(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0079678
(43) 공개일자 2013년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/62 (2006.01) *G01N 33/18* (2006.01)
G01N 35/00 (2006.01) *C02F 103/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0147262
(22) 출원일자 2011년12월30일
심사청구일자 2011년12월30일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
강동환
부산광역시 남구 용호2동 동일아파트 4동 1308호
권병혁
부산광역시 수영구 남천1동 삼익뉴비치아파트 505동 1402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

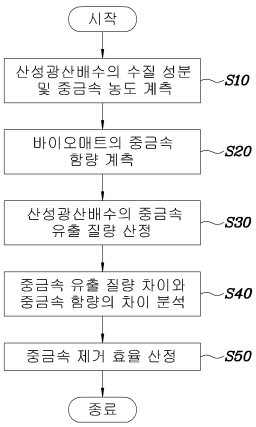
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치 및 그 방법**

(57) 요 약

본 발명에 따른 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법은 폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점에서 산성광산배수를 각각 채수하는 단계; 각 지점 바닥에서 바이오매트를 채취하여, 중금속 함량을 계측하는 단계; 각 지점별로 상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도를 계측하는 단계; 각 지점별로 상기 산성광산배수의 중금속 유출 질량을 산정하는 단계; 및 상기 상류 지점과 하류 지점간의 중금속 유출 질량 차이와 중금속 함량의 차이를 비교 분석하여 중금속 제거 효율을 산정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

유훈선

부산광역시 동래구 사직동 사직쌍용예가 106-2102

김광호

부산광역시 동구 수정4동 1173-3

김박사

부산광역시 동래구 사직1동 24-2번지 임페리얼 빌리지 202호

김민성

부산광역시 수영구 남천1동 남천삼익뉴비치아파트 506동 206호

진광호

충청북도 충주시 교현2동 1342번지 7통 4반

소윤환

부산광역시 해운대구 재송1동 1121-7 한영비치타운 103호

김병우

부산광역시 수영구 광안4동 571-6 4통 2반

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	RACS 2010-1012
부처명	기상청
연구사업명	기후변화 감시·예측 및 국가정책지원 강화사업
연구과제명	갯벌 조간대에서 미기후 변동의 영향인자 분석
주관기관	부경대학교
연구기간	2010.03.16 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점에서 산성광산배수를 채수하여, 각 지점별로 상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도를 계측하는 제1계측부;

각 지점 바닥에서 바이오매트를 채취하여, 각 지점별로 상기 바이오매트의 중금속 함량을 계측하는 제2계측부;

각 지점별로 상기 산성광산배수의 중금속 유출 질량을 산정하는 유출 질량 산정부;

상기 상류 지점과 하류 지점간의 중금속 유출 질량 차이와 중금속 함량의 차이를 분석하는 분석부; 및

상기 분석된 결과를 토대로 중금속 제거 효율을 산정하는 제거 효율 산정부;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 중금속은 유해원소비소(As), 카드늄(Cd), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 하나 또는 그 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 산성광산배수의 수질 성분은 수소이온농도(pH), 산화전위(Eh), 전기전도도(EC), 용존산소(DO), 수온 및 유량인 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 중금속 제거 효율은 중금속을 제거할 수 있는 성능을 표시하는 값인 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1계측부는 상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도에 대한 상관성 분석을 수행하는 상관성 분석부를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제2계측부는 상기 바이오매트의 전처리를 수행하는 전처리부를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 제2계측부는 전처리가 수행된 상기 바이오매트를 건조한 후 중금속을 용출하는 용출부를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 8

폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점에서 산성광산배수를 채수하여, 각 지점별로 수질 성분 및 중금속 농도를 계측하는 단계;

각 지점 바닥에서 바이오매트를 채취하여, 중금속 함량을 계측하는 단계;

각 지점별로 상기 산성광산배수의 중금속 유출 질량을 산정하는 단계; 및

상기 상류 지점과 하류 지점간의 중금속 유출 질량 차이와 중금속 함량의 차이를 분석하는 단계;

상기 분석된 결과를 토대로 중금속 제거 효율을 산정하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 중금속은 유해원소비소(As), 카드늄(Cd), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 하나 또는 그 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 산성광산배수의 수질 성분은 수소이온농도(pH), 산화전위(Eh), 전기전도도(EC), 용존산소(DO), 수온 및 유량인 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 중금속 제거 효율은 중금속을 제거할 수 있는 성능을 표시하는 값인 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도를 계측하는 단계는,

상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도에 대한 상관성 분석을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,

상기 바이오매트를 채취하여, 중금속 함량을 계측하는 단계는,

상기 바이오매트의 전처리를 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 바이오매트의 전처리를 수행하는 단계 이후에,

전처리가 수행된 상기 바이오매트를 건조한 후 중금속을 용출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법.

청구항 15

제 8항에 있어서,

각 지점별로 상기 산성광산배수의 중금속 유출 질량을 산정하는 단계에서,

중금속 유출 질량은 상기 산성광산배수의 수질 성분 중 유량과 중금속 농도를 이용하여 산정되는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치 및 그 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산성광산배수 내 중금속 성분이 수로 바닥에 침전되어 바이오매트를 형성하고, 이로 인해 산성광산배수 내 중금속 유출 질량이 저감되는 것을 규명하게 위한 장치 및 그 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산성광산배수(AMD; acid mine drainage)는 채광 활동이 중단된 광산의 방치된 갱도 속으로 유입된 강수에 의해 지하수위가 상승하고, 갱내의 모암에 존재하는 황화광물이 대기 중 산소와 물과 반응하여 형성된다. 갱내에서 유출되는 산성광산배수는 폐광산 하류부 지역의 토양, 지하수 및 지표수를 영구적으로 오염시키고 있으나, 국내에서 수행되고 있는 폐광산 지역의 토양 및 지하수 오염복원법으로는 이를 해결할 수 없다.

[0003] 폐광산 하부에 인공습지를 조성하고 영구적으로 관리 운영하기 위해서는, 갱내에서 지속적으로 유출되는 산성광산배수 내 중금속 성분의 종류와 질량에 대한 정량적인 정보를 복원 설계에 반영하여야 한다.

[0004] 그러나 국내에서는 갱내수에서 유출되는 산성광산배수 내 중금속 성분들의 유출질량에 대한 시공간적인 변화 및 바이오매트에 의한 질량 제거효율에 대한 현장 규모의 정량적인 연구는 수행된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 광산 하부에 인공습지를 조성하고 영구적으로 관리 운영하기 위해서는, 폐광 갱내에서 지속적으로 유출되는 산성광산배수 내 중금속 성분의 종류와 질량에 대한 정량적인 정보를 복원 설계에 반영하는 것을 목적으

로 한다.

[0006] 따라서, 본 발명은 폐광에서 유출되는 산성광산배수 내 중금속 유출질량의 시공간적인 변동을 관측하여, 시공간적인 변동에 따른 산성광산배수 내 중금속 성분들의 제거 효율을 산정하기 위한 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치 및 그 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치은 폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점에서 산성광산배수를 채수하여, 각 지점별로 상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도를 계측하는 제1계측부; 각 지점 바닥에서 바이오매트를 채취하여, 각 지점별로 상기 바이오매트의 중금속 함량을 계측하는 제2계측부; 각 지점별로 상기 산성광산배수의 중금속 유출 질량을 산정하는 유출 질량 산정부; 상기 상류 지점과 하류 지점간의 중금속 유출 질량 차이와 중금속 함량의 차이를 분석하는 분석부; 및 상기 분석된 결과를 토대로 중금속 제거 효율을 산정하는 제거 효율 산정부; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치을 포함한다.

[0008] 또한, 상기 중금속은 유해원소비소(As), 카드늄(Cd), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 하나 또는 그 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0009] 또한, 상기 산성광산배수의 수질 성분은 수소이온농도(pH), 산화전위(Eh), 전기전도도도(EC), 용존산소(DO), 수온 및 유량인 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 상기 중금속 제거 효율은 중금속을 제거할 수 있는 성능을 표시하는 값인 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 상기 제1계측부는 상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도에 대한 상관성 분석을 수행하는 상관성 분석부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 상기 제2계측부는 상기 바이오매트의 전처리를 수행하는 전처리부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 제2계측부는 전처리가 수행된 상기 바이오매트를 건조한 후 중금속을 용출하는 용출부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 다음과 같은 효과가 있다.

[0015] 폐광 갱내에서 지속적으로 유출되는 산성광산배수 내 중금속 성분의 종류와 질량에 대한 정량적인 정보를 복원 설계에 반영할 수 있다.

[0016] 또한, 폐광에서 유출되는 산성광산배수 내 중금속 유출질량의 시공간적인 변동을 관측하여, 시공간적인 변동에 따른 산성광산배수 내 중금속 성분들의 제거 효율을 산정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치의 구성을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법의 순서를 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 산성광산배수의 중금속 유출질량 비율을 설명하기 위한 도면이다.

도 5는 산성광산배수 유출지점에서 이격된 거리 대 중금속 농도의 회귀함수 그래프를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할

수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0019] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 본 발명을 설명하기에 앞서, 본 발명의 연구지역은 부산광역시 기장군 일광면 원리 산 190-1번지 일원에 위치한 일광 폐광산으로서 중생대 백악기 퇴적암 및 화성쇄설암을 관입하는 화강암질 암체 내에서 배태된 각력 파이프형 열수광산이다. 1938년부터 1945년까지는 우리나라 최대의 동 광산이었고, 중석, 금 및 은 등을 산출하였으며, 1990년대 초반에 폐광되었다. 주요광물은 황동석(Cu2Fe2S4), 유비철석(FeAsS), 황철석(FeS2), 자류철석(Fe1-xS), 섬아연석(ZnS), 방연석(PbS), 회중석(CaWO4) 및 철망간중석((Fe,Mn)WO4) 등이다.

[0021] 상기 연구지역의 폐광산 갱내 입구부에서 유출되는 산성광산배수의 수로를 따라 도 1에 도시된 바와 같이 상류 지점(AMD1), 중류 지점(AMD2) 및 하류 지점(AMD3)에서 수질 성분 및 중금속 성분을 관측하고, 3개 지점의 수로 바닥에 형성된 바이오매트를 채취하여 중금속의 함량을 분석하였다. 이때, 산성광산배수 유출지점을 기준으로 하부에 위치한 상류 지점(AMD1)의 이격 거리는 30m, 중류 지점(AMD2)의 이격 거리는 165m 및 하류 지점(AMD3)의 이격 거리는 295m 정도이나. 이에 한정되지는 않는다.

[0022] 여기서, 산성광산배수는 갱도 내 황철석 광물의 산화작용으로 철, 황화광물의 용해작용에 의해 생성된다. 즉 황철석 등의 황화광물과 지하수, 산소 및 미생물과의 반응에 의하여 산성광산배수가 발생하게 되며, 그 반응식은 아래와 같다.

[0023] [반응식 1]

[0024] $$2FeS_2+7O_2+2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+2H^+$$

반응식 1에서 생성된 수소이온은 갱내수를 점점 산성화시키고,

[0025] [반응식 2]

[0026] $$4Fe^{2+}+O_2+4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+}+2H_2O$$

[0027] 반응식 2에서 수소이온은 철과 황산염에 의해 빠른속도로 산화되어 철 수산화물로 침전된다.

[0028] [반응식 3]

[0029] $$4Fe^{2+}+O_2+10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3+2H^+$$

pH 4 이하로 감소될 때 반응식 4와 같이 3가 철에 의한 황철석이 산화되어 산성광산배수가 발생하게 된다.

[0030] [반응식 4]

[0031] $$FeS_2+14Fe^{3+}+8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+16H^+$$

[0032] 황철석의 황(sulfur)은 3가 철(Fe3+) 및 산소(O2)와 반응하여 산성화가 점점 가속화된다.

[0033] [반응식 5]

$$S+3Fe_2(SO_4)_3+4H_2O \rightarrow 6FeSO_4+4H_2SO_4$$

[0034]

[0035] [반응식 6]

$$S+3/2O_2+H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

[0036]

[0037] 산성광산배수는 강산성을 띄기 때문에 주위 광물을 산화시켜 다른 중금속을 용해시키기 때문에 산성광산배수 내에는 다량의 중금속이 존재한다. 유출된 산성광산배수는 배수로를 통해 하천으로 유입되는데 배수지 바닥에 침전물이 발생한다.

[0038] 이러한 침전물은 박테리아에 의한 작용으로 바이오매트(Biomat 또는 Microbial mats)라 부른다. 바이오매트는 산성광산배수 내에 서식하는 철박테리아에 의한 광물의 산화작용으로 인하여 중금속 성분들이 침전하여 형성된다. 바이오매트 형성에 관여하는 대표적인 철박테리아는 Thiobacillus ferrooxidans 로서, pH 1.8~3.0 강산성 조건에서 최적의 활동성을 갖는 호기성 박테리아로서 서식의 최적온도는 25~35℃ 이다. 철박테리아에 의한 철 산화의 대표적인 반응은 황산 제1철(ferrous sulfate; FeSO4)이 황산 제2철(ferric sulfate)이나 수산화 제2철(ferric hydroxide)로 산화되는 것이다.

[0039] [반응식 7]

$$12FeSO_4 + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(OH)_3$$

[0040]

[0041] 산성광산배수 내 용존되어 이송되는 중금속 이온의 농도 저감 및 수로 바닥의 바이오매트 형성은 흡착(혹은 착화), 침전 및 공침 반응에 의한 것으로, 그 반응식은 아래와 같다.

[0042] [반응식 8]

$$Fe-OH(s) + Cd^{2+}(Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}) \rightarrow Fe-O-Cd^{+}(Zn^{+}, Cu^{+})$$

[0043]

[0044] 반응식 8은 바이오매트의 흡착을 나타낸다.

[0045] [반응식 9]

$$Cd^{2+}(Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}) + CO_3^{2+} \rightarrow CdCO_3(MnCO_3, ZnCO_3, CuCO_3)$$

[0046]

[0047] 반응식 9는 바이오매트의 침전을 나타낸다.

[0048] [반응식 10]

$$Fe^{3+} + HAsO^{4-} \rightarrow FeAsO_4 \text{ or } Fe(H)AsO_4$$

[0049]

[0050] 반응식 10은 바이오매트의 공침을 나타낸다.

[0051] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0052] 도 2는 본 발명에 따른 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치의 구성을 설명하기 위한 도면이다.

[0053] 도 2를 참고하면, 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치은 폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점(AMD1,AMD2, AMD3)에서 산성광산배수를 채수하여, 각 지점별(AMD1, AMD2, AMD3)로 상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도를 계측하는 제1계측부(20), 각 지점(AMD1, AMD2, AMD3) 바닥에서 바이오매트를 채취하여, 각 지점별(AMD1, AMD2, AMD3)로 바이오매트의 중금속 함량을 계측하는 제2계측부(30), 각 지점별(AMD1, AMD2, AMD3)로 산성광산배수의 중금속 유출 질량을 산정하는 유출 질량 산정부(40), 상류 지점(AMD1)과 하류(AMD3) 지

점간의 중금속 유출 질량 차이와 중금속 함량의 차이를 분석하는 분석부(50) 및 분석된 결과를 토대로 중금속 제거 효율을 산정하는 제거 효율 산정부(60)를 구비한다.

[0054] 제1계측부(20)는 폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점(AMD1, AMD2, AMD3)에서 산성광산배수를 각각 채수하여, 각 지점별로 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도를 계측한다. 제1계측부(20)는 배수로의 3개 지점(AMD1, AMD2, AMD3)에서 채수된 물 시료는 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기를 이용하여 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도를 계측하며, 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도에 대한 상관성 분석을 수행하는 상관성 분석부(21)를 포함한다. 이때, 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도 계측 방법은 후술되는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법에서 자세히 설명하기로 한다.

[0055] 여기 본 발명에서의 산성광산배수 수질 성분은 수소이온농도(pH), 산화전위(Eh), 전기전도도(EC), 용존산소(DO), 수온 및 유량이다. 그리고 본 발명에서의 중금속은 유해원소비소(As), 카드늄(Cd), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 하나 또는 그 이상의 혼합물인 것으로 하나, 일반적으로 비소 · 안티모니 · 납 · 수은 · 카드뮴 · 크로뮴 · 주석 · 아연 · 바륨 · 비스무트 · 니켈 · 코발트 · 망가니즈 · 바나듐 · 셀레늄 등 주기율표 상의 아래쪽에 주로 위치하고 있는 비중 4 이상의 무거운 금속원소를 말한다.

[0056] 제2계측부(30)는 폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점(AMD1, AMD2, AMD3) 바닥에서 바이오매트를 채취하여, 각 지점별로 바이오매트의 중금속 함량을 계측하며, 이를 위해 전처리부(31)와 용출부(32)를 포함한다. 전처리부(31)는 전함량 분석법으로 바이오매트의 전처리를 수행하고, 용출부(32)는 전처리된 바이오매트를 오븐에서 건조한 후 3g 취하여 용액 100ml와 혼합하여 중금속을 용출한다.

[0057] 유출 질량 산정부(40)는 각 지점별(AMD1, AMD2, AMD3)로 산성광산배수의 중금속 유출 질량을 산정한다. 이때, 중금속 유출 질량은 상기 산성광산배수의 수질 성분 중 유량과 중금속 농도를 이용하여 산정되며, 이는 후술되는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법에서 자세히 설명하기로 한다.

[0058] 분석부(50)는 상류 지점(AMD1)과 하류 지점(AMD3)간의 중금속 유출 질량 차이와 중금속 함량의 차이를 분석하고, 제거 효율 산정부(60)는 분석된 결과를 토대로 중금속 제거 효율을 산정한다. 즉, 분석부(50)는 산성광산배수 배수로의 상류와 하류 2개 지점(AMD1, AMD3)에서 중금속 유출질량 차이를 계산하고, 제거 효율 산정부(60)는 배수로 구간에서 산성광산배수 내 중금속 이온의 침전과 흡착에 의한 중금속 제거 질량 및 중금속을 제거할 수 있는 성능을 표시하는 제거 효율을 산정하는데, 이 또한 후술되는 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법에서 자세히 설명하기로 한다.

[0059] 도 3은 본 발명에 따른 산성광산배수 내 중금속 제거 효율을 산정하는 방법의 순서를 설명하기 위한 도면이고, 도 4는 산성광산배수의 중금속 유출질량 비율을 설명하기 위한 도면이고, 도 5는 산성광산배수 유출지점에서 이격된 거리 대 중금속 농도의 회귀함수 그래프를 나타낸 도면이다.

[0060] 도 3을 참조하여 설명하면, 먼저 폐광 배수로의 상류, 중류 및 하류 지점(AMD1, AMD2, AMD3)에서 산성광산배수를 채수하여, 각 지점별(AMD1, AMD2, AMD3)로 상기 산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도를 계측한다.(S10)

[0061] 다음으로, 각 지점(AMD1, AMD2, AMD3) 바닥에서 바이오매트를 채취하여, 중금속 함량을 계측한다. 채취한 바이오매트의 전처리를 전함량 분석법으로 수행한 후 오븐에서 건조한 후 3g 취하여 용액 100ml와 혼합하여 중금속을 용출한다.(S20)

[0062] 폐광산에서 유출되고 있는 산성광산배수의 현장수질 및 중금속 농도를 파악하기 위해 3개 지점(AMD1, AMD2, AMD3)에서 6회 동안 관측된 자료의 통계량을 아래의 [표1]과 같이 산정하였다.

표 1

[0063]

Component	N	Range	Min	Max	Mean
pH	18	0.58	2.28	2.86	2.59
Eh (mV)	18	141.1	447.4	588.5	508.2
EC (uS/cm)	18	867.0	1993.0	2860.0	2332.7

DO (mg/L)	18	2.72	6.74	9.46	7.82
T (℃)	18	11.9	10.8	22.7	18.6
As (mg/L)	12	2.62	0.15	2.77	0.82
Cd (mg/L)	15	0.21	0.15	0.36	0.23
Cu (mg/L)	18	44.74	7.53	52.27	28.06
Fe (mg/L)	18	356.83	81.87	438.70	251.53
Mn (mg/L)	18	9.74	6.70	16.44	11.61
Zn (mg/L)	18	31.07	12.87	43.94	25.41

[0064] pH는 2.28~2.86의 범위이고 평균은 2.59로서 강산성이었고, Eh 성분은 447.4~588.5 mV 범위를 가진 산화환경으로 나타났다. 연구지역에서 pH 및 Eh 성분에 의한 산화-환원 환경은 전형적인 광산수의 범위에 해당하였다. EC는 1,993~2,860 uS/cm의 범위로서 높게 나타났으며, 이는 산성광산배수 내에 용존된 중금속 이온들의 높은 함유량에 의한 것이다. DO 성분의 범위는 6.74~9.46 mg/L이었으며, 폐광산 유출지점에서 하류부로 이동할수록 대기와의 접촉에 의한 산소의 용존도가 높게 나타났다. 수온은 10.8~22.7℃로서 그 평균은 18.6℃이었으며, 3~9월의 계절 변화와 폐광산에서 유출되는 지하수의 수온이 혼합되어 나타났다. 관측기간 동안 산성광산배수 내 중금속은 As 0.15~2.77 mg/L, Cd 0.15~0.37 mg/L, Cu 7.53~52.27 mg/L, Fe 81.87~438.70 mg/L, Mn 6.70~16.44 mg/L, Zn 12.87~43.94 mg/L 범위를 나타냈으며, 산성광산배수 내 중금속의 평균 농도는 Fe > Cu > Zn > Mn > As > Cd 순으로서 Fe 성분이 가장 높았다.

[0065] 그 다음 산성광산배수의 현장수질 및 중금속 성분에 대한 상관성 분석을 아래의 [표2]와 같이 수행하였다.

표 2

[0066]

Component	pH	Eh	EC	DO	T	Cu	Fe	Zn	As	Cd	Mn
pH	1.00										
Eh	-0.03	1.00									
EC	-0.26	-0.47	1.00								
DO	0.29	0.19	-0.75	1.00							
T	0.63	-0.25	0.28	0.01	1.00						
Cu	-0.36	-0.16	0.22	0.02	0.04	1.00					
Fe	-0.27	-0.56	0.79	-0.51	0.38	0.54	1.00				
Zn	-0.23	-0.21	0.19	0.10	0.13	0.98	0.51	1.00			
As	0.07	-0.31	0.57	-0.57	-0.32	0.11	0.26	0.12	1.00		
Cd	-0.44	-0.19	0.70	-0.66	-0.14	0.31	0.48	0.26	0.75	1.00	
Mn	-0.25	-0.46	0.45	-0.09	0.27	0.68	0.64	0.68	0.14	0.62	1.00

[0067] 현장수질 중 DO와 EC의 상관계수가 ?0.75로서 높은 음의 상관성을 보였으며, 이는 산성광산배수가 배수로 하류로 이동하는 동안 대기의 산소와 접촉하면서 DO 성분은 증가하고 산성광산배수 내 중금속 성분이 배수로 바닥에 침전되면서 EC는 감소하기 때문이다. Fe, As 및 Cd 성분들은 DO 성분과는 음의 상관성을 EC 성분과는 양의 상관성을 보였으며, 이는 산성광산배수 하류부로 갈수록 DO 성분이 증가하여 호기성 철박테리아에 의한 중금속 성분들이 배수로 바닥에 침전되고 흡착되었기 때문이다. 산성광산배수 내 중금속 성분들 중 EC와 상관성이 가장 높은 성분은 Fe 이었으며, 이는 산성광산배수 내 Fe 성분의 함유량이 다른 중금속 성분들에 비해 매우 많았기 때문에 Fe 성분의 증감에 따른 EC 값의 변화가 지배적으로 나타났다.

[0068] 다음으로, 각 지점별로 상기 산성광산배수의 중금속 유출 질량을 산정한다.(S30)

[0069] 산성광산배수를 통해 유출되는 중금속의 질량을 유량과 중금속 농도를 이용하여 3개 지점(AMD1, AMD2, AMD3)에

서 산정하였으며, 산성광산배수를 통해 유출되는 6개 중금속 성분의 관측지점별 1일 유출질량과 평균을 아래의 [표3]과 같이 정리하였다

[0070] 도 4에 도시된 바와 같이, 관측시기별 1일 평균 유출질량은 As를 제외하고는 강수량이 많았던 7월에 가장 높았으며, 일광 폐광산에서 유출되는 중금속의 1일 평균 질량은 Fe > Cu > Zn > Mn > As > Cd의 순으로 나타났다. 관측기간 동안 1일 평균 유출질량은 As 0.07 kg, Cd 0.03 kg, Cu 5.07 kg, Fe 36.87 kg, Mn 1.79 kg, Zn 4.46 kg으로서, Fe이 평균적으로 전체 유출질량의 76% 정도를 차지하고 있으며, As와 Cd의 유출질량은 1% 미만으로 낮았다. 산성광산배수 내 중금속의 함량변화는 AMD1에 비해 크게 낮아지지는 않았지만, 하류부로 갈수록 감소하는 경향으로 나타났다.

[0071] 산성광산배수 내 중금속 유출질량이 하류부로 갈수록 감소하는 것은 호기성 박테리아에 의한 Fe의 침전으로 인해 바이오매트의 형성이 1차적인 원인이며, 또한 As 성분이 바이오매트에 흡착되어 산성광산배수 내 중금속 유출질량의 감소가 2차적인 원인이다.

표 3

[0072]

Heavy metals	Sampling period	AMD1	AMD2	AMD3	Average
As	March	0.00	0.00	0.00	0.00
	April	0.06	0.04	0.02	0.04
	May	0.30	0.24	0.20	0.25
	June	0.05	0.03	0.02	0.03
	July	0.10	0.06	0.06	0.07
	September	0.00	0.00	0.00	0.00
	Average	0.09	0.06	0.05	0.07
Cd	March	0.00	0.00	0.00	0.00
	April	0.04	0.03	0.02	0.03
	May	0.04	0.03	0.03	0.03
	June	0.02	0.02	0.01	0.02
	July	0.08	0.07	0.07	0.07
	September	0.02	0.01	0.01	0.02
	Average	0.03	0.03	0.02	0.03
Cu	March	2.48	2.09	2.08	2.22
	April	4.29	2.50	3.53	3.44
	May	4.29	3.81	3.80	3.97
	June	1.61	1.38	1.39	1.46
	July	20.71	17.09	17.47	18.42
	September	1.20	0.79	0.65	0.88
	Average	5.76	4.61	4.82	5.07
Fe	March	20.93	14.55	16.61	17.36
	April	36.66	20.76	30.81	29.41
	May	38.72	33.20	32.22	34.72
	June	30.98	25.24	23.49	26.57
	July	124.59	93.33	95.91	104.61
	September	9.28	9.31	7.03	8.54
	Average	43.53	32.73	34.34	36.87
Mn	March	1.11	0.97	0.96	1.01
	April	1.74	1.30	0.71	1.25
	May	1.48	1.34	1.33	1.38
	June	0.94	0.84	0.84	0.87
	July	6.10	5.10	5.23	5.48
	September	0.85	0.75	0.71	0.77
	Average	2.04	1.72	1.63	1.79

Zn	March	2.10	1.84	1.80	1.91
	April	3.58	2.07	2.95	2.87
	May	3.74	3.33	3.31	3.46
	June	1.55	1.31	1.32	1.39
	July	17.41	15.04	15.16	15.87
	September	1.49	1.22	1.10	1.27
	Average	4.98	4.13	4.27	4.46

[0073] 다음으로, 상기 상류 지점(AMD1)과 하류 지점(AMD3)간의 중금속 유출 질량 차이와 중금속 함량의 차이를 분석하여 중금속 제거 효율을 산정한다.(S40, S50)

[0074] 산성광산배수 배수로의 상류부(AMD1)와 하류부(AMD3) 2개 지점에서 중금속 유출질량 차이를 계산하여, 배수로 구간에서 산성광산배수 내 중금속 이온의 침전과 흡착에 의한 중금속 제거질량 및 제거효율을 아래의 [표4]와 같이 산정하였다.

표 4

[0075]

Heavy metals	Sampling period	Removal mass (kg/day)	Average mass (kg/day)	Removal efficiency (%)	Average efficiency (%)
As	March	0.00	0.04	0.00	44
	April	0.04		66.67	
	May	0.10		33.33	
	June	0.03		60.00	
	July	0.04		40.00	
	September	0.00		0.00	
Cd	March	0.00	0.01	0.00	33
	April	0.02		50.00	
	May	0.01		25.00	
	June	0.01		50.00	
	July	0.01		12.50	
	September	0.01		50.00	
Cu	March	0.40	0.94	16.13	16
	April	0.76		17.72	
	May	0.49		11.42	
	June	0.22		13.66	
	July	3.24		15.64	
	September	0.55		45.83	
Fe	March	4.32	9.18	20.64	21
	April	5.85		15.96	
	May	6.50		16.79	
	June	7.49		24.18	
	July	28.68		23.02	
	September	2.25		24.25	
Mn	March	0.15	0.41	13.51	20
	April	1.03		59.20	
	May	0.15		10.14	
	June	0.10		10.64	
	July	0.87		14.26	
	September	0.14		16.47	
Zn	March	0.30	0.71	14.29	14
	April	0.63		17.60	
	May	0.43		11.50	
	June	0.23		14.84	
	July	2.25		12.92	
	September	0.39		26.17	

[0076] 산성광산배수 내 중금속의 제거질량은 Fe > Cu > Zn > Mn > AS > Cd 순으로서 용존된 중금속 성분 함량과 동일하였다. 중금속 제거질량이 1일 평균 0.5 kg 이상인 Fe, Cu, Zn 성분은 7월에 가장 많은 제거질량을 보였으며, 제거효율은 3개 성분 모두 9월에 가장 높게 나타났다. 중금속 제거질량이 7월에 가장 많은 것은 우기로서 산성광산배수 내 중금속 함량이 매우 높았기 때문이다. 산성광산배수 내 중금속 유출질량의 평균적인 제거효율은 14~21%의 범위로 나타났으며, Fe 성분의 제거효율이 21%로서 가장 높았다. 이는 산성광산배수 내에 존재하는 호기성 박테리아에 의한 Fe 성분의 침전이 발생하고, 이로 인해 바이오매트가 형성되었기 때문이다. 중금속 제거질량이 1일 평균 0.5 kg 이하인 Mn, As, Cd 성분의 제거질량은 3월과 4월에 많았으며, 제거효율은 모두 4월에 가장 높았다. 제거효율의 평균은 20~45% 정도로 나타났으며, As와 Cd의 제거효율이 30% 이상으로 나타난 것은 유출질량이 미량이어서 상대적으로 높게 산정된 것이다.

[0077] 산성광산배수 내 중금속 성분이 배수로에서 제거되는 정도를 분석하기 위해,도 5에 도시된 바와 같이 산성광산배수 유출지점에서 이격된 거리 대 중금속 농도의 회귀함수 그래프를 작성하였다. AMD1, AMD2 및 AMD 3 지점들은 폐광산에서 배수로를 따라 30 m, 165 m 및 295 m 정도에 이격되어 있다. 모든 중금속 성분은 로그감소함수에 가장 적합하였으며 그 결정계수들은 0.85 이상으로 높은 적합성을 보였다. 로그함수 기울기의 절대값은 As, Cd 성분을 제외하고 대부분 6월과 7월에 가장 높았으며, 3~5월 사이에 가장 낮은 것으로 나타났다. 폐광산에서 이격거리에 따른 중금속 농도의 로그감소함수의 평균적인 기울기는 As -0.19, Cd -0.02, Cu -2.61, Fe -36.33, Mn -0.75 및 Zn -1.87로서 배수로에서 As, Cd 및 Mn의 제거 정도는 미미하고 Fe 성분은 배수로에서 많은 양이 제거되는 것으로 추정되었다.

[0078] 산성광산배수에서 제거된 중금속 성분이 침전 및 흡착되어 있는 바이오매트(배수로 바닥에 형성되어 있음) 내 중금속 함량을 분석한 결과, Fe 성분이 가장 높고 나머지 성분의 함량은 As > Cu > Mn > Zn > Cd의 순으로 아래의 [표5]와 같이 나타났다. 바이오매트 내 중금속 함량은 Cu와 Zn을 제외하고는 갱내수 유출지점에서 멀어질수록 감소하는 경향을 보였다. 바이오매트 내 중금속의 상대적인 비율은 Fe 성분이 97.50%로 가장 높고, As가 2.25%, Cd, Cu, Mn 및 Zn의 합이 0.25%를 차지하고 있다. 바이오매트에서 Fe의 존재 형태는 산화철과 수산화철인 것으로 보고되었으며, 이는 호기성 철박테리아에 의한 산성광산배수 내 Fe 성분의 침전에 의해 형성된 것이다. 산성광산배수 내 As의 함량은 0.14%로서 매우 적었지만, 바이오매트에서 As의 함량이 2.25%로서 상대적으로 16배 이상 높았다. 호기성 환경에서 무기비소는 비산염(H2AsO4 혹은 HAsO42-)의 형태로 존재하고, 비산염 형태는 용해도가 매우 높고 산화철과 수산화철에 흡착이 발생하기 때문이다.

[0079] 본 발명을 다시 정리하면, 일광 폐광산에서 유출되는 산성광산배수 내 중금속 1일 평균 유출질량은 Fe > Cu > Zn > Mn > As > Cd 순으로 나타났으며, 강수량이 가장 많았던 7월에 모든 성분의 유출질량이 가장 높았다. 산성광산배수 내 중금속 질량은 갱내수 유출지점에서 하류로 갈수록 감소하였으며, 호기성 환경에서 철박테리아에 의한 Fe 성분의 침전, 다른 중금속 성분들의 공침전 및 As 성분의 흡착에 의한 것이다. 갱내수를 통해 유출된 중금속 성분이 배수로 구간에서 제거된 질량은 Fe 성분이 1일 평균 9.18 kg으로서 가장 높았으며, 나머지 중금속 성분들의 1일 평균 제거질량은 1 kg 미만이었다. 본 발명의 연구 지역은 호기성 환경에 노출된 산성광산배수 내에서는 철박테리아에 의해 Fe 성분의 침전이 발생하고, 이로 인해 산화철과 수산화철로 구성된 바이오매트가 형성되었다. 철박테리아에 의한 침전으로 산성광산배수 내 Fe 성분의 제거효율은 21% 정도로 나타났으며, 1일 평균 제거질량이 1 kg 이하인 미량의 As 성분은 제거효율이 40% 이상으로 높았다. 산성광산배수 내에 비해 바이오매트에 함유된 As의 상대함량은 16배 이상 증가하였으며, 이는 갱내수에서 산성광산배수에 용존되어 이송되는 As 성분이 수로 바닥의 바이오매트에 흡착되었기 때문이다. 즉, 본 발명의 결과 분석을 통해 광산 갱내에서 형성된 산성광산배수가 외부로 유출되어 호기성 철박테리아의 활동으로 수중 Fe 성분이 침전되어 바이오매트를 형성하고 다른 중금속 성분들이 바이오매트에 흡착되는 것을 확인할 수 있었다.

[0080] 이처럼, 본 발명에 따른 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치 및 그 방법은 폐광 갱내에서 지속적으로 유출되는 산성광산배수 내 중금속 성분의 종류와 질량에 대한 정량적인 정보를 복원 설계에 반영하고, 폐광에서 유출되는 산성광산배수 내 중금속 유출질량의 시공간적인 변동을 관측하여, 시공간적인 변동에 따른 산성광산배수 내 중금속 성분들의 제거 효율을 산정할 수 있다.

[0081] 전술한 본 개시의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 개시가 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 개시

의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0082] 본 개시의 보호 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0083] 10 : 산성광산배수 내 중금속 제거 효율 산정 장치

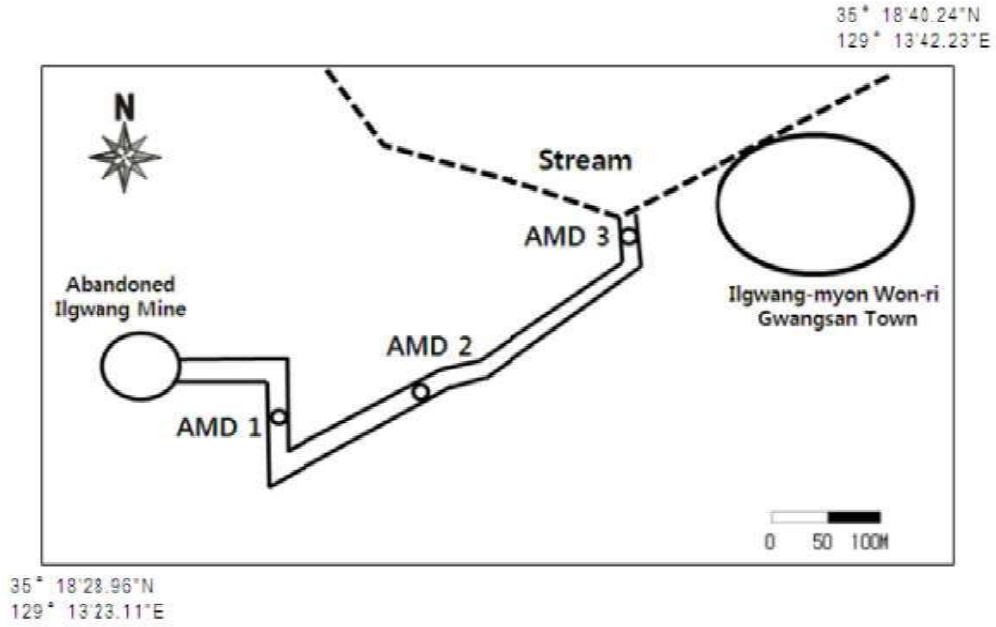
20 : 제1계측부 30 : 제2계측부

40 : 유출 질량 산정부 50 : 분석부

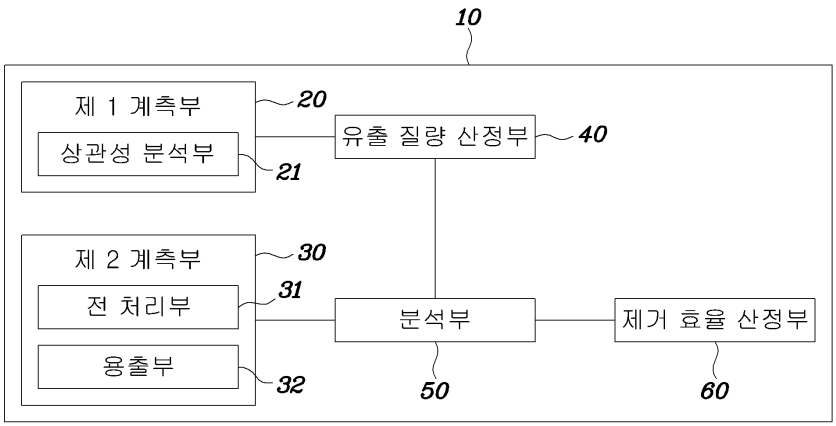
60 : 제거 효율 산정부

도면

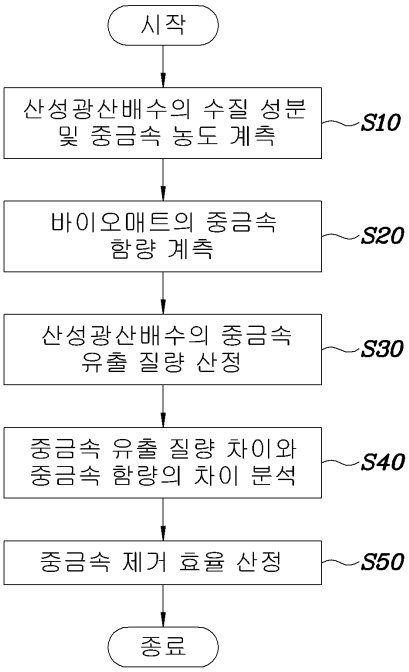
도면1



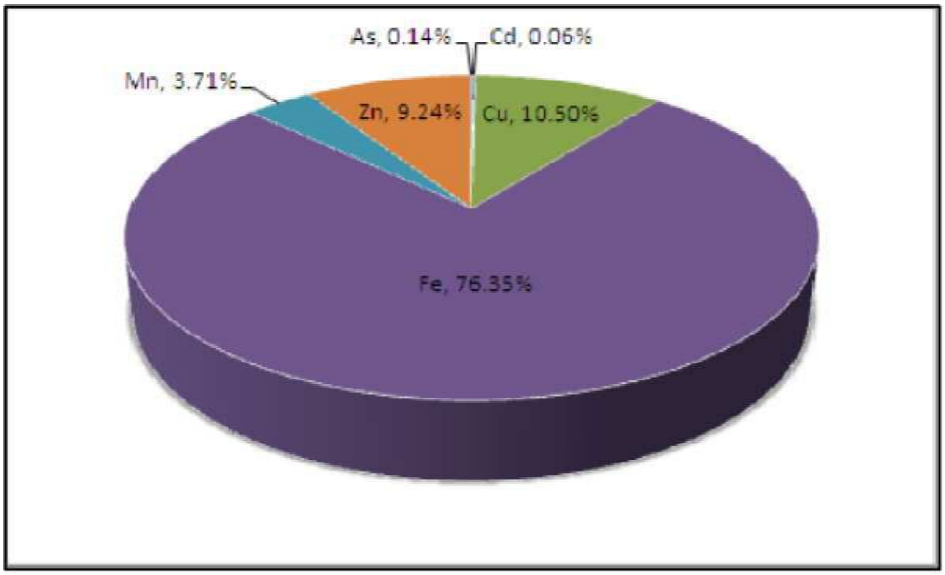
도면2



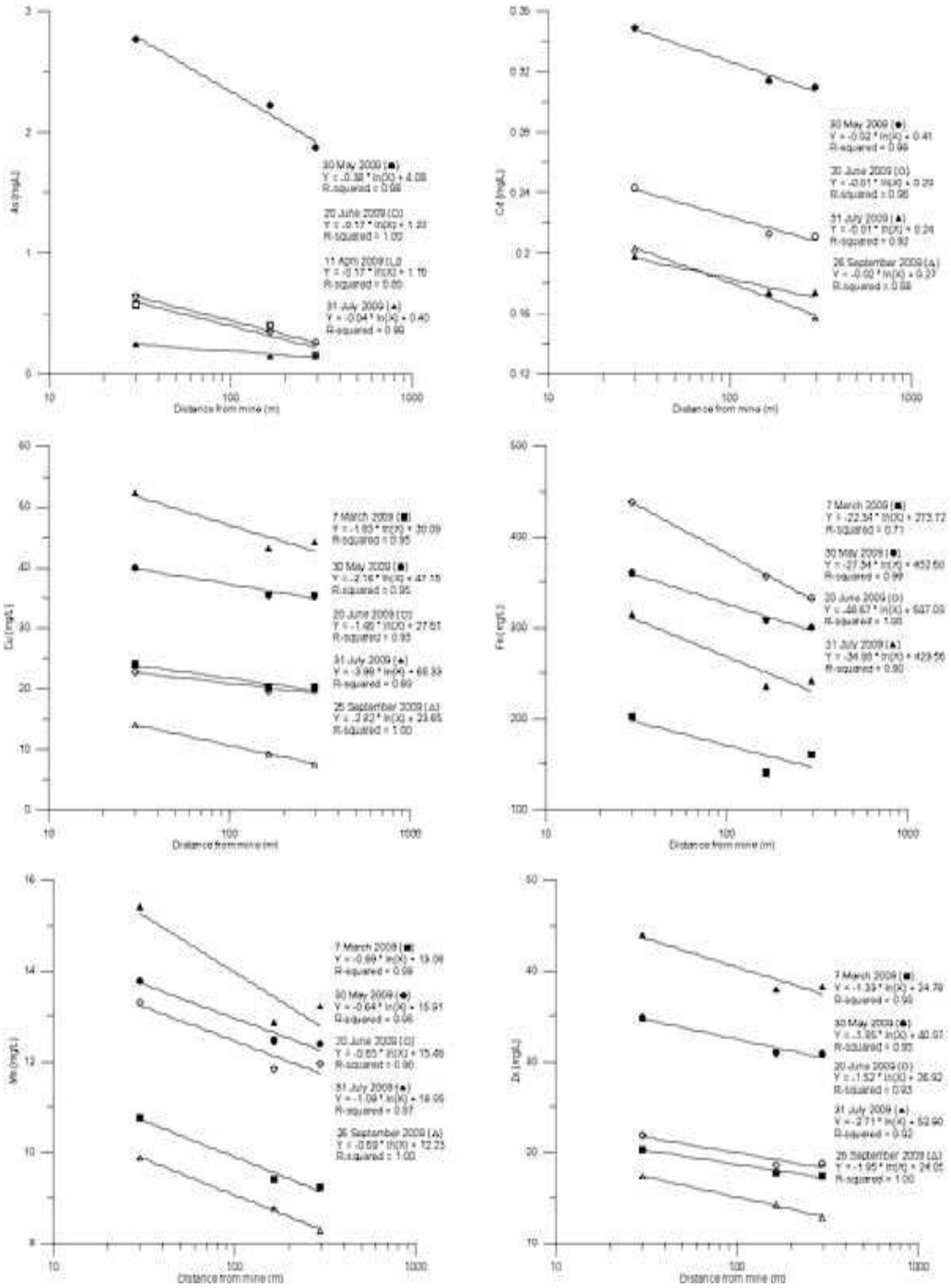
도면3


시작
산성광산배수의 수질 성분 및 중금속 농도 계측
S10
바이오매트의 중금속 함량 계측
S20
산성광산배수의 중금속 유출 질량 산정
S30
중금속 유출 질량 차이와 중금속 함량의 차이 분석
S40
중금속 제거 효율 산정
S50
종료

도면4


As, 0.14%
Cd, 0.06%
Mn, 3.71%
Zn, 9.24%
Cu, 10.50%
Fe, 76.35%

도면5


As (mg/L)
Distance from mine (m)
30 May 2009 (■)
20 June 2009 (○)
11 April 2009 (□)
31 July 2009 (▲)
Cd (mg/L)
Distance from mine (m)
30 May 2009 (●)
30 June 2009 (◇)
31 July 2009 (▲)
26 September 2009 (△)
Cu (mg/L)
Distance from mine (m)
7 March 2009 (■)
30 May 2009 (●)
20 June 2009 (◇)
31 July 2009 (▲)
26 September 2009 (△)
Fe (mg/L)
Distance from mine (m)
7 March 2009 (■)
30 May 2009 (●)
20 June 2009 (◇)
31 July 2009 (▲)
Mn (mg/L)
Distance from mine (m)
7 March 2009 (■)
30 May 2009 (●)
20 June 2009 (◇)
31 July 2009 (▲)
26 September 2009 (△)
Zn (mg/L)
Distance from mine (m)
7 March 2009 (■)
30 May 2009 (●)
20 June 2009 (◇)
31 July 2009 (▲)
26 September 2009 (△)