

울산폐철광산 광미 안정화를 위한 인회석의 중금속 제거 실내실험

최 정 찬*

부경대학교 환경지질과학과

Laboratory Study on the Removal of Heavy Metals Using Apatite for Stabilization of Tailings at the Ulsan Abandoned Iron Mine

Jungchan Choi*

Dept. of Environmental Geosciences, Pukyong National University

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate laboratory experiments on arsenic and cadmium removal from tailings using apatite at the Ulsan Abandoned Iron Mine, and to develop a stabilization technique. The results of this study show that the permeability is decreased proportionally to the amount of apatite when it is added below 8%, while this is almost constant when the amount of apatite is added above 10%. The water extraction test from tailings using deionized water for several days shows that pH (7.4-8.4) is almost constant or slightly increased when apatite is added below 8%, while it is slightly decreased when apatite is added above 10%. According to TCLP test, reduction of concentrations of heavy metals in leachate is proportional to amount of apatite added. It seems that precipitates generated from leachate-apatite chemical reaction are not redissolved. As a result, cadmium and arsenic in leachate is mostly removed when apatite is added above 10%, and it is suggested that a proper technique should be selected for field application because either mixed or layered method shows almost same removal efficiencies of cadmium and arsenic in tailings.

Key words : Tailings, Removal Efficiencies, Stabilization, Apatite, TCLP

요 약 문

본 연구의 목적은 울산폐철광산 광미 내의 비소 및 카드뮴의 제거에 대한 인회석을 이용한 실내실험을 평가하고 안정화 기술을 개발하는 것이다. 실내실험 결과, 투수계수의 경우 8% 이하의 인회석이 첨가되었을 때는 인회석 양에 비례하여 감소율이 인회석 첨가량에 비례하는 것으로 나타나는 반면에 광미에 10% 이상의 인회석이 첨가된 경우에는 투수계수가 거의 일정하게 유지되었다. 증류수를 이용한 중금속 침출 실내실험 시 인회석이 8% 이하로 첨가된 광미의 pH는 7.4-8.4로 거의 변화가 없거나 약간 상승하는 경향을 보여주는 반면에, 10% 이상의 인회석이 첨가된 광미의 경우 pH가 시간이 지날수록 약간 감소하는 경향을 보였다. TCLP법 용출실험 결과 침출시킨 광미의 인회석 함량이 높아질수록 중금속 농도가 낮아지는 경향을 보인다. 이는 인회석 및 침출수가 반응하여 생성된 침전물이 재용해되지 않는다는 것을 의미한다. 결론적으로, 인회석이 최소 10% 이상 첨가되어야 침출수에서 비소 및 카드뮴을 거의 제거할 수 있으며 층상이든 혼합된 형태이든 제거율이 유사하므로 현장적용을 위하여 적절한 기술을 택하여 사 용해야 할 것이다.

주제어 : 광미, 제거효율, 안정화, 인회석, TCLP

*Corresponding author : jcchoi@pknu.ac.kr

원고접수일 : 2005. 7. 4 게재승인일 : 2006. 8. 1

질의 및 토의 : 2006. 10. 31 까지

1. 서 론

국내에는 900여개의 금속광산, 380여개의 석탄광산 및 1,200여개의 비금속광산을 포함하여 총 2,500개소의 크고 작은 광산들이 있으며, 이들 중에서 약 80%가 휴광 또는 폐광된 광산으로서 적절한 환경복원시설이 설치되지 않아 주변 생태계가 위협받고 있다. 특히 폐금속광산에서는 과거 채광이나 선광·제련과정 등의 광산활동으로 인하여 배출된 광산폐기물들(폐석, 광미, 광석광물, 광산배수(AMD(Acid Mine Drainage) 또는 ARD(Acid Rock Drainage))가 광산주변에 그대로 방치되어 있어 집중 강우나 강풍에 의해 하부로 분산되어 광산하부의 농경지와 수계의 환경오염을 계속적으로 일으키고 있다. 이렇게 오염된 토양이나 하천수는 농작물의 성장에도 영향을 미쳐 궁극적으로는 이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 야기한다(정명채, 2002). 따라서, 토양 및 수질 오염이 되는 오염원인 광산폐기물에 대한 처리기법 및 토양/수질오염에 대한 직접적인 처리기법 등의 방법이 연구/적용 되어왔다.

오염원인 광산폐기물에 대한 여러 기법 중 고형화·안정화에 대하여 국내에서 다음과 같은 방법들이 시행되었다. 고형화는 폐기물을 내구성을 지닌 고형물내에 포획시키는 기법으로 오염물질의 용출을 물리적으로 차단하고 관리가 용이하도록 고형물질과 화학적 반응없이 물리적으로 특성을 변화시킨다. 안정화는 오염물질을 화학적으로 유동성, 독성, 용해성이 가장 낮은 형태로 변환시켜 잠재적 위해성을 감소시키는 기법으로 폐기물의 물리적 특성은 변화되지 않는다(Conner, 1994). 고형화기법의 결합체로서 주로 포틀랜드시멘트, 석회, 회분 시멘트질 결합체를 이용한다. 또한 전기적에너지 또는 열, 플라즈마를 이용하여 중금속 및 방사성물질 함유 폐기물을 용융하여 유리질화(vitrification)하는 기법을 적용하기도 한다. 화학적 안정화 방법은 반응물질 첨가를 통해 산화·환원, 중화, 침전, 복합체(complex) 및 이온교환 등의 반응으로 오염물질의 용출성을 감소시킨다. 구봉 금은 광산(충남 청양), 삼보 연아연광산(경기 화성), 구운동 금은 광산(경남 밀양), 달성동·텅스텐광산(대구 달성) 지역의 폐광미에 대해 시멘트를 이용한 고형화 실험과 황화나트륨(Na_2S), 황화수소나트륨(NaHS)을 이용하여 금속화합물 침전실험을 수행한 바 있으며, 비소의 불용화실험으로 염화제2철(FeCl_3)과 과산화수소(H_2O_2)를 이용한 금속·비산염 형태로서 전환과 안정성 평가가 이루어진 바 있다(최용수와 오종기, 1999). 이와 비슷한 연구로 구봉광산을 대상으로 과산화수소를 이용한 비소의 불용화에 관한 연구에서는(정익재 등,

1999) 과산화수소가 처리방법이 간단하고, 비소의 재용출에 있어 안정함을 밝혔다. 또한 구봉광산 지역에서 파일럿장치를 현장에 설치하여 시간당 1~5톤의 광미를 처리하는 현장적용연구를 수행하였다(안주성, 2000).

미국에서 생선뼈를 이용한 안정화 기법에 대한 실험은 있었으나(2001, Conca & Wright) 국내에서 인회석을 이용한 중금속 안정화공법 적용은 처음인 것으로 생각된다.

분자식이 $\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z\text{F}_{0.4z}\text{F}_2$ 인 미국 플로리다산 인회석을 이용하여 철 및 알루미늄이 고농도로 용해되어 있는 미국 폐탄광의 광산산성배수(AMD: Acid Mine Drainage)에 대해 실내실험을 한 결과 철은 최대 1,200 mg/L(유입농도 : 4,600 mg/L), 알루미늄 최대 800 mg/L(유입농도 : 3,600 mg/L)가 제거되었다. pH는 유입수에서는 2.1이었으나 유출수에서는 3.2까지 증가되었다(Choi and West; 1995) MINTEQA2를 이용한 미국 폐탄광의 AMD와 미국산 인회석의 반응결과를 모사한 결과 3개월은 pH가 낮을 때 급속히 스트렌자이트($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 2가철의 경우에는 납철석($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)으로 침전하고 알루미늄은 AlOHSO_4 , 다이아스포어 및 명반석으로 침전되는 것으로 나타났다(Choi et al., 1997). 미국산 인회석은 경북 군위군 소재 고로 폐연·아연 광산 ARD(Acid Rock Drainage) 내의 비소를 효율적으로 제거하였다(최정찬과 이민희, 2004a).

Fluorapatite($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)인 중국산 인회석을 이용하여 부산광역시 일광폐동광산의 AMD를 처리한 결과 철, 알루미늄, 비소, 구리, 카드뮴, 아연 및 망간 등을 복합적으로 제거하는 것으로 밝혀졌다(최정찬과 이민희, 2004b). 참고로 납, 아연 및 카드뮴 인산염의 분자식은 각각 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl})$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 및 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 이며 Solubility Product(log Ksp)는 각각 -76.6, -35.3 및 -32.6으로 한번 침전하면 다시 용해되기 어렵다. 비소의 경우에는 석회물질 첨가로 칼슘비산염(CaHAsO_3)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite; $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ (Johnbaumite) 또는 칼슘비산염수화물(Carsenite hydrate; $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 형태로 불용화된다(Both & Brown, 1999; 안주성, 2000).

2. 울산폐광산 일반현황

울산광역시 북구 상안동, 달천동 일대에 소재하는 울산광산은 삼한시대 이후 철광석이 생산되기 시작하여 1964년 12월에 대한철광개발(주) 울산광업으로 발족하여 철광석을 전량 일본으로 수출하였다. 1970년 6월부터는 POSCO

에 생산된 철광석을 40,000 t/yr 정도 납품하기 시작하였는데 품위는 60%~70% 정도였다. 1993년에 철광석 생산이 종료되고 사문석만을 생산하였으나 2003년 2월 20일 폐업신고를 제출하고 폐광되었다.

울산광산지역은 경상분지의 동남부지역에 위치하며 백악기 말에서 제3기초의 지질로 구성되는데 울산단층과 양산단층은 조사지역의 동, 서에 각각 북북서 및 북북동 방향으로 발달하고 있다. 울산광산은 국내에서 유일하게 초염기성암(사문암)과 탄산염암체(석회암)가 공간적으로 연관성을 가지고 소규모로 분포된 지역이며 울산광산의 주요 지질인 사문암과 철광석은 울산광산 부지 내에 국한하여 분포하며, 그 외의 지역에는 분포하지 않는다. 달천광산 주변지질은 경상누층군의 울산층으로 분류된 퇴적암, 화강암, 후기의 관입암인 사문암, 석회암, 철광석 광화대 및 층적층으로 구성된다. 울산층 퇴적암은 부지 인근에 광범위하게 분포하고 화강암체의 접촉부에서는 호온펠스화되어 있으며 중금속 부화와 관련이 없는 지층이다. 결정질 석회암은 울산철광산의 모암으로 백색 내지 담회색을 띤다. 층두께는 300 m의 소규모 타원상으로 사문암 내에 산출되는데 철광석 광화작용 시 석회암을 관입하며 높은 온도의 영향을 받아 석회암은 대리석변질작용(marblization)을 받았으며 철광체와는 거의 수직의 경계를 이룬다. 사문암은 결정질석회암 주위에 타원형으로 분포하고 대체로 암갈색 내지 암흑색을 띠며 풍화면은 회백색을 보인다. 본 암은 초염기성암(ultra-mafic rock)으로 주 구성광물은 감람석, 사방휘석, 사문석, 투휘석, 각섬석 등이며 본 지역의 사문암은 제철소의 소결로 용융제 원료로 이용되었다. 화강암은 울산광산의 북동쪽을 제외한 지역에 광범위하게 분포하는 데, 중금속 부화와 관련이 없는 지층이며 달천광산 인근의 울산단층, 양산단층의 방향과 유사한 분포를 보인다(Fig. 1).

광체는 타원형의 주상광체로 장경 80~100 m, 단경 30~50 m, 광체두께는 7~50 m 정도이며 시추탐광으로 359 m까지 광체발달이 확인되었다. 철광석 광화대는 타원형의 석회암 내에 분포하며 주요광물은 자철석, 회중석, 유비철석 등이다.

주요 오염원은 철광석 채굴적, 광미침전지, 사문석 채굴적 및 사문석 야적장 등으로 구성된다. 부지 중앙의 철광석 채굴지역은 노천채굴(깊이 약 50 m) 후 외부토양으로 되메움하여 평탄화되었으며, 부지 내에서는 과거 사용하던 건물 이외에는 나대지로 남아있다. 광미침전지의 주요 오염원인 철광석 광미는 선광과정에서 미세분쇄, 자력선별 후 부지내 광미침전지에 매립하였다. 사문석은 지표로부터

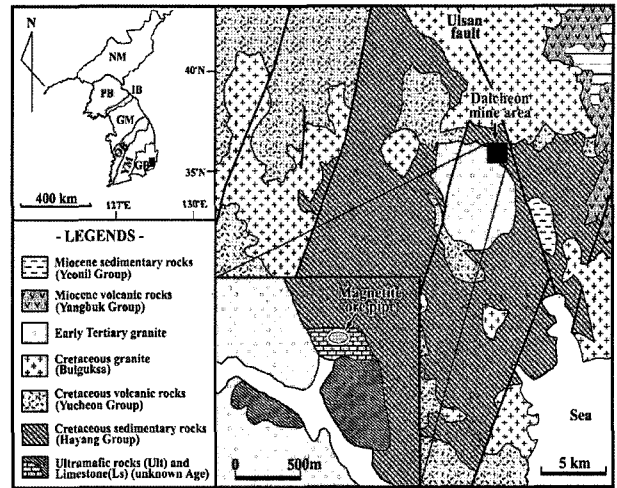


Fig. 1. Geological map at the study area (Hyundai Develop Co., 2004).

터 지하 약 20m까지 노천채굴하여 현재는 약 100 m×150 m 규모의 분지가 형성되어 있으며 그 근처에는 사문석 야적장이 있다(현대산업개발, 2004).

만일, 철광체가 석회암 내에 배태되지 않았다면 산성광산배수(AMD)를 중화시킬 수 있는 물질이 없어 더 많은 중금속들이 용해되어 나오고 지표수 및 지하수의 pH가 매우 낮아 현재보다 광산배수 처리가 더욱 어려웠을 것으로 생각된다.

2002년 12월부터 2003년 4월까지 울산시 및 북구청이 광산 및 인근지역에 대한 토양오염도 조사결과 비소, 아연 및 니켈이 기준치를 초과하여 오염도양 정화 행정명령을 지시한 바 있다.

3. 실험

1차 실험의 경우 현장에서 광미를 채취하여 실험실에 가져와 공기건조한 후 2.0 mm 체를 통과하고 100번 체에 잔류한 것 들을 직경 9.0 cm, 높이 50.0 cm의 아크릴 칼럼에 광미와 인회석(60번체 통과 100번체 잔유분)을 섞지 않은 것(A)과 각각 2%, 4% 및 8%(각각 B, C 및 D) 씩 골고루 섞어 총 중량이 1.0 kg되게 하여 증류수를 넣어 토양시료 위 수두가 25 cm로 일정하게 유지한 후 20시간 후에 1 pore volume의 물이 흘러나오는 시간을 측정하여 투수계수를 구하고 물 시료는 실험실에서 pH 및 전기전도도(EC)를 측정하였다. 유출수 내 중금속은 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS; 미국에서 제조된 Perkin Elmer사 Elan 6100)로 분석하였다.

2차 실험의 경우에는 현장적용 시 안정화 효율을

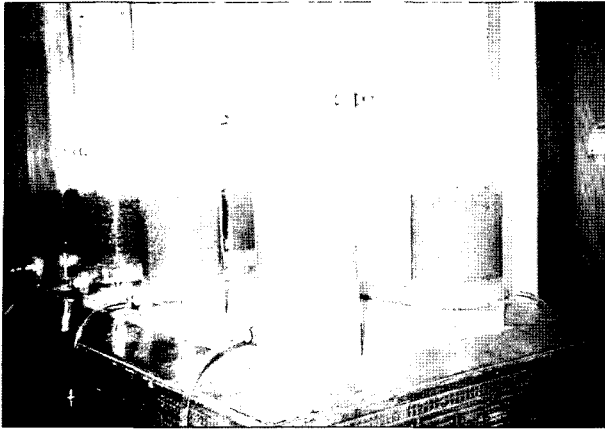


Fig. 2. Soil columns for laboratory water extraction experiment (front : tailings & apatite layered (apatite; gray color, tailings; brown color), back : tailings & apatite mixed).

Table 1. The result of XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometer) analysis for the apatite from China

Analyte	Result (%)	Analyte	Result (%)
Ca	53.5	S	0.8
P	23.1	K	0.7
Si	8.1	Ti	0.3
Al	3.7	Sr	0.3
Mg	2.7	Mn	0.2
Fe	1.2		

비교하기 위하여 광미에 인회석을 각각 10%(AS), 15%(BS), 20%(CS) 및 25%(DS)를 골고루 혼합하여 전체 중량이 1 kg이 되도록 하여 혼합한 형태와 칼럼 하단에 인회석을 각각 10%(1S), 15%(2S), 20%(3S) 및 25%(4S)를 넣은 후 그 위에 광미를 첨가하여 전체 중량이 1 kg으로 설정한 층상형태(Fig. 2 참조)로 수두가 25 cm로 일정하게 유지한 후 20 시간 후에 1 pore volume의 물이 흘러나오는 시간을 측정하여 투수계수를 구하고 물 시료는 실내에서 pH 및 전기전도도(EC)를 측정한 후 유출수 내 중금속에 대해 ICP분석을 하였다.

인회석의 경우는 중국산을 사용하였는데, X-선 형광분석(XRF)에 의한 인회석의 조성비는 Table 1에 나와 있으며 주 구성 원소는 Ca, P 및 Si이다.

3.1. 1차 실내실험결과 분석

일반적으로 인회석의 함량이 높을수록 투수계수 감소율이 높게 나타났다. 투수계수는 첫날 A, B, C 및 D가 각각 1.7×10^{-2} , 1.9×10^{-2} , 3.2×10^{-2} 및 1.6×10^{-2} cm/sec 이었으나 17일 후 각각 1.3×10^{-2} , 0.5×10^{-2} , 1.7×10^{-2} ,

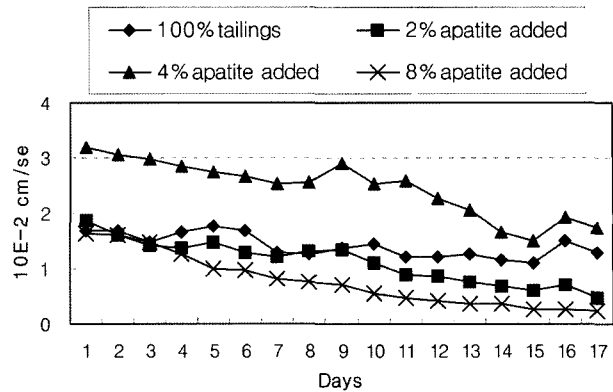


Fig. 3. Change in permeability for the experiment I.

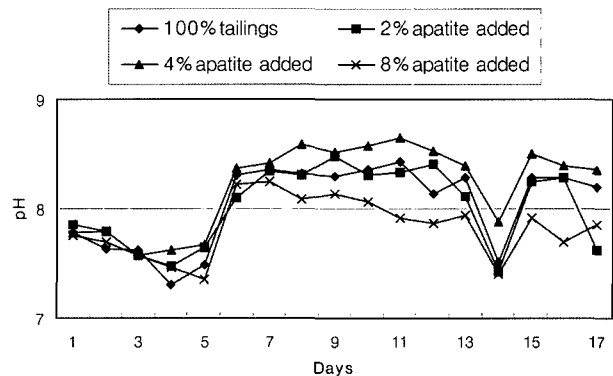


Fig. 4. Change in pH for the experiment I.

0.2×10^{-2} cm/sec로 계산되었다(Fig. 3). pH의 경우 초기에는 A, B, C 및 D가 7.8이었으나 17일 후에는 8.2, 7.6, 8.4 및 7.9로 B를 제외하고는 약간 씩 상승한 것으로 나타났다(Fig. 4). pH가 상승한 이유는 인회석 내에 불순물로 백운석이 포함되어 있는데 pH 6.5이상인 경우 백운석 내 탄산염이 HCO_3^- 로 수소이온과 결합하므로 야기된 것으로 생각된다(Fig. 5). 그러나, 처음 5일간은 pH가 감소하였는데 이는 인회석의 입자표면에 부착되어 있던 분말 형태의 인회석이 급속히 용해되어 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 침전물을 생성하는 반면에 분말 속에 포함된 백운석의 양이 충분치 않아 침전물에 의해 과생된 수소이온이 제거되지 않았던 것으로 유추된다. 전기전도도(EC)의 경우 완만히 감소하는 추세를 보인다. 광미에 대한 용출실험 첫날 A, B, C 및 D는 각각 96.5, 100.7, 103.1 및 122.3 μS 이었으며 17일 후에는 39.9, 44.2, 49.2 및 51.9 μS 로 감소하였다(Fig. 6).

첫날 용출실험 결과 수질환경보존법 방출수 1등급 수질

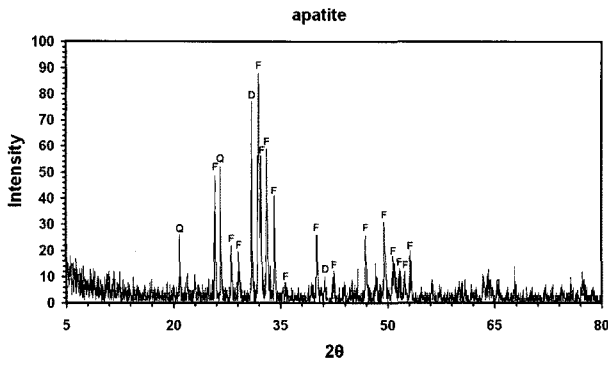


Fig. 5. The result of XRD (X-ray Diffractometer) analysis for the apatite (F : Fluorapatite, D : Dolomite and Q : Quartz).

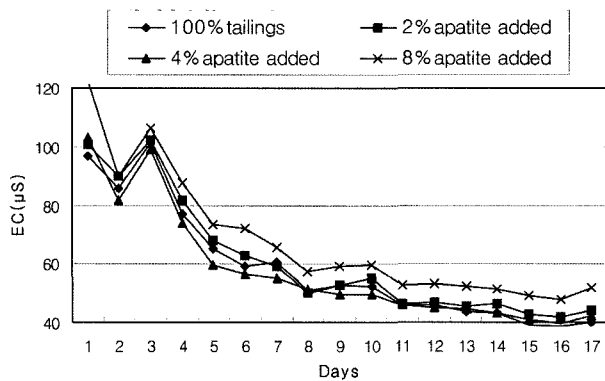


Fig. 6. Change in EC for the experiment I.

기준으로 할 때 초과항목은 비소 56.3 ppm(0.1 ppm 이하) 및 카드뮴 0.97 ppm(0.02 ppm 이하)이다(Table 2 참조). 광미에서 비소의 제거율은 7.3-36.5%, 카드뮴의 제거율은 5.7-39.4%를 나타냈다(Fig. 7 및 Fig. 8 참조).

3.2. 2차 실험결과 분석

혼합한 형태(AS, BS, CS 및 DS)나 층상형태(1S, 2S, 3S 및 4S)에 관계없이 투수계수는 거의 일정하였으나 약간씩 증가하거나 감소하는 경향을 보인다. 혼합한 형태

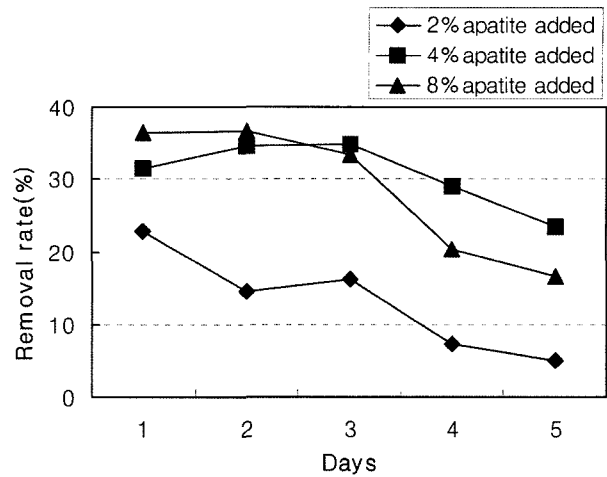


Fig. 7. Change in As removal rate for the experiment I.

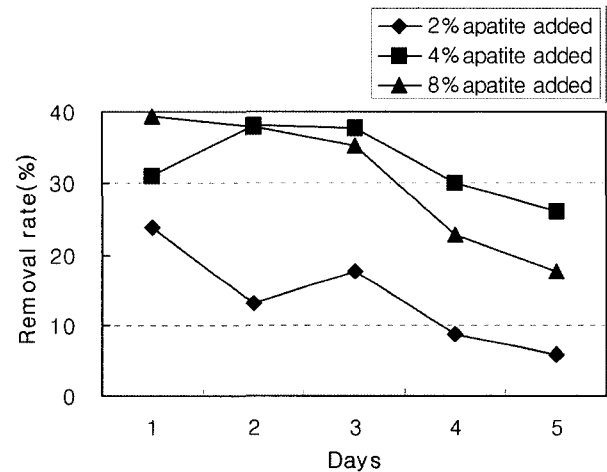


Fig. 8. Change in Cd removal rate for the experiment I.

의 경우 투수계수는 첫날 3.8×10^{-2} , 3.4×10^{-2} , 3.6×10^{-2} 및 2.5×10^{-2} cm/sec이었다가 9일 후에는 3.5×10^{-2} , 2.2×10^{-2} , 4.2×10^{-2} 및 2.5×10^{-2} cm/sec였다. 층상 형태의 경우 첫날 투수계수는 5.6×10^{-2} , 3.1×10^{-2} , 2.1×10^{-2} 및 3.4×10^{-2} cm/sec이었다가 9일 후에는 4.7×10^{-2} , $3.8 \times$

Table 2. Comparison for Concentrations in leachate resulted from the water extraction experiment for tailings vs. the limits (N.A.; Not Available)

	pH	Ec (µS)	As (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Ni (ppm)	P (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)
Tailings	7.8	96.5	56.3	0.1	0.97	0.0	0.2	0.2	142.0	0.2
Limit	5.8-8.6	N.A.	0.1	1.0	0.02	N.A.	0.2	N.A.	N.A.	2.0
	Cr (ppm)	Cu (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Pb (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)	
Tailings	0.0	0.0	6.4	17.8	0.0	28.8	0.0	0.8	1.6	
Limit	0.5	0.5	N.A.	N.A.	2.0	N.A.	0.2	N.A.	N.A.	

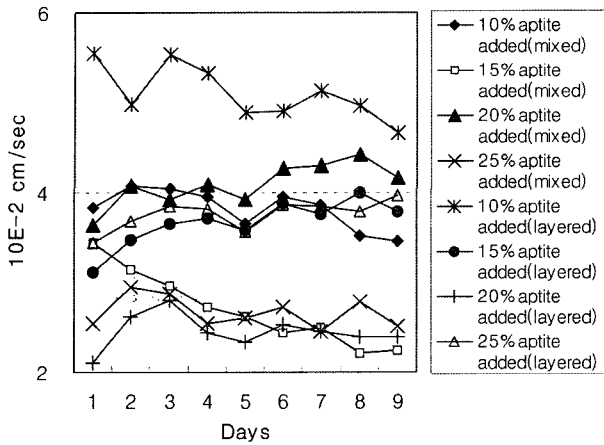


Fig. 9. Change in permeability for the experiment II.

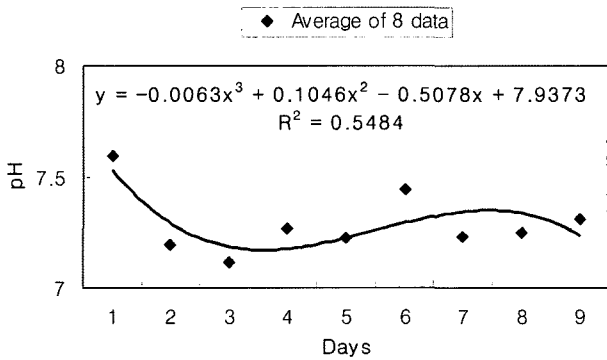


Fig. 10. Change in pH for the experiment II.

10^{-2} , 2.4×10^{-2} 및 4.0×10^{-2} cm/sec였다(Fig. 9).

혼합한 형태 및 층상형태 모두 첫 날 pH보다 9일 후의 pH가 다소 감소하는 경향을 보인다. 혼합한 형태의 경우 첫날 pH가 7.6이었는데 9일 후에는 각각 7.3, 7.5, 7.3 및 7.2로 되었고 층상형태의 경우 첫날 pH가 7.7이었다가 9일 후에는 7.3으로 약간 감소하였다. 8개 칼럼의 시간별 pH가 비슷하여 평균값을 내어 비교해보니 실험 첫날 7.6이던 pH는 3일째 7.1로 가장 낮아졌다가 6일째 7.4로 증가하였으나 그 후 다시 7.2-7.3으로 다시 감소하였다(Fig. 10). 이에 대한 3차 다항식 회귀분석 결과 이는 중금속 화합물이 침전한 후 pH가 낮아지면 중금속이 다시 용해되고 다시 pH가 상승하면 침전을 반복하는 현상이 아닐까 추측된다.

전기전도도(EC)는 혼합한 형태나 층상형태 모두 둘째 날에 급격히 감소했다가 그 후로는 완만하게 나타났다. 혼합한 형태의 경우 첫째 날의 전기전도도(EC)는 각각 239.4, 263.3, 317.8 및 374.2 μ S였는데 9일 후에는 61.5, 72.1, 65.6 및 68.1 μ S로 감소하였고 층상의 경우도 첫째 날에는 207.0, 266.3, 318.5 및 314.3 μ S이었다

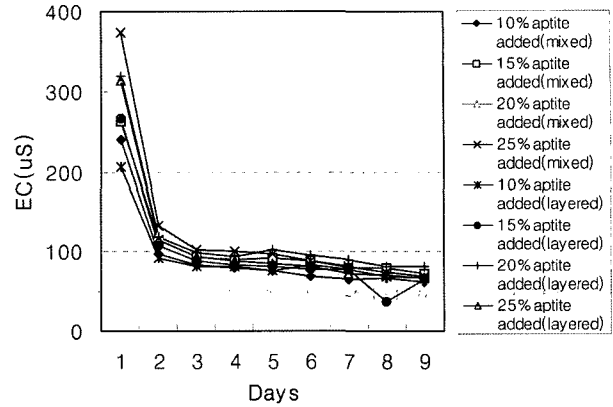


Fig. 11. Change in EC for the experiment II.

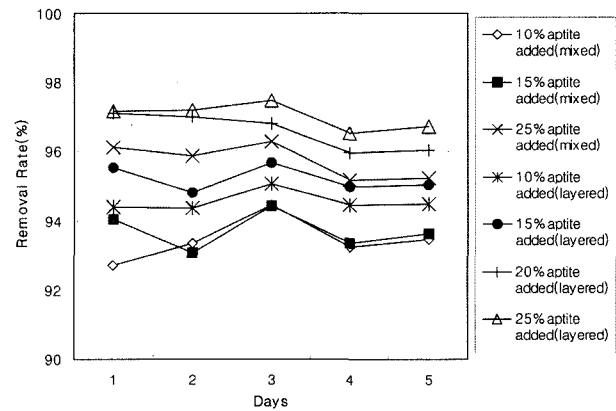


Fig. 12. Change in As for the experiment II.

가 9일 후에는 66.3, 64.5, 80.4 및 66.3 μ S로 감소하였다. 인회석의 혼합비율이 높아질수록 EC는 낮게 나타나고 있다(Fig. 11).

비소의 경우 층상형태가 혼합형태 보다 약간 제거율이 높은 것으로 나타났으며 혼합한 형태의 경우 최소 92.7% 최대 96.3%, 층상형태의 경우 최소 94.4% 최대 97.0%의 비소가 제거되었고 제거율은 인회석 함량이 높을수록 증가하는 추세를 보인다(Fig. 12). 카드뮴의 경우도 층상형태가 혼합형태 보다 약간 제거율이 높은 것으로 나타났으며 혼합한 형태의 경우 최소 93.7%, 최대 97.2%, 층상형태의 경우 최소 95.2% 최대 98.0%의 카드뮴이 제거되었고 제거율은 인회석의 함량이 높을수록 증가하는 추세를 보인다(Fig. 13).

이상의 결과로 인회석이 10% 이상 포함되면 인회석 함량에 관계없이 비소 및 카드뮴을 거의 제거하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 안정화 첨가제로서 인회석은 10% 정도 첨가하면 침출되어 나오는 비소 및 카드뮴을 제거할 수 있는 것으로 사료된다.

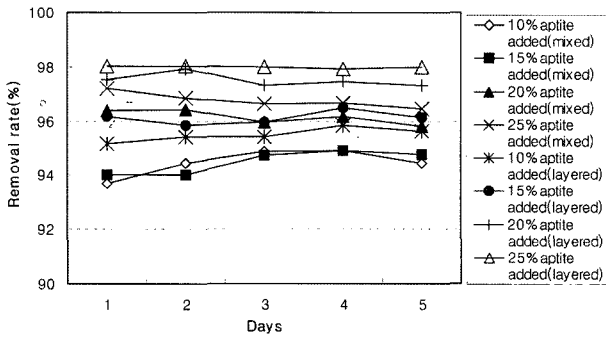


Fig. 13. Change in Cd for the experiment II.

4. 토양 용출실험

체분석을 끝낸 광미를 2.00 mm-100번체 잔류분과 100번체 통과분을 각각 준비하여 실내실험 후 공기건조한 시료들과 비교하기 위해 시료를 제작하였다(Fig. 13). 토양시료 용출실험은 KS법 및 TCLP법을 이용하여 실시하였다. KS법(토양오염공정시험법)에 따른 토양 내 Ni, Zn, Cd 및 As의 오염정도를 파악하기 위해 토양환경보전법에 의한 화학 전처리법으로 실험을 수행하였다. Cd 및 As의 경우 자연건조하여 체질한 시료 10 g을 취하여 플라스크에 넣고 Cd의 경우 0.1 N 염산 50 mL를 넣고 30°C에서 1시간 진탕하고, As의 경우 1 N 염산 50 mL를 넣고 항온수평진탕기에서 30°C에서 30분간 진탕하여 ADVANTEC 여과지로 여과 후 원자흡수분광기(AAS)로 분석한다. Ni 및 Zn은 3 g을 취하여 0.5-1 mL의 물로 시료를 적신 후 염산 21 mL와 질산 3 mL 주입 후 기타 전처리 과정을 거쳐 Whatman No. 40 여과지로 여

과 후 원자흡수분광기(AAS)로 분석한다. TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)는 미국 EPA의 Method 1311을 참고하기 바란다(EPA, 1992). 우리나라 토양오염공정시험법에서는 토양 자체의 pH는 고려하지 않으나 TCLP법에서는 토양자체의 pH에 따라 pH가 다른 두 가지 용매를 선택적으로 사용하도록 하고 있다. 두 방법 모두 표준상태에서 오염물질의 최대 용출에 공통적인 주안점을 두고 있다.

KS법에 의한 용출실험결과 -100번체의 시료가 +100번체 시료보다 농도가 높게 나타났으며 이는 표면적의 증가로 인한 결과로 생각된다. 특히 비소의 경우, -100번체의 농도는 501.3 ppm인 반면 +100번체의 농도는 32.3 ppm으로 약 15.5배 차이가 나서 작은 입자에 비소가 농집된 것으로 추측된다. 침출 실험이 끝난 후 공기건조해서 토양용출실험을 한 광미의 경우 원래 시료보다 농도가 낮게 나타나고 있다. 반면에 인회석 함량이 높아질수록 용출농도는 증가하는 데, 이는 인회석과 침출수가 반응하여 형성된 침전물이 다시 용해된 결과로 생각된다(Table 3 참조). TCLP법에 의해 용출실험을 한 경우도 마찬가지로 -100번체의 시료가 +100번체 시료들보다 농도가 높게 나타났으며, 침출 실험이 끝난 후 공기건조해서 토양용출실험을 한 광미의 경우도 원래 시료보다 농도가 낮게 나타나고 있다. TCLP법 용출실험 결과 침출시킨 광미 내의 인회석 함량이 높아질수록 중금속 농도가 낮아지는 경향을 보인다. 이는 인회석 및 침출수가 반응하여 생성된 침전물이 재 용해되지 않는다는 것을 의미한다. 또한 층상 형태 일 때가 혼합한 형태보다 비소의 농도가 낮게 나타나고 있다(Table 4). 이는 층상의 경우 인회석 층을 지나

Table 3. The result of KS method

	As (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)
No. 100 sieve retained	32.3	528.9	323.3	0.5
No. 100 sieve passing	501.3	766.3	553.3	0.5
100% tailings	23.9	360.0	166.7	0.4
2% apatite added	162.5	317.6	420.0	0.5
4% apatite added	193.6	371.0	320.0	0.5
8% apatite added	189.4	524.6	263.3	0.5
10% aptite added (mixed)	242.6	343.5	65.8	0.3
15% aptite added (mixed)	234.0	415.3	103.3	0.3
20% aptite added (mixed)	221.3	344.4	102.5	0.3
25% aptite added (mixed)	212.3	366.5	131.7	0.3
10% aptite added (layered)	149.3	379.3	54.2	0.3
15% aptite added (layered)	286.0	374.0	14.2	0.3
20% aptite added (layered)	274.5	343.6	58.3	0.4
25% aptite added (layered)	316.5	329.9	77.5	0.3

Table 4. The result of TCLP method

	As (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)
No. 100 seive retained	1.5	0.1	0.2	0.1
No. 100 seive passing	2.4	0.2	0.1	0.1
100% tailings	0.9	0.1	0.1	0.1
2% apatite added	0.7	0.1	0.1	0.0
4% apatite added	0.6	0.2	0.1	0.1
8% apatite added	0.8	0.2	0.1	0.1
10% aptite added (mixed)	0.1	0.1	0.0	N.D.
15% aptite added (mixed)	0.1	0.0	0.0	N.D.
20% aptite added (mixed)	0.1	0.0	0.0	0.0
25% aptite added (mixed)	0.1	0.0	0.0	0.0
10% aptite added (layered)	0.6	0.0	0.0	0.0
15% aptite added (layered)	0.6	0.0	0.0	N.D.
20% aptite added (layered)	0.6	0.0	0.0	N.D.
25% aptite added (layered)	0.6	0.0	0.0	0.0

면서 인회석과 접촉시간이 많아져 반응 시간이 길어진 반면에 혼합한 형태의 경우에는 개별 인회석 입자와 접촉함으로써 충분한 반응시간을 갖지못해 불안정한 화합물이 생성된 결과가 아닐까 추측된다. TCLP법 결과에 의하면 인회석으로 안정화 시킨 토양은 카드뮴의 경우는 전부 제거되었고, 비소의 경우에는 토양 내 잔여 비소가 전부 용출된다 하더라도 층상형태의 경우에는 허용한도를 초과하지 않고 혼합한 형태의 경우에도 땅속에서 수년이상 충분히 반응할 시간이 있으므로 충분히 제거될 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결론 및 제언

투수계수의 경우 광미에 8% 이하의 인회석이 첨가되었을 때는 감소율이 인회석 첨가함량에 비례하는 것으로 나타난 반면에 광미에 10% 이상의 인회석이 첨가된 경우에는 투수계수가 거의 일정하게 유지되었다. 그러나 실험기간이 한달 이내이므로 실제 땅속에서 수년간 침전물이 생성될 경우 공극을 점차적으로 충전하게 되어 투수계수가 감소할 것으로 예상된다.

증류수를 이용한 중금속 침출 실내실험 시 인회석이 8% 이하로 첨가된 광미 및 오염토양의 pH는 7.40-8.35로 거의 변화가 없거나 약간 상승하는 경향을 보여주었다. 반면에, 10% 이상의 인회석이 첨가된 광미의 경우 pH가 시간이 지날수록 약간 감소하는 경향을 보이는 데, 3차 다항식 회귀분석 결과 이는 중금속 화합물이 침전한 후 pH가 낮아지면 중금속이 다시 용해되고 다시 pH가 상승

하면 침전을 반복하는 현상이 아닐까 추측된다. 인회석과 침출수의 반응으로 인한 침전물의 형성과 관계된 현상이라고 추측된다.

첫날 용출실험 결과 수질환경보존법 방출수 1등급 수질 기준으로 할 때 초과항목은 비소 56.3 ppm(0.1 ppm 이하) 및 카드뮴 0.97 ppm(0.02 ppm 이하)이다. 10% 이상의 인회석이 첨가된 광미는 비소의 경우 층상형태가 혼합형태 보다 약간 제거율이 높은 것으로 나타났으며 혼합한 형태의 경우 최소 92.7% 최대 96.3%, 층상형태의 경우 최소 94.4% 최대 97.0%의 비소가 제거되었고 제거율은 인회석 함량이 높을수록 증가하는 추세를 보인다. 카드뮴의 경우도 층상형태가 혼합형태 보다 약간 제거율이 높은 것으로 나타났으며 혼합한 형태의 경우 최소 93.7%, 최대 97.2%, 층상형태의 경우 최소 95.2% 최대 98.0%의 카드뮴이 제거되었고 제거율은 인회석의 함량이 높을수록 증가하는 추세를 보인다. 따라서, 10% 이상의 인회석을 첨가하여 광미를 매립하면 충분히 중금속 용출을 허용한도 내로 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

TCLP법 용출실험 결과 침출시킨 광미 및 오염토양의 인회석 함량이 높아질수록 중금속 농도가 낮아지는 경향을 보인다. 이는 인회석 및 침출수가 반응하여 생성된 침전물이 재 용해되지 않는다는 것을 의미한다. 또한 층상형태 일때가 혼합한 형태보다 비소의 농도가 낮게 나타나고 있다. 따라서, 안정화공법을 사용하여 그 결과가 성공적인 지 판단하기 위해서는 KS법 보다 TCLP법을 이용한 토양용출시험이 적절하다고 생각하며 향후 이에 대한 제도적인 근거가 마련되어야 할 것이다.

사 사

이 논문은 2003년도 농업기반공사의 지원에 의해 부경대학교 지질환경연구원에서 연구되었습니다. 이에 도움을 주신 관계자 여러분께 감사드리며, 실험결과에 대해 많은 조언을 해주신 편집위원들에게도 감사드립니다.

참 고 문 헌

(주)바투환경기술, 2004, 인회석 및 생선뼈를 이용한 AMD내 중금속 제거효율 비교지문보고서, p. 126.

안주성, 2000, 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법, 박사학위논문, 서울대학교 지구환경시스템공학부, p. 171.

정명채, 2002, 광산개발에 의한 환경오염현황, 2002년 광해방지 및 기술 심포지움, 한국지질자원연구원, p. 1-17.

정익재, 최용수, 박홍목, 1999, 과산화수소를 이용한 광미중 비소의 불용화, 한국토양환경학회지, 4, 67-75.

최용수, 오종기, 1999, 폐광산 복원기술: 한국과학기술연구원 환경복원 및 재생기술 연구보고서, 과학기술부, p. 517.

최정찬, 이민희, 2004a, 고로폐광산 침출수 처리대책 설계, 한국지하수토양환경학회지, 9(2), 1-10.

최정찬, 이민희, 2004b, 천연물질을 이용한 AMD 및 ARD 내의 중금속 저감효율 실내실험 비교연구, 자원환경지질, 37(1), 133-142.

한국지질자원연구원, 2002, 전국금속광화대 권역별 중금속재해 전과정 평가 및 자연안정화기술 개발, p. 141-146.

현대산업개발, 2004, 달천광산 부지복원 기본계획서, p. 58.

Choi, J.C. and West T.R., 1995, Evaluation of phosphate pebbles as a precipitant for acid mine drainage treatment, *Environmental and Engineering Geosciences*, 1(2) GSA and AEG, 163-171.

Choi, J.C. and West, T.R., Seol, Y., 1997, Application of MINTQA2 to the Evaluation of Apatite as a Precipitant for Acid Mine Drainage Treatment, *Environmental and Engineering Geosciences*, 3(2) GSA and AEG, 217-223 .

Conca, J.L. and Wright, J., 2001, Remediation of Metal-Contaminated Soil and Groundwater, ESTCP #200020, <http://www.pinsnu.com/cssestcp>.

Conner, J.R., 1994, Chemical stabilization of contaminated soils, in Wilson, D.J. and Clarke, A.N.(ed.), Hazardous water site soil remediation: Marcel Dekker Inc., New York, p. 81-170.

EPA, 1992, Method 1311; Toxicity Characteristic Leaching Procedure 1.0 Scope and Application, www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311, p. 35.