

《原著》

폐금속광산 지역의 비소오염토양 처리를 위한 선별 기술 적용

박찬오^{1,5} · 김종원² · 박준형² · 이영재³ · 양인재⁴ · 이재영^{5*}

¹한국광물자원공사 기술연구원

²벽산엔지니어링(주) 지반사업부

³고려대학교 지구환경과학과

⁴한국광해관리공단 광해기술연구소

⁵서울시립대학교 환경공학과

Application of a Soil Separation System for the Remediation of Arsenic Contaminated Soil in a Metal Mining Area

Chan-Oh ParK^{1,5} · Jong-Won Kim² · Jun-Hyoung Park² · Young-Jae Lee³
In-Jae, Yang⁴ · Jai-Young Lee^{5*}

¹Institute of Technology Research, Korea Resources Corporation, Korea

²Geotechnical Department, Byucksan Engineering Corporation, Korea

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

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

⁵Department of Environmental Engineering, The University of Seoul, Korea

ABSTRACT

After the law has been enacted for the prevention and recovery of mining damage in 2005, efforts of remediation have been started to recover heavy metal contaminated soils in agricultural land near mining sites. As part of an effort, the upper part of cultivation layer has been treated through covering up with clean soil, but the heavy metal contamination could be still spreaded to the surrounding areas because heavy metals may be remained in the lower part of cultivation layers. In this study, the most frequently occurring arsenic (As) contamination was selected to study in agricultural land nearby an abandoned metal mining site. We applied separation technologies considering the differences in the physical characteristics of soil particles (particle size, density, magnetic properties, hydrophobicity, etc.). Based on physical and chemical properties of arsenic (As) containing particles in agricultural lands nearby mining sites, we applied sieve separation, specific gravity separation, magnetic separation, and flotation separation to remove arsenic (As)-containing particles in the contaminated soil. Results of this study show that the removal efficiency of arsenic (As) were higher in the order of the magnetic separation, flotation separation, specific gravity separation and sieve separation.

Key words : Arsenic-contaminated soil, Sieving, Specific gravity separation, Magnetic separation, Flotation

1. 서 론

국내에 산재되어 있는 휴·폐금속 광산들은 2,000여 개에 달하고 있으며, 폐금속 광산에서는 채광이나 선광·제련과정 등의 광산 활동으로 인하여 배출된 광산폐기물들(폐석, 광미, 광석광물, 광산폐수 등)이 과거 오염방지시설이 갖추어지지 않은 채 광산주변에 그대로 방치되어 있어

집중 강우나 강풍에 의해 하부로 분산되어 광산 하부의 농경지와 수계의 환경오염을 일으키고 있다(Lee et al., 1996). 특히 국내 폐금속 광산을 대상으로 오염도를 조사한 연구결과 국내에서는 금은광산의 비율이 가장 높았으며 많은 광산들 주변 토양에서 다량의 중금속이 토양환경보전법의 우려기준 및 대책기준을 초과하였고 초과 항목 중에서는 금은광산과 가장 밀접한 오염원인 비소의 초과

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2013. 9. 30 심사일 : 2013. 10. 28 게재승인일 : 2013. 10. 28

질의 및 토의 : 2013. 12. 31 까지

빈도가 가장 높았다(Jung et al., 2004). 비소는 주로 광화 지역에서 원소광물, 비소화 광물(arsenides), 황화물, 산화물, 비산염(arsenates) 또는 아비산염(arsenites)형태를 여러 광물에서 나타나며, 다양한 중금속 원소(Au, Ag, W, Mo etc.)들과 지구화학적 수반관계를 가지며 높은 비율로 나타난다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 금은광화지역에서 함비소 황철석(arsenian pyrite)이 비소를 최대 8 wt.% 까지 함유하며 비소 기원 광물이 되기도 하며(Pokrovski et al., 2002) 이중 유비철석(arsenopyrite, FeAsS)은 비소를 함유하고 있는 대표적인 금속광물로서 유비철석의 풍화 및 산화로 인해 비소가 용출된다고 알려져 있다.

풍화를 받지 않은 유비철석 내 비소는 -1가가 우세하게 존재하며, 물이나 공기에 의해 풍화 및 산화를 받으면 표면에서의 -1가 비소가 +3, +5 및 +1가로 변화하게 된다(Nesbitt et al., 1995). 비소의 거동에 영향을 미치는 광물 종들은 주로 철(산)수산화광물, 알루미늄, 망간(수)산화물, 방해석, 황화물 등과 같은 다양한 고형물이 비소의 거동에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다(La Force et al., 2000). 비소이온은 이온화형태로 이동하며, 철(산)수산화광물이나 철 수산화황산염광물과 함께 침전되거나 이들 광물의 표면에 수착 되어 비소의 거동이 제한되며 많은 광석광물에 존재하는 비소의 종류와 분산 메커니즘은 다양하다(Sun and Doner, 1998). 풍화 및 산화된 비소는 유비철석의 표면으로부터 수용액으로 비산이온(arsenate, +5) 또는 아비산이온(arsenite, +3) 형태로 용출되며 비소의 독성은 산화상태와 유기, 무기 형태에 따라서 달라지는데 일반적으로 무기 비소가 유기비소에 비해 독성이 크며 3가 비소가 5가 비소에 비해 독성이 크고 용해도 및 이동도가 높다고 알려져 있다(Raven et al., 1998). 비소에 의해 오염된 농작물이나 지하수를 식수로 장기간 섭취하게 된다면 비소가 건강에 미치는 위해영향은 크며 암이 발생할 확률도 높게 나타난다(Lee and Chon, 2005). 이에 본 연구에서는 2개 폐금속 광산 주변 비소로 오염된 농경지 토양을 연구 대상으로 선정하였으며 비소 오염물질이 철성분과 같이 거동하는 광물학적 특성과 주 오염원인 광미는 작은 미분 형태로 토양 내에 분포한 것을 고려하여 효과적인 오염원 제거 방법과 처리 후 농경지 토양으로써 재사용이 가능한 복원기술을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 복원 기술 검토

중금속 오염 토양 복원 기술은 광해복원분야에서는 고

형화안정화, 토양정화분야에서는 토양세척법(화학적 용출), 식물정화 및 전기 동력학적 기술을 널리 사용하고 있다(Kim, 2004). 위에서 언급한 기술들로 오염토양을 복원할 수 있으나 고품화/안정화 기술은 오염물질의 용출능을 억제하는 기술로 재용출에 의한 2차 오염 발생 가능성이 있으며 토양세척(화학적 용출) 처리방법은 단기간에 복원할 수 있는 장점이 있으나 고가의 비용이 소요되어 광산지역에 광범위하게 오염된 농경지의 복원기술에는 적용성이 떨어진다. 식물정화법은 복원이 장기간 소요되고 고심도 및 고농도 중금속 오염부지에는 부적합하다. 전기 동력학적 기술은 높은 에너지 비용과 중/장기간의 복원기간이 소요된다. 이러한 기존 방법을 대체할 수 있는 기술로는 선광(Ore Dressing)기술이 있으며 선광 기술[체선별(sieving), 비중선별(specific gravity separation), 자력선별(magnetic separation) 및 부유선별(floatation)]은 중금속을 포함하는 토양 입자와 포함하지 않는 토양 입자와의 물리적인 특성 차이를 이용하여 중금속을 선별 분리하는 기술이다(Dermont et al., 2008; Choi, 2004). 이러한 기술은 광산 원석 및 광물찌꺼기 등에서 유용한 광물질을 분리하는 공정으로 사용하고 있는 기술(Chae et al., 2011)로 시스템 구성이 단순하여 단위 시스템 연계 공정이 용이하고 운영비용이 기존 정화기술에 비해 상대적으로 저가인 특성이 있다.

2.1.1. 체선별(Sieving)

광석이나 암석 등을 입도에 따라 각각 크기가 고른 무리로 나누는 것을 분립(sizing)이라 하며, 분립하는 대표적인 방법은 체로 입자 크기별로 분류하는 체질이 있다. 체질은 체눈의 크기에 따라 입자를 나누는 것으로 입자 무게의 영향을 받지 않는다. 체질한 결과 체눈을 통과한 것을 망하 산물(undersize product), 체 위에 남은 것을 망상 산물(oversize product)이라 한다. 실제 조업에 사용되는 공업용 체에는 고정체(fixed screen)와 가동체(moving screen)가 있으며 고정체로서 굵은 것을 처리하는 그리즐리와 미분의 회수 및 탈수 등에 많이 이용되는 가는 체로는 웰지 와이어 바이스크린(weldge wire bar screen) 등이 있다. 가동체로서는 트로멜(trommel), 셰이킹 스크린(shaking screen) 및 진동체(vibrating screen) 등이 있다.

2.1.2 비중선별(Specific Gravity Separation)

비중(밀도)이 서로 다른 광물이 점성유체 내에서 외력(중력, 원심력 등)을 받으면 비중 차에 의해 서로 다른 낙하운동을 하게 되는데 이 원리를 이용하여 광물을 선별하

는 비중선별장치는 크게 지그(jig)와 테이블(table) 등이 있으나 지그는 조립, 테이블은 세립의 선별에 이용되고 있다. 유체 내에서의 입자 운동은 비중뿐 아니라 그 입도에도 좌우되며 큰 입자는 작은 입자보다 더 큰 영향을 받는다. 비중선별의 효율은 입자가 클수록 좋으나 최근 들어 비중선별기의 발달로 비중선별의 처리 입도 한계가 50 μm 정도의 미립자도 가능하다.

2.1.3. 자력선별(Magnetic Separation)

자장(magnetic field)내에 투입된 물질들 중, 자성이 있는 물질은 자력에 의해 분리 적치되고 비자성 물질은 중력, 원심력, 유체의 힘만이 작용하여 분리 적치됨으로서 자성물질과 비자성 물질을 분리할 수 있다. 일반적으로 광물은 대자율(magnetic susceptibility)의 크기에 따라 강자성, 상자성 및 반자성체 또는 비자성체로 분류할 수 있다. 자철광, 철(Fe) 등은 강자성체이며 능철광, 적철광, 갈철광 등은 약자성체이다. 자력선별장치에는 저강도(low intensity) 및 고강도(high intensity) 자력선별기로 구분되며 저강도 자력 선별기는 강자성물질을 회수할 때 고강도 자력 선별기는 약자성물질을 회수할 때 사용된다. 또한, 자력선별장치는 토양의 함수율 정도에 따라 습식 및 건식 형(type)으로 나눌 수 있고, 자력 발생 방식에 따라 직류자석, 교류자석 및 영구자석으로 된 것 등이 있다.

2.1.4. 부유선별(Flotation)

비중선별, 자력선별 등은 광물의 물리적 성질의 차이를 이용하여 선별하는 선별법인데 반해 부유 선별은 주로 광물들의 물리·화학적 성질의 차이 이용하는 방법이다. 고

체혼합물(광석 또는 고형폐기물)이 현탁되어 있는 광액 내에 공기를 불어넣어 기포를 발생시키면 소수성 표면을 가진 입자는 기포에 부착되어 수면위로 부유되어 광화된 포말층을 이루고, 반면에 친수성(hydrophilic) 표면을 가진 입자는 광액 내에 남게 되는 특성을 이용하는 물리·화학적 선별법(광석광물과 맥석광물을 분리하는 선별)이다. 최근에는 광산폐기물인 광미로부터 유가광물 회수 정제 등 폐기물 처리 분야뿐만 아니라 오염된 토양의 복원분야에서도 많이 이용되고 있다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 연구대상 광산 특징 및 연구 대상토양 분석

1) A광산

A광산은 강원도 정선군 일원에 위치하고, 금, 은을 생산하였다. 지질은 최하위층에 시대 미상의 화강암과 섬록암이 분포하며 이를 관입한 백악기의 회성암류의 암맥류와 석영 맥이 분포한다. 선캄브리아기 태백산통의 변성암류와 이를 관입한 캄브리아기 세일 및 규암이 분포하고 오도비스기의 석회암류가 분포하며, 이를 관입한 상부석탄기의 사동통과 홍점통이 분포하고 있으며, 이들을 부정합으로 피복하고 있는 제4기 신기하성층으로 이루어져 있다(Fig. 1).

광산은 석회암과 세일층 내에 배태된 열수교대 및 열극충진 광상으로 5~6매의 함금은석영맥이 발달하고 있으며, 이들의 대체적인 주향 및 경사 N15°W~N15°E, 60~75°이다. 광석광물은 방연광, 섬아연광, 황동광이며, 국부적으로 공작석이 수반된다. 오염 확산 경로는 광석을 선풍하는 과정에서 발생된 광·폐석이 태풍 등으로 인해 계곡

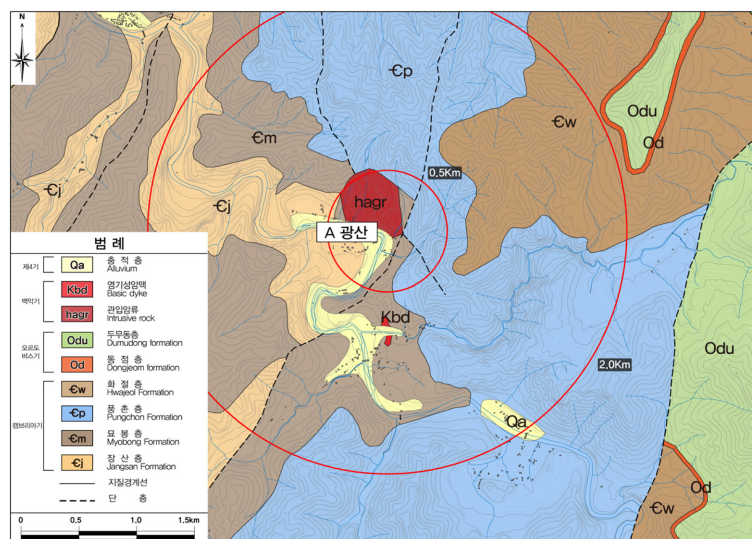


Fig. 1. Regional geologic map of the A metal mining area.

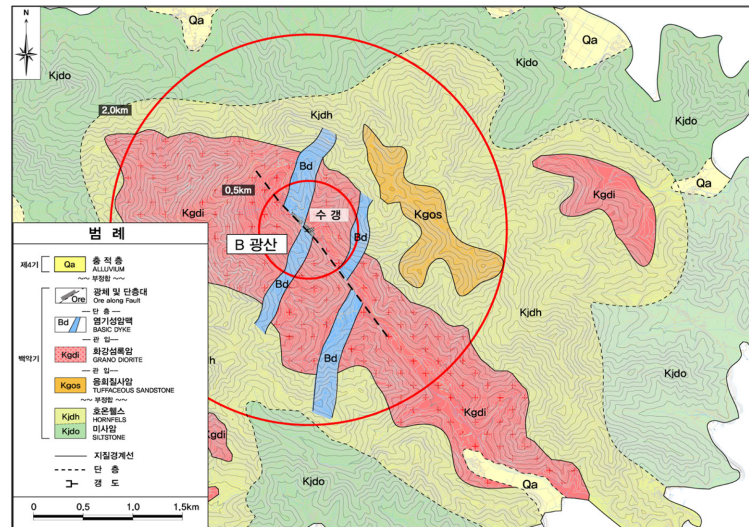


Fig. 2. Regional geologic map of the B metal mining area.

을 따라 전부 유실되었고, 계곡으로 유실된 광·폐석/광미들 중 일부가 농경지로 유입되면서 농경지의 오염이 발생되었다.

2) B 광산

B광산 경상남도 고성군 일원에 위치하고 주로 연, 아연, 금 및 은을 채광 하였다. 지질은 경상누층군의 하양층군에 속하는 진동층의 셰일 및 처트와 이들을 부정합으로 피복하는 응회질사암층으로 구성된 퇴적암을 주로 하고 이들을 관입한 화강섬록암과 염기성맥암으로 구성된다(Fig. 2). 본 역의 퇴적암층은 거의 수평에 가까우며 완만한 요곡현상을 나타내고 대표적인 주향과 경사는 N7°E와 5°SE이다. 광상은 전기한 단층파쇄대를 충전한 맥상의 함금, 은, 구리, 납, 아연 광상이며 광체의 노두는 단층파쇄대의 주향 연장에 따라 3개소에 발달하고 중촌 부근의 광체를 주로 개발 하였다.

광석광물은 방연석(PbS), 섬아연석(ZnS), 유비철석(FeAsS), 황철석(FeS₂), 황동석(CuFeS₂), Stannite(Cu₂FeSnS₄), Tetrahedrite(Cu₁₂Sb₄S₁₃) 등이다. 오염 확산 경로는 광·폐석이 하천변에 방치되어 있어서 수계를 따라 광산 하부 저지대의 수계 주변 농경지로 광미/광·폐석이 확산되었다.

3) 오염토 시료 채취 · 연속추출실험

A광산은 밭 지역, B광산은 논 지역에서 각각 2개 지점에서 표토(0~30 cm)와 심토(30~60 cm)의 시료를 채취하여 표토와 심토를 혼합 후 비소 오염농도, pH 등을 분석하였

다. 비소의 존재형태를 규명하기 위해 연속추출법에 따라 추출 후 유도결합플라즈마 방출분광기(inductively coupled plasma - optical emission spectrometer, ICP-OES)를 이용하여 토양 내 비소 형태와 분포를 파악하였다.

2.2.2. 비소오염 제거 선별실험

1) 습식 체선별 실험

습식분급기(FRITSCH analysette 3)에 공급되는 공정수의 유량은 2.5 mL/sec, 진동폭(Amplitude)는 1.5 mm, 진동 지속시간(Interval Time)은 5 sec, 체거름 시간(Sieving Time)은 20분이며, 체거름 입경은 각각 10 mesh(1.68 mm), 50 mesh(0.297 mm), 200 mesh(0.075 mm), 325 mesh(0.044 mm) 체를 사용하여 정밀분급을 수행하였다.

2) 비중선별 실험

비중선별에서는 요동(shaking)치는 경사진 테이블(table)에 공정수를 얇은 층으로 흘러보내면 수력, 중력, 테이블 요동에 의해 발생하는 운동차에 의해 물질이 선별하는 요동테이블(Wifley no. 13, Carpc Co., USA)을 활용하여 Table 1의 실험 조건으로 수행하였다. 대상토양은 A광산에 토양 중 10 mesh 이하에 대해 실시하였으며 실험 완료 후 생산된 중광물에 대해 중금속오염 제거효율 평가를 수행하였다.

3) 자력선별 실험

10 mesh 이하 토양을 대상으로 자력세기를 다르게 하여 Table 2와 같이 수행하여 비자성물질에 대한 중금속오염

Table 1. Experimental conditions of specific gravity separation

Division	Flow [L/sec]	Feeder [g/min]	Slope [degree]	Shake speed [time/min]	Amplitude [Inch]
Condition	0.2	61	10	120	1

Table 2. Experimental conditions of magnetic separation

Division	Magnetic intensity [Gauss]	Solid : liquid	Stirring speed [rpm]
Condition	5,000/10,000/20,000	1 : 10	200

Table 3. Experimental conditions of flotation

Division	Flotation Condition
A Mine	1 Foaming agent 1.5 ml (AF65 1% 30 g/t)
	2 Collector: 2.5 ml (KAX 50 g/t), Foaming agent : 1.5 ml (AF65 30 g/t)
	3 Collector: 2.5 ml (KAX 50 g/t), Foaming agent : 1.5 ml (MIBC 30 g/t)
	4 Collector: 2.5 ml (AP 3418A 50 g/t), Foaming agent : 1.5 ml (AF65 30 g/t)
	5 Collector: 4.0 ml (AP 3418A 80 g/t), Foaming agent : 1.5 ml (AF65 30 g/t)
	6 Sulfidizing reagent : 5.0 ml (Na ₂ S 10% 1,000 g/t), Collector : 5.0 ml (AP 3418A 1% 100 g/t), Foaming agent : 1.5 ml (AF65 1% 30 g/t)
B Mine	7 Foaming agent : 1.5 ml (AF65 1% 30 g/t)
	8 Collector : 2.5 ml (KAX 50 g/t), Foaming agent : 1.5 ml (AF65 30 g/t)
	Step Charge (Collector + Foaming agent → AT + FT)
	9 1) KAX 1.3 ml + AF 65 0.8 ml → AT 5 min + FT 1 min
	2) KAX 0.7 ml + AF 65 0.4 ml → AT 1 min + FT 2 min
	3) KAX 0.5 ml + AF 65 0.3 ml → AT 1 min + FT 3 min
	Sulfidizing reagent : 5.0 ml (Na ₂ S 10% 1,000 g/t)
	Step Charge (Collector + Foaming agent → AT+FT)
	10 1) KAX 1.3 ml + AF 65 0.8 ml → AT 5 min + FT 1 min
	2) KAX 0.7 ml + AF 65 0.4 ml → AT 1 min + FT 2 min
	3) KAX 0.5 ml + AF 65 0.3 ml → AT 1 min + FT 3 min
	Sulfidizing reagent : 5.0 ml (Na ₂ S 10% 1,000 g/t)
	Step Charge (Collector + Foaming agent → AT + FT)
	11 1) KAX 1.3 ml + AF 65 0.8 ml → AT 5 min + FT 1 min
	2) KAX 0.7 ml + AF 65 0.4 ml → AT 1 min + FT 2 min
	3) KAX 0.5 ml + AF 65 0.3 ml → AT 1 min + FT 3 min, Calcium Hydroxide 3 g (pH 10.8)

제거효율 평가를 하였다. 자력선별장치는 Boxmag사의 LHW-TYPE의 고자력 습식분급기 활용하였다.

4) 부유선별 실험

부유선광장치는 Metso minerals사의 Suspended Type 을 적용하여 실험을 수행 후 침강물(광미)에 대해 비소오염 제거효율 평가를 수행하였다. 부유선별실험은 볼밀(Ball Mill)의 마광과정을 거쳐 토양입경의 균질성 확보 및 토양 표면의 산화막을 파괴하여 부유선광시약이 잘 반응할 수 있게 하였다. 부유선별에 영향을 주는 요소에는 광석의 성질(표면성질, 조직 및 조성), 선광용수(중금속염 등의 유해성분, pH), 광액농도 및 부선시간, 광액온도, 광석입도(200~10 μm 정도가 적당), 기포 크기, 각종 사용시약의

종류 및 양, 교반속도(공기 주입량) 등이 있으나 금회 실험에서는 1번과 7번 실험 조건은 기포제만 혼합하여 부유선별 대조군으로 실시하였으며 다른 시료에 대해서는 마광과정을 5분간 실시한 후 분산제는 Na₂SiO₃ 1,000 g/t 5.0 mL을 사용하였다.

A광산은 A.T(Agitation time) : 5 min / F.T(Floatation time) : 5 min 고정 후 포수제, 기포제, 황화제 등의 변화를 주어 실험을 실시하였으며 B광산은 다양한 조건 변화를 통해 실험 수행하였다(Table 3).

5) 습식 체선별 후 자력선별(복합공정)

B광산 토양을 대상으로 체선별 후 입도별 자력선별에 따른 비소 제거 효율평가를 수행하였다. 체선별은 기존 실험

협조조건과 동일하며 자력선별은 10~50 mesh는 ERIEZ사의 HI-VI Vibratory-TYPE을 이용하여 3,000 Gauss 건식 자력선별을 실시하였고 50~200 mesh, 200~350 mesh 및 350 mesh 이하 토양은 기존 자력 선별과 동일한 조건에서 실험을 수행하여 비자성 물질에 대한 비소오염 제거효율을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상토양 중금속 농도 및 연속추출법 결과

A광산 및 B광산의 비소오염농도가 토양환경보전법 1지역 대책기준을 초과하였으며 A광산의 평균 pH는 7.2로 중성이며 B광산의 평균 pH는 6.19로 약산성이다. A광산의 연속추출법 결과 5단계의 잔류성 형태가 87%로이며 1단계 이온교환성 형태 2%, 2단계 탄산염 형태 2%, 3단계 철·망간 등의 금속 산화물 형태 7%, 4단계 유기물형태 1% 존재하는 것으로 나타났다.

B광산의 경우 3단계 철·망간 등의 금속 산화물 형태가 79%로 차지하고 있으며 이 밖에 5단계의 잔류성 형태가 20% 존재한다. B광산은 3단계 존재형태 높아 자력 선별의 처리 가능성이 높을 것으로 사료된다.

3.2. 비소오염 제거 선별실험

3.2.1. 습식 체선별

A광산 및 B광산 주변 농경지 토양의 입경분포를 보면, 10~50 mesh 토양입자는 A광산 29% B광산 21%이고, 50~200 mesh 토양입자는 A광산 15% B광산 11%이며, 200~325 mesh 토양입자는 A광산 4% B광산 4%이고, 325 mesh 이하 토양이 A광산 51% B광산 64%로, 대부분 입경이 실트 및 점토 구성되어 있으며 국내 농경지 종류의 하나인 사양토 종류이다. 비소 오염이 입경별로 고르게 분포하나 입경이 작아질수록 오염농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 3). 이는 토양입경 별 중금속 농도 분포 상관관계에서 카드뮴, 구리 및 납 등은 모래질 및 실트질 입경 구간에서 비소와 수은은 점토질 입경 구간에서 각각 높은 상관관계 있다고 보고되고 있는 것과 유사한 결과를 보인다(Lee et al., 2001). 다만 A광산 및 B광산 주변 농경지의 오염원이 미분의 광미뿐만 아닌 광·폐석 등이 농경지 토양에 혼입되어 농경 장비에 의한 개량 작업등으로 자갈크기(2 mm 부근 입경 크기) 정도의 광·폐석이 마모 및 파쇄 되어 다양한 입경별 오염원이 존재하는 것으로 파악되며 이러한 근거로는 큰 토양 입경에서도 상대적으로 오염농도가 높게 측정되었기 때문이다.

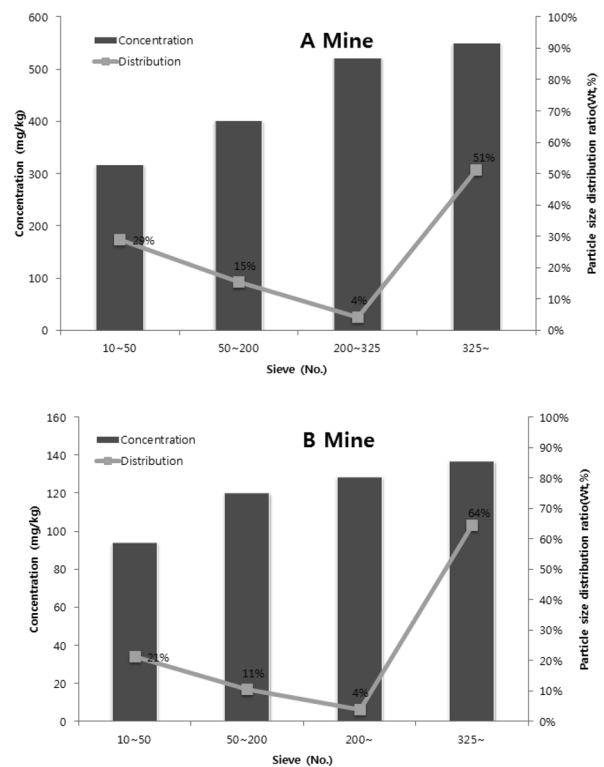


Fig. 3. Particle size vs. As Concentration.

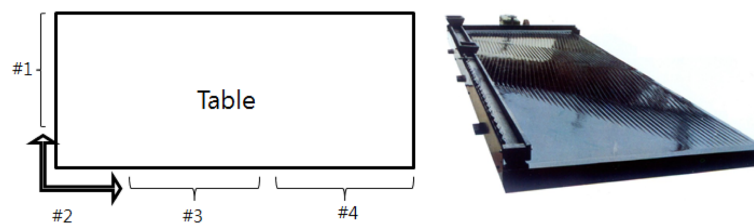
체 선별을 단일공정으로 사용하기 위해서는 특정토양 입경별 오염농도에 따라 법적기준치 이하일 경우 기준치 이하 특정 입경을 체질 분리하면 분리된 토양에 대해서는 재사용이 가능하나 A, B광산 주변 비소오염토양 특성상 습식 체선별 단일기술만을 활용할 수는 없을 것으로 판단된다. 다만 일반적으로 비중선별, 자력선별 및 부유선별의 경우 그 방법 적용에 따라 적당한 각각의 크기가 있어 체선별은 반드시 전처리로써 필요한 공정이다.

3.2.2. 비중선별

Table 4는 비중선별 후 수율 및 비소 제거효율 결과를 나타내고 있다. 총 네 구간으로 나누어서 실험을 실시하였는데 1구간은 입도가 가늘고 비중이 큰 입자가 모였고 4구간으로 갈수록 비중이 작고 입자가 큰 토양이 모였다(Fig. 4). 일반적으로 광물의 경우 1구간은 정광물(concentrate), 2구간은 중광물(middling), 3구간은 광미(tailing), 4구간은 광니(primary slime)가 수율 되는데, 오염토양의 경우는 토양자체의 비중 차에 따른 선별이 이루어진다. 수율 결과를 보면 2구간에서 수율이 가장 크게 측정되었으며 A광산 76.6%, B광산 47.1%가 수율 되었다. 총 네 구간에서 2구간과 1, 3, 4구간을 경계로 2구간 중광물 수율구간에서 비소 오염농도가 낮아지는 것을 파악

Table 4. Removal of arsenic from the contaminated in-soil by the specific gravity separation

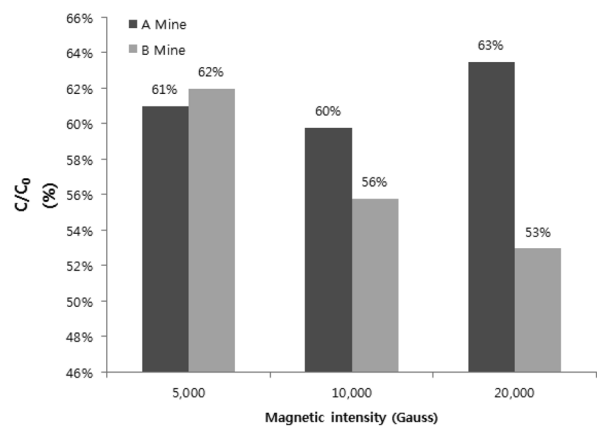
Division	A mine			B mine		
	Weight Ratio (wt.%)	Initial (mg/kg)	Concentration (mg/kg)	Weight Ratio (wt.%)	Initial (mg/kg)	Concentration (mg/kg)
#1	5		580.2	8		50.1
#2	76.6	387.7	337.0	47	84.4	76.7
#3	6.9		464.0	6.2		85.5
#4	11.5		595.7	38.7		100.4

**Fig. 4.** Specific gravity separation.

할 수 있었으나 A광산 13%, B광산은 10%의 낮은 비소 제거 효율을 보였다. 제거효율이 낮은 사유로는 요동테이블에 의한 비중선별은 테이블 면의 가로 경사와 세로 경사, 수류, 요동, 세척수 등의 종합작용으로 요동 방향으로 진행되는 비중이 큰 광물과 수류 방향으로 유송되는 비중이 작은 광물로 나누는 것인데, A, B광산 인근 비소 오염토양의 경우 오염 입도의 범위가 큰 다양한 입자들이 혼합되어 있어 비중 선별 제거효율이 떨어지며(Kim et al., 2008), 또한 비소가 토양과 흡착되었거나 침전/공침되어 있는 경우에도 비중차에 의한 분류가 어려워 제거효율이 낮게 나타날 수 있다. 비소오염토양에 대한 비중선별 단독공정 사용은 어려울 것으로 판단된다.

3.2.3. 자력선별

자력선별을 실시한 결과 A광산 및 B광산 질량비는 비자성 물질은 평균 80%이상 자성물질은 평균 20%이하로 나타났다. A광산 농경지 오염토양은 비자성물질의 평균 비소 제거율 약 39%이며 B광산 농경지의 경우 43%로 A광산과 B광산 모두 자력선별에 대한 비소 제거효율을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 비소는 적철석, 자철석 등의 철 산화물 및 망간 산화물과 함께 거동하면서 토양 내 대자일에 영향을 미친다(Chon et al., 2010). 또한 폐광산 주변오염토양의 시료에서는 카올리나이트, 몬모릴로나이트, 활석과 같은 점토광물의 함량이 높으며 다량의 적철석 및 자철석을 함유하고 있는 특징이 있으며 모암 내 함유된 함철광물 및 폐광석 내 포함된 금속광물들이 풍화 및 변질 작용을 받으면서 형성된 자철석, 적철석이 주변

**Fig. 5.** Removal efficiency of arsenic from the contaminated soils by the magnetic separation.

토양에 함유되어 있는 것으로 보고되고 있다(Chon et al., 2010). 이러한 폐금속 광산 주변 철 물질들이 자력선별 시 비소 제거에 영향을 미친 것으로 사료된다.

또한 A광산 자력세기에 관계없이 비슷한 제거효율을 보이나 B광산의 경우 자력세기에 따라 제거효율이 증가되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 A광산 농경지에 비해 B광산 농경지에서 비소가 강자성 또는 약자성 광물에 더 많이 결합되어 있어 위와 같은 결과가 도출된 것으로 판단된다. 자력선별 방법은 물리적 선별 방법을 통한 비소오염물질의 제거 시 가장 효과적인 처리방법으로 사료된다.

3.2.4. 부유선별

부유선별 실험결과, 정광(concentrate), 중광(middle) 및 광미(tail)로 분류되며 광미의 경우 중량비가 평균 90%

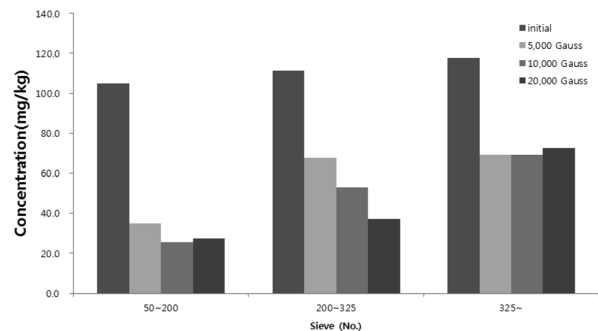
Table 5. Removal of arsenic from the contaminated soil by the flotation

Division		Concentration (mg/kg)			Weight Ratio (wt.%)			
		Initial	Concentrate	Middling	Tail	Concentrate	Middling	Tail
A Mine	1	386.1	401.27	—	259.41	4.2	—	95.8
	2		482.2	308.4	251.5	1.6	7.48	90.92
	3		—	263.7	215.4	0.39	4.05	95.56
	4		355.7	323.2	225.6	1.04	4.84	94.12
	5		358.8	277.8	212.0	3.48	11.0	85.52
	6		326.8	366.9	294.6	1.56	32.65	65.79
B Mine	7	102.6	106.48	—	103.07	3.44	—	96.56
	8		—	119.82	96.07	0.67	5.59	93.74
	9		101.84	90.43	86.15	4.6	5.66	89.74
	10		93.70	80.21	84.26	3.95	4.38	91.67
	11		98.95	100.79	92.94	3.89	2.98	93.13

이상을 보였다. A광산 농경지 오염토양은 광미(tail)가 평균 30% 이상의 비소 오염 제거효율을 보였으며 특히 기포제만을 첨가하여 수행한 결과 또한 양호하게 관찰되었다. A광산 농경지 오염토양의 부유선별 효율을 높이기 위해 다양한 부유선별 실험을 수행한 결과 비소제거효율이 최고 약 50%까지 오르는 것을 볼 수 있었다. 그러나 B광산의 경우 다양한 조건 변화 실험을 수행하였으나 제거효율이 최고 약 20%로 A광산 농경지 부유선별과는 제거효율의 차이를 보였다(Table 5). 이는 광물학적 분석이 더 필요할 것으로 판단되나 B광산 농경지에 산화광물이 A광산 농경지 보다 더 많이 존재하기 때문인 것으로 추정된다. 부유선별 처리 기술 채택 시 광산 특성에 따른 부유선광시약, 마광 공정 등을 선정하여 처리 공정을 실시하나, 공법 적용 시 유의점은 중금속 오염 농경지 토양을 대상으로 직접적으로 적용하기엔 환경적, 경제적인 측면에서 제한적이라는 점이다. 또한 토양 재사용 시 적용 선광시약에 대한 별도의 환경학적인 독성 평가가 필요할 것으로 판단된다.

3.2.5. 습식채선별 후 자력선별

B광산 시료를 습식 채선별 후 자력선별을 실시하였으며 10~50 mesh의 입자는 3,000 Gauss의 건조 자력선별을 실시한 결과 비소농도가 13%로 감소하였다. 50 mesh 이하 자력선별 결과 질량비는 사전 자력선별 결과와 동일하게 비자성 물질은 평균 80% 이상, 자성물질은 평균 20% 이하로 기존 자력선별 실험과 동일한 결과가 도출되었다. 입도별 자력선별 결과 50~200 mesh의 입자의 경우 자력세기 변화에 따른 제거효율의 차이는 보이지 않았으나 200~325 mesh 입자 및 325 mesh 이하 입자의 제거효율

**Fig. 6.** Removal of Contaminated in Soil by magnetic separation after sieving (B mine).

보다는 높게 측정되었다(50~200 mesh 평균 제거효율 74%, 200~325 mesh 평균 제거효율 54%, 325 mesh 평균 제거효율 40%). 200~325 mesh 입자는 자력세기에 따라 비소 제거효율이 증가하는데 이는 자성물질이 다른 입경에 비해 상대적으로 많기 때문인 것으로 추정된다. 325 mesh 이하 입자는 자력세기와 상관없이 비슷한 제거효율을 보인다. 200 mesh 이상과 325 mesh 이하 토양입자에 최소 5,000 Gauss 이상, 200~325 mesh는 20,000 Gauss를 사용하면 자력선별의 제거효율을 극대화 할 수 있을 것으로 판단된다(Fig. 6).

4. 결 론

국내에는 현재 휴폐금속광산이 전국적으로 산재하여 있으며 그에 따른 주변 농경지가 상당한 규모로 오염이 되어 있는 것으로 보고되고 있다. 이러한 광산 주변에 오염된 토양은 하부에 존치한 상태에서 안정화 처리 후 양질토를 복토하는 등 오염물질의 상부 차단에 중점을 두고

있는 현재 농경지 복원방법은 복토 층 하부의 오염물질이 지하수 및 농경행위에 의해 상부로 상승할 위험이 있으며 또한 강우 및 침수에 의해 복토층이 유실될 경우가 있어 재오염 될 가능성이 매우 높다. 따라서 오염된 농경지 토양을 자원으로써 안전하게 활용하기 위해서는 중금속으로 오염된 농경지 처리 기술 개발이 이루어져야 할 것이다. 본 연구에서는 국내 오염빈도가 높게 조사된 비소 오염 농경지 토양 처리를 위해 체선별, 비중선별, 자력선별 및 부유선별에 대하여 복원 적용가능성을 검토하였다. 적용성 실험 결과 비소 제거효율은 자력선별 > 부유선별 > 비중선별 > 체선별 순으로 나타났다. 비소오염원이 유비철석 형태로 되어있어 자력선별이 비소 오염원 제거에 가장 효과적인 기술로 연구결과가 도출되었으며 부유선별의 경우 제거효율은 좋으나 약품사용에 따른 위해성평가와 경제성 평가가 이루어져야 할 것이다. 비소로 오염된 농경지 복원 시 실험결과에서 도출된 비소오염토양 분배 특성에 따라 선별기술이 비소오염 토양 복원 방법이나 전처리 방법으로 적용 가능한 기술이 될 수 있을 것으로 사료된다. 오염특성을 고려한 단일공정 또는 복합공정으로 연계하여 토양 복원작업을 실시하면 원천적인 오염물질 제거가 가능할 것으로 판단된다. 연구 결과를 토대로 향후 광해복원 사업 시 비소 오염물질의 원천적인 제거를 통한 2차오염 발생가능성을 차단하여 안정적인 국토자원의 재활용에 기여할 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2013년 한국광해관리공단으로부터 기술개발 사업비를 지원받아 수행된 사업입니다.

참 고 문 헌

- Chon, C.M., Park, J.S., Kim, J.G., and Lee, Y.S., 2010, Relationship between Physicochemical Properties, Heavy Metal Contents and Magnetic Susceptibility of Soils, *J. Miner. Soc. Korea*, **23**(4), 281-295.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Picher-Laflèche, M., 2008, Soil Washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mat.*, **152**, 1-31.
- Kim, H.S., Chae, S.C., Kim, J.Y., Sohn, J.S., and Kim, S.B., 2008, Gravity Separation Characteristic for the Gold · Silver Ores on the Philippine Mankayan District, *J. Miner. Soc. Korea*, **21**(4), 383-395.
- Lee, J.Y., Lee, I.H., and Lee, S.Y., 1996, Geochemical Study on Pollution of Heavy Metals in Soils, Plants and Streams in the Vicinity of Abandoned Metal Mines, *Econ. Environ. Geol.*, **29**(5), 597-613.
- Lee J.S. and Chon, H.T., 2005, Risk Assessment of Arsenic by Human Exposure of Contaminated Soil, Groundwater and Rice Grain, *Econ. Environ. Geol.*, **38**(5), 535-545.
- Kim, K.W., 2004, Emerging Remediation Technologies for the Contaminated Soil/Groundwater in the Metal Mining Areas, *Econ. Environ. Geol.*, **37**(1), 99-106.
- La Force, M.J., Hansel, C.M., and Fendorf, S., 2000, Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced Palustrine Emergent Wetland, *Env. Sci. Tech.*, **34**, 3937-3943.
- Jung, M.C., Jung, M.Y., and Choi, Y.W., 2004, Environmental Assessment of Heavy Metals Around Abandoned Metalliferous Mine in Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **37**(1), 21-33.
- Nesbitt, H.W., Muir, I.J., and Pratt, A.R., 1995, Oxidation of arsenopyrite by air, air-saturated, distilled water, implications for mechanism of oxidation. *Geo. Cos. Acta.*, **59**, 1773-1786.
- Pokrovski, G.S., Kara, S., and Roux, J., 2002, Stability and Solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geo. Cos. Acta.*, **66**, 2361-2378.
- Raven, K.P., Jain, A., and Loeppert, R.H., 1998, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Env. Sci. Tech.*, **32**, 344-349.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *App. Geoch.*, **17**, 517-568.
- Chae, S.C., Shin, H.Y., Bae, I.K., Kwon, S.W., Lee, C.O., Kim, J.Y., and Jang, Y.N., 2011, Mineralogy of Sea Sand Near Ongjin-gun through the Separation Processes, *J. Miner. Soc. Korea*, **24**(1), 1-17.
- Sun, X. and Doner, H., 1998, Adsorption and oxidation of arsenite on goethite, *Soil Science*, **163**, 278-287.
- Choi, W.Z., 2004, Review on Reprocessing Techniques for Mineral Wastes, *Econ. Environ. Geol.*, **37**(1), 113-119.
- Lee, Y.U., Chung, J.I., and Kwon, Y.H., 2001, The Characteristics of Heavy Metal Contamination in Tailings and Soils in the Vicinity of the Palbong Mine, *Econ. Environ. Geol.*, **34**(3), 271-281.