

폐광산 주변 오염토양의 비소 제거를 위한 알칼리 세척의 최적화

황정성, 최상일, 한상근, 박응렬, 장 민*

광운대학교 환경공학과

*Department of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison
(e-mail : jumback@kw.ac.kr)

<요약문>

비소로 오염된 폐광산 하류부의 하천퇴적 토양과 발 토양에 대한 연속추출법 적용 결과, 토양과 비소의 결합력이 약하여 쉽게 용출이 가능한 비소가 각각 39.5%, 33.8%로 비교적 높은 비율을 차지하고 있었으며, crystalline minerals에 존재하는 비소도 각각 52.6%, 62.3%의 큰 비중으로 존재하였다. 수산화나트륨을 최적 농도인 200mM과 6시간의 운전조건으로 각기 다른 진탕비(1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30)에서 연속 토양세척실험을 한 결과, 최적 진탕비는 2가지 토양에 대하여 모두 1:5가 적합하였다. 하천퇴적 토양은 1단계 세척후의 농도가 약 3mg/kg으로 토양환경보전법 가지역의 우려기준(6mg/kg) 이하였으며 2단계 세척시 1mg/kg까지 떨어졌다. 발 토양의 경우에는 3단계 세척시 나지역 우려기준에 해당되는 20mg/kg보다 낮은 농도를 보였으며, 5단계 세척시에는 가지역 우려기준에 근접한 약 8mg/kg까지 낮아짐을 알 수 있었다.

주제어 : 비소, 토양세척, 수산화나트륨, 하천퇴적 토양, 발 토양, 진탕비, 연속추출법

1. 서 론

최근 법적규제 강화로 휴·폐광산과 중금속 오염지역 등의 오염토양에 대한 사회적 관심이 증대되고 있으며, 국내의 중금속 오염지역에 대한 조사 및 연구가 90년대 후반부터 휴·폐광산 주변의 토양과 농작물 등에 대하여 활발히 이루어지고 있다¹⁾. 광산 폐기물(광미 및 폐석)과 산성배수는 용해성과 이동성으로 인하여 지하수, 수계 및 지질환경에 비소, 카드뮴, 납 등의 중금속을 유출한다²⁾. 특히 비소는 독성이 강하며 발암성 물질로 주변 환경을 크게 오염시키고 있다. 본 연구는 광산 폐기물에 의하여 비소로 오염되었을 것으로 판단되는 휴·폐광산 주변의 하천퇴적 토양 및 발 토양을 대상으로 세척제에 의하여 용출 가능한 비소의 존재 및 토양과의 결합형태를 알아보고자 다양한 추출용매를 이용한 연속추출법(sequential extraction methods)³⁾을 적용하였으며, 비소 오염토양에 대하여 용출력이 탁월하다고 알려진 알칼리 세척제 수산화나트륨의 최적 농도 200mM과 6시간의 용출시간을 적용하여⁴⁾ 최적의 진탕비와 연속 토양세척에 의한 효율 향상성을 파악하고자 하였다.

2. 본 론

대상 시료는 광미에 의하여 비소로 오염되었다고 알려진 경상북도 군위군 고로면 석산리 고로 폐광산 하류부의 하천퇴적 토양과 밭토양¹⁾을 선정하였다. 채취한 토양은 입자의 균일성을 위하여 표준체 #20(0.833mm)을 통과하는 토양만을 실험에 사용하였다. 비소의 존재 특성 및 토양과의 결합형태를 알아보고자 다양한 추출용매를 이용한 7단계 연속추출법³⁾을 적용하였으며, 각 단계별 추출법은 Table 1 과 같다. 시료는 10mL씩 상등액을 분취하여 3,200rpm에서 20분간 원심분리를 한 후, 0.45 μ m여지를 통과시킨 여액을 ICP (Model: ICPS-1000IV, SHIMADZU)로 분석하였다.

Table 1. Sequential Extraction Scheme for Fractionation of Soil-Fixed Arsenic³⁾

Step	Fraction	Extraction Procedure
1	soluble	0.25M KCl(2h)
2	adsorbed	0.1M Na ₂ HPO ₄ (pH 8, 20h)
3	carbonate	1M sodium acetate (pH 5, 1+4h), then 0.1M Na ₂ HPO ₄ (pH 8, 20h)
4	soil organic matter	5% NaOCl (pH 9.5, 0.5h boil, repeated once)
5	easily reducible oxides	0.1M NH ₂ OH (pH 2, 0.5h) followed by 0.1M KOH (20h)
6	amorphous oxides	0.25M NH ₂ OH/HCl (0.5h at 50 $^{\circ}$ C) followed by 0.1M KOH (20h)
7	crystalline minerals	aqua regia (HCL + HNO ₃)

진탕비 선정 실험은 하천퇴적 토양 및 밭 토양에 대하여 연속추출법의 결과에 근접한 비소 용출량을 보인 수산화나트륨 농도 200mM, 운전시간 6시간을 이용하여⁴⁾ 효율적이며 경제적인 진탕비를 선정하고자 온도를 20 \pm 0.5 $^{\circ}$ C로 유지시키고 300rpm에서 토양(g)과 세척용액(mL)의 비율을 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30으로 변경하며 적용하였다.

또한 세척효율을 보다 향상시킬 수 있는 방안을 모색하기 위하여 수산화나트륨 200mM, 진탕비 1:5로 연속 토양세척을 하였다. 운전시간 6시간으로 연속 토양세척 실험을 5단계에 걸쳐 수행하였다. 세척후 토양내에 잔존하는 비소의 양은 토양오염공정시험방법에 의하여 분석하였다. 시료는 10mL씩 상등액을 분취하여 3,200rpm에서 20분간 원심분리 하였으며, 고액 분리된 여액은 5B(0.1mm)여지를 통과시켜 산처리(HNO₃ 1%)후 ICP로 분석하였다.

3. 결 론

하천퇴적 토양과 밭 토양에 대하여 연속추출법을 적용한 결과는 Table 2와 같으며, 비소의 총량은 각각 38 \pm 3, 443 \pm 7mg/kg으로 밭 토양이 월등히 높게 나타났다. Crystalline minerals에 존재하는 대부분의 비소는 arsenate 형태로 존재하는 것으로 알려져 있으며⁵⁾, 연속추출법에 의한 추출 단계중 4단계까지의 양은 토양과 비소의 결합력이 약하며 비교적 쉽게 용출이 가능한 것으로 알려져 있다³⁾. 하천퇴적 토양과 밭 토양의 4단계까지 추출된 비소 양은 각각 15 \pm 3(39.5%), 150 \pm 5(33.8%)mg/kg으로 비교적 높은 양이 존재하였으며, crystalline minerals(7단계)에 존재하는 비소가 각각 20 \pm 0(52.6%), 276 \pm 1(62.3%) mg/kg로 다량 존재하는 것으로 보아 상당 부분이 arsenate 형태로 존재하는 것으로 판단되었다. Kim *et al.*³⁾은 명봉광산 및 다덕광산 광미의 easily reducible oxides(5단계)에 다량으로 존재하는 비소를 황산 제 1철과 2철을 사용하여 crystalline minerals에 존재하는 비소로 변환시켜 안정화시키려는 연구를 수행하였다. 하지만, 본 연구 대상 하천퇴적 토양과 밭 토양의 경우에는 easily reducible oxides 비소

존재형태에 비하여 crystalline minerals에 존재하고 있는 비소 형태가 월등히 많을 뿐만 아니라, 현장조건에 따라 재용출이 가능한 안정화 기술보다는 원천적으로 비소를 제거할 수 있는 토양세척기법이 비소 오염확산을 줄일 수 있는 적합한 기술로 판단되었다.

Table 2. Sequential Extraction Concentration for Arsenic in the Soil

Step	Fraction	River Sedimentary Soil		Dry Field	
		mg/kg dry soil	%	mg/kg dry soil	%
1	soluble	3±1	7.9	1±0	0.2
2	adsorbed	4±1	10.5	46±0	10.4
3	carbonate	5±1	13.2	48±2	10.8
4	soil organic matter	3±0	7.9	55±3	12.4
subtotal		15±3	39.5	150±5	33.8
5	easily reducible oxides	2±0	5.3	10±1	2.3
6	amorphous oxides	1±0	2.6	7±0	1.6
7	crystalline minerals	20±0	52.6	276±1	62.3
total		38±3	100	443±7	100

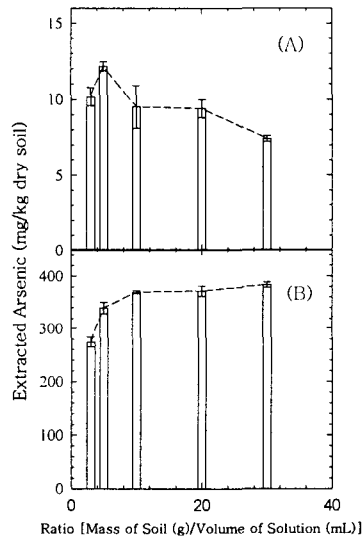


Fig. 1. Ratio effect on the soil washing with 200mM NaOH [river sedimentary soil(A), dry field(B), mixing ratio = 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, shaking time = 6hr, 20±0.5°C, 300rpm]

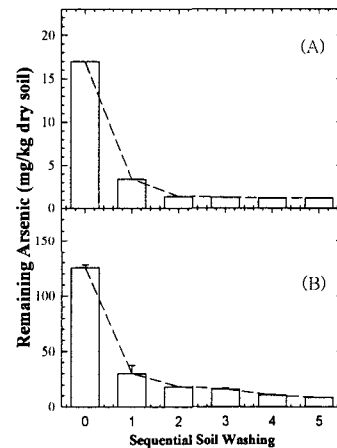


Fig. 2. Sequential soil washing of arsenic contaminated soil using 200mM NaOH [river sedimentary soil(A), dry field(B), mixing ratio = 1:5, shaking time = 6hr, 20±0.5°C, 300rpm]

하천퇴적 토양과 밭 토양에 대하여 진탕비를 변화시켜 가며 실험한 결과(Fig. 1), 밭 토양은 진탕비 1:10에서 비소의 용출효율이 1:5에 비해 증가하였지만 증가율이 그다지 크지 않았다. 하천퇴적 토양의 경우 진탕비 1:5에서 최대의 용출효율을 보였으며, 진탕비가 커짐에 따라 비소 용출효율이 감소하였다. 따라서 2가지 토양 모두 토양세척기법 적용시 장비의 마모 방지와 효율적인 측면 및 경제성을 고려한 진탕비는 1:5가 적합한 것으로 사료되었다. 연속 토양세척실험 결과(Fig. 2), 밭 토양은 3단계 세척후 비소의 잔류농도가 토양환경보전법의 나지역 우려기준(20mg/kg)보다 낮은 18mg/kg을 보였으며, 5단계 세척후에는 가지역 우려기준(6mg/kg)에 근접한 8mg/kg으로 전체적으로는 94%의 비소가 세척되었다. 하천퇴적 토양의 경우에는 1단계 세척후 약 3mg/kg으로 가지역 우려기준 이하로 세척되었다. 2단계

세척후에는 1mg/kg의 농도로 94%의 비소가 세척되었으며, 그 이상의 세척 횟수에 따른 농도 감소 변화는 그다지 크지 않았다. 따라서 본 연구대상 지역의 정화대상 토양인 하천퇴적 토양에 대하여 토양 환경보전법의 우려기준치를 준수하기 위한 토양세척기법 적용은 1단계 세척으로 충분하나, 배경농도 또는 그 이하로 비소 농도를 낮추기 위해서는 효율 증대 방법으로 2단계 연속 토양세척기법 적용이 적합하다고 판단된다.

사 사

본 연구는 2004년도 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 차종철, 이정산, 이민희, 최정찬, 김진원, "토양 정밀 조사에 의한 폐광산 주변 토양의 오염 부지 특성 규명", 2003년 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, pp.346~349(2003).
- 2) Mulligan, C. N., R. N. Young and B. F. Gibbs, "Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils and Groundwater:an Evaluation", *Engineering Geology*, 60, pp.193~207(2001).
- 3) Kim, J. Y., A. P. Davis and K. W. Kim, "Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron" , *Environmental Science and Technology*, 37, pp.189~195(2003).
- 4) 황정성, 최상일, 류두현, 장 민, "토양세척기법에 의한 비소 제거에 관한 연구", 2003년 한국지하수 토양환경학회 추계학술발표회, pp.350~353(2003).
- 5) Legiec, I. A., L. P. Griffin, P. D. Walling, T. C. Bresk, M. S. Angelo, R. S. Isaacson and M. B. Lanza, "Dupont Soil Washing Technology Program and Treatment of Arsenic Contamiated Soil" , *Environmental Progress*. 16(1), 29~34(1997).