

인회석 및 생선뼈를 이용한 일광광산 AMD 처리 현장실험

최정찬*

*부경대학교 환경지질과학과

Field Experiment on AMD Treatment Using Apatite and Fish Bone at the Ilkwang Mine

Jungchan Choi*

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

The purposes of this study are to examine a field test on heavy metal removal efficiency for AMD(Acid Mine Drainage) using fish bone and apatite, and to compare those results of the laboratory & the field tests. The duration of the field test was about one month and flow rates of AMD varied from 2.53 l/min to 12.8 l/min. From the result of the field test, removal efficiencies of apatite and those of fish bone are high for As, Fe, and Pb while those of fish born is higher than those of apatite for Al, Cd, Cu and Zn which are similar to the result of the previous laboratory test. In particular, average arsenic removal efficiency of apatite is higher(84%) than that of fish bone(75%) like the result of the previous laboratory test. In case of precipitates of phosphate compounds which are generated from chemical reaction between apatite/fish bone and AMD, those generated from apatite/AMD reaction form powder-shape while those created from fish bone/AMD reaction seem to be sludge. Therefore, apatite will be used as a precipitant for mine drainages having wide range of pH based on previous studies while fish bone will be applied as a precipitant for AMD having lower pH and high concentration of heavy metals.

Key words : field test, AMD, apatite, fish born, removal efficiency

본 연구의 목적은 일광폐동광산에서 유출되는 산성광산배수(AMD) 내의 중금속에 대한 천연물질인 인회석 및 생선 뼈의 현장에서의 제거효율을 평가하고 실내실험 결과와 비교하는 것이다. 현장실험 기간은 약 한 달이었으며 유속은 2.53-12.8 l/min 이었다. 현장실험 결과, 중금속 제거율의 경우 실내실험 결과와 유사하게 As, Fe 및 Pb는 인회석 및 생선뼈와 반응한 물 모두 높은 제거율을 보였으며 그 외 Al, Cd, Cu 및 Zn은 생선뼈와 반응한 물이 인회석과 반응한 물보다 높게 나타났다. 특히, 비소의 경우 실내실험 결과와 마찬가지로 비소의 경우 평균제거율이 84%로 생선뼈의 평균제거율 75%보다 높게 나타났다. 인회석/생선뼈 및 AMD와 화학반응에 의해 형성된 인산염 침전물의 경우, 인회석 및 AMD와의 반응생성물은 가루형태이나, 생선뼈 및 AMD의 반응생성물은 슬러지 형태를 나타냈다. 기존 연구 결과에 의하면 인회석은 광범위한 pH영역에서 광산배수의 침전제로 사용될 수 있고, 생선뼈는 pH가 낮은 고농도로 오염된 AMD에 사용하는 게 타당하다고 생각된다.

주제어 : 현장실험, AMD, 인회석, 생선뼈, 제거효율

1. 서 론

최근 폐광산으로 인한 환경오염 및 이로 인한 주민 생활환경 악화가 전국적인 문제점으로 대두되고 있다.

부산광역시 기장군 일광면 원리 산 190-1번지 일원에 위치하고 있는 일광광산도 그 중 하나로 1930년대부터 동광석을 주로 채굴하였고 1990년대 초반에 폐광된 광산이며, 광폐석 및 광미가 별도의 관리대책이 없이 적

*Corresponding author: jcchoi@pknu.ac.kr



Fig. 1. The artificial wetlands system located at the Ilkwang mine.

치되어 있는 상태였다. 이에 따라 중금속 및 기타 유해물질을 함유한 산성폐수가 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. 주요공사로는 광미제거, 선광장 철거, 사면정리, 함몰대 내에 폐광석 매립 및 차수벽 설치, 배수로 공사, 소택지 건설 등이다(이기형, 2002).

그러나, 2003년 조사에 의하면 소택지의 유입수 및 유출수의 수질이 거의 변화가 없어 소택지 내에서 AMD를 처리하지 못하는 것으로 사료된다. 산화철 또는 수산화철 침전물이 소택지 표면에 30cm 이상 퇴적되어 있어 물이 소택지 내에서 하향배수가 되지 않고 소택지조 위로 넘치는 것을 보면 이러한 사실을 뒷받침 해주고 있다(Fig. 1).

공사 전보다 공사 후, AMD의 수질이 악화된 것은 광폐석 및 광미를 파내어 구채굴적에 매립하는 과정에 내부의 산성층(Acid formation)이 공사 중 교란되고 지하에 있던 광폐석 및 광미가 지상에 노출된 때문이라고 추측된다. 현재 일광광산에서 생성되어 나오는 AMD는 pH 및 중금속들이 “수질환경보존법 오염물질 배출허용기준” <가> 지역의 배출 허용기준을 초과하고 있다(최정찬과 이민희, 2004a).

국내에서 현재 ARD 및 AMD 처리를 하기 위해서 자연정화법인 인공소택지 체계를 이용하고 있다. 그러나, pH가 낮고 중금속 농도가 높은 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 효율적인 것으로 생각한다(최정찬과 이민희, 2004a; 최정찬과 이민희, 2004b; Choi & West, 1995; Choi *et al.*, 1997). 본 연구는 천연 물질들을 이용하여 침전제로서의 효율을 비교하기 위해 수행되었다. 실내실험(최정찬과 이민희, 2004a)의 결과를 토대로 일광광산의 갱내수를 집수하여 중국산 인회석 및 미국산 대구뼈를 이용한 AMD의 중금속 제거 효율을 현장에서 비교·실험하였다.

2. 실험 방법

유입수로는 5개 입구에서 흘러나오는 AMD를 하류부에서 플라스틱 탱크에 차집하여 사용하였는데 중력배수에 의해 플라스틱 파이프를 이용하여 100 m 하류부 광산사무소 근처에 설치된 반응조 탱크에 하향식으로 들어가게 하였다(Fig. 2 참조). 인회석은 중국산으로 입경 4 mm 미만~10번 체(2.00 mm) 누적잔류량 73.06%인 것을 사용하였으며 생선뼈는 대구의 분해된 등뼈 및 갈비뼈를 사용하였다(Fig. 3 참조). 반응조는 전체 높이가 200cm, 목 하부 높이가 175cm, 직경이 160cm인 원통형을 사용하였다(Fig. 2 참조). 인회석 및 생선뼈는 각각 2톤 씩 무게를 측정하여 플라스틱 탱크(반응조)에 25cm 정도 자갈을 깔고 그 위에 각각 70cm 및 140cm 깊이로 쌓아 놓았다. 단위중량은 인회석이 1.42 t/m³, 생선뼈가 0.71 t/m³으로 계산되었다. 유속은 실내실험 시 가장 속도가 빨랐던 23.6E-4 l/min/kg (유량 : 4.7 l/min)을 밸브를 이용하여 유지하려 노력하였으나 실제 측정된 유량은 2.53~12.8 l/min이다(Fig. 4 참조). 시험 기간은 2003년 9월 20일~10월 24일까지 약 한 달간 지속되었다.

아침 10시 경마다 현장에서 플라스틱 바스켓을 이용

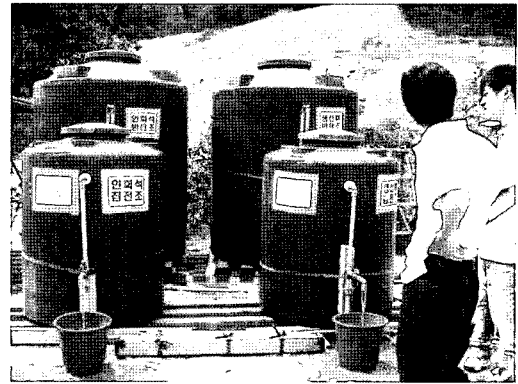
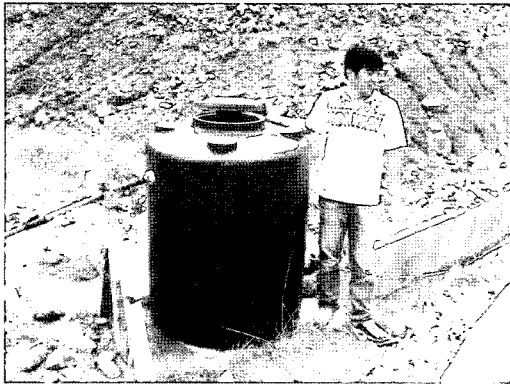


Fig. 2. AMD collection tank and reaction & precipitation tanks.

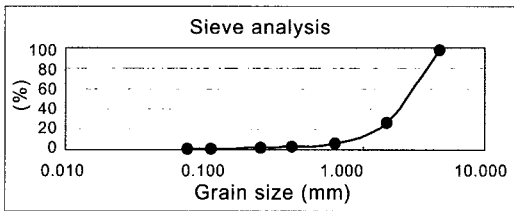


Fig. 3. Grain size distribution for apatite.

하여 3회에 걸쳐 유속을 측정하여 평균치를 자료로 사용하였으며, pH, Eh, EC 및 DO를 측정하였다. 물시료는 양이온을 측정하기 위하여 유입수 및 유출수를 각각 500 ml의 플라스틱 병에 채수하여 농질산(60%)을 피펫으로 3-4방울 첨가하였다. 물시료들은 현장에서 40분 걸리는 부경대학교로 아이스박스에 넣어 수송되어 실험실에서 여과(0.45 μm) 후 냉장고에 넣어 4°C를 유지하였다가 공동실험실습관에 분석을 의뢰하였다. 사

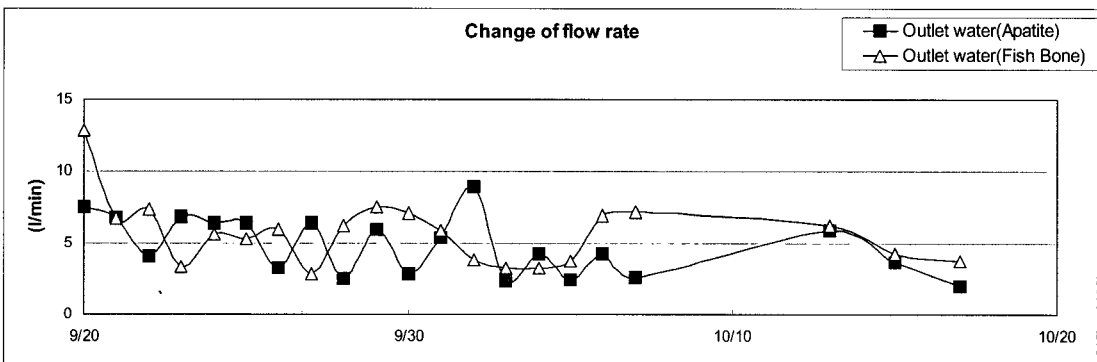


Fig. 4. Variation of flow rate.

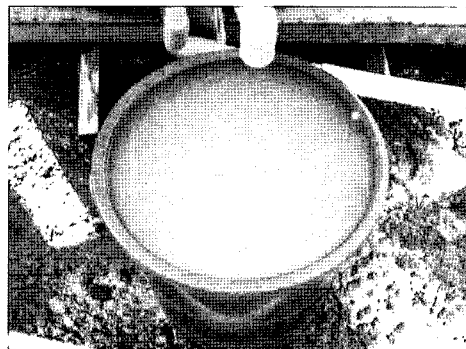
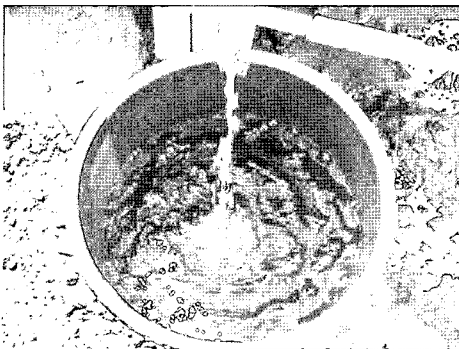


Fig. 5. Treated water on 21/Sep./2003 with apatite (left photo) and fish bone (right photo).

용기기는 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)로 미국에서 제조된 Perkin Elmer사 Elan 6100이며 수 ppb까지 정량분석을 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

실험이 시작된 직후, AMD는 반응조 및 침전조를 거쳐 나왔을 때 맑은 물로 변해 있었다. 그러나 기간

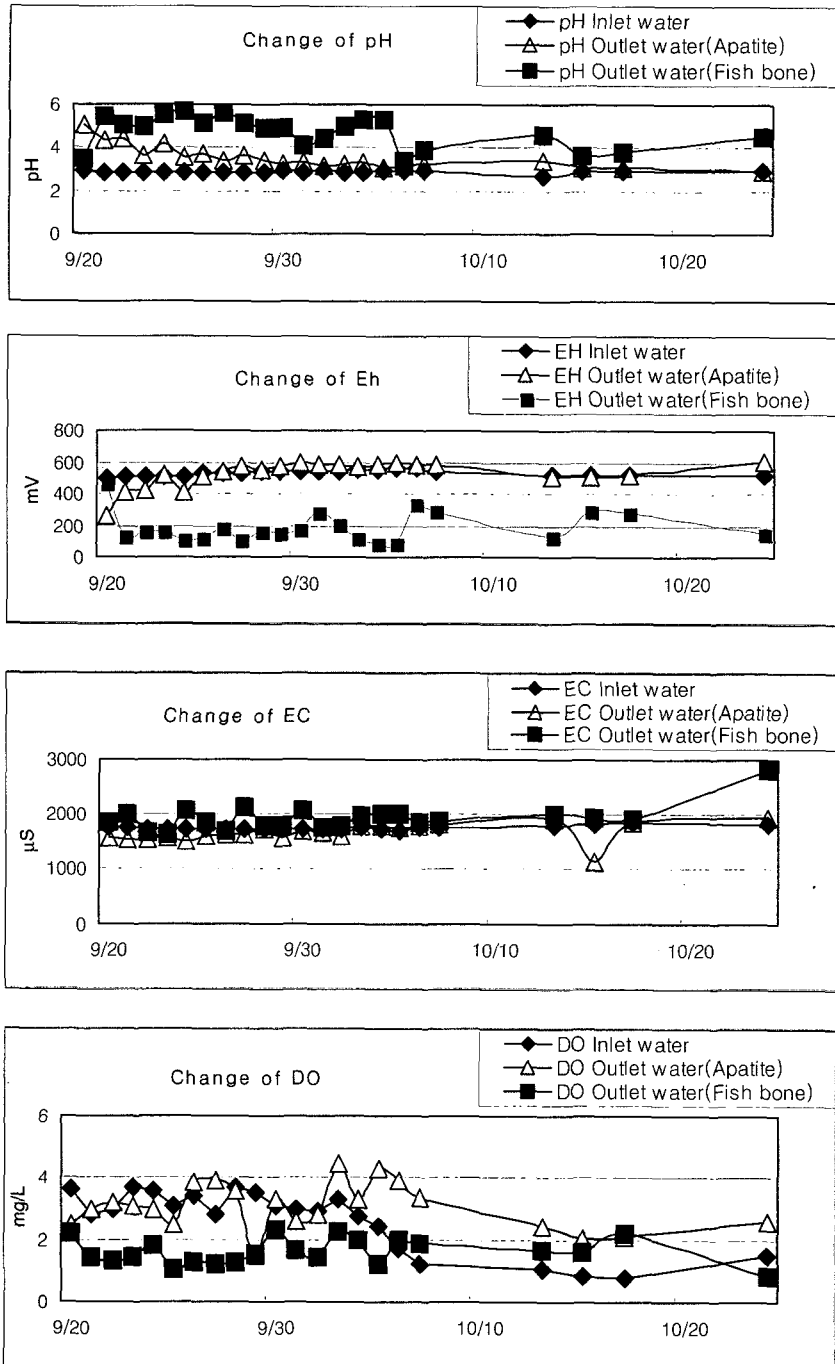


Fig. 6. Changes of pH, Eh, EC and DO.

Table 1. Concentrations of heavy metals 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	5.8-8.6	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

Table 2. Results of the field tests.

Element	Removal of apatite (%)				Removal of fish bone (%)			
	Min.	Max.	Ave.	n	Min.	Max.	Ave.	n
As	72.72	97.91	84.17	15	45.05	86.26	78.95	18
Fe	62.38	99.86	91.63	15	26.22	99.03	88.25	18
Cd	14.85	63.75	38.02	15	12.61	100.00	84.30	18
Cu	-4.75	45.79	20.90	15	12.61	96.30	77.03	18
Zn	-3.69	47.37	14.88	15	-2.74	92.09	68.16	18

이 경과함에 따라 생선뼈로 처리한 물에서 하얀 침전물이 섞여 나오기 시작하였다(Fig. 5 참조). 따라서, 인회석과 AMD가 반응하여 생긴 침전물은 침전조에 가라앉은 것 같고 생선뼈와 AMD의 반응 생성물은 쉽게 부유하여 물과 함께 운반되는 것으로 사료된다. 현장 실험 말기에는 침전물 및 용해된 인회석 및 생선뼈의 부스러기들이 공극을 채우게 되어 유속이 감소하게 되고 유량이 일정하지 않아 반응조 내의 인회석 및 생선뼈가 수면 위에 노출되게 되어 상부에서 철수산화물이 형성되어 물의 하향배수를 방해하게 되었다. 따라서, 인회석 및 생선뼈를 이용한 AMD 정화시스템 설계 시 수면 위로 노출되지 않도록 차집 및 유입량 조절조가 필요할 것으로 생각된다.

pH는 실내실험 결과와 유사하게 생선뼈와 반응한 물의 pH가 인회석과 반응한 물보다 높았으며, 인회석의 경우 초기의 pH가 후기보다 높게 나타난 것은 작은 입자들이 먼저 분해되면서 나타난 현상이라고 사료된다. EC는 거의 같은 것으로 나타나지만 인회석과 반응한 물 < AMD 유입수 < 생선뼈와 반응한 물 순으로 50 µS 범위 내에서 높은 것으로 나타났다. Eh의 경우 AMD 유입수 및 인회석과 반응한 물은 거의 비슷하여 약 500 mV이나 생선뼈와 반응한 물은 대부분 100 mV 이하로 나타났다. DO의 경우 다소 불규칙적으로 변하나 생선뼈와 반응한 물 < 인회석과 반응한 물 < AMD 유입수 순으로 나타났다(Fig. 6 참조).

실내실험과 유사하게 생선뼈와 반응한 물에서는 평균 20 mg/l 정도 인의 농도가 증가하였으나, 인회석의 경우 인의 증가량이 거의 없었는데 그 이유는 용해율

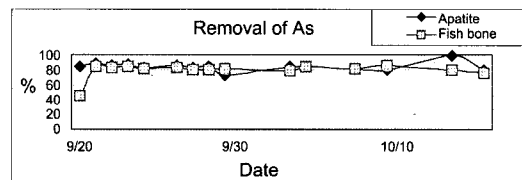


Fig. 7. Removal of arsenic.

이 낮아 용해된 인은 모두 침전물을 형성하며 소모된 것으로 사료된다.

중금속 제거율의 경우 As 및 Fe는 인회석 및 생선뼈와 반응한 물 모두 높은 제거율을 보였으며 그 외 Cd, Cu 및 Zn은 생선뼈와 반응한 물이 인회석과 반응한 물보다 높게 나타났다(Table 2). 특히, 비소의 경우 실내실험 결과와 마찬가지로 비소의 경우 평균제거율이 84.17%로 생선뼈의 평균제거율 74.95%보다 높게 나타났다(Table 2 및 Fig. 7).

침전물에 대한 XRD 분석에 의하면 AMD 및 인회석과의 반응생성물은 Hydroxylapatite ((Ca_{7.7}Cd_{0.8})(PO₄)(H₂O)_{2.4})로 나타나 중금속이 인회석의 결정구조를 치환하는 것으로 사료되며 무기입자 상태로 침전되어 시간이 경과할 경우 석고에 의해 교결되어 침전조에 남아 있게 된다. 그 외 다른 화합물은 비정질로 XRD 시험으로 해석할 수 없는 것으로 사료된다. AMD 및 생선뼈의 반응침전물도 석고를 제외하고는 비정질로 나타났다. 비소의 경우, 인회석과 반응한 침전물은 칼슘 및 인산을 함유하고 있으므로 칼슘아비산염(CaHAsO₃)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite; Ca₅(AsO₄)₃OH(Johnbaumite) 또는 칼슘비산

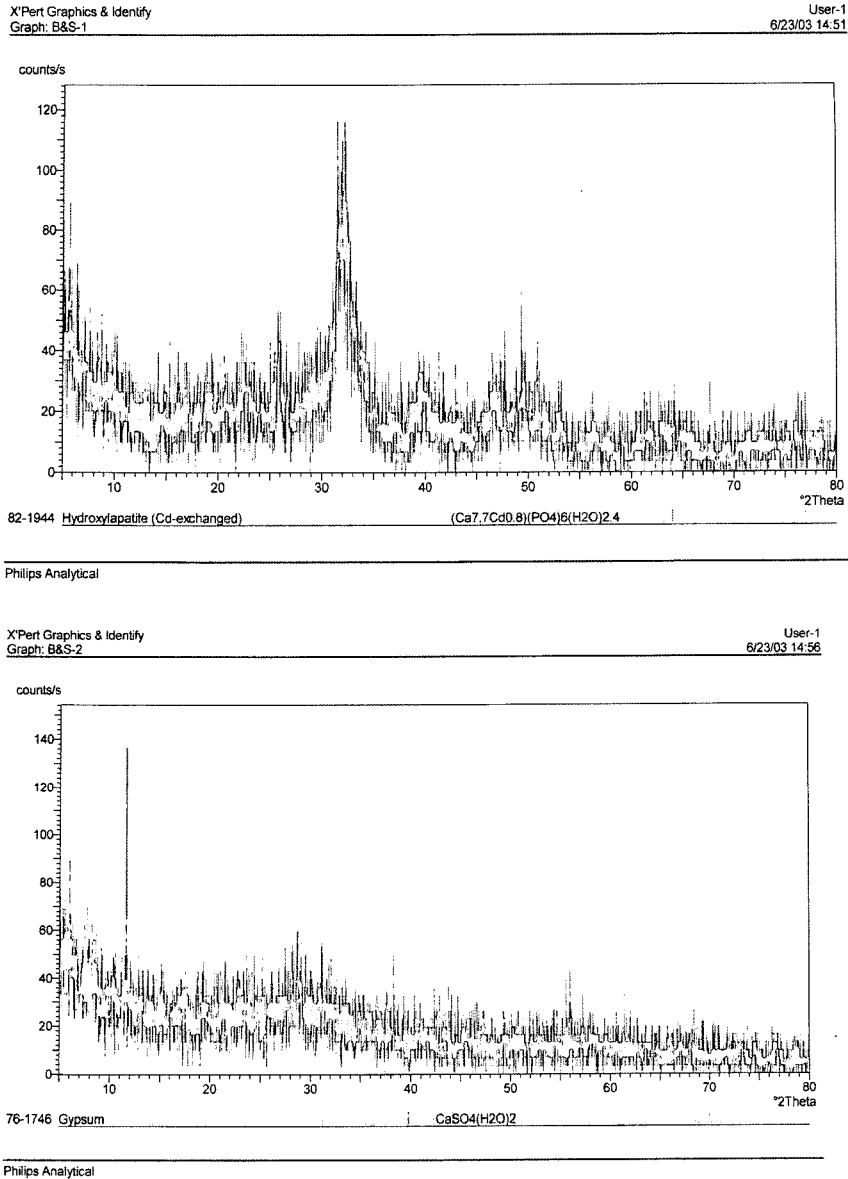


Fig. 8. Result of XRD tests (top : precipitate from apatite reaction tank, bottom : precipitate from fish bone reaction tank).

염수화물(Ca-arsenite hydrate; $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 형태로 침전된 것으로 추측된다(안주성, 2000). 생선뼈와 반응하여 생성된 침전물은 유기인산염의 형태로 슬러지를 형성하여 유속이 빠를 경우 침전조에서 하류로 이동할 가능성이 높다(Fig. 8 및 9 참조). XRF 자료를 분석해보면 인회석의 경우 물에 용해되었으나 아직 AMD와 반응하지 않은 용해물로 추측되며 생선뼈의 경우 철인산염을 형성된 것으로 생각된다(Fig. 10 참조). 따라서, 인회석은 생선뼈보다 더 많은 시간

이 필요하고 만약 반응시간을 줄이고자 한다면 투수계수에 영향이 없는 정도의 작은 입자들을 사용하면 이 문제를 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론 및 제언

현장실험 결과, pH는 실내실험 결과와 유사하게 생선뼈와 반응한 물의 pH가 인회석과 반응한 물보다 높았으며, 인회석의 경우 초반에 pH가 후반부보다 높게



Fig. 9. Precipitation generated from fish bone reaction tank (left photo) and apatite reaction tank (right photo).

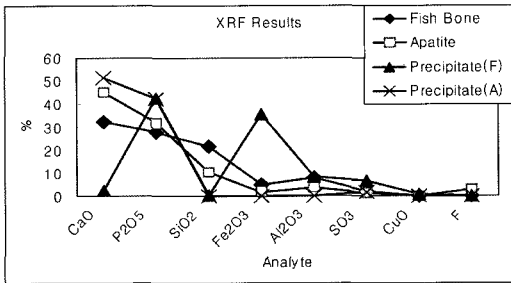


Fig. 10. XRF results for fish bone/apatite and precipitates (A : precipitate generated from AMD/fish bone reaction, B : precipitate generated from AMD/apatite reaction).

나타난 것은 작은 입자들이 먼저 분해되면서 나타난 현상이라고 사료된다. EC는 인회석과 반응한 물이 AMD 유입수보다 높게 나타난 반면 생선뼈와 반응한 물에서는 유입수보다 낮게 나타났으며, 50 μS 범위 내에서 차이를 보이는 것으로 나타났다. Eh의 경우 인회석과 반응한 물은 유입수보다 약간 산화상태를 유지하는 반면 생선뼈와 반응한 물에서는 환원상태를 보여주고 있다. DO의 경우 어떤 규칙성은 없지만 유입수보다 인회석 및 생선뼈와 반응한 물의 용존산소가 낮게 나타났다.

중금속 제거율의 경우 실내실험 결과와 유사하게 As, Fe 및 Pb는 인회석 및 생선뼈와 반응한 물 모두 높은 제거율을 보였으며 그 외 Al, Cd, Cu 및 Zn은 생선뼈와 반응한 물이 인회석과 반응한 물보다 높게 나타났다. 특히, 비소의 경우 실내실험 결과와 마찬가지로 비소의 경우 평균제거율이 84%로 생선뼈의 평균 제거율 75%보다 높게 나타났다.

현장실험 후기에 건기로 인하여 유량이 적어져 반응조 내의 인회석 및 생선뼈가 수면 위에 노출되게 되어 상부에서 철수산화물이 형성되어 물의 하향배수를 방

해하게 되었다. 따라서, 인회석 및 생선뼈를 이용한 AMD 정화시스템 설계 시 수면 위로 노출되지 않도록 차집 및 유입량 조절조가 필요할 것으로 생각된다.

XRF 자료를 분석해보면 인회석의 경우 물에 용해되었으나 아직 AMD와 반응하지 않은 용해물로 추측되며 생선뼈의 경우 철인산염을 형성된 것으로 생각된다. 따라서, 인회석은 생선뼈보다 더 많은 반응시간이 필요하고 만약 반응시간을 줄이고자 한다면 투수계수에 영향이 없는 정도의 작은 입자들을 사용하면 이 문제를 해결할 수 있을 것으로 생각된다. 생선뼈의 경우 침전물이 부유성이므로 flocc을 형성하여 침전할 수 있게 응집제를 투여하는 방법을 강구하여야 할 것이다.

현재까지의 실험결과에 의하면 인회석은 광범위한 pH영역에서 광산배수의 침전제로 사용될 수 있고, 생선뼈는 pH가 낮은 고농도로 오염된 AMD에 사용하는 게 타당하다고 생각된다.

사 사

이 논문은 (주)바투환경기술의 지원에 의해 연구되었다. 이에 도움을 주신 관계자 여러분께 감사사를 드린다.

참고문헌

- 안주성 (2000) 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법. 박사학위 논문, 서울대학교 지구환경시스템공학부, p. 1-171.
- 이기형 (2002) 일광광산 오염방지사업 시행사례. 2002년 광해방지 및 기술 심포지움, 한국지질자원연구원. p. 1-15.
- 최정찬, 이민희 (2004a) 천연물질을 이용한 AMD 및 ARD 내의 중금속 저감효율 실내실험 비교연구. 자연환경지질, 37권, p. 133-142.

- 최정찬, 이민희 (2004b) 고로폐광산 침출수 처리대책 설계. 한국지하수토양환경학회지, 9권, p. 1-10.
- 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.
- Hedin, R.S., Narin, R.W. and Kleinmann, R.P. (1994) Passive Treatment of Coal Mine Drainage. USBM, IC-3983.

2005년 8월 9일 원고접수, 2005년 10월 4일 게재승인.