

廢鉍山 鉍尾로부터 알칼리 침출에 의한 As의 분리 제거

이재령·오종기*·이화영*·김성규*·박재구
한양대학교 자원·환경공학과, 한국과학기술연구원 금속연구부*

Removal of As from Tailings of Closed Mines by Alkaline Treatment

Jae Ryeong LEE, Jong Kee OH*, Hwa Young LEE*,
Sung Gyu KIM* and Jai Koo PARK
Dep. of Mineral & Petroleum Eng. Hanyang Univ.
Division of Metals, Korea Institute of Science & Technology*

1. 서 론

산업이 고도로 발전함에 따라 다양한 종류의 중금속에 의해 토양오염이 점차 다양화하고, 오염도가 심화되며 오염지역이 확산되는 등 더 이상 방치할 수 없는 실정에 이르렀다. 특히, 다른 지역에 비해 폐광산의 경우, 중금속이 다량 함유되어 있는 광미의 토양오염으로 인한 피해는 조업이 끝난 후에도 지속적으로 일어나기 때문에 시급히 치유되어야 할 지역중의 하나이다.

우리 나라에서도 최근 중금속에 의한 토양오염을 방지하기 위한 목적으로 환경부에서 토양환경 보전에 관한 기준을 마련한 바 있다. 이에 따르면 오염의 정도에 따라 사람의 건강과 동식물의 생육에 지장을 초래할 우려가 있는 정도의 오염상태를 '토양오염 대책기준'으로 설정하고 이 경우 토양의 이용 중지, 시설의 설치금지 등의 규제 조치가 취해진다. 또한 대책기준의 40%정도의 오염상태를 '토양오염 우려기준'으로 설정해서 오염이 심화되는 것을 예방하고 있다. 표 1은 중금속에 의한 토양오염 우려기준과 대책기준을 표시하였다.

표 1. 토양오염 우려기준과 대책 기준

단위 : mg/kg

오염 물질	토양오염 우려기준		토양오염 대책기준	
	농경지	공장·산업지역	농경지	공장·산업지역
카드뮴	1.5	12	4	30
구리	50	200	125	500
비소	6	20	15	50
수은	4	16	10	40
납	100	400	300	1,000
6가 크롬	4	12	10	30

본 연구에서는 국내 폐광산 광미의 중금속 오염도를 조사하기 위하여 전국 10여개의 폐광산을 현지 답사, 시료 채취, 분석하였으며, 그 결과 As의 함량이 기타 중금속에 비해 매우 높아 대부분 기준치를 크게 상회하는 것으로 나타났다. 이와 같은 As 성분을 광미로 부터 근원적으로 분리, 제거하기 위한 방법으로 본 연구에서는 알칼리 용액을 사용한 토양 침출과 함께 침출액중의 As 제거를 위한 불용성 침전화 실험을 실시하였다.

2. 처리 방법

2.1 토양의 오염 물질 처리

오염토양에 대한 처리방법 분류는 처리 특성에 따라 주로 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 구분된다. 물리적인 처리방법은, 오염물질의 대부분이 굵은 입자보다는 clay 나 silt 등에 주로 분포하기 때문에 그 처리율이 낮아 완전치유가 아닌 감량법의 특성을 띠는 것이 일반적이고 1차 처리적 성격을 띤다. 물리적인 처리방법은 습식분쇄, 입도분급, 부선훈등이 대표적이다. 화학적인 처리 방법에는 안정화와 토양 침출법이 있다. 안정화 방법은 오염물질을 안정한 불용성 화합물로 전환시켜 용출성분을 감소시키는 방법이며, 토양 침출법(Soil washing)은 일단 오염토양을 산, 알칼리 혹은 유기/무기성 용출액을 사용하여 세척하므로써 오염물질을 용해시킨 후, 용출액을 처리하여 오염물질을 분리하는 기술이다.

그 외의 오염토양의 처리방법으로는 처리에 이용되는 특성에 의해서 Bioremediation, Thermal treatment, Stabilization/Solidification 등이 있다.

2.2 중금속 이온의 처리

중금속은 점토광물, 수산화철, 망간 산화물에 의해 강한 흡착이 일어날 수 있는 성질이 있고, 토양에 퇴적된 중금속 이온은 전해질 용액에 의해서 전해화할 수 있으나 토양은 일반적으로 이온을 안정화시킨다.

특히, Synthetic Mineral Immobilization Technology 방법은 단순흡착 등의 물리적 방법과는 달리 토양중의 중금속 이온을 불용성의 매우 안정한 화합물로 전환시켜 분리, 제거할 수 있는 방법으로써 불용성 침전물을 손쉽게 용액으로 부터 분리시킬 수 있고 또한 전환율이 매우 높은 특징을 가지고 있다.

본 연구에서는 이와같은 SMITE 법에 의한 As 제거를 목적으로 알칼리 침출액에 As와 안정한 화합물을 형성하는 Ca이온을 첨가하므로써 매우 효과적으로 As 침전물을 형성시킬 수 있었다.

3. 시료 및 실험 방법

국내 10여개의 폐광산을 대상으로 중금속에 대한 성분을 분석한 결과 As의 농도가 높게 나타난 금속 폐광산인 충남 연기군에 있는 유천광산과 경북 봉화군에 위치한 다덕광산을 선정하였다. 채취 토양시료는 선정 폐광산에서 중금속에 의한 오염의 개연성이 가장 높다고 판단되는 광미토양을 사용하였고, 채취당시의 시료가 다량의 수분을 함유, 덩어리로 되어 있었기 때문에 상온에서 3일 정도 자연 건조 시킨 후 사용하였으며, 분쇄 등의 물리적 처리를 하지 않은 상태로 실험하였다. 본 연구에서 실시한 실험은 중금속 침출 실험과 침출액중의 As 분리 제거 실험으로 나눌 수

있다. 중금속 침출실험은 '토양오염 검사기준'으로 설정된, 광액농도 10 g/ 50ml, 1.0N HCl 용액으로 실험한 결과와 NaOH용액을 이용한 다양한 조건의 침출결과를 통해서 침출효과를 비교하였으며, NaOH 반복침출을 통해서 횟수에 따른 침출효과도 계산하였다. 또한, 침출시 NaOH 소모량을 측정하기 위해 Acid-Base Titration Method을 실행하였으며, 이때 중화 지시약을 브롬티몰 블루를 사용하였다. 용출액중의 As 분리 제거 실험은 SMITE(synthetic mineral immobilization technology)공정에 적용하기 위해서 다양한 비율의 NaOH/As 함유 용액에 Ca 이온을 첨가, 침전물을 생성시켜으며 이 생성물을 DT/TGA 와 XRD분석을 통해서 침전물의 화학적 성분 및 특징을 추론하고자 하였다. 이상의 실험에서 As 함량 분석은 액중에서 ICP 로 하였다.

4. 결 과

그림 1은 유천광산 광미를 대상으로 알칼리 침출을 실시한 결과를 보여주는 것으로써, NaOH 농도가 증가할수록 As의 침출량이 증가하고는 있으나 1.0N 이상의 농도에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한, 1.0N HCl 용액을 사용하여 침출하는 경우에 있어서는 대체로 1.0N NaOH 용액에 의한 침출량과 비슷하였다. 그림 2는 다덕광산 광미를 대상으로 NaOH 농도를 변화시키면서 반복침출한 경우에 있어서 As의 침출경향을 보여주고 있다. 이때, 농도에 따른 변화는 그림 1에서와 마찬가지로 0.2N 보다 0.5N과 1.0N이 훨씬 높게 나타났다. 반면에 2차 이후의 침출에서는 0.2N로 처리한 침출수의 As농도가 0.5N과 1.0N의 수치를 미세하게 추월하는 경향을 보인다. 0.5N 농도의 NaOH 용액에 시료 200g을 투입한 후, 2시간 침출한 용액에 Ca이온을 첨가해서 침전물을 생성시켰다. 침전물 생성후의 용액중 As 농도는 반응시간보다는 Ca 이온의 첨가량에 따라 크게 변화였고 첨가량이 0.5g (CaCl₂)으로 작은 경우에도 10분간의 반응으로 As 농도가 90%이상 제거 되었음을 알 수 있다. 또한, NaOH 용액 100ml와 시료의 양을 변화시키면서 1시간 반응시켰을 때 0.1N과 0.2N은 25g 반응에 알칼리 양이 거의 소모되는 것으로 나타났으나, 0.5N과 1.0N은 시료량 25g 1시간의 반응이후에도 용액은 상당량의 NaOH 농도를 나타내었다. 또한 NaOH가 0.5N과 1.0N일 경우에는 시료량이 적을수록 알칼리 소모정도가 작았지만 0.1N과 0.2N의 작은 농도에서는 반대의 경향을 나타내는 것을 그림 4에서 볼 수 있었다.

5. 결 론

- ① 유천광산 및 다덕광산 광미를 대상으로 알칼리 침출을 할 경우 NaOH 농도에 비례하여 As 침출량이 증가하였으며, 3회 이상의 반복침출 효과는 매우 미미함을 알 수 있었다.
- ② Ca 이온의 첨가에 의한 침출수중의 As 성분의 침전은 50ml의 침출수에 0.5g의 CaCl₂ 첨가만으로도 90%이상의 As 성분을 침전시켰으며, 반응시간과의 관계는 5분의 짧은 시간에 대부분의 침전반응이 일어났음을 알 수 있었다.
- ③ 광미시료의 알칼리 침출시 초기 NaOH 농도가 낮은 경우에는 알칼리 소모 정도가 큰 것으로 나타났으나, 0.5N 이상의 NaOH 용액을 사용하는 경우에는 침출시 소모되는 알칼리 양이 작아 반복 사용이 가능함을 알 수 있었다.

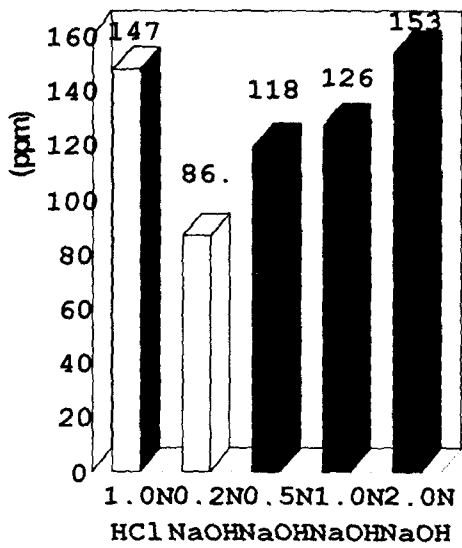


그림 1. 처리용액에 따른 용출액중의 As 농도 (유천광산 광미시료, Solid density 10g/50ml)

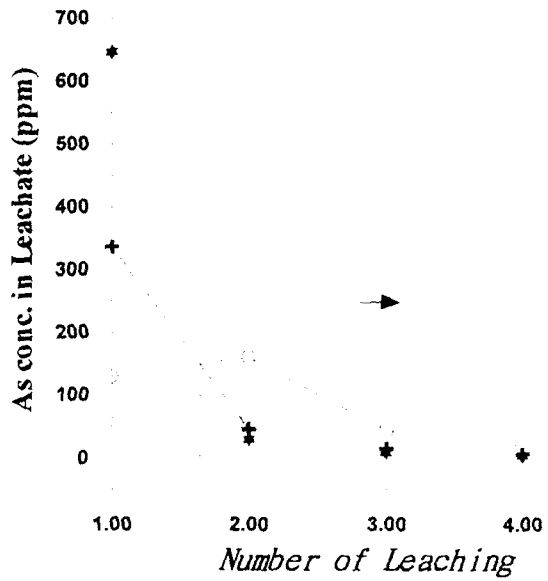


그림 2. 반복침출에 의한 As성분의 용출량 (다덕광산 광미시료, Solid density 10g/50ml)

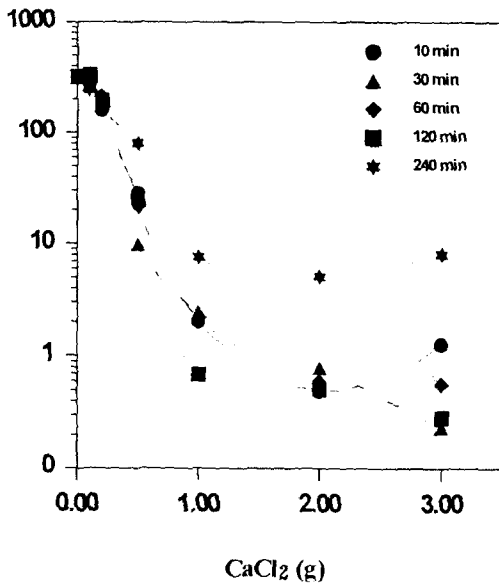


그림 3. 알칼리 용출액중의 Ca이온 첨가에 의한 액중 As 농도의 변화 (0.5N 농도 NaOH에 용액에 시료 200g 투입, 2시간 교반 침출액을 초기용액으로 사용)

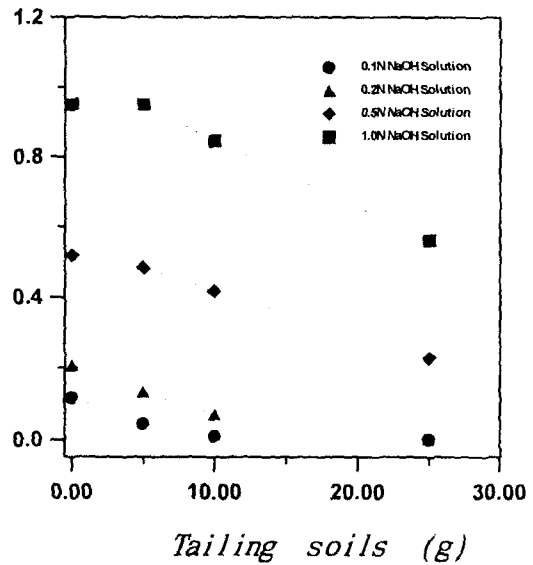


그림 4. 광미 시료의 첨가량에 따른 NaOH 용액의 농도 변화 (NaOH 용액 100ml에 광미시료 첨가)

참고 문헌

1. 환경부, 토양환경보전업무 편람, 1996
2. 박영규 외 10명, 휴·폐광 대책을 위한 조사연구 보고서, 대구환경지청, 1988
3. Domenic Grasso, Hazardous waste site remediation(source control), Lewis Publishers, 1996
4. Tim White and Irfan Toor, Stabilizing toxic metal concentrates by using SMITE, JOM, 1996
5. A.C. CHANG, J.E. WARNEKE, A.L. PAGE, and L.J. LUND, Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated solids, J. Environ. Qual., vol. 13, 1984
6. Haig Agemian and A. S. Y. Chau, Evaluation of extraction techniques for the determination of Metals in Aquatic Sediments, Analyst, Hopkin & Williams, 1976
7. C. W. Randall, C. D. Donaldson. et. al., A Partial Extraction of Metals from Soil to Evaluate Pollution, Wat. Sci. Tech. vol. 17., IAWPRC, 1985