

세척공법을 이용한 광산주변 수은 함유 오염물질 처리 적용성 평가

권요섭^{1,2} · 박소영² · 고일하² · 지원현³ · 이진수³ · 고주인^{3*}

¹세종대학교 에너지자원공학과, ²환경기술정책연구원(NeLab), ³한국광해관리공단 기술연구소

A Study on Applicability of Mercury-contaminated Tailing and Soil Remediation around abandoned Mines using Washing Process

Yo Seb Kwon^{1,2}, So Young Park², Il Ha Koh², Won Hyun Ji³, Jin Soo Lee³ and Ju In Ko^{3*}

¹Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Sejong University, Seoul 05006, Korea

²National environment Lab., NeLab, Seoul 02118, Korea

³Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation, Wonju 26464, Korea

(Received: 28 March 2020 / Revised: 11 July 2020 / Accepted: 14 July 2020)

This study was carried out to evaluate the applicability of the soil washing process to remediation mercury-contaminated mine tailing or solid material (soil and sediments etc.) around abandoned mines. First, the physico-chemical characteristics of mine tailing were analyzed through particle size analysis and sequential extraction. Secondly, laboratory scale washing experiments were performed using hydrochloric acid, nitric acid, potassium iodide and sodium thiosulfate. As a results of particle size analysis, mine tailing particle were concentrated below 40 mesh and the particle size below 200 mesh was the most analyzed. As a result of sequential extraction, elemental mercury fraction was analyzed as the highest with 69.12%, with strongly bound fraction 15.25% and residual and HgS fractions 11.97%, respectively. Laboratory scale washing experiments showed low applicability for nitric acid and sodium thiosulfate solutions. In case of hydrochloric acid solution, it was analyzed that mercury removal was possible at particle size of 200 mesh or more. Therefore, it is considered to be performed together with the physical sorting process. Potassium iodide solution was analyzed to have high washing efficiency at all concentrations and particle sizes. In particular, the mercury removal efficiency is high in the micro particles, and thus the applicability of the washing technology is the highest.

Key words : mercury, mine tailing, washing process, sequential extraction, washing solution

본 연구는 국내 휴·폐금속광산 주변의 수은이 함유된 광물찌꺼기 처리 또는 수은으로 오염된 고형물질(토양, 퇴적물 등)의 정화를 위한 세척공법 적용성 평가를 위해 수행되었다. 이를 위해 수은을 함유한 광물찌꺼기에 대하여 입도 분석과 단계별 추출시험을 실시하여 물리·화학적 특성을 고찰하고, 세척공법 적용성 평가를 위해 염산(HCl), 질산(HNO₃), 요오드화칼륨(KI) 및 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃) 세척액을 활용한 실험실 규모의 세척시험을 실시하였다. 광물찌꺼기 시료의 입도분포는 #40 이하로 집중되며, #200 이하의 입도가 가장 높은 비율을 차지하였다. 단계별 추출시험 결과, 광물찌꺼기에는 원소 수은이 69.12%로 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, 강한 결합 형태가 15.25%, 유기 결합 및 잔류 형태 형태가 11.97%의 비율을 각각 차지하고 있었다. 광물찌꺼기에 함유된 수은의 세척 적용성을 검토한 결과, 질산(HNO₃)과 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃)의 경우, 세척공법 적용성이 낮은 것으로 분석되었다. 염산(HCl)의 경우 #200 이상의 입도에서 수은 제거가 가능한 것으로 분석되어 물리적 선별 공정이 필요한 것으로 판단되었다. 요

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: kojuin@mireco.or.kr

오드화칼륨(KI)은 모든 농도와 입도에서 우수한 화학적 세척효를 보였다. 특히, 미세입자에서도 우수한 수은 제거 효율이 확인되어 세척공법 적용성이 가장 높은 것으로 평가되었다.

주요어 : 수은, 광물찌꺼기, 세척공법, 단계별 추출, 세척액

1. 서 론

국내에는 2,184개의 금속광산이 산재되어 있으며, 이 중에서 전체의 96.4%에 해당하는 2,106개 광산은 휴광 또는 폐광된 것으로 보고되었다(MIRECO, 2019). 이러한 휴·폐금속광산 주변에는 과거 채광이나 선광·제련과정에서 발생된 폐(광)석, 광물찌꺼기 등의 광산폐기물들이 방치되어 광산 하부의 농경지와 수계의 환경오염을 유발하고 있다(Jung *et al.*, 2004). 환경부에서 실시한 폐금속광산 기초환경조사 결과에 따르면 다수의 광산이 비소 및 중금속으로 오염되어 있으며, 일부 광산의 경우, 수은이 국내 토양오염우려기준을 초과하는 것으로 확인되었다(MoE, 2015). 이러한 휴·폐광산 주변의 환경오염이 대두됨에 따라 안정화(Lee and Jeon, 2010; Koh *et al.*, 2016), 고형화(Ahn *et al.*, 2010) 및 토양세척법(Ko *et al.*, 2004) 등으로 비소 및 중금속 오염토양을 정화하는 방안에 관한 다수의 연구가 수행되었다. 오염원소가 수은인 경우는 오염도 평가 및 존재형태 규명(Jung *et al.*, 2009), 오염조사 기술(Kim and Park, 2016) 등과 같이 조사단계의 연구가 대부분을 차지하고 있다. 최근 수은오염 토양과 폐기물의 처리에 관한 연구가 수행된바 있으나(Nam, 2018; Lee, 2019), 열적처리에 국한되어있어 처리방안의 다양성은 다소 부족한 실정이다.

일반적으로 수은을 함유한 대표적인 광물은 진사(HgS)이지만 국내에서는 거의 존재하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러므로 국내의 광산 주변에서 발생하는 수은의 오염은 과거 아말감법에 의한 선광과정과 밀접한 관련이 있을 것이며(Jung *et al.*, 2009), 국외의 연구자들도 아말감으로 금을 추출하기 위해 원소수은을 사용하는 것은 수은과 그 화합물로 인한 환경오염을 가중시킬 수 있다고 하였다(Brito and Guimaraes, 1999; Grandjean *et al.*, 1999).

수은에 의한 대표적인 피해사례는 1956년 일본 미나마타시에서 메틸수은에 의해 발생한 미나마타병이며, 1976년 이라크에서 유기수은 농약에 오염된 곡류로 만든 빵을 섭취하고 약 500명이 중독되어 사망한 사례를 비롯하여 과테말라와 파키스탄에서도 유사한 사건이 발

생한 바 있다(NIER, 2006). 국내의 폐광산의 대부분이 농경지와 인접한 곳에 위치하고 있으며, 그 주변으로 광물찌꺼기 및 폐(광)석이 잔재하는 것을 미루어 볼 때, 우리나라 토양과 농산물의 수은오염 가능성은 비교적 높은 것으로 판단된다. 기존의 연구에서도 토양과 열체류의 평균 수은함량이 평야지역 보다 폐광산 지역이 높은 것으로 확인된바 있다(Kim *et al.*, 2002). 더불어 최근 국내 철강공단이 소재하는 도시의 하천퇴적도에서 심각한 수준의 수은오염이 확인되어 활성탄 및 제올라이트 등의 안정화제를 살포하는 등의 조치를 취하였으나, 실효성이 낮음을 지적하는 방송이 보도되기도 하였다(DGMBC, 2018).

한편 국외에서는 수은을 함유한 토양 및 폐기물의 처리를 위해 세척공법 적용 방안에 관한 다수의 연구가 수행되었다. Wang *et al.*(2011), Wallschlger *et al.*(1998). Moreno *et al.*(2005), Moreno *et al.*(2004)은 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 티오황산염(Thiosulfate), 요오드화물 및 질산(HNO_3), 왕수(Aqua regia), 염산(HCl), 수산화나트륨(NaOH) 및 요오드화칼륨(KI)을 이용하여 토양에서 수은을 추출하는 연구를 수행하였으며, Subires-Munoz *et al.*(2011)은 Thiosulfate은 토양에 함유된 수은을 약 30% 제거하는 효율을 갖지만 토양의 물리적, 화학적 특성에는 제한이 있는 것으로 평가하였다. Wasay *et al.*(1995)은 100 mM KI + 50 mM HCl(pH 1.5)의 용액은 토양에 함유된 수은을 약 77%가량 제거하였으나 토양 특성 변화에 주의를 기울여야 한다고 평가하였다. 이외에도 KI 0.4 M 및 요오드(I_2) 0.2 M 용액의 우수 및 하수 퇴적물중 수은 제거의 활용(Klasson *et al.*, 1997)과 과산화수소(H_2O_2), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 황화나트륨(Na_2S)을 활용한 수은의 단계적 세척방법(Ray and Selvakumar, 2000)등이 제시된 바 있다.

따라서 본 연구에서는 폐광산 주변 수은을 함유한 광물찌꺼기에 대하여 입도분석 및 단계별 추출시험을 통해 물리·화학적 특성을 고찰하였으며, 수은오염 고형물질에 대한 세척공법 적용성 평가를 위해 실험실 규모의 세척시험 실시하였다. 세척액은 국내에서 무기오염물질에 통상적으로 활용하는 HCl, HNO_3 과 국외

연구에서 높은 수은 제거 효율이 확인된 KI, Na₂S₂O₃을 활용하였으며, 세척액의 종류와 농도를 달리하여 시료의 입도별 세척효율을 평가하였다. 이러한 연구결과는 향후 휴·폐금속광산 주변 수은이 함유된 광물찌꺼기의 처리 또는 수은으로 오염된 고형물질(토양, 퇴적물 등)의 정화를 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 연구방법

2.1. 연구지역의 지질 및 광상

연구지역은 금, 은을 대상으로 개발한 다수의 폐광산이 소재하고 있는 충청남도 천안시 입장면 일원으로, 토양 오염을 유발할 수 있는 광물찌꺼기가 여러 지점에 산재하고 있다. 연구지역 일대의 지질은 선캄브리아기의 편마암류와 후기에 이를 관입한 화강암으로 구성된다. 편마암류는 퇴적기원의 편마암으로 암상에 따라 호상편마암과 화강암질 편마암으로 구분된다. 호상편마암은 세립 내지 중립질로 엽리가 뚜렷이 발달되고 부분적으로 편암질 암석을 협재한다. 주 구성광물은 석

영, 장석, 백운모, 흑운모 및 녹니석으로 구성되어 있으며, 페그마타이트맥 근처에는 백운모가 증가하는 경향이 있다. 화강암질 편마암은 본 역의 서측 화강암과의 접촉부 부근에 발달하며 규질암을 포획암으로 갖고 페그마타이트맥이 수 개처에서 발달하고 있다. 페그마타이트맥 부근에서는 백운모가 발달되며 호상편마암에 비해 엽리의 구조는 미약하다. 주 구성광물은 석영, 장석, 흑운모 및 백운모로 구성된다. 화강암은 본 지역의 서측 저지대에 분포하여 암상은 조립질 내지 중립질로 편마상 구조를 보이며 주 구성광물은 석영, 장석, 흑운모, 백운모이다. 석영 및 장석은 일부 신장되어 배열하며 화강암과 편마암의 접촉부에서는 페그마타이트맥이 다수 관입 발달하고 있다.

시료채취지점과 가장 가까운 위치에 존재하는 폐광산은 편마암의 엽리방향에 평행하게 발달하는 함금은 석영맥의 열극충진형 광상으로 수반광물로는 황철석과 미량의 섬아연석, 방연석이 수반되고 백운모가 맥 주변부에 발달된다(MIRECO, 2017). 다음 Figure 1에 연구지역의 개략적인 지질도를 도시하였다.

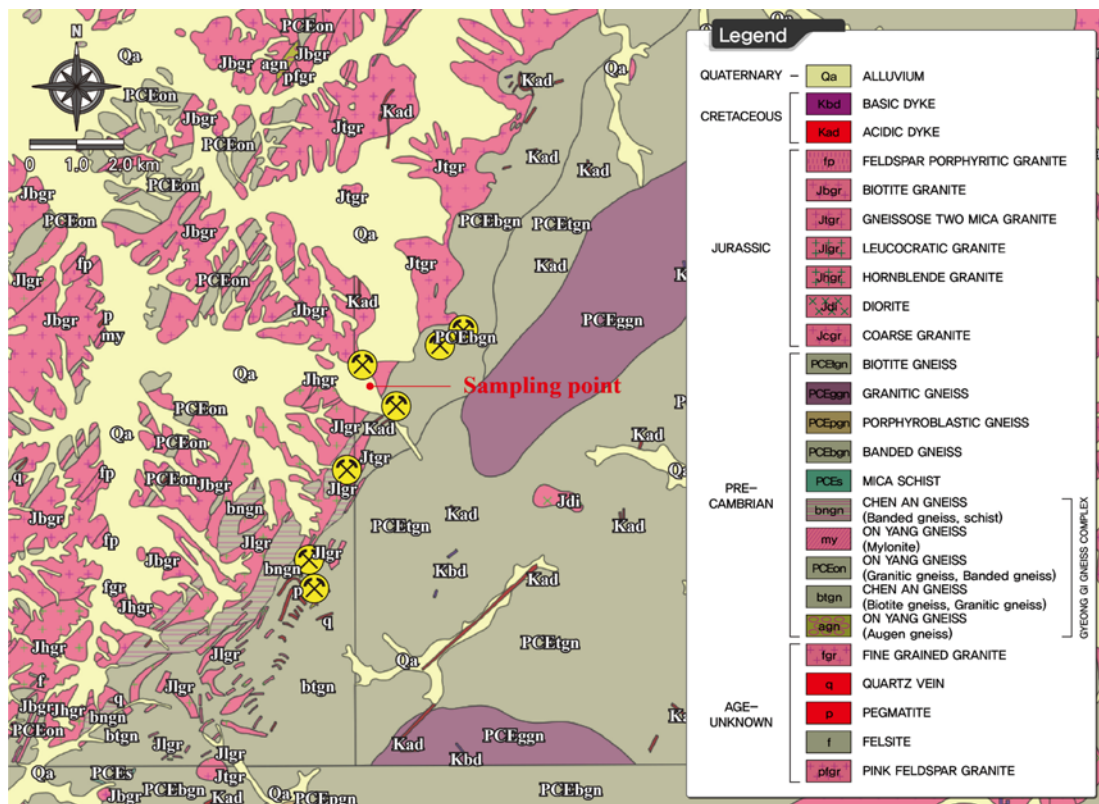


Fig. 1. Geologic map of study area.

2.2. 시료채취 및 전처리

실험에 사용된 시료는 지표로부터 약 60 cm 하부에 존재하는 광물찌꺼기로 판단되는 회백색의 미분입자를 선별하여 채취하였으며, 수은의 휘발성을 고려하여 실험실에서 상온(25±2°C) 자연 건조하여 실험 전까지 보관하였다.

2.3. 입도분석 방법

시험대상 광물찌꺼기 시료의 입도분포 확인을 위해 ASTM(American Society of Testing Materials) 규격의 표준체를 활용하여 입도분석을 실시하였다. 사용한 표준체의 체눈 크기는 #10(2.000 mm), #20(0.841 mm), #40(0.420 mm), #60(0.250 mm), #100(0.149 mm), #200(0.074 mm)의 총 6개를 사용하였으며, 최상부 체로부터 증류수를 주입하는 습식방식으로 3회 반복 수행하였다. 입도분석에 사용된 시료의 무게는 300 g이며, 체가름 후 건조로(oven)를 이용하여 수분을 제거한 뒤 각 입도 별 걸러진 시료의 무게(g)를 측정하고 상대적 무게비(%)를 확인하였다.

2.4. 단계별추출 방법

단계별 추출방법은 고체 시료 내에 수은의 다양한 존재형태를 규명하기에 매우 유효한 방법으로 평가된 Lechler *et al.*(1997)의 추출법을 이용하였다(Jung *et al.*, 2009). 이 방법은 총 수은(Total Hg), 원소수은(Elemental Hg), 교환형(Exchangeable Hg), 강한 결합형(Strongly-bound), 유기 결합형(Organic Hg) 및

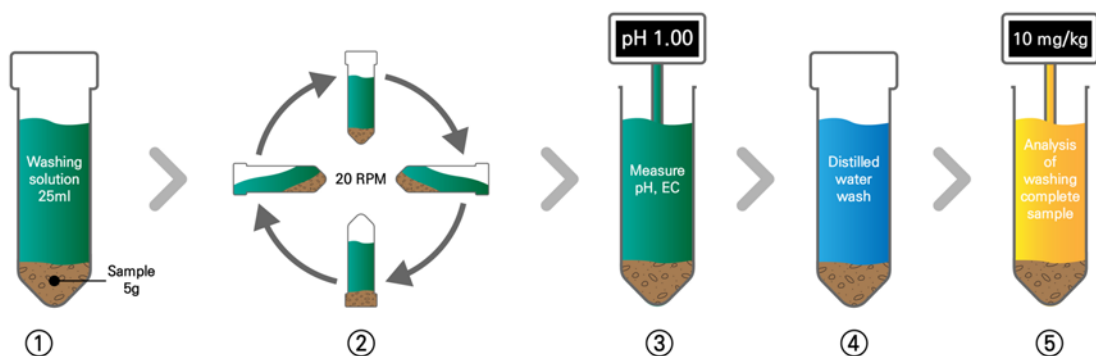
Table 1. Methods applied to identify Hg species in substrates

Fractions	Chemical extraction	Ref.
Pyrolysis at 180°C Hg ⁰ determined by loss of Hg		
Exchangeable	MgCl ₂	Lechler <i>et al.</i> (1997)
Strongly bound	HCl	
Organic Hg	NaOH and CH ₃ COOH	
Residual and HgS	Aqua regia	

잔류형 및 황화수은(residual and HgS) 등을 단계별로 추출하는 방법이다. 다만 수은함량 분석은 Lechler *et al.*(1997)이 이용한 CV-AAS(cold vapor atomic absorption spectrometry) 방법이 아닌 ICP-OES (model 8300, Perkin-Elmer Inc.)에 환원기화장치를 장착하고 수소화붕소나트륨(NaBH₄) 1.0% + 수산화나트륨(NaOH) 0.1%를 환원제로 사용하여 분석하였다. Table 1은 본 연구에서 사용된 세부적인 단계별추출 방법을 보여준다.

2.5. 세척시험 방법

세척액은 국내에서 무기오염물질에 통상적으로 활용하는 HCl, HNO₃과 국외 연구에서 높은 수은 제거 효율이 확인된 KI 및 Na₂S₂O₃으로 선정하였으며, 각 세척액의 농도는 소모량에 따른 효율확인을 위해 HCl, HNO₃은 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M로 적용하였고, KI, Na₂S₂O₃은 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M로 적용하였다. 더불어 KI 세척액은 모든 농도의 세척액을 0.5 M HCl을 사용하여 pH 1.5로 조정하였다. 또한 증류수 조건을 추가하여 각 세척액의 효율 비교를 위한 대조군으로 활용하였다.



- ① Test configuration : Soil 5 g / Washing solution 25 ml
- ② Sample washing(Rotary shaking) : 20 RPM
- ③ Measure pH, EC
- ④ Removal of residual washing solution(distilled water wash) : 5 times
- ⑤ Analysis of washing complete sample : Aqua regia

Fig. 2. Methods of the washing test.

각 처리별로 광물찌꺼기 시료 5 g과 세척액 25 mL(고액비 1:5)을 원심관 튜브에 충전하고 회전식 교반기에 회전속도 20RPM을 적용하여 1시간 동안 교반하는 방식으로 세척시험을 수행하였다. 시험 종료 후 상등액(세척액)은 간이수질측정기(Orion Star A329, Thermo SCIENTIFIC Inc.)를 이용하여 pH와 전기전도도(electrical conductivity, EC)를 측정하고 원심분리기에 3,000 RPM으로 고액분리를 실시하였다. 분리된 세척액은 0.45 µm셀룰로오스 아세테이트 필터로 여과하여 원심관 튜브 용기에 담아 즉시 냉장보관(4°C)하였으며, ICP-OES(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)에 환원기화장치를 장착하고 NaBH₄ 1.0% + NaOH 0.1%을 환원제로 사용하여 세척액 중 수은의 함량을 분석하였다. 세척된 광물찌꺼기 시료는 잔존하는 세척액의 처리를 위해 증류수로 5회 행굼을 실시하였으며, 최종 처리된 시료는 상온(25±2°C)에서 완전 건조 후, 국내 토양오염공정시험기준 방법인 왕수법(Aqua regia)으로 추출하였다. 추출된 시료는 ICP-OES(model 8300, Perkin-Elmer Inc.)에 환원기화장치를 장착하고 NaBH₄ 1.0% + NaOH 0.1%을 환원제로 사용하여 수은의 함량을 분석하였다. 세척시험 방법 및 단계를 Figure 2에 도시하였다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1. 광물찌꺼기 시료의 입도분포

Figure 3와 Figure 4은 최상부 채로부터 증류수를 주입하는 습식방식으로 3회 반복수행한 입도분석 결과를 나타낸 것이다. 전체적인 입도는 #40 이하로 집중되며, #200 이하의 입도 분포율이 평균 25.12%로 가장 높은 것으로 확인되었다. 토양세척기술을 적용함에 있어 입도에 따른 세척효율을 고려할 때 과립의 토양

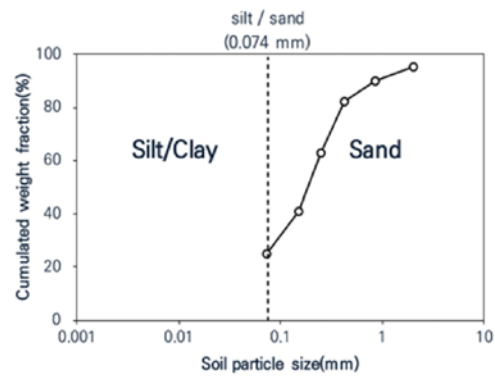


Fig. 4. Particle size distribution curve of mine tailing.

입자의 세척 후, 실트 크기(<0.074 mm) 이하의 미세 토양은 물리적 분리 제거대상으로 구분하고 있다(Ko et al., 2004). 그러나 광물찌꺼기는 선광과정에서 암석을 물리·화학적으로 처리한 후 남은 부산물이므로 입도분포는 대체적으로 미세입자에 집중될 것이며, 기존 연구결과에 따르면 실트 크기 이하의 입자가 90%이상을 차지하는 특이적인 경우도 존재한다(Lee et al., 2010). 물리적 분리 제거는 점토와 미사 함량이 30 ~ 50% 미만인 토양에 보다 적절하고 비용 효과적인 것으로 알려졌다(Dermont et al., 2008; U.S.EPA, 1997). 그러므로 광물찌꺼기에 세척기술을 적용할 때에는 입도분석을 실시하여 물리적 분리 제거의 실효성 검토가 선행되어야 하며, 미세입자에 높은 효율을 갖는 화학적 세척액 선정이 중요할 것으로 판단된다.

3.2. 단계별추출 분석결과

Table 2은 광물찌꺼기 시료에 대한 수은의 단계별추출 결과이다. 광물찌꺼기에 함유되어 있는 수은의 전체 함량은 17.53 mg/kg으로 국내 토양오염대책기준(12

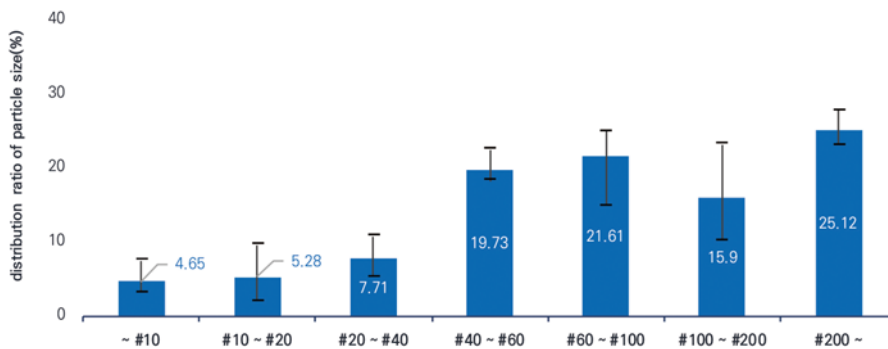


Fig. 3. Particle size distribution of mine tailing.

Table 2. Methods applied to identify Hg species in substrates

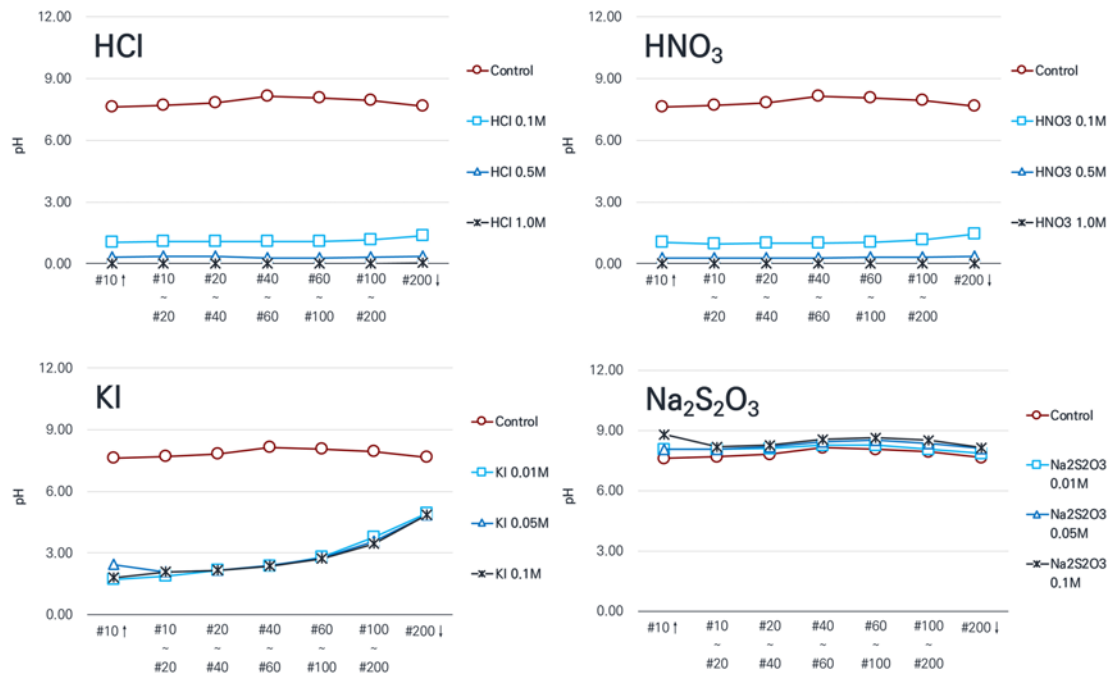
Sample type	Sequential extraction of Hg						Total (Aqua regia)	Recovery
	Elemental	Exchangeable	Strongly bound	Organic	Residual and HgS	SUM		
Tailings	12.47 (69.12%)	0.53 (2.93%)	2.75 (15.25%)	0.13 (0.73%)	2.16 (11.97%)	18.04 (100.00%)	17.53	102.9%

mg/kg)을 초과하는 농도가 검출되었으며, 단계별추출 농도의 총 합은 18.04 mg/kg로 나타나 수은의 회수율(102.9%) 측면에서 대체적으로 적절한 분석이 이루어진 것으로 사료된다. 수은의 존재형태별로 살펴보면 elemental Hg은 69.12%(12.47 mg/kg)으로 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, 이는 선광과정에서 사용된 원소성 수은이 잔류된 형태일 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Jung *et al.*(2009)이 연구한 수은의 존재형태와 유사한 것이다. 결합 형태가 가장 약하고 이동성이 큰 exchangeable Hg 형태는 총 합량의 2.93%로서 낮은 수준으로 분포하고 있으므로 자연계로의 수은의 영향은 크지 않을 것으로 판단된다. Strongly-bound은 15.25%로 비교적 높은 수준으로 검출되었으며, organic Hg은 0.73%의 가장 낮은 함량으로 검출되었다. 가장 강한 결합 형태인 residual and HgS은 11.97%로 다소 높은 수준이다. 시료의 전체적인 수은의 존재 형태는 안정적인 상태에 있다고 볼 수 있다. 다만 원소수

은은 높은 증기압으로 휘발성이 강하고, 대기에서 0.8 ~ 1.7년의 체류하며 장거리 이동이 가능한 물질이므로 (Ariya *et al.*, 2015). 수은 오염의 확산방지를 위해 적절한 처리가 필요할 것으로 판단된다.

3.3. 세척액 분석결과

Figure 5는 세척종료 시점에 측정된 세척액 조건에 따른 pH 결과이다. HCl과 HNO₃ 세척액은 모든 농도에서 pH 1.5이하의 강한 산성으로 측정되었으며 1.0 M 적용 시 일부 입도에서는 강산으로 인해 측정이 불가하였다. 미세한 입자일수록 pH가 미량 증가하였으나 상대적 변화량은 크지 않았다. KI 세척액의 pH 변화는 초기에 적용한 pH 1.5에서 다소 증가한 약 2.0 ~ 5.0 범위로 측정되고 미세한 입자일수록 pH가 증가하는 동일한 경향이 확인되었다. 이러한 경향은 실험대상 광물찌꺼기 자체의 완충능력과 약 알칼리성 pH(7.61 ~ 8.13)에서 기인한 것으로 판단된다. Na₂S₂O₃

**Fig. 5.** pH of washing solution at the end of the washing.

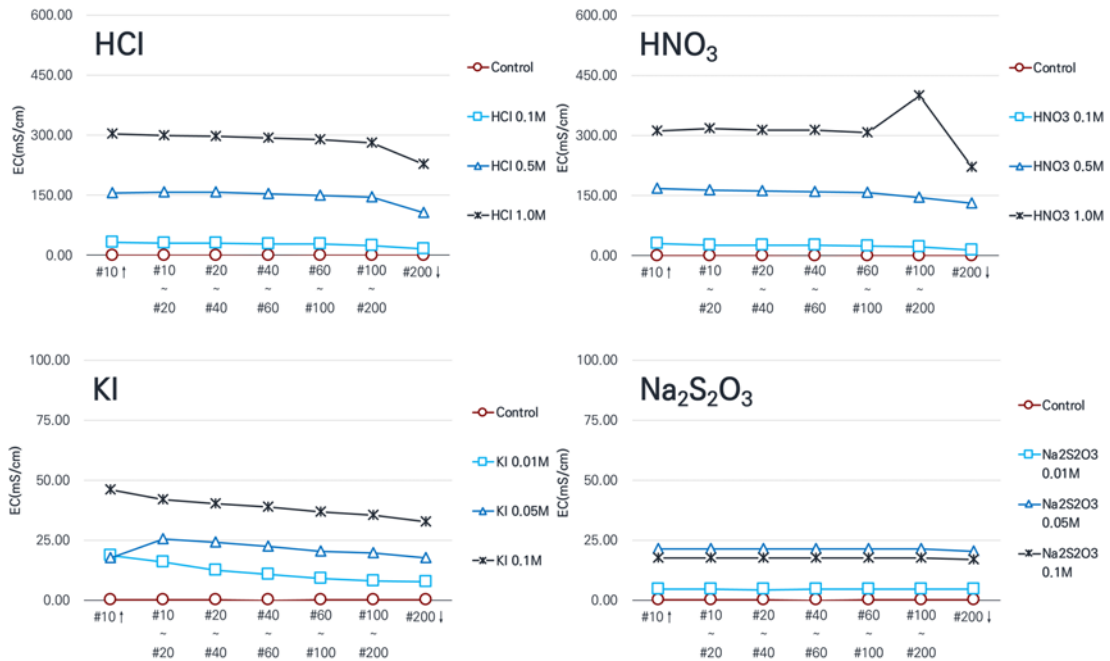


Fig. 6. EC of washing solution at the end of the washing.

세척액은 약 pH 8.0 ~ 8.6의 범위로 측정되어 알칼리성을 띄었으며, #200 이하의 입도에서 미미하게 감소하는 경향을 나타내었다.

Figure 6은 세척액의 전기전도도 측정 결과이다. HCl 세척액은 15.78 ~ 303.00 mS/cm, HNO₃ 세척액은 13.94 ~ 398.80 mS/cm의 범위로 증류수 조건 대비 대폭 상승하였다. 두 세척액 모두 농도가 높을수록 전기전도도는 상승하였으며, 미세한 입자일수록 전기전도도가 감소하였다. KI 세척액은 7.82 ~ 46.00 mS/cm의 범위로 증류수 조건 대비 상승하였으며, 대체적으

로 0.05 M 농도에서 전기전도도 값이 높은 경향을 나타내었다. Na₂S₂O₃ 세척액은 4.63 ~ 21.46 mS/cm의 범위로 증류수 조건 대비 가장 낮은 상승률을 보였으며, 미세한 입자일수록 측정값이 감소하는 경향이 확인되었다.

Figure 7은 세척액의 수은 함량분석 결과이다. 대조군으로 활용된 증류수 조건은 모두 불검출 되었다. HCl 세척액은 0.5 M 이상의 농도 조건에서 수은이 추출되었으며, 1.0 M을 적용하였을 때 #200 이하의 입도에서 0.26 mg/L로 가장 높은 수은이 검출되었다. HNO₃ 세

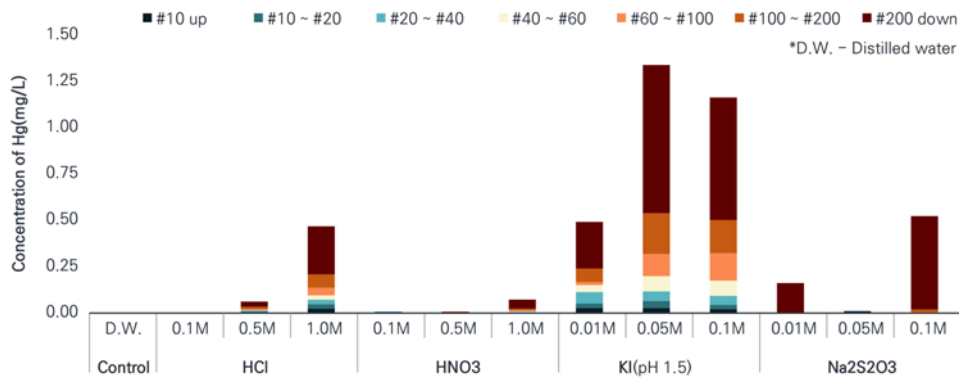


Fig. 7. Concentration of mercury in washing solution at the end of the washing.

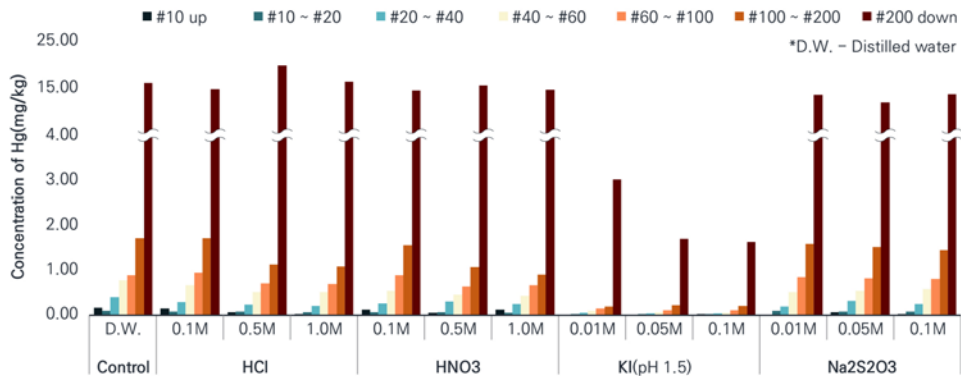


Fig. 8. Concentration of mercury in the washed mine tailing.

척액은 특이적인 경향을 보이지 않았으며, 1.0 M 적용 시 #200 이하의 입도에서 최대 0.05 mg/L의 수은이 추출되었으나 그 농도가 낮아 효율성은 다소 떨어지는 것으로 확인되었다. KI 세척액은 모든 농도에서 양호한 수준의 효율성이 확인되었다. 0.05 M을 적용하였을 때 #200 이하의 입도에서 0.80 mg/L로 가장 높은 수은의 농도가 검출되었으며, 전체적인 농도별 추출 효율 역시 0.05 M 이상인 경우 추출 효율이 높아지는 경향을 나타내었다. 수은의 입도별 추출 효율 검토 결과, 모든 입도에서 수은이 검출되어 KI의 안정적인 추출 효과가 확인되었으며, 미세입자일수록 추출 농도가 높아지는 경향이 관찰되었다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 세척액은 특징적인 경향이 관찰되지 않았으며, 일부 입도 구간에서만 수은이 검출되어 추출 효율 판단이 불가하였다.

3.4. 세척시료 수은 분석결과

Figure 8은 세척이 완료된 시료의 수은 분석결과이다. 전체적인 입도별 수은 농도는 #200 이하에 집중되며, #200 이상의 입도에서는 모두 국내 토양오염우려기준인 4 mg/kg 이내로 검출되었다. 이는 광물찌꺼기 내 미세입자의 물리적인 분리 제거만으로 수은의 농도를 크게 저감시킬 수 있는 것을 지시한다. 또한 KI 세척액은 #200 이하의 입도에서도 4 mg/kg 이내로 검출되어 미세입자의 재활용성 측면에서 긍정적인 결과를 확인하였다. 세척액 종류 및 농도별 효율을 살펴보면 HCl 세척액의 경우, 0.1 M 조건은 #60 이상의 입도까지는 수은이 제거되는 경향을 보이고 있으나, 그 효율은 미미한 수준이다. 0.5 M, 1.0 M 조건은 #200 이상의 입도에서 수은이 제거가 가능함을 확인하였다. HNO_3 세척액의 경우에도 HCl 세척액과 유사한 경향을 보이고 있으나, 일부 입도구간에서는 수은

의 농도가 대조군과 동일하거나 높게 검출되어 세척효율의 안정성이 다소 낮은 것으로 확인되었다. KI 세척액(pH 1.5) 조건은 모든 농도에서 유의한 수은 제거 효율을 확인하였다. 가장 낮은 농도 조건인 0.01 M의 경우, #200 이하의 입도에서 0.05 M, 0.1 M 보다 다소 낮은 효율을 나타내었으나, 대조군과 비교 시 농도는 크게 저감된 것을 확인할 수 있다. 0.05 M과 0.1 M의 효율을 비교하였을 때, 0.1 M의 저감효율(90%)이 조금 더 높은 것으로 확인되지만 제거된 수은의 농도 차는 0.01 ~ 0.07 mg/kg으로 크지 않았다. 이러한 결과를 고찰할 때, KI 세척액은 0.01 M의 낮은 농도에서도 높은 효율의 수은 제거를 기대할 수 있으며, 0.05 M 이상의 농도를 적용함으로써 #200 이하의 미세입자 세척효율을 증대시킬 수 있을 것으로 판단된다. KI의 이러한 우수한 효율은 낮은 pH에서 요오드화물 이온이 pH 2 이하에서 HgI_4^{2-} 와 같은 가용성 복합체를 형성하고, HgI_4^{2-} 의 안정성 상수(29.8)가 높은 것에 기인한다(Wasay *et al.*, 1995; Smith and Martell, 1976). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 세척액 조건에서는 특이적인 농도별 수은제거 효율은 확인되지 않았다. #200 이하의 미세입자에서 수은 제거 효율은 유의하지만 국내 토양오염우려기준에는 만족하지 못하는 수준으로 확인되었다. 또한 일부 입도구간에 대조군과 동일한 농도가 검출되어 세척효율이 검증된 형태는 아닌 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 폐광산 주변 수은을 함유한 광물찌꺼기에 대하여 입도분석 및 단계별 추출시험을 통해 물리·화학적 특성을 고찰하였으며, 수은오염 고형물질에

대한 세척공법 적용성 평가를 위해 실험실 규모의 세척시험 실시하였다. 그 결과에 대해 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

광물찌꺼기 시료의 입도는 #40 이하로 집중되며, 이 중 #200 이하의 함량이 가장 높은 것으로 확인되었다. 토양세척기술을 적용함에 있어 미세토양은 물리적 분리 제거대상으로 구분하고 있다. 그러나 광물찌꺼기가 발생하는 선광과정 특성상 입도분포는 대체적으로 미세입자에 집중되므로 유효 금속 추출 등의 목적으로 세척기술을 적용할 때에는 입도분석을 선행하여 실효성을 검토하여야 할 것이다.

광물찌꺼기에 함유되어 있는 수은의 전체 함량은 국내 토양오염대책기준을 초과하여 적절한 조치가 필요할 것으로 판단된다. 수은의 존재형태는 elemental Hg 이 가장 높은 비율(70%)을 차지하고 있으며, 이는 선광과정에서 사용된 원소성 수은이 잔류된 형태일 것으로 판단된다. 결합 형태가 가장 약하고 이동성이 큰 exchangeable Hg은 낮은 수준으로 분포하고 있으므로 자연계로의 수은의 영향은 크지 않을 것으로 판단된다.

HCl, HNO₃, KI, Na₂S₂O₃을 활용하여 광물찌꺼기에 함유된 수은의 세척 적용성을 검토한 결과, HCl은 #200 이상의 입도에서 수은 제거가 가능하므로 미세입자의 물리적 분리 제거를 혼용하는 방식으로 적용 가능할 것으로 판단된다. HNO₃의 경우에도 HCl과 유사한 경향이 나타나지만, 입도별 세척효율의 안정성이 다소 떨어져 적용성은 낮은 것으로 확인되었다. Na₂S₂O₃의 경우, 미세입자에서의 수은 제거 효율은 유의하지만 입도구간별 세척효율은 검증되지 못하여 적용성은 다소 낮은 것으로 판단된다. KI은 적용된 농도 모두 우수한 화학적 세척효율을 확인하였으며, 모든 입도에서 수은을 국내 토양오염우려기준 이내로 제거하였다. 이는 미세입자의 물리적 분리 제거 없이도 수은의 제거가 가능함을 지시하며, 특히, 대부분 미세입자로 존재하는 광물찌꺼기에 적용성이 높을 것으로 판단된다. 또한 토양에 적용 시에도 미세입자의 재활용성, 세척공정의 간소화 및 발생하는 폐기물(슬러지 등) 처리비용 절감에 긍정적인 영향을 줄 수 있을 것이다. 다만 발생하는 세척폐액에서 수은의 회수 및 처리 방안에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 한국광해관리공단의 2019년도 광해방지기술개발사업의 지원을 받아 수행되었음을 알려드립니다.

References

Ahn, J.S., Lee, P.W. and Kim, J.G. (2010) Solidification / stabilization method of mine tailings for hardpan formation in the engineered cover system, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.47, p.496-504

Ariya, P.A., Amyot, M., Dastoor, A., Deeds, D., Feinberg, A., Kos, G., Poulain, A., Ryjkov, A., Semeniuk, K., Subir, M. and Toyota, K. (2015) Mercury physicochemical and biogeochemical transformation in the atmosphere and at atmospheric interfaces : a review and future directions. *Chem. Rev.*, v.115, p.3760-3802.

Brito, E.M.S. and Guimaraes, J.R.D. (1999) Comparative tests on the efficiency of three methods of methylmercury extraction in environmental samples, *Appl. Organometal. Chem.*, v.13, p.487-493.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G. and Richer-Lafleche, M. (2008) Soil washing for metal removal : a review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.*, v.152, p.1-31.

DGMBC(Daegu Munhwa Broadcasting Corporation), 2018. 08.22., <https://dgmbc.com/article/XqXyJd foUu2uG3n>

Grandjean, P., White, R.F., Nielsen, A., Cleary, D. and de Oliveira Santos, E.C. (1999) Methylmercury neurotoxicity in Amazonian children downstream from gold mining, *Environmental Health Perspectives*, v.107, p.587-591.

Jung, M.C., Ahn, J.S. and Chon, H.T. (2001) Environmental contamination and sequential extraction of trace elements from mine wastes around various metalliferous mines in Korea, *Geosystem Eng.*, v.4, p.50-60.

Jung, M.C., Kim, N.K. and Kim, H.K. (2009) Evaluation of environmental contamination and chemical speciation of mercury in tailings and soils from abandoned metal mines in Korea, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.46, p.228-238.

Kim, K.T. and Park, J.B. (2016) Determination of mercury ion in contaminated soil by rhodamine B hydrazide, *J. Soil Groundw. Environ.*, v.21, p.1-5.

Kim, M.H., Sho, Y.S., Kim, E.J., Chung, S.Y. and Hong, M.K. (2002) Studies on heavy metal contamination of agricultural products soil and irrigation water in abandoned mines, *J. Fd Hyg. Safety*, v.17, p.178-182.

Ko, I.W., Lee, C.H., Lee, K.P. and Kim, K.W. (2004) Remediation of soil contaminated with arsenic and heavy metals by soil washing, *J. Soil Groundw. Environ.*, v.9, p.52-61.

Koh, I.H., Kim, J.E., Kim, G.S., Park, M.S., Kang, D.M. and Ji, W.H. (2016) Stabilization of agricultural soil contaminated by arsenic and heavy metals using biochar derived from buffalo weed, *J. Soil Groundw. Environ.*, v.21, p.87-100.

Lechler P.J., Miller, J.R., Hsu, L.C. and Desilets, M.O. (1997) Mercury mobility at the Carson River Superfund Site, west-central Nevada, USA; Interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments, *Journal of Geochemical Exploration*, v.58, p.259-267.

Lee, E.S. (2019) Development of thermal processing and stabilization technology for mercury contaminated waste, MS Thesis, Yonsei University, Seoul, Korea, p.2.

- Lee, M.H. and Jeon J.H. (2010) Study for the stabilization of arsenic in the farmland soil by using steel making slag and limestone, *Econ. Environ. Geol.*, v.43, p.305-314.
- MIRECO(Korea Mine Reclamation Corporation) (2017) Ilbo-mine soil improvement and restoration investigation report, MIRECO Report, Wonju, Korea, p.25-27
- MIRECO(Korea Mine Reclamation Corporation) (2019) Year book of mireco statistic, MIRECO Report, Wonju, Korea, p.5.
- MoE(Ministry of Environment), 2015.12.22., <http://www.me.go.kr/home/web/board/read.do?menuId=286&boardMasterId=1&boardCategoryId=39&boardId=590010>.
- Moreno, F.N., Anderson, C.W.N., Stewart, R.B. and Robinson, B.H. (2004) Phytoremediation of mercury-contaminated mine tailings by induced plant-mercury accumulation, *Environ. Pract.*, v.6, p.165-175.
- Moreno, F.N., Anderson, C.W.N., Stewart, R.B., Robinson, B.H., Nomura, R., Ghomshei, M. and Meech, J.A. (2005) Effect of thioligands on plant-Hg accumulation and volatilisation from mercury contaminated mine tailings, *Plant Soil*, v.275, p.233-246.
- Nam, G.U. (2018) In-situ thermal desorption for mercury contaminated soil, MS Thesis, Daegu University, Gyeongbuk, Korea, p.2.
- NIER(National Institute of Environmental Research) (2006) A study on exposure and health effect of mercury(II), NIER No. 2006-44-826, Incheon, Korea, p.1-2
- Ray, A.B. and Selvakumar, A. (2000) Laboratory studies on the remediation of mercury contaminated soils, *Remediat. J.*, v.10, p.49-56.
- Smith, R.M. and Martell, A.E. (1976) *Critical Stability Constants : Vol. 4 Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York, USA, p.257
- Subires-Munoz, J., Garcia-Rubio, A., Vereda-Alonso, C., Gomez-Lahoz, C., Rodriguez-Maroto, J., Garcia-Herruzo, F., Paz-Garcia, J. (2011) Feasibility study of the use of different extractant agents in the remediation of a mercury contaminated soil from Almaden, *Sep. Sci. Technol.*, v.79, p.151-156.
- U.S. EPA(United States Environmental Protection Agency) (1997) *Technology alternatives for the remediation of soils contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb*, EPA/540/S-97/500, US. EPA Office of Research and Development, Cincinnati, OH, USA, p.12.
- Wallschlger, D., Desai, M.V.M., Spengler, M. and Wilken, R.D. (1998) Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect, *J. Environ. Qual.*, v.27, p.1034-1044.
- Wang, J.X., Feng, X.B., Anderson, C.W.N., Qiu, G.L., Ping, L. and Bao, Z.D. (2011) Ammonium thiosulphate enhanced phytoextraction from mercury contaminated soil results from a greenhouse study, *J. Hazard. Mater.*, v.186, p.119-127.
- Wasay, S.A., Arnfalk, P. and Tokunaga S. (1995) Remediation of a soil polluted by mercury with acidic potassium iodide, *J. Hazard. Mater.*, v.44, p.93-102.