

## 천연물질을 이용한 AMD 및 ARD 내의 중금속 저감효율 실내실험 결과 비교 연구

최정찬\* · 이민희

부경대학교 환경지질학과

### Comparative Study on Laboratory Experimental Results for Removal Efficiencies of Heavy Metals in AMD & ARD Using Natural Materials

Jungchan Choi\* and Minhee Lee

*Dept. of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea*

The purpose of this study is to evaluate a laboratory test on arsenic removal efficiency for ARD(Acid Rock Drainage) using limestone and apatite, and on heavy metals removal efficiencies for AMD(Acid Mine Drainage) using apatite and fish bone. As a result of the laboratory test, pH, arsenic removal rate of limestone & apatite are inversely proportional to flow rates and apatite removes 100% of arsenic while limestone removes 37% of arsenic at 0.6 ml/min/kg flow rate in case of ARD treatment. And the dissolution amount of apatite is twenty five times higher than that of limestone. In case of AMD treatment, fish bone shows higher dissolution rate than apatite, and pH of outlet water reacted with fish bone is higher than that reacted with apatite. The heavy metal removal rates of fish bone are also higher than that of apatite except arsenic removal rate. The precipitate resulted from fish bone reaction with AMD seems to be biological sludge type while that resulted from apatite with AMD is inorganic solid which can settle easily comparee with the biological sludge and can be cemented by gypsum. As the results, apatite can be used as a precipitant for the polluted mine waters showing wide range of pH and fish bone can be used for highly contaminated AMD.

**Key words :** laboratory test, ARD, AMD, removal rate, precipitates

본 연구의 목적은 실내실험을 실시하여 석회석 및 인회석의 ARD 내의 비소제거 효율성을 평가하고, 인회석 및 생선뼈를 이용하여 AMD내의 중금속 제거 효율성을 평가하는 것이다. 실내실험 결과, 석회석과 인회석의 pH, 비소제거율은 유속에 반비례하였으며, ARD 처리에 있어 유속 0.6 ml/min/kg에서 석회석의 비소제거율은 37%인 반면 인회석은 유속 0.6 ml/min/kg에서 비소를 100% 제거하였다. 인회석의 용해율은 석회석보다 25배 정도 높았다. AMD 처리에 있어 생선뼈의 용해율은 인회석 보다 높았으며, 유출수의 pH도 생선뼈의 경우가 인회석 보다 더 높게 나타났다. 중금속 제거율은 비소제거율을 제외하면 생선뼈가 인회석 보다 높았다. AMD와 인회석의 반응으로 생긴 침전물은 유기 슬러지 형태를 보이나, 인회석과 반응하여 생성된 침전물의 경우 무기질 입자로서 유기 슬러지에 비해 쉽게 침전되며 침전 된 후 석고에 의해 교결된다. 결론적으로 인회석은 광범위한 pH영역에서 광산배수의 침전제로 사용될 수 있고, 생선뼈는 고농도로 오염된 AMD에 사용할 수 있다.

**주요어 :** 실내실험, ARD, 석회석, 인회석, 제거율, 침전물

### 1. 서 론

국내에는 900여개의 금속광산, 380여개의 석탄광산 및 1,200여개의 비금속광산을 포함하여 총 2,500개소의 크고 작은 광산들이 있으며, 이들 중에서 약 80%가 휴

광 또는 폐광된 광산으로서 적절한 환경복원시설이 설치되지 않아 주변 생태계가 위협받고 있다. 특히 폐금속광산에서는 과거 채광이나 선광·제련과정 등의 광산활동으로 인하여 배출된 광산폐기물들(폐석, 광미, 광석광물, 광산배수(AMD: Acid Mine Drainage 또는

\*Corresponding author: jchoi@pknu.ac.kr

ARD: Acid Rock Drainage)가 광산주변에 그대로 방치되어 있어 집중 강우나 강풍에 의해 하부로 분산되어 광산하부의 농경지와 수계의 환경오염을 계속적으로 일으키고 있다. 이렇게 오염된 토양이나 하천수는 농작물의 성장에도 영향을 미쳐 궁극적으로는 이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 야기한다(정명채, 2002).

한편, 폐석탄광산에서는 폐갱구들로부터 유출되거나 주변 폐석더미로부터 지속적으로 배출되는 다량의 산성 광산배수(AMD: Acid Mine Drainage)로 인해 주변 지하수와 지표수가 오염되어 수중 생태계의 파괴뿐만 아니라 인간 생활에도 악영향을 주고 있다. 전국의 폐탄광들 중 갱내수가 유출되고 있는 곳은 152개 탄광, 206개 갱구로써, 하루 10만톤 이상이 유출되고 있으며, 이로 인한 하상오염 구간은 약 152 km에 이르는 것으로 조사된 바 있다(석탄산업합리화사업단, 1995).

국내에서 현재 ARD 및 AMD 처리를 하기 위해서 인공소택지 방법을 많이 사용하고 있지만 국내광산들이 대부분 소규모이고 산지에 위치해 있기 때문에 용지확보가 어려운 편이다. 인공소택지법을 사용할 경우 중금속 제거효율은 소택지 면적과 깊은 연관이 있기 때문에 고농도의 ARD 및 AMD를 처리할 경우 넓은 부지를 확보해야 한다(Hedin *et al.*, 1994). 따라서, 비교적 짧은 체류시간 내에 좁은 공간에서 반응하여 중금속을 침전시키는 천연 침전제가 효율적일 것으로 생각한다. 본 연구는 천연물질들을 이용하여 침전제로서의 효율을 비교하기 위해 수행되었다. ARD의 경우 고로연·아연 광산의 광미침출수를 이용하여 석회석 및 미국산 인회석의 중금속 제거효율을 실험하였고, AMD의 경우 일광광산의 갱내수를 이용하여 중국산 인회석 및 대구뼈의 중금속 제거 효율을 비교·실험하였다.

## 2. ARD 내의 비소제거 효율에 대한 실내실험

### 2.1. 일반 현황

국내 경북 군위군 고로면 석산리에 위치한 고로광산은 폐광되기까지 1964년에서 1972년 사이 주로 아연을 채광하였다. 대한광업진흥공사의 KOMEP보고서(1969)에 의하면 지질은 불국사통의 화강암이 광구 전반에 걸쳐 분포하며 광상은 상기 암석내에 발달하는 열극충진 석영맥으로 방연광, 섬아연광, 황철광을 산출하며 소량의 자연은을 수반한다. 갱내에서 확인된 바로는 석산갱 부근에서 N10°W 방향으로 연장 약 600M내에 매봉갱 광체, 석산갱 광체의 2개 주요 광체가 부존하는 바 이들의 연장은 각각 70M 정도를 나

타내며 매봉갱 광체는 평균맥폭 97.5 cm, 평균품위 Pb 9.76%, Zn 5.46%, Ag 484 gr/t, 석산갱광체는 평균맥폭 74.8 cm, 평균품위 Pb 6.08%, Zn 5.64%, Ag 283 gr/t을 나타낸다. 한편 금도동갱 작업장에서는 평행한 3개조의 석영맥이 서로 근접하여 발달함이 확인되며 이들의 전체적인 주향 및 경사는 N25°W, 70°NE를 나타내며 주맥은 평균맥폭 37.2 cm, 평균품위 Pb 11.85%, Zn 11.85%, Zn 6.15% Ag 551.3 g/t 정도를 나타낸다. 본 광산에서는 슈린케지 채광법을 채택, 집약적인 작업으로 일평균 40 M/T씩 채광하였고 채광된 원광석에 혼입된 폐석은 항내에서 선별 제거하고 각항도 입구에서 삭도로 선광장에 운반·처리되었다. 선광장은 일평균 35 t씩 처리하며 연, 아연 실수율은 각각 90%, 80% 정도를 생산하였다.

현재, 본 광산에는 접근이 가능한 갱도 1개소와 광산 폐기물인 광미 및 광폐석이 수 개소에 분포하고 있다. 광폐석은 조립질 저품위 광석이나 맥석으로 구성되며 광미는 선광 후 남은 세립질 물질로서 물과 함께 침전지로 운반되어 물은 월류해 하류로 흘러가고 세립질 물질은 침전되어 현장에 남아 있게 된다. 현재 광미 및 폐광석 일부가 갱구에서 500 m 하류부에 과거 선광장 및 광미 침전지로 사용되던 약 1,000평 정도의 부지에 균위균청이 높이 4~5m의 콘크리트 옹벽을 치고 뒷채움의 형태로 현장 매립되어 있으며 1 m 정도로 복토하여 잔디를 입혀 놓았으나 일부구간은 잔디가 훼손된 상태로 남아 있으며, 오염방지시설 평면도는 Fig. 1과 같다. 옹벽 설계도면에 의하면 광산 가행 시 기설치되었던 침전지 옹벽 하류부 9.5 m 되는 지점에 신규 옹벽을 설치하여 야적되어 있던 광폐석 중 일부들이 곳에 매립하였다.

신규 옹벽을 설치하기 위하여 옹벽 설치구간에 2공의 시추조사를 심도 4.5~5.0 m 로 실시하였으며, 시추자료에 의하면 상부 퇴적층은 자갈섞인 실트질 모래로 약 3.0~3.7 m 정도 발달하고 그 하부는 화강암 기반이 분포하고 있다. 지하수위는 지표하 2.9~3.4 m로 퇴

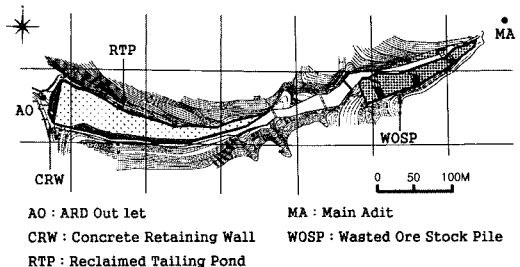


Fig. 1. Plane view of the Goro abandoned mine site.

적층과 암반의 경계부 근처에 형성되어 있다(군위군, 1998).

본 오염방지시설 공사 기간은 1998년 12월 31일부터 1999년 8월 20일 까지였으며 부지 정지는 10.6 a, 우회 배수로 300 m가 설치되었는데 총공사비는 5억 5천여만원이 투입되었다. 그러나, 일부 광폐석은 갱입구 부근 산사면에 야적되어 있어 이곳에 침투된 강우에 의해 중금속이 계속적으로 침출되어 하천을 오염시키고 있는 것으로 판단된다. 주요 오염 중금속은 카드뮴과 비소인데, 비소는 강한 친동(chalcophile) 원소이며, 일반적으로 arsenopyrite( $FeAsS$ ) 또는  $As_4S_4$ 와 같은 mono-metallic sulphides의 황화광석군(sulphide ore assemblages)에서 퍼센트 수준의 함량을 보인다. 따라서 지표수와 지하수에서의 비소의 주된 기원은 금이나 금속광석의 개발과 함비소광석과 맥석광물의 산화에 의하며 카드뮴의 경우 첨아연석( $ZnS$ )의 아연과 지구화학적 수반관계가 매우 양호한 것으로 나타난다(김상현과 전효석, 1993).

2.2. 고로 폐광산 지역 수질오염 현황

1998년 오염방지시설이 건설되기 전의 폐광산 내 수질과 2002년 조사한 중금속에 대한 비교결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 분석결과에 의하면 광미가 노출되어 있던 1998년 광미장의 침출수가 하천수 수질기준을 초과하고 있다. 2002년도 수질은 광미 및 폐광석을 매립 및 복토한 후 우회배수로를 설치하여 1998년 보다 광미장 침출수의 수질상태가 매우 호전된 것으로 평가된다. 오염원을 파악하기 위하여 2002년 7월 26일 수질 분석한 결과를 토대로 상하류 수질변화를 분석하였다(Fig. 3 참조). 그 결과 아연, 비소, 카드뮴 항목의 경우 갱내수가 하천수에 의해 희석된 후 폐광석 적치장을 통과하면서 오염농도가 높아지는 것을 알 수 있다. 폐광산 하류부에서는 아연 및 카드뮴은 하천수의 희석에 의해 그 농도가 감소되나 비소의 경우 하류부에서

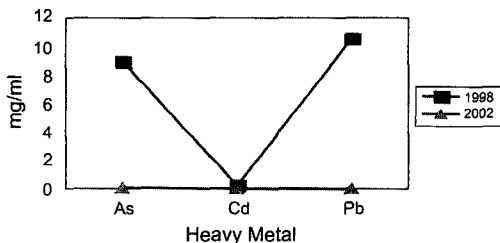


Fig. 2. Comparison of heavy metal concentrations in the tailings pond in 1998 and 2002.

오�히려 농도가 급격히 증가하였다. 그 이유는 폐광산에 오염방지시설이 건설되기 전에 폭우에 의해 물과 함께 침전지를 율류한 광미가 하류부에 쌓여 비소가 용출되는 것으로 추측된다. 동일지점 수질변화를 파악하기 위하여 갱입구에서 200 m 하류부에서 2002년 7월 26일과 8월 12일에 하천수를 채취하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. 2002년 7월 26일 채수할 때는 비가 거의 내리지 않았고 8월 12일 채수 시에는 비가 많이 내

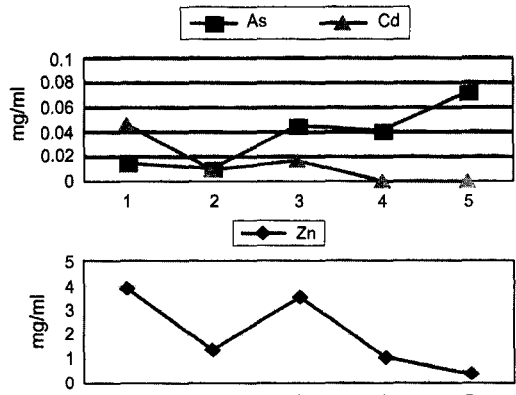


Fig. 3. The result of water quality between upstream and downstream at Goro Abandoned mine collected at 10/July/2002 (1 : seepage from the main adit, 2 : wasted ore stock pile, 3 : ARD from tailings pond, 4 : 500 m downstream from 3, 5 : 1000 m downstream from 4).

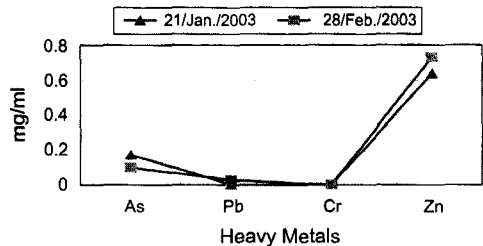


Fig. 4. Water quality fluctuations for same sampling point (200m downstream from Main Adit) collected at 26/July/2002 and 12/Aug./2002.

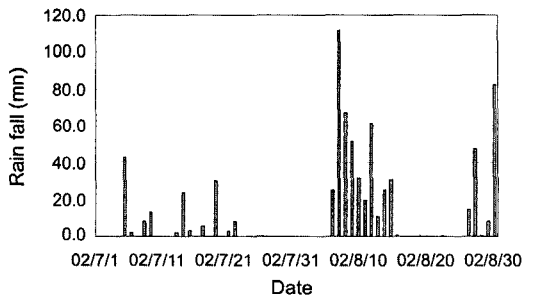


Fig. 5. Rain fall distribution from Rain fall distribution from 1/ July/2002 to 31/Aug./2002.

렸다. 이 경우 수질 변화는 두가지의 경우가 있는 데 첫번째 경우는 강수가 비가 온 뒤 폐광석에 더 많이 침투되어 더 많은 가용성염을 용출해서 수질이 악화되는 경우이고 두 번째는 강수에 의해 회석이 되어 수질이 좋아지는 경우이다. 고로폐광산의 경우는 Pb농도를 제외하고는 후자에 속하는 것으로 사료된다. 특히 Zn은 폭우가 온 후 갈수기때 보다 농도가 약 1/4로 감소되었다.

침출수(ARD)의 경우도 폭우가 온 후 갈수기 농도의 약 1/2로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 2003년 1월 21일 유공관을 통해 나오는 침출수의 양은 1m<sup>3</sup>/일이었으며 2003년 2월 28일 침출수 양은 약 20m<sup>3</sup>/일로 유출량이 20배 정도 차이가 난다. 따라서 폭우가 온 뒤 침출되는 As의 총량은 갈수기의 10배 정도로 증가하는 것으로 나타났다.

**2.3. 인회석 및 석회석을 이용한 비소 제거 효율 실험**

인회석은 화학반응에 의하여 비용해성 인산염침전물을 생성하고 철수산화물과는 달리 점착성이 없어 인회석 표면을 피복하지 않고, 화학반응 후 pH가 최소한 그대로 유지되거나 높아졌다(Choi and West, 1995; Choi et al., 1997). 인회석은 분자식이 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub>(s)로 X는 일반적으로 OH<sup>-</sup> 혹은 F<sup>-</sup>를 대표하며 Ca/P율은 일반적으로 일정치 않고 결정형태도 불량하다. 천해(shallow sea)와 같은 인광물이 풍부한 퇴적환경에서는 탄산염 인산 광물이 생성되게 된다(Stumm and Morgan, 1981). 플로리다 인광석 광상의 인회석은 프란코라이트(francolite)로 화학분석에 의한 경험적인 화학식은 다음과 같다.



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<sub>3</sub>)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite; Ca<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH(Johnbaumite)) 또는 칼슘비산염수화물(Ca-arsenite hydrate; Ca<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) 형태로 불용화 된다(안주성, 2000).

따라서, 석회석 및 인회석의 정화 효율을 비교하기 위하여 실내실험을 실시하게 되었다. 하천수 시료는

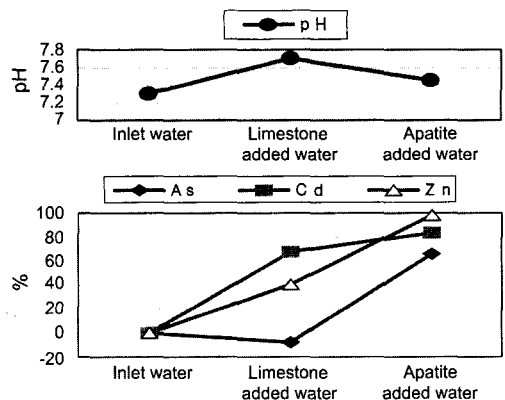
2002년 7월 26일 폐광입구에서 하루 200 m 지점(폐광석 적치장 하류부)에서 채수하여 사용하였다. 석회석은 갠도 충전 시의 중금속 저감효율을 평가하기 위하여 CaO 53 wt% 이상인 45 mm 크기로 강원도 영월군 마차리에서 생산된 것을 사용하였다. 인회석은 0.95 mm~30번체 크기의 플로리다산 인회석을 사용하였다. 인회석 및 석회석 각각의 무게는 1kg으로 하였고 시험기간은 2002년 8월19일 16시~8월 23일 14시까지 94 시간 동안 실시하였다. 따라서 유속은 3×10<sup>-4</sup> L/min/kg(1 kg의 석회석 또는 인회석에 1분당 0.3 ml의 속도로 물을 주입함)로 호기성상태를 유지하였다. 실내실험시 유입수의 수질분석표는 Table 1, 중금속 제거효율은 Fig. 6에 나타나 있다.

실험결과에 의하면 pH의 경우 인회석 보다 석회석 처리 시 더 증가하는 것으로 나타났으나 제거율은 인회석으로 처리한 경우가 높았다. 석회석의 경우 비소의 농도는 거의 변화가 없었고 아연은 40.2%, 카드뮴은 67.5% 제거되었다. 반면에 인회석 처리 경우에는 비소 66.1%, 아연 97.8%, 카드뮴 83.7%가 제거되었다.

이 실험을 근거로 하여 유속변화에 의한 제거율을 파악하기 위하여 2003년 1월 21일 광미장 직하부 용

**Table 1.** Water quality of inlet water for the first laboratory test.

Item	Conc. (mg/L)	Item	Conc. (mg/L)
As	0.234	Mn	0.006
Na	4.283	Zn	1.217
K	0.317	Cu	0.002
Ca	10.979	Cd	0.008
Mg	3.085	Pb	0.002
Fe	0.081	Cr	0.002
Al	0.016	P	0.031



**Fig. 6.** pH change and removal efficiencies of heavy metals resulted from the first laboratory test.

벽에 연결된 유공관에서 나오는 침출수를 채수하여 2차실험을 실시하였다. 실험방법은 2002년도와 같으며 다만 유속을  $5.97 \times 10^{-4}$  그리고  $11.6 \times 10^{-4}$  L/min/kg으로 변화시켰다. 또한 같은 온도조건에서 같은 유속 및 호기성 상태를 유지하였다. 침출수에서 1급수 수질기준을 초과하는 항목은 비소이므로 유속에 따른 정화효율 및 용해량을 산정하였으며, 유입수의 pH 6.29, As 농도는 0.174 mg/L였다. 실험결과는 Fig. 7~9에 나타나 있다. pH, 비소제거율은 유속이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났는데 이는 유속이 빠를수록 ARD와 반응하는 시간이 짧아져 인회석 및 석회석이 충분히 용해되지 않는 것으로 사료된다. 유속이 0.6 ml/min/kg에서 유입수에 대한 석회석의 비소제거율은 37% 인데 반해 인회석은 비소를 100% 제거하는 것으로 확인되었다. 유속에 따른 용해량은 인회석이 석회석보다 약 25배 정도 높은 것으로 나타났다. 따라서, 인회석의 석회석에 대한 비소제거율은 약 3배이나 용해량은 25배로 나타났는데 이것은 인회석의 경우 실험이 끝난 후 노건

조시료 채분식 시 200번체를 통과한 것들은 모두 침전물이라 생각하였으나 4장에서 설명한 것처럼 아직 반응하지 않은 인회석이 그 안에 다량 포함된 것으로 나타나 이런 결과가 나온 것으로 밝혀졌다.

### 3. AMD내의 중금속제거 효율에 대한 실내실험

#### 3.1. 일반현황

일광광산은 부산광역시 기장군 일광면 원리 일원에 위치하고 광업권 등록번호 제 8152호, 동래지적 제 112호로 등록되어 금, 은, 동, 연, 유화철, 중석 등을 생산하였던 금속광산으로 광구의 면적은 327 ha이다. 1930년대부터 동광석을 주로 채굴하였고 1938년~1945년 사이에 우리나라 최고의 동광 생산실적을 기록하였으며 1990년대 초반에 폐광된 광산이다.

광산부근의 지질은 처트질암과 이를 관입한 조립질 화강섬록암으로 구성되어 있다. 처트질 암층은 호상의 암록색 내지 암회색 치밀질 암층으로 동남향으로 완만한 경사를 보이고 각력을 협재한다. 화강섬록암은 광체를 중심으로 열수변질을 받은 흔적이 있으며 처트질 암층에 협재된 각력암에서는 산화되고 약간의 연·아연의 흔적을 볼수 있다. 광상은 원통상 망상광체로 장경 150 m, 단경 100 m의 타원형 광체로 70°정도 남측으로 경사한다. 지표부터 약 100 m 하부까지 노천채광되었으나 그 하부는 선택적인 갱도채광이 이루어져 다시 150 m 정도 채굴되었다. 광상을 구성하는 광물은 매우 다양하여 황동광, 섬이영광, 황철광, 유비철광, 자류철광, 방연광, 회중석, 철망간중석 등이 관찰된다(대한광업진흥공사, 1978).

본 광산에는 광폐석 및 광미가 별도의 관리대책이 없이 적치되어 있는 상태였다. 이에 따라 중금속 및 기타 유해물질을 함유한 산성광산배수(AMD)가 광미적치지역에서 유출되어 지역의 농경지 및 하천을 오염시키고, 지하수의 오염도 우려되었으며, 건조기에는 광미사가 비산하여 주변 생활환경을 오염시키고 미관을 훼손하는 등 그 위해가 매우 심각한 상태였다. 따라서 부산광역시 기장군에서는 일광폐광산 오염방지 사업을 신청, 승인절차를 거쳐 1999년 5월~2002년 3월 사이에 광산복원을 수행하였다(Fig. 10 참조). 주요공사로는 광미제거, 선광장 철거, 사면정리, 함몰대 내에 폐광석 매립 및 차수벽 설치, 배수로 공사, 소택지 건설 등이다(이기형, 2002).

#### 3.2. 일광 폐광산 지역 수질오염 현황

일광광산 5갱에서 나오는 AMD(유입수)와 소택지를

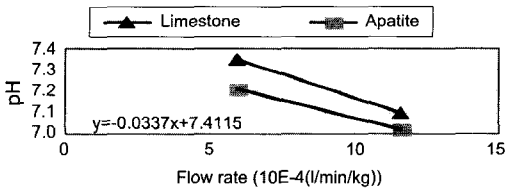


Fig. 7. pH change according to different flow rates.

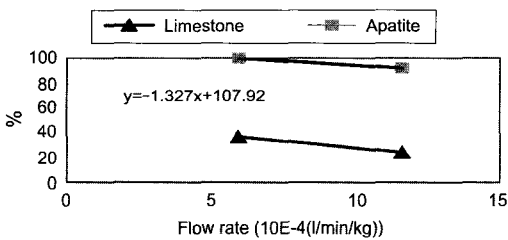


Fig. 8. Change of As removal rates according to different flow rates.

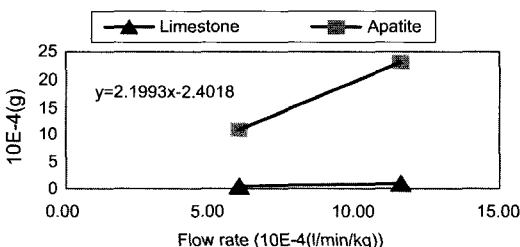


Fig. 9. Change of dissolution rates for limestone and apatite according to different flow rates.

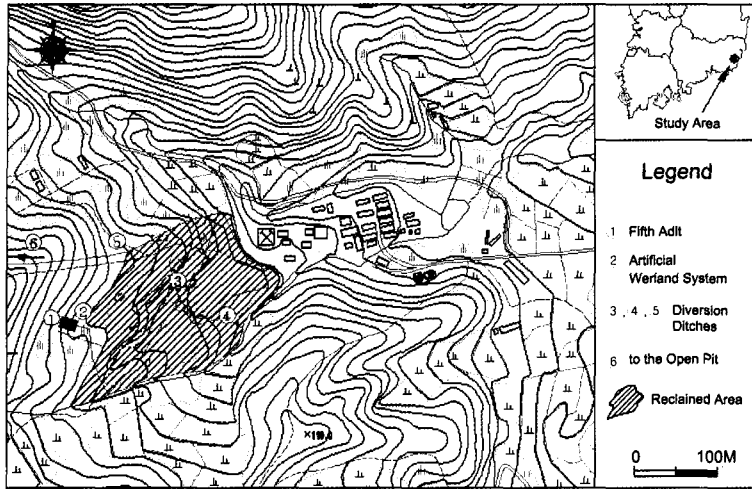


Fig. 10. Part of reclamation area of the Ilkwang mine.

Table 2. Comparison of inlet & outlet waters through the wetland system.

	pH	As(mg/l)	Zn(mg/l)	Cd(mg/l)	Mn(mg/l)	Fe(mg/l)	Cu(mg/l)	Remark
limit	5.88.6	0.50	5.00	0.10	10.00	10.00	3.00	
inlet water	2.91	0.31	5.57	0.08	1.60	43.10	15.60	1999. 5
outlet water	6.84	ND	1.52	ND	2.98	3.95	0.11	2002. 3
inlet water	2.61	3.58	30.24	0.41	18.30	460.00	41.00	2003. 6
outlet water	2.73	3.10	29.64	0.40	18.05	426.40	40.07	2003. 6

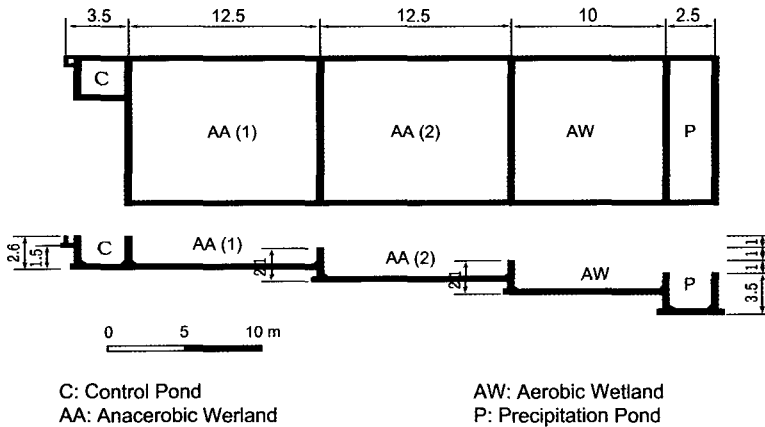


Fig. 11. Schematic diagram for the artificial wetland system of the Ilkwang mine.

통과한 갱내수(유출수)에 대한 기존자료(한국지질자원 연구원, 2003)와 현장 측정결과는 Table 2에 나타나 있다. Table 2의 limit(기준치)는 “수질환경보존법 오염 물질 배출허용기준” <가>지역을 기준하였다. 5갱에서 유출수는 채굴적 상부가 불투수층으로 설계됨으로서 인공소택지 설계당시 총량을 채굴적 유역에서 내린 강우 중 지하로 침투한 지하수량을 41.09 m<sup>3</sup>/day로 계산하

였고 이중 25%가 갱내수로 유출될 것으로 예상되어 10 m<sup>3</sup>/day를 인공소택지에서 처리하는 것으로 계획하였다(한국지질자원연구원, 2002).

1999년 공사 전에 측정된 5갱 갱내수와 공사 직후 소택지를 통과한 물을 비교해 보면 상당히 수질이 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 1년 여 후 측정된 바에 의하면 소택지 유입수와 유출수의 수질이 거의 변

화가 없어 소택지 내에서 AMD를 처리하지 못하는 것으로 사료된다(Fig. 11 참조). 물이 소택지 내에서 하향 배수가 되지 않고 소택지조 위로 넘치는 것을 보면 이러한 사실을 뒷받침 해주고 있다. 공사전 보다 공사 후, AMD의 수질이 악화 된 것은 산포되어 있던 광폐석 및 광미를 파내어 매립하는 과정에 내부의 산성층(Acid formation)이 공사 중 교란되고 지하에 있던 광폐석 및 광미가 지상에 노출된 때문이라고 추측된다.

**3.3. 인회석 및 대구뼈를 이용한 비소제거 효율 실험**

현재 일광광산에서 생성되어 나오는 AMD는 pH 및 모든 중금속들이 배출 허용기준을 초과하고 있다. 따라서, 인회석 및 대구뼈의 정화 효율을 비교하기 위하여 실내실험을 실시하게 되었다. 대구뼈의 경우에도 인회석처럼 칼슘 및 인이 함유되어 있기 때문에 유사한 반응을 할 것으로 기대되었다. 유입수로는 5개 입구에서 흘러나오는 AMD를 2003년 6월 7일에 채수하여 사용하였다. 인회석은 중국산으로 입경 4mm 미만~20번 체(0.84mm) 누적잔류량 78.7% 인 것을 사용하였으며 생선뼈는 분쇄된 등뼈 및 갈비뼈를 사용하였다(Fig. 12참조). 인회석 및 생선뼈는 부피를 비슷하게 하기 위해서 각각의 무게는 1kg 및 0.25kg으로 하였으며 유속에 따른 효율을 알아보기 위하여 유속은 0.456, 0.690 및 2.360 ml/min으로 조정하였다. 시험기간은 2003년 6월 6일 18시~6월 10일 17시까지 95시간 동안 계속되었으며 호기성상태를 유지하였다.

유속에 따른 실내실험 유입수 수질은 Table 3에 나타나 있다. 앞서서도 말한 바와 같이 pH 및 중금속은 모두 방출기준치를 초과하고 있다.

용해율 및 인의 농도 변화는 각각 Fig. 13 및 Fig.

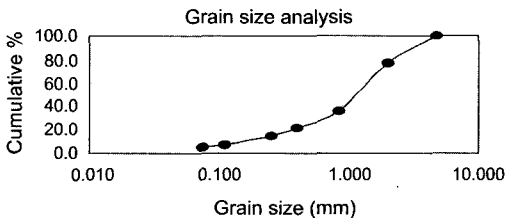


Fig. 12. Result of grain size analysis.

14에 나타나 있다. pH, 중금속 제거율 변화는 Fig. 15에 나타나 있다. 용해율은 생선뼈가 인회석 보다 월등히 높으며, 인회석의 경우 인의 증가량이 거의 없었는데 그 이유는 생선뼈 보다 용해율이 낮아 용해된 인은 모두 침전물을 형성하며 소모된 것으로 사료된다. pH는 유입수가 2.64였는데 생선뼈의 경우 4.73~5.83, 인회석의 경우 4.07~4.53으로 변하여 둘 다 pH를 증가시켰으며 생선뼈의 경우 인회석 보다 평균 약 1.00 정도 더 높게 나타났다. 비소, 아연, 카드뮴, 망간, 철, 구리, 그리고 알루미늄과 같은 중금속 모두 생선뼈 및 인회석과 반응하고 나서 제거율에 차이는 있지만 제거되는 것으로 나타났다. 중금속 제거율도 생선뼈가 훨씬 효과적이었는데 다만 비소의 경우는 예외적으로 인회석의 경우가 제거효율이 높았다. 철의 경우 생선뼈에서 95.7~99.2%, 인회석에서 65.7~81.0%, 알루미늄의 경우 생선뼈에서 99.4~100.0%, 인회석에서 52.0~89.9%, 그리고 비소의 경우 생선뼈에서 40.7~ 90.2%, 인회석의 경우 87.2~100.0% 제거되어 높은 제거율을 보여주었다. 중금속의 경우 비소제거율 및 용해율은 유속에 비례하였으나, pH 및 비소를 제외한 중금속 제거율은 유속에 반비례하였다. 이렇게 중금속 제거율이 생선뼈가 높게 나타

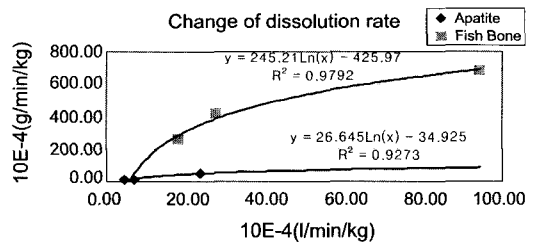


Fig. 13. Change of dissolution rates.

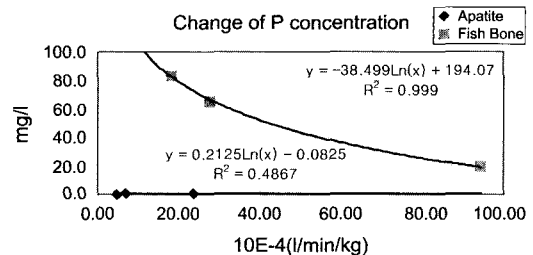


Fig. 14. Change of P concentration.

Table 3. Data of the inlet water for the laboratory investigation.

Temp.(°C)	Eh(mV)	EC(mS/cm)	pH	DO(mg/l)	Al(mg/l)	Cr(mg/l)	Mn(mg/l)
22.3	475.9	2.56	2.64	3.3	53.04	0.39	18.25
Fe(mg/l)	Cu(mg/l)	Zn(mg/l)	As(mg/l)	Cd(mg/l)	Pb(mg/l)	P(mg/l)	Ca(mg/l)
444.5	41.30	30.62	2.817	0.409	0.181	1.029	122.8

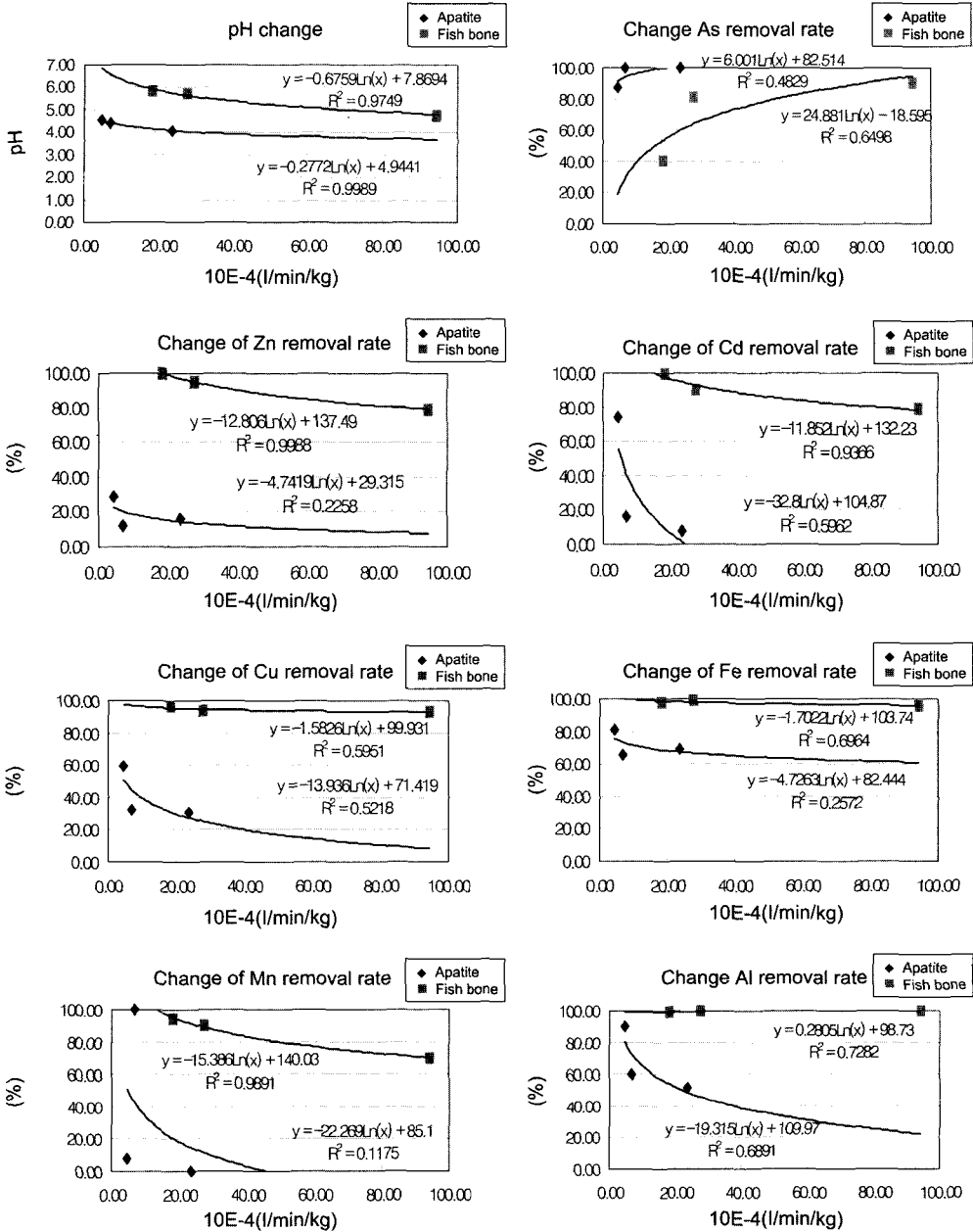


Fig. 15. Change of pH and removal rates of heavy metals.

난 것은 용해도의 차이와 유기인 화합물의 경우 무기인 화합물보다 중금속의 표면 흡착이 큰 것으로 추측되나 향후 연구에 의해 밝혀져야 할 과제이다.

#### 4. 천연 물질 및 침전물의 특성

석회석, 인회석 및 생선뼈에 대한 성분을 알기 위해

여 XRF 및 XRD 분석을 실시하였는 데, XRF 분석결과 석회석의 경우 거의 CaO로 구성되어 있으며 XRD 분석결과 플로리다산 인회석의 광물 조성은 인회석의 경우 중국산과 미국산의 차이는 거의 나지 않았다. 생선뼈의 조성은 인산염의 경우 인회석과 거의 비슷하고 CaO가 인회석 보다 적은 반면 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많은 편이었다(Fig 16 참조). F는 석회석 및 생선뼈에서는



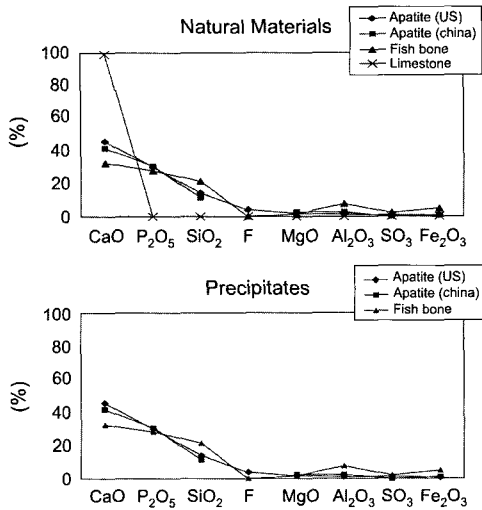


Fig. 16. XRF results for natural materials and precipitates.

발견되지 않았다. XRD 분석결과 광물조성은 플로리다산 인회석의 경우 Dolomite( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Carbonate-fluorapatite( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ ) 및 석영( $\text{SiO}_2$ )로 나타났고 중국산 인회석의 경우는 Fluorapatite( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) 및 석영( $\text{SiO}_2$ )으로 나타나 광물조성에서 중국산은 탄산염( $\text{CO}_3$ )이 결합되어 있는 것으로 나타났다. 생선뼈의 경우에는 Fluorapatite( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), Berlinite( $\text{AlPO}_4$ ) 및 Hydroxylapatite( $(\text{Ca}, \text{Pb})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ ) 등으로 구성되어 있다. 따라서, 3가지 물질의 광물조성은 약간씩 다른 것으로 나타났다.

침전물에 대한 XRF 분석결과 ARD 및 인회석과 반응한 침전물의 경우 용해 시 떨어져 나온 인회석의 파편이 대부분인 것으로 사료된다. AMD 및 인회석과 반응한 침전물의 경우 인회석보다 인산염 및 CaO가 증가한 것으로 보아 용해는 되었으나 중금속과 반응할 시간이 충분하지 않은 것으로 추측된다. AMD와 생선뼈의 반응생성물은 석고의 경우 물과 함께 흘러나가고 철인산염을 다량 생성한 것으로 나타났다(Fig. 16 참조).

XRD 분석결과, ARD와 인회석이 반응해서 형성된 침전물은 주로 백운석( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Carbonatefluorapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ )로 구성되고 소량의 석영( $\text{SiO}_2$ )을 함유하는 것으로 나타나 인회석과 유사한 조성을 보여 상기 결론을 뒷받침해주고 있다. 따라서 침전물 속의 비소화합물은 그 양이 적어 측정되지 않았으나 급변 실험시 사용된 프란코나이트에는 석회물질 및 인산염이 함께 들어있으므로 칼슘아비산염( $\text{CaHAsO}_3$ )을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite;  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ (Johnbau-

mite)) 또는 칼슘비산염수화물( $\text{Ca}$ -arsenite hydrate;  $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 형태로 불용화된 것으로 추측된다. AMD 및 인회석과의 반응생성물은 Hydroxylapatite( $(\text{Ca}_{7.7}\text{Cd}_{0.8})(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{2.4}$ )로 나타나 중금속이 인회석의 결정구조를 치환하는 것으로 사료되며 무기입자 상태로 침전되어 시간이 경과 할 경우 석고에 의해 고결되어 침전조에 남아 있게 된다. AMD 및 생선뼈의 반응침전물은 석고를 제외하고는 비정질로 나타났으며  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  및 CaO의 복합체로 추측되며 침전물은 유기인산염의 형태로 슬러지를 형성하여 유속이 빠를 경우 침전조에서 하부로 이동할 가능성이 높다.

### 5. 결론 및 제언

본 연구의 목적은 실내실험을 실시하여 석회석 및 인회석의 ARD 내의 비소저감 효율성을 평가하고, 인회석 및 생선뼈를 이용하여 AMD내의 중금속 제거 효율성을 평가하는 것이다. 실내실험 결과, 석회석과 인회석의 pH, 비소제거율은 유속에 반비례하였으며, ARD 처리에 있어 유속 0.6 ml/min/kg에서 석회석의 비소제거율은 37%인 반면 인회석은 유속 0.6 ml/min/kg에서 비소를 100% 제거하였다. 인회석의 용해율은 석회석보다 25배 정도 높았다. AMD 처리에 있어 생선뼈의 용해율은 인회석 보다 높았으며, 유출수의 pH도 생선뼈의 경우가 인회석 보다 더 높게 나타났다. 중금속 제거율은 비소제거율을 제외하면 생선뼈가 인회석 보다 높았다. AMD와 인회석의 반응으로 생긴 침전물은 유기 슬러지 형태를 보이나, 인회석과 반응하여 생성된 침전물의 경우 무기질 입자로서 유기 슬러지에 비해 쉽게 침전되며 침전 된 후 석고에 의해 고결된다. 결론적으로 인회석은 광범위한 pH영역에서 광산배수의 침전제로 사용될 수 있고, 생선뼈는 고농도로 오염된 AMD에 사용할 수 있다.

광산산성배수를 처리하기 위해 여러 기술이 도입 적용되었으며 일부 기술들은 현재도 사용되고 있다. 각 기술마다 입장일단이 있으므로 경비의 과다, 유지 및 관리에 대한 지속성 여부, 공간의 확보 여부, 지역적 특수성에 맞춰 가장 적합한 방법을 채택하여야 하며 꾸준히 채택한 기술의 개량 및 새로운 기술의 첨가가 요구되고 있다. 따라서, AMD 및 ARD 오염지대에 대해 획일적으로 같은 처리방법을 채택하여 사용하는 것보다 각 지역 또는 광산산성배수가 유출되어 나오는 광산폐기물의 특성 등을 고려하여 거기에 맞는 기술들을 복합적으로 또는 단독으로 사용하되 처리방법 채택

시 신증을 기할 것이 요망된다.

## 사 사

이 논문은 2003년도 한국수자원공사 댐환경처 및 (주)바투환경기술의 지원에 의해 연구되었다. 이에 도움을 주신 관계자 여러분께 감사를 드린다.

## 참고문헌

- 군위군 (1998) 고로폐광산 오염방지시설 설치공사 실시계획보고서. p. 1-37.
- 김상현, 전효택 (1993) 삼보 연·아연-중정석 광산 주변 하상퇴적물에서의 중금속 오염 연구. 광산지질학회, 제26권 제2호, p. 217-226.
- 대한광업진흥공사 (1978) 일광광산 시추조사 보고서. 대한광업진흥공사, p. 195-198.
- 대한광업진흥공사 (1969) 고로광산 KOMEP조사보고서. 대한광업진흥공사, p. 1-7.
- 안주성 (2000) 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법. 박사학위논문, 서울대학교 지구환경시스템공학부, p. 1-171.
- 이기형 (2000) 일광폐광산 오염방지사업 시행사례. 2002년 광해방지 및 기술 심포지움, 한국지질자원연구원, p. 1-15.
- 석탄산업합리화사업단 (1995) 폐광에 따른 광산지역 환경개선 연구(폐수, 폐석). 석탄산업합리화사업단, p. 1-268.
- 정명채 (2002) 광산개발에 의한 환경오염 현황. 2002년 광해방지 및 기술 심포지움, 한국지질자원연구원, 1-17.
- 한국지질자원연구원 (2002) 일광광산 광해방지사업 복구공사 감리 연구보고서. p. 1-332.
- Choi, J.C. and West T.R. (1995) Evaluation of phosphate pebbles as a precipitant for acid mine drainage treatment. *Environmental and Engineering Geosciences*, v. 1, GSA and AEG, p. 163-171.
- Choi, J.C., West, T.R. and Seol, Y. (1997) Application of MINTQA2 to the Evaluation of Apatite as a Precipitant for Acid Mine Drainage Treatment. *Environmental and Engineering Geosciences*, v. 3, GSA and AEG, p. 217-223 .
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry : An introduction emphasizing equilibria in natural waters.* John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, p. 780.

2003년 11월 16일 원고접수, 2004년 2월 10일 게재승인.