

펜톤유사반응을 이용한 광미중에 비소의 불용화 Immobilization of Arsenic in Tailing by Fenton-like reaction

정익재, 최용수
한국과학기술연구원

ijchung@kist.re.kr, yschoi@kist.re.kr

요 약 문

Recently, the contamination with heavy metals in closed mines has been seriously considered since it can disturb human health through the polluted drinking-water and crops. Therefore, the concerns about the remediation of polluted land and treatment technology for hazardous matters have been accelerated. However, any of practical methods for treatment and/or remediation have not been yet suggested.

In this research, a novel technology was studied to immobilize arsenic in tailings and soils disturbed by mining. In this technology, Fenton-like reaction were applied to immobilize arsenic in tailings.

In the examination of Fenton-like reaction using pure pyrite, H_2O_2 and arsenic, the concentrations of extracted arsenic and iron were reduced up to 90 and 75%, respectively. From the result of SEM-EDS, the immobilization of arsenic was observed on the surface of pyrite. Thus, it can be said that the coating and/or adsorption prevents the extraction of arsenic.

key word : Arsenic, Fenton-like reaction, Immobilization, Closed mine, Tailing

1.서론

광미내의 비소는 제련과정의 부산물로서 정련 및 추출 등의 과정을 통해 발생된다. 발생된 무기비소는 원자가에 따라 아비산이온(Arsenite, As^{3+})과 비산이온(Arsenate, As^{5+})의 산화음이온(oxyanion)의 형태로 나타난다. $As(III)$ 는 자연수에서 아비산(H_3AsO_3)이 지배적인 것으로 알려져 있으며, $As(V)$ 는 H_2AsO_4 과 $HAsO_4^{2-}$ 형태로 자연수내에 존재하게 된다¹⁾. 이러한 비소의 독성은 산화상태와 유기, 무기 형태의 분급정도에 의존하며 환원, 무기 형태가 산화, 유기 형태보다 일반적으로 독성이 크다. $As(III)$ 형태가 용해도 및 이동도에 있어서 $As(V)$ 보다 높으며 독성도 20~60 배 이상 높은 것으로 알려져 있다.

비소의 처리기술은 비소의 존재 특성상 다양한 방법이 제시되지는 못하고 있다. 일반적으로 폐수의 경우 비소의 처리기술은 $Fe(III)$ 에 의한 공침방법이 일반적으로 이용되고 있으며, 비소의 고형화/안정화 처리방법에서 주로 사용되고 있는 결합제는(binder)는 무기성결합제인 일반 포틀랜드 시멘트²⁾³⁾(ordinary portland cement)이며 결합력과 비소의 용출 억제 효과를 증진시키기 위한 보조첨가제로는 $Fe(II)$, $Fe(III)$ ⁴⁾, 석회⁵⁾, 플라이애쉬⁶⁾⁷⁾ 등이 적용되고 있다⁸⁾.

미국 EPA에서는 고형폐기물내의 비소의 최적처리방법으로 유리화(Vitrification)를 제시하고 있다. 그러나 고형화 처리기술이 적용된 대부분의 비소오염 폐기물의 비소의 함량은 25-50wt%정도로 나타나 0.1-1.5wt% 수준인 광미와는 전혀 다른 조건이므로 광미의 고형화에 대한 적용성을 판단할 수 있는 자료는 거의 없다.

2.본론

본 연구에서는 광미내에 존재하는 비소의 불용화를 위해 광미에 존재하고 있는 철성분을 이용한 펜톤유사반응(Fenton-like reaction)에 의한 비소의 용출이 억제되는 현상을 확인 및 규명하고자 일련의 실험을 수행하였다.

2-1. 예비실험.

충남 청양군에 위치한 구봉광산의 광미시료에 과산화 수소첨가반응에 따른 비소와 철의 농도변화를 살펴보면, 과산화수소의 첨가량에 따라 pH 3.8에서 3정도로 낮아지는 것으로 나타났으나 pH가 0.8정도까지 낮아짐에도 불구하고 철의 농도는 급격히 감소는 경향을 나타내었다. 이때 비소의 농도도 철과 비슷한 경향으로 감소하는 것으로 나타났다(그림 1).

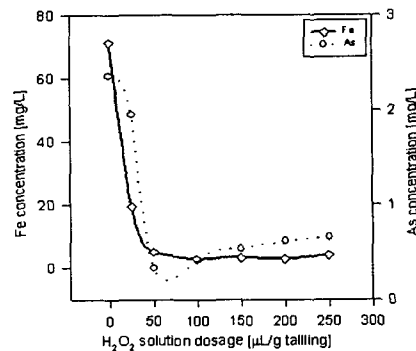


그림 1. 과산화수소 첨가에 따른 비소 및 철의 농도 변화

2-2. 순수황철석을 이용한 펜톤유사반응의 규명

구봉광산 광미의 과산화수소 첨가반응에서 나타난 결과가 펜톤유사반응(Fenton-like reaction)에 의한 결과임을 규명하기 위해 순수한 황철석(Pyrite, FeS₂)을 이용하여 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 비소와 철의 불용화에 대한 보다 명확한 메커니즘을 규명하기 위해 다음과 같은 실험을 실시하였다.

- ① - 황철석과 비소의 유사펜톤반응 실험
- ② - 불용화된 비소와 철의 재용출 실험
- ③ - 표면분석을 통한 표면피복 확인실험

① 황철석과 비소의 유사펜톤반응 실험

분말형태의 황철석과 비소의 펜톤유사반응 실험 따른 철과 비소의 농도변화는 철의 농도는 비소가 존재할 경우 과산화수소 첨가에 따라 용출농도가 낮게 나타났으며 비소의 농도 역시 과산화수소 첨가에 따라 60ppm까지 일정하게 감소하는 것으로 나타났다(그림 2).

② 불용화된 비소와 철의 재용출 실험

과산화수소 첨가반응 후 안정성을 검토하기 위해 재용출실험을 실시하였다. 재용출 실험은 처리된 분말형태의 황철석을 pH 3의 증류수를 이용하여 상온에서 96시간 교반 후 각각의 농도를 측정하였다. 펜톤유사반응에 의한 용출억제 효과는 그림 3에 나타낸바와 같이 비소가 존재할 경우 철은 약 60-75%정도의 용출억제 효과를 보였다. 펜톤유사반응에 의해 불용화되었던 비소는 최고 5mg/L 정도 재용출되는 것으로 나타났으며 이러한 결과는 일부 공침에 의해 제거되었던 비소가 재용출 되는 것으로 판단된다(그림 3).

③ 표면분석을 통한 표면피복 확인실험

표면 분석은 황철석 표면에 비소가 결합된 상태를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy)-EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 이용해 펜톤유사반응 후 황철석의 표면을 분석해본 결과 황철석 표면에 비소의 피복현상을 확인할 수 있었다. 이러한 반응이 과산화수소에 의해 황철석 표면의 Fe(II)와 As(III)의 산화와 결합이 동시에 일어나고 있음을 반증하는 자료로서 앞선 실험에서 나타난 비소와 철의 용출억제 효과가 이에 의해 발생되었음을 확인하였다.

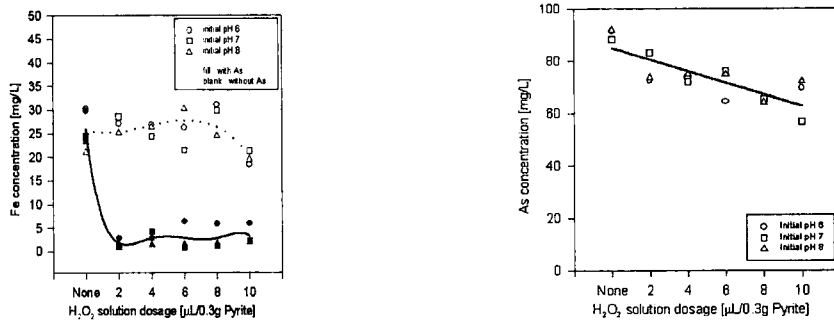


그림 2. 분말형태 황철석에서 펜톤유사반응 pH, 과산화수소 첨가량변화에 따른 비소 및 철의 농도 변화

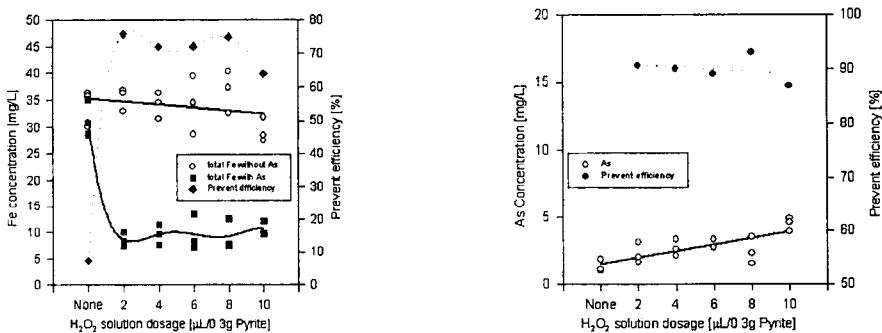


그림 3. 펜톤유사반응에 의한 철 및 비소의 재용출 및 억제효율

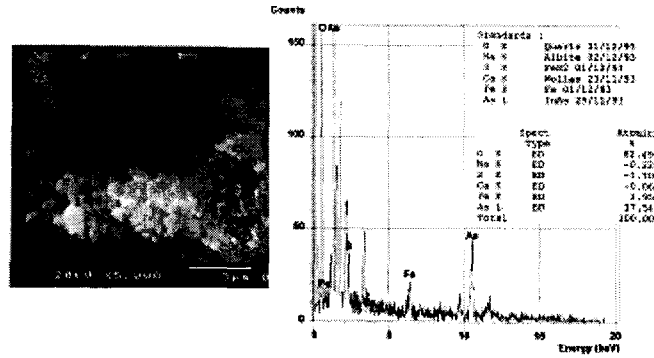


그림 4. 펜톤산화 반응 후 황철석 표면($\times 5K$)과 EDS분석

3. 결론

본 연구에서 수행한 펜톤유사반응에 의한 비소의 불용화실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 적당한 처리방안이 제안되지 못하고 있는 비소로 오염된 광미 처리기술로서 펜톤 유사반응에 의한 광미중의 철을 이용하여 비소의 용출농도를 억제시킬수 있었으며 또한 철의 용출도 억제 되는 것으로 나타났다.
- ② 황철석을 이용한 실험결과 비소는 약 90%가량의 용출억제효과를 얻었으며 철의 용출은 최대 75%까지 억제 되는 것으로 나타나 비소의 불용화와 동시에 AMD 발생도 억제 할 수 있을 것으로 판단된다.
- ③ 이러한 용출억제 효과가 비소와 황철석의 결합에 의한 사실임을 증명하기 위해 SEM-EDS 표면분석을 실시한 결과 황철석표면에 피복현상이 나타나 펜톤유사반응에 의해 피복현상이 발생한 것을 확인 할 수 있었다.

4. 참고문헌

- 1 Clifford, D. and C. C., Lin, Ion Exchange, Activated Alumina, and Membrane Processes for Arsenic Removal from Groundwater, Proceedings of the 45th Annual Environmental Engineering Conference, University of Kansas, February 1995.
- 2 Akhter, H., L. Butler, S. Branz, F. Cartledge, M. Tittlebaum, J. Hazard. Mater, vol. 24, p. 145, 1990
- 3 Buchler, P., R. Abdala Hanna, H. Akhter, F.K. Cartledge, M.E. Tittlebaum, J. Environ. Sci. Health, vol. 4, p. 747-754, 1996
- 4 M. Taylor, R. Fuessle, Stabilization of Arsenic Wastes, HWRIC, Illinois, 1994
- 5 Dutre, V. and C. Vandecasteele, Environ. Sci. Technol, vol. 32, p.2782, 1998
- 6 Chu, P., M. Rafferty, T. Delfino, R. Gitschlag, Comparison of Fixation Techniques for Soil Containing Arsenic, American Chemical Society, Washington, 1991.
- 7 Akhter, H., F. Cartledge, A. Roy, M. Tittlebaum, J. Hazard. Mater., vol. 52, p. 247, 1997
- 8 Leist, M., R. J. Casey, D. Caridi, The management of arsenic waste: problems and projects, J. of Hazardous Material, B76, p.125-138, 2000