

천연광물을 이용한 황철석 표면 코팅을 통한 폐광산 산성배수 저감 기술 개발

Developing for Reduction Technology of AMD through Coating on the Surface of Pyrite Using Minerals

윤 현 식¹⁾ · 지 은 도²⁾ · 지 민 규¹⁾ · 이 우 램²⁾ · 양 중 석³⁾ · 박 영 태⁴⁾
권 현 호⁵⁾ · 지 원 현⁶⁾ · 김 기 준⁷⁾ · 전 병 훈⁸⁾ · 최 재 영[†]

Hyun-Shik Yun · Eun Do Gee · Min Kyu Ji · Woo Ram Lee · Jung-Seok Yang · Young-Tae Park
Hyun-ho Kwon · Won-Hyun Ji · Kijoon Kim · Byong-Hun Jeon · Jaeyoung Choi

ABSTRACT : In this study, the effect of surface coating on iron-sulfide mineral for preventing the product acid mine drainage(AMD) was progressed by oxidation process of sulfide minerals abandoned mine Area. Three abandoned mines, Yongdong coal mine, Sil Lim mine, and Il Koang mine were selected as a sulfide mineral resource due to higher contamination rate. Six coating agents, apatite, limestone, mangnite, dolomite, bentonite, and cement were used for preventing the AMD with H₂O₂ and NaClO as a oxidizing agent helping for oxidizing process on sulfide minerals. Experimental results showed that sulfide mineral surface was coated effectively. Cement has a higher ability of preventing AMD when the ratio of cement to mineralis 1:1 and experimental condition is maintaining 4Days.

Keywords : Acid mine drainage, Coating, Mineral, Oxidizing agent

요 지 : 본 연구에서는 폐광산의 산성광산배수(Acid Mine Drainage, AMD)의 발생을 억제하기 위해 산성광산배수의 주원인인 황철석 표면을 천연광물 및 시멘트를 사용하여 화학적으로 코팅하여 산성광산배수의 문제를 해결하고자 한다. 표면 코팅에 필요한 철이온의 생성을 위해 먼저 산화제 H₂O₂, NaClO 를 이용하여 표준황철석, 영동탄광, 신림광산 시료의 표면을 산화시켰다. 그리고 천연광물(인회석(Apatite), 석회석(Limestone), 망간광(Mangnite), 돌로마이트(Dolomite), 벤토나이트(Bentonite), 시멘트(Cement))를 이용하여 발생된 철이온과 천연광물의 이온을 결합시켜 표면 코팅을 진행하였다. 그 결과 시멘트와 시료의 양을 1:1로 이용하고 4일 이상 진행하였을 때 위의 실험조건에서 가장 효과적으로 황철석의 표면을 코팅하여 SO₄²⁻의 발생이 억제되었다.

주요어 : 산성배수, 코팅, 천연광물, 시멘트, 산화제

1. 서 론

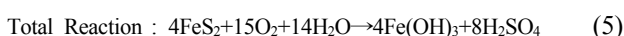
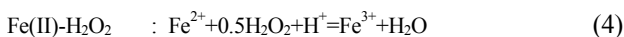
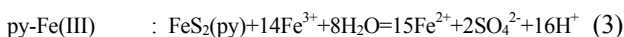
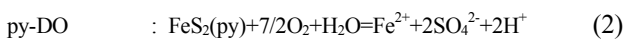
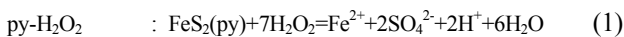
폐광산에서 산성광산배수(Acid Mine Drainage, AMD)는 수계 및 토양을 오염시키는 주 오염체로 작용한다. AMD는 주로 광산내에 존재하는 황철석 등의 황화광물의 산화로부터 발생되며, 황철석이 지하에서 대기와 차단되어 존재할 경우는 안정된 광물로 존재를 하지만 일단, 광산의 개발로 인해 대기와 지하수에 노출되게 되면 산소와 물과 반응하여 산화되면서 AMD를 배출하게 된다(Nyavor 등, 1995; Oh 등,

1999). AMD가 수계나 토양으로 배출되게 되면 고농도의 중금속(Fe, Cd, Cr, As, Pb 등)과 SO₄²⁻를 포함하게 되며 낮은 pH를 가지는 것을 특징으로 한다. 이로 인해 중금속이 쉽게 이동할 수 있게 되며 지하수와 지표수를 오염시키거나 수중생태계를 파괴하게 된다. 또한 하천으로 유입된 AMD는 하천수와 합쳐지면서 적갈색의 침전물(Fe(OH)₃)을 생성하여 하천을 오염시킬 수 있다(Perez-Lopez 등, 2007). 토양으로 유입된 AMD는 수계로 유입된 것과 마찬가지로 토양을 중금속으로 오염시켜 작물의 성장을 방해하고 중금속으로

1) 비회원, 한국과학기술연구원 박사과정
2) 비회원, 한국과학기술연구원 석사과정
3) 비회원, 한국과학기술연구원 선임연구원
4) 비회원, 한국과학기술연구원 연구원
5) 비회원, 한국광해관리공단 연구소장
6) 비회원, 한국광해관리공단 연구원
7) 비회원, 산하enc 상무
8) 비회원, 연세대학교 환경공학부 교수
† 정회원, 한국과학기술연구원 선임연구원(E-mail : jchoi@kist.re.kr)

오염된 작물을 생산하게 된다. 이처럼 AMD의 오염이 심각해지면서 국내 외에서 이를 해결하고자 많은 연구들이 진행되고 있다(박영구 등, 2006; 이규호 등, 2006; Nyavor 등, 1995).

국내에 소개된 AMD의 정화방법은 모두 오염발생 후 AMD를 처리하는 방법으로써 약 36개소에 설치하여 운영되고 있으며 이를 자연정화방법인 수동처리방식(Passive treatment system)과 화학적 방법과 생물학적 방법을 이용하는 강제처리방식(Active treatment system)으로 나누어 설명할 수 있다. 수동처리방식은 강제처리방식보다 효율은 떨어지지만 경제적으로 저렴하고 유지 보수가 간편하다는 장점이 있다. 하지만 넓은 부지의 필요와 처리용량이 소규모로 이루어진다는 단점을 가지고 있어 국내 가행 및 폐광에 많이 적용되고 있지는 못하다. 강제처리방식은 가장 많이 사용되는 AMD 처리 방법으로 인위적으로 중화제를 첨가하여 pH 상승에 의한 중화 촉진법으로 유지관리 비용(약품비)은 수동처리방식보다 많이 소요되지만 그 효율이 보장된다는 장점을 가지고 있다. 또한 중화제 투입공정, 중화반응조, 침전, 탈수조로 그 구성이 비교적 간단하다. 하지만 처리 시 발생하는 저비중의 슬러지를 동반하는 단점을 가지고 있다(안남규 등, 2007; 오재일 등, 2005; 정영욱 등, 2004). 만일 AMD의 발생을 사전에 차단할 수 있다면 이는 비용과 효율면에서 큰 이익을 가져다 줄 수 있기에 효과적으로 AMD를 사전에 처리할 수 있는 방법을 모색하는 연구가 국외에서 몇몇 진행 중에 있다. 특히 황철석의 산화를 사전에 방지해 AMD의 발생을 저감하고자 인산염 및 실리케이트를 이용한 황철석의 표면을 코팅하는 연구가 주로 진행되었다(Nyavor 등, 1995). AMD 발생을 저감할 수 있는 사전저감 기술을 개발하기 위해서 AMD를 발생시키는 황화광물의 대표인 황철석의 산화과정을 이해할 필요가 있으며 그 반응식은 다음과 같다(Huminicki 등, 2006).



황철석의 산화 과정 중 발생하는 Fe^{3+} 는 용해도가 낮아 초기에는 산화에 직접적인 영향을 미치지 못하지만 시간이 경과함에 따라 pH의 감소로 점차 산화반응에 촉매로 작용하며 황철석의 산화를 촉진하게 된다(대한광업진흥공사, 1990). 그러므로 황철석의 산화를 효과적으로 방지하고 이

를 통해 AMD의 발생을 저감하기 위해서는 황철석의 표면을 화학적으로 코팅하여 산소와의 접촉차단이 가장 필요한 과정이다. 이에 국내에서는 인산염을 이용해 안산암으로 조성된 산사면에 존재하는 황철석의 표면을 코팅하고자 하는 연구가 진행되었다(이규호 등, 2006). 하지만 안산암 계열의 산사면에 국한된 연구이며 화학제의 사용으로 인한 2차적인 환경오염과 고가의 처리 비용이 예상되는 등 문제점을 노출하였다. 그래서 본 연구에서는 안산암 계열로 국한된 환경이 아닌 실제 폐광산내의 석탄과 세일 그리고 화성변성암내 여러 종류의 암석 내에 존재하는 황화광물이 산화되어 발생하는 AMD를 사전 억제하는 방법을 개발하고자 한다. 이를 위해 기존의 연구에서 사용한 인산염과 같은 화학물질에 비해 상대적으로 저렴하고 환경에 비교적 악영향을 덜 미치는 천연광물을 이용하여 황철석을 코팅하고자 하였다.

본 연구는 폐광산 현장의 AMD 억제기술 개발로서, 광산별 산성배수 발생특성을 지구화학적으로 파악하고 광산 특성에 맞는 AMD 억제기술을 개발하는데 목적이 있다. 실험은 황철석 시료가 존재하는 국내 폐광산을 대상으로 다양한 산화제 및 표면코팅제를 이용한 피막형성실험을 회분식으로 진행하였으며, 최적 피막형성 조건을 도출하고 저감효율을 알아보았다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 시료 채취 및 천연광물

본 실험에서는 표준 황철석, 석탄광산 1종, 금속광산 1종을 이용하여 실시하였다. 광산 시료의 대조군인 실험에 사용한 표준 황철석(FeS_2 , Ward's Science, USA)은 Peru산을 구입하여 사용하였으며 석탄광산으로 사용된 영동 탄광은 강원도 강릉시 임곡리(37° 38'80"N, 128° 56'30"E)에 소재하며, 1995년 석탄합리화 사업으로 폐광되었다. 지질은 하부에 선캠브리아기의 태백산 변성암체와 이를 부정합으로 피복한 고생대 조선계층이 존재하며, 그 위로 평안계층의 위치 하에 이들을 관입한 화강암체가 자리한다(대한광업진흥공사, 1990). 오염원은 주로 철, 망간 등의 중금속이며 광산입구에서 약 pH 2.8 정도의 AMD가 하루에 5,000톤씩 배출되고 있다. 금속광산으로는 원주시 소재의 신림 광산(37° 14'52.54"N 128° 5'29.63"E)으로 광산부근의 지질은 흑운모편마암류 등이 분포하며 광산은 이 편마암에 발달하는 열극을 충전한 형태이다. 또한 주변 환경에 영향을 줄 수 있는 오염원으로는 1개소의 개방된 갭구와 대량의 광미 및 폐석이 자연방치되어있고, 광산 활동 당시 사용되었던 폐시설과 폐건물이

방치되어 있다. 특히 광미장과 폐석장은 하천과 인접해 있어 집중강우에 의한 유실이 되고 있어 주요 오염원으로 판단되며, AMD내에 철, 구리 등의 중금속이 다량 포함하고 있어서 사후관리가 필요한 지역이다.

2.2 시료와 천연광물의 준비

AMD를 발생시키는 시료들은 미세한 입자크기를 가지고 산점상으로 분포하기 때문에 시료와 천연광물은 파쇄기(pulverisette 1, Fritsch사)와 미분기(pulverisette 1, Fritsch사)을 이용하여

표 1. 시료의 성분(XRF)

	Pyrite (wt%)	Young Dong(YD) (wt%)	Sil Lim(SL) (wt%)
Fe	54.3	11.7	9.44
S	44.3	1.27	10.2
Cu	0.68	0.0402	0.0077
Si	0.207	44.6	37.3
Al	0.119	26.6	4.11
Ca	0.067	0.278	34.6
Cr	0.0295	0.0655	0.0188
Cl	0.0275	0.0404	
Na	0.0272	0.203	0.0191
Mg	0.0159	0.275	1.23
K	0.0146	10.4	1.21
P		0.139	0.0521
Ti		3.89	0.184
Mn			1.33
Ni		0.022	0.0079
Zn		0.0179	0.0466
As		0.0269	0.0146
Rb		0.0441	0.01
Sr		0.0739	0.06003
Ba		0.234	

표 2. 천연광물의 성분(XRF)

	Apatite (wt%)	Limestone (wt%)	Mangnite (wt%)	Dolomite (wt%)	Bentonite (wt%)	Cement (wt%)
Ca	56.8	95.7		99.6	3.9	70.8
P	20.7					
Si	11.8	1.11	26.9		62.7	14.7
Al	4.26		8.72		19.0	3.34
S	2.31					2.23
K			2.31			
Na					3.57	
Mg					3.17	3.3
Fe					5.18	3.2
Mn			49.6			

*100%가 안되는 부분은 연소된 성분

미분하고 100mesh 표준체로 체거름하여 입도 분리하였다. 이후 표준 황철석 및 시료 표면의 산화물을 제거하기 위하여 0.1N HCl과 아세톤을 이용하여 세척한 후 건조하여 사용하였다. 건조된 시료는 대기 중에서 산화를 방지하기 위해 질소를 충전한 혐기성 챔버에 보관하여 사용하였다(이규호 등, 2006).

2.3 분석

시료의 용출 시 용액의 특성을 파악하기 위해 pH, 전기전도도, 온도를 즉시 측정하고, 소량의 용액샘플을 0.2µm 실린지 필터(Smartpor Syringe Filter)로 여과하여 이온크로마토그래피(Ion chromatography, IC, 850 Professional IC, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 SO₄²⁻를, ICP-OES(Varian 730-ES)를 이용하여 중금속(Fe, Cu, Zn, Cd, As, Pb, Ni)을 측정하였다. 그리고 Fe²⁺는 Humas Kit를 사용하여 UV Spectrophotometer (HUMAS, Think HS 3300, λ 510nm)로 분석하였다.

2.4 X선 회절분석(X-Ray Fluorescence Spectrometry, XRF)

대상 광산 시료의 화학조성은 Automatic Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer(SDS-3400, XRF)를 이용하여 분석하였다(표 1). 또한 사용되어진 천연광물은 6종으로 인회석(Apatite), 석회석(Limestone), 망간광(Mangnite), 돌로마이트(Dolomite), 벤토나이트(Bentonite), 시멘트(Cement)를 사용하였다. 이들 천연광물의 화학조성은 표 2에 기재하였다.

2.5 산발생 능력 평가 방법

암석내 황화광물에 의한 산발생 능력(acid generation potential) 평가는 산발생 능력을 결정하는 정적인 (static) 방법으로 평

가하였다(USEPA, 2003). 암석의 산발생 가능성 평가는 순산발생능력(Net Acid Producing Potential, NAPP) 값과 순산발생량(NAG) 테스트를 통해 얻은 NAGpH를 도식화하는 방법이다. 평가 방법은 총 8단계로 ① 500mL 비이커에 2.5g의 미분화된 시료(200mesh 이하)를 담는다. ② 250mL의 15% 과산화수소를 비이커에 담는다. ③ 시계접시를 덮고 하루동안 후드에 놓아둔다. ④ 85°C 가열판에서 두 시간 동안 가열한다. ⑤ 상온으로 방냉한다. ⑥ 증류수를 이용하여 최종 용액의 부피가 250mL이 되도록 한다. ⑦ pH를 측정한다(NAG_{pH}). ⑧ NAG_{pH}가 2보다 크면 0.1M NaOH로, 2보다 작으면 0.5M NaOH를 이용하여 pH가 4.5(NAG to pH 4.5)과 7.0(NAG to pH 7.0)이 될 때까지 적정한다(Sobek 등, 1978).

$$\text{NAG (kg H}_2\text{SO}_4\text{/tonf)} = (49 \times V \times M) / W \quad (6)$$

여기서, V는 수산화나트륨 용액의 양(mL), M은 수산화나트륨 용액의 농도(mole/L), 그리고 W는 시료의 무게(g)이다.

순산발생 능력은 총 황 함량을 이용한 최대 산발생 능력(MPA) 및 산중화능(Acid Neutralization Potential, ANC)을 이용하여 식 (7)에 의해 나타낼 수 있다. ANC는 표준 1N HCl을 이용하여 시료내에 포함되어 있는 중화물질을 모두 반응시킨 후 소모된 HCl의 양을 표준 0.5N NaOH를 이용하여 역적정(back titration) 함으로 구할 수 있다.

$$\text{NAPP (kg H}_2\text{SO}_4\text{/tonf)} = \text{MPA} - \text{ANC} \quad (7)$$

$$\text{MPA (kg H}_2\text{SO}_4\text{/tonf)} = \text{total S}(\%) \times 30.6$$

위의 식 (6), (7)에 의한 결과 값 들로 실험결과를 도식화 하면 첫째, 산을 발생시키지 않는 시료군(Non-Acid Forming, NAF), 둘째, 산을 발생시킬 수 있는 시료군(Potentially Acid

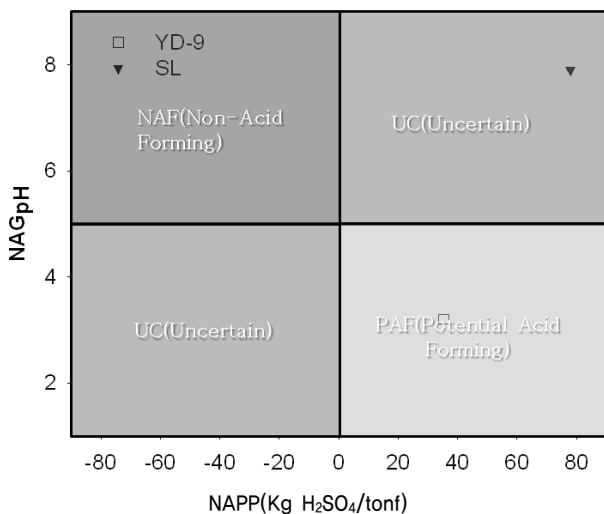


그림 1. 시료의 NAPP와 NAGpH를 이용한 분리

Forming, PAF), 셋째, 산발생 가능여부가 불분명한 시료군(Uncertain, UC)을 나누어 나타낼 수 있다(그림 1).

2.6 코팅 실험 방법

AMD 발생저감을 위한 천연광물 및 시멘트를 이용한 코팅의 효과를 알아보기 위해 본 연구에서는 페루산(Huanzala, Peru) 표준 황철석(FeS₂, Ward's Science, 미국, S함량: 42%), 영동탄광(S함량: 1.1%), 신림광산(S함량: 10.2%)의 노두에서 채취한 암석을 사용하여 실험을 실시하였다. 철인산염을 이용한 피막형성실험을 참고하여(이규호 등, 2006) 0.01M의 H₂O₂(동우화인켄)과 0.01M NaOAc를 포함한 용액을 표면산화제로 사용하고자 제조한 후 HCl과 NaOH를 이용하여 pH를 6으로 조절한 용액 30mL와 천연광물(인회석(Apatite), 석회석(Limestone), 망간광(Mangnite), 돌로마이트(Dolomite), 벤토나이트(Bentonite))과 시멘트(Cement)를 각각 0.3g씩 50mL conical tube에 담고 1, 2, 4, 8일, 2주 동안 교반(150rpm 20°C)하였다. 교반된 용액을 0.2µm 실린지 필터(Smartpor Syringe Filter)를 이용하여 여과한 후 ICP-OES(Varian 730-ES)를 이용하여 Total Fe, As, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd의 중금속 농도, IC(Metrohm 850 professional IC)로는 SO₄²⁻ 및 PO₄³⁻의 음이온 농도를 분석하였다. 또한, Fe²⁺는 Kit 법을 이용하여 UV spectrophotometer(HUMAS, Think HS 3300)로 분석하였다. 또한 산화제의 종류에 따른 표면코팅의 효율을 확인하기 위해 0.01M H₂O₂를 0.01M NaClO로 대체하여 실험을 실시하였다. 피막 형성은 천연광물의 종류와 0.01M H₂O₂ 또는 0.01M NaClO와 0.01M NaOAc의 첨가 여부에 따라 샘플을 준비하였다.

2.7 Desorption 실험

코팅제의 내구성을 알아보기 위해 천연광물(인회석, 망간광, 시멘트)을 넣고 8일간 반응시키고 생긴 천연광물 및 광산시료를 60°C 오븐에서 24시간 건조시켰다. 이후 상온에서 충분히 방냉 후 DW 30mL를 첨가한 후 1일 동안 교반(150rpm 20°C)하였다. 교반된 용액을 0.2µm 실린지 필터(Smartpor Syringe Filter)를 이용하여 여과한 후 IC (Metrohm 850 professional IC)로 SO₄²⁻ 음이온 농도를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 대상시료의 산 발생능력 평가

코팅실험에 앞서 영동탄광 및 신림광산 시료의 정적인 산발생능력 평가를 수행한 결과, 두 시료 모두 +NAPP 값을

나타내었으며 영동탄광은 4.5 이하의 NAGpH 값을 신림광산은 약 7을 나타내었다. 산 발생능력 평가의 결과로 영동탄광은 PAF, 즉 산 발생능력을 가진 암석으로 평가되었으며, 신림광산은 UC, 즉 산 발생 여부가 불분명한 시료로 확인되었다(Sobek 등, 1978)(그림 1). 신림광산의 경우 암석에 포함된 다량의 석회석이 산중화능력을 증가시킴으로 산발생능력을 감소시킨 것으로 생각된다. NAGpH를 이용한 연구사례에서는 NAGpH 값이 3.5 미만은 산성광산배수의 발생 가능성이 크고, 3.5에서 5.5 까지의 경우는 위험도가 적고 5.5 이상은 그 가능성이 희박할 것으로 제시되기도 하였다(Lawrence 등, 1997). 하지만 시료내 황함량이 10.2%로 매우 높게 나타난 신림광산은 NAPP값 측정결과가 영동탄광의 NAPP값인 약 32kg H₂SO₄/tonf 보다 2.5배 정도 큰 약 77kg H₂SO₄/tonf로 2.4배 많게 나타났다. 이는 신림광산이 산발생 가능여부가 불분명한 시료군에 속하더라도 순산발생 능력은 오히려 영동탄광보다 높은 것으로 판단된다.

3.2 코팅제 조합에 따른 SO₄²⁻의 제거

천연광물(인회석(Apatite), 석회석(Limestone), 망간광(Manginite), 돌로마이트(Dolomite), 벤토나이트(Bentonite))와 시멘트

트(Cement) 그리고 두종류의 산화제인 0.01M H₂O₂, 0.01M NaClO, 그리고 0.01M NaOAc를 첨가하고 pH 를 6으로 조절하여 실험을 진행하였다. 본 실험을 통하여 황철석 표면에 vivianite, strengite, Fe-Mg-SO₄, Fe-Mn-SO₄과 같은 AMD 발생을 저감할 수 있는 표면 침전물이 생성하는데 천연광물과 시멘트가 효과적인지를 조사하였다(한국지질자원연구원, 2007; Harris 등, 2006). 황철석과 반응하여 표면에 vivianite, strengite와 같은 철인산염 광물을 생성할 수 있는 인산염은 인회석으로부터, Fe-Mg-SO₄, Fe-Mn-SO₄ 형태로 표면에 complex를 형성하는데 사용되는 Mg, Mn은 망간광과 돌로마이트로부터 각각 발생될 것으로 예상하여 실험을 진행하였다. 또한 주로 차수제로 사용되고 있는 벤토나이트는 황화광물과 물과의 접촉을 차단하여 AMD 발생을 저감할 것으로 예상되어지며 산화를 방지할 수 있을 것이라 판단하여 사용하였다. 본 실험에 사용한 시멘트는 천연광물은 아니지만 그라우팅제로 널리 사용되고 있는 물질로 광산의 절리에 그라우팅을 진행하였을 때 물과의 접촉을 차단할 뿐 아니라 황화광물과의 반응 시 효과적으로 SO₄²⁻를 저감할 수 있는 물질로 사용할 수 있는지 평가하고자 하였다.

우선 천연광물과 황화광물과의 코팅에 필요한 이온의 생

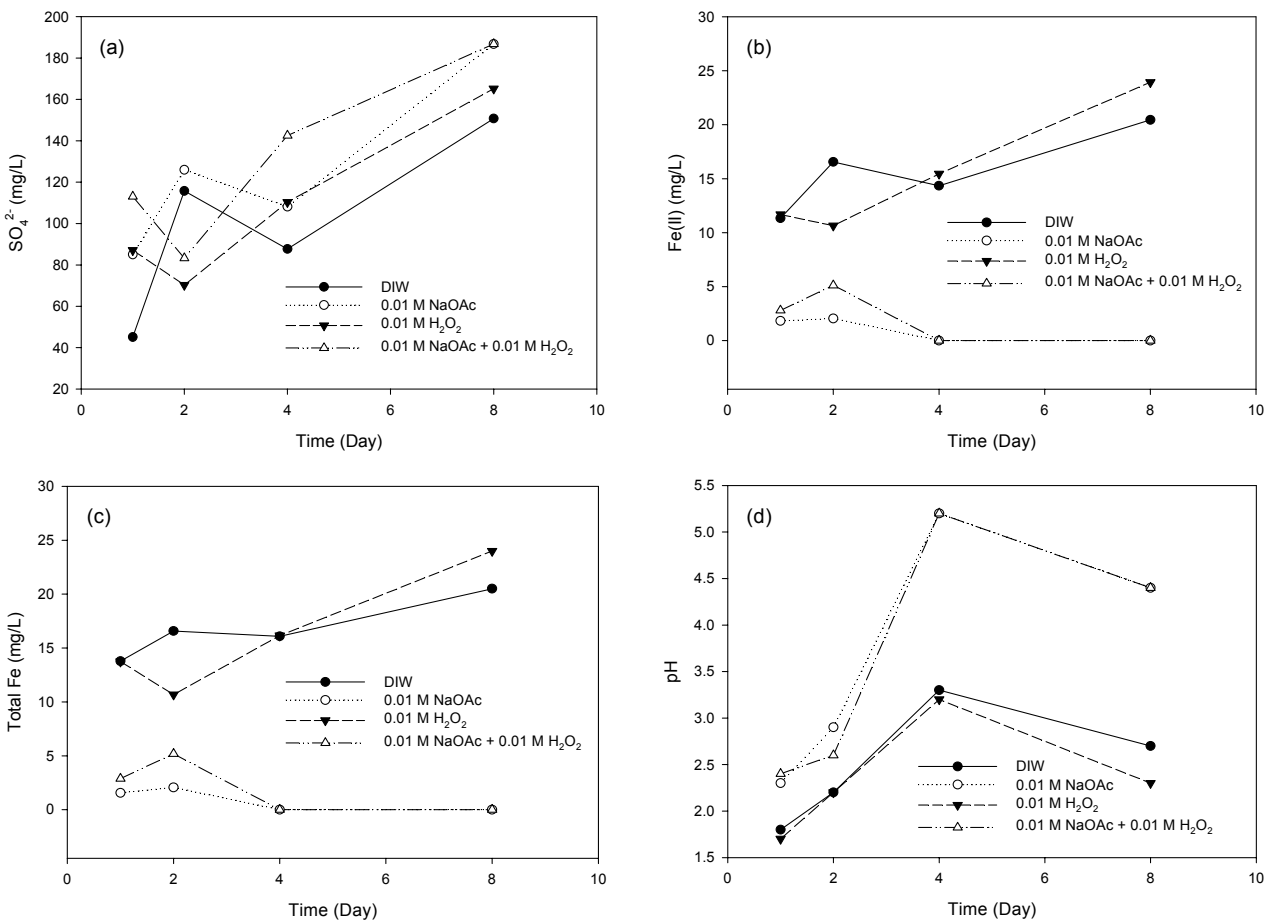


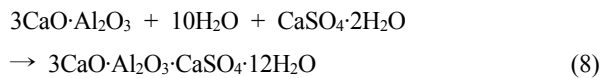
그림 2. H₂O₂와 NaOAc 조합에 의한 표준황철석의 특성 (a) SO₄²⁻농도 (b) Fe(II)농도 (c) Fe농도 (d) pH

성을 확인하는 실험을 수행하여 표면 코팅을 효과적으로 할 수 있는 첨가제의 조합의 선정을 위해 DIW, 0.01M NaOAc, 0.01M H₂O₂, NaOAc + 0.01M H₂O₂을 첨가하여 시간에 따른 SO₄²⁻, Fe(II), Total Fe의 농도와 pH를 확인하였다(그림 2). 그 결과 가장 많은 SO₄²⁻를 발생하고 최종 pH가 4~5로 나타나고 있는 0.01M NaOAc + 0.01M H₂O₂ 조합을 사용하였을 때 가장 안정적으로 코팅을 할 것이라 판단하였다. 본 결과를 토대로 0.01M NaOAc + 0.01M H₂O₂를 포함한 용액을 pH 6으로 조절 후 천연광물 및 시멘트 시료를 함께 포함시켜 150rpm, 25°C 조건에서 회분식 실험을 진행하였다. 그 결과 모든 조합의 실험에서 최종 pH가 6~12로 pH 4이상의 영역에서 침전되는 Fe의 특징으로 인해 용출액에서 Total Fe가 검출되지 않았다. 그림 3(a)은 표준 황철석, 영동탄광, 신림광산의 암석에 천연광물 및 시멘트와 NaOAc + 0.01M H₂O₂를 첨가하여 8일 동안 교반하여 SO₄²⁻, pH의 결과를 나타낸 것으로 인회석(Apatite)은 인산기를 함유하고 있어 철인산염과 같은 침전으로 인한 표면코팅의 효과를 기대하고 사용되었는데 오히려 XRF를 통해 확인된 인회석 내에 존재하는 2.31%의 황으로 인해 표준 황철석, YD, SL 모두 인회석을 첨가하지 않은 Control 보다 더 많은 양의 SO₄²⁻가 용출되었다(표 2). 그 양은 8일 경과하였을 때 약 200ppm에서 300ppm 정도 더 많은 양의 SO₄²⁻가 검출되었으며 AMD 저

감에 효과적이지 못했다.

석회석, 망간광, 돌로마이트, 벤토나이트는 SO₄²⁻의 농도가 비슷한 경향을 보이고 있다. 또한 표준 황철석, 영동탄광, 신림광산의 경우 Control 보다 많은 양이 용출되지는 않았지만 시간이 경과함에 따라 미량씩 증가함을 보이고 있었다. 이는 시료내 존재하는 황철석의 산화가 진행되게 되면서 일정시간이 경과하게 되면 코팅제의 역할을 충분히 수행하지 못한다고 판단된다. 반응시간이 경과함에 따라 SO₄²⁻가 점차 증가함을 보이고 있는 인회석, 석회석, 망간광, 돌로마이트, 벤토나이트와는 다르게 시멘트의 경우만 그 양이 급격히 감소함을 보이고 있다(그림 4).

이는 시멘트의 주요 수화반응인



에 의해 발생된 SO₄²⁻가 CaSO₄로 일부 침전되고 침전된 CaSO₄는 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O를 형성하면서 고형화된 것으로 판단된다. 이러한 이유로 인해 시멘트를 사용하였을 때 4일 이후 미량의 SO₄²⁻가 검출되었으며 pH 조절을 위한 버퍼(0.01M NaOAc)의 효과를 무시하고 10 이상의 높은 pH를 보이고 있지만 8일 동안 교반하고 0.01M H₂O₂ 사용하였을 때 SO₄²⁻의 발생량을 표준 황철석 88.2%, 영동탄광 77.2%, 신림광산 79.1% 감소시켰다.

3.3 산화제 종류에 따른 제거효율과 교반시간에 따른 영향

표준 황철석을 사용하여 2.6의 실험방법으로 진행하였으며 0.01M H₂O₂와 NaClO 두 가지 산화제에 따른 SO₄²⁻ 제거

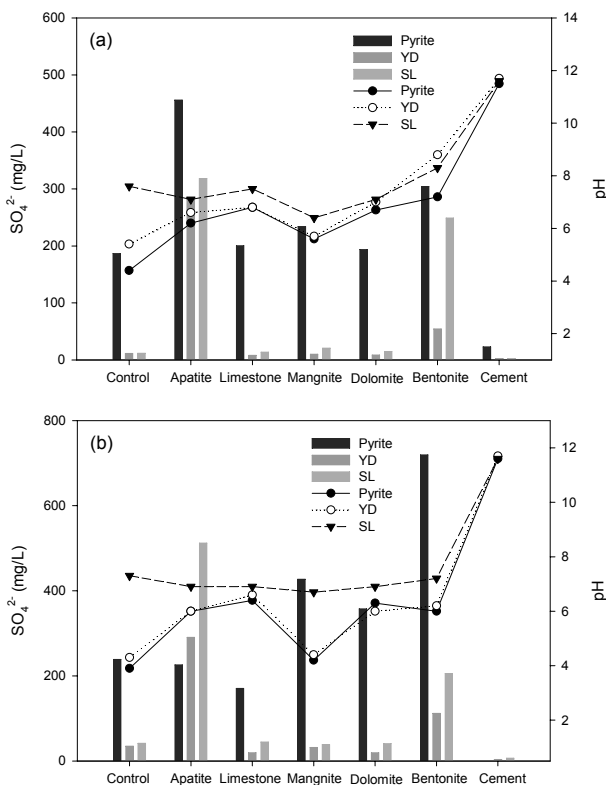


그림 3. 천연광물을 이용하여 표준황철석, 영동탄광, 신림광산의 샘플을 코팅후 SO₄²⁻ 농도와 pH 결과(8일간 교반) (a) 0.01M H₂O₂ + 0.01M NaOAc (b) 0.01M NaClO + 0.01M NaOAc

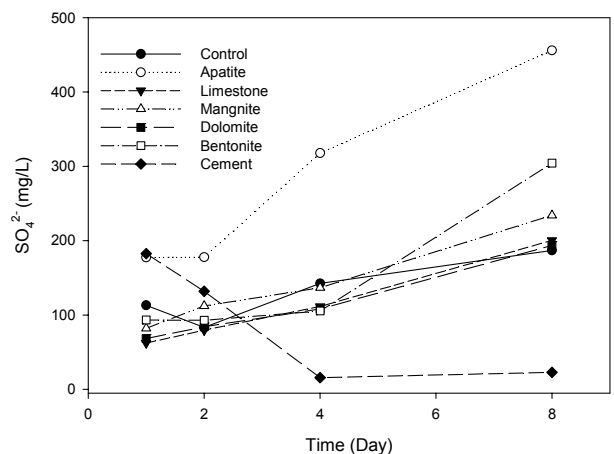


그림 4. 천연광물을 이용하여 표준황철석을 코팅하였을 때 시간에 따른 SO₄²⁻ 농도의 변화(1, 2, 4, 8 Day Shaking, 0.01M H₂O₂ + 0.01M NaOAc)

을 조사하였다. 산화제는 황화광물의 표면을 산화시켜 표면 피막형성의 중요한 complex 반응을 발생시키며 황철석의 추가 산화를 막아 AMD 발생을 저감할 수 있다. 본 실험에서는 황철석에 두 종류의 산화제를 적용시켜 산화과정에서 용출되는 철과 산화제와의 반응성을 관찰하였다. 표준 황철석에 산화제 0.01M NaClO를 첨가한 결과 0.01M H₂O₂를 사용했을 때보다 Total Fe는 20.448ppm에서 47.78ppm으로 크게 증가하였고 SO₄²⁻ 역시 150.74ppm에서 350.17ppm으로 용출량이 증가하였음을 확인할 수 있었다. 이는 또한 Buffer(0.01M NaOAc)를 첨가하여 실험을 진행하였을 때는 0.01M H₂O₂에서와 마찬가지로 Total Fe는 검출되지 않았고 SO₄²⁻는 8일의 경우 표준황철석은 186.78 → 238.62ppm, YD는 11.20 → 34.70ppm, SL은 11.82 → 41.35ppm으로 증가하였다(그림 5). 또한 표준황철석시료에 0.01M NaClO를 이용하고 코팅물질로 Cement(0.3g)를 이용하였을 때 1일 : 220.01ppm, 2일 : 111.82ppm, 4일 : 2.28ppm, 8일 : 0ppm의 SO₄²⁻가 검출되었다(그림 3). 감소되기 시작하는 시간은 H₂O₂와 동일하였으며 0.01M NaClO와 Cement(0.3g)를 사용하였을 때 SO₄²⁻의 발생량을 표준 황철석 100%, 영동탄광 88.8%, 신림광산 84.3% 감소시켰다.

이는 H₂O₂ 보다 NaClO가 더 강력한 산화력을 가진 것을 나타내는 결과이며 표면 코팅에 필요한 이온(Fe²⁺, SO₄²⁻)을 생성하기 위한 산화제로 사용 시 H₂O₂ 보다 사용량을 감소시키는 대체 산화제로 사용될 수 있을 것이다.

또한 산화제인 H₂O₂를 사용하여 장기간 실험이 진행되었을 경우의 변화를 알아보기 위해 2.4의 실험방법으로 2주 동안 회분식 교반실험(150rpm 20°C)을 진행하였다. 그 결과 표준 황철석은 17~25% SO₄²⁻ 발생량이 줄어들었고 영동탄광, 신림광산은 모두 SO₄²⁻ 발생량의 변화가 없었다. 이 같은 결과는 폐광

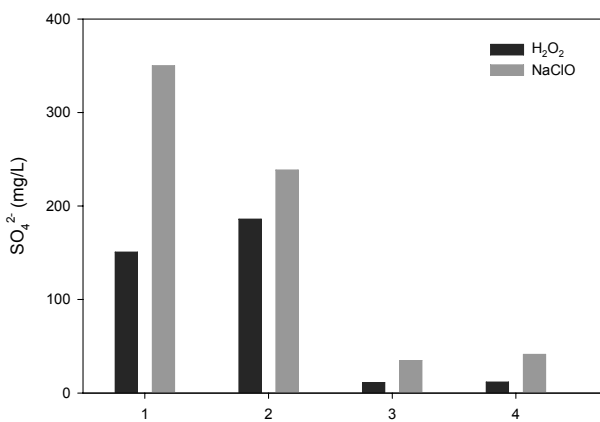


그림 5. 산화제를 H₂O₂, NaClO로 달리하여 광산 시료를 코팅하였을 때 SO₄²⁻ 농도의 변화(1:Pyrite+ 0.01M oxidizing agent, 2:Pyrite + 0.01M oxidizing agent + 0.01M NaOAc, 3:YD + 0.01M oxidizing agent + 0.01M NaOAc, 4:SL + 0.01M oxidizing agent + 0.01M NaOAc)

산 시료를 이용해 실험을 진행할 경우 표준황철석 보다 상대적으로 적은 황 함량(표준 황철석 S: 42%, 영동탄광 S: 1.1%, 신림광산 S: 10.2%)으로 인해 SO₄²⁻ 발생량이 적기 때문에 8일 이상의 교반은 필요치 않은 것으로 판단된다(그림 6).

또한 표준 황철석(S : 42%)에 비해 황 함량이 낮은 영동탄광(S : 1.1%), 신림광산(S : 10.2%)의 경우는 상대적으로 낮은 SO₄²⁻가 용출됐다. 하지만 시간이 지남에 따라 영동탄광은 pH가 6.0 → 5.4로 낮아지고 SO₄²⁻ 또한 8.36 → 11.20 ppm으로 신림광산은 pH가 6.7 → 7.6로 높아지고 SO₄²⁻ 또한 9.05 → 11.82ppm으로 미량이지만 증가함을 보이고 있다. 이는 장기적인 시간이 흐르게 되면 영동탄광 시료 내에 포함된 황철석의 산화로 인해 AMD가 충분히 발생하고 이로

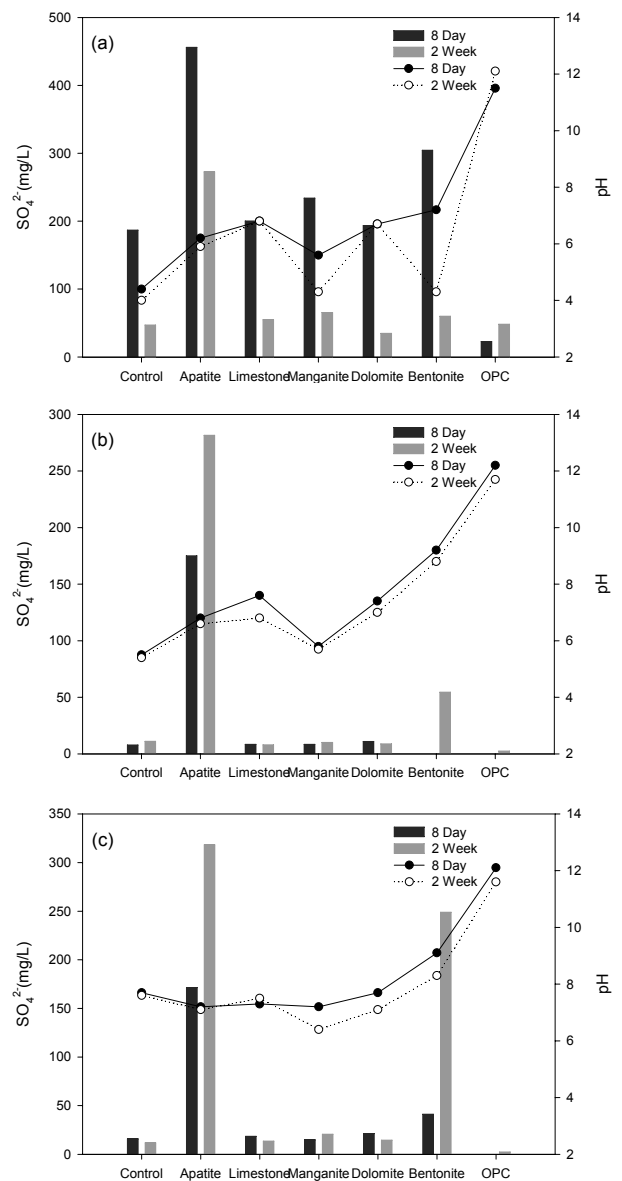


그림 6. 천연광물을 이용하여 광산 시료를 8일, 2주 코팅후 SO₄²⁻의 농도 변화((a)Pyrite + 0.01M oxidizing agent + 0.01M NaOAc, (b)YD + 0.01M oxidizing agent + 0.01M NaOAc, (c)SL + 0.01M oxidizing agent + 0.01M NaOAc)

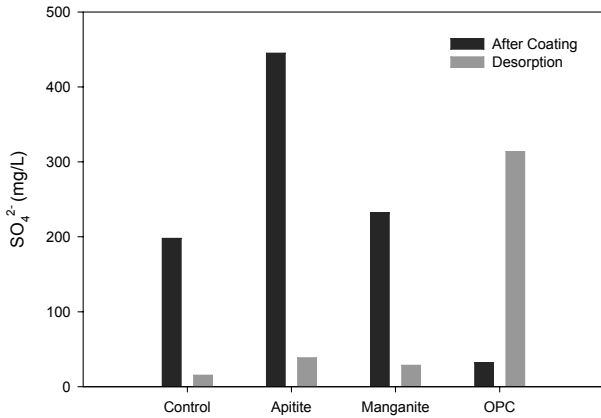


그림 7. 코팅한 후 시료의 SO₄²⁻ desorption(60°C 오븐건조 후 DW 30mL 1일 교반(150rpm, 25°C))

인해 SO₄²⁻의 양이 증가되었다고 판단된다.

3.4 Desorption

천연광물(인회석, 망간광, 시멘트)을 이용한 코팅실험 후 내구성을 확인하기 위하여 Desorption 실험을 실시하였다. 그 결과 인회석 및 망간광은 SO₄²⁻의 용출이 발생하지 않았으나 코팅의 효과가 우수하였던 시멘트의 경우 약 300ppm 정도 용출되었다. 이는 수용액 상태에서의 시멘트 수화반응이 매우 약하게 결합되어 발생된 결과이며 차후 시멘트 사용 시 적절한 양을 검토할 필요성이 있다.

4. 결 론

AMD 발생의 사전억제를 위해 표준 황철석, 영동탄광, 신림광산에 천연광물 및 시멘트를 이용한 코팅실험을 진행한 결과 0.01M NaOAc + 0.01M 산화제(H₂O₂, NaClO)를 사용하고 천연광물(광산시료:천연광물=1:1)을 사용하였을 때 황철석을 안정적으로 코팅하여 SO₄²⁻의 발생량을 저감함을 알 수 있었다. 또한 표준 황철석, 영동탄광, 신림광산과 천연광물의 양을 1:1로 사용하였을 때 SO₄²⁻의 발생량이 감소함을 알 수 있었으며 특히 시멘트(Cement)의 경우가 탁월하게 SO₄²⁻를 저감시킴을 알 수 있었다. 그리고 8일 이상의 교반은 코팅의 효과가 상승하지 않았으며 이미 발생한 SO₄²⁻ 또한 감소시키지 못했다. 한편 산성광산배수는 성분특성이 폐광산마다 다양하고, 지질학·광물학적 특성에 따라 각기 다른 중금속을 함유하며 화학적 처리 시 중금속 원소마다 공침 pH가 달라 향후 시료 특성에 따른 표면 코팅제 적용에 대한 메커니즘의 연구가 필요하다. 또한 적절한 천연광물의 양과 8일 이상 경과한 후의 코팅 효과 그리고 폐광산 시료의 비율을 달리하여 코팅하는 실험이 더 진행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 기관고유사업(2Z03290) 및 한국광해관리공단의 연구용역인 광산배수 억제기술 개발사업(2G07830)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 대한광업진흥공사(1990), *한국의 석탄광(1)*, 서울, pp. 410.
2. 박영구, 박준석, 홍성주(2005), 소석회를 이용한 산성광산배수 중화처리, *공업화학회지*, Vol. 16, No. 3, pp. 391~396.
3. 이규호, 김재곤, 김탁현, 이진수(2006), 산성배수 발생저감을 위한 황철석 표면의 철인산염 피막형성 연구, *자원환경지질*, Vol. 39, No. 1, pp. 75~82.
4. 안남규, 오재일, 이재현(2007), 재생잔골재 알칼리 생성조를 이용한 산성광산배수 처리, *한국폐기물학회지*, Vol. 24, No. 2, pp. 185~192.
5. 오재일, 박상우(2005), 다양한 알칼리 중화제 적용에 따른 발생 AMD(산성광산배수) 슬러지의 침전 특성, *대한토목학회지*, Vol. 25, No. 4b, pp. 309~315.
6. 정역욱, 강상수(2004), 슬러지 반복 중화-침전법에 의한 광산배수 슬러지 및 수질 특성 변화, *한국지구시스템공학회지*, Vol. 41, No. 5, pp. 389~394.
7. 한국지질자원연구원(2007), *도로건설 절취사면의 산성배수 발생저감을 위한 피막형성기술개발*, 건설기술혁신 최종보고서, R&D/04핵심기술 A02-04, pp. 79.
8. Harris, D. L. and Lottermoser, B. G.(2006), Evaluation of Phosphate Fertilizers for Ameliorating Acid Mine Waste, *Applied Geochemistry*, Vol. 21, No. 7, pp. 1216~1225.
9. Humnicki, D. M. C. and Rimstidt, J. D.(2006), Iron Oxyhydroxide Coating of Pyrite for Acid Mine Drainage Control, *Applied Geochemistry*, Vol. 24, No. 9, pp. 1626~1634.
10. Lawrence, R. W. and Wang, Y.(1997), Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage, *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, BC, pp. 15~30.
11. Nyavor, K. and Egiebor, N. O.(1995), Control of Pyrite Oxidation by Phosphate Coating, *Science of the Total Environment*, Vol. 162, No. 2-3, pp. 225~237.
12. Oh, J. K., Kim, Y. S., Lim, M. H., Kim, S. G., Lee, H. Y. and Han, C.(1999), A Study on the Chemical Decomposition of Pyrite, *Korea Institute of Science and Technology*, Vol. 36, No. 4, pp. 269~275.
13. Perez-Lopez, R., Nieto, J. M. and de Almodovar, G. R.(2007), Utilization of Fly Ash to Improve the Quality of the Acid Mine Drainage Generated by Oxidation of a Sulphide-Rich Mining Waste, *Chemosphere*, Vol. 67, No. 8, pp. 1637~1646.
14. Sobek, A. A., Schuller, W. A., Feeman, J. R. and Smith, R. M. (1978), *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils*, EPA Report No. 600/2-78-054, pp. 47~50.
15. USEPA and Hardrock Mining(2003), *A Source Book for Industry in the Northwest and Alaska*, Appendix C; Characterization of Ore, Waste Rock and Tailings, pp. C1~C17.

(접수일: 2010. 10. 25 심사일: 2010. 11. 8 심사완료일: 2011. 1. 6)