

고로폐광산 침출수 처리대책 설계

최정찬* · 이민희

부경대학교 환경지질학과

Remediation Design of Acid Rock Drainage (ARD) from Goro Abandoned Mine

Jungchan Choi* and Minhee Lee

Dept. of Environmental Geosciences, Pukyong National University, 599-1 Daeyeondong, Namgu, Busan, 608-737, Republic of Korea

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate a laboratory test on arsenic reduction efficiency for ARD (Acid Rock Drainage) using limestone and apatite, and to design an apatite drain system. As a result of the laboratory test, results of this study show that pH, arsenic removal ratio, and dissolution amount of limestone & apatite are inversely proportional to flow rates, and apatite removes 100% of arsenic at 0.6 ml/min/kg flow rate. It is supposed that dissolution rate of apatite is ten times higher than that of limestone. The arsenic compounds are assumed to be Johnbaumite, and/or Ca-arsenic hydrate. According to the results of the laboratory test, apatite drain system is designed as follow; Sixty two tons of apatite will be needed per one year and six months, and the precipitates will be removed from the precipitation pond per 3 months.

Key words : laboratory test, ARD, limestone, apatite, precipitates

요 약 문

본 연구의 목적은 석회석 및 인회석을 이용한 실내실험을 실시하여 ARD 내의 비소저감 효율성을 평가하고 인회석 배수 체계를 설계하는 것이다. 실내실험 결과, pH, 비소저감율 및 석회석/인회석의 용해량은 유속에 반비례 하였으며 인회석은 유속 0.6 ml/min/kg에서 비소를 100% 제거하였다. 인회석의 용해율은 석회석보다 10배 정도 높은 것으로 사료된다. 비소화합물은 비산염인회석 그리고/또는 칼슘비산염수화물의 형태인 것으로 추측된다. 실내실험에 근거하여 인회석 배수체계를 설계하였으며 그 결과는 다음과 같다; 1년 6개월 마다 인회석 62톤을 새로 충전시켜줘야 하며 침전물은 매 3개월 마다 침전조에서 제거해줘야 할 것이다.

주제어 : 실내실험, ARD, 석회석, 인회석, 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 휴광 또는 폐광된 광산으로서 적절한 환경복원시설이 설치되지 않아 주변 생태계가 위협받고 있다. 특히 폐금속광산에서는 과

거 채광이나 선광·제련과정 등의 광산활동으로 인하여 배출된 광산폐기물들(폐석, 광미, 광석광물, 광산배수(AMD: Acid Mine Drainage 또는 ARD: Acid Rock Drainage)가 광산주변에 그대로 방치되어 있어 집중 강우나 강풍에 의해 하부로 분산되어 광산하부의 농경지와 수계의 환경 오염을 계속적으로 일으키고 있다. 이렇게 오염된 토양이나 하천수는 농작물의 성장에도 영향을 미쳐 궁극적으로는

*Corresponding author : jcchoi@pknu.ac.kr

원고접수일 : 2003. 10. 13 게재승인일 : 2004. 2. 24

질의 및 토의 : 2004. 9. 30 까지

이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 야기한다(정명채, 2002). 미국 인디애나주의 폐탄광들에서 침출되는 AMD에는 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 풍화 작용에 의해 버럭더미 내에 가용성염으로 형성된 막대한 양의 산성층(acid formation)이 생성되었기 때문이다.

이 AMD에 인회석을 침전제로 사용한 결과에 의하면, 인회석은 화학반응에 의하여 비용해성 인산염침전물을 생성하고 철수산화물과는 달리 접착성이 없어 인회석 표면을 피복하지 않고, 화학반응 후 pH가 최소한 그대로 유지되거나 높아졌다(choi and west, 1995/choi *et al.*, 1997). 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(stumm and morgan, 1981). 플로리다 인광석 광상의 인회석은 프란코라이트(francolite)로 화학분석에 의한 경험적인 화학식은 다음과 같다.



현재 고로페광산의 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 철알루미늄 산화물에 의한 흡착반응이 효율적이다. 또한 석회물질 첨가로 칼슘비산염(CaHAsO₃)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite; Ca₅(AsO₄)₃OH(Johnbaumite) 또는 칼슘비산염수화물(Carsenite hydrate; Ca₄(OH)₂(AsO₄)₂·4H₂O) 형태로 불용화된다(안주성, 2000).

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 제거 효율은 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 경제적 및 관리적인 측면에서 효율적일 것으로 생각한다. 본 연구는 천연물질인 인회석 및 석회석을 이용

하여 침전제로서의 효율을 비교하고 처리시설을 설계하기 위해 수행되었다.

2. 고로페광산 일반현황

경북 군위군 고로면 석산리에 위치한 고로광산은 폐광되기까지 1964년에서 1972년 사이 주로 아연을 채광하였다. 대한광업진흥공사의 KOMEP보고서(1969)에 의하면 지질은 불국사동의 화강암이 광구 전반에 걸쳐 분포하며 광상은 상기 암석내에 발달하는 열극층진 석영맥으로 방연광, 섬아연광, 황철광을 산출하며 소량의 자연은을 수반한다. 항내에서 확인된 바로는 석산항 부근에서 N10°W 방향으로 연장 약 600M내에 대봉항 광체, 석산항 광체의 2개 주요 광체가 부존하는 바 이들의 연장은 각각 70M 정도를 나타내며 대봉항 광체는 평균맥폭 97.5 cm, 평균품위 Pb 9.76%, Zn 5.46%, Ag 484 gr/t, 석산항광체는 평균맥폭 74.8 cm, 평균품위 Pb 6.08%, Zn 5.64%, Ag 283 gr/t를 나타낸다. 한편 금도동향 작업장에서는 평행한 3개조의 석영맥이 서로 근접하여 발달함이 확인되며 이들의 전체적인 주향 및 경사는 N25W, 70NE를 나타내며 주맥은 평균맥폭 37.2 cm, 평균품위 Pb 11.85%, Zn 11.85%, Zn 6.15% Ag 551.3gr/t 정도를 나타낸다. 본 광산에서는 슈탄케지 채광법을 채택, 집약적인 작업으로 일평균 40 M/T 씩 채광하였고 채광된 원광석에 혼입된 폐석은 항내에서 선별 제거하고 각항도 입구에서 삭도로 선광장에 운반, 처리되었다. 선광장은 일평균 35 M/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 하루로 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 군위군청이 높이 4~5 m의 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 기행시 기 설치 되었던 침전지 옹벽 하류부 9.5 m 되는 지점에 신규 옹벽을 설치하여 야적되어 있던 광폐석 중 일부를 이 곳에 매립하였다.

신규 옹벽을 설치하기 위하여 옹벽 설치구간에 2공의

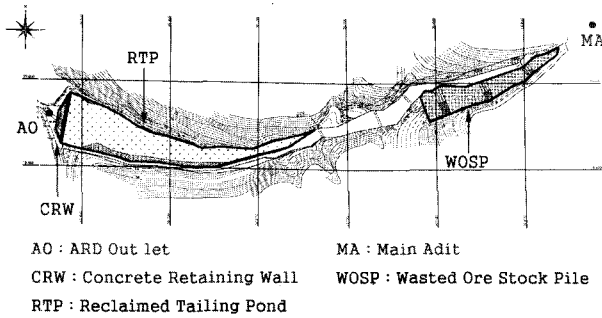


Fig. 1. Plane view of the Goro abandoned mine site.

시추조사를 심도 4.5~5.0 m로 실시하였으며, 시추자료에 의하면 상부 퇴적층은 자갈섞인 실트질 모래로 약 3.0.0~3.7 m 정도 발달하고 그 하부는 화강암 기반이 분포하고 있다. 지하수위는 지표하 2.9~3.4 m로 퇴적층과 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 5억5천여만원이 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 As₄S₄와 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 섬아연석(ZnS)의 아연과 지구화학적 수반관계가 매우 양호한 것으로 나타난다(김상현과 전효택, 1993).

3. 오염 현황

3.1 고로폐광산지역 토양오염 현황

토양오염의 기준항목은 토양오염물질인 16개 항목에 대하여 가, 나지역으로 토양의 용도를 구분하고 각각에 대하여 오염정도에 따라 토양오염 우려기준과 토양오염 대

책기준으로 구분한다. 이번 오염도 분석시는 광산시설 주변을 대상으로 분석하였으므로 나지역을 기준으로 삼았다. 1998년 군위군에서 조사한 결과는 Table 1에 나타나 있고, 1998년 환경부에서 실시한 폐금속광산 오염실태 정밀조사 시 고로(석산)광산 광미 및 광폐석에 대한 조사 결과는 Table 2에 제시하였다.

상기결과를 분석해 보면 군위군이 조사할 당시는 광미가 노출된 상태이나 환경부가 조사했을 당시는 광미 및 광폐석이 매립되어 복토가 된 상태로 추측된다. 광미는 pH는 3.8~5.3으로 산성을 나타내며, 카드뮴 0.675~1.320 mg/kg, 구리 2.307~5.130 mg/kg, 비소 24.33~917.5 mg/kg, 수은 0.045 mg/kg이하, 납 14.51~35.09 mg/kg, 6가 크롬 0.007 mg/kg 이하, 아연 94 mg/kg 이하로 나타났다. 따라서 나지역 오염우려기준 이상의 오염도를 보인 것은 비소인 것으로 조사되었다.

광미 및 광폐석이 매립된 후 복토층 하부에 있는 토양 시료를 분석한 것에 따르면 카드뮴 24.04~78.56 mg/kg, 구리 88.20~176.00 mg/kg, 비소 81.09~557.52 mg/kg, 수은 1.19 mg/kg이하, 납 4,325.99~4,610.00 mg/kg, 6가 크롬 0.41~0.71 mg/kg이며 아연은 분석하지 않았다. 따라서, 카드뮴, 비소 및 납이 토양오염 대책기준에 해당하고 있다. 카드뮴은 섬아연석(ZnS) 내에 미량으로 함유되어 나타나며 섬아연석 내 카드뮴 함량의 전세계 평균치는 0.02~1.4 wt%(최고 5 wt%)로 제시되고 있다. 국내 금속광산 중 대봉광산은 가장 높은 값인 CdS 3.39~6.19 wt%를 가지고 있는 것으로 확인되었다(안주성, 2000).

광미의 경우는 선광에 의해 유용 광물이 제거되었기 때문에 구리나 납 성분 등은 광폐석 보다 현저히 감소해 있지만 비소는 선광 후에도 남아 높은 농도를 나타내고 있다. 광폐석의 경우 오염도는 높지만 매립되어 있기 때문에 공기에 노출되었을 때보다 오염물질이 용출해 나올 가능성은 현저히 줄어들 것으로 사료된다.

2002년 8월 12일 조사결과는 Table 3에 나타나 있다. 노천에 야적된 폐석 적치장의 경우 중금속들이 대채수준으로 오염되어 있으나, 상단부분은 산에서 내려온 흙과 혼합되어 오염도가 낮게 나타나는 것으로 사료된다. 광미 및 광폐석이 야적되어 있는 제련소부근의 경우 약 0.6 m 정

Table 1. The result of soil contamination analysis (군위군, 1988)

Location \ Item	pH	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cr ⁺⁶ (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Tailing pond 1	3.8	1.320	5.130	917.50	0.0450	35.09	-	-	94.500
Tailing pond 2	3.9	0.675	3.485	872.50	0.0290	31.61	-	-	54.445
Tailing pond 2	5.3	0.650	2.307	24.33	0.0005 이하	14.51	0.007 이하	954.2	-

도 상부가 복토되어 있기 때문에 오염도가 비교적 낮게 나타나나 광미 및 광폐석이 매립되어 있는 심부의 경우 오염도가 높게 나타났다. 그러나, 폐석적치장 보다 광미/광폐석 매립부분의 오염도는 상대적으로 낮게 나타났으며 폐석적치장 토양 pH의 경우 지표에서 1.0m까지 최고 7.12 최소 3.54 산술평균 5.64로 나타났다.

3.2 고로폐광산지역 수질오염 현황

1998년 오염방지시설이 건설되기 전의 폐광산 내 수질과 2002년 조사한 증금속에 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 수질분석한 결과를 토대로 상하류 수질변화를 분석하였다(Fig. 3 참조). 그 결과 아연, 비소, 카드뮴 항목의 경우 갭내수가 하천수에 의해 희석된 후 폐광석 적치장을 통과하면서 오염농도가 높아지는 것을 알 수 있다. 폐광산 하류부에서는 아연 및 카드

Table 2. Heavy metal concentration above soil contamination limits (환경부 , 1998)

Sampling site	Depth	Item(mg/kg)						
		Cd	Cu	As	Hg	Pb	Cr+6	CN
Tailing pond 1	Top soil	-	-	-	-	-	-	-
	Subsurface soil	44.09	88.20	113.45	1.19	4610.00	0.71	ND
Tailing Pond 2	Top soil	-	-	-	-	-	-	-
	Subsurface soil	78.56	149.60	81.09	1.35	4540.00	0.53	ND
Tailing pond 3	Top soil	-	-	-	-	-	-	-
	Subsurface soil	24.04	176.00	557.52	ND	4325.99	0.41	ND

Table 3. The result of soil contamination analysis collected at 12/Aug./2002 (unit : mg/kg)

Location	Depth (m)	Cd	Cu	Pb	Hg	Cr ⁺⁶	As	pH
WOSP 1	0-0.1	4.00	532.45	13,547.00	n.d	0.65	170.00	5.41
WOSP 2	0-0.1	8.64	692.12	30,882.55	n.d	0.78	105.00	5.17
WOSP 3	0-0.1	5.52	471.40	26,140.25	n.d	0.76	52.00	5.24
WOSP 4	0-0.1	13.49	297.11	39,058.35	n.d	1.85	15.00	5.37
WOSP 5	0-0.1	19.90	5.67	341.17	n.d	0.83	0.30	6.36
WOSP 6	0-0.1	32.41	46.87	10,825.50	n.d	1.93	0.10	5.38
Top Soil on WOSP	0.1-0.4	0.29	1.58	88.64	n.d	1.55	0.60	5.67
Top Soil on WOSP	0.4-1.2	0.07	1.17	16.44	n.d	1.37	1.05	5.83
TP 1-1	0-0.1	0.23	1.46	58.64	n.d	1.02	2.25	5.89
TP 1-2	0.1-0.3	0.21	1.25	18.43	n.d	0.86	17.00	6.01
TP 1-3	0.3-0.6	0.20	1.19	17.75	n.d	0.85	390.00	6.02
TP 1-4	0.6-1.0	18.58	50.55	1,835.30	n.d	2.04	155.00	5.80
TP 3-1	0.0-0.1	1.89	12.33	15.12	n.d	1.06	4.60	3.54
TP 3-2	0.1-0.3	3.37	7.88	14.93	n.d	1.10	255.00	3.99
TP 3-3	0.3-0.6	1.89	3.39	14.86	n.d	1.49	32.50	4.57
TP 3-4	0.6-1.0	11.60	26.24	278.60	n.d	1.65	9.60	4.53
TP 4-1	0-0.1	0.91	4.02	79.93	n.d	0.89	0.70	5.28
TP 4-2	0.1-0.3	0.29	3.10	79.15	n.d	0.82	5.35	5.59
TP 4-3	0.3-0.6	1.72	4.55	192.09	n.d	0.75	86.00	5.77
TP 4-4	0.6-1.0	0.09	0.96	13.92	n.d	0.60	1.65	5.97
TP 4-5	1.0-1.6	23.35	23.35	1,683.50	n.d	0.58	1.25	6.52
TP 5-1	0.0-0.1	0.30	0.30	49.68	n.d	0.61	0.05	6.97
TP 5-2	0.1-0.3	0.18	0.18	16.45	n.d	0.67	3.75	7.12
TP 5-3	0.3-0.6	0.06	0.81	10.96	n.d	0.68	13.50	6.99

*WOSP: Wasted Ore Stock Pile, TP: Tailing Pond.

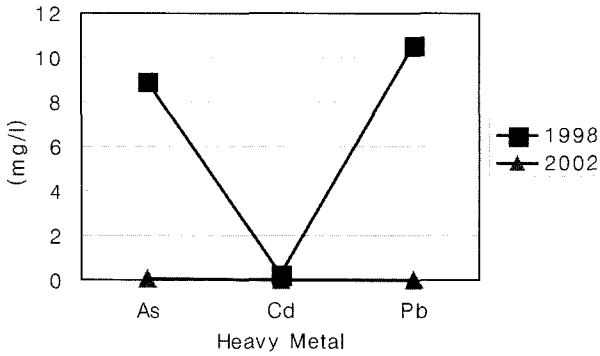


Fig. 2. Comparison of heavy metal concentration in the tailing pond in 1998 and 2002.

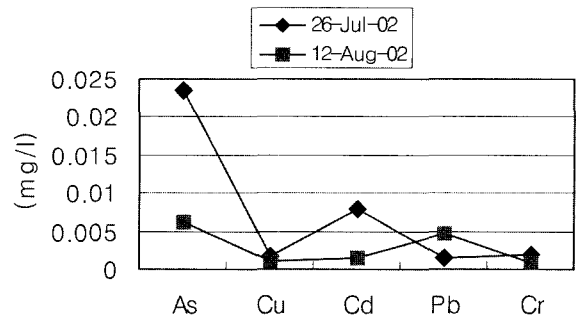


Fig. 4. Water quality fluctuation for same sampling point (200 m downstream from Main Adit) collected at 26/July/2002 and 12/ Aug./2002.

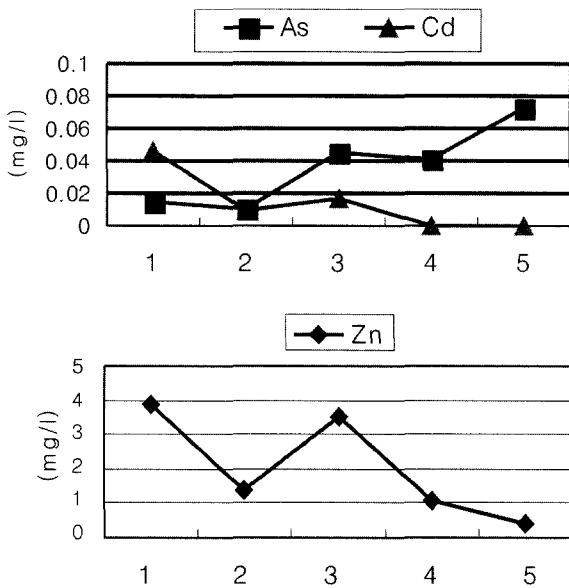


Fig. 3. The result of water quality between upstream and downstream at Goro Abandoned mine collected at 10/July/2002 (1 : seepage from main adit, 2: wasted ore stock pile, 3: ARD from tailing pond, 4: 500m downstream from 3, 1000 m downstream from 4).

뚝은 하천수의 희석에 의해 그 농도가 감소되나 비소의 경우 하류부에서 오히려 농도가 급격히 증가하였다. 그 이유는 폐광산에 오염방지시설이

건설되기 전에 폭우에 의해 물과 함께 침전지를 월류한 광미가 하류부에 쌓여 비소가 용출되는 것으로 추측된다. 동일지점 수질변화를 파악하기 위하여 2003년 1월 21일 및 2월 28일 두 차례에 걸쳐 용벽 직하부의 유공관을 통해 나오는 광미장 침출수를 분석한 결과는 Fig. 4와 같다. 2003년 1월 및 2월의 강우량은 Fig. 5에 보여지고 있다. 이 경우 수질변화는 두 가지의 경우가 있는데 첫번째 경우는 강수가 비가 온 뒤 폐광석에 더 많이 침투되어 더

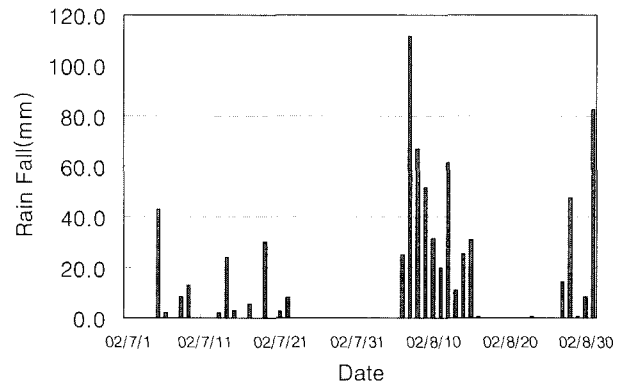


Fig. 5. Rain fall distribution from 1/July/2002 and 31/Aug./2002.

많은 가용성염을 용출해서 수질이 악화되는 경우이고 두 번째는 강수에 의해 희석이 되어 수질이 좋아지는 경우이다. 고로폐광산의 경우는 후자에 속하는 것으로 사료된다.

침출수(ARD)의 경우도 폭우가 온 후 갈수기 농도의 약 1/2로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 1월 21일 유공관을 통해 나오는 침출수의 양은 1 m³/일 이었으며 2월 28일 침출수 양은 약 20 m³/일로 유출량이 20배 정도 차이가 난다. 따라서 폭우가 온 뒤 침출되는 As의 총량은 갈수기의 10배 정도로 증가하는 것으로 나타났다.

4. 인회석 및 석회석을 이용한 비소저감 효율 실험

석회석 및 인회석의 정화 효율을 비교하기 위하여 실내 실험을 실시하게 되었다. 하천수 시료는 2002년 7월 26일 폐광입구에서 하류 200 m 지점(폐광석 적치장 하류부)에서 채수하여 사용하였다. 석회석은 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 무게

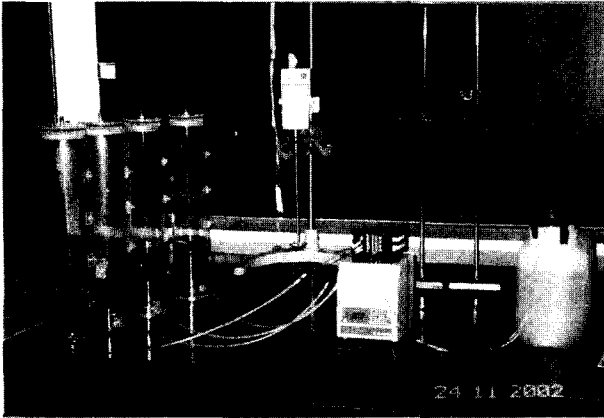


Fig. 6. First laboratory test installation.

는 1 kg으로 하였고 시험기간은 2002년 8월 19일 16시~8월 23일 14시까지 94시간 동안 실시하였다. 유속은 저속 펌프를 사용하여 최저속도인 3×10^{-4} l/min/kg(1 kg의 석회석 또는 인회석에 1분당 0.3 ml의 속도로 물을 주입함)로 호기성상태를 유지하였는데, 4개의 직경 9.0 cm, 높이 50 cm의 아크릴 column에 석회석 및 인회석을 각각 2개조를 넣어 실험을 하였다(Fig. 6 참조). 실험이 끝난 후, 유입수 및 유출수에 대해 실내에서 온도, Eh, pH를 측정 한후 0.45 μ m 필터로 여과하여 부경대학교 공동실험실습관에 양이온 분석을 의뢰하였다. 사용된 기종은 ICP mass spectrometer로 미국 Perkin Elmer사 Elan 6100이었다. 침전물에 대하여는 SEM, XRD, XRF 분석을 의뢰하였는데 사용된 기종은 각각 일본 Hitachi사 S-2400, 화란 Philips사 X'pert-MPD system 그리고 일본 Shimadzu사 XRF-1700이었다. 하천수의 수질분석표는 Table 4, 중금속 제거효율은 Fig. 7에 나타나 있다.

실험결과에 의하면 pH의 경우 인회석 보다 석회석 처리시 더 증가하는 것으로 나타났으나 제거율은 인회석으로 처리한 경우가 높았다. 석회석의 경우 비소의 농도는 거의 변화가 없었고 아연은 40.2%, 카드뮴은 67.5% 제거

Table 4. 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

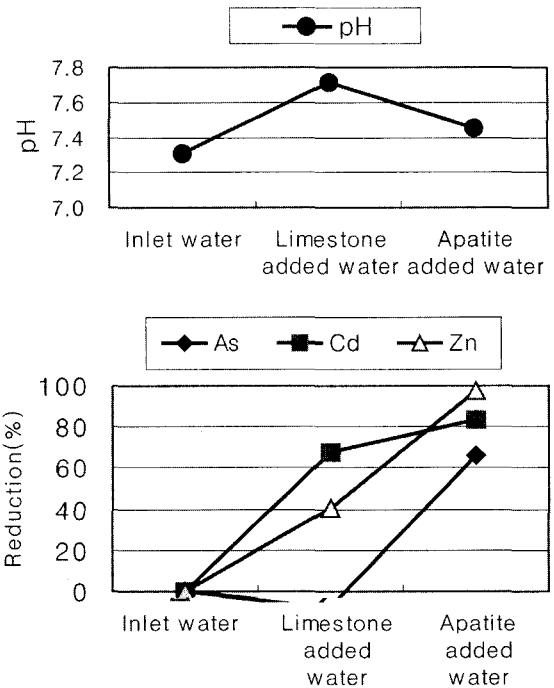


Fig. 7. pH change and removal efficiency of heavy metals resulted from the first laboratory test.

되었다. 반면에 인회석 처리 경우에는 비소 66.1%, 아연 97.8%, 카드뮴 83.7%가 제거되었다.

이 실험을 근거로 하여 유속변화에 의한 인회석의 제거율을 파악하기 위하여 2003년 1월 21일 광미장 직하부 용벽에 연결된 유공관에서 나오는 침출수를 채수하여 2차 실험을 실시하였다. 실험방법은 2002년도와 같으며 다만 유속을 5.97×10^{-4} 그리고 11.6×10^{-4} L/min/kg으로 변화시켰다. 침출수에서 1급수 수질기준을 초과하는 항목은 비소이므로 유속에 따른 정화효율 및 용해량을 산정하였으며, 유입수의 pH 6.29 As 농도는 0.174 mg/l였다. 실험결과는 Fig. 8~Fig. 10에 나타나 있다. 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 (Fig. 11 참조). 작은 입자의 입자 크기는 약 1 μ m 이상, 큰 입자는 10 μ m 이상으로 대략 구분된다. SEM분석에 의한 양이온간의 무게 구성비는 Fig. 12에 나타나 있으며 큰 입자의 경우에는 작은 입자보다 알루미늄, 규소, 철

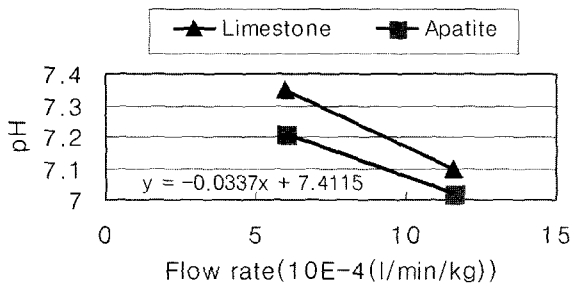


Fig. 8. pH change according to different flow rates.

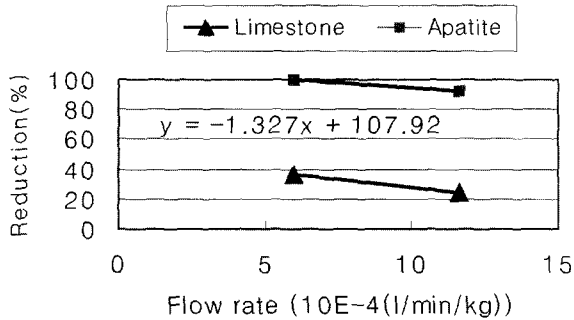


Fig. 9. Change of As removal rates according to different flow rates.

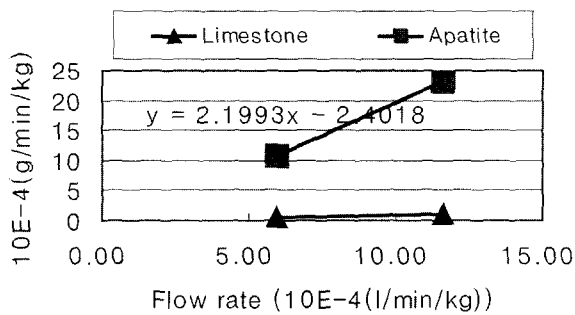


Fig. 10. Change of dissolution rates for limestone and apatite according to different flow rates.



Fig. 11. SEM Photograph for the precipitate resulted from apatite dissolution.

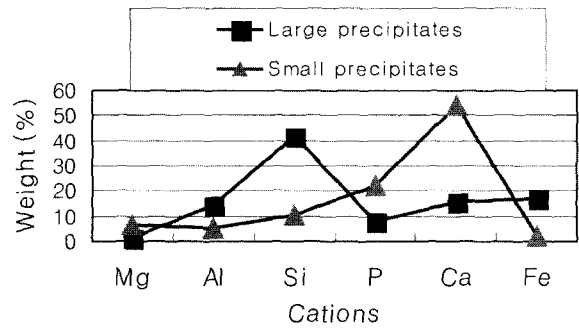


Fig. 12. Change of main cation portion for large precipitate and small precipitates resulted from SEM analysis.

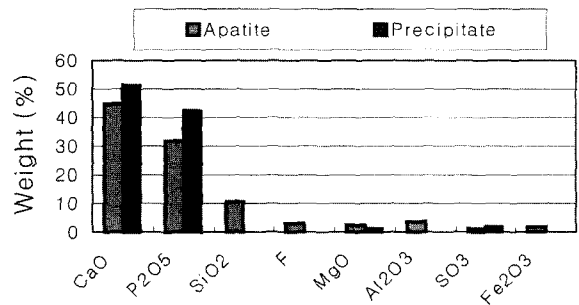


Fig. 13. Comparison of apatite and precipitate compositions resulted from XRF analysis.

의 양이 많고 작은 입자 경우에는 큰 입자보다 마그네슘, 인, 칼슘의 양이 많다. XRF에 의한 분석은 Fig. 13에 보여지며 인회석의 경우 침전물보다 인산이 많으며 침전물의 경우에는 인회석보다 MgO 및 Al₂O₃가 많은 것으로 나타났다. X선 회절분석 결과에 의하면 침전물은 주로 백운석 (CaMg(CO₃)₂), Carbonatefluorapatite(Ca₁₀(PO₄)CO₃F_{1.5}(OH)_{0.5})로 구성되고 소량의 석영(SiO₂)을 함유하는 것으로 나타났다. 따라서 큰 입자 침전물은 용해시 떨어져 나온 인회석 입자로 사료되며, 작은 입자의 침전물이 인회석과의 반응 생성물인 것으로 생각된다. 따라서 침전물 속의 비소화합물은 그 양이 적어 측정되지 않았으나 금번 실험시 사용된 프란코나이트에는 석회물질 및 인산염이 함께 들어있으므로 칼슘아비산염(CaHAsO₃)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite; Ca₅(AsO₄)₃OH(Johnbaumite) 또는 칼슘비산염수화물(Ca-arsenite hydrate; Ca₄(OH)₂(AsO₄)₂ · 4H₂O) 형태로 불용화된 것으로 추측된다.

5. 인회석 배수로 설계

상기 실내실험 결과를 근거로 인회석 배수로를 다음과 같이 설계하였다.

5.1 유량조절조

유량조정조의 설계유량은 현장에서 측정된 평균유량 30 m³/day에 폭우시를 대비하여 안전율 1.5를 곱한 45 m³/day으로 정하고, 제원은 가로 2m와 세로 6m, 높이 1.5m를 곱하며, 형상은 장방형 철근콘크리트조로 만드는 것이 타당하다고 생각된다.

5.2 인회석 반응조

인회석 반응조의 설계유량은 45 m³/day(= 31.25 L/min)이며, 제거농도에 의한 유속산출은 비소 제거효율 실내실험시 얻어진 선형방정식(y = -0.0023χ + 0.1878)에 측정된 최대 비소농도(0.174 mg/L)를 대입하여 다음과 같이 구할 수 있다(식 1).

$$\chi (10^{-4} \text{ L/min/kg}) = \frac{0.174 - 0.1878}{-0.0023} = 6 \times 10^{-4} \text{ L/min/kg(apatite)} \quad (\text{식 1})$$

인회석 반응조의 인회석 소요량은 식 (2)와 같고,

$$\frac{31.25 \text{ L/min}}{6.0 \times 10^{-4} \text{ L/min/kg}} = \frac{52,083 \text{ kg(apatite)}}{0.85(\text{효율})} \quad (\text{식 2})$$

인회석 반응조의 소요체적은 식 (3)과 같다

$$\frac{62t}{2.0t/m^3 \times 0.5(\text{공극률})} = 62 \text{ m}^3 \quad (\text{식 3})$$

여유고를 감안한 인회석 반응조의 제원은 가로 5m와 세로 20m 그리고 높이 1.5m를 곱하여 구하고, 형상은 장방형 철근콘크리트로 한다.

인회석 반응조에서의 침출수 체류시간은 식 (4)와 같다.

$$\frac{62 \text{ m}^3 \times 0.5(\text{공극률}) + [150(\text{반응조부피}) - 62 \text{ m}^3]}{45 \text{ m}^3/\text{day}(\text{설계유량})} = 2.64 \text{ day} \quad (\text{식 4})$$

실험실내에서 유속 6 × 10⁻⁴ l/min/kg일때의 컬럼내 물의 체류시간이 48시간이었으므로 안전율 고려하여 2.64일 체류하는 것으로 설계하였다.

인회석 반응조에서의 인회석 용해율은(Fig. 23) 실내실험 결과 얻어진 선형방정식(y = 2.1993χ - 2.4018)에 식 (1)에서 구해진 유속(χ = 6 × 10⁻⁴ L/min/kg)을 대입하여 산출하며 식 (5), 식 (6)과 같다.

$$y(10^{-4} \text{ g/min/kg}) = ((2.1993 \times 6) - 2.4018) \times 10^{-4} = 10.794 \times 10^{-4} \text{ g/min/kg(apatite)} \quad (\text{식 5})$$

용해율(g/min)

$$= 62\text{톤} \times 1000 \text{ kg/톤} \times (10.794 \times 10^{-4}) \text{ g/min/kg(apatite)} = 66.923 \text{ g/min} \quad (\text{식 6})$$

식 (6)에서 구해진 인회석의 용해율을 대입하여 인회석의 용해기간을 구하면 식 (7)과 같다.

$$\frac{62,000,000 \text{ g}}{66.923 \text{ g/min} \times 1,440 \text{ min/d} \times 365 \text{ d/yr}} = 1.76 \text{ yr} \quad (\text{식 7})$$

4.3.3. 침전조

침전조에서의 설계유량은 반응조와 같이 45 m³/day고, 이 설계유량을 수용할 수 있는 침전조의 면적을 다음 식 (8)을 이용하여 계산하였다(Lyle, 1987).

$$A = \frac{Q}{V_s} \quad (\text{식 8})$$

여기서, A는 침전조의 면적(m²), Q는 폭우시의 유량(m³/s) Vs(m/s)는 토립자의 침강속도를 말한다.

$$V_s = \frac{g}{18\mu} (S-1) D^2 \quad (\text{식 9})$$

여기서, Vs는 토립자 침강속도(cm/s), g(981 cm/s²)는 중력 가속도, D(cm)는 토립자의 직경(Table 5), S(g/cm³)는 토립자의 단위중량, μ(cm²/s)는 물의 점착력(Table 6)을 말한다. 식 (9)에 각각의 수치를 대입하면, 다음 식 (10)과 같다.

$$V_s = \frac{981}{18 \times 0.01007} \times (2.65 - 1) \times 0.0002^2 = 3.57 \times 10^{-4} \text{ cm/sec} \quad (\text{식 10})$$

Table 5. Soil Particle Size (Lyle, 1987)

Soil particle	Diameter range(cm)
Very coarse sand	0.2~0.1
Coarse sand	0.1~0.05
Medium sand	0.05~0.025
Fine sand	0.025~0.010
Very fine sand	0.010~0.005
Silt	0.005~0.0002
Clay	< 0.0002

Table 6. Kinematic Viscosity (μ) of Water at Various Fahrenheit and Celsius Temperatures (Lyle, 1987)

Temperature (°F)	Kinematic viscosity (μ) (cm ² /s)	Temperature (°C)	Kinematic viscosity (μ) (cm ² /s)
32	0.0179396	0	0.01792
40	0.0154591	5	0.01519
50	0.0130993	10	0.01308
60	0.0113063	15	0.01141
70	0.0098384	20	0.01007
89	0.0086399	25	0.00897
100	0.0076738	30	0.00804

설계유량과 식 (3)의 V_s 값을 식 (9)에 대입하면 식 (11)과 같다.

$$A = \frac{Q}{V_s} = \frac{45m^3/day}{3.57 \times 10^{-6} m/sec}$$

$$= \frac{5.21 \times 10^{-4} m^3/sec}{3.57 \times 10^{-6} m^3/sec} \approx 150 m^2 \quad (\text{식 11})$$

식 (11)에 의하여 제원은 가로 6m에 세로 25m와 높이 2m를 곱하여 구하고, 형상은 장방형 철근콘크리트조로 한다.

상기 계산된 침전조의 면적에 비소와 인회석이 반응한 침전물의 양이 어느 정도의 높이로 쌓이는지 알아보기 위해 계산을 해보았다.

비소의 하루 용해량을 계산하면, 최고 비소농도에 유량과 인회석의 무게를 곱하여 다음 식 (12)로 나타낼 수 있다.

$$\text{하루용해량} = 0.174 \text{ mg/l/kg} \times 45000 \text{ l/day} \times 62t$$

$$= \frac{0.174 \text{ mg/l/kg} \times 45000 \text{ l/day} \times 62000 \text{ kg}}{1000000 \text{ mg/kg}} = 485.46 \text{ kg/day}$$

(식 12)

인회석과 반응한 비소는 칼슘아비산염 형태로 침전된다고 가정할 때 위 식 (12)에서 구해진 비소량을 이용하여 칼슘아비산염의 양을 구하면 식 (13)과 같다.

$$\text{As} : \text{CaHAsO}_3 = 74.92 : 164.01$$

$$74.92 : 164.01 = 485.46 : x$$

$$x = 1062.74 \text{ kg} = 1.06 \text{ ton}$$

(식 13)

식 (13)에서 구해진 칼슘아비산염의 하루 총량에 식 (7)에서 구한 년수를 곱하고 침전물의 단위중량으로 나누어 주면 식 (14)와 같다.

$$\frac{1.06t \times 1.76yr}{2.65t/m^3} = 263.26 m^3 \quad (\text{식 14})$$

식 (14)에 의해 1,76년까지 칼슘아비산염의 양이 263.26 m^3 만큼의 양이 생기게 된다는 것이고, 이것을 다시 식 (11)에서 구한 면적(150 m^2)으로 나누어 주면 약 1.8m의 높이로 침전물이 침전조에 쌓이게 된다는 결론이 나온다. 침전조의 설계조건은 인회석 배수로내에서 불용화되어 응결된 반응생성물 중 일부 유출되는 입자성 물질의 침전을 위해 충분한 체류시간을 유지하도록 계획하였다.

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

는 옹벽에 설치되어 있는 유공관에서 나온 침출수를 집수하여 하류부 평지에 침사조-반응조-침전지로 구성하며 반응조의 인회석층 위에는 투수계수 10^{-3} cm/sec 정도의 부직포로 피복하여 세립토사가 침투하지 못하도록 해야 하며, 유량조정조, 반응조 및 침전조의 물은 자연적인 동수구배를 이용한 월류형식으로 유동할 수 있도록 해야 할 것이다.

6. 결론 및 제언

고로광산 침출수의 비소저감효율을 알아보기 위하여 석회석 및 인회석을 이용한 실내실험을 실시하게 되었다. 2002년 채수한 하천수 시료와 석회석 및 인회석을 호기성 조건에서 실내에서 반응시켜 중금속 저감 정도를 평가하였다. 그 결과, 석회석의 pH는 유속이 감소함에 따라 인회석 보다 높은 것으로 나타난 반면 비소 제거량은 인회석이 월등히 높은 것으로 밝혀졌다. 인회석 배수로는 옹벽에 설치되어 있는 유공관에서 나온 침출수를 집수하여 하류부 평지에 침사조-반응조-침전지로 구성하며 반응조의 인회석층 위에는 투수계수 10^{-3} cm/sec 정도의 부직포로 피복하여 세립토사가 침투하지 못하도록 하여야 할 것이다. 각 조에 물은 자연적인 동수구배를 이용한 월류형식으로 유동하게 해야한다. 인회석 배수로 설치지점은 광미장에서 가까운 평지가 적절하며 인회석은 1.6년마다 62톤 씩 새로 충전시켜야 하고 인회석 가격은 현재 중국산 FOB(본선인도가격)로 약 30 달러/톤에 거래되고 있다.

향후, 고로폐광산 내에 설치되어 있는 지하수 관측공 및 각 지류의 합류점 등에 대한 최소한 1년 이상의 수질 및 수위관측을 시행하여 기초적인 Back data를 얻은 뒤 야적된 폐광석 및 맥석 반출 후의 수질변화, 그리고 갭내 석회석 충전 후의 수질변화를 관측하여 기타 오염원의 존재 여부 및 광미장 침출수의 수질변화 등을 고려하여 적절한 인회석 배수로를 건설해야 할 것이다.

사 사

이 논문은 2003년도 한국수자원공사 댐환경처의 지원에 의해 부경대학교 지질환경연구원에서 연구되었음. 이에 도움을 주신 관계자 여러분께 감사의 말씀을 드린다.

참 고 문 헌

1. 군위군, "고로폐광산 오염방지시설 설치공사 실시설계보고서", pp. 1-37(1998)

2. 김상현, 전효택, “삼보 연-아연-중정석 광산 주변 하상퇴적물에서의 중금속 오염 연구”, *광산지질학회*, **26**(2), pp. 217-226 (1993).
3. 대한광업진흥공사, *고로광산 KOMEF조사보고서* (1969).
4. 안주성, “금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법”, *서울대학교 지구환경시스템공학부 박사학위논문*, pp. 1-171 (2000).
5. 정명채, “광산개발에 의한 환경오염현황”, 2002년 광해방지 및 기술 심포지움, 한국지질자원연구원, pp. 1-17 (2002).
6. 환경부, “‘98 폐금속광산 오염실태 정밀조사 결과”, pp. 1-102 (1999).
7. 한국수자원공사, “화북댐 건설사업 환경영향평가서 초안”, pp. 1-517(2002).
8. Choi, J.C. and West, T.R., “Evaluation of phosphate pebbles as a precipitant for acid mine drainage treatment”, *Environmental and Engineering Geosciences*, **1**(2), GSA and AEG, pp. 163-171 (1995).
9. Choi, J.C., West, T.R., and Seol, Y., “Application of MINTQA2 to the Evaluation of Apatite as a Precipitant for Acid Mine Drainage Treatment”, *Environmental and Engineering Geosciences*, **3**(2), GSA and AEG, pp. 217-223 (1997).
10. Hedin, R.S., Narin, R.W., and Kleinmann, R.L.P., Passive treatment of coal mine drainage, Bureau of Mine IC 9389, Bureau of Mines, U.S. Department of Interior, p. 35 (1994).
11. Lyle, Jr., *Surface mine reclamation manual*, pp. 199-215 (1987).
12. Stumm, W. and Morgan, J.J., *Aquatic Chemistry : An introduction emphasizing equilibria in natural waters*, John Wiley & Sons, New York, NY, p. 780 (1981).