

광산폐석의 효과적 처리를 위한 지화학적 연구

이진국 · 이재영*

경북대학교 지진 · 산업지질연구소
경북대학교 지질학과*

Geochemical Experiment for Effective Treatment of Abandoned Mine Wastes

Jin-Kook Lee · Jae-Yeong Lee*

*Research Institute of Seismology & Applied Geology, Kyungpook National University
Department of Geology, Kyungpook National University**

ABSTRACT

The geochemical experiments were carried out to investigate a removal effect of heavy metals in abandoned metallic mine wastes, and to conceive a treatment techniques of them. In order to prevent contamination, experiment apparatus was made of acrylic acid resin and polyethylene which resist to acid and alkali.

Experiment models are divided into four groups based on the system environments, distribution patterns and a kind of filling materials. The first group is background model(model I) which is filled with waste only and opened to air. The second one is four layer group which is subdivided into two models, opened and closed systems, and the third mix group which is subdivided into three models based on mixing ratio of filling materials and system environment like a layered group. The fourth is composed of two layer model, lower one composed of waste and upper one limestone chips.

Solution drained from Model I shows a high contents of heavy metals on the all terms of experiments. Among the models, however, the closed mix model V and VII show the most effective removal of heavy metals liberated from wastes.

Models having different mixing ratios of filling materials on closed systems does not affect in heavy metal removal effect. But, the distribution patterns of filling materials affect very much on removal effect of heavy metals.

The closed models with same constitution ratios and distribution patterns of filling materials show more and less effective removal to the open models.

Key word : metallic mine waste, limestone chips, background model, removal effect, layer model, mix model

요 약 문

본 연구는 중금속원소의 주요염원 중의 하나인 금속폐광산에 다량 잔존하는 폐석을 효율적으로 처리하기 위해 실내모형시험을 수행하였으며, 그 결과를 광산폐석처리의 기술개발에 기초자료로 활용하고자 한다. 실험의 도구는 실험결과에 거의 영향이 없는 내산성 내알카리성의 아크릴산수지와 폴리에틸렌 관을 사용하였다.

본 연구에서 제작 운용된 8개의 모형을 계내의 환경, 충전물의 배열방식 및 종류 등으로 분류한다면 4개의 그룹으로 나눌 수 있다. 그룹 1은 계내에 폐석으로만 충전하여 개방계에서 실험한 배경모델이고, 그룹 2는 각각 두 개의 폐석층과 석회암편층을 층상으로 배열한 뒤 개방계와 폐쇄계로 구분하여 실험하였다. 그룹 3은 폐석과 석회암편을 골고루 잘 섞어 계내에 충전하고(혼합모델) 이를 개방계와 폐쇄계로 구분하여 실험하였으며, 마지막 그룹 4는 폐석층의 표층부에 석회암편층을 가하여 실험하였다.

배경모델인 모델 I로부터 배수된 시수는 실험초기부터 말기까지 중금속원소의 용존량이 매우 높다. 그러나, 다른 모델에 비해 그룹 3에 해당되는 모델 V와 VII은 중금속원소의 함량이 매우 낮아 제거효과가 가장 높은 것으로 나타났다.

폐쇄된 혼합모델에서 폐석과 석회암편의 혼합비율 1:1, 2:1로 달리하더라도 중금속원소의 제거효과는 대동소이한 것으로 나타났다. 그러나, 계내를 같은량의 충전물로 충전하더라도 혼합모델은 층상모델에 비해 중금속원소의 제거효과가 현저히 높다. 그리고, 다른 실험조건이 같은 폐쇄계와 개방계를 비교하면 전자의 중금속원소의 제거효과가 다소 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 폐금속광산 폐석, 석회암편, 배경모델, 제거효과, 층상모델, 혼합모델

1. 서 언

광업은 인류문명의 발전에 크게 공헌하였으며, 산업전반의 근대화에 미친 영향이 매우 크다. 그러나, 광산개발과 각종 활동에 따라 중금속류를 위시한 여러종류의 오염물질이 배출되어 자연환경을 훼손하므로써 악영향을 미치고 있다. 국내의 광구등록수는 1980년대초에 비해 1990년대

에는 현저히 감소하였으며, 이 중 금속광산은 전자에는 약 35%이상에 달하던 것이 후자에 와서는 약 20%정도로 급감하였다¹⁾. 이들 동록광구도 실제 채광은 이루어지지 않고 있으므로서 휴/폐광산의 관리가 매우 미흡한 실정이다.

국내외적으로 폐광산의 중금속오염에 대한 연구가 많이 수행되었다^{1)~4)}. 특히, 대구광역시 달성군 가창면에 소재하는 달성광산은 1974년도에

폐광되어 그 동안 중금속류를 위시한 많은 오염 물질이 발생되어 하류천을 오염시켰으며^{4),5),6),7),8)}, 이러한 폐금속광산에 의한 하류천의 오염은 결국 주하천의 오염을 초래하여 환경문제로 대두될 수 있다⁹⁾.

휴/폐광산에서 배출되는 폐수는 물리화학적처리, 생물학적처리, ALD 기술 및 희석법 등 많은 처리공법이 활용되고 있지만 국내의 기술은 매우 미흡하다. 박테리아의 환원작용이 폐수내의 중금속원소 제거에 효과적이며¹⁰⁾, 벤토나이트, 수산화아파타이트 및 공업용 석회와의 반응도 매우 효과적이라고 보고한 바 있다⁸⁾. 또, 습지를 이용하여 산성광산폐수내의 중금속류를 환원제거기술¹¹⁾, 벚짚과 우분¹²⁾, 참나무 퇴비와 우분¹³⁾을 이용한 산성폐광산수 처리에 관한 연구가 다수 수행되었다.

폐광산수는 폐갱에서 유출되는 것과 광미와 폐석에서 침출되는 것으로 구분할 수 있으며, 광산에 따라 그 양과 질은 현저한 차이가 있다. 따라서, 폐수처리에 앞서 폐수의 발생원을 정확히 파

악하여야 하며, 그 후 발생원처리와 침출수처리의 효율성과 경제성 등을 면밀히 검토하여 처리법을 개발, 적용하는 것이 마땅하다. 따라서, 본 연구는 폐광산수의 발생원으로서 광미와 폐석(이하 폐석이라 칭함)의 비중이 큰 휴/폐광산 폐석의 효과적인 처리법을 고안하기 위해 실내 실험장치를 제작하여 연구하였다. 본 연구는 광산 폐석과 석회암편을 이용하여 8개의 서로 다른 실험장치를 제작하고, 81일간에 걸쳐 실험하였다. 금번에 발표하게 된 내용은 실험결과 중 각 모델별 중금속원소 제거효과를 중심으로 기술되었으며, 각 모델별 지화학적 특성은 추후 게재하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 장치

실험장치는 가로 × 세로 × 높이를 40cm × 30cm × 30cm의 크기로 제작하였으며, 2개의 배수관과 1개의 주수관을 각각 장치하였다(Fig. 1).

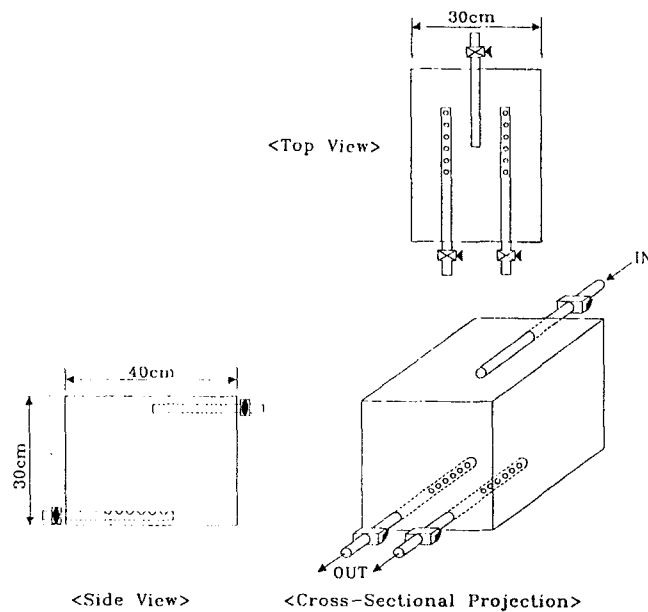


Fig. 1 A systematic design of the lab scale reactors.

실험장치는 분석실험에 있어서 재질에 의한 오차를 유발할 수 있으므로 각종 물질에 내성이 강한 재질을 사용하였다. 특히, 폐광산수가 강산성임을 감안한다면 본 실험에서 배출되는 용액도 강산성일 것으로 판단되므로 본 연구의 실험장치는 내산성의 아크릴산수지로 제작하였다. 이 수지는 투명성이 양호하여 내부 관찰도 용이한 이점이 있다.

주수관 및 배수관에는 콧을 사용하므로써 주수와 배수를 용이하게 하였으며, 관을 통해 외부공기의 유입을 차단하였다. 이 또한 내산성, 내알칼리성의 폴리에틸렌 파이프를 사용하므로써 시수의 화학조성에 대한 영향을 최소화하였다. 배수관을 통해 배출되는 용액 내에 점토 크기의 미세한 물질들이 유출되어 용액 내에 공존한다면 배출수의 화학조성에 직간접적인 영향을 주어 분석오차를 발생시킬 수 있다. 따라서, 이를 방지하기 위하여 배수관 직상부에 5B여과지 6매를 배출구를 중심으로 방사상으로 깔고, 그 상위에 폴리에틸렌수지 여과포를 넓게 장치하였다. 그러나, 여과지와 여과포가 겹친 곳의 미세한 틈을 따라 이들이 소량 배출될 수 있다. 따라서, 본 실험장치에서는 배수관 끝에 여과장치를 하므로써 유출된 점토광물 등을 완전히 제거하였다. 주수 파이프는 1개를 장치하고, 주입된 용매가 실험재료의 최상부층에 골고루 주입될 수 있도록 표층부에 여러매의 5B여과지를 중심부로부터 외각부로 비늘상으로 장치하였으며, 주입유량은 100ml/분 정도의 소량으로 조절해 두었다.

2.2 실험재료

본 실험연구에서 이용된 재료는 폐광산의 폐석과 불순질(impure) 석회암이며, 폐석은 달성폐광산에서, 그리고 석회암은 조선계 대석회암통에 해당된다. 석회암의 채취는 경상북도 문경군 마

성면 모곡리 앞의 하상에 산재하는 하상퇴적물 중 육안으로 보아 석회질의 함량이 비교적 높아 보이고, 크기가 장경 약 30cm 정도의 것을 임의로 채취하였다.

채취된 석회암은 실험실로 운반하여, 햄머로 적당한 크기로 파쇄한 후 이를 암석 분쇄기를 이용, 장경이 3cm이하의 크기로 분쇄하여 실험재료로 사용하였다. 야외에서 채취된 석회암은 시료에 따라 CaCO_3 의 함량차가 있으므로 분쇄한 후 서로 균질하게 잘 섞어 준비하였다. 분쇄된 석회암의 입도는 극세립에서부터 장경 약 3cm 정도까지 매우 다양하다(이하 이를 석회암편이라 칭함).

폐석은 1974년에 폐광된 대구광역시 달성군 가창면 행정동에 소재하는 달성폐광산에서 채취하였다. 따라서, 폐석은 황철석과 황철석의 산화물인 산화철 및 수산화철이 다량 함유되며, 달성광산의 주구성광물인 흑중석, 황동석 등도 다소 함유되어 있을 것으로 판단된다. 달성광산의 주구성광물은 흑중석, 황동석, 방연석, 휘창연석, 휘수연석 등으로 구성되고, 황철석도 다량 혼재하며, 모암은 열수변질로 인하여 광범위하게 푸로필라이트화 되어 있다¹⁴⁾. 달성폐광산은 폐광된 지 오래되어 폐석야적장은 광미 뿐만아니라 각종 폐석이 혼재한다. 따라서, 폐석의 채취는 폐석야적장 중 3곳을 선정하여 가로 × 세로 × 심도 30cm × 30cm × 40cm를 굴삭하면서 각각의 지점에서 약 20kg의 폐석을 채취하였다. 채취된 약 60kg의 시료는 잘 섞어 실험실로 운반하여 그늘에서 건조하였다. 폐석은 직경 약 5mm이하로 구성되며, 건조된 시료는 즉시 실험모형에 투입, 실험하였다.

본 실험에 사용된 용매는 3차 증류수 제조장치(Millipore)에서 생산된 초순수를 사용하였으며, 실험장치에 투입하기 직전에 생산, 사용하므로써 공기 중의 산소가 용매내로 용해되는 것을 최소

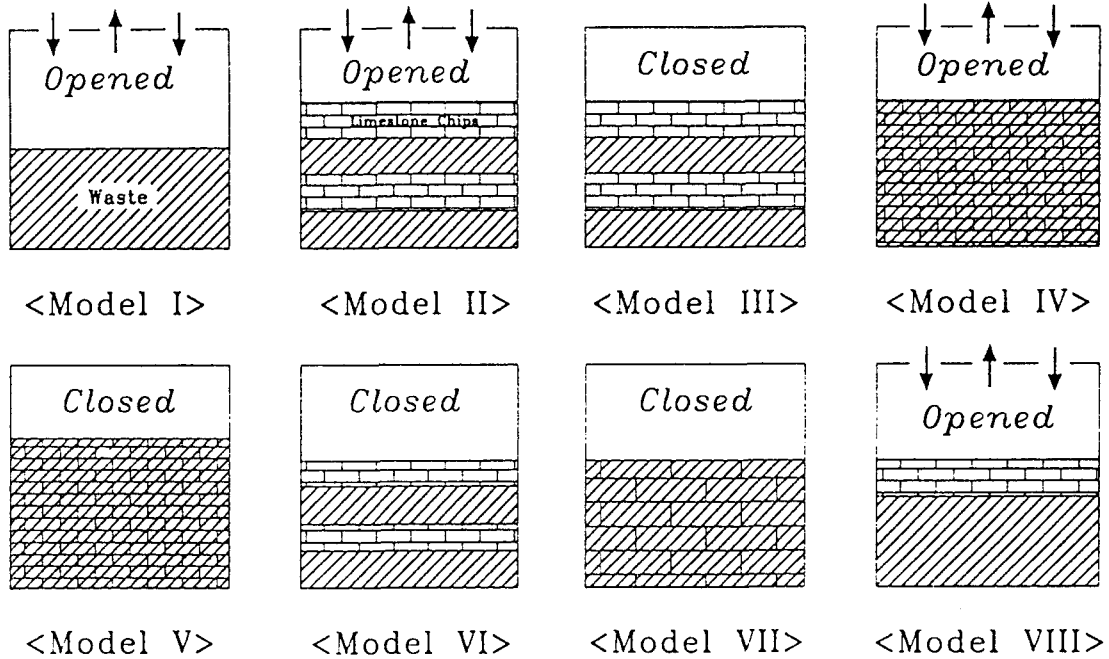


Fig. 2. A distribution patterns of filling materials in reactors. hatched line represents waste, blocked area limestone chips, and piled up area a mixture of them.

화하였다.

2.3 모형의 특성

제작된 8개의 모형은 석회암편과 폐석의 투입량, 구성방법, 그리고, 실험환경(폐쇄계 혹은 개방계) 등의 조건을 달리하여 실험하였다. 또, 실험기간은 용매의 초기 주입후 1944시간 동안이며, initial로 0시간, 그리고 48시간, 96시간, 144시간, 192시간, 240시간, 360시간, 480시간, 624시간, 792시간, 1032시간, 그리고 final로 1944시간 즉, 12단계로 구분하여 정기적으로 실험하여 배출수의 지화학적 특성을 파악하고자 하였다.

본 연구에서 제작, 사용된 모형들의 특성은 다음과 같다(Fig. 2).

모형 I - 배수관, 주수관, 그리고 미세물질의

배출을 방지하기 위한 여과지와 여과포 등 일체를 설치한 실험장치에 폐석만 6kg을 투입하여 구성한다. 모형내의 환경은 자연상태의 폐광산처럼 폐석의 풍화가 원활히 진행될 수 있도록 뚜껑에 지름 약 5mm의 구멍을 약 25개를 천공하여 공기의 출입이 원활한 개방계로 실험하였다(이하 배경모형이라 칭함).

모형 II - 모형 I과 같이 장치를 준비하고, 폐석 3kg을 정확히 평량하여 여과포 위에 하부 폐석층을 쌓고, 그 위를 3kg의 하부 석회암편층, 3kg의 상부 폐석층, 그리고 최상부에는 3kg의 상부 석회암편층을 층상으로 쌓아 구성하였다. 모형의 환경은 개방계로 하여 실험하였다. 석회암편은 입자별 정량후 잘 섞어 투입하였다.

모형 III - 모형 II와 같은 방법으로 구성하고, 폐쇄계로 하여 실험하였다.

모형 IV - 정확히 평량된 6kg의 폐석과 6kg의

석회암편을 골고루 잘 섞어 모델내에 충전하고, 개방계로 실험하였다.

모델 V - 모델 IV와 같은 방식으로 구성하고, 폐쇄계로 실험하였다.

모델 VI - 실험장치내 최하층에 3kg의 하부 폐석층, 그 상위를 1.5kg의 하부 석회암편층, 3kg의 상부 폐석층 그리고, 1.5kg의 상부 석회암편층을 층상으로 쌓아 구성하고, 폐쇄계로 하여 실험하였다.

모델 VII - 6kg의 폐석과 3kg의 석회암편을 골고루 잘 섞어서 실험장치내에 충전.구성하고, 폐쇄계로 실험하였다.

모델 VIII - 실험장치내에 6kg의 폐석층을 충전하고, 그 직상부에 3kg의 석회암편층으로 덮어 개방계로 실험하였다.

2.4. 분 석

내부 충전물의 구성비 및 구성방법 등이 서로 다른 8개의 모델에 정기적으로 500ml의 초순수를 주수 파이프를 통해 100ml/min 정도의 속도로 주입하여, 폐석과 석회암편이 골고루 젖게한 다음 주수 파이프의 콕을 잠그고, 약 5분간 방치한 후 배수 파이프를 통하여 배수하였다. 배수된 시수는 배수 파이프 끝에 장치된 여과장치를 거쳐 1000ml PE병에 수집하였다.

여과된 시수는 pH, Eh, EC, ΔCO_3 를 즉시 측정하였는데, pH와 Eh는 pH meter(ORION 920A), EC는 Conductivity meter(HI 9033, HANNA), ΔCO_3 는 Ion meter(ORION 920A, CO_2 electrode)로 각각 측정하였다. ΔCO_3 는 표준용액을 이용하여 '농도-상대적 CO_2 전위' 간의 검량선을 작성하고 이를 기준으로 시수의 ΔCO_3 농도를 환산하였다.

증발잔류물(Total Dissolved Solid)은 100ml의 시수를 105℃로 조절된 건조기에서 증발건조하

여 평량 측정하였다.

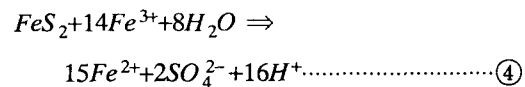
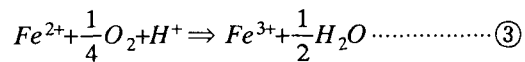
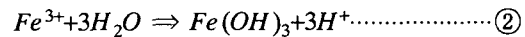
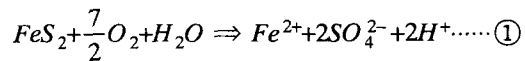
SO_4^{2-} 는 시수를 발색시켜 파장 460nm의 UV-VIS 분광광도계(SHIMAZU 72A)로 측정하였으며, 무기이온 및 중금속이온은 기초과학연구원 소 대구분소에 의뢰하여 유도플라즈마분광분석기(ICP-AES, JOVIN YBON)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폐석의 분해

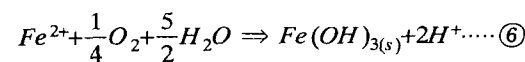
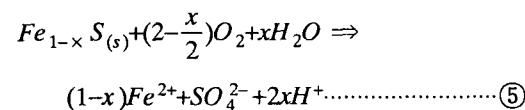
금속광산의 폐석은 대부분 많은 량의 황철석과 유비철석 등을 함유한다.

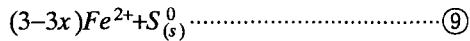
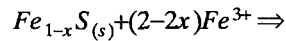
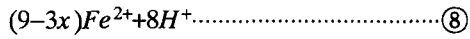
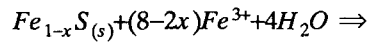
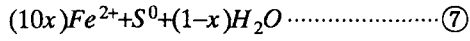
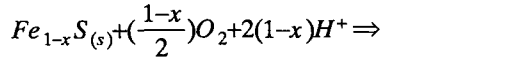
산화환경에서 황철석은



으로 많은 량의 수소이온과 황산이온을 발생하여 주변의 토양과 물을 산성화할 뿐만아니라, 중금속원소인 철을 다량 발생한다¹⁵⁾. 또, 이 반응에서 발생된 황산은 산화력과 부식력이 강하므로 폐석내에 소량 혼재하고 있는 다른 중금속원소의 주구성광물, 부수광물, 수반광물 및 수반원소의 산화를 촉진하므로써 발생된 침출수 내에는 이들 원소의 함량은 매우 높다.

유비철석은

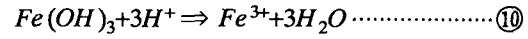




으로 황철석과 마찬가지로 많은량의 SO₄²⁻와 H⁺를 발생한다^{15),16)}.

상기한 바와 같이 황화물의 분해로 생성된 황산은 강한 부식력을 갖고 있으므로 폐석내의 황화물은 물론이고, 이차적으로 생성된 산화물 및 수산화물 등을 분해하여 많은량의 중금속원소를 유리시킨다.

즉,



이 Amorphous Fe(OH)₃의 분해는 반응식의 ΔF⁰가 -6.6kcal¹⁷⁾이므로

$$\log Ka = -\left(\frac{\Delta F^0}{1.364}\right) \dots\dots\dots ⑪$$

따라서, Ka = 10^{4.5}로 빠른 속도로 정반응이 진행된다. 뿐만아니라, 폐석내의 구리, 납, 아연, 알루미늄, 망간 등의 산화물 및 수산화물 등도 같은 영향을 받으므로써 분해가 촉진되고, 이로 인해 폐석은 중금속의 반영구적인 오염원이 된다.

본 모형실험에서 폐석으로만 구성된 배경모델은 실험초기에는 pH가 <3.0로 강산성의 특성을 보이며, 실험 말기로 갈수록 산성도가 점감하는 특징이 있으나, 말기에도 3.51로 산성도가 매우 높은 특징이 있다. EC 및 TDS 공히 초기에 비해 말기로 갈수록 점감하는 특징이 있으며, Ca 및

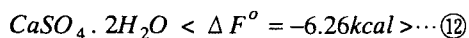
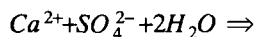
Table 1. Geochemical characteristics of drained solutions on initial and final terms of experiments.

Models		Elements							Remarks
		pH	Eh (mvolt)	EC (μS/cm)	ΣCO ₂ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	
Model I	Initial	2.80	468	2333	34	5.9	132.8	110.5	Waste only, opened, background model
	Final	3.51	575	1820	18	ND	82.6	113.2	
Model II	Initial	3.12	479	2414	432	260.7	223.2	103.2	Waste(6)+Ls(6), layered, opened
	Final	4.51	294	2184	39	42.4	257.8	77.4	
Model III	Initial	3.30	474	2522	426	277.9	225.1	126.2	Waste(6)+Ls(6), layered, closed
	Final	4.62	129	2028	47	114.6	253.5	72.1	
Model IV	Initial	5.92	266	2038	1014	1589.0	252.6	96.2	Waste(6)+Ls(6), mixed, opened
	Final	7.41	129	2040	44	224.9	250.9	22.5	
Model V	Initial	6.41	209	1778	780	1576.0	262.5	77.2	Waste(6)+Ls(6), mixed, closed
	Final	7.06	-9	1992	402	169.0	246.2	31.6	
Model VI	Initial	3.09	472	2486	198	241.9	199.6	140.7	Waste(6)+Ls(3), layered, closed
	Final	4.81	285	2332	191	294.6	251.0	83.8	
Model VII	Initial	6.36	254	1785	732	1788.0	255.2	65.9	Waste(6)+Ls(3), mixed, closed
	Final	6.76	-6	1950	426	748.0	204.3	29.6	
Model VIII	Initial	3.07	476	2371	132	197.8	195.5	144.3	Waste(6)+top treated Ls(3), opened
	Final	4.50	303	2012	249	289.4	143.9	83.6	

Table 2. Heavy metal contents in drained solutions on the initial and final terms of experiments.

Models		Heavy Metal Contents(mg/l)							Remarks
		Fe	Mn	Al	Cu	Pb	Zn	As	
Model I	Initial	82.6	125.1	236.3	477.5	0.23	90.1	0.40	Waste only opened, Background model
	Final	15.2	90.0	116.1	83.3	0.20	21.5	0.30	
	Average	71.6	79.3	88.0	173.5	0.15	37.1	0.23	
Model II	Initial	8.45	103.2	147.5	324.0	0.19	70.7	0.26	Waste(6)+ Ls(6), layered, opened
	Final	205.0	29.5	2.80	1.37	0.29	2.40	0.35	
	Average	66.2	43.3	36.4	69.9	0.15	15.8	0.21	
Model III	Initial	7.19	133.1	164.1	395.5	0.21	90.1	0.35	Waste(6)+ Ls(6), layered, closed
	Final	169.3	28.6	3.00	1.08	0.28	2.08	0.40	
	Average	56.4	49.0	40.2	86.8	0.15	20.1	0.23	
Model IV	Initial	0.02	22.7	0.23	1.85	0.07	4.57	0.13	Waste(6)+ Ls(6), mixed, opened
	Final	1.84	1.07	0.20	0.09	0.14	0.18	0.27	
	Average	1.62	5.35	0.19	0.45	0.09	0.63	0.19	
Model V	Initial	0.03	5.09	0.17	1.91	0.07	0.97	0.14	Waste(6)+ Ls(6), mixed, closed
	Final	9.35	2.37	0.22	0.03	0.13	0.12	0.92	
	Average	1.98	1.54	0.14	0.22	0.09	0.11	0.23	
Model VI	Initial	10.9	166.4	226.5	495.0	0.28	113.5	0.44	Waste(6)+ Ls(3), layered, closed
	Final	380.6	48.0	3.08	0.52	0.22	3.06	0.43	
	Average	99.5	72.8	62.7	128.2	0.17	29.6	0.26	
Model VII	Initial	0.02	5.58	0.24	1.53	0.06	0.96	0.12	Waste(6)+ Ls(3), mixed, closed
	Final	16.18	3.85	0.20	0.13	0.15	0.09	1.06	
	Average	1.88	1.87	0.17	0.39	0.09	0.18	0.24	
Model VIII	Initial	12.64	178.8	267.3	555.4	0.30	120.1	0.51	Waste(6)+ top treated Ls(3), opened
	Final	629.7	71.1	6.57	1.40	0.27	7.96	0.42	
	Average	140.4	83.5	65.4	150.7	0.16	33.8	0.26	

Mg의 함량도 이와 유사하다. CO_2 의 함량은 거의 대동소이하고, SO_4^{2-} 의 함량은 초기에는 다소 높은 특성이 있으나 점감하여 실험 말기에는 검출한계 이하로 낮아지는 특성을 보인다(Table 1). 이러한 특성은 황화물의 산화로 생성된 소량의 SO_4^{2-} 가 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 침전되므로서 제거되었기 때문으로 판단된다.



아울러 원소에 따라 실험초기와 말기의 함량차가 다소 있으나 Fe는 평균 71.6mg/l이며, 실험말

기로 갈수록 다소 증가하는 특성이 있다. 또, Mn은 평균 79.3mg/l로 매우 높은 특성이 있으며, 철과는 달리 실험초기에 그 함량이 높고 말기로 갈수록 점감하는 특성이 있다. Al은 평균 88.0mg/l, Cu는 평균 173.5mg/l, Pb의 평균함량은 0.15mg/l, Zn은 평균 37.1mg/l로 모두 매우 높은 특성이 있으며, 실험초기에 비해 말기로 갈수록 점감하는 특성이 있다(Table 2). 또, 원소에 따라 용존함량의 차가 현저한 것은 폐석을 채취한 달성폐광산의 광물조성과 밀접한 관계가 있을 것으로 사료되며¹⁴⁾, 달성폐광산의 하류천의 중금속오염 특성^{3,4)}과도 잘 일치한다.

3.2 중금속 제거효과

폐석내에 함유된 황화광물의 풍화로 유리된 중금속류는 이온 혹은 착이온형태로 점토광물 및 유기물 등의 표면에 흡착되어 존재하거나, 가용

하였다. 따라서, 폐석만으로 구성되고, 자연환경과 유사한 배경모델의 중금속원소의 함량은 다른 모델의 중금속원소의 제거효과를 산정하는데 배경치(background value)로 활용하였다.

각 모델별 중금속원소들의 제거효과는 실험초

Table 3. Heavy metal contents and their Removal Effect(R.E.) in each models based on background values of model I .

Models		Heavy Metals(Contents* in mg/l, R.E.* in percentage)							Remarks
		Fe	Mn	Al	Cu	Pb	Zn	As	
Model I (background model)	Contents	71.6	79.3	88.0	173.5	0.15	37.1	0.23	Waste only, opened, Background values
	R.E.*								
Model II	Contents	66.2	43.3	36.4	69.9	0.15	15.8	0.21	Waste(6)+Ls(6), layered, opened
	R.E.*	7.5	45.3	58.6	59.7	0	57.5	8.7	
Model III	Contents	56.4	49.0	40.2	86.8	0.15	20.1	0.23	Waste(6)+Ls(6), layered, closed
	R.E.*	21.2	38.2	54.3	50.0	0	45.7	0	
Model IV	Contents	1.62	5.35	0.19	0.45	0.09	0.63	0.19	Waste(6)+Ls(6), mixed, opened
	R.E.*	97.7	93.3	99.8	99.7	40.0	98.3	17.4	
Model V	Contents	1.98	1.54	0.14	0.22	0.09	0.11	0.23	Waste(6)+Ls(6), mixed, closed
	R.E.*	97.2	98.1	99.8	99.9	40.0	99.7	0	
Model VI	Contents	99.5	72.8	62.7	128.2	0.17	29.6	0.26	Waste(6)+Ls(3), layered, closed
	R.E.*	-39.0	8.2	28.8	26.1	-13.3	20.1	-13.0	
Model VII	Contents	1.88	1.87	0.17	0.39	0.09	0.18	0.24	Waste(6)+Ls(3), mixed, closed
	R.E.*	97.4	97.6	99.8	99.8	40.0	99.5	-4.3	
Model VIII	Contents	140.4	83.5	65.4	150.7	0.16	33.8	0.26	Waste(6)+top treated Ls(3), opened
	R.E.*	-96.1	-5.3	25.7	13.1	-6.7	8.8	-13.0	

Contents* means average

성인 황산염물 등으로 존재한다. 이러한 형태의 중금속류는 지표에서부터 침투한 빗물 등에 용해되어 지표수 혹은 지하수로 공급되거나 식물 체내에 흡수된다. 따라서, 폐석은 중금속류를 함유한 황화광물 등이 풍화에 의해 완전히 소진될 때까지 반영구적인 중금속원소의 오염원이 된다.

본 실험연구에서는 폐석과 석회암편의 구성비, 구성방법 및 실험환경등을 달리하므로써 각 모델내에서 중금속원소들의 제거효과를 비교 검토

기(Initial)부터 말기(Final)까지 각 중금속원소별 용출량의 평균치로부터 산정하였다(Table 3).

여기서 R.E.라 함은 배경모델에 대한 각 모델의 원소별 제거효과를 지칭하는 것으로써 그 값은 다음의 식으로부터 산정하였다.

*R.E.(Removal Effect)

$$= \frac{BackgroundValues - (Contents)_{Model2 \sim 8}}{BackgroundValues} \times 100(\%)$$

각 모델별 R.E.는 현저한 차이가 있다. Fe의 경우 모델 IV가 제거효과가 97.7%로 가장 높고, 모델 VIII은 -96.1%로 배경모델 보다 더 많은량의 Fe를 용출시키는 것으로 나타났다. 충전물의 구성비와 구성방법은 같고 실험환경이 서로 다른 모델 IV의 개방계와 모델 V의 폐쇄계에 대한 원소별 제거효과를 비교하면 폐쇄계인 후자가 다소 높은 것으로 나타났다. 또, 폐석과 석회암편의 구성비를 1:1(모델 V)과 2:1(모델 VII)로 달리하여 실험해 본 결과 중금속의 제거효과가 대동소이한 것으로 나타났다. 그러나, 석회암편과 폐석의 구성방법에 따라서는 제거율의 현저한 차이를 보인다. 즉, 층상의 모델 III과 혼합된 모델 V

의 경우, Fe는 각각 21.2%, 97.2%, Mn은 각각 38.2%, 98.1%, Al은 54.3%, 99.8%, Cu는 각각 50.0%, 99.9%, Zn은 각각 45.7%, 99.7%로 현저한 차이를 보인다. 이러한 사실은 황철석과 석회암 반응실험시 시수내에서 철이 거의 검출되지 않은 연구결과¹⁸⁾와도 유사하다. 그에 의하면 황철석이 석회암과 공존시 초기에는 산화속도가 매우 빠르지만 후기로 갈수록 현저히 감소할 뿐만 아니라, 황철석의 표면에 수산화철의 이차광물이 생성, 코팅되어 황철석의 산화를 저감시킨다고 보고한 바 있다. 그러나, Pb와 As는 다른 중금속과 다른 양상을 보이는데, 이는 이들 원소가 달성광상에 소량 수반되어 존재하기 때문으로

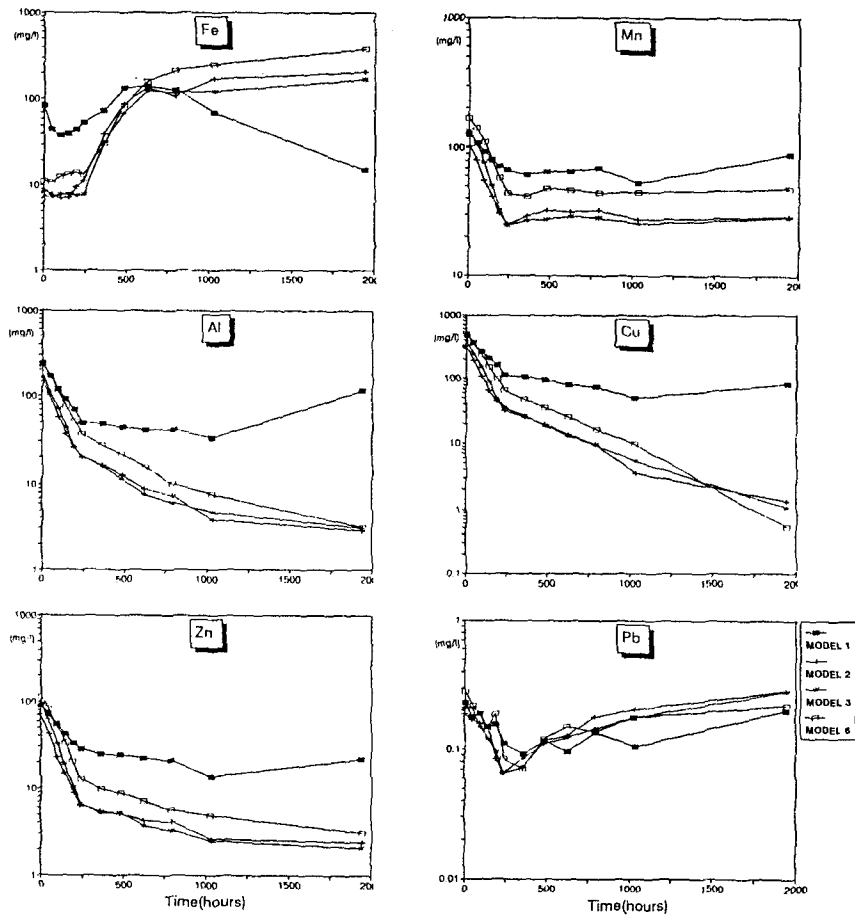


Fig. 3. Variation of heavy metal contents in layer models in comparison to background model.

판단된다.

뿐만아니라, 모델 VII과 같이 개방계에서 폐석의 표층부에 석회암편을 처리하였을 경우에는 배경 모델에 비해 더 많은량의 중금속류가 용출되는 것으로 나타났다. 이는 자연상태에서 산소에 의한 산화작용에 석회암편의 분해로 발생된 탄산 등이 폐석의 산화를 더 촉진할 수 있으며, 석회암에 의한 pH의 상승으로 황철석의 산화속도가 증가되었기 때문으로 판단된다. pH가 증가하면 황철석의 산화속도는 증가한다¹⁹⁾. 따라서, 폐석의 표층부에 석회암편의 피복 처리는 폐석내 중금속원소의 제거에 효과가 없음을 암시한다.

또한 모델별로 구분하여 실험시간의 경과에 따른 중금속원소별 용출량을 도시해보면 층상모델과 혼합모델간의 특성은 현저한 차이를 보인다 (Fig. 3, Fig. 4). 즉, 전자의 경우 실험초기에는 배경모델의 중금속 함량보다 다소 낮지만 큰 차이는 없고, 실험말기로 갈수록 그 함량차가 점차 커지는 특징이 있다(Fig. 3). 그에 반해 후자는 실험초기부터 배경모델에 비해 중금속원소의 함량이 현저히 낮은 특징이 있으며, 실험이 진행됨에 따라 다소 증가하다가 말기에는 안정되는 특징이 있다(Fig. 4). 이러한 특징은 원소에 따라 다소 차이를 보이는데, Fe의 경우 층상모델(모델 II, III,

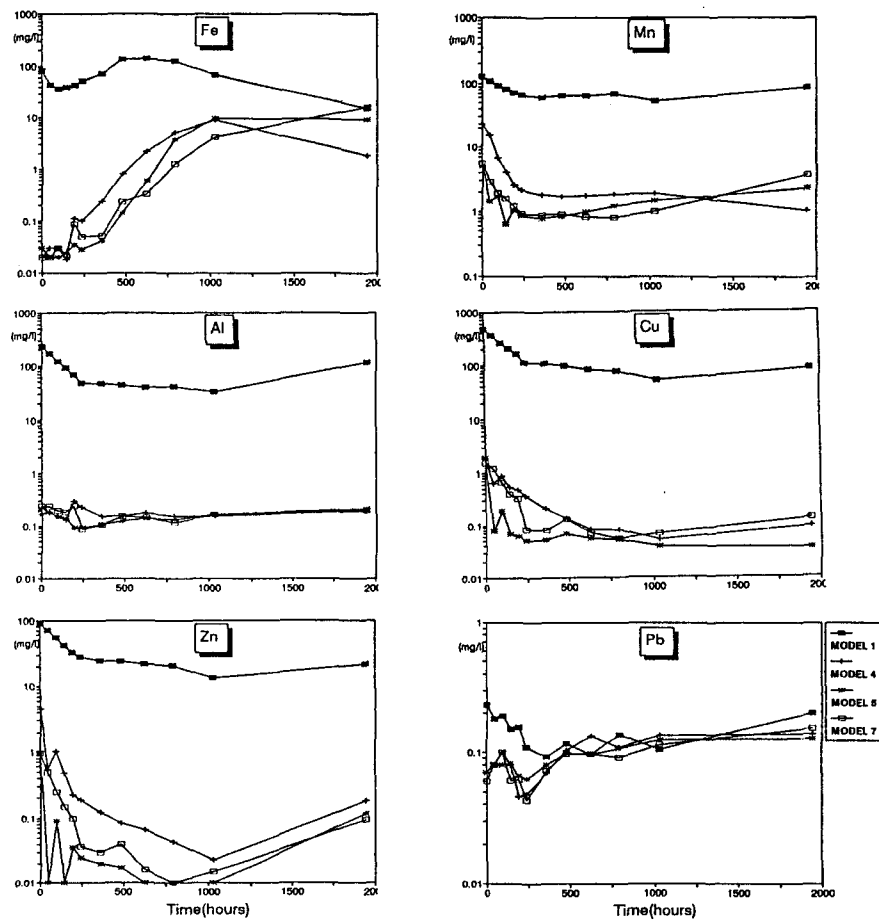


Fig. 4. Variation of heavy metal contents in mix models in comparison to background model.

VI)들은 실험초기에는 배경모델의 Fe 함량에 비해 약 10배 정도 낮지만 점증하여 실험말기에는 배경모델보다 약 20배 이상 높은 것으로 나타났다(Fig. 3). 그에 반해 혼합모델들(모델 IV, V, VII)은 실험초기에는 배경모델의 Fe 함량에 비해 약 5000배 이상 낮고, 실험이 진행되면서 점증하여 말기에는 약 10배 낮게 나타났다(Fig. 4). Mn의 함량은 증상모델에서는 실험초기에 배경모델과 유사하지만 점감하여 말기에는 배경치보다 약 3-4배 정도 낮은 것으로 나타났다(Fig. 3). 그러나 혼합모델들은 실험초기에는 약 15배 정도 낮게 나타나나 점감하여 말기에는 약 50배 정도 낮게 나타나 현저한 차이가 있음을 보여준다(Fig. 4). Al도 실험초기에는 타원소들과 유사한 특징을 보이나, 실험말기에는 배경모델의 Al 함량에 비해 전자와 후자가 각각 약 30배, 약 500배 낮은 특징을 보인다(Fig. 3, Fig. 4). Cu와 Zn도 Al과 마찬가지로 현저한 차이를 보인다. 그러나, Pb 등은 다른 중금속원소와는 다른 양상을 보이는데, 이는 전술한 바와 같이 이들 원소가 달성광상의 주구성광물의 구성원소가 아니고, 수반원소 혹은 수반광물의 구성성분이므로 폐석내에 그 함량이 현저히 낮기 때문으로 생각된다(Fig. 3, Fig. 4).

폐석내 황철석 등은 대기중의 산소에 의해 지속적으로 산화되지만, 대기환경으로부터 폐쇄시키면 황철석의 산화는 둔화될 수 있다. 또, 본 실험에 이용된 석회암편은 분해되어 용액을 중성 내지 약알카리성화 하므로써 용액내에 용존하는 대부분의 중금속원소는 수산화철 등과 공침하거나 이들의 표면에 흡착되어 제거된다. 또, 황철석의 분해로 생성된 수소이온이 석회암편의 분해시 발생된 수산이온과 중화되어 제거되므로써 산화제1철이 산화제2철로 산화되는 속도가 현저히 감소될 수 있으며(반응식 ③), 이는 곧 산화제2철에 의한 황철석의 산화에 간접적인 영향을 미

칠 수 있다(반응식 ④). 뿐만아니라, 산화제1철로부터 산화된 소량의 산화제2철은 중성 내지 약알카리성의 환경에서 수산화철 등의 상으로 급속히 침전하므로 산화반응이 활발한 황철석 표면은 이들 침전물로 코팅되고(반응식 ②), 이는 곧 황철석의 산화속도를 더욱 저하시키는 요인이 될 것으로 판단된다.

산성이고, 철과 알루미늄을 다량 함유한 광산 폐수에 석회암을 가하여 pH가 상승하면 이들 금속류는 쉽게 침전하여 석회암의 표면에 코팅되므로, 석회암의 효율은 저하된다²⁰⁾. 이는 폐수와 석회암간의 반응으로써 반응은 대부분 석회암의 표면에서 이루어진다. 따라서, 폐수내의 산화제2철이 석회암의 가수분해로 생성된 수산이온과 결합하여 급속히 침전되어 석회암편의 표면에 침적되므로써 석회암의 중화능력을 저감시켰기 때문이다. 그러나, 본 연구결과 폐석과 석회암편은 물에 불포화된 상태에서 매우 느린속도로 반응이 진행되므로써 침적된 수산화철은 석회암의 중화반응에 큰 영향을 주지 못한다. 오히려 수산화철 침전 반응이 황철석의 표면에서 활발하기 때문에 이들은 황철석의 표면에 많이 침적된다. 따라서, 황철석은 침적된 수산화철로 코팅되므로써 산화속도가 크게 감소되고, 공존하는 중금속원소도 수산화철과 공침하거나 흡착되어 제거될 것으로 판단된다.

4. 종합 및 결론

폐광산의 침출수 및 폐갱내수가 혼입된 지표수의 처리중의 하나가 석회암편을 이용한 중화처리하므로써 물을 중성 혹은 알카리화하고, 용존 중금속류를 침전 제거하는 기술을 들 수 있다. 그러나, 폐수의 화학조성에 따라 석회암의 중금속 제거효율은 큰 차이가 있다. 즉, 폐광산수내에 다량의 Fe 등이 혼재하면 수산화철 등으로 침전,

석회암 표면에 코팅되어 석회암편의 중화능력을 저하시킨다.

본 연구결과 배경모델의 중금속원소 함량은 전반적으로 높은 특징이 있다. 특히, 초기에는 매우 높은 특징이 있고 실험말기로 갈수록 다소 감소한다. 배경모델을 기초로 충전물의 구성비, 구성방법 및 실험환경을 달리하여 실험한 결과 폐석과 석회암편의 구성비가 1:1과 2:1로 달리하여도 중금속류의 제거효과는 대동소이하다. 그러나, 구성방법에 따라서는 현저한 차이가 있었다. 즉, 층상모델과 혼합모델의 경우, Fe는 각각 21.2%, 97.2%, Mn은 각각 38.2%, 98.1%, Al은 54.3%, 99.8%, Cu는 각각 50.0%, 99.9%, Zn은 각각 45.7%, 99.7%로 제거율의 현저한 차이를 보이며, 후자의 경우 거의 제거된 것으로 판단된다. 또, 개방계와 폐쇄계를 서로 비교하면 폐쇄계의 제거효과가 다소 높은 것으로 나타났다. 그러나, 개방계에서 폐석의 표층부에 석회암편을 처리하였을 경우에는 배경모델에 비해 더 많은량의 중금속류가 용출되는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 폐석과 석회암편을 골고루 섞어 폐쇄계로한 모델 V와 모델 VII가 폐석내 중금속원소의 제거에 가장 효과적인 것으로 나타났다.

본 연구결과 폐석과 석회암편은 매우 느린속도로 반응이 진행되며, 석회암편에 의해 조성된 높은 pH환경에서 용존상태의 중금속이온은 안정한 산화물 혹은 수산화물상으로 침전되고, 이들 중 다량이 황철석의 표면에 침적되어 코팅되므로써 황철석의 풍화를 급속히 저하시킨다. 이때 폐석내에 소량 용존하던 중금속원소들도 수산화철을 비롯한 침적물들과 공침하거나 흡착되어 제거된다. 따라서, 석회암편은 폐석내 중금속제거에 매우 효과적일 뿐만아니라, 효율도 반영구적으로 지속될 수 있다고 판단된다.

다만, 본 연구결과 중금속원소의 제거효과가 높은 모델에서도 다소 많은량의 황산이온(모델

V: initial 1576mg/l ↔ 171mg/l final, 모델 VII: initial 1788mg/l ↔ 548mg/l final)이 발생되므로 이를 환원, 제거할 수 있는 기술개발을 위해 더 연구하고자 한다.

참 고 문 헌

1. 박용하, "휴·폐광된 금속광산 지역의 오염 관리대책", 한국환경기술개발원 연구보고서 RE-14 (1994).
2. Trouart, J.E. and Knight, R.W., "Water quality of runoff from revegetated mine spoil". *Environmental Geochemistry and Health*, 7, pp. 3-7 (1985).
3. Berrow, M.L. and Ure, A.M., "Trace element distribution and mobilization in Scottish soils with particular reference to cobalt, copper and molybdenum", *Environmental Geochemistry and Health*, 8, pp. 19-24 (1986).
4. 이진국, 최옥진, 이재영, "달성폐광산 하류천의 중금속오염에 관한 지화학적 연구", 환경과학 연구소 논문집, 3, pp. 13-36 (1989).
5. 이진국, "경상분지 백악기 화강암류의 광화학작용 및 관련된 폐금속광산에 대한 환경지화학적 연구", 경북대학교 이학박사학위논문 (1993).
6. Jung, M.C., "Heavy metal contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of metalliferous mines in Korea", For the doctor degree of phylosopys of the university of London and for the diploma of the Imperial college (1995).
7. 권광수, 민정식, 홍영국, 김성재, 이종립, 윤인주, 이재천, 정영욱, "달성광산 공해방지시설 설치방안 조사 연구", 대구광역시 달성군청, 한국자원연구소, 대전 (1995).

8. 김경웅, 홍영국, 김택남, "달성광산 주변지역에서의 중금속오염과 이의 제거방안", *자원환경지질학회지*, 29(1), pp. 57-63 (1996).
9. 이재영, 김종근, 이인호, 이진국, "경북지역 폐금속광산이 환경에 미치는 영향", *자원환경지질학회지*, 26(4), pp. 465-472 (1993).
10. Dvorak, D.H., Hedin, R.S., Edenborn, H.M. and McIntire, P.E., "Treatment of metal contaminated water using bacterial sulfate reduction: Result from pilot scale reactors", In *Proc. 1991 National Meeting Am. Soc. Surface Mining and Reclamation*, pp. 109-122 (1991).
11. Hong, Y.K., Filipek, L. and Na, H.J., "Conceptual design of constructed wetlands to treat acid mine drainage from the Dalsung W-Cu mine", *Korea, Econ. Environ. Geol.*, 29(1), pp. 65-75 (1996).
12. 정영국, 민정식, 이현주, 권광수, "벗짚 및 우분을 이용한 산성광산배수 정화", *대한지하수환경학회지*, 4(3), pp. 116-121 (1997).
13. 김경호, 나현준, 이성택, "산성 광산 폐수 처리용 생물반응기에 사용되는 유기물의 연구", *한국 토양환경학회지*, 2(1) pp. 45-50 (1997).
14. 원종관, 김기태, "달성광산 부근의 지질과 광화작용에 대하여", *지질학회지*, 2, pp. 52-68 (1966).
15. Alpers, C.N. and Blowes, D.W., *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*, Chapter 2, American Chemical Society, Washington DC (1994).
16. Garrels, R.M., *Solutions, minerals, and equilibria*, A Harper International Student Reprint, New York (1965).
17. Krauskopf, K.B. *Introduction to geochemistry*. McGraw Hill, New York (1967).
18. Burt, R.A. and Caruccio, F.T., "The Effect of limestone treatments on the rate of acid generation from pyritic mine gangue", *Environmental Geochemistry and Health*, 8, pp. 71-78 (1986).
19. Smith, E.E. and Shumate, L.S., *Sulfide to sulfate reaction mechanism*, Water Pollution Control Series 14010 FPSOs/70, E.P.A. Superintendent of Documents, Washington, D.C. (1970).
20. Naim, R.W., Hedin, E.S., and Watzlaf, G.R., "A preliminary review of the use of anoxic limestone drains in the passive treatment of acid mine drainage", U.S. Bureau of Mines internal report, 15p (1992).