연구논문

대봉광산 주변지역 오염토양의 특성 및 정화기술

박제현¹⁾ · 박주현¹⁾ · 양수찬²⁾ · 김장남³⁾ · 유승호⁴⁾ · 정문영^{4)*}

The Properties and Remediation Technologies of Contaminated Soil in the Vicinity of Daebong Mine

Jay Hyun Park, Ju Hyun Park, Su Chan Yang, Jang Nam Kim,

Seung Ho Yu, and Moon Young Jung*

(Received 27 November 2017; Final version Received 20 December 2017; Accepted 22 December 2017)

Abstract : As soil particle in the vicinity of Daebong mine became finer, concentration of heavy metals increased, especially arsenic(As) and lead(Pb) excelling worrisome level of 1st area in Korea. As and Pb were concentrated in less than 150 μ m of particle size. Among metal compounds found by sequential extraction, the residual phase of As and Pb were about 50% and 20%, respectively. The minerals (lavendulan containing As, lanarkite containing Pb and guitermanite containing As and Pb) were identified though XRD. As a result of (-150 μ m) soil purification experiments, the removal efficiency of As and Pb only using soil washing were 23% and 50%, respectively. The removal efficiency of As and Pb only by reverse flotation were 38% and 43%, each. However, when soil washing after reverse flotation, the cumulative removal efficiency of As and Pb were maximum 56% and 75%, respectively. Thus, in the combination of reverse flotation and soil washing, soil contaminated with metals could be remediated to meet the worrisome level of 1st area.

Key words : Particle size distribution, Heavy metals, Sequential extraction, Soil washing, Reverse flotation

요 약: 대봉광산 주변 A 지역의 토양에 대한 입도분포도 및 중금속 함량분석 결과, 토양입자가 미립일수록 중금속 함량이 증가하여 비소와 납은 1지역 토양오염 우려기준을 초과하고 있다. 특히, 150 μm 이하의 입도군 (무게분율 40%)에 비소와 납이 농집되어 있었다. 연속추출법으로 파악한 비소와 납의 존재형태 가운데, 토양세척으로 추출 제 거하기 어려운 잔류형태는 각각 50%와 20% 정도이었다. XRD분석을 통해 비소가 포함된 라벤듈란(NaCaCu₅(AsO₄)₄ Cl·₅H₂O), 납이 포함된 라나카이트(Pb₂(SO₄)O) 그리고 납과 비소가 포함된 기터마나이트(Pb₃As₂S₆)의 광물이 확인 되었다. 150 μm 이하 토양(As함량 50 mg/kg, Pb함량 698 mg/kg)에 대한 정화실험 결과, 비소와 납의 제거율은 토양세 척만으로는 각각 23%와 50% 그리고 역부선만으로는 각각 38%와 43%이었다. 그러나 토양세척 후 역부선에 의한 누 적 비소 제거율은 최대 56% 그리고 누적 납 제거율은 최대 75%이었다. 따라서 역부선과 토양세척을 병행하여 수행할 경우 대봉광산 주변지역의 중금속 오염토양을 1지역 우려기준 이하로 정화시킬 수 있었다.

주요어: 입도분포도, 중금속, 연속추출법, 토양세척, 역부선

서 론

국내의 폐금속광산은 2016년도 기준으로 2,482개소로 전국에 산재하고 있고, 중금속 물질에 의한 주변 농경지 오

*Corresponding Author(정문영)

E-mail; myjung@semyung.ac.kr

Address; Department of Bio & Environmental Eng., Semyung University, Choongbuk, Korea 염이 심각한 상태이다. 환경부는 1992년부터 전국의 폐금 속광산에 대해 토양오염실태 조사를 실시하였다. 2016년 까지 완료된 1,536개 폐금속광산 조사결과에 따르면 672 여개소의 폐금속광산 및 주변 토양에서 비소, 카드뮴 등의 중금속이 토양오염우려/대책기준을 초과하였고, 하천 및 저질토, 농산물에서도 중금속이 검출된 것으로 보고되었 다. 이러한 오염된 광산 중 192개소에 대해 산업통상자원 부 등이 토양오염방지사업 등 광해방지사업을 완료하였으 며, 나머지 기준 초과된 광산에 대해서도 지속적으로 방지 사업이 추진될 예정이다(Ministry of Environment, 2017). 최근 토양 정화기술의 연구는 토양을 귀중한 자원으로 인

¹⁾ 한국광해관리공단 광해기술원 기술연구센터

²⁾ 주식회사 산하이엔씨 기술연구소

³⁾ 주식회사 시엠씨

⁴⁾ 세명대학교 바이오환경공학과

식하고 오염토양 정화시 토양의 물리화학적 특성을 보존해 적극적인 정화토양의 재사용을 가능케 하는 것을 고려하고 있다(Yi et al., 2012). 중금속으로 오염된 토양의 복원기술 은 크게 중금속을 용출 또는 탈착시키는 기술과 중금속의 이동을 원천적으로 봉쇄하는 고정화 또는 안정화기술로 대 별할 수 있다. 현재 국내외에서 중금속 오염토양 문제를 해 결하기 위해 고형화/안정화법, 토양세정법, 토양세척법, 식 물정화법, 부유선별법 등 여러 가지 토양복원기술이 연구 개발되고 있다(Lee, 2002; Vanthuyne et al., 2003; Choi et al., 2005; Dermont et al., 2008; Ko et al, 2010). 그러나중 금속 시험법이 2009년부터 1 M HCl 용출시험법에서 왕수 추출법에 의한 전함량분석법으로 개정됨에 따라 중금속 오 염토양 처리를 위해 그동안 주로 사용해 왔던 고형화/안정 화기술은 더 이상 적용이 어려운 상황이다. 따라서 토양 내 존재하는 중금속을 근원적으로 분리 제거하는 기술개발이 시급한 실정이다. 한편, 토양 내 존재하는 각 중금속은 그의 존재형태 및 거동특성이 다르다. 특히 비소와 중금속은 그 의 물리화학적 특성이 매우 다르므로 동시 처리에 어려움 이 따른다. 궁극적으로 비소와 중금속 오염토양을 제대로 복원하기 위해서는 비소와 중금속의 존재형태를 정확히 파 악하는 연구를 선행하고, 이를 바탕으로 적절한 정화법을 선택하여야만 한다(Dermont et al., 2008; Ko et al, 2010; Kim et al., 2014; Kim et al., 2015; Jung et al., 2015). 한편, 본 연구 대상지역인 대봉광산은 충청남도 청양군 남양면에 위치하며 광구등록년도는 1912년으로 1900년대 초반부터 금, 은, 동, 아연광이 개발되어 1999년도에 광업권이 소멸 되었다. 등록광업권자는 미상이나 해방 후 대명광업(주)이 개발하여 1988년 최종광업권자인 영풍광업(주)으로 이전 된 당시 국내 최대의 금 광산으로 과거 자료에 기록된 생산 량은 금 3,587 kg, 은 36 kg이며, 현재 매립된 것으로 추정되 는 광물찌꺼기의 양은 약 22,500 m³이다(Ministry of Trade. Industry and Energy, 1990; Korea Mine Reclamation Corp., 2009). 가행당시 및 폐광 후에 선광장 및 광미 적치 장에서 유실된 광물찌꺼기 및 폐석 등 중금속 오염원이 인 근의 수계와 토양으로 유입되었을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 대봉광산 주변지역의 오염토양을 대상으로 토성 그리고 중금속화합물의 존재형태를 파악하 고 이들 오염물질 제거에 적합한 토양 정화기술을 개발하 기 위한 실험을 수행하였다.

연구방법

시료채취 및 특성 분석

본 연구에 사용한 토양시료는 대봉광산 지역의 수계를 중심으로 지역주민의 탐문을 거쳐 인근 지역인 A지역에서

인위적으로 굴토된 절개면의 토양을 채취하였다. 오염토 양 시료채취 지역은 지번을 정확히 밝힐 수 없어 편의상 대 봉광산 부근 A지역으로 기술하였다. 토양시료의 대표성을 위하여 A 지역을 세 지점으로 나누어 각각 0~30 cm 심도의 표토를 채취하였다. 채취한 토양시료는 실험실에서 자연 건조 후 균일하게 배합하고 10 mesh 체로 분립하여 2 mm 이하의 입도군을 연구용 시료로 사용하였다. 먼저 대봉광 산 주변 A지역의 토성을 확인하기 위하여 진동체분석기 (FRITSCH사의 analysette 3)를 사용하여 습식분급을 수행 하였다. 이때 공급되는 공정수의 유량은 2.5 ml/sec, 진동폭 은 1.5 mm, 진동시간은 5초, 분급시간은 총 20분이며 입도 분급 구간은 5구간으로 각각 10, 50, 325 mesh 표준체를 이 용하여 입도 분류 한 다음 비중계법으로 모래, 미사, 점토의 함량을 구분하였다. 또한 토양시료의 입도분포도와 입도 군에 따른 중금속 함량을 확인하기 위한 토양시료를 10,18, 100, 200, 325 mesh 표준체로 체질한 다음, 분리된 시료 3 g 을 취해 토양오염공정시험기준에 따라 왕수추출 후 THERMO사의 ICAP 6000 유도결합플라즈마원자방출분 광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES)를 이용하여 분석하였다.

토양시료 내에 존재하는 중금속 오염원의 광물학적 특성 규명을 위해 200 mesh 표준체로 분리하여 +0.075 mm시료 와 -0.075 mm시료에 대해 X선 회절분석(XRD)을 실시하 였다. XRD분석은 Rigaku사의 D/MAX-2500V/PC를 이 용하여 Cu- K_{α} 광원으로 수행하였으며, 분석조건은 2 theta 5~65°의 범위에서 스캔속도(scan speed)는 1°/min, 스탭 사이즈(step size)는 0.01°이었다.

한편 토양에 존재하는 오염물질은 화학적 결합에 따라 이동성 및 용해도가 상이하며, 이는 오염물질을 제거하는 정화공법의 효율성과 직결된다. 따라서 토양 내에 존재하 는 오염물질 중 비소화합물의 존재형태는 Wenzel의 5단계 연속추출 방법(Wenzel *et al.*, 2001) 그리고 납화합물의 존 재형태는 Tessier가 개발하고 Li가 개선한 5단계 연속추출 방법(Li *et al*, 1995)에 따라 순차적으로 단계별 추출을 실 시하여 파악하였다.

토양세척 및 역부선 실험

대봉광산 주변 A지역 오염토양에 대한 중금속 함유 입자 제거를 위한 정화실험은 공기유량 조절기가 부착된 Sub-A 형 부선기(KHD Humboldt Wedag AG)를 이용하여 1회 1 인자 역부선 실험을 실시하였다. 10% 농도로 제조한 토양 슬러리를 충분히 교반 분산시킨 후 부선시약을 투입하고 일정시간동안 교반하면서 조건부여(conditioning)한 다음 일정량의 압축공기를 주입하여 부유물(오염물)과 잔유물 (정화토)을 회수하였다. 회수한 부유물과 잔유물은 각각 진

Function	Symbol	Chemical composition	Maker	
Collector	Oleic Acid	C ₁₇ H ₃₃ COOH	Samchun	
Frother	AF 65	H(C ₃ H ₆ O) _{6.5} OH	Cytec	
	Sulfuric acid	H_2SO_4	Samchun	
Washing agent	Oxalic acid	$C_2H_2O_4$	Samchun	
	EDTA	Ethylenediaminetetraacetate	Sigma-Aldrich	

Table 1. Reagents used in this study

		Co					
Area	Particle fraction	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Particle size
1st area -	Worrisome level	25	4	150	200	300	(wt. %)
	Countermeasure standards	75	12	450	600	900	
Site A	total soil	70.7	1.7	100.2	612.8	124.7	100
	more than 1 mm	74.8	14.4	232.7	823.9	549.1	0.46
	$1\ mm\ \sim\ 0.15\ mm$	13.5	0.6	26.1	112.2	54.9	59.45
	$0.15\ mm\ \sim\ 0.075\ mm$	29.1	1.3	48.5	249.9	93.6	22.03
	$0.075\ mm\ \sim\ 0.045\ mm$	49.1	2.3	89.6	454.3	158.7	10.29
	less than 0.045 mm	203.6	13.6	379.0	2630.5	613.1	7.78

공여과하고 여과케잌을 105°C에서 건조한 후 무게를 측정 하여 오염토 제거율을 구하였다. 그리고 토양오염공정시 힘법에 따라 각각에 대한 중금속 함량을 분석하여 중금속 제거율을 구하였다.

또한 토양세척실험은 250 ml 삼각플라스크와 진탕교반 기를 이용하여 진행하였다. 역시 토양세척실험 후 회수한 진공 여과케잌(세척토양)은 105°C에서 건조하고 토양오 염공정시험법에 따라 As와 Pb함량을 분석하여 각각의 제 거율을 구하였다. Table 1은 본 연구에 사용한 부선시약 및 세척제이다. 그리고 용수는 수돗물을 사용하였다.

연구결과 및 고찰

토양시료의 특성 및 오염도

대봉광산 주변 A 지역의 토성분석 결과, 모래 (2~0.05 mm), 미사 (0.050~0.002 mm), 점토 (0.002 mm 이하)의 함량이 각각 92.2%, 6.3%, 1.5%로 나타났다. 이를 Fig. 1과 같이 미 국농무성법에 따른 토성분포도에 도시한 결과 사토 (sand) 로 분류되었다. 토양의 입도분포는 오염물질인 중금속의 함량에 영향을 끼치며, 토양세척이나 부유선별의 처리효 율이나 적용가능성을 판단하는데 중요한 물리적 인자이다. 미사와 점토와 같은 미립자의 경우 비표면적이 크고 구성 성분의 특성상 오염물질의 함량이 높아 토양세척만으로는 효과적인 중금속 제거가 어렵기 때문에 별도의 정화기술이 필요하다. 일반적으로 미사와 점토가 약 25% 이상 함유된 토양은 토양세척 처리효과가 매우 낮거나 어렵다고 보고되 어 있다(Williams and Anderson, 1993; Freeman and Harris, 1995). 이처럼 토양세척법은 모래처럼 비교적 입도가 큰 토 양입자를 처리하는데 효과적 정화기술이다. 따라서 A지역 의 토양은 토성만을 고려해 볼 때, 토양세척법에 적합하다 고 볼 수 있다.



Fig. 1. Texture analysis of soil in the site A around Daebong mine.

Table 2는 A지역의 토양시료에 대한 입도분포도와 중금 속 함량 분석결과를 나타낸 것으로, 전체 토양의 오염물 함 량은 비소 70.7 mg/kg, 카드뮴 1.7 mg/kg, 구리 100.2 mg/kg, 납 612.8 mg/kg, 아연 124.7 mg/kg으로 As와 Pb만이 1지 역 토양오염 우려기준을 초과하였다. 입도군 별 중금속 함 량분석결과, 1 mm 이상의 입도구간과 0.15 mm 이하의 입 도군에서 As와 Pb의 함량이 1지역 우려기준을 초과하는 것으로 나타났으며, 특히 0.045 mm 이하의 입도군에서 오염 물질의 함량이 높은 것으로 나타났다. 즉, 토양 내 주요 오염 물질인 As 함량은 0.045 mm 이하 구간에서 203.6 mg/kg으로 전체 토양에 비하여 약2.9배 그리고 Pb 함량은 2,630.5 mg/kg 으로 전체 토양에 비하여 약 4.3배 높은 것으로 나타났다. 따라서 전체 토양에서 차지하는 비율이 가장 높은 1~0.15 mm 입도군의 토양(59.45%)과 비율이 매우 적은 1 mm 이상의 토양(0.46%)을 혼합하면 As 함량은 약 14 mg/kg 그리고 Pb 함량은 약 118 mg/kg 정도이므로 1지역 토양오염 우려기 준을 만족하여 이를 사전에 분립하면 정화처리 없이 토양 으로 재사용할 수 있다. 한편 1지역 우려기준을 초과하는 0.15 mm 이하의 오염토양(40.1%)만을 고려해 볼 때, 부유 선별법에 적합한 입도분포도이다. 부유선별법에 적합한 입도범위는 일반적으로 10~500 μm로 알려져 있다(Kelly and Spottiswood, 1982). 급광 입자가 너무 클 때에는 입자 의 무게 때문에 기포에 부착하여 부유하기가 어려워지고 입자가 너무 미세해지면 부선시약의 소비량이 많아지고 동 반부유 (entrapment 또는 entrainment)되는 미립자가 많아 지므로 정광의 품위와 부선 실수율이 저하된다. Pease 등 (2006)은 재래식 부유선별기로 처리 가능한 입도범위는 65~ 400 mesh (38~212 µm)라고 주장하였다.

As 및 Pb의 존재형태 및 분포도

한편, Jung 등(2015)은 토양의 특성과 중금속 화합물의 존재형태를 파악하는 것이 중금속 오염토양 정화기술을 선 택하는 중요한 선결 조건임을 제시한 바 있다. 따라서 오염 원인 As 와 Pb 가 어떠한 화합물 형태로 존재하는지에 대 한 추가적인 이화학적 특성 및 광물학적 특성 규명을 통해 이들을 효율적으로 제거할 수 있는 정화법을 파악하고자 한다.

Fig. 2는 대봉광산 주변 A지역 토양 내 중금속 화합물의 존재형태 및 분포도를 파악하고자 토양에 대한 5단계 연속 추출법을 수행한 결과를 나타낸 것이다. As화합물의 존재 형태는 Wenzel의 5단계 연속추출 방법(Wenzel *et al.*, 2001) 그리고 Pb화합물의 존재형태는 Li의 5단계 연속추 출 방법(Li *et al*, 1995)에 따라 순차적으로 단계별 추출을 실시하여 파악하였다. 그래프에서 알 수 있듯이 As화합물 은 잔류형태(residual phase)로 존재하는 비율이 49.9%로 가장 높고 Fe 또는 Al산화물과 결정화된 형태가 38.6%로 다음으로 많은 분포를 나타내어 잔류성 형태가 지배적인 것으로 확인되었다. 이에 비하여 Pb화합물은 Fe 또는 Mn 산화물과 결합된 형태가 50.0%로 가장 많았고, 다음으로 잔류형태로 존재하는 비율이 20.6%이었다. 즉, 연속추출 법을 통하여 나타난 As와 Pb의 존재형태 중 많은 부분이 주 로 광물구조 내에 병합 또는 광물 자체의 구성원소로 존재 하고 있을 것으로 판단되어 이들 오염물질이 결합된 광물 의 이화학적, 광물학적 특성을 파악하는 것이 합리적일 것 으로 판단된다. Wenzel 등(2001)은 As의 존재형태 중 5단 계인 잔류형태는 용매를 이용한 추출방법으로 제거가 불가 능하다고 하였다. 따라서 이론적으로는 대봉광산 주변A지 역 원토양의 As함량이 약 70 mg/kg인데 잔류형태로 존재 하는 비율이 약 50%이므로 토양세척만으로는 As 함량을 1 지역 오염토양 우려기준 (25 mg/kg) 이하로 정화하기 어렵 다고 예상된다. 이에 비하여 Pb는 비잔류 형태와 잔류형 태 의 비율이 각각 80%와 20%이므로 선별보다는 토양세척으 로 제거하는 것이 더 효율적이라 예상된다.



Fig. 2. Proportion of existence form of arsenic(Wenzel's method) and lead(Li's method) in the soil of the site A by sequential extraction method.



Fig. 3. XRD pattern of soil (a) upper 0.075 mm (b) under 0.075 mm in the site A around Daedong mine.



Fig. 4. Metal concentration of washed soil and extraction efficiency(%) of Pb and As as a function of washing agent from raw (-150 μ m) soil sample.

토양의 광물학적 특성

Fig. 3은 대봉광산 부근 A지역의 토양시료에 대하여 X-선회절분석결과를 나타낸 것으로 0.075 mm 이상의 입도 군 토양에는 석영, 백운모, 흑운모 등의 조암광물과 함께 As 가 포함되어 있는 라벤듈란(lavendulan, NaCaCu₅(AsO₄)₄ Cl·5H₂O)과 Pb와 As가 함께 포함된 기터마나이트(guitermanite, Pb₃As₂S₆) 등이 확인되었다. 0.075 mm 미만의 입 도군 토양시료에는 As가 포함된 라벤듈란와 Pb을 포함한 라나카이트(lanarkite, Pb₂(SO₄)O)가 검출된 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 As화합물과 Pb화합물의 이화학적 존재 형태(Fig. 2) 중 잔류형태로 존재하고 있는 광물들이 XRD 분석에 의해 입증되고 있다. 즉, As를 함유한 광물상은 산 화광물이고 Pb를 함유한 광물상은 황산화광물 그리고 As 와 Pb를 동시에 함유한 광물상은 황화광물임을 파악하였 다. 이와 같은 중금속 함유 광물 종에 대한 정보는 부선에 의 한 토양정화 시 부선시약을 선택하는 데 있어서 중요한 자 료로 활용될 것이다.

토양세척

토양 내 중금속의 존재형태와 정화효율간의 상관관계를

살펴보기 위하여 무기산인 황산, 유기산인 옥살산 그리고 킬레이트제인 EDTA를 세척제로 사용하여 토양세척실험 을 수행하였다. Fig. 4는 대봉광산 부근 A 지역 토양 중 1 지 역 토양오염 우려기준을 초과하는 0.15 mm 이하의 입도군 토양시료(As 함량 50 ± 9 mg/kg, Pb 함량 698 ± 72 mg/kg) 만을 대상으로 세척제의 종류(황산, 옥살산, EDTA)에 따 른 세척 결과를 나타낸 그래프이다. 이때의 토양세척 조건 은 슬러리 함량 10 wt%, 교반속도 250 rpm, 세척시간 60분 그리고 세척온도 25 ± 2°C이었다. 특히, 모든 세척제의 농 도는 0.1 M로 일정하게 적용하였으며 추가적인 pH 보정은 하지 않았다. As의 추출 제거율은 EDTA(16.4%) < 옥살산 (22.6%) < 황산(23.0%) 순으로 증가하였다. 즉, 황산에 의 한 세척토양의 As 함량은 토양시료(-150 μm 토양)의 As 함 량보다 최대 23% 감소되어 Wenzel의 연속추출법으로 파 악한 비잔류형 As형태(1,2,3,4 단계의 As 존재형태)의 비 율 50%에 비해 27% 적게 제거되었다. 한편, Pb의 추출 제 거율은 As의 제거율과 달리 옥살산(29.9%) < 황산(36.0%) <EDTA(50.2%) 순으로 증가하였다. 즉, EDTA에 의한 세 척토양의 Pb함량은 토양시료(-150 μm 토양)보다 최대 50% 감소되어 Li의 연속추출법으로 파악한 비잔류형 Pb 형태(1,2,3,4 단계의 Pb 존재형태)의 비율 80%에 비해 30% 적게 제거되었다. 그러나 세척제의 종류에 상관없이 세척 토양의 As함량과 Pb함량 모두 1지역 우려기준을 초과하고 있어 토양세척만으로는 정화목적을 이룩할 수 없었다.

역부선 정화

Fig. 5는 대봉광산 부근 A지역 토양 중 1지역 토양오염 우려기준을 초과하는 0.15 mm 이하의 입도군 토양시료 (As함량 50 ± 9 mg/kg, Pb함량 698 ± 72 mg/kg)만을 대상 으로 산화광물 부유선별에 주로 사용하는 지방산 포수제인 올레인산의 첨가량에 따른 역부선 실험 결과인 오염토 제거율 및As 및Pb제거율을 나타낸 그래프이다. 이때 역부선 조건은 슬러리 농도 10%, 슬러리 온도 30 ± 2°C, 교반속도 1200 rpm, 기포제인 AF 65 첨가량 100 g/ton, 공기주입량 5 l/min 그리 고 부유시간 5분이었다. 한편, 슬러리의 pH는 자연 pH(6.5± 0.2)상태이었다.

여기서, 역부선의 오염토 제거율(removal efficiency of contaminated soil)은 식 (1)을 이용하여 구하였다.

한편, 역부선에 의한 As 또는 Pb제거율(removal efficiency of metal, R_m)은 식 (2)을 이용하여 구하였다.

$$\begin{aligned} \therefore \mathbf{R}_{m}(\%) &= \\ \frac{\mathbf{E} \mathbf{\hat{v}} \mathbf{\hat{v}} \mathbf{\hat{s}} = \mathbf{\hat{v}} \mathbf{\hat{v}} \mathbf{\hat{s}} - \mathbf{\hat{v}} \mathbf{\hat{s}} \mathbf{\hat{s}} \mathbf{\hat{s}} - \mathbf{\hat{v}} \mathbf{\hat{s}} \mathbf$$

여기서, R = 토양시료(raw soil sample)의 무게(g) S = 잔유물(residual soil)의 무게(g) r' = 토양시료(raw soil sample)의 중금속 험량(mg/kg) s' = 잔유물(residual soil)의 중금속 함량(mg/kg)

Fig. 5에서 알 수 있듯이 올레인산 첨가량이 증가할수록 오염토 제거율은 약간씩 증가하다가 첨가량 400 g/ton에서 제거율 14.8%을 정점으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이에 따라 올레인산 첨가량이 증가할수록 역시 As와 Pb제 거율도 증가하여 첨가량 400 g/ton 일 때, As제거율과 Pb제 거율이 각각 38%와 43%로 최대이어서 이때의 역부선 잔 유물(정화 토양)의 As함량과 Pb함량(Fig. 6)는 각각 약 36 mg/kg과 469 mg/kg로 최소가 되었으나 역시 1지역 토양오 염 우려기준을 초과하고 있다. 연속추출법으로 파악한 As 화합물은 잔류형태(residual)로 존재하는 비율이 약 50% 그리고 Pb화합물은 잔류형태로 존재하는 비율이 약 20% 이었다. 또한 X선회절분석을 통해 토양 내 존재하는 광물 상은 비소가 포함되어 있는 라벤듈란(NaCaCu₅(AsO₄)₄Cl· 5H₂O), 납을 포함하는 라나카이트(Lanarkite, Pb₂(SO₄)O) 그리고 비소와 납이 포함되어 있는 기터마나이트(Pb3As2S6) 등이 확인되었다. 이는 토양 내 존재하는 중금속인 비소와 납의 잔류형이 산화광물 및 황화광물의 광물상으로 존재하 고 있음을 증명해주고 있다. 본 연구에서 사용한 올레인산 포수제는 주로 산화광물, 규산염 광물, 탄산염 광물 등 비황 화광물의 부선에 널리 쓰이는 지방산(fatty acid)으로 독성 이 없는 물질로 알려져 있다. 올레인산은 음이온 포수제로 물속에서 이온화하여 생성된 음이온이 양으로 하전된 친수 성 광물표면에 물리흡착하거나 광물표면에 노출된 금속이 온과 화학반응하여 불용성의 금속유기산염을 만들어 광물



Fig. 5. Effect of oleic acid dosage on the removal efficiency of metals and floating soil.



Fig. 6. Metals concentration of residual soil as a function of oleic acid dosage.

표면을 소수성화 시켜 부유시킨다(Wills and Finch, 2016). 따라서 납과 비소가 포함되어 있는 황화광물인 기터마나이 트(Pb₃As₂S₆)를 선택적으로 소수성화 시켜 부유시키기 위 해서는 thiol계 포수제인 잔세이트(xanthate)를 사용하는 것이 비소와 납의 제거율을 향상시키는 데 효율적일 것이 다(Jung *et al.*, 2015). 그러나 잔세이트는 약간의 독성을 지 닌 화합물로 알려져 있어 친환경 차원에서 포수제로 사용 하지 않았다. 그 대신 산세척으로 추출이 가능한 비잔류형 의 중금속을 제거하여 정화토의 비소와 납의 함량을 낮추 고자 계속해서 토양세척을 수행하였다.

역부선-토양세척 정화

대봉광산 부근 A지역 토양 중1지역 토양오염 우려기준 을 초과하는 0.15 mm 이하의 입도군 토양시료(As 함량 50 ± 9 mg/kg, Pb 함량 698 ± 72 mg/kg)를 먼저 올레인산 첨가량 400 g/ton인 조건에서 역부선을 실시하였다. 이때 얻은 역 부선 잔유물(정화토)을 대상으로 계속해서 토양세척 실험 을 수행하였다. 이때의 토양세척 조건과 역부선 조건은 앞 에서 제시한 실험조건과 동일하였다. Fig. 7에 나타나 있듯 이 역부선의 잔유물(정화토)에 대한 Pb의 추출 제거율은 EDTA 54.3%, 옥살산 55.3%, 황산 57.6%로 오차범위 내 에서 거의 유사하였다. 즉, EDTA에 의한 세척토양의 Pb함 량은 원토양보다 최대 50% 감소되어 연속추출법으로 파악 한 1,2,3,4 단계 Pb의 존재형태 비율 80%에 비해 30% 적게 제거되었다. 한편, 역부선의 잔유물(정화토)에 대한 킬레 이트제인 EDTA의 As추출 제거율은 33.2%로 황산 40.0% 및 옥살산 42.4%에 비해 다소 낮았다. 이처럼 역부선 후 토 양세척에 의한 누적 비소 제거율은 최대 56% 그리고 누적 납 제거율은 최대 75%이었으며. 이때 정화토의 비소함량 과 납함량은 각각 22 mg/kg과 174 mg/kg이었다. 즉, 세척 제의 종류에 상관없이 역부선 정화토에 대한 세척토양의 As함량과 Pb함량 모두 1지역 우려기준을 만족하고 있다. 따라서 역부선과 토양세척을 병행하여 수행할 경우 대봉광

산 주변 A지역의 중금속 오염토양을 1지역 우려기준 이하 로 정화시킬 수 있었다.

결 론

대봉광산 주변 A지역의 토양에 대한 입도분포도 및 중금 속 함량분석 결과, 토성은 사토 그리고 주로 비소 함량(70.7 mg/kg)과 납 함량(612.8 mg/kg)이 1지역 토양오염 우려기 준을 초과하고 있다. 특히 토양세척에 적합하지 않은 150 μm 이하의 입도군(무게비 40%)에 비소와 납이 농집되어 있었다. 이처럼 토성은 토양세척에 적합한 사토이지만 오 염물인 비소와 납은 토양세척에 적합하지 않은 미립자에 다량 존재하고 있다. 그리고 5단계 연속추출법으로 비소화 합물과 납화합물의 존재형태를 파악하여 예측한 정화효율 은 As는 비잔류형태와 잔류형태의 비율이 각각 50%이므 로 토양세척 또는 선별법만으로는 정화효율이 낮을 것으로 예상되었다. 그리고 Pb는 비잔류형태와 잔류형태의 비율 이 각각 80%와 20%이므로 선별법보다는 토양세척으로 제 거하는 것이 더 효율적일거라 예상되었다. 또한, X선회절 분석을 통해 토양 내 광물상의 존재는 비소가 포함되어 있 는 라벤듈란(NaCaCu₅(AsO₄)₄Cl·5H₂O), 납을 포함하는 라나카이트(Lanarkite, Pb2(SO4)O) 그리고 납과 비소가 포 함되어 있는 기터마나이트(Pb₃As₂S₆)등이 확인되었다. 이 는 토양 내 존재하는 중금속인 비소와 납의 잔류형이 산화 광물 및 황화광물의 광물상으로 존재하고 있음을 증명해주 고 있다. 한편, 0.15 mm 이하의 입도군 토양시료(As함량 50 mg/kg, Pb함량 698 mg/kg)을 대상으로 수행한 토양정 화실험 결과, 토양세척만으로는 비소의 제거율은 23% 그 리고 납의 제거율은 50%이었다. 한편 역부선만으로는 비 소의 제거율은 38% 그리고 납의 제거율은 43%이었다. 즉, A지역의 중금속 오염토양은 토양세척 및 역부선만으로는 1지역 우려기준 이하로 정화시킬 수 없었다. 그러나 역부선 후 계속해서 토양세척을 수행하였더니 누적 비소 제거율은



Fig. 7. Metal concentration of washed soil and extraction efficiency(%) of Pb and As as a function of washing agent from residual soil of rougher reverse flotation.

최대 56% 그리고 누적 납 제거율은 최대 75%이었다. 이때 정화토의 비소함량과 납함량은 각각 22 mg/kg과 174 mg/kg 이었다. 따라서 역부선과 토양세척을 병행하여 수행할 경 우 A지역의 중금속 오염토양을 1지역 우려기준 이하로 정 화시킬 수 있었다. 이처럼 토성 및 토양 내 중금속화합물의 존재형태는 토양의 정화방법을 선택하는 데 중요한 인자인 것이 확인되었다.

사 사

본 연구는 2016년 한국광해관리공단 '이동식 광물찌꺼 기 무해화 모듈 및 현장 적용기술 개발'에 관한 일련의 위탁 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Choi, S.I., Kim, K.H., and Han, S.K., 2005. Performance evaluation of the field scale sequential washing process for the remediation of arsenic-contaminated soils. *J. Soil Groundw. Environ.*, 10(6), 68-74.
- Dermont, G., Bergeron, M, Mercier, G. and Richer-Lafl'eche M., 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. J. *Hazardous Materials*, 152, 1-31.
- Freeman, H.M. and Harris, E.F., 1995. *Hazardous Waste Remediation: Innovative Treatment Technologies*, Edited by Harry M. Freeman and Eugene F. Harris, Technomic Publishing Co., Inc., p.103-112.
- Jung, M.Y., Kim, S.H., An, Y.H., Lee, Y.J., Lee, C.H., Kim, J.W. and Jeon, C.S., 2015. Remediation technologies and characteristics of contaminated soil in the area around Sang-dong mine. J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng., 52(1), 31-41.
- Kelly, E.G. and Spottiswood D.J., 1982, Introduction to Mineral Processing, Wiley Interscience, 235p.
- Kim, E.J. and Baek, K.T., 2014. Effect of speciations on heavy metal removal from contaminated soils, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, 17(2), 88-94.

- Kim, S.H., An, Y.H., Lee, C.H., Lee, Y.J., Park, M.J., Lee, S.H., and Jung, M.Y., 2015. Optimization of reverse flotation for remediation of soil contaminated with heavy metals in the vicinity of Gahak mine. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, 52(6), 549-558.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Bang, S.B., Lee, J.S., Ko, J.I., and Kim, K.W., 2010. An investigation of arsenic stabilization in contaminated soil in the vicinity of abandoned mine using various soil additives. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, 47(6), 834-843.
- Korea Mine Reclamation Corporation. 2009. Environmental Risk Assessment Of Contaminated Soil In Daebong Disused Mine. 2p.
- Lee, J.Y., 2002. Contaminated Soil Investigation and Remediation Technologies. J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng., 39(3), 215-223.
- Li X, Coles BJ, Ramsey MH and Thornton I. 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. J. of Chemical Geology, 124, 109-123.
- Ministry of Environment, 2017. *White Paper of Environment*, p.342-343.
- Ministry of Trade. Industry and Energy. 1990. Mineral deposit of Korea, 12, 54-59.
- Pease, J.D., Curry D.C. and Young M.F., 2006. Designing flotation circuits for high fines recovery. *Minerals Engineering*, 19, 831-840.
- Vanthuyne, M., Maes, A., and Cauwenberg, P., 2003. The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: an overview of controlling factors. *Minerals Engineering*, 16, 1131–1141.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, 436, 309-323.
- Williams, C. and Anderson, P.E., 1993. Innovative site remediation technology soil washing/soil flushing. *American Academy* of Environmental Engineering, 3, 43p.
- Wills, B.A. and Finch J.A., 2016. Froth flotation, Chapter 12, Wills' Mineral Processing Technology(8th), Elsevier, p.265-380.

박 제 현

현재 한국광해관리공단 광해기술원 기술연구센터 (本 學會誌 第53券 第5号 參照)



양 수 찬

강원대학교 생물환경화학 학사 강원대학교 농화학과 석사

현재 (주)산하이앤씨 기술연구소 차장 (E-mail; suchans@hanmail.net)



유 승 호 2017년 세명대학교 바이오환경공학 공 학사

현재 세명대학교 일반대학원 석사과정 (E-mail; ryuname@naver.com)



박 주 현

2005년 경북대학교 지질학과 이학사 2008년 서울대학교 지구환경과학과 이 학석사

현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 지반안정기술팀 선임연구원 (E-mail; pjh3816@mireco.or.kr)



김 장 남

청주대학교 자원공학 공학사

현재 (주)시엠씨 사장 (E-mail; kjn2271@naver.com)

정 문 영

현재 세명대학교 바이오환경공학과 교수 (本 學會誌 第54券 第1号 參照)