

《原著》

대남광산 농경지 토양 내 중금속 특성에 따른 물리적 선별 처리효율에 관한 연구

박찬오^{1,2} · 홍동호¹ · 이재영^{2*} · 이영재³ · 이진수⁴

¹한국광물자원공사 기술연구원

²서울시립대학교 환경공학과

³고려대학교 지구환경과학과

⁴한국광해관리공단 광해기술연구소

A Study on the Removal Efficiency of Heavy Metals in Daenam Mine Agricultural Soil Using Heavy metal Properties by Physical separation

Chan Oh Park^{1,2} · Dong-Ho Hong¹ · Jai-Young Lee^{2*} · Young Jae Lee³ · Jin-Soo Lee⁴

¹Institute of Technology Research, Korea Resources Corporation, Korea

²Department of Environmental Engineering, The University of Seoul, Korea

³Department of Earth & Environmental Sciences, Korea University, Korea

⁴Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation, Korea

ABSTRACT

The main objective was to evaluate the efficiencies of different separation techniques, such as gravity separation, magnetic separation, and aerial separation. Zinc and cadmium removal efficiencies by gravity separation and magnetic separation were 28.3~29.3% and 19.1%, respectively, and were higher than the efficiency obtained by aerial separation. Results showed that the combination of gravity separation and magnetic separation in series which was to maximize the removal efficiencies gave removal efficiency of 21.5~38.7% for zinc and 22.1~23.4% for cadmium. The mass of soil meeting the regulation standards for zinc and cadmium after retrieval from the combined separation process accounted for approximately 80% of the treated soil that would be reusable without the pre-treatment procedure as the neutralization process using in the soil washing method. Physical separation techniques utilizing heavy metal properties are the alternative method to remediate heavy-metal contaminated soils in environmental and economic aspects.

Key words : Aerial separation, Gravity separation, Magnetic separation, Size separation

1. 서 론

최근 환경부에서 폐금속광산 주변지역 토양·수질오염 실태 정밀조사를 수행한 보도자료(Ministry of Environment, 2009)에 의하면, 전국 100개 폐금속광산에서 토양오염 우려기준을 초과한 광산은 75개이며, 특히 62개 광산이 대책기준을 초과하는 등 주변 농경지 등의 중금속 오염농도가 심각하여 대책마련이 시급한 것으로 조사된 바 있다.

연구 대상광산인 대남광산은 경상북도 영덕군 병곡면

삼읍리에 위치하며 60년대 지표에 발달된 노두를 따라 적철석(경철석)을 대상으로 개발한 노천채광 광산으로 1994년 광업권이 소멸되었다. 정밀조사 보고서에 의하면 주 오염원은 아연으로 조사되었으며 중금속 오염원의 유입경로는 광석의 운반과정 및 파쇄광석에서 발생하는 광석가루가 강우, 날림 등으로 인근 농경지나 계곡의 하천으로 유입된 것으로 보고되고 있으며 중금속오염 농경지에 대한 복원공법으로 안정화 처리 후 양질토를 이용한 복토공법을 제안하였다(Mireco, 2010). 그러나 객토층의 손실 및

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2013. 9. 24 심사일 : 2013. 10. 28 게재승인일 : 2013. 10. 28

질의 및 토의 : 2013. 12. 31 까지

하부 오염물질의 상승 등으로 재 오염될 가능성이 있어 오염물질의 근원적 처리가 요구된다. 기존 문헌에서는 고립(Isolation), 고정(Immobilization), 독성이동성 감소(Toxicity mobility reduction), 물리적 선별(Physical separation), 추출(Extraction) 등이 중금속 오염토양을 정화하는 주요공법으로 제시하였다(Cynthia and David, 1997; Dermont et al., 2008). 이와 같은 다양한 정화공법 중에 물리적 선별 처리 기술은 일반적으로 상용화된 토양세척(soil washing) 공정의 오염부화를 완화시켜 줄 수 있는 전처리 공정으로도 적용될 수 있지만, 특히 중금속오염 농경지 토양은 중금속 제거 후 토양 재사용에 그 목적이 있으므로, 화학적 제제의 투입이 필요한 토양세척(soil washing) 공법을 적용하기 보다는 중금속 오염원의 이화학적 특성을 이용한 비중선별, 자력선별 및 가압 부상법과 같은 물리적 선별 처리 기술을 적용하는 것이 적합하다고 사료된다. 예컨대 비중선별은 입자의 비중과 크기의 차이를 이용하여 분리하는 기술로서, 비중이 다른 입자를 유체 중에서 중력, 수류 등의 외력을 작용시키면 비중 차이에 의하여 서로 다른 운동을 하게 되는데, 이 원리를 이용하여 각 입자들을 분리하는 방법이다(Falconer, 2003; Jeong et al., 2006). 자력선별은 광물입자들을 자력 감응 차이를 이용하여 분리하는 선별(Rikers et al., 1998; Schmidt et al., 2005; Lu et al., 2012)이며 가압 부상법은 공기를 가압해서 물에 용해시킨 후, 상압으로 돌아올 때에 석출하는 미세한 기포를 미립자와 플록에 부착시켜 부상 분리하는 선별기술이다. 이와 같이 중금속 오염원의 특성을 고려한 물리적 선별기술 연구는 국내에서 아직 미비한 실정이다.

이에 본 연구에서는 중금속 오염토양의 입경, 비중, 자력 특성, 소수성 등을 이용하여 정밀분급, 비중선별, 자력선별, 가압 부상법 등의 물리적 선별처리 기술을 활용하여 토양 내 존재하는 중금속 제거 및 효율 평가를 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상 토양

본 연구에서 사용된 대상 토양은 경북 영덕군 병곡면에 소재한 대남광산(광업권 등록번호 제60908호)의 중금속오염 농경지 토양 중에 물리적 선별처리 기술의 특성을 감안(Dermont et al., 2008)하여 환경부 토양환경보전법 1 지역의 토양오염 우려기준과 대책기준 범위 내의 오염농도를 나타낸 391답의 표토시료(0~30 cm)로 선정하여 채취하였다(Mireco, 2010). 토양 시료 조제는 환경부 토양 오염공정시험기준을 따라 실시한 이후에 유도결합플라즈

마 방출분광기(Perkin-Elmer ICP-OES, Optima 5300DV)를 사용하여 카드뮴 등 6개 주요 중금속 항목을 분석한 결과, 아연은 359.4 mg/L과 카드뮴은 4.7 mg/L으로 토양 오염 우려기준(아연: 300 mg/L, 카드뮴: 4 mg/L)을 초과한 것으로 확인되었다. 대상 토양의 토성은 모래 함량이 54.2%, 실트 28.9%, 점토 16.8% 로 구성되어 ‘Sandy Loam’으로 구분되어지며, pH는 6.17, 전기전도도(electric conductivity, EC)는 24.7 dS/m, 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 11.25 cmol/kg, 총유기탄소량(total organic carbon, TOC)은 0.38%, 수분함량은 33.5%로 나타났다.

2.2. 연구방법

2.2.1. 연속추출실험

대상 토양 내에 함유하고 있는 중금속 오염원의 존재형태를 우선적으로 확인하여 적합한 물리적 선별처리 기술을 모색하고자 Tessier의 5단계 연속추출방법(Tessier et al., 1979)을 이용하여 실험하였으며, 각 단계에서 추출된 검액은 유도결합플라즈마 방출분광기(Perkin-Elmer ICP-OES, Optima 5300DV)를 사용하여 분석하였다.

2.2.2. X-선 회절, 편광현미경, 주사전자현미경(SE-SEM/EDS)

원토양의 토양오염 1지역 우려기준(아연 및 카드뮴)을 평균 1.2배 정도를 초과한 오염농도 및 광학분석장비의 검출한계를 고려하여 비중선별과 자력선별과 같은 물리적인 선별기법을 통해 획득된 시료 중 중금속 농도가 높은 시료를 대상으로 수행하였다. 중금속과 연계성이 높은 광물상을 확인하고자 편광현미경(LEICA DM 4500P) 및 X-선 회절분석(X-Ray Diffract meter/X'Pert PRO/PHILLIPS)을 수행하였다. X-선 회절분석 실험조건은 60°C에서 72시간 동안 건조시킨 시료를 분말(powder)형태로 제조 후 5~70°의 범위, 30 kV 및 20 mA 조건에서 측정하였다. 또한 광물학적 입자 형상과 원소성분을 확인하기 위하여 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer, FE-SEM/EDS)을 측정하였다. 실험조건은 SEM 전용 홀더에 탄소 테이트를 이용하여 고정시키고 백금도금을 사용하여 관찰하였다.

2.3. 선별실험

2.3.1. 정밀분급

토양에 존재하는 미세토양입자 영향을 최소화하기 위하여 FRITSCH analysette 3 모델인 습식 분급기를 활용하

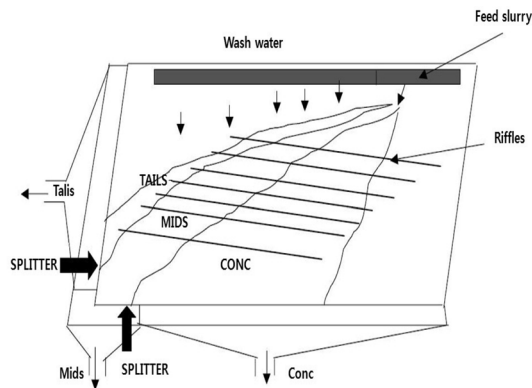


Fig. 1. Plan view of Wilfley shaking table.

여 정밀분급을 수행하였다. 습식 분급기에 공급되는 토양 시료의 양은 50 g/회, 공정수의 유량은 2.5 mL/sec, 진동 폭(Amplitude)은 1.5 mm, 진동 지속시간(Interval Time) 5 sec, 체거름 시간(Sieving Time) 20 min이며, 눈금 간격이 각각 2000, 250, 150, 106, 75 μ m 인 체(Sieve)를 사용하여 입경별로 얻어진 각각의 토양시료를 여과 후 24 h 동안 60°C에서 건조 후 환경부에서 고시한 토양오염 공정시험기준에 따라 중금속오염 분석을 실시하였다.

2.3.2. 비중선별

본 실험에서는 Fig. 1과 같은 요동작용(shaking motion)과 수류작용(flow action)에 의한 요동 테이블형 비중선별기(Wilfley no. 13, Carpc Co., USA)를 이용하여 실시하였으며, 비중이 무거운 중광물은 Tail 방향으로 이동하며, 비중이 작은 경광물과 슬라임은 Conc. 방향으로 이동한다. 단일공정 실험조건은 투입되는 2 mm 이하 토양시료를 건식 조건으로 유량 200 mL/min, 테이블 경사 5°, 요동수 120회/min, 진폭 1 inch, 시료 공급 속도 60 g/min이며, 연속공정 실험조건은 대상토양 시료와 공정수를 1:2 고액비로 혼합 및 교반 후 단일공정 실험조건과 동일하게 수행하였다.

2.3.3. 자력선별

자력선별 단일공정 실험은 건식선별, 연속공정 실험에서는 비중선별 실시 후 1지역 환경기준을 초과한 미세토양을 대상으로 선별효율이 높은 습식선별로 수행하였다. 건식 자력선별의 경우에는 ERIEZ사의 HI-VI Vibratory-TYPE을 이용하여 입자크기 2 mm 이하 토양을 대상으로 Belt motor speed 1.3, Vibratory feed speed 1.5로 세팅 후, 1차적으로 5,000 Gauss 자력조건에서 자성물질과 비자성 토양으로 선별 후, 중금속 농도가 높을 것으로 예

상되는 자성물질을 제외한 비자성 토양을 2차적으로 10,000 Gauss 자력조건에서 자성물질과 비자성 토양으로 선별 후, 비자성 토양에 대해 중금속오염 제거효율 평가를 수행하였다. 연속공정 상의 습식 자력선별의 경우에는 Boxmag 사의 LHW-TYPE을 사용하여 2회에 걸친 비중선별에서 환경기준을 초과하는 토양을 대상으로 고액비 1:10, 교반속도 200 rpm, 펌프세기(전기식) 3으로 세팅하여 각각 5,000 및 10,000 Gauss 자력조건에서 수행 후 제거효율 평가를 하였다.

2.3.4. 가압부상 선별

가압부상 부선기는 Denver sub-A type를 사용하였으며, 시료농도 20 wt.% 및 기포제(Aerofroth 65 frother 1%) 1 mL를 첨가 후 5분간의 교반하였다. 그리고 공기를 가압하여 부상된 부상물을 5분 동안 회수하였다. 앞서 서론에서 언급한 바와 같이 토양 재사용의 목적으로 유해한 화학약품인 포수제는 투입하지 않았고, 다만 부유 효율을 높이기 위하여 기포제만을 투여한 후 실험을 진행하였다. 회수된 부상물질은 Conc.(폐기물처리용) 가라앉은 물질을 Tail(중금속제거효율 평가용)로 하여 중금속오염 제거효율 평가를 수행하였다.

2.3.5. 연속 공정

단일공정 선별실험 결과와 중금속제거 효율성을 감안하여 비중선별과 자력선별 두 공정을 연계한 연속공정 선별 실험을 Fig. 2와 같은 절차로 수행하였다. 1단계 비중선별 과정을 거친 처리토양 중 토양오염 1지역 우려기준을 초과한 토양을 대상으로 2단계 비중선별을 실시하였다. 이는 비중선별과 연속공정으로 수행할 습식 자력선별 공정의 부하를 낮춤으로 중금속 제거효율을 향상시키기 위해 두 차례 실시하였다. 3단계 습식 자력선별은 2단계 비중선별을 거친 토양 중 해당 환경기준을 초과한 토양에 대해서 각각 5,000 Gauss와 10,000 Gauss의 자력조건에서 실시하여 환경기준 준수여부 파악 및 기준 초과 시, 토양 세척(soil washing) 공정 부화도를 낮추기 위한 전처리공정으로 연계하기 위함이지만 향후 경제적인 측면을 고려하여야 할 것으로 판단된다. 각각의 비중선별 및 자력선별 실험조건은 단일공정 선별실험과 동일하게 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상토양 중금속 농도

대남광산 주변 농경지 대상 토양시료의 경우 Table 1과

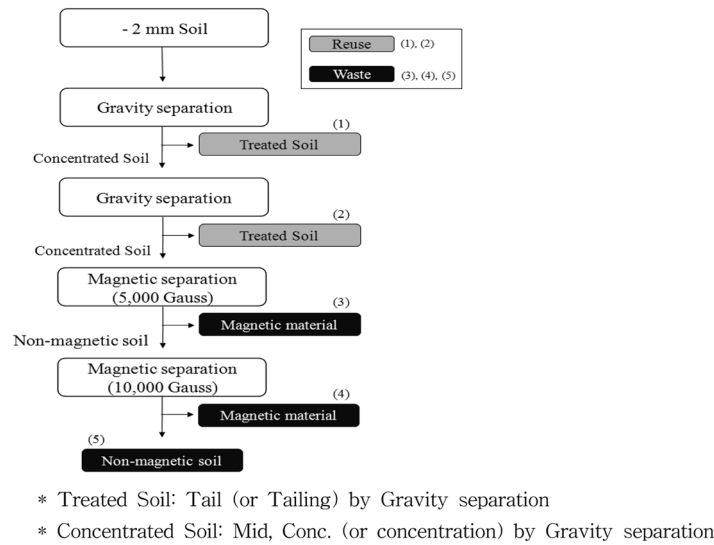


Fig. 2. Procedure for continuous physical separation.

Table 1. Results of the principal component analysis of the heavy metal in soil

Component	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Standard (region 1)	25	4	150	100	200	300
Conc. (mg/kg ⁻¹)	4.5 ± 0.4	4.7 ± 0.2	30.0 ± 0.9	6.5 ± 0.2	168.4 ± 2.6	359.4 ± 5.9

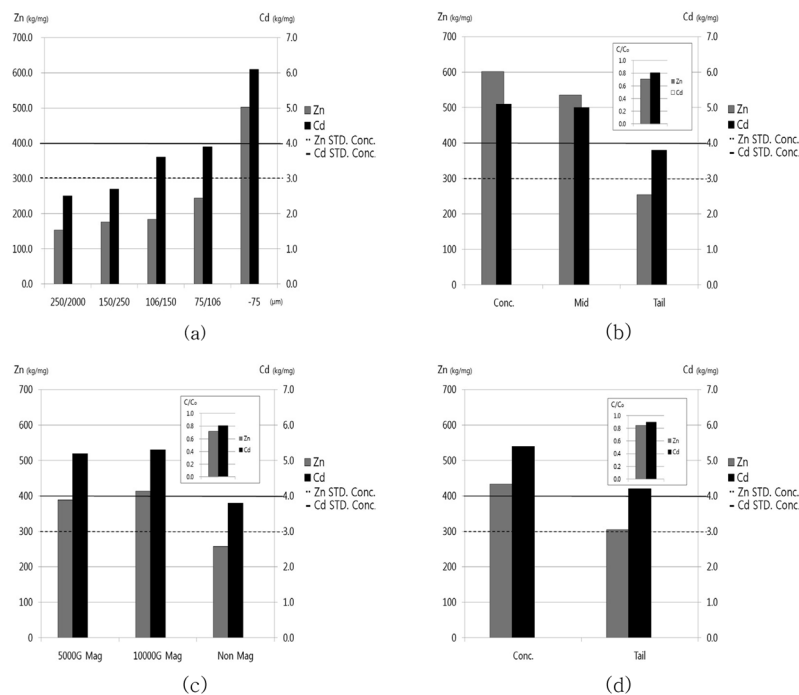


Fig. 3. Contents of heavy metals in products and removal efficiency by (a) Particle size, (b) Gravity separation, (c) Magnetic separation, (d) Aerial separation.

같이 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 비소(As), 니켈(Ni), 아연(Zn)의 6개 항목 중 아연은 359.4 mg/L, 카드뮴은

4.7 mg/L으로 토양환경보전법 1지역 우려기준을 초과하여, 본 연구의 중금속 제거효율 평가 항목으로 선정하였으며

Table 2. Contents of heavy metals in the different particle sizes

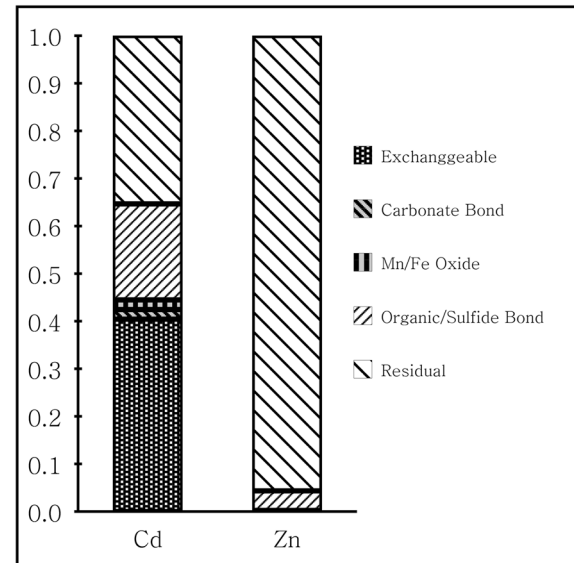
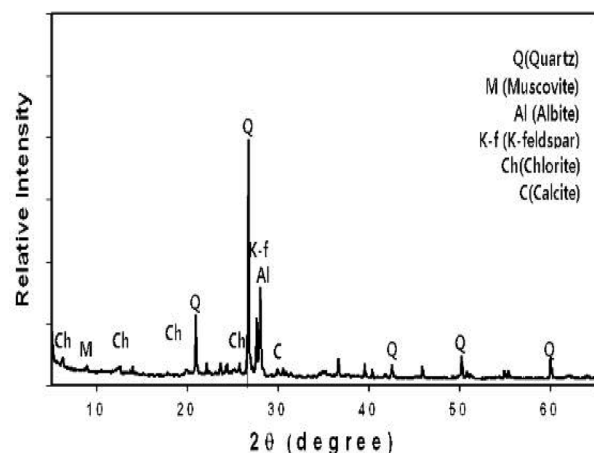
Particle size (μm)	Weight ratio (%)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)
250-2000	34.8	153.4 ± 5.1	2.50 ± 0.2
150-250	10.2	175.7 ± 6.9	2.70 ± 0.1
106-150	3.6	183.3 ± 4.0	3.60 ± 0.3
75-106	2.9	243.8 ± 8.1	3.90 ± 0.6
< 75	48.4	502.3 ± 7.7	6.10 ± 0.4

특히, 기존 연구논문(Alloway et al., 1990; Conesa et al., 2006; Park et al., 2011)에서 제시한 것처럼 카드뮴은 농경지 재배식물에 축적되어 사람에게 위해를 입힐 가능성이 높은 중금속이다.

토양 입경별 중금속 농도를 확인하기 위해 눈금 간격이 각각 2000, 250, 150, 106, 75 μm 인 체(sieve)를 사용하여 정밀분급을 수행한 결과를 Fig. 3a와 Table 2와 같이 나타냈다. 대상 토양의 약 48 wt.% 정도가 75 μm 이하의 미세토양으로 구성되어 있으며, 입경별 아연은 최저 153.4 mg/L에서 최고 502.3 mg/L, 카드뮴은 최저 2.50 mg/L에서 최고 6.10 mg/L으로 토양오염 우려기준(아연: 300 mg/L, 카드뮴: 4 mg/L)을 최고농도 기준으로 각각 1.7배, 1.5배 가량 초과한 것으로 나타내었다. 더불어 토양입경이 고입경에서 저입경으로 갈수록 중금속 농도가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 기존 연구(Bradl, 2004; Singh et al., 2005; Charlet et al., 2002; Zhang et al., 2013; Lee et al., 2013)에서 보고된 바와 같이 토양 입도가 작아질수록 비표면적의 증가로 기인할 수 있으며, 점토광물의 증가로 중금속들의 흡착이 쉽게 이루어져 농도의 증가 경향이 나타나는 것으로 판단된다.

3.2. 연속추출 결과

대남광산 시료에 함유된 아연과 카드뮴의 중금속 존재 형태 결과는 Fig. 4와 같다. 아연의 경우 Tessier의 5단계 연속추출 중 5단계에 해당되는 잔류성 형태가 약 95% 이상 차지하고 있으며 유기물 결합 형태는 4% 가량 존재하는 것으로 나타났다. 더불어 카드뮴은 이온교환성 형태, 유기물 결합형태 및 잔류성 형태가 각각 40%, 20%, 35% 정도 분포하는 있는 것으로 나타났다. 특히 5단계인 잔류성 형태는 광물에 존재하는 원소이거나 광물의 결정 구조 속에 존재하기 때문에 광물로부터 제거하기 어려운 형태이므로 중금속 오염토양의 정화에 있어서 토양세척과 같은 화학적인 방법 보다는 저농도 및 고농도 토양을 선별하여 오염토양의 부피를 감소시키는 물리적 선별처리

**Fig. 4.** Result of the five-step sequential extraction.**Fig. 5.** XRD analysis results of the soil nearby Daenam mine.

기술인 입경분리(size separation) 방법이 효과적일 것으로 판단된다. 또한 카드뮴의 경우, 중금속 존재분포 양상을 고려할 때 토양세척법으로도 적용 가능할 수 있으나 아연과의 복합오염을 동시에 저감하고 토양 재사용을 하기 위해서는 산세척 보다는 물리적 선별처리 기술을 접목하는 것이 적합할 것으로 사료된다.

3.3. X선 회절, 편광현미경, 주사전자현미경(SEM/EDS) 분석결과

대상 토양 내 중금속과 상관성이 높은 광물을 확인하기 위해 원토양을 대상으로 X선 회절분석을 실시한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 주요 구성광물은 석영(quartz), 조장석(albite), 장석(feldspar), 백운모(muscovite), 녹니석(chlorite),

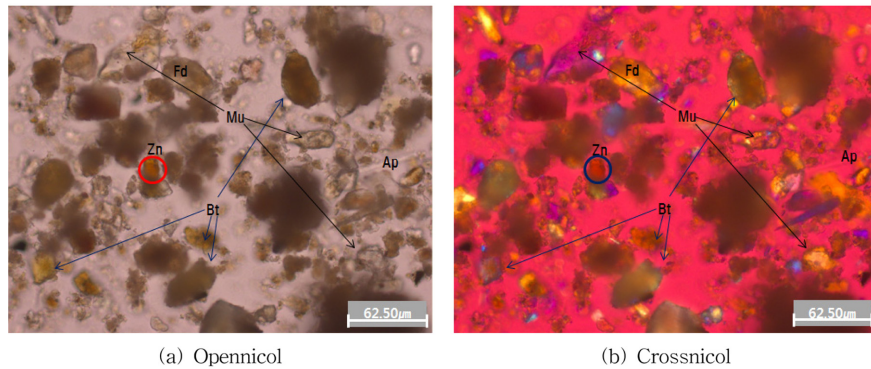


Fig. 6. Transmitted-light photograph of Magnetic separation product (Mu: Muscovite, Fd: Feldspar, Bt: Biotite, Ap: Apatite, Zn: Sphalerite).

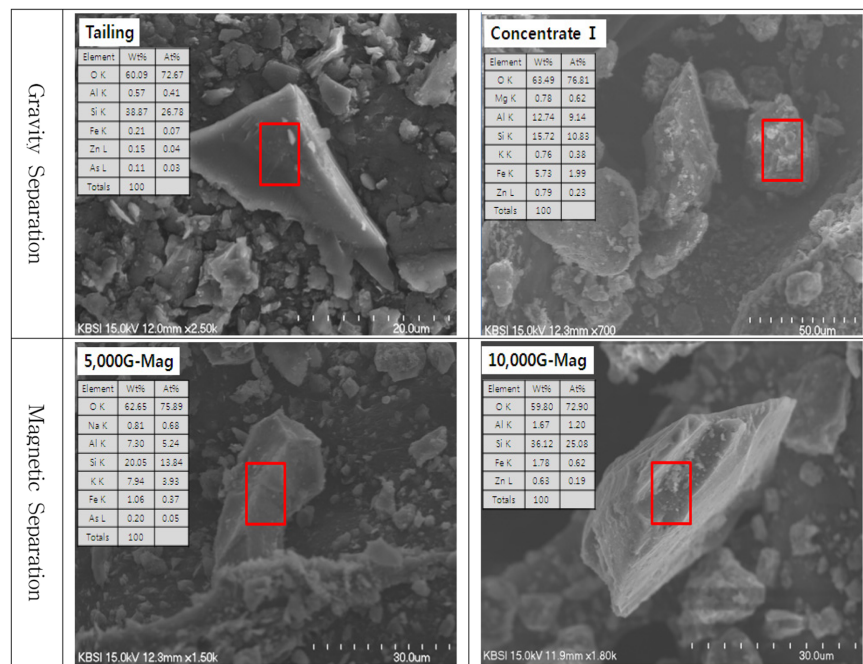


Fig. 7. FE-SEM/EDS photographs/analysis of Gravity and Magnetic separation products.

방해석(calcite)으로 확인되었으며 섬아연석(sphalerite)과 같은 황화광물은 X선 회절분석결과 나타나지 않았다. 이는 원토양을 구성하는 주요 광물들에 비해 중금속 광물 함량이 매우 적기 때문으로 판단된다.

X선 회절분석에서 도출된 결과를 감안하여 자력선별 후 중금속 농도가 높은 시료를 대상으로 편광현미경 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 주 구성광물은 흑운모(biotite), 백운모(muscovite), 장석(feldspar) 등의 운모류(mica)이며 철이 함유된 섬아연석(Sphalerite)이 미량 확인되었다. 일반적으로 섬아연석의 굳기는 3.5~4.0, 비중은 3.9~4.2로 보통은 다소의 철분을 함유하며, 철 함량에 따라 노란색·황갈색·갈색·녹갈색 등의 조흔색을 나타낸다. 또한 화학성분은 ZnS이지만 Fe와 Cd 성분 함량이 넓게 변하는

원소로 이온의 크기가 유사한 많은 원소가 섬아연석 내에 하나 ($Zn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} or $S^{2-} \leftrightarrow Se^{2-}$) 혹은 두 개($Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^{+} + In^{3+}$)의 원소로 치환되는 특성을 지닌다. 따라서 X선 회절분석과 편광현미경 분석 및 주사전자현미경(FE-SEM/EDS)결과를 종합적으로 검토한 결과, 토양 입자에 흡착 또는 공침형태일 가능성이 높은 섬아연석의 비중과 철성분을 활용하여 각각 비중선별과 자력선별에 의한 아연과 카드뮴 분리가 효과적일 것으로 판단된다.

X선 회절과 편광현미경 분석결과를 이용하여 자력선별과 비중선별 처리 후 중금속이 농집된 시료에 대한 주사전자현미경(FE-SEM/EDS) 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 비중선별의 산물인 중금속이 집적된 토양(Concentrate)과 처리토양(Tailing)의 직경은 약 30 µm으로 EDS 분석에서

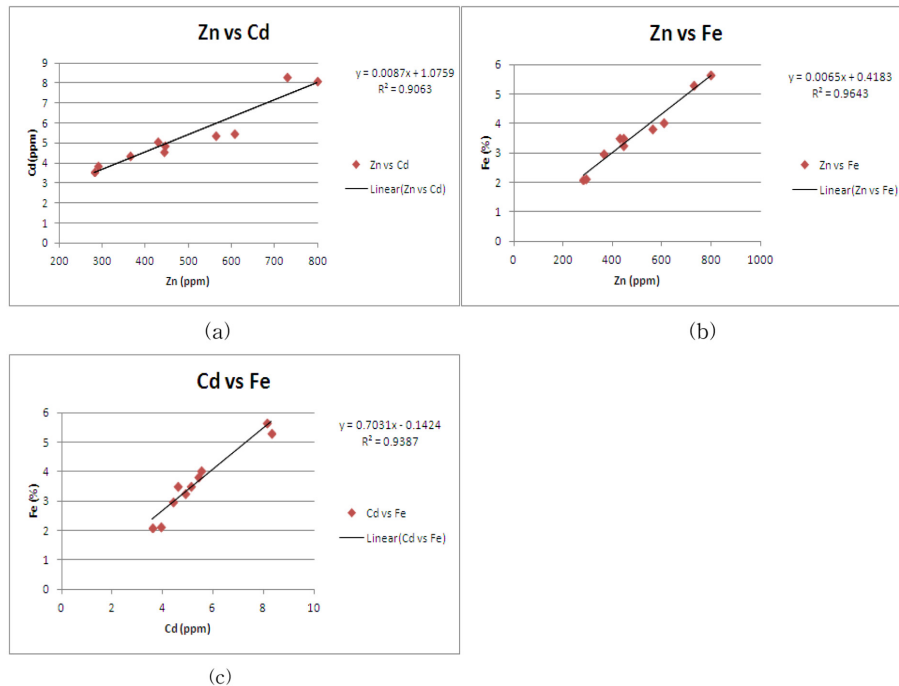


Fig. 8. Regression analysis for the Correlation between (a) Zn versus Cd (b) Zn versus Fe (c) Cd versus Fe.

철과 아연이 미량으로 확인되었으며, 처리토양이 상대적으로 풍화가 덜 진행된 형태를 보이고 있다(Fig. 7). 자력선별의 경우, 5,000 Gauss에서 산출된 자성물질에서는 아연은 확인하지 못하였지만, 10,000 Gauss의 자성물질에서는 아연이 확인되었는데 이는 편광현미경 분석결과에서 기술한 철이 함유된 섬아연석의 약자성으로 인한 결과이며 아연 제거를 위해서는 10,000 Gauss 이상의 자력조건이 필요할 것으로 사료된다. 더불어 대남광산 시료에 함유된 아연, 카드뮴과 철과의 농도를 고려한 회귀분석(Regression analysis) 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 철과 아연과의 상관계수(R^2)는 0.96, 카드뮴과 철은 0.94, 아연과 카드뮴은 0.91로 상관도가 매우 높음을 명확히 확인할 수 있어 광물화학적 분석 및 화학적 분석결과(Table 4)가 일치함을 알 수 있었다.

3.4. 선별처리 결과 및 효율 평가

3.4.1. 비중선별

앞서 서술한 바와 같이 토양입자에 중금속 원소의 흡착·공침으로 인해 비중 차이를 이용한 선별 보다는 오히려 토양의 입경분리(size separation)를 통해 토양재사용이 가능한 고입경 토양(Tail)과 저입경인 중금속 농집토양(Conc.)으로 선별되는 결과를 도출하였다. 예컨대 비중선

별을 통해 얻은 시료의 입경분포를 확인한 결과 첫째, Tail 시료의 경우 150/2000 μm 범위에서 84.4%, 75/150 μm 에서 0.4%, 75 μm 이하에서 15.2%로 대부분 고입경으로 분포하고 있으며 Conc. 시료의 경우 150/2000 μm 입경에서 0.8%, 75/150 μm 는 0.6%, 75 μm 이하에서 98.5%으로 거의 대부분이 저입경으로 분포함을 확인하였다. 둘째, Tail 시료의 중량비는 78.1 wt.%, 아연과 카드뮴 농도는 각각 254.1 mg/L, 3.8 mg/L으로 환경 기준값을 만족하였다. 반면에 Conc. 와 Mid 시료의 경우, 아연과 카드뮴의 농도 모두 토양환경보전법 1지역 우려기준을 초과하였으며 이는 초기 원토양의 중금속 농도와 비교했을 때, 아연은 29.3%, 카드뮴은 19.1%의 제거효율을 비중선별을 한 차례 수행으로 얻은 수 있었다(Table 3, Fig. 3 (b)).

3.4.2. 자력선별

광물학적 분석결과를 이용하여 건식 자력선별 실험은 각각 5,000 Gauss와 10,000 Gauss의 자력조건에서 실시하였다. 중금속이 농집된 자성물질(5,000G-Mag, 10,000G-Mag)을 분리·제거 후 비자성 토양(Non-Mag soil)을 대상으로 분석한 결과, 중량비는 71 wt.%이며 아연 및 카드뮴 각각 257.7 mg/L, 3.8 mg/L으로 환경 기준값을 만족시켰다. 이는 초기 중금속 농도와 비교했을 때 아연은 28.3%, 카드뮴은 19.1%의 제거효율로 비중선별 처리기술

Table 3. Contents of heavy metals in products and removal efficiency by physical separations

Physical Separation		Weight ratio (%)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)
Gravity separation	Conc.	1.7	601.8 ± 6.8	5.1 ± 0.2
	Mid	20.1	535.3 ± 4.1	5.0 ± 0.2
	Tail	78.1	254.1 ± 1.2	3.8 ± 0.1
	Removal efficiency (%)	—	29.3	19.1
Magnetic separation (Dry cond.)	5,000G-Mag	8.1	388.7 ± 4.4	5.2 ± 0.1
	10,000G-Mag	20.9	414.1 ± 2.6	5.3 ± 0.2
	Non-Mag	71.0	257.7 ± 3.8	3.8 ± 0.0
	Removal efficiency (%)	—	28.3	19.1
Aerial separation	Conc.	3.7	432.9 ± 3.8	5.4 ± 0.3
	Tail	96.3	304.2 ± 2.7	4.2 ± 0.2
	Removal efficiency (%)	—	15.4	10.6

* Mag: Selected by magnetic separation

* Non-Mag: Not selected by magnetic separation

Table 4. Contents of heavy metals in products by continuos physical separations

Classification			wt. ratio (%)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)	Fe (%)	Remark
Step 1	Gravity separation	Conc.	5.2	606.2 ± 3.9	5.5 ± 0.2	4.03 ± 0.2	Next stage
		Mid	24.1	445.0 ± 4.4	4.9 ± 0.2	3.27 ± 0.2	"
		Tail	70.7	282.2 ± 2.1	3.6 ± 0.1	2.11 ± 0.1	Reuse
Step 2	Gravity separation	Conc.	48.7	562.3 ± 4.3	5.4 ± 0.1	3.84 ± 0.2	Next stage
		Mid	16.8	427.1 ± 5.2	5.1 ± 0.1	3.29 ± 0.1	"
		Tail	34.5	290.3 ± 3.9	3.9 ± 0.0	2.03 ± 0.2	Reuse
Step 3	Magnetic separation (Wet cond.)	5,000 Gauss Mag	6.8	798.3 ± 4.4	8.1 ± 0.4	5.65 ± 0.3	Waste
		Non-Mag	93.2	443.5 ± 3.2	4.6 ± 0.2	3.52 ± 0.2	"
Step 4	Magnetic separation (Wet cond.)	10,000 Gauss Mag	17.8	728.1 ± 3.9	8.3 ± 0.1	5.32 ± 0.2	Waste
		Non-Mag	82.2	363.6 ± 4.1	4.4 ± 0.1	2.99 ± 0.1	"

을 이용한 중금속 제거효율과 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다(Table 3, Fig. 3 (c)).

3.4.3. 가압부상선별

토양 입자가 작을수록 중금속 농도가 증가하는 특성을 감안하여 실시한 가압부상 선별 결과를 Table 3 및 Fig. 3d에 나타냈다. 공정수면 위로 부상된 저입경의 Conc.시료와 남아있는 고입경의 Tail 시료의 중량비는 각각 3.7%와 96.3%이며 토양 재사용의 평가 대상인 Tail 시료의 아연 및 카드뮴 농도는 각각 304.2 mg/L, 4.2 mg/L으로 초기 중금속 농도와 비교했을 때 아연은 15.4%, 카드뮴은 10.6%의 제거효율을 보였으나 해당지역의 환경 기준값을 초과하였다.

따라서 중금속 제거효율의 극대화를 위해 단일 물리적

선별 처리기술을 연계한 연속공정 선별실험을 계획할 때, 가압부상 선별처리는 상대적으로 중금속 제거효율이 낮고 화학물질인 기포제 사용으로 토양 재사용의 제한성과 환경적이고 경제적인 연속공정 실험설계를 위해 제외토록 하였다.

3.4.4. 연속공정 결과 및 제거효율 평가

앞서 수행한 단일공정 선별실험의 중금속 제거효율 평가결과와 토양 입경분리 효과를 바탕으로 비중선별 및 자력선별을 연계한 연속공정 선별실험을 실시한 결과는 Table 4에 나타냈다.

1 단계 비중선별에서 산출된 Tail 시료의 중량비는 70.7 wt.%이며, 아연 및 카드뮴 농도는 각각 282.2 mg/L, 3.6 mg/L으로 검출되었다. 초기 중금속 농도와 비교했을 때,

아연은 21.5%, 카드뮴은 23.4%의 제거효율을 나타냈다. 비중선별 1 단계에서 토양환경보전법 1지역 우려기준을 초과한 Conc. 와 Mid 시료를 대상으로 중금속 오염도 및 정화공정 부하도를 감소시키기 위해 2단계 비중선별을 수행하였다. Tail 시료의 중량비는 34.5 wt.%이며, 아연과 카드뮴의 농도 각각 290.3 mg/L, 3.9 mg/L으로 확인하였다. 비중선별 1 단계(Conc.+Mid)의 중금속 농도와 비교시, 아연은 38.7%, 카드뮴은 22.1%의 제거효율을 확인하였다.

두 차례의 비중선별 실험에서 환경 기준값을 초과한 Conc.와 Mid 시료를 대상으로 습식 자력선별을 실시하였다. 5,000 Gauss 자력조건에서 산출된 비자성 토양의 중량비는 93.2%이며, 아연 및 카드뮴 농도는 각각 443.5 mg/L, 카드뮴 4.6 mg/L으로 중금속 제거효율은 각각 아연은 15.9%, 카드뮴은 13.6%임을 확인하였다. 순차적으로 자력선별 5,000 Gauss에서 산출된 비자성 토양을 대상으로 10,000 Gauss 자력조건에서 연속적으로 실시하였다. 비자성 토양의 중량비는 82.2%이었으며, 중금속 농도 분석 결과 아연은 363.6 mg/L, 카드뮴은 4.4 mg/L으로 나타났다. 자력선별(5,000 Gauss)의 비자성 물질과 중금속 농도를 비교하여 아연은 18.0%, 카드뮴은 4.4%의 제거효율을 나타냈으나 2회에 걸쳐 실시한 습식 자력선별의 비자성 토양의 중금속 농도는 해당 환경기준을 초과하였다.

4. 결 론

본 연구는 대남광산 주변 중금속오염 농경지 토양에 대해 정밀분급, 비중선별, 자력선별, 가압부상법 등의 물리적 선별공법을 활용하여 토양 내 존재하는 중금속 제거효율 평가에 있으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

정밀분급 결과, 토양 입자가 작아질수록 비표면적과 점토광물의 증가로 인해 중금속 농도가 증가하였으며 연속 추출 실험결과, 아연의 경우 5단계 잔류형태가 지배적이었으며, 카드뮴은 이온교환성 형태, 유기물 결합형태 및 잔류성 형태로 고르게 분포하였다. X-회절 분석결과, 광물형태의 입자에 의한 오염보다는 중금속 원소의 흡착·공침으로 인한 오염일 가능성이 높을 것으로 사료되며 대상 토양 내 존재하는 아연, 카드뮴과 철농도를 바탕으로 한 상관관계(R^2)가 평균 0.94로 편광현미경과 주사전자현미경(FE-SEM/EDS) 분석결과와 상관성이 상당히 높은 것으로 판단된다.

단일 공정별 비중선별, 자력선별과 가압부상법을 활용한 아연 및 카드뮴의 제거효율은 각각 29.3%, 19.1%(비중선별), 28.3%, 19.1%(자력선별), 15.4%, 10.6%(가압부

상)으로 도출되었다. 그리고 단일 물리적 선별의 제거효율과 토양 입경분리 효과를 고려하여 비중선별과 자력선별을 연계한 연속공정을 실시한 결과, 두 차례 비중선별 실험을 수행하여 중량비 80.8 wt.%에 해당하는 토양을 환경 기준값에 충족하여 적절한 시비처리 후 토양 재사용이 가능하다. 이후 중금속 오염도 및 공정 부하도를 감소시키기 위해 수행된 자력선별의 비자성 토양에서 해당 환경 기준값을 초과로 확인 됐지만 자성물질을 제거하여 향후 발생 가능한 오염 방지와 다른 정화공법과 비교하여 경제적·환경적인 측면을 확보할 수 있다면 물리적 선별처리 후 토양세척(Soil washing) 공정의 부하를 감소시킬 수 있는 전처리 공정으로도 적용이 가능할 것으로 사료된다.

향후 물리적 선별의 제한조건을 고려하여 토양환경보전법상의 대책기준을 초과하는 중금속오염토양의 처리까지 지속적인 연구를 수행하여야 할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2013년 한국광해관리공단으로부터 기술개발 사업비를 지원받아 수행된 사업입니다.

참 고 문 헌

- Alloway, B.J., Jackson, A.P., and Morgan, H., 1990, The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources, *Sci. Total Environ.*, **91**, 223-236.
- Falconer, A., 2003, Gravity separation: Old technique/new methods, *Phy. Sep. Sci. Eng.*, **12**(1), 31-48.
- Charlet, L., Bosbach, D., and Peretyashko, T., 2002, Natural attenuation of TCE, As, Hg linked to the heterogeneous oxidation of Fe(II): an AFM study, *Chem. Geol.*, **190**, 303-319.
- Cynthia, R. and David, A., 1997, Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, Report of Tech. Evaluation, TE-97-01.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer, L.M., 2008, Soil washing for metal removal, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.
- Bradl, H.B., 2004, Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *J. Coll. Inter. Scien.*, **277**, 1-18.
- Jeong, S.B., Hyun, J.Y., Kim, H.S., Chae, Y.B., and Lee, U.J., 2006, Reduction and Detoxification of the Metallic Mine Tailing by Mineral Processing Technique, *Korean Soc. Miner. Ener. Res. Eng.*, **43**(5), 478-485.
- Lee, C.H., Kim, Y.J., Lee, S.Y., Park, C.O., Sung, Y.H., Lee, J.Y., Choi, U.K., and Lee, Y.J., 2013, A Study of Physicochemical and Mineralogical Properties of Heavy Metal Contami-

- nated-Soil Particles from the Kangwon and Donghae Mines, *J. Miner. Soc. Korea*, **26**(3), 197-207.
- Lu, S.G., Zhu, L., and Yu, J.Y., 2012, Mineral magnetic properties of Chinese paddy soils and its pedogenic implications, *Catena*, **93**, 9-17.
- Ministry of Environment, 2009, The research on the actual pollution condition in soil and water nearby abandoned mines, Press release.
- Mireco., 2010, The Report of close investigation for Daenam mine.
- Park, B.Y., Lee, J.K., Ro, H.M., and Kim, Y.H., 2011, Effects of heavy metal contamination from an abandoned mine on nematode community structure as an indicator of soil ecosystem health, *Appl. Soil Ecol.*, **51**, 17-24.
- Rikers, R.A., Rem, P., and Dalmijn, W.L., 1998, Improved method for prediction of heavy metal recoveries from soil using high intensity magnetic separation (HIMS), *J. Miner. Process*, **54**, 165-182.
- Schmidt, A., Yarnold, R., Hill, M., and Ashmore, M., 2005, Magnetic susceptibility as proxy for heavy metal pollution, *J. Geochem. Explor.*, **85**, 109-117.
- Singh, M., Sharma, M., and Tobschall, H.J., 2005, Weathering of the Ganga alluvial plain, northern India: implications from fluvial geochemistry of the Gomati River, *Appl. Geochem.*, **20**, 1-21.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-850.
- Zhang, H., Luo, Y., Makino, T., Wu, L., and Namzyo, M., 2013, The heavy metal partition in size-fractions of the fine particles in agricultural soils contaminated by waste water and smelter dust, *J. Hazard. Mater.*, **248-249**, 303-312.