

인회석을 이용한 비소제거 실내실험

최정찬, 라원진, 정운주, 기희석

부경대학교 환경지질학과
(e-mail : jcchoi@pknu.ac.kr)

<요약문>

본 논문은 광산산성배수(AMD)에서 철 및 알루미늄 제거 효과가 입증된 인회석을 이용하여 ARD (Acid Rock Drainage)에서의 비소저감 능력을 알아보고 고품위 석회석과 정화효율을 비교하기 위하여 실내실험을 실시하고 그 결과를 이용 인회석 배수로로 설계하는 것을 연구 목적으로 하고 있다. 실험결과, pH, 비소제거율 및 석회석/인회석의 용해량은 유속이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 유속이 0.6 ml/min/kg 정도에서 인회석은 침출수 중 비소를 100% 제거하는 것으로 확인되었다. 유속에 따른 용해율은 인회석이 석회석보다 10배 정도 높은 것으로 나타났다.

Key word : AMD, ARD, Apatite, Limestone, Precipitation

1. 연구 배경 및 목적

미국 인디애나주의 폐탄광들에서 침출되는 광산산성배수(AMD)에는 3가 철과 알루미늄이 다량 함유되어 있고(총 Fe 농도 : 4,600~8,900 mg/L, Fe³⁺ 농도 : 0~80 mg/L, 알루미늄 : 540~3,600 mg/L), pH가 낮았는데(pH 2.1~4.1), 그 이유는 버럭더미(gob pile)들이 최고 60여년 동안 방치되어 풍화작용에 의해 버럭더미 내에 가용성염으로 형성된 막대한 양의 산성층(acid formation)이 생성되었기 때문이다.

인회석 배수로 (apatite drain)는 필자가 산성광산폐수에 적용한 기술이다(Choi and West, 1995/ Choi et al., 1997). 광산산성폐수에서 금속을 제거할 수 있는 천연물질의 가능성을 검토하게 되었는데, 조건은 화학반응에 의하여 비용해성 침전물을 생성하고 철수산화물과는 달리 점착성이 없어 인회석 표면을 피복하지 않고, 화학반응 후 pH가 최소한 그대로 유지되거나 높아지게 하는 것이었다. 플로리다에 분포하는 인광석이 이 조건을 만족시켜 주었다. 인회석은 분자식이 Ca₁₀(PO₄)₆X₂(s)로 X는 일반적으로 OH⁻ 혹은 F⁻를 대표하며 Ca/P율은 일반적으로 일정치 않고 결정형태도 불량하다. 천해(shallow sea)와 같은 인광물이 풍부한 퇴적환경에서는 탄산염 인산 광물이 생성되게 된다. 플로리다 인광석 광상의 인회석은 프란코라이트(francolite)로 화학분석에 의한 경험적인 화학식은 다음과 같다.



금번 연구지역인 고로광산은 경상북도 군위군 고로면 석산리에 위치하며 폐광되기까지 1964년에서

1972년 사이 주로 아연을 채광하였다. 현재 광미 및 폐광석 일부가 갱구에서 500m 하류부에 과거 선광장 및 광미 침전지로 사용되던 약 1,000평 정도의 부지에 균위균청이 높이 4~5m의 콘크리트 옹벽을 치고 뒷채움의 형태로 현장 매립되어 있으며 1m 정도로 복토하여 잔디를 입혀 놓았으나 일부구간은 잔디가 훼손된 상태로 남아 있다. 옹벽 설계도면에 의하면 광산 가행 시 기 설치 되었던 침전지 옹벽 하류부 9.5m 되는 지점에 신규 옹벽을 설치하여 야적되어 있던 광폐석 중 일부를 이 곳에 매립하였다. 신규 옹벽을 설치하기 위하여 옹벽 설치구간에 2공의 시추조사를 심도 4.5~5.0m로 실시하였으며, 시추자료에 의하면 상부 퇴적층은 자갈섞인 실트질 모래로 약 3.0~3.7m 정도 발달하고 그 하부는 화강암 기반이 분포하고 있다. 지하수위는 지표하 2.9~3.4m로 퇴적층과 암반의 경계부 근처에 형성되어 있다 (군위군, 1998).

현재 광미장 침출수 수질 중 하천1급수 기준을 초과하는 것은 비소이다. 수~수십 ppb 수준의 비소를 제거하기 위해서는 응집, 연화, 알루미늄 및 활성탄 흡착, 음이온 교환, 역삼투압 등의 원리를 이용하고 있으며 금속염(염화제2철, 황산알루미늄 등)을 이용한 응집반응이나 철/알루미늄 산화물에 의한 흡착반응이 효율적이다. 또한 석회물질 첨가로 칼슘아비산염(CaHAsO_3)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite; $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ (Johnbaumite) 또는 칼슘비산염수화물(Ca-arsenite hydrate; $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 형태로 불용화 된다(안, 2000).

따라서, 시간적, 경제적으로 비교우위에 있는 천연광물을 이용하여 비소처리 능력을 알아보기 위하여 실내실험을 실시하게 되었다.

2. 실내실험

실내실험을 위하여 천연광물인 석회석 및 인회석을 아용하였는데, 석회석은 CaO 53 wt% 이상인 45mm 크기로 강원도 영월군 마차리에서 생산된 것을 사용하였으며 인회석은 0.95 mm - 30 번째 크기의 플로리다산 인회석을 사용하였다. 2003년 1월 21일 광미장 직하부 옹벽에 연결된 유공관에서 나오는 침출수를 채수하여 실내실험을 실시하였는데 유속을 5.97×10^{-4} 그리고 11.6×10^{-4} L/min/kg으로 변화시켜 실시하였다.

pH, 비소제거율 및 석회석/인회석의 용해량은 유속이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 유속이 0.6 ml/min/kg 정도에서 인회석은 침출수중 비소를 100% 제거하는 것으로 확인되었다. 유속에 따른 용해율은 인회석이 석회석보다 10배 정도 높은 것으로 나타났다.

인회석 및 침출수 반응으로 생성된 침전물에 대한 SEM 및 XRD 분석을 실시하였다. 전자현미경 분석의 경우 500배 확대시 큰 입자와 작은 입자가 함께 혼합되어 있다. 작은 입자의 입자 크기는 약 1μm 이상, 큰 입자는 10μm 이상으로 대략 구분된다. SEM분석에 의한 양이온간의 무게 구성비는 큰 입자의 경우에는 작은 입자보다 알루미늄, 규소, 철의 양이 많고 작은 입자 경우에는 큰 입자보다 마그네슘, 인, 칼슘의 양이 많다. XRF에 의한 분석에 의하면 인회석의 경우 침전물보다 인산이 많으며 침전물의 경우에는 인회석보다 MgO 및 Al_2O_3 가 많은 것으로 나타났다. X선 회절분석 결과에 의하면 침전물은 주로 백운석($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Carbonatefluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$)로 구성되고 소량의 석영(SiO_2)을 함유하는 것으로 나타났다. 따라서 침전물은 용해시 떨어져 나온 인회석 입자로 사료되며, 작은 입자의 침전물이 인회석과의 반응생성물인 것으로 생각된다. 따라서 침전물 속의 비소화합물은 그 양이 적어 측정되지 않았으나 금번 실험시 사용된 프란코나이트에는 석회물질 및 인산염이 함께 들어있으므로 칼슘아비산염(CaHAsO_3)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite; $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ (Johnbaumite) 또는 칼슘비산염수화물(Ca-arsenite hydrate; $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 형태

로 불용화된 것으로 추측된다.

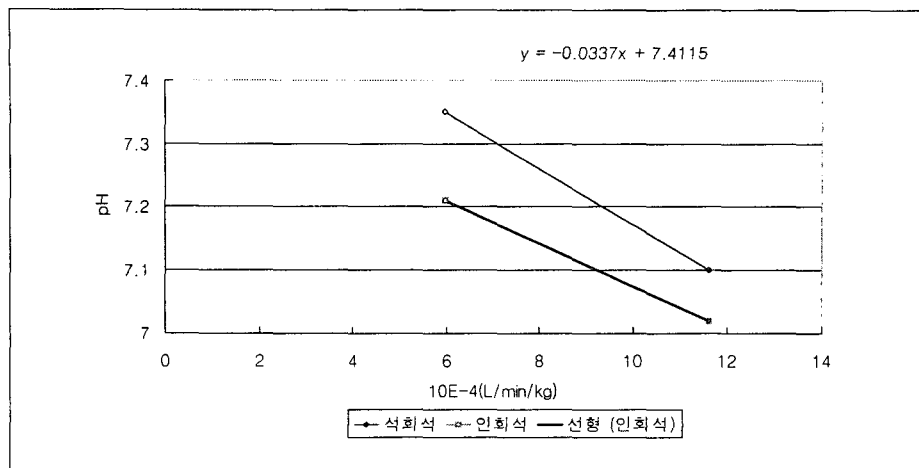


그림 1. 유속에 따른 pH의 변화

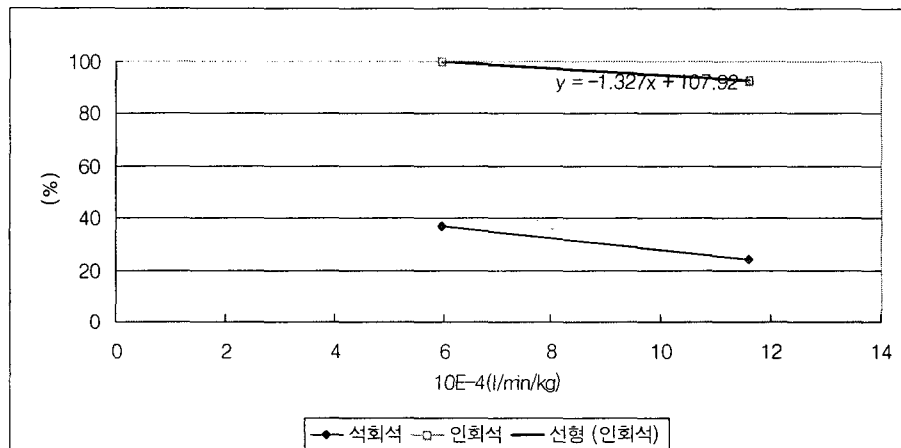


그림 2. 유속에 따른 비소제거율의 변화

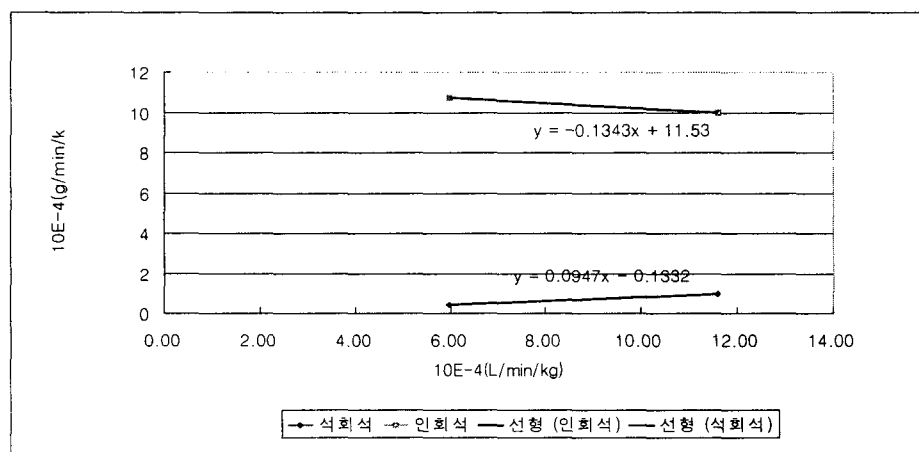


그림 4. 유속에 따른 석회석 및 인회석의 용해율 변화

3. 인회석 반응조 설계

○ 설계유량 : $45\text{m}^3/\text{일}(= 31.25\text{ L}/\text{min})$

○ 제거농도에 의한 유속산출

비소 제거효율 실내실험시 얻어진 선형방정식($y=-0.0023x+0.1878$)에 측정된 최대 비소농도($0.174\text{ mg}/\text{L}$) 를 대입하여 유속을 산출하면 다음과 같다.

$$x(10^{-4}\text{L}/\text{min}/\text{kg}) = \frac{0.174 - 0.1878}{-0.0023} = 6 \times 10^{-4}\text{ L}/\text{min}/\text{kg}(\text{apatite})$$

○ 인회석 소요량 : $\frac{31.25\text{L}/\text{min}}{6.0 \times 10^{-4}\text{ L}/\text{min}/\text{kg}} = \frac{52.083\text{ kg}(\text{apatite})}{0.85(\text{효율})} \approx 62\text{톤}$

○ 인회석 반응조의 소요체적 : $\frac{62\text{톤}}{2.0\text{톤}/\text{m}^3 \times 0.5(\text{공극률})} = 62\text{m}^3$

○ 침출수의 반응조 체류시간 : $\frac{62\text{m}^3 \times 0.5(\text{공극률})}{45\text{m}^3/\text{일}} = 0.7\text{일}$

○ 인회석 용해율 (그림 4 참조)

인회석의 용해율 실내실험 결과 얻어진 선형방정식($y=-0.1343x+11.53$)에 위에서 얻은 유속($x=6 \times 10^{-4}\text{ L}/\text{min}/\text{kg}$)을 대입하여 용해율을 산출하면 다음과 같다.

$$y(10^{-4}\text{g}/\text{min}/\text{kg}) = (-0.1343 \times (6 \times 10^{-4})) + 11.53 = 11.52 \times 10^{-4}\text{g}/\text{min}/\text{kg}(\text{apatite})$$

$$\text{용해율}(\text{g}/\text{min}) = 62\text{톤} \times 1000\text{ kg}/\text{톤} \times (11.52 \times 10^{-4})\text{g}/\text{min}/\text{kg}(\text{apatite}) = 71.424\text{ g}/\text{min}$$

○ 인회석 용해기간 : $\frac{62,000,000\text{g}}{71.424\text{g}/\text{min} \times 1,440\text{ min}/\text{d} \times 365\text{d}/\text{yr}} = 1.65\text{yr}$

따라서 인회석 62톤을 반응조에 설치할 경우 약 1년 6개월마다 한번 씩 인회석을 채워줘야 하는 것으로 계산되었으며, 사용된 인회석은 매 3개월마다 수거하여야 할 것이다. 인회석 가격은 미국 플로리다산이 FOB(본선 인도가격)로 약 30불/톤으로 거래되고 있다.

4. 결론 및 제언

인회석은 AMD 뿐만 아니라 ARD에서도 중금속 제거 능력이 탁월하다는 것이 금번 실내실험결과로 입증되었다. 향후, 다양한 ARD에 대해서 실내실험 및 현장실험을 통하여 적절한 인회석 배수로를 설계하고 그 효율성을 관측해야 할 것이다.

참고문헌

- Choi, J.C, and T.R. West, 1995, Evaluation of phosphate pebbles as a precipitant for acid mine drainage treatment, Environmental and Engineering Geosciences, Volume 1, No. 2, GSA and AEG, p. 163-171.
- Choi, J.C, and T.R. West, Y. Seol, 1997, Application of MINTQA2 to the Evaluation of Apatite as a Precipitant for Acid Mine Drainage Treatment, Environmental and Engineering Geosciences, Volume 3, No. 2, GSA and AEG, p. 217-223.
- 군위군, 1998, 고로폐광산 오염방지시설 설치공사 실시설계보고서, p. 37.
- 안주성, 2000, 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법, 박사학위논문, 서울대학교 지구환경시스템공학부, p. 171.