

## 중석광 폐재광미의 매립지에서 나오는 침출수 중의 중금속 제거

이동훈 · 오세강 · 최충렬 · 박 만 · 최 정

경북대학교 농과대학 농화학과

### Heavy metal removal in leaching water from the region buried tungsten tailing

Dong-Hoon Lee\*, Sae-Gang Oh, Choong-Lyeal Choi, Man Park and Jyung Choi\* (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea, e-mail : lee5717@hanmail.net)

**ABSTRACT** : Wasted · rested mine areas give lots of effect on around-environmental changes after mining development. Leaching water at reclaimed land has been eluted from the solid components through physical, chemical, biological procedures by waters percolated through reclaimed site. The element analysis of waste tungsten ore tailing, leaching water analysis and removal of heavy metal by zeolite were performed to investigate the influent of acid rain on the released contents of H. M. The heavy metal contents in leaching water were determined to be As 1.21 ~ 1.54 ppm, Pb 0.11 ~ 0.15 ppm and  $SO_4^{2-}$  was 302 ~ 378ppm. As deionized water and simulated acid rain (pH 3.4) were percolated through columns packed tungsten ore tailing, the amount of Mn, Na, Ca which were dissolved by pH4 solution was higher than those by distilled water. However, W and Mo were eluted easily by high pH solution. The change of heavy metal concentration by column experiment packed zeolite was effective a little because heavy metals were adsorbed much more by zeolite.

**Key words** : Tungsten ore, mill, heavy metal, leached, wasted mine, zeolite, simulated acid rain

## 서 론

중금속에 의한 오염은 보건 환경상 매우 중요한 비중을 차지하며 미량이라도 생체내에 지속적으로 유입되면 생태계에서 먹이 연쇄에 의해 생물농축이 일어나게 되고 이로 인하여 인체에도 병리현상이나 독성을 나타내게 되므로 크게 문제시되고 있다.<sup>1,2)</sup>

선광처리를 하여 유용금속을 회수한 후 부산물로 발생되는 폐기물을 광미라고 하는데, 퇴적된 광미에는 중금속을 비롯하여 여러 가지 유해물질이 잔존하고 있다. 따라서 이것은 산업폐기물로 분류되어 계곡과 계곡사이에 댐 형태의 매립지를 만들어 퇴적하거나 매립하고 있다.

이러한 매립지에서는 눈이나 비에 의해 유해물질이 용출되므로 이들에 의해 지하수, 하천수 및 토양의 오염이 된다.<sup>3)</sup> 이러한 오염은 주변지역에 자라는 농작물 및 가축에까지 피해를 주어 결국에는 인간생활에 유해한 영향을 끼치고 있다.<sup>4,5)</sup>

폐기물 매립지의 침출수는 폐기물층에 침투된 수분에 의해 물리적, 화학적 및 생물학적인 복잡한 여러 과정을 거쳐 폐기물을 구성하고 있는 유해성분이 용출된다. 매립지에서 중금속의 용출은 토양의 CEC, 광물의 조성, 침출수의 pH, 산화·환원전위 및 토양용액내 이온의 상대적 농도에 의해 영향<sup>6)</sup>을 받으므로 폐기물

의 매립은 이러한 요인들을 고려하여 안전한 처리방법이 수립되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 중석광 광미의 처리 및 재활용 가능성을 알아보기 위하여 용출수 중 시기별 중금속 농도변화, 광미의 column 용출실험 및 zeolite를 이용한 중금속 제거 실험을 행하였다.

## 재료 및 방법

### 지형 및 지질현황

대한 중석 상동광산은 강원도 영월군 상동읍 구래리에 소재하며 지리좌표상 동경 128°50' 34", 북위 37°8' 7" 에 위치하며 시료 채취 지점은 Fig. 1과 같다.

일반적으로 폐재광미의 매립장은 댐의 형태로 야적되어 있어 폐기물이나 쓰레기 매립장과는 다르기 때문에 폐재댐이라고 부르고 있다.

상동광산의 주 생산물은 텅스텐이며, 부산물로는 몰리브덴, 비스무스, 금 등을 최근까지 4000 ton / yr 이상 생산된 곳으로 광미가 대량 퇴적된 폐재댐의 안전관리가 요망되는 실정이다.

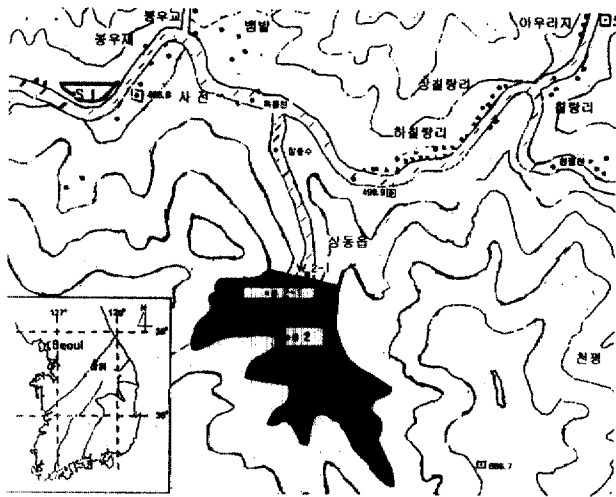


Fig. 1 Sampling site in the study area.

W2-1, S2-1 : sampling point, S1 : The first waste dam  
S2 : The second waste dam

지질은 태백산통과 캄브로-오오도비스기의 조선누층으로 구성되며 다시 하부에서부터 삼척층군에 해당하는 장산규암층과 묘봉슬레이트층이 발달하고 그 상부로 대석회암통인 풍춘석회암 및 세송층과 상동층군인 동암규암 및 두무동층군으로 구성된다.<sup>7)</sup>

시료채취 및 조제

상동광산 폐재광미에서 1997년 2월, 6월 및 9월 3회에 걸쳐 배출구의 침출수를 채취하였다. 침출수는 현장에서 pH를 측정 한 후 산처리하여 즉시 4℃이하 상태로 보관 운반하여 실험실에서 각종 중금속 함량을 측정하였다.

광미의 채취는 폐재광 상부에서 표면을 약간 제거한 후 시료의 대표성을 높이기 위해 약 1~2m 간격의 격자형으로 30개 지역에서 50kg을 채취하여 잘 섞은 후 하나의 복합시료로 만들어 분석에 사용하였다.

실험방법

시료의 성분분석

시료의 화학적 성분분석은 토양 화학 분석법<sup>8)</sup> 및 토양학 실험서<sup>9)</sup>에 근거하여 실험하였다.

광미시료를 100 mesh로 분쇄하여 105℃에서 12시간 oven-dry 한 후 데시케이터내에서 방냉하였다. 백금도가니에 0.2g 칭취(稱取)하여 HF용액 (45%)으로 2회 처리한 다음 건조된 시료는 묽은 염산으로 용해시켜 100ml 용량플라스크에 채워 침출수와 동일 방법으로 중금속 등을 측정하였다.

Si함량은 별도로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용융법으로 측정하였으며 본 실험에 사용된 광미시료의 화학조성을 분석한 결과는 Table 1.과 같았다.

Table 1. Chemical properties of tungsten ore tailing used

(unit : %)										
Si	Al	Fe	Ca	K	Zn	Mn	Ti	O.M*	CEC (cmol/kg)	
61.5	3.13	11.1	9.67	0.96	0.03	0.46	0.26	5.6~6.1	4.52~5.28	
(unit: mg/kg)										
Pb	Co	Ni	Cu	Cr	As	Cd	Na	Se	W	Mo
109	20.1	89.2	198	62.1	240	3.81	7200	54.2	598	261

\* O.M : Organic matter

농경지 토양오염대책기준<sup>10)</sup>의 기준치를 초과하는 것으로 나타났다.

따라서 제대로 복토되지 않은 폐재광에서는 sand형태의 입자들이 바람, 폭우 등의 기후 변동으로 주변 및 먼 거리 지역까지 이동되어 토양이나 수질에 섞여 들어가면 중금속의 농도가 급격히 증가될 수 있고<sup>11)</sup> 이런 지역에서 생산된 농작물을 섭취함으로써 인체에도 상당한 영향을 줄 것으로 판단되어 진다.

Zeolite 성분분석

본 연구에 사용한 zeolite는 (주) CEKA 제품으로 크기가 1.6mm, pH 9.2 및 CEC가 215 cmol/kg이었다.

침출수 분석

침출수에 대한 pH는 현장에서 측정하였으며, 중금속 및 양이온은 ICP - OES (Optima 3000 DV)와 원자흡광광도계로 분석하였고, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>의 음이온은 Ion Chromatography로 측정하였다.

Column 용출 실험

Column 용출 실험은 시료의 입도를 14mesh(1.30mm)정도로 하여 column의 wall effect 효과를 최소화(column의 지름은 시료의 크기의 30배 이상, 높이는 지름의 10배 이상)하기 위해 column의 지름 60mm, 높이 1000mm, 두께 5mm가 되도록 아크릴수지로 제작하였으며, column하부는 유리섬유를 충전시켜 시료의 누출을 방지하였다.

3개의 column에 건조한 광미시료 4kg씩을 넣어 충전시켰다. 탈이온수 및 황산 : 질산 6:4 혼합 용액으로 pH 4 및 pH 3의 인공산성비를 조제하여 column을 45~50ml/hr속도로 연속통과 시켰다. Column을 통과한 용출수를 100ml씩 채취하여 24000ml까지의 침출수를 분석하였다.

누적된 용출농도 결과를 토대로 용출량, 용출율, 용출량증가율을 다음과 같은 식으로 나타내었다.

$$\text{용출량} = \frac{\text{이온의 누적 용출량 (mg)}}{\text{선광광미 시료 중량 (g)}}$$

$$\text{용출율} = \frac{\text{이온의 누적 용출량 (mg)}}{\text{광미시료 중 각 성분의 함량 (mg)}} \times 100$$

$$\text{용출량 증가율} = \frac{\text{인공산성비에서의 이온의 누적용출량 (mg)}}{\text{중류수에서의 이온의 누적용출량 (mg)}}$$

**Zeolite에 의한 용출수 중 중금속 제거 효과**

Column을 통과해서 용출되는 중금속 이온의 zeolite에 의한 제거능을 알아보기 위하여 zeolite를 용출실험 column 하단에 40g을 충전시킨 후 통과한 용출수를 채취하여 중금속 농도변화를 측정하였다.

Zeolite를 충전한 column과 충전하지 않은 column의 용출수 중 중금속 농도와의 차를 제거량으로 하였다.

**결과 및 고찰**

**침출수**

폐재택에서 배출되는 침출수 농도를 계절별로 채취하여 분석한 결과는 Table 2와 같다.

침출수의 중금속농도는 계절에 따른 변화는 큰 차이를 보이지 않았으나 수질환경보전법 시행규칙 기준치와는 큰 차이를 보이고 있다.

석탄광 주변의 침출수의 pH는 2~3으로 산성을 나타내고 있는데 반해 이곳 침출수의 pH는 7.2~7.5 사이로 중성을 나타내고 있다. 이는 조사지역은 석회암층과 장산규암층인 관계로 Ca 함량이 높기 때문에 pH가 상승한 것으로 판단된다.

침출수중 비소의 2월, 6월 및 9월의 함량은 1.2, 1.0 및 1.5mg/ℓ로서 공업용수의 기준치 0.1mg/ℓ에 비해 매우 높은 것으로 나타났다.

남에 있어서는 공업용수의 기준치 0.2mg/ℓ 보다는 낮게 나타났으나 음용수 기준인 0.05mg/ℓ에 비해서는 0.11, 0.10 및 0.15ppm으로 높게 나타났다.

따라서, 침출수는 주변환경을 중금속으로 오염시킬 수 있을 것으로 판단된다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 함량도 2월 370mg/ℓ, 6월 300mg/ℓ 및 9월 350mg/ℓ으로서 음용수 기준치 200ppm과 비교해 볼때 매우 높게 나타났다.

Table 2. Chemical properties of leachate from waste tungsten ore mill at different season.

(unit : mg/ℓ)

	pH	F	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca	Mg	Mn	Pb	As	Zn	Mo	W
Feb	7.35	2.51	378.6	55.7	7.21	3.27	0.11	1.21	1.46	2.32	0.93
June	7.22	3.38	302.7	54.9	7.05	3.98	0.10	1.02	2.54	2.15	1.21
Sep	7.53	3.58	368.2	53.2	6.92	3.54	0.15	1.54	2.31	2.81	1.05

6월에 채취한 시료에서의 함량이 다른 계절에 비해 조금 낮게 검출된 이유는 6월에 강우량이 많았으므로 강우량에 의한 희석효과에 의해 농도가 낮아진 것으로 생각된다. 따라서 침출수를 정수처리 없이 그대로 방치하는 것은 위험한 것으로 판단되며, 농업용수로 사용되기 위해서는 반드시 적절한 처리가 필요한 것으로 판단된다.

**컬럼식 용출실험**

**용출량**

시료를 채운 column에 pH가 다른 인공산성수를 통과시켜 용출되는 cation의 함량은 Table 4와 같았다.

인공산성비에 대한 용출량은 용매의 전 통과량(24000ml)중 중금속의 누적 용출량을 광미시료 1g(건조중량)에 대한 결과를 나타낸 것으로서 본 시료의 경우 pH 3인 인공산성비에 의한 금속의 용출량이 0.01mg/g 이상에서는 Ca > Mo 순이며 이온의 용출량이 0.01mg/g 이하에서는 W > Mn > Zn 순이었다. W의 용출량에 커다란 차이는 없었으나 인공산성비보다 탈이온수로 추출한 경우 오히려 용출량이 높았다.

**용출률**

인공산성비를 통과시켰을 경우 광미시료에 함유된 성분함량에 대한 용출량의 백분비를 나타낸 각 성분의 용출율은 Table 5와 같았다.

pH 3 와 pH 4인 경우 용출율은 Mo > W > Ca > Zn > Mn 순으로 나타났다.

Mo는 다른 원소에 비해 용출이 잘되는 것으로 나타났다.

**용출량 증가율**

용매가 이온의 용출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 인공산성비에 의한 누적용출량을 탈이온수에 의한 누적용출량으로 나누어 본 결과는 Table 6과 같았다.

Table 4. The amounts of elements leached by acid and deionized water. (unit : mg/g)

	Ca	Mo	W	Zn	Mn
AW pH3	0.613	0.011	0.0079	0.0003	0.003
AW pH4	0.527	0.012	0.0099	0.0002	0.003
DW	0.502	0.012	0.0110	0.0002	0.002

( AW : Acid Water , DW : Deionized Water )

Table 5. The ratio of element content in leachate to component content in ore mill (unit : %)

	Mo	W	Ca	Zn	Mn
AW pH3	4.264	1.329	0.634	0.082	0.068
AW pH4	4.561	1.658	0.545	0.072	0.057
DW	4.674	1.862	0.519	0.066	0.052

( AW : Acid Water , DW : Deionized Water )

Table 6. The increase rate of element content in leachate.

	Zn	Mn	Ca	Mo	W
AW pH3	1.244	1.305	1.221	0.912	0.714
AW pH4	1.069	1.081	1.049	0.976	0.891

( AW : Acid Water )

pH 3인 인공산성비에서 각 성분의 용출량 증가율은 Mn은 1.305, Ca는 1.221 Zn는 1.244 이었으며, pH 4인 인공산성비에서 각 성분의 용출량 증가율은 인공산성비 pH 3 및 pH 4 에서 공히 Mn > Zn > Ca > Mo > W의 순이었다. 이는 광미에 함유된 각 원소의 용출량은 산성비의 영향을 받기 때문이며, 대부분의 원소들이 낮은 pH에서 용출량이 증가되었다. 그러나, Mo와 W는 오히려 높은 pH에서 용출량이 증가되었다.

따라서 대부분의 중금속은 산성일수록 용출량이 증가하나, 같은 족의 전이원소인 Mo와 W는 토양에서 음이온으로 존재하기 때문에 pH가 증가할수록 용해도가 증가된다고 판단된다.

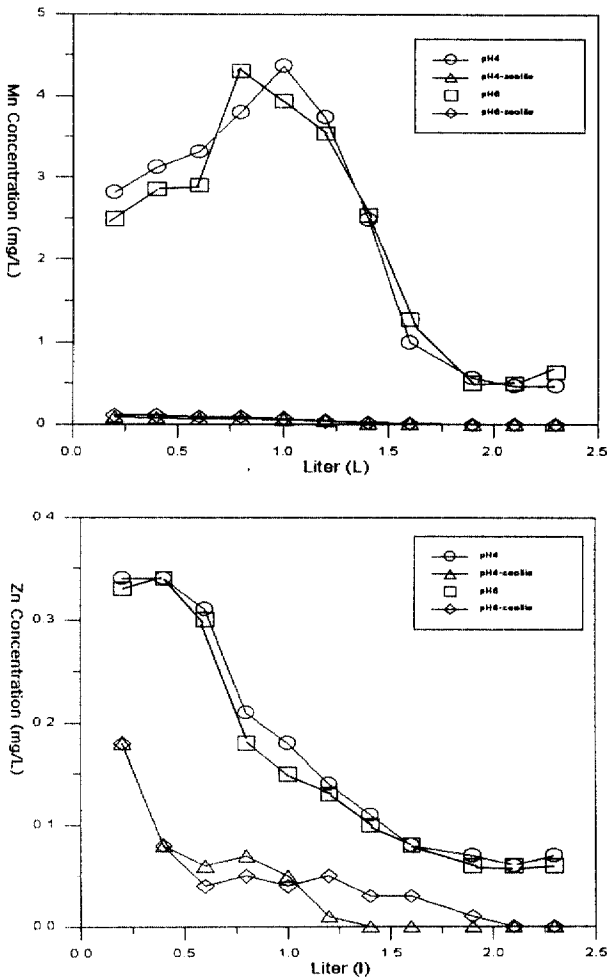


Fig. 2. The leached concentration of Mn & Zn from tungsten ore tailing by the simulated acid rain with different pHs and the adsorption of Mn & Zn by zeolite

Zeolite에 의한 용출수 중 중금속 제거

침출수 및 슬러지에 함유된 중금속을 제거하는 방법을 찾기 위해 column 하부에 zeolite를 충전시켜 zeolite를 충전하지 않은 column과 비교한 결과는 각 원소에 따라 제거 양상이 다르게 나타났다.

Mn와 Zn은 pH 4의 용액으로 침출할 때 zeolite를 충전하면 약 1000ml부터는 검출되지 않고 pH 6의 용액으로 침출하면 1600ml부터 검출되지 않았다. 그리고 Mn, Zn 공히 zeolite처리가 용출수 중 중금속제거에 효과적인 것으로 나타났다.

용액의 pH에 따라 용출되는 정도가 다르게 나타났다. 이는 침출용액이 산성일수록 중금속의 용해도가 높아지기 때문에 pH 4에서의 제거속도가 빠른 것으로 생각된다.

따라서, 중석 광미의 용출수 중 중금속제거에 zeolite여상의 효과가 좋은 것으로 나타났다.

Fig. 3의 Mo와 W의 경우에는 zeolite처리한 column이 처리하지 않은 column에서의 용출량의 차이가 적은 것으로 보아 제거율이 낮은 것으로 판단된다.

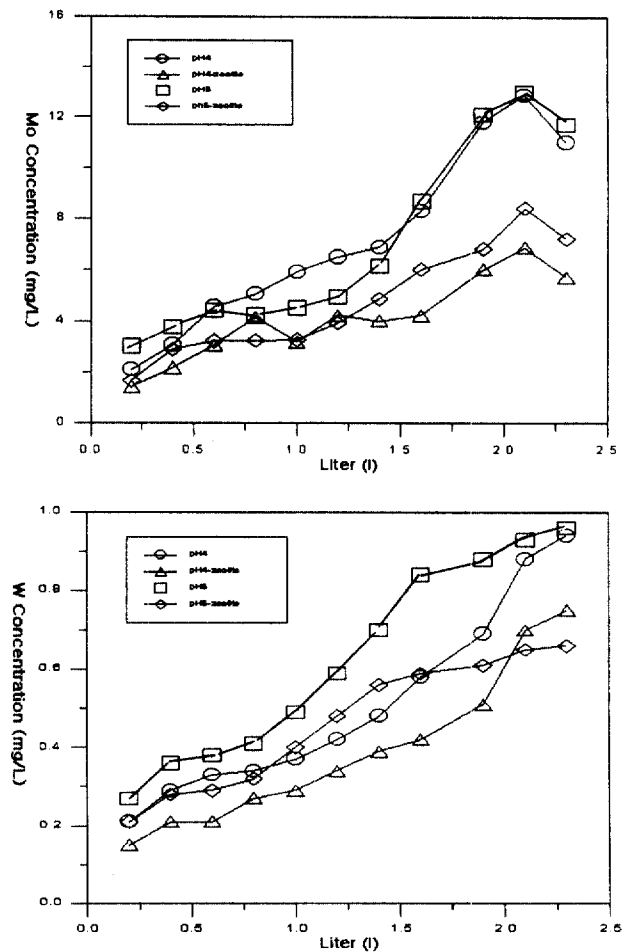


Fig. 3. The leached concentration of Mo & W from tungsten ore tailing by the simulated acid rain with different pHs and the adsorption of Mo & W by zeolite

이러한 이유는 zeolite에 의한 중금속흡착은 중금속 수화이온과 흡착물질의 종류에 따라 약간의 차이가 있다. 수화이온 반경이 큰 이온은 zeolite의 3차원적인 망상구조 속으로 들어가지 못하여 외표면에서만 이온 교환이 일어난다<sup>12)</sup>.

또한 양이온들이 배치되는 곳, 크기, 전하수 및 흡착 분자의 농도에 따라서도 吸着除去率이 다르기 때문이다.<sup>13)</sup>

천연 zeolite에 중금속이온이 흡착되는 경우엔 입자내 세공확산이 매우 어려우며 입자표면의 이온 교환반응이 중금속이온 흡착제거율을 지배하며<sup>14)</sup> 흡착물질의 종류에 따라 중금속의 흡착정도가 다르다<sup>15)</sup>.

따라서, 매립지의 침출수 처리에는 기초조사가 선행되어 용출되는 물질의 종류에 따라 방법이 다르게 이루어져야 할 것으로 판단된다.

중석광 광미 매립지의 경우는 흡착제나 기질물질이 섞여 있는 침전지의 형성이 비용이나 관리적인 측면에서 가장 바람직하고, 침출수 하상슬러지의 1차적인 처리가 필요한 것으로 판단된다.

## 요 약

중석광의 광미를 매립한 토양에서 유출되는 침출수에 의한 환경영향을 알아보기 위하여 시기별로 용출수를 분석하고 및 zeolite column실험을 통하여 용출수 중의 zeolite를 이용하여 중금속 제거 가능성을 조사하였다.

폐재담 침출수는 As 1.21~1.54ppm, Pb 0.11~0.15ppm,  $SO_4^{2-}$  302~378ppm으로 건설된지 수년이 지난 지금까지도 수질을 오염시키는 정도의 중금속이 침출되고 있다. 탈이온수 및 인공산성비(pH3, pH4)를 광미를 충전시킨 칼럼을 통과시켰을 때 pH 4의 용액에 의하여 용출되는 Mn, Na, Ca량이 탈이온수에 의한 용출보다 1~8%정도 증가되었으나, W, Mo은 pH가 높을수록 용출량이 많았다.

Zeolite에 의한 용출수 중 중금속 제거효과는 중금속의 종류에 따라 약간씩 다르게 나타났지만 zeolite를 통과한 용액에서 낮은 농도의 중금속이 검출 되어, zeolite에 의한 폐재담의 중금속 제거가 효과가 높은 것으로 판단되었다.

## 참 고 문 헌

1. Lee, Jin-Gook, Lee, Jae-Yeong(1991), A Geochemical study on heavy metal pollution in the upstream of sincheon, Daegu city, J. of Environ. Sci. Inst(Kyung-Pook Natl. Univ.), 5, 1-22
2. Cannon, H. L. and Hopps, H. C(1968), Environmental Geochemistry in Health and Disease, American Association for Advancement of science symposium Dallas, Texas.
3. Beckelt, M. J. (1993), Land contamination contaminated land problems and solution, Blackie academic and professional London
4. Yoo, Sun-Ho, Park, Moo-Eon and Ro, Hee-Myoung(1983), Cadmium, lead and zinc accumulation in rice grown at paddy soils near old zinc-mining sites, Korean J. Environ. Agric. 2, 18-22
5. Lee, Min-Hyo and Kim, Bok-Young(1985), The effect of Cd and Zn elements applied to soil on the growth and their uptake of corn plant, Korean J. Environ. Agric., 4, 11-17
6. Lee, Jin-Gook, Choi, Wook-Jin and Lee Jae-Yeong(1989), A Geochemical study on heavy metal pollution in the downstream of Dalseong abandoned mine, J. of Environ. Sci. Inst(Kyung-Pook Natl. Univ.), 3, 13-36
7. Moon, Kun-Joo(1984), Geochemistry of main gangue minerals at the Sangdong tungsten deposit, J. of Mining Geol., 17, 79-90
8. National agricultural science and technology institute, RDA(1990), Method of analysis chemistry soil, plant, soil microbial
9. Choi, Jyung, Kim, J.J. and Shin, Y. O.(1990), Method of soil analysis
10. Lee, Kyu-Seung(1998), Current status and countplan for environmental contamination in agriculture in '98 international symposium for strategies for improvement of agricultural environment, Korean society of environmental agriculture, 9, 48-57
11. Howell, J, C and Thorton, L. (1991), Sources and pathways of environmental lead to children in a derbyshire mining village. Environmental Geochemistry and Health, 13(2): 127.
12. Lee, Dong-Hoon, and Choi, Jyung(1996), Optimum condition for  $NH_4-N$  Removal in cowshed wastewater by zeolite column, Korean J. Environ. Agric., 15, 232-238
13. Lee, Jyung-Jae, Park, Byung-Yoon and Choi, Jyung(1988), Effects of ionic strength and anion species on heavy metal adsorption by zeolite, Korean J. Environ. Agric., 7, 96-101
14. Shin, Bang-Sup, Jung, Chang-Ju, Choi, Seok-Jin, Oh, Jae-gyu and Choi, Kyung-Soo(1982), A study on the removal of heavy-metal ions from wastewater by domestic natural zeolites, Korean J. Mining, 19, 144-152
15. Kim, Young-Kyung, Lee, Jyung-Jae and Choi Jyung(1986), Cadmium adsorption by natural zeolite, Korean J. Environ. Agric., 5, 101-105