로 유기물을 산화시켜 제거하는 방향으로 진행되고 있다 (Sohn *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2009; Hislop and Bolton, 1999; Kwan and Voelker, 2002).

산화제인 NaOCl과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 광산배수 내에 존재하는 금속이온 제거 실험 결과에 의하면 소량의 산화제를 사용하여도 Mn 및, Mg, Zn의 제거 효율은 상당히 높게 나타난다. NaOCl의 경우 양이 많을수록 산화물이 침전되는 속도도 빨라지며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우 양이온이 제거되는 시간은 NaOCl보다 많이 소요되지만 침전물이 생성되지 않는 특징이 있다.

화학평형모델링 프로그램 계산 결과에 의하면 초기 갭내수와 침출수로부터 침전 가능한 화합물은 존재하지 않기 때문에 침전물은 광산배수내에 포함된 금속이온과 산화제와의 반응에 의해 생성된 것으로 판단할 수 있다.

NaOCl과 반응 후 생성된 침전물은 대부분 mangano calcite[Mn, Ca]CO<sub>3</sub>로 Mn이 탄산이온과 결합된 것으로 보아 중탄산이온이 반응에 관여한 것으로 추정되며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응 후 침전물이 생성되지 않는 기작에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다.

육동광산과 같이 다량의 양이온을 포함하고 Mn의 농도가 특히 높은 광산배수를 발생시키는 광산에서는 석회석을 이용하는 방법을 통해 pH를 높여 Fe나 Al을 제거한 후 산화제를 이용하여 Mn, Zn, Mg를 제거한다면 좀 더 효율적인 광산배수 처리방안이 될 것이다. 또한 산화제를 광산배수 200 ml에 0.08 ml를 주입하는 경우 1 L의 산화제로 2,500 L의 광산배수를 처리할 수 있으며 반응조에서 반응 시간을 증가시키면 이보다 훨씬 더 많은 양의 광산배수에 포함된 양이온을 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 “2008학년도 안동대학교 국제학술교류사업” 보조금에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac K.J. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 User's Manual, USEPA Report No. EPA/600/3-91/021: 1991; Athens, Georgia.
- Brillasa, E., Mur, E., Sauleda, R., Sánchez, L. Peral, J., Domènech, X. and Casado, J. (1998) Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.16, p.31-41.
- 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*, v.33, p.324-352.
- Cheong, Y. W. (2004) An Overview of Coal Mine Drainage Treatment, *Econ. and Environ. Geol.*, v.37, p.107-111.
- Choi, J. C. (2006) Laboratory Study on the Removal of Heavy Metals Using Apatite for Stabilization of Tailings at the Ulsan Abandoned Iron Mine. *Jour. Korean Soc. Soil and Groundwater Environ.*, v.11, p.1-9.
- Choi, J. C. and Lee, M. H. (2004) Remediation Design of Acid Rock Drainage (ARD) from Goro Abandoned Mine. *Jour. Korean Soc. Soil and Groundwater Environ.*, v.9, p.1-10.
- Gazea, B., Adam, K. and Kontopoulos, A. (1996) A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, v.9, p.23-42.
- Hislop, K. A. and Bolton, J. R. (1999) The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, *Environmental Science & Technology*, v.33, p.3119-3126.
- Hwang, J. H., Chon, H. T. and Jung, M. C. (1999) A Study on the Treatment of the Acid Mine Drainage in the Vicinity of the Dogye Coal Mine, Korea. *Jour. Korean Inst. Miner. and Energy Res. Eng.*, v.36, p.260-268.
- Jung M. C. (2004) Treatment of Acid Mine Drainage from an Abandoned Coal Mine Using Successive Alkalinity Producing System(SAPS), *Korean Soc. of Environ. Engin.*, v.26, p.1204-1210.
- Kim, J. Y., Chon, H. T. and Jung, M. C. (1999) Assessment of Applicability of Marine Shells as Neutralizer for the Treatment of Acid Mine Drainage. *Jour. Korean Inst. Miner. and Energy Res. Eng.*, v.36, p.319-327.
- Kleinmann, R. L. P. and Hedin R. S (1993) Treat mine water using passive methods. *Pollution Engineering*, v.20, p.20-22.
- Kwan, W. P. and Voelker, B. M. (2002) Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite, *Environ-*

- mental Science & Technology, v.36, p.1467-1476.
- Kwon, S. D. and Kim, S. J. (1999) Study on the Treatment of the Acid Mine Drainage using the Steel Mill Slag. Jour. Korean Soc. Groundwater Environ., v.6, p.206-212.
- Park, J. H., Do, J. H., Lee, H. K., Cho, Y. H. and Kong, S. H. (2009) The Treatment of LNAPL(BETXIMTBE) Contaminated Groundwater Applying Photo-assisted Fenton Reaction with Various Fe(III) Chelator, Jour. Korean Soc. Soil and Groundwater Environ., v.14, p.26-32.
- Peyton, G. R., Bell, O. J., Girin, E. and Lefaive, M. H. (1995) Reductive destruction of water contaminants during treatment with hydroxyl radical processes, Environmental Science & Technology, v.29, p.1710-1712.
- 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, v.10, p.705-713.
- Sohn, S. G., Lee, J. Y., Jung, J. S., Lee, H. K. and Kong, S. H. (2007) Development of Practical Advanced Oxidation Treatment System for Decontamination of Soil and Groundwater Contaminated with Chlorinated Solvent (TCE, PCE) : Phase I. Jour. Korean Soc. Soil and Groundwater Environ., v.12, p.105-114.
- Tang, W. and Chen, R. Z. (1996) Decolorization Kinetics and Mechanism of Commercial Dyes By H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Iron Powder System, Chemosphere. 32, 947-958.
- 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, v.32, p.210A-211A.
- Xu, X. R., Li, H. B., Wang, W.H. and Gu, J. D. (2004) Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process, Chemosphere, v.57, p.595-600.

---

2009년 12월 28일 원고접수, 2010년 2월 13일 게재승인