

## 인회석 및 석회석을 이용한 고로폐광산 ARD 내의 비소 저감효율 연구

박명호<sup>1</sup> · 이영우<sup>1</sup> · 허연강<sup>1</sup> · 박해철<sup>2</sup> · 사성오<sup>3</sup> · 최정찬<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>한국수자원공사 군위댐관리단, <sup>2</sup>한국수자원공사 시화관리처,  
<sup>3</sup>한국수자원공사 수자원사업처, <sup>4</sup>부경대학교 지구환경과학과

### Efficiency of Apatite and Limestone in Removing Arsenic from Acid Rock Drainage at the Goro Abandoned Mine

Myung-Ho Park<sup>1</sup>, Young-Woo Lee<sup>1</sup>, Yon-Kang Hur<sup>1</sup>,  
Hae-Cheol Park<sup>2</sup>, Sung-Oh Sa<sup>3</sup>, and Jung-Chan Choi<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Gunwi Dam Office, K Water, Haksung-Ri, Goro-Myun, Gunwi-Gun, Gyeongbuk, 716-873, Korea

<sup>2</sup>Dept. of Water Resources Business, 560 Sintanjin-Ro, Daedeok-Gu, Daejeon, 306-711, Korea

<sup>3</sup>Sihwa Regional Headquarters, Sa-Dong, Sang rok-Gu, Ansan-Si, Gyeonggi-Do, 426-170, Korea

<sup>4</sup>Dept. of Earth Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan, 608-737, Korea

현재 고로폐광산에서 가동 중인 인회석 배수체계의 설계는 다음과 같다 ; 인회석 배수시스템은 침사조, 반응조 및 침전조로 구성되며 폐광도 및 광미장의 침출수를 배관을 통하여 집수한 후 인회석 배수시스템으로 수리구배에 의해 운반되게 설계되었다. 2004년도에 실시된 실내실험 결과에 의하면, 인회석 38.8 톤을 매년 반응조에 새로 충전시켜 줘야 하며 침전물은 매 3개월 마다 침전조에서 제거해줘야 한다. 본 연구의 목적은 석회석 및 인회석을 이용한 실내실험을 실시하여 ARD 내의 비소저감 효율성을 평가하고 침출수 처리 체계 내에 사용되는 침전제를 재평가하는 것이다. 실내실험 결과, 석회석 및 인회석의 비소 저감율은 64.7-98.3%이며 인회석의 경우 비소 저감율은 입도에 반비례하였다. 비소화합물은 비산염인회석 그리고 칼슘비산염수화물의 형태인 것으로 추측된다. 따라서, 인회석 및 인이 포함된 석회석은 저농도의 비소제거를 위한 침전제로 사용될 수 있는 것으로 판단된다.

**주제어** : 실내실험, ARD, 석회석, 인회석, 침출수

An active apatite drainage system has been developed at the Goro abandoned mine, comprising a grit cell, a reaction cell, and a precipitation pond. Leachate from an abandoned adit and tailing ponds is collected in a pipeline and is transported to the apatite drainage system under the influence of the hydraulic gradient. The results of a laboratory experiment performed in 2004 indicate that the reaction cell requires 38.8 ton/year of apatite and that precipitate will have to be removed from the precipitation pond every 3 months. The purpose of this study is to evaluate a laboratory test on the efficiency of limestone and apatite in removing arsenic from ARD (acid rock drainage), and to evaluate the suitability of materials for use as a precipitant for the leachate treatment disposal system. The laboratory tests show that the arsenic removal ratios of limestone and apatite are 67.4%~98.3%, and the arsenic removal ratio of apatite is inversely proportional to its grain size. The arsenic compounds are assumed to be Johnbaumite and Ca-arsenic hydrate. Therefore, apatite and phosphorous limestone can be used as a precipitant for the removal of arsenic, although it is difficult to remove arsenic from ARD when it occurs in low concentrations.

**Key words** : Laboratory study, acid rock drainage, limestone, apatite, leachate

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

## 서 론

현재 고로폐광산의 광미장 침출수 수질 중 하천1급수 기준을 초과하는 성분은 비소이다. 비소의 허용 상한은 50 ppb이며, 수~수십 ppb 수준의 비소를 제거하기 위해서는 응집, 연화, 알루미늄 및 활성탄 흡착, 음이온 교환, 역삼투압 등의 원리가 적용되고, 금속염(염화제2철, 황산알루미늄 등)을 이용한 응집반응이나 철/알루미늄 산화물에 의한 흡착반응이 효율적이다. 또한 석회물질 첨가로 칼슘아비산염( $\text{CaHAsO}_3$ )을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite;  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$  (Johnbaumite) 또는 칼슘비산염수화물(Ca-arsenite hydrate;  $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 형태로 불용화 된다(안주성, 2000).

국내에서 현재 ARD (Acid Rock Drainage) 및 AMD (Acid Mine Drainage) 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 경제적 및 관리적인 측면에서 효율적일 것으로 생각한다.

본 연구는 고로폐광산 지역의 ARD 처리제인 인회석과 기타 반응제의 특성평가를 하여 효율적이고 경제적인 반응제를 선택함으로써 수질의 안전성을 확보할 수 있는 타당한 대책을 수립하고, 관련공법에 대한 오염원 저감 시설 개보수 기준을 제시하는 데 그 목적이 있다.

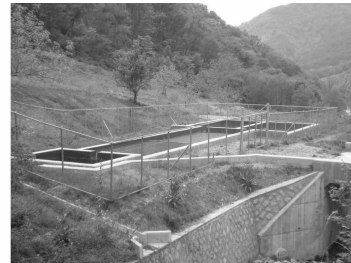
## 고로폐광산 ARD 처리 현황

경북 군위군 고로면 석산리에 위치한 고로광산은 폐광되기까지 1964년에서 1972년 사이 주로 아연을 채광하였다. 대한광업진흥공사의 KOMEP 보고서(1969)에 의하면 지질은 불국사통의 화강암이 광구 전반에 걸쳐 분포하며 광상은 상기 암석 내에 발달하는 열극충진 석영맥으로 방연광, 섭아연광, 황철광을 산출하며 소량의 자연연을 수반한다. 주요 오염 중금속은 비소인데, 비소는 강한 친동(chalcophile) 원소이며, 일반적으로 arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ) 또는  $\text{As}_4\text{S}_4$ 와 같은 mono-metallic sulphides의 황화광석군(sulphide ore assemblages)에서 퍼센트 수준의 함량을 보인다. 따라서 지표수와 지하수에서의 비소의 주된 기원은 금이나 금속광석의 개발과 함비소광석과 맥

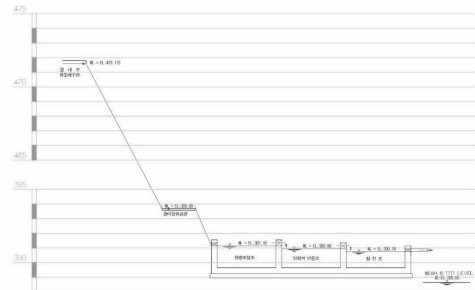
석광물의 산화에 의한 것으로 나타난다(김상현과 전효택, 1993).

현재 인회석 배수로는 옹벽 유공관에서 나온 침출수 일부와 갭내수를 혼합 및 집수하여 하류 부 평지의 침사조-반응조-침전지로 유입 시키는 구조로 되어 있다. 반응조의 인회석층 위에는 투수계수  $10^{-3} \text{cm/sec}$  정도의 부직포로 피복하여 세립토사가 침투하지 못하도록 설계되었고, 그 상부에는 홍수에 의한 침식을 방지하기 위해 석회석 골재를 피복하였다. 각 조에 있는 물은 자연적인 동수구배를 이용한 월류 형식으로 유동하도록 되어 있다. 인회석 배수로는 광미장에서 가까운 평지에 설치되어 있고(Fig. 1), 인회석은 2004년 설계 당시 실시한 실내시험 결과에 의하면, 1.6년(19개월)마다 62톤 씩 새로 충전 시켜야 하는 것으로 나타났다(최정찬 과 이민희, 2004). 인회석 가격은 2003년 미국 플로리다 FOB(본선 인도가격)로 약 30 달러/톤에 거래되었으나 현재 광물 가격이 매우 상승하여 중국산 인회석 톤당 구입가격이 100만원 정도로 형성되어 있다.

현재 인회석 배수로에서의 비소 유입 평균농도는 당초 설계된 비소농도 0.174 mg/l의 약 31.6% 정도인 0.055 mg/l(하천 1급수 기준 : 0.050 mg/l)로서 배출수 기준에 근접할 정도로 낮게 유입되고 있다. 이는 하천을 따라 적지



(a)



(b)

Fig. 1. Apatite drainage system at the Goro abandoned mine. (a) Photograph of the apatite drain, and (b) diagram of water-collection levels.

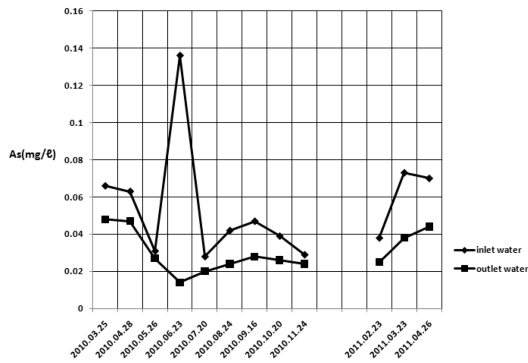


Fig. 2. Arsenic concentration in inlet and outlet waters throughout the apatite drainage system.

되어 있던 폐석을 외부 매립장으로 옮기고, 광미장이 복구되어 광산폐기물에서 비소의 침출량이 감소되어 비소 농도가 하향 안정화 되는 경향을 보여 주는 것으로 생각된다. 2010년 3월부터 2011년 4월 까지 인회석 배수로의 유입 및 유출수를 채취하여 비소함량을 측정 한 결과는 Fig. 2에 나타나 있으나, 2010년 12월 및 2011년 1월에는 결빙되어 시료를 채취 하지 못하였다. 유입수의 비소 농도는 0.028-0.136 mg/l이나 2010년 6월 측정치를 제외하면 0.028-0.073 mg/l의 변화를 보여준다. 유출수의

경우에는 0.014-0.048 mg/l로 하천 1급수 비소 함량 기준치 이하(0.05 mg/l)로 안정적으로 배출되고 있다. 연재 인회석 배수로에는 용해되지 않은 인회석이 많이 남아 있다. 따라서, 설계 당시에 인회석 배수로의 개보수 기준이 19개월로 예상되었으나, 현재의 추세로 볼 때 인회석 배수로의 기능은 이 보다 더 연장될 것으로 생각된다.

### 인회석 및 석회석을 이용한 중금속 저감 효율 실험

#### 시료의 특성

2011년 5월 16일 고르페광산 현장에서 갠내수와 광미장 침출수가 혼합된 물(인회석 배수로로 유입되는 물:PW)과 광미장 침출수(TW)를 채수하였다(Fig. 3). 또한 침전 물의 특성을 알아보기로 인회석 배수로 배출부에서 침전물(P-1)과 녹조류(P-2)를 채취 하였다. 실내실험을 위하여 현재 인회석 배수로에서 사용하고 있는 중국산 인회석(AP)과 한국수자원공사 군위댐 관리단에서 보내온 석회석 및 인회석 시료 3가지(SA, SB, SC)를 준비하였다.

#### 입도분석

일반적으로 200번 체를 통과하지 않고 남은 흙을 조

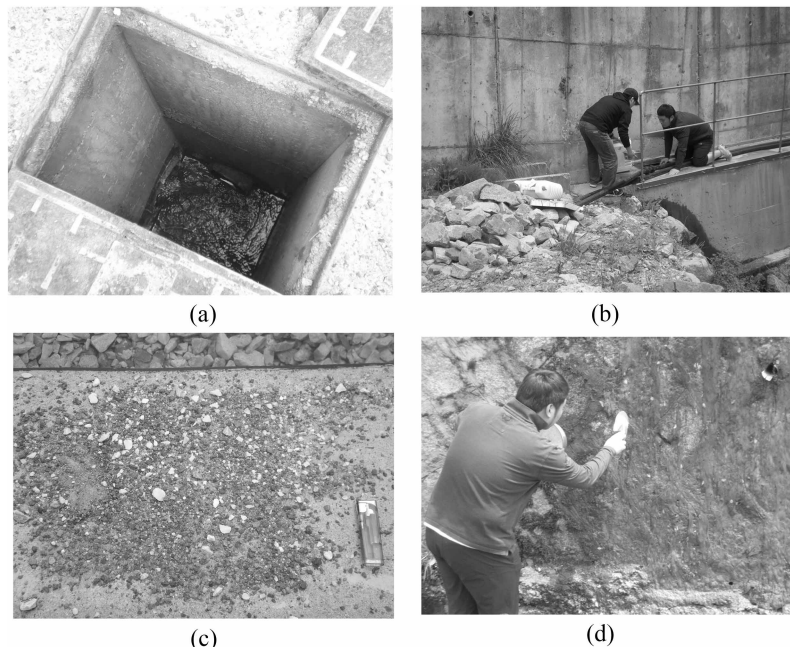


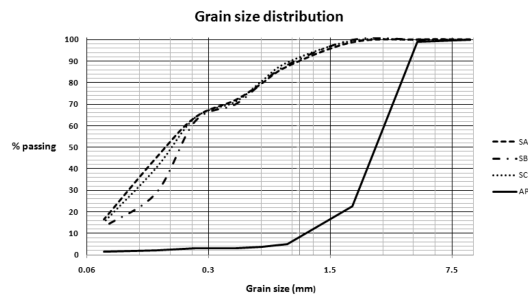
Fig. 3. Photographs of the water collection system and precipitates, showing (a) the inlet water for the apatite drainage system, (b) leachate from tailing deposits, (c) precipitates (P-1) in the apatite drainage system, and (d) precipitates (P-2) on the outlet retaining wall.

립토라고 하고 통과한 흙을 세립토라고 한다. 조립토는 체분석을 통하여 그리고 세립토는 비중계 분석을 실시하여 입자의 크기를 측정한다. 흙의 입도시험은 KS F2302로 규정되어 있으며 체분석은 노건조한 흙을 여러 개의 체에 부어넣어 흔들어 체를 통과한 흙의 무게를 구하여 알아낸다. 반면에 200번체를 통과한 미세입자가 10% 이상이면 Stokes 법칙을 이용한 비중계분석을 실시하여 입도분포를 간접적으로 구한다. 이때, 계산을 위해 흙의 비중시험(KS F2308)도 수행하여야 한다.

반응제 시료에 대한 입도분포곡선을 보면 AP는 빈입도(Poor Grading)를 보여주나, SA, SB 및 SC는 양입도(Well Grading)를 나타내고 있다(Fig. 4). 금번 실내실험을 위하여 투수계수를 고려하여 입도를 각각 선택하였으며, AP의 경우 입도에 따른 효율을 비교하기 위하여 두 가지 입도를 선택하였다(Table 1).

**실내실험 방법**

실내실험을 위하여 각 반응제를 일주일 간 공기건조하여 선택된 입도에 따라 1 kg 씩 준비 하였다. 물시료는 광미장 침출수(As:0.175 mg/l, Cd:0.006 mg/l, Zn:0.612 mg/l)가 인회석 배수로로 현재 유입되는 물(As:0.044 mg/l, Cd:0.038 mg/l, Zn:3.108 mg/l)보다 비소 오염농도가 높아 실험에 사용하게 되었다. 각 시료는 안지름 9cm인 원통형 아크릴 장치에 넣고 전체 물과 시료의 높이가 약 30cm 되도록 조정하였다. 각 시료의 두께



**Fig. 4.** Grain size distribution of the limestone and apatite samples.

는 8-11.5 cm 이며 공극율에 따라 높이가 다르게 나타난 것으로 생각된다. 따라서 수심이 약 20 cm 되게 하였고 배수로 체류시간은 2004년 실험결과 결정된 2일로 가정하여 침출수와 각 시료들을 반응 시켰다(Fig. 5). 실험장치 밑바닥에서 4 cm 높이에 시료가 흘러내리지 않도록 거름종이를 피복하였다.

**기기분석**

분석기기는 SEM, XRD, XRF 및 AAS였으며 사용된 기종은 각각 일본 Hitachi사 S-2400, 네델란드 Philips사의 XPert-MPD System 및 미국 Perkin elmer AAnalyst 800 기종이었다.

물시료는 AAS로 양이온 분석을 하였으며, 침전물 분석은 SEM, XRD 및 XRF를 이용하였고, 반응제 분석은 XRD 및 XRF를 사용하였다.

**실험결과 분석**

**침전물에 대한 분석결과**

XRD 분석결과 P-1은 hydroxyapatite ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ )와 백운석으로 밝혀졌으며, 인회석 배수로 내의 중국산 인회석 및 골재로 사용된 백운암의 분말로 생각된다. 침전물은 아직 결정화 되지 않아 이번 분석 시 나타나지 않은 것으로 생각된다. 전자현미경 사진에 의하면 일부



**Fig. 5.** Setting for laboratory experiments.

**Table 1.** Selected grain sizes of limestone and apatite samples.

Sample I.D.	Range of grain size(seive No.)	Remark
SA	20-200	Brownish gray powder(limestone)
SB	30-100	Pale gray powder(limestone)
SC	20-100	Pale gray powder(limestone)
AP-1	10-10	Pale gray Chinese apatite grain
AP-2	20-20	Pale gray Chinese apatite grain

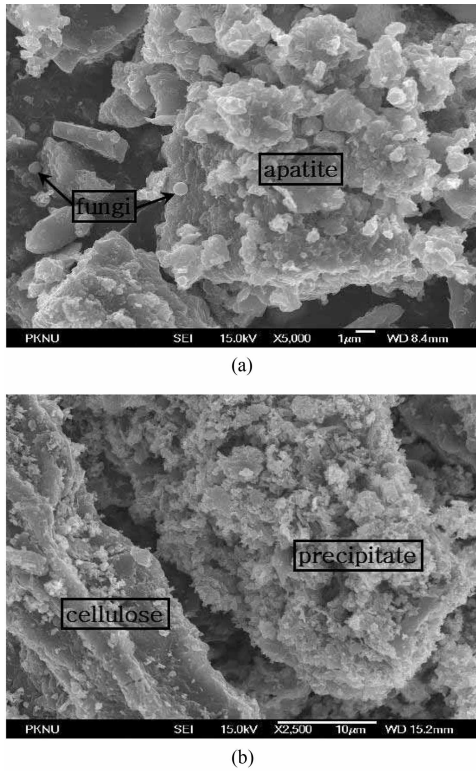


Fig. 6. Scanning electron microscope images of samples (a) P-1 and (b) P-2.

균류와 침전물이 관찰된다(Fig. 6). 녹조류(P-2)에서는 백운석(CaMg(CO<sub>3</sub>))과 석영(SiO<sub>2</sub>)만 관찰되어 침전물은 결정화 되지 않은 것으로 생각된다. 이 결과는 기존 인회석을 이용한 침전물 분석 결과와도 일치한다(최정찬, 2005, 2006). 전자현미경 사진에 의하면 녹조류 줄기 및 침전물을 볼 수 있다(Fig. 6).

XRF 분석 결과는 Table 2와 같다. P-1에 비해 P-2에서 석영과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많고 인회석의 양이 월등히 적은 것을 볼 때, 인회석은 배출구로 나올 때 배수로 내에서도 소모되고 모래 및 점토입자가 흘러나오는 것으로 추측된다.

**반응제에 대한 분석**

반응제들에 대한 XRD 분석결과는 Table 3과 같다. SA 와 AP는 인회석으로 평가되며 AP는 기존에 사용하던 중극산 인회석이다. SB, SC는 백운석 및 운모류가 들어 있는 것으로 나타났다. 반응제에 대한 XRF 분석 결과는 Table 4와 같다. SA와 AP는 중량비로 인산과 칼슘의 양이 비슷하게 나타나며, SB와 SC는 인회석이 소량 포함된 저품위 석회석으로 추측된다.

**비소제거 효율 실험 결과**

SA, SB, SC 및 AP-1, 2에 대한 실험 결과는 Table 5

Table 2. X-ray fluorescence data for samples P-1 and P-2.

Analyte	P-1 (weight %)	P-2 (weight %)
SiO <sub>2</sub>	8.41	43.48
CaO	50.82	17.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.23	12.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.53	4.49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.90	2.76
MgO	2.78	2.04
K <sub>2</sub> O	0.36	1.61
SO <sub>3</sub>	0.61	1.59
MnO	0.21	0.65

Table 4. X-ray fluorescence data for limestone and apatite.

Analyte	SA	SB	SC	SD	AP
SiO <sub>2</sub>	9.33	22.21	24.64	64.48	15.53
CaO	43.40	51.23	52.58	6.92	41.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.89	8.35	8.54	13.18	4.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.86	4.01	4.13	5.05	2.31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.36	4.08	0.83	0.55	28.56
MgO	1.22	3.98	4.04	2.34	2.61
K <sub>2</sub> O	0.91	3.25	3.67	3.77	0.63
SO <sub>3</sub>	0.18	0.40	0.45	0.09	3.69
MnO	8.61	1.73	0.367	0.15	0.08

Table 3. X-ray diffraction data for limestone and apatite.

Sample I.D.	Main minerals
SA	Fluorapatite(Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F), Dolomite(CaMg(CO <sub>3</sub> ))
SB	Dolomite(CaMg(CO <sub>3</sub> )), Philogopite(K <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>+2</sup> ) <sub>6</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>20</sub> ](OH,F) <sub>4</sub> : Muscovite group)
SC	Muscovite(CaMg(CO <sub>3</sub> )), Philogopite(K <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>+2</sup> ) <sub>6</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>20</sub> ](OH,F) <sub>4</sub> : Muscovite group) Orthoclase(K,Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ])
SD	Quarze(SiO <sub>2</sub> ), Albite, Philogopite(K <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>+2</sup> ) <sub>6</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>20</sub> ](OH,F) <sub>4</sub> : Muscovite group)
AP	Carbonate-fluorapatite, Hydroxylapatite Gypsum(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O),

**Table 5.** Results of the laboratory experiment (concentration of arsenic in leachate: 0.175 mg/l).

Sample I.D	mg/l			Arsenic reduction rate(%)
	As	Cd	Zn	
SA	0.003	0.000	0.018	98.3
SB	0.011	0.000	0.064	93.7
SC	0.057	0.000	0.078	67.4
SD	0.118	0.002	0.184	32.6
AP-1	0.054	0.002	0.361	69.1
AP-2	0.031	0.001	0.229	82.3

에 나타낸 바와 같다. 실험실에서 보유하고 있던 중국산 인회석(AP) 중 10번째에 남아 있는 시료는 AP-1, 20번째에 남아 있는 시료는 AP-2로 명명하였다. 실험결과, SA의 비소 제거율은 98.3%로 가장 효율이 좋았으며, 이 시료는 인회석과 반응한 것으로 생각된다. SB, 및 SC의 비소 제거율은 67.4-93.7%이며, 비소는 주로 석회석과 반응하여 제거된 것으로 생각된다. 중국산 인회석 중 AP-2의 비소 제거율(82.3%)이 AP-1의 비소 제거율(69.1%)보다 좋았다. 따라서 중국산 인회석의 입자가 작을수록 비표면적이 증가하여 반응이 촉진되는 것으로 생각되며 이는 기존 실험 결과와도 부합 한다(최정찬, 2006, 2005). 저 농도의 비소가 함유된 ARD를 처리하는 기존 방법들은 단가가 높은 단점이 있으나, 인회석 배수로의 경우 천연물질을 이용하여 장기적으로 사용될 수 있다는 것이 기존 연구 결과 등에 의해 확인되었다.

## 결 론

금번 실내실험 결과, 소량의 인회석이 포함된 국내산 석회석도 저 농도 비소처리에 이용될 수 있는 가능성이 있는 것으로 생각한다. 그러나, 실험에 사용된 국내산 석회석 입자들(0.840-0.149 mm)이 중국산 인회석 입자들(2.000-0.840 mm) 보다 작아 상대적 효율 비교가 어렵다. 기존 연구 결과에 의하면, 입자가 작아질수록 비표면적이 커져 더 활발하게 반응하지만 투수성이 감소하여 배수로 침전제로 사용하기 어려울 것으로 예상되므로, 향후 입도가 현재 사용하고 있는 0.840-0.149 mm 입도 범위의 인회석과 석회석의 비소 제거 효율에 대한 현장 및 실내 실험이 필요하다. 또한, 인회석이 포함된 석회석의 산상, 분포범위, 매장량 등에 대한 정밀조사가 필요하다고 생각된다.

## 참고문헌

- 김상현, 전효택, 1993, 삼보 연·아연-중정석 광산 주변 하상퇴적물에서의 중금속 오염 연구, 광산지질학회, 26(2), pp. 217-226.
- 대한광업진흥공사, 1969, 고로광산 KOMEP 조사보고서, 대한광업진흥공사, 1-7.
- 안주성, 2000, 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법, 박사학위논문, 서울대학교 지구환경시스템공학부, 171p.
- 최정찬, 2005, 인회석 및 생선뼈를 이용한 일광광산 AMD 처리 현장실험, 자원환경지질, 38(5), 563-570.
- 최정찬, 2006, 인회석을 이용한 도금폐수 내의 중금속 제거효율 평가, 지질학회지, 42(2), 307-316.
- 최정찬, 이민희, 2004, 고로폐광산 침출수 처리대책 설계, 지하수토양환경학회지, 9(2), 1-10.
- Hedin, R.S., Narin, R.W., and Kleinmann, R.L.P., 1994, Passive treatment of coal mine drainage, Bureau of Mine IC 9389, Bureau of Mines, U.S. Department of Interior, 35p.

2011년 8월 8일 원고접수, 2011년 9월 26일 게재승인

### 박명호

한국수자원공사 군위댐관리단  
Tel: 054-380-3532  
Fax: 054-380-3520  
E-mail: myungh@kwater.or.kr

### 이영우

한국수자원공사 군위댐관리단  
Tel: 054-380-3531  
Fax: 054-380-3520  
E-mail: ywlee@kwater.or.kr

### 허연강

한국수자원공사 군위댐관리단  
Tel: 054-380-3500  
Fax: 054-380-3520  
E-mail: hyg@kwater.or.kr

### 박해철

한국수자원공사 시화관리처  
Tel: 031-412-2880  
Fax: 031-412-2889  
E-mail: park1999@kwater.or.kr

**사성오**

한국수자원공사 수자원사업처

Tel: 042-629-3575

Fax: 042-629-3599

E-mail: sosgo@kwater.or.kr

**최정찬**

부경대학교 지구환경과학과

Tel: 051-629-6628

Fax: 051-629-6623

E-mail: jcchoi@pknu.ac.kr