

과산화수소를 이용한 광미중 비소의 불용화

정익재·최용수·박홍목*

한국과학기술연구원 수질환경연구센터, *서강대학교 화학공학과

Immobilization of Arsenic in Tailing using the Hydrogen-Peroxide

Yong-Su Choi, Ik-Jae Chung, Hung-Mok Park*

Water Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

**Dept. of Chemical Engineering, Sogang University*

ABSTRACT

It is difficult to remedy tailings and soils including arsenic because arsenic compounds show anionic behaviour in natural condition and have chemical diversity by Eh/pH.

This study was carried out to develop immobilization method of arsenic and iron in tailings and soils into ferric arsenate using hydrogen peroxide. According to experimental results, concentrations of arsenic and iron extracted from tailing of closed Gubong mine were reduced up to 84% and 93%, respectively. in this experiment, arsenic concentration decreased with an increase of hydrogen peroxide dosage. It was also showed that only 10% of arsenic and 20% of iron were extracted from the re-extraction experiments. Therefore, soil and tailing remedied by this method will be able to maintain long-time stability.

Key words : Arsenic, Immobilization, Hydrogen-peroxide, Tailing, Iron

요약문

비소는 자연적인 환경 하에서 음이온적인 거동을 하며 조건의 변화에 따라 다양한 형태로 전환되는 물질이기 때문에 적당한 처리방법이 없는 형편이다.

본 연구의 처리방법은 광미에 과산화수소를 첨가하여 비산철로 불용화 하는 방법으로 실제 구봉광산의 광미를 이용하여 실험한 결과 비소와 철의 용출농도가 각각 84%와 93%가량이 감소되는 것으로 나타났다. 순수한 황철광과 비소표준용액을 이용하여 과산화수소를 첨가하는 실험에서는 과산화수소의 첨가량에 따라 비소의 농도가 직선적으로 감소하는 것으로 나타났다. 재용출 실험에서는 철은 약 80%, 비소는 약 90%가 용출이 억제되어 장기적 안정성면에서도 우수한 것으로 나타났다.

주제어 : 비소, 불용화, 과산화수소, 광미, 철

1. 서론

광산활동에 의해 발생하는 폐기물은 광종에 따라 발생량의 차이는 있으나 크게 폐석(Mine Waste Rock)과 광미(Tailing)로 나눌 수 있다. 특히 중소 규모로 운영된 후 휴·폐광된 금속광산의 경우 인체에 유해한 중금속이 다량 함유된 폐석과 광미들이 적절한 조치없이 매립 방치되어 주변 지역의 토양 및 하천 퇴적층으로 오염이 확산되고 있으며, 또한 처리되지 않고 배출된 산성광산폐수(Acid Mine Drainages, AMD)가 경작지, 지하수, 하천 및 음용수를 오염시켜 생태계를 파괴하고 있다. 그러나 이에 따른 문제점들이 매우 장기적으로 진행되기 때문에 오염의 심각성이 기타 환경오염에 비해 가시적으로 잘 나타나지 않아 적절한 처리가 늦어지고 있다. 특히 광미(Tailing)는 광석으로부터 목적물질을 분리하기 위한 선광과정에서 발생되며 이들의 대부분은 주변 계곡 등에 야적되어 있다. 특히 마광과정에 의해 발생된 광미는 미세한 입자로 존재하게 되며 물과 공기의 접촉으로 산성폐수의 발생시키고이에 따른 중금속의 용출로 인하여 주변지역을 오염시키게 된다.

위와 같은 과정을 통해 발생하는 중금속으로 오

염된 토양이나 광미를 복원 정확하는 방법은 2가지로 대별할 수 있다. 첫번째 방법은 오염된 토양으로부터 중금속을 분리 제거하는 방법이며 두번째는 토양으로부터 중금속의 용출을 억제하는 방법이다.

분리제거 방법은 목적물질에 따라 다양한 처리방법이 적용될 수 있으나 처리된 토양의 이용가치나 분리 후 중금속의 재이용 등의 경제성을 고려하여 선택되어야 한다. 중금속의 용출을 억제하는 방법으로는 고형화(Solidification)나 화학적불용화(Chemical immobilization)가 응용되고 있으며 고형화제로는 다양한 무기 및 유기성물질이 이용되고 있다. 중금속의 화학적 불용화는 목적물질의 특성에 따라 용해도가 낮은 화합물로 전환시키는 방법으로 킬레이트 결합이나 수산화물, 또는 황화물에 의한 침전방법이 이용되고 있다. 상기한 두가지 처리방법이 각각의 기술만으로 적절한 방법이 될 수는 없으나 현재로서는 가장 많이 이용되고 있는 기술이다.

과거 중금속 처리에 관한 연구는 주로 폐수처리를 중심으로 전개되어졌고 최근에 토양 및 폐기물 중의 중금속의 불용화 처리방법에 대한 관심이 모아지고 있다. 특히 광산 폐기물처리에 관한 국내의 연구결과는 거의 없는 형편이고 광산폐수 중금속의

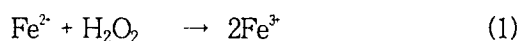
처리에 중화침전이나 황화물에 의한 침전에 대한 연구가 진행되고 있으나 연구성과는 기대에 미치지 못하고 있다. 특히 비소는 대부분의 금속광산 광미에 고농도로 함유되어 있음에도 불구하고 처리에 관한 연구는 거의 없는 형편이다.

비소는 주로 구리, 납, 아연, 금, 은 등의 복합 광에서의 선광부산물로 생성되며 특히 금은광산의 광석광물은 다량의 비소를 포함하고 있다. 비소는 Eh-pH조건에 따라 semimetallic element(As⁰), arsenate(As⁵⁺), arsenite(As³⁺)등으로 존재하게 된다. 또한 일반적인 환경속에서 화학적, 생물학적 반응이나 산화환원상태에 따라 쉽게 변화할 수 있는 특성을 갖고 있다. 또한 비소는 2가 중금속과 달리 음이온적 거동을 하고 있으며 산화환원조건에서도 2가 중금속과 반대의 용출특성을 갖고 있기 때문에 다양한 중금속이 혼합된 물질인 경우 처리가 매우 어렵다^{1), 2)}.

비소를 처리 및 제거하기 위한 방법을 살펴보면 수처리에서는 Fe(III)을 이용한 공침법이 주로 이용되고 있고, 토양이나 광미와 같은 폐기물의 경우에는 강산이나 강염기를 사용한 분리제거 방법이나 고형화 방법이 주로 이용되고 있으며 최근 미국에서는 유리화(Vitrification)를 최적의 처리방법으로 선택하였다³⁾.

유리화를 포함한 기존의 처리방법은 처리비용이 막대하기 때문에 광산폐기물과 같이 처리 후 이용 가치가 낮은 물질에 적용하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 적용성이 용이하고 경제성 있는 비소의 처리방법으로 과산화수소에 의한 불용화방법을 선정하고 이에 대한 연구를 수행하였다.

본 연구에서 제안하는 비소의 불용화 반응을 간략히 표현하면 과산화수소에 의한 철의 산화반응과 산화된 철이 비산염과 결합하여 불용성의 비산철을 생성하는 다음과 같은 과정을 통해 이루어진다.



위의 반응은 광미중의 철의 농도가 충분하고 적정 반응 pH가 유지된다면 쉽게 일어날 수 있다. 광미에는 특성에 따라 농도의 차이는 있으나 다량의 철이 함유되어 있는 경우가 대부분이다. 따라서 과산화수소로 철의 산화를 유도하여 비산철로 불용화시킬 수 있는 처리조건의 도출과 장기적인 안정성을 검증하기 위한 실험을 실시하였다.

2. 실험 방법 및 물질

2.1 대상 광미

본 연구에서 사용된 실제 광미는 충남 청양에 위치한 구봉광산에서 채취한 시료를 대상으로 하였으며 이 광산은 국내의 일반적인 금속광산과 달리 광미의 적치지역이 지방도로 및 하천과 직접 접해 있으며 이 하천을 따라 농경지가 이어지고 있다. 아적인 광미의 전체량을 정확히 알 수 없으나 약 80만m³ 이상인 것으로 추측하고 있다. 광미의 대부분이 그대로 적치되어 있어 비산 및 유실의 우려가 있으며 주변의 응벽에는 Yellow-boys 현상도 나타나고 있다.

광미의 pH는 중성에 가까우나 다량의 황화물이 수반되어 있으며 광미에는 As, Cd, Cu, Pb, Zn 등의 중금속이 다량 함유되어 있으며 용출 농도는 다음 Table 1과 같다.

금은 광산의 광석이 다량의 As를 포함하고 있으나 금은 광산주변지역의 As의 오염에 대한 연구자료는 불충분하다. 구봉광산의 경우에도 As의 농도가 기준치의 100배 정도를 초과하는 것으로 나타났다. 현재 구봉광산 광미의 pH가 중성정도인 것을 감안하면 중금속의 용출 농도가 매우 높은 것으로 판단되며 특히 As의 오염은 심각히 고려되어야 할 것으로 사료된다.

Table 1. Extraction Results for Tailing of Gubong Mine

unit : mg/kg			
중 금 속	범 위	평 균	기 준
As	575 - 680	611	6(20)
Cd	24.5 - 29.8	25.3	1.5(12)
Cu	12.6 - 14.9	13.8	50(200)
Pb	1325 - 1853	1540	100(400)

2.2 실험방법

본 연구의 목적인 과산화수소를 이용한 비소의 화학적 불용화를 증명하기 위해 과산화수소첨가에 따른 비소와 철의 농도변화를 측정하였고 화학적 처리 후 재용출실험을 통해 안정성을 검증하고자 실험을 실시하였다.

실험용 광미는 각각의 채취지점에서 채취한 5 - 10개의 시료를 각각 균일한 두께로 하여 직사광선이 닿지 않고 통풍이 잘되는 곳에서 풍건시킨 다음, 눈금 간격 0.16mm 표준체(100mesh)에 통과시켜 사용하였다.

철과 비소만의 반응을 검토하기 위해 사용된 순수한 Pyrite(FeS_2)는 시중에 약제로 판매되고 있는 분말 및 입자형태를 사용하였다.

pH의 측정은 Beckman34 pH meter를 이용하여 광미의 경우 시료 5g을 50mL 비이커에 취하고 증류수 25mL를 넣어 때때로 유리막대로 저어주면서 1시간 방치 후 측정하였으며 과산화수소 첨가 실험의 경우 처리전과 처리후의 pH를 비교하였다.

과산화수소 첨가반응은 첨가량의 변화, 반응pH의 변화, 반응시간의 변화에 따른 영향을 도출하기 위해 실시하였으며 반응에 사용된 증류수는 3차증류수를, pH조정은 시약용 염산을 사용하였다. 반응에 의한 비소의 농도변화를 측정하기 위해 100ppm의 표준용액을 제조하여 실험에 사용하였으며, 교반은 항온 진탕기를 사용하여 온도 및 회전수를 일정하게 조절하여 실시하였다.

반응 후 고액분리는 원심분리기를 이용하여

3,000rpm에서 20분간 분리한 후 5A여지(Wattman)로 여과한 상등액을 이용하여 pH를 측정하였고, 원자흡광광도기(Perkin Elmer AAnalyst 300)를 이용하여 비소 및 철의 농도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구봉광산 광미의 비소 불용화 실험

구봉광산 광미를 이용한 실험에서는 3차증류수를 염산을 이용하여 pH 3으로 조정된 후 과산화수소를 광미 1g당 50 - 300 μ L로 첨가량을 증가시켜 농도변화를 살펴보았다.

실험 결과 pH의 변화는 과산화수소를 첨가하지 않은 경우 3.8정도에서 과산화수소를 첨가함에 따라 3정도로 감소하였다. 철의 농도는 과산화수소를 첨가하지 않은 경우 약 70mg/L에서 과산화수소 첨가에 따라 약 5mg/L이하로 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 이때 비소의 농도도 약 2.5mg/L에서 0.5mg/L이하로 철과 비슷한 경향으로 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 1).

실제 광미의 경우 다양한 중금속이 함유되어 있으며 이는 과산화수소의 첨가에 따라 용출특성의 변화가 일어날 수 있다. 과산화수소에 의한 반응이 다른 중금속의 용출에 미치는 영향을 알아보기 위해 첨가반응 후 대표적인 2가 중금속인 구리, 카드뮴, 납의 농도를 측정해본 결과 구리의 농도가 약

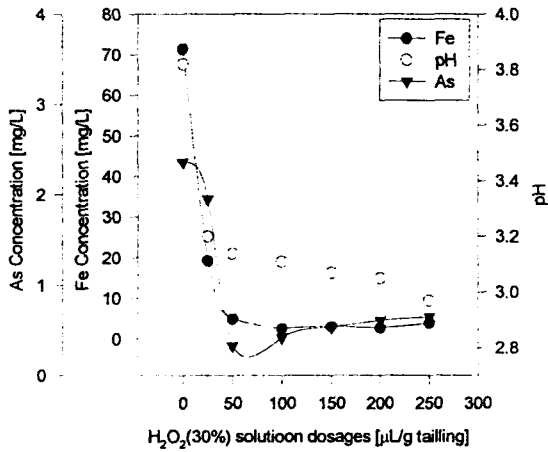


Fig. 1. Variations of As and Fe concentration according to hydrogen-peroxide dosages.

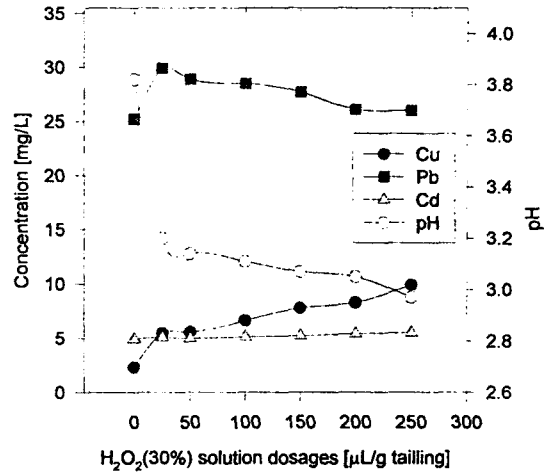


Fig. 2. Variations of Cd, Cu and Pb concentration according to hydrogen-peroxide dosages.

간 증가하는 경향을 보였으나 과산화수소에 의한 큰 영향은 나타나지 않았다(Fig. 2).

이러한 용출 농도의 감소는 과산화수소 첨가에 따라 산화된 철수산화물(FeOH₃)과 비소의 공침작용이거나 철과 비소의 결합으로 비산철(FeAsO₄)로 불용화되어 발생되어진 결과로 판단된다.

3.2 순수한 Pyrite를 이용한 비소의 불용화 실험

철과 비소의 농도가 감소하는 것은 과산화수소에 의해 산화된 철이온이 비소와 결합하여 비산철로 침전되었거나 철수산화물생성에 따른 공침현상으로 가정할 수 있다. 본 연구에서는 비소와 철의 제거에 대해 보다 명확하게 규명하기 위해 순수한 황철광(Pyrite, FeS₂)와 비소표준용액(100mg/L)을 이용한 실험을 실시하였고, 안정성 검증을 위해 재용출실험을 실시하였다.

본 실험에서 사용한 황철광(Pyrite)은 입자와

분말형태이며 입자형태의 경우 용출되는 철의 농도가 적어서 제거되는 비소의 농도변화 측정이 불가능하여 철의 농도변화만을 분석하였다.

3.2.1 입자상 황철광에서 철의 용출농도 변화

입자상의 황철광(Pyrite)과 pH6으로 조정된 증류수를 이용하여 용출실험을 실시한 결과 철의 농도가 1.2 - 2mg/L 정도로 낮게 나타났다. 이러한 결과는 표면적이 적기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 비소의 농도변화는 측정이 불가능하였다.

pH 변화를 살펴보면 증류수만을 첨가한 경우 초기 pH가 각각 5, 6에서 3.5정도로 낮아졌으며 비소표준용액의 경우 2.5와 2.7정도로 낮아지는 것으로 나타났다. Fig. 3, 4는 두가지 pH 조건하에서 실험을 실시한 결과이다. 비소표준용액을 이용한 실험에서 pH가 낮음에도 불구하고 철의 농도가 낮게 나타났다.

증류수에 과산화수소를 첨가한 경우는 첨가량의

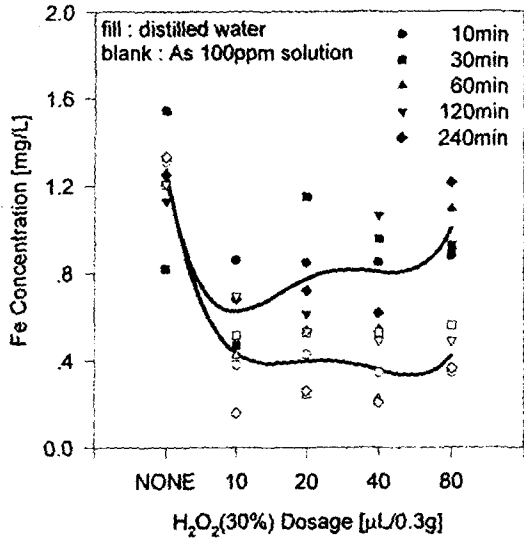


Fig. 3. Variations of Fe concentration according to hydrogen-peroxide dosages for particulate Pyrite(Initial pH=5).

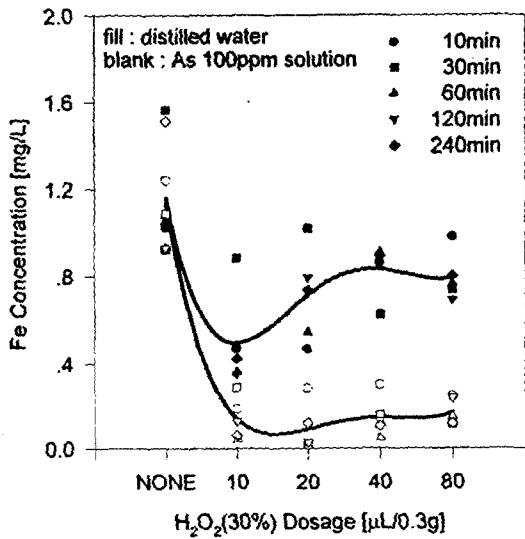


Fig. 4. Variations of Fe concentration according to hydrogen-peroxide dosages for particulate Pyrite(Initial pH=6).

증가에 따라 철의 농도가 약간 증가하는 경향을 나타내었으나 비소표준용액의 경우 과산화수소의 첨가량이 증가되어도 철의 농도가 증가하는 경향을 나타나지 않았다.

과산화수소 첨가반응의 시간에 따른 영향을 도출하기 위해 반응시간을 10분에서 240분까지 증가시키면서 실험을 실시해 본 결과 반응시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않았다. 즉 특별한 조건 없이 빠르게 반응이 종결되는 것으로 나타났다.

제거된 철의 안정성 검증을 위해 실시된 재용출 실험은 반응 후 고액분리된 Pyrite를 pH3으로 조정된 증류수로 96시간 상온에서 교반한 후 철의 농도를 측정한 결과 비소가 존재한 경우의 철의 용출 농도가 적게 나타났다. 동일한 조건에서 과산화수소 첨가반응시 제거된 철의 농도를 고려해 보면 약 70% 정도 용출이 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 5).

이와 같은 결과는 과산화수소 첨가에 따라 비소

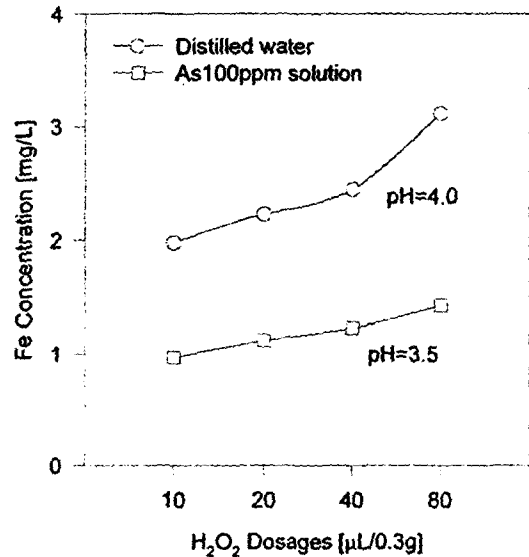


Fig. 5. Re-extracted concentration of Fe for particulate Pyrite(Extraction time : 96hr).

와 철의 제거 효과는 철수산화물과 비소의 공침현상 보다는 비산철의 생성에 의해 제거된 것으로 판단된다. 또한 이러한 결과가 Evangelou⁴에 의해 제안된 과산화수소 산화반응에 의한 Pyrite표면에 Phosphate의 피복과 동일한 반응에 의해 비소가 Pyrite표면에 피복되어 철의 용출을 억제하기 때문인 것으로 사료된다.

3.2.2 분말상 황철광에서 철과 비소의 용출농도 변화

입자상의 Pyrite를 이용한 실험에서는 비소의 농도변화를 측정할 수 없었다. 따라서 이번 실험에서는 분말상의 Pyrite를 이용하여 철과 비소의 농도변화를 동시에 측정하여 과산화수소 첨가에 따른 비소의 용출특성의 변화 및 철의 농도와와의 관계를 규명하고자 하였고, 재용출실험을 통해 안정성도 검토하였다.

입자상 실험은 반응시간에 따른 영향은 고려하지 않고 교반시간을 30분으로 고정하여 초기 pH의 변화와 첨가량의 증가에 따른 영향을 알아보고자 하였다. 재용출실험은 입자상의 조건과 같은 조건으로 실험하였다.

순수한 분말상의 황철광(Pyrite)과 100mg/L의 비소표준용액을 이용하여 pH에 따른 농도변화를 알아보기 위해 초기 pH를 각각 3, 4로 조정하여 30분가 교반을 실시한 결과 철이 약 70-60mg/L 정도로 일정하게 용출되었으며, 최초 100mg/L의 비소 농도는 크게 변화하지 않았다. 즉 과산화수소에 의해 비산철 침전반응이나 피복반응이 발생된다는 것을 유추할 수 있다.

과산화수소에 의한 철의 산화 반응은 pH에 지배적인 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 초기 pH를 6, 7, 8로 조정하여 과산화수소 첨가반응을 실시하였으나 반응 후 pH는 큰 차이를 나타내지 않아 반응pH에 따른 정확한 영향을 볼 수는 없었다.

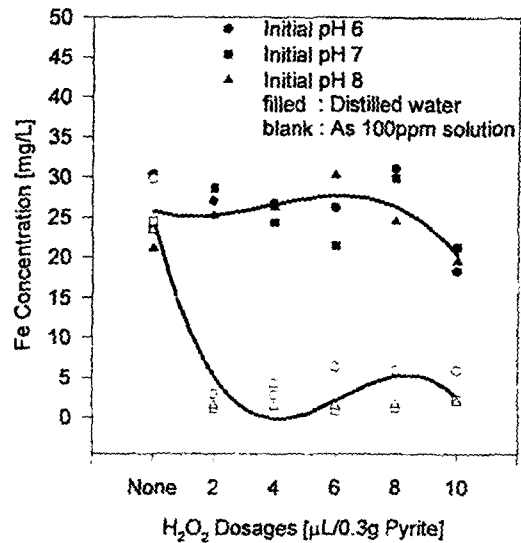


Fig. 6. Variations of Fe concentration according to hydrogen-peroxide dosages for powder Pyrite.

과산화수소의 첨가에 따라 철의 농도는 증류수의 경우 25 ~ 30mg/L로 일정하게 유지되는 것으로 나타났으며 비소가 존재 할 경우 5mg/L이하로 급격하게 감소하는 것으로 나타났으나 첨가량의 증가에 따른 영향은 나타나지 않았다(Fig. 6). 이러한 감소경향은 입자상의 실험결과와 유사한 결과이며 과산화수소에 의한 비산철 생성에 따른 결과임이 확인되었다.

비소의 농도는 철의 농도 변화와는 달리 과산화수소 첨가량이 증가함에 따라 60ppm까지 직선적으로 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 7).

비소와 철의 농도변화를 살펴보면 비소는 직선적인 감소경향인 반면 철은 과산화수소 첨가량의 증가와는 관계없이 일정한 감소를 나타내었다. 이러한 결과는 공침이나 비산철 침전의 효과보다는 과산화수소의 산화반응으로 Pyrite표면의 산화된 철에 비소가 결합/피복되어 철의 용출을 억제하는 효과 때문인 것으로 판단된다.

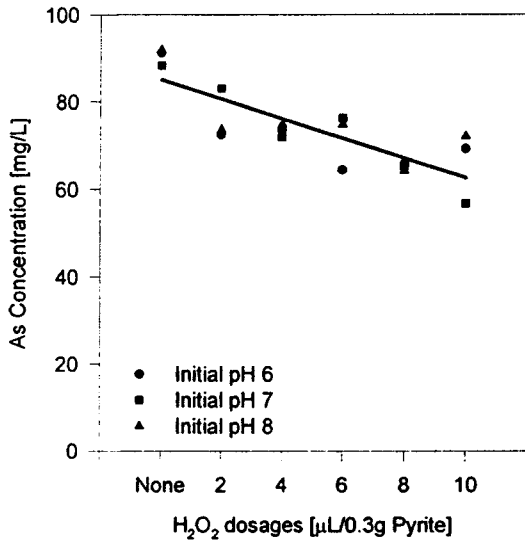


Fig. 7. Variations of As concentration according to hydrogen-peroxide dosages for powder Pyrite.

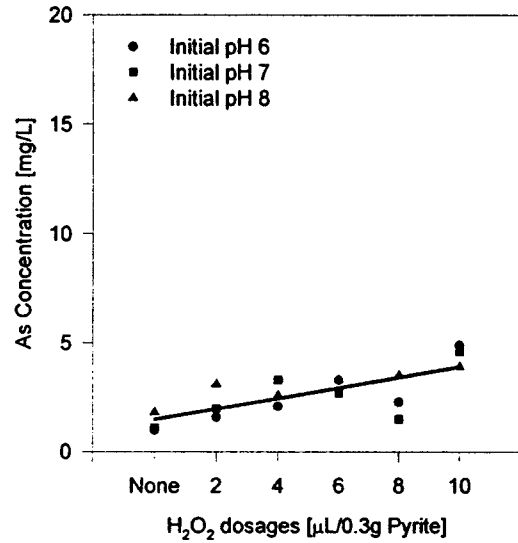


Fig. 9. Re-extracted concentration of As for powder Pyrite(Extraction time : 96hr).

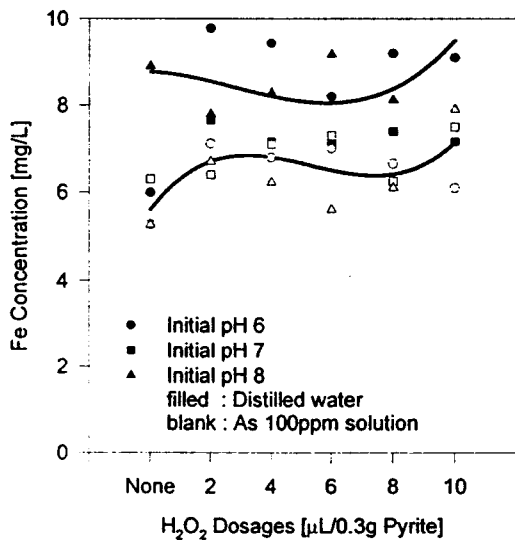


Fig. 8. Re-extracted concentration of Fe for powder Pyrite(Extraction time : 96hr).

재용출 실험은 반응 후 고액 분리된 분말상 Pyrite를 pH 3의 증류수를 이용하여 상온에서 96 시간 교반 후 각각의 농도를 측정하였다.

Fig. 8의 재용출 농도를 살펴보면 두 경우의 농도차이가 크게 나타나지 않는 것으로 나타났으나, 이미 앞선 과산화수소 첨가반응에서 용출되어 제거된 철의 농도가 약 30mg/L인 것을 고려해 보면 억제효과가 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 증류수를 이용한 실험에서는 반응 및 재용출실험에서 용출된 철 농도의 합이 약 40mg/L 정도이고, 비소용액을 이용한 실험에서는 약 5 - 12mg/L인 것으로 나타나 비소의 피복으로 80%이상 철의 용출이 억제된 것을 알 수 있다.

비소의 재용출 농도는 5mg/L이하로 나타났다 (Fig. 9). 특히 과산화수소 10μL 첨가반응시 약 40mg/L 비소가 제거되었으나 재용출 실험시 5mg/L이하인 것으로 나타나 장기적인 안정성도 우수한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 과산화수소를 이용한 구봉광산 광미의 비소의 불용화 실험결과 과산화수소를 첨가함에 따라 비소는 84%, 철은 93%의 용출농도가 감소하였다.
- 2) 과산화수소를 첨가한 경우 철을 제외한 2가 중금속의 용출농도는 큰 변화가 일어나지 않는 것으로 나타나 과산화수소가 선택적으로 반응하여 비산철($FeAsO_4$)로 불용화시키는 것이 확인되었다.
- 3) 순수한 황철광(Pyrite, FeS_2)과 비소표준용액을 이용한 실험에서 과산화수소 첨가에 따라 비소의 농도가 직선적으로 감소하는 것으로 나타났으며 철의 농도는 첨가량에 무관하게 급격히 감소하여 일정한 용출농도를 나타내었는데 결합된 비산철이 Pyrite표면에 피복됨에 따른 영향으로 판단된다.
- 4) 처리 후 96시간 재용출 실험에서는 철의 농도는 90%이상, 비소는 80%이상 처리되지 않은 황철광에 비해 용출이 억제되는 것으로 나타나 장기적 안정성도 우수한 것으로 나타났다.

본 연구의 결과를 종합해 보면 과산화수소에 의

한 비소와 철의 불용화 방법은 처리조건 및 처리방법이 기존의 비소처리 방법에 비해 간단하면서 용출농도의 감소효과도 뛰어난 효과적인 처리방법인 것으로 판단된다. 또한 재용출 실험을 통해 용출농도가 증가되지 않음을 확인할 수 있어 안정성에 대한 가능성을 보였다. 따라서 좀더 장기적인 안정성에 관한 연구가 진행되어 안정성이 입증된다면 비소로 오염된 토양 및 광미의 효과적인 처리기술로 정착될 수 있을 것으로 판단된다.

5. 참 고 문 헌

1. Smith, L. A., et al., Remediation for Metals-contaminated Sites, Lewis Publisher (1995).
2. Wagemann, R., "Some Theoretical Aspects of Stability and Solubility of Inorganic Arsenic in the Freshwater Environment," *Water Res.*, 12, pp139-145 (1978).
3. U.S. EPA, Recent Developments for In-situ Treatment of Metal Contaminated Soils. EPA/542/R-97/004, March (1997).
4. Evangelou, V. P., Pyrite oxidation and its control. CRC Press (1995). Table 1. Extraction Results for Tailing of Gubong Mine