

Long-term evaluation of the feasibility of zerovalent iron for the removal of arsenic and heavy metals from tailing-leachate

정영일* · 김순오 · 김인선 · 조현구

1. 서론

광해 오염원들 중 폐광미는 광해의 주요한 원인으로 산성 강우나 강풍에 의해 광산하부로 이동되어 수계 및 농경지의 비소 및 중금속 오염을 야기하고 있다. 특히 금속 광상에서는 비소를 함유한 유비철석이 다량으로 산출되어 이의 산화에 따른 비소의 용출현상으로 지구화학적 환경에서 비소의 오염이 초래되고 있다. 비소는 아비산이온 (+3가) 형태의 비소가 비산이온 (+5가)보다 용해도 및 이동도가 높다고 알려져 있는데, 비산이온이 지중에 다량 존재하는 철, 망간, 알루미늄 산화물에 흡착되거나 공침됨으로써 토양이나 퇴적물의 입자에 의해 쉽게 고정되기 때문이다. 본 연구는 이러한 철 산화물과의 흡착이나 공침원리를 이용하여 강원도 강릉 소재 송천 폐금은광산 지역에서 채취한 광미를 이용하여 장기간(7개월)에 걸친 인공강우 용출 실험 (SPLP)을 수행하면서 광미 용출액으로부터 나오는 비소 및 카드뮴, 구리, 납을 제거하기 위하여 실험실에서 제조한 영가철을 적용해 보았다. 실험은 영가철의 비소 및 중금속 제거효능을 평가하기 위하여 영가철이 주입되지 않은 대조실험과 병행되었으며 각각 duplicate로 시행되었다. 용출액내 비소 및 중금속의 농도는 유도결합플라즈마 (ICP-AES)로 측정하였으며, 비소 3가와 5가를 분리하여 측정하기 위해 molybden blue 비색법을 이용하여 자외 및 가시선 분광분석기 (UV-Visible Spectrophotometer)로 측정하였다. 광미 내 함유된 비소 및 중금속의 존재형태별 함량을 분석하기 위하여 Force et al. (2000)과 Tessier et al. (1979)이 제안한 연속추출법을 이용하여 분석하였으며, 영가철과 광미의 광물학적 조성을 파악하기 위하여 X선 회절분석 (XRD), 주사전자 현미경 (SEM)과 에너지 분산분광기 (EDS), 전자 탐침 미세분석기 (EPMA) 등을 이용하여 분석하였다.

2. 본론

실험에 사용된 송천광미는 XRD 분석결과 스코로다이트, 황철석, 석영 등으로 구성되어 있었다. 스코로다이트는 주로 유비철석의 풍화에 생성되는 2차 광물로 비소오염의 주요 소스이다. 연속추출법결과 비소는, 잔류성 규산염형태 > 결정질 (수)산화물 형태 ≈ 유기화합물 형태 ≈ 비정질 (수)산화물 형태 > 황철석 형태 > 수용성 및 이온교환형태 ≈ 탄산화합물 및 흡착 형태 순으로 높게 나타났다 (Table 1). 카드뮴과 구리는 대부분 잔류성 규산염 형태로 나타났으며, 납은 탄산화합물 및 흡착형태와 이온 교환성형태가 우세하게 나타났다. 광미용출액의 비소 및 중금속의 농도는 대조실험에서 초기(3pore volume)에 비소 23.46 mg/l, 카드뮴 0.465 mg/l, 구리 7.840 mg/l, 납 3.745 mg/l를 나타내었으나 영가철을 주입한 컬럼실험에서는 비소 4.280 mg/l, 카드뮴 0.079 mg/l, 구리 0.072mg/l, 납 1.326 mg/l를 나타내었다 (Figure 1). 처리 후 영가철에 대한 XRD 분석결과 침철석, 자철석, 레피도크로사이트 등 철 산화광물이 생성되었다 (Figure 2).

주요어 : 영가철, 비소, 중금속, 폐광산,

경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학 연구소 (sokim@gnu.ac.kr)

Table 1. Sequential extraction for arsenic and heavy metals analysis

As		Heavy metals			
mg/kg					
Step (Fraction)	As	Step (Fraction)	Cd	Cu	Pb
I. Water-soluble and exchangeable	255	I. Exchangeable	1.2	5.5	7,573
II. Carbonate and specifically adsorbed	190	II. carbonate or specially adsorbed	ND	ND	13,157
III. Acid volatile sulfides and noncrystalline (hydro)oxides	11,846	III. Fe and Mn Oxides	7.7	2.6	2,029
IV. Organic matter associated	13,951	IV. Organic and sulfides	9.7	20.31	259.6
V. Crystalline (hydro)oxides	16,247	V. Residual	1,134	455.5	1,063
VI. Residual silicates	49,213				
VII. Pyritic	1,411				

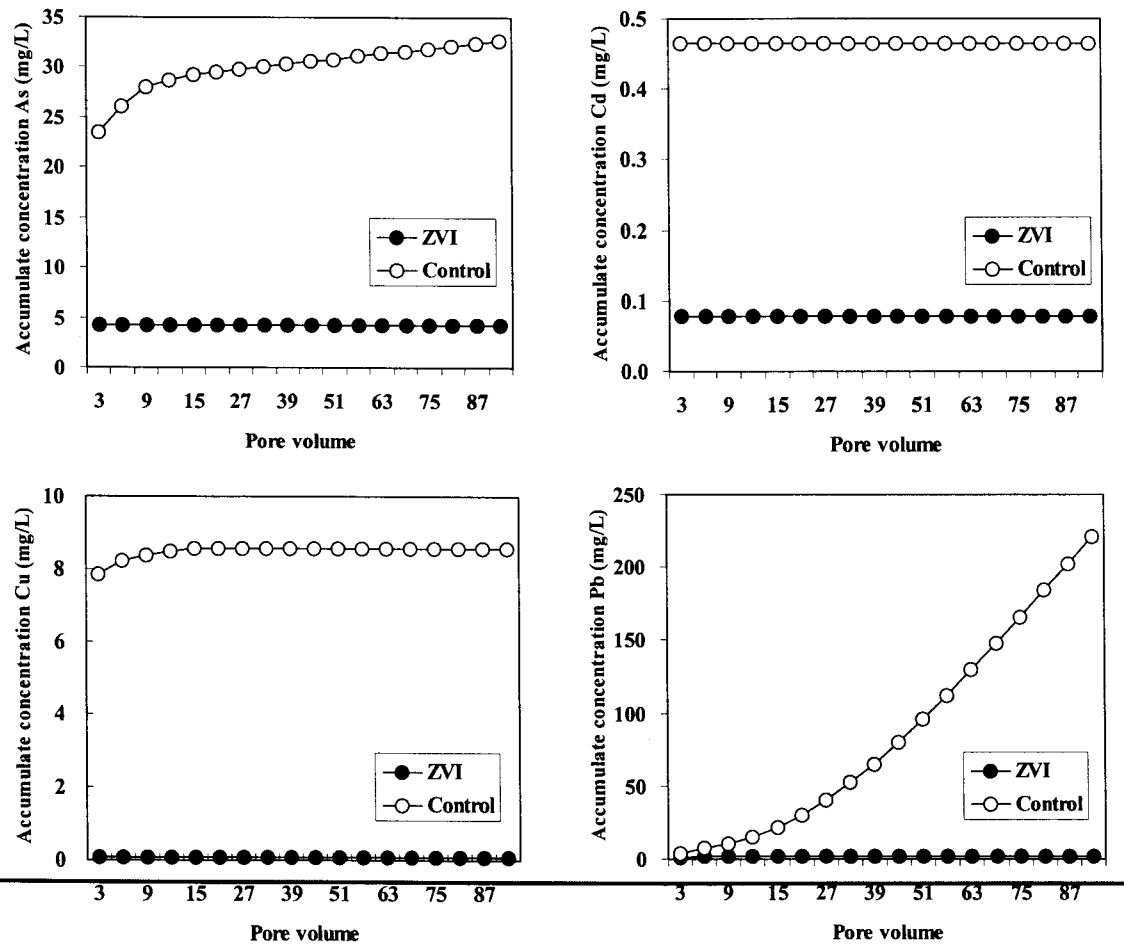


Figure 1. Variation in the accumulated concentrations of As and heavy metals in tailing-leachate during the removal process.

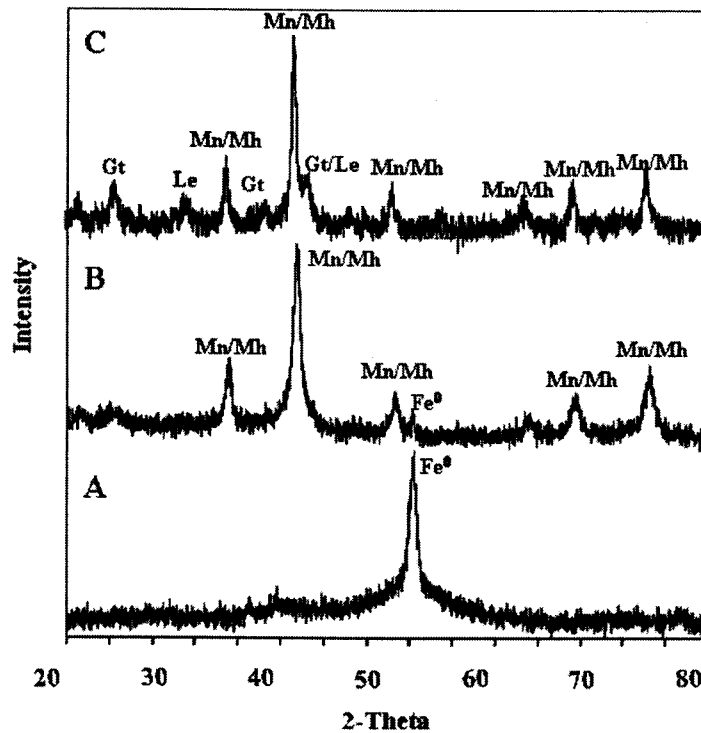


Figure 2. X-ray diffractograms of fresh Fe^0 (A) and corrosion products of Fe^0 after 1 month (B) and after 2 months (C). Fe^0 : Iron, Gt : Goethite, Le : Lepidocrocite, Mn : Magnetite, Mh : Maghemite.

3. 결론

영가철을 이용한 column 실험은 광미용출액으로부터 비소 및 중금속의 높은 제거효율을 보였다. 용출실험 결과 실험의 초기에서는, 대조실험에 비해 65~99%의 제거효율을 보였으나 이후에는 89~100%로써 영가철이 광미 용출액으로부터 비소 및 중금속의 제거에 효과적으로 적용될 수 있음을 입증하였다. 처리 후 영가철에 대한 XRD 분석결과 영가철은 자철석, 자적철석, 침철석, 및 레피도크로사이트가 생성된 것으로 확인되었다. 이는 영가철이 철 산화광물로 산화되면서 비소 및 중금속이 철 산화물에 의해 공침되거나, 또는 정전기적 인력에 의해서 안정한 흡착물질을 형성하여 제거되는 것으로 판단된다.

4. 사 사

본 연구는 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원 (KRF-2005-041-D00447)을 받아 수행되었다.

참고문헌

Sherman M. P., John G. D., and Thomas E. M. (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564-2569.

La Force, M.J., Hansel, C.M., and Fendorf, S. (2000) Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3937-3943.