

동전기법에 의한 폐 중금속광산 퇴적토 내의 비소제거 특성

신 현 무 · 윤 삼 석*

경성대학교 건설환경공학부, *부산 광역시청
(2003년 8월 27일 접수; 2006년 3월 6일 채택)

Removal Characteristics of Arsenic from Abandoned Metal Mining Tailings by Electrokinetic Technique

Hyun-Moo Shin and Sam-Seok Yoon*

Department of Civil & Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea

Busan Metropolitan City Office, Busan 611-735, Korea

(Manuscript received 27 August, 2003; accepted 6 March, 2006)

Electrokinetic technique was considered in removing arsenic from the abandoned mining tails. In order to estimate the removal characteristics of arsenic, the sequential extraction analysis and desorption experiment were carried out prior to the application of electrokinetic process.

The result of sequential extraction analysis indicated that the water soluble and exchangeable fraction, easily leachable to ground water, were very low as much as about 2.5% and the fraction except residual (38.3%), possibly extractable under very acidic or alkalic environment, was about 59%.

In the result of desorption test using four different kinds of electrolytes, the mixture of citric acid and sodium dodecyl sulfate (SDS) showed the highest desorption efficiency as much as 77.3%. The removal efficiencies of arsenic from mining tailings by electrokinetic process under the different electrolyte environments were slightly low and resulted in the following order: citric acid + SDS (18.6%) > 0.1 NHNO₃ (8.1%) > HAc (7.4%) > Distilled water(6.6%). Also, arsenic in soil matrix was moved favorably in the direction of anodic rather than cathodic region, which is opposite trend with cationic metal ions generally existing in soil, because anionic form of arsenic is dominated in acidic soil caused by the movement of acid front from anode.

Key Words : Electrokinetic remediation, Arsenic-contaminated soil, Metal mining

1. 서 론

비소는 인간이나 동물에게 매우 강한 독성 및 발암성을 나타냄으로 인하여, 많은 관심의 대상으로 지각층의 함유정도가 20번째 정도일 만큼 자연환경에서 비교적 드물게 나타나지만, 거의 모든 토양이나 암석에서 검출될 만큼 광범위하게 분포하고 있는 원소이다.

비소는 준금속(semimetallic) 원소로서 토양내에 서 중금속원소 보다는 VA족 원소에 가까운 거동을

하고 있다¹⁾. 토양 및 퇴적토에서 비소의 산화상태(oxidation state)는 비소의 이동, 지속성 및 식물에 대한 독성에 영향을 미치는 중요한 인자로서, 산소가 풍부한 환경이나 배수가 잘되는 토양에서는 +5가(산성조건에서는 H₂AsO₄⁻, 염기성 조건에서는 HAsO₄²⁻) 비소가 그리고 범람지역과 같은 환원조건에서는 +3가 비소가 안정된 산화상태이다. 그러나 +3가 비소가 +5가 비소에 비하여 10배 이상의 용해도를 가지므로 지하수에 의한 보다 높은 이동성 및 독성을 나타낸다¹⁾.

토양내의 비소는 지질분포와 관련이 크며, 비오염토양의 경우, 토양측정망 전국망의 결과에 따르면, 2003년에는 평균 0.159, 2004년에는 평균 0.050 mg/Kg의 농도를 나타내고 있다²⁾. 또한, 일반적으로

Corresponding Author : Hyun-Moo Shin, Department of Civil & Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea
Phone: +82-51-620-4736
E-mail: hshin@ks.ac.kr

알려진 자연함유량은 0.560 mg/Kg으로 우려기준(농경지)인 6 mg/Kg에 비해 매우 낮은 농도이다³⁾. 그러나, 비소는 금속산업, 화석연료의 연소, 비소함유 광석의 제련 및 비소포함 농약의 사용 등과 같은 인위적인 산업활동에 의하여 토양 내 축적될 수 있으며, 이로 인하여 광산, 제련소, 폐기물 매립장, 화학 무기 폐기장 등 근처 토양에서 높은 농도로 검출되고 있다^{3,4)}. 특히, 폐금속 광산에서 발생한 광산 폐기물 내에 포함된 비소는 주변 지하수, 하천 및 농경지에 심각한 문제를 야기하고 있다^{5,6)}.

폐 금속광산 폐기물은 폐 광미, 폐 광재 및 폐석으로 구성되어 있으며, 일반적으로 폐광미가 주된 오염원 역할을 하고 있다. 폐광미 내에 존재하는 비소는 일반적으로 비화철 또는 황화철과 같은 황화 광물질에 포함되어 있으며⁶⁾ 이러한 황화물은 비소와 황산염을 배출하여, 물의 산도 및 비소의 농도를 높게 된다.

중금속 오염토양의 정화, 복원 방법으로는 토양 세척(soil washing), 동전기 정화(electrokinetic remediation), 화학용매추출(chemical extraction), 열탈착 처리법(thermal desorption treatment), 고형화(solidification) 및 안정화(stabilization) 등의 방법이 있다. 이들 각각의 방법들은 토양의 퇴적 형태에 따라 나타나는 수많은 유기 및 무기성 오염물질을 정화하는데 서로 장단점을 가지고 있으므로 복합적인 방법을 사용해야 효과를 높일 수 있다⁶⁾. 토양세척 및 화학 용매추출 방법은 광산퇴적토와 같이 미세한 토양에는 부적합하며, 열탈착 처리방법은 휘발성 유기물의 제거에 적합한 방법이다. 또한 고형화 및 안정화 방법은 오염물질을 근본적으로 제거하는 방법이 아니며, 단순히 위해성을 저감시키는 방법이다. 따라서, 광산 퇴적토와 같은 세립질 토양에 흡착된 이온성 오염물의 제거를 위해서 동전기적 정화처리(electrokinetic remediation)가 훌륭한 대안으로 고려되어 많은 연구가 이루어지고 있다⁸⁾.

동전기적 정화처리 공법은 전기삼투와 이온 이동현상에 의하여 투수성이 매우 낮은 점성토로부터 오염물질을 제거할 수 있으며, 매립장의 수평 및 연직차수, 지중 내 오염물질 우회, 차수막 천공보수 등 적용성이 매우 다양하고 효과적인 방법으로 알려져 있다⁸⁾.

오염토양의 동전기적 정화처리법은 토양 내 전극을 삽입하여 전류를 통과시켜 오염물질을 토양입자로부터 탈착 후 간극수내 이온물질로 이동되게 한 후 전기장에서 제거할 수 있게 하는 것으로, 토양의 간극크기나 조직의 분포에 크게 영향을 받지 않기 때문에 기존의 양수펌핑 기법보다 세립토에서 물과 오염물을 더욱 효과적으로 이동시킬 수 있다. 특히,

극성을 가진 오염물질의 제거에 매우 효과적이며 중금속, 방사능 물질, 페놀, TCE(trichloroethylene), 톨루엔(toluene) 등 유기 및 무기물질의 제거가 가능한 것으로 평가되고 있어, 향후 큰 잠재력과 다른 분야에의 응용가능성이 커지고 있다.

토양에 전기를 적용하면 여러 복잡한 전기화학작용이 발생한다. 이러한 특성 변화는 동전기적 정화처리 반응에 영향을 미치며 매체에서 이온 특성, 전기·수리화학적 전도성, 점토화학 등의 특성 계수들 간의 복잡한 상호반응에 의하여 총 시스템의 반응이 달라진다.

지금까지의 동전기를 이용한 중금속오염토의 복원은 대부분 Pb, Cu, Cd, Zn 등의 양이온에 대하여 이루어 졌으며, 비소와 같이 토양내에서 음이온 상태로 존재하는 준금속에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 특히 폐광산의 퇴적된 광미에 포함된 비소 오염 토양에 대한 동전기적 정화처리 기술 적용에 대한 연구는 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 폐금속 광산에서 채취된 광미 퇴적토로부터 비소를 제거하기 위하여, 연속추출, 다양한 용매를 이용한 탈착실험 및 이를 토대로 얻은 자료를 동전기 방법에 적용하여 효과적인 제거결과를 얻고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구를 수행하기 위한 광산퇴적토는 부산 근교에 위치한 폐 금속광산인 I 광산의 폐광미 퇴적장으로부터 채취하였다. I 광산의 주요 광종은 금, 은, 동, 유화철, 중석 등으로 1930년 채광이 시작되었으며, 1994년 폐광되었다.

채취된 토양 시료는 실내에서 풍건한 후 입경 2 mm의 체로 친 다음 실험에 사용할 때까지 라벨이 부착된 플라스틱 용기에 보관하였다.

토양 시료의 화학적 조성은, X선 형광분석기(Automatic Sequential WD type X-ray Spectrophotometer; SHIMADZU, XRF-1700)를 이용하였으며, Table 1에 나타난 바와 같이 SiO₂가 전체의 약 70%, Al₂O₃가 13%, Fe₂O₃가 6.0%를 차지 하였으며, As₂O₃는 0.3%함유되었다.

본 실험에 사용된 퇴적토양 시료의 물리화학적 특성을 살펴보면 광물조성은 1차 광물이 석영, 2차 광물은 illite로 나타났고, 유기물 함량은 0.91%, 토성은 sandy loam으로 판별되었으며, 양이온 교환능력(CEC)은 2.32 meq/100 g, 토양의 초기 pH는 3.52로 산성화 되어있었다.

토양 중 As는 토양오염공정시험방법 중 디에틸 디티오카르바민산은법을 이용하여 분석하였으며, 937 mg/Kg으로 나타났다.

동전기법에 의한 폐 중금속광산 퇴적토 내의 비소제거 특성

Table 1 Chemical compositions of mine deposit(wt. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
69.5	12.8	6.0	4.8	2.7	0.9	0.6	0.4
TiO ₂	As ₂ O ₃	MnO	CuO	P ₂ O ₅	ZnO	The rest	Organic Content
0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.9

2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 동전기 정화 실험장치는 Fig. 1에 도시된 바와 같이 실험 세트와 유출액을 저장 및 측정할 수 있는 메스실린더, 전기회로, 전원공급장치, 그리고 유입, 유출액의 pH를 측정할 수 있는 pH 메타 등으로 구성되어 있다. 실험장치는 전기적 절연과 측면에서의 압력을 견딜 수 있는 5 mm 두께의 아크릴 판 재질을 사용하였으며, 장치는 너비 10 cm, 높이 15 cm, 그리고 길이 29 cm의 규격을 가지며 양쪽 수조 내 전극의 간격은 16 cm로 하였다.

실험에 사용된 전극은 가격이 저렴하고 널리 이용되는 흑연전극과 전기분해반응에 의한 화학적 활성이 적은 백금-티타늄 전극을 사용하였다. 음극에 사용된 흑연전극은 지름 0.5 cm, 길이 16.5 cm의 막대형으로 전극 10개를 지지대를 사용하여 고정하였다. 또한, 여과지와 플라스틱 망으로 구성된 스크린을 설치하여 토양시료 투입부와 양쪽 수조를 분리하였다. 여과지는 이온성 물질의 투과는 원할하도록 하고 토양 시료 등 입자상 물질은 수조 내 유입을 막기 위하여 사용되었으며, 플라스틱 망은 여과

지를 지지하는 역할을 한다.

전력의 공급은 직류 출력전압은 0~600 V까지, 전류는 0~200 mA까지 조정이 가능하도록 제작된 것을 사용하였다. 본 연구에서는 전기분해산물의 생산율을 일정하게 하고, 그에 따른 경계층에서의 화학적 분석을 간편하게 하기 위하여 정전류 조건을 선정하였다⁹⁾. 그리고 토양 시료에서는 위치별 전압을 측정하기 위하여 얇은 구리판을 사용하였다.

그리고 동전기학적 세트 속에 투입되는 시료는 압밀도구를 사용하여 일정한 압밀을 얻은 것을 사용하였다¹⁰⁾.

2.3. 실험방법

광산퇴적토에 대한 동전기 정화실험에 앞서, 토양 시료의 기초적인 특성을 파악하고 존재형태별 특성을 알아보기 위하여 연속추출실험을 행하였고, 중금속의 존재상태에 따른 함량 및 분율의 분석은 풍건 토양 4 g을 35 ml 원심분리용 튜브에 취하여 Table 2의 절차에 따라 단계별로 용출시켰다. 각 단계별 용출이 끝난 시료는 초고속 원심분리기(Sigma, 3K30)를 사용하여 15,000 rpm에서 20분간 원심분리 후 여

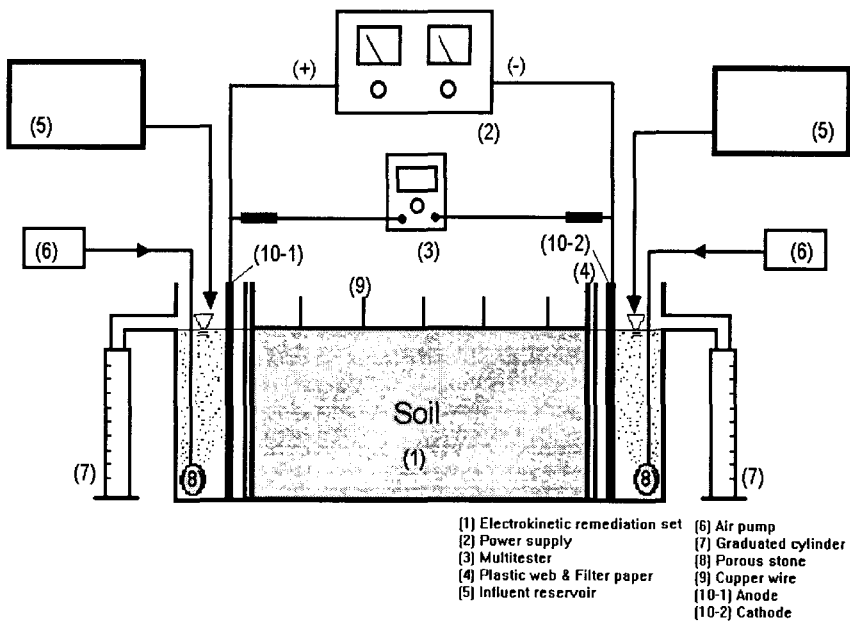


Fig. 1. Schematic diagram of the electrokinetic process.

Table 2 Conditions for sequential chemicals extraction

Extraction order	Designated form extracted	Reagent/ Method	Extraction time	Solids : reagent volume ratio
1	Water soluble	Distilled water	16 h	1 : 5
2	Exchangeable	1.0M KNO ₃	16 h	1 : 5
3	Organic bound	0.1M Na ₄ P ₂ O ₇	16 h	1 : 5
4	Carbonate bound	0.1M EDTA	16 h	1 : 5
5	Sulfide bound	1.0M HNO ₃	16 h	1 : 5
6	Residual	HNO ₃ +HCl(1:3)	-	-

과지로 여과하여 As는 디에틸디티오카르바민산은법을 이용하여 분석하였다¹¹⁾.

광산퇴적토에 대한 탈착실험은 광산 퇴적토 5 g 과 증류수, 초산완충용액, citric acid (50 mM) + SDS (sodium dodecyl sulfate, 0.5%), 그리고 0.1N HNO₃ 용액을 고액 비 1 : 10으로 하여 각각 100 ml 를 폴리에틸렌 병에 넣고, 항온 진탕기를 이용하여 25°C 에서 각각 10분, 20분, 30분, 40분, 1, 2, 3, 6, 12, 24 시간 별로 탈착실험을 행한 후 여과하여 디에틸디티오카르바민산은법을 이용하여 비소를 분석하였다.

또한, 동전기 항상실험에서는 앞서 행하여진 정전류(100 mA)와 정전압 상태(20 V)에서 얻은 결과를 바탕으로¹⁰⁾ 정전류 조건에서 초산완충용액, 유기산과 음이온성 계면활성제의 혼합액, 그리고 0.1N 질산 등의 항상제를 사용하여 운전시간 10 일에 걸쳐서 광산퇴적토에 대한 실험을 행하였다.

실험 중에는 공급전압, 시료 내에서의 전압, 양쪽 수조의 pH, 전기삼투유량 등이 측정되었고 가동시간 이후에는 토양시료를 8 개의 section으로 자른 후 각 section에 대하여 토양의 pH, 함수율, 오염물질 잔류량 등을 분석하였다.

하는 상태이다. 토양내 미량원소의 화학종은 대부분 화학적 추출과 같은 기계적인 분획법을 이용하여 분석하지만, 특정 화학종을 직접적으로 결정하는 것은 사실상 불가능하다.

연속추출법은 토양시료를 신중하게 선정한 화학용액을 사용하여 점차로 그 강도를 증가하면서 지화학적인 분율을 구별하는 것이다¹⁰⁾. 이와 같은 연속추출법은 단지 중금속의 분획을 통한 대략적인 정보를 제공할 뿐 정확한 농도를 결정할 수는 없지만, 중금속과 관련된 고형물의 종분화를 위하여 오늘날 매우 빈번하게 사용되는 방법이다¹²⁾.

Fig. 2에서는 "I" 광산 퇴적토내 비소의 존재형태별 분포에 대해 나타내었다. 사용된 오염토양 내 존재하는 비소는 다음의 순으로 평가되었다. 즉, Organic bound (42.40%) > Residual (38.32%) >> Sulfide bound (9.57%) > Carbonate bound (7.33%) > Water soluble (1.96%) > Exchangeable (0.42%).

이와 같이, 본 연구에 사용된 폐광산 퇴적토 내의 비소는 물에 의해 쉽게 용출 가능한 수용성 및 교환가능성 분율은 단지 각각 1.96%와 0.42%로서 2.5%

3. 결과 및 고찰

3.1. 연속추출

동전기 정화 기법에 의한 폐 금속광산 퇴적토 처리에 있어 중금속의 제거율은 각 금속종들의 이동성과 물리화학적 형태에 따라 결정된다. 이러한 금속종들의 존재형태에 대한 분석은 일반적으로 연속추출법을 이용하게 된다.

토양에서 미량 원소들은 다른 용해도와 이동성을 가진 어떤 집합체(pool 또는 sink) 내에 존재하며, 고형물 내에서는 일반적으로 6가지로 구분된다¹⁾. 즉, (i) 분산 이온 또는 교환가능 영역인 외부권에 착체(outer-sphere complex)된 상태; (ii) 내부권 착체(inner-sphere complex)을 한 상태; (iii) 비 용해성 유기물과 결합된 상태; (iv) 순수 또는 혼합된 고형으로서 침전 또는 공침된 상태; 마지막으로 (v) 2차 광물질 또는 (vi) 1차 광물질의 구조 내에 존재

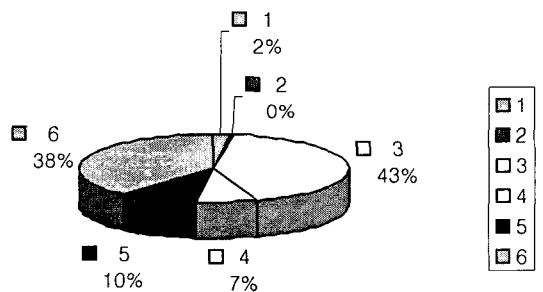


Fig. 2. Distribution of chemical forms of arsenic in soil by sequential chemical extraction.

- 1: Water soluble fraction,
- 2: Exchangeable fraction,
- 3: Organic bound fraction,
- 4: Carbonate bound fraction,
- 5: Sulfide bound fraction,
- 6: Residual fraction

이하의 낮은 값을 보이고 있다. 이는 오랜 세월동안 지하수 및 강우에 의한 용출 및 풍화과정을 거치면서 용출가능한 부분의 용출이 일어났기 때문으로 판단된다. 반면, 강산 또는 강염기 조건에서만 용출 가능한 유기태(organic bound), 탄산염 태(carbonate bound) 및 황화물 태(sulfide bound)는 각각 42.4%, 7.33%, 9.57%를 차지하고 있는 바와 같이 퇴적토 내의 비소를 제거하기 위해서는 토양을 강산 또는 강염기 환경에 노출시켜야함을 판단할 수 있다. 동전기는 전기분해에 의해 강산과 강염기 조건이 토양 내에 유도되는 방법이므로 이와 같은 목적을 달성할 수 있는 방법이라고 추론할 수 있다.

또한, 여기서 왕수와 같은 강산화 조건이 아니면 용출할 수 없는 결정체내에 존재하는 잔류태(residual) 비소의 분율이 38.32%로, 이는 자연 조건하에서 안정된 상태이므로 비록 농도가 높다고 하더라도 용출 가능성은 없는 부분이다.

3.2. 비소 탈착

광산 퇴적토로부터 중금속 추출을 위한 용매의 효과를 파악하기 위하여 증류수와 동전기방법의 향상제로 고려되는 0.1 N HNO₃, Citric acid + SDS 및 Ethanoic buffer와 같은 4가지 다양한 용매를 사용하여 탈착 실험을 수행하였으며, Fig. 3에서는 비소의 초기농도에 대해 탈착된 농도비를 시간의 경과에 따른 함수관계로 나타내었다. 결과에서 보듯이 4가지 용매 중 증류수와 초산완충용액의 사용은 24 시간 반응 후 단지 0.67% 와 0.26%로 거의 탈착이 이루어지지 않았으나, citric acid (50 mM) + SDS (0.5%)을 사용하였을 때 다른 용매와는 다르게 77.3%의 높은 탈착율을 보였다. 0.1N의 HNO₃를 사용 시는 12.65%의 탈착율을 얻어, 동전기 법을 위해 고려되는 4가지 용매 중 citric acid + SDS 가 비소의 제거에는 효과적일 것으로 판단할 수 있었다.

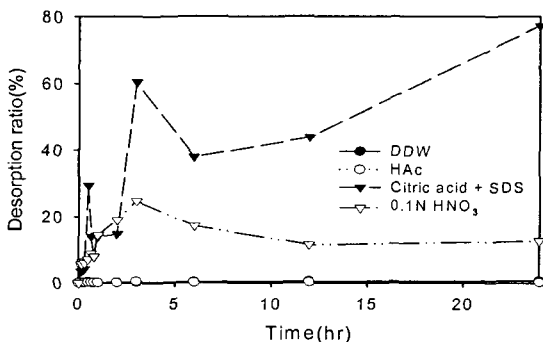


Fig. 3. Desorption of arsenic from mining tailings with various extractants.

3.3. 동전기에 의한 비소 제거

연속 추출 및 동전기법에 의한 정화효과 향상을 위한 4가지의 용액에 대한 회분식 탈착 과 같은 일련의 실험에 의하여, 광산 퇴적토에 대한 동전기 정화기법의 적용가능성 검토가 이루어졌다.

본 연구에서 비소 제거를 위해 적용된 동전기 정화효율 향상 실험은 이미 검토가 이루어진⁹⁾ 결과를 바탕으로 100 mA 정전류 공급 조건에서 수행되었다. 정전류 조건의 채택은 장치 내에 일정한 전하율을 유지할 수 있으며, 이러한 실험조건은 수조 내에서의 전기분해산물의 생산율을 유지하고 실험에 대한 평가를 용이하게 한다고 하였다¹³⁾. 그리고, 정¹⁴⁾은 전류 공급량을 증가시킬수록 중금속의 제거량도 증가하였다는 연구결과를 보이기도 하였으며, 동전기 정화 시 향상제 사용에 대한 평가를 보다 쉽게 할 수 있는 장점이 있다고 하였다. 이 실험에서 정¹⁴⁾은 50 mA의 정 전류 조건에서 30일간 동전기 장치를 가동하여 초기농도가 5,000 mg/kg인 Pb를 95%까지 제거하였다고 하였다.

Fig. 4에는 여러 가지 용액을 향상제로 사용하여, 정전압 조건에서 광산퇴적토에 동전기를 적용한 결과 pH 변화를 반응기 내 토양이 담겨있는 길이(L)에 대하여 양극으로부터 절취된 길이(X)에 대하여 표준화(normalize)하여 나타냈다. Fig. 4는 정화 실험 종료 후, 시료를 양극(anode)으로부터 각각 2 cm 씩 총 8 section에 대하여 절취한 후, 각 section 지점의 pH를 측정된 결과이다. 양극부근에서 pH는 2~3.5의 낮은 범위를 보였고, 음극부근에서는 pH 4~10의 범위를 보였다. 전기장에서 산전선의 전달율은 동전기 정화와 전기삼투흐름 모두에 중요한 영향을 미친다. 이러한 전달율은 모든 종류의 흙에 동일하게 적용되는 것이 아니며, 전기적인 경사와

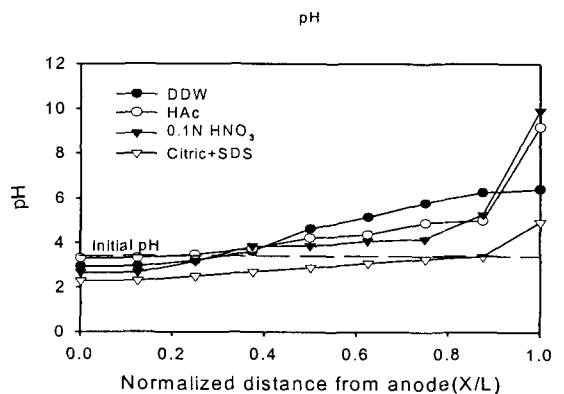


Fig. 4. Distribution of pH in soil matrix according to normalized distance from anode. X: distance from anode (cm), L: length of soil matrix (cm).

밀접한 관계가 있다¹⁵⁾.

수소이온의 이동속도는 수산화 이온의 이동속도 보다 빠르기 때문에 토양 내 수소이온에 의해 형성된 산전선(acid front)은 음극(cathode)쪽으로 치우치게 된다. Dean¹⁶⁾은 H⁺의 이동성은 362.5×10⁵ cm²/V/sec이며, OH⁻의 이동성은 205.8×10⁵ cm²/V/sec라고 하였다. 증류수와 0.1 N HNO₃ 용액을 사용한 경우 양극(pH 약 2.5 - 3)과 음극(pH 약 9.5-10)에서의 뚜렷한 pH 차이를 보이고 있으나, 유기산과 SDS 혼합액의 경우는 음극 부근영역에서 토양의 pH가 4.95로 비교적 낮은 값을 유지하였다. 이는 초산 완충용액과 citric acid + SDS 용액의 완충효과로 인하여 양극에서 발생된 수소이온의 음극으로의 이동이 용이했기 때문으로 판단된다. 동전기에 의한 중금속의 제거는 산전선의 이동을 촉진시켜 토양을 산성화하여 중금속의 용해도를 증가시켜, 음극으로 이동시킨 다음 제거하는 것이다. 따라서, 이와 같이 산전선의 이동에 따른 토양 내 pH 분포는 citric acid + SDS 및 초산완충 용액이 비소의 제거에 효과적인 환경을 제공하고 있다.

동전기 적용을 통하여 측정된 비소의 이동성은 Fig. 5에 양극으로부터 토양길이에 따른 분포로 나타내었다. 비소의 경우에는 다른 양(+)이온성 금속과는 다르게 일반적으로 산화조건하에서 음(-)이온성 금속인 H₂AsO₄⁻(pH 2~7), HAsO₄²⁻(pH 7 부근)과 같은 존재형태의 산화물을 나타내며, 환원조건에서는 전하를 띄지 않은 H₃AsO₃⁰(>pH 9) 형태로 존재한다고 하였다¹⁷⁾.

본 연구에서 나타난 일반적인 토양 pH 범위가 pH 3~6(초산완충용액 및 citric acid+SDS) 이므로, 토양 시료내 비소의 존재형태는 pH가 2~7의 범위에 해당되는 H₂AsO₄⁻일 것으로 판단된다. 따라서 비소의 이동경향은 음극으로 이동하는 다른 금속중

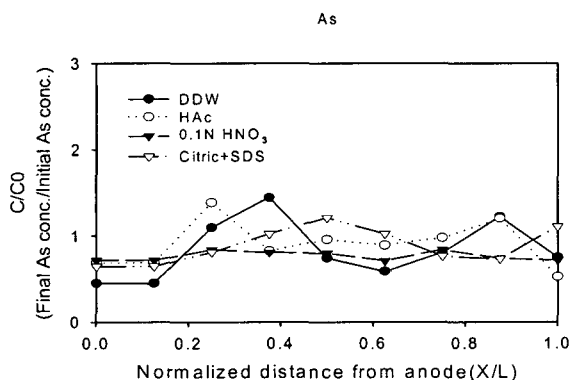


Fig. 5. The normalized distribution of relative arsenic concentration in soil matrix from anode after applying 4 different kinds of electrolytes.

과⁹⁾는 달리 양극 방향으로 이동하며, 이러한 경향은 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 비소는 적용된 모든 전해질에 대해 양극 또는 음극 한쪽으로 이동하기 보다는 토양매체의 중간 지점에 주로 분포하고 있으며, 이 지역에서는 초기 농도보다 높은 축적을 보이고 있다. 이는 비록 토양내에 존재하는 비소가 음전하를 띄고 있어 양극으로 이동하려는 경향이 강하나, 다른 이온들에 의해 발생하는 전기삼투 유량의 음극으로 이동하려는 경향과 상충되어 중간 지점에 머물게 된 것으로 판단된다¹⁸⁾. Fig. 6은 토양 내 분포하는 전체 비소의 질량에 대한 각 section별 비소의 질량 분포로 나타난 것이다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 대부분의 비소는 토양매체 중간에 분포하며, 향상제의 종류에 따른 뚜렷한 많은 차이는 보이고 있지 않다.

질량분포에 따른 평가에서 1~20% 정도의 질량 오차(discrepancy)가 발생되었으나, 이는 광산 퇴적토 시료의 불균질성과 전극 및 장치 등에 흡착된 물질의 완전한 회수가 이루어지지 않아 발생한 것으로 판단된다. 그러나, 양극수조와 음극수조 내의 분석된 비소의 농도결과를 비교할 때, 음극 수조에서는 비소가 거의 검출되지 않은 반면 양극 수조에서는 비록 낮은 농도이지만 비소가 검출되었다. 이는 토양내의 비소가 음극보다 양극으로의 이동이 더 지배적이었음을 명확히 보여주고 있다.

광산퇴적토로 부터 제거된 비소(토양 초기농도 기준)는 citric acid + SDS (18.6%) > 0.1 NHNO₃ (8.1%) > 초산완충 용액 (7.4%) > 증류수 (6.6%) 순으로 그리 높은 제거율을 보이지는 않았지만, 이는 전술된 연속추출의 결과를 고찰해 볼 때, 용출 가능한 부분인 2.5% 보다는 모두 높은 값을 보이고 있

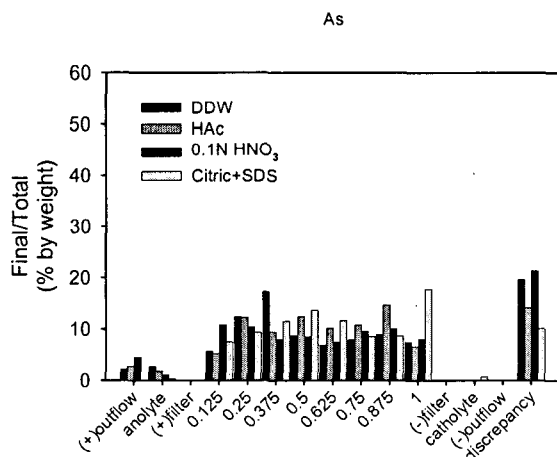


Fig. 6. Distribution of total arsenic in soil, reservoir, and effluent.

어, 동전기 적용에 따른 비소의 제거가 촉진되었음을 알 수 있다. 또한, 본 연구를 통하여 잔류태로 존재하는 약 38%의 비소를 제외한 부분을 효과적으로 제거하기 위해서는 다른 종류의 향상제 고려 및 운전조건의 변환 등에 대한 지속적인 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

폐금속 광산에서 채취된 광미 퇴적토로부터 비소를 제거하고자, 연속추출, 다양한 용매를 이용한 탈착실험 및 이를 토대로 얻은 자료를 동전기 방법에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구에 사용된 퇴적토를 연속추출법을 이용하여 분석한 결과, 오염토양 내 존재하는 비소는 물에 의해 쉽게 용출 가능한 수용성 및 교환가능성 분율은 단지 각각 1.96%와 0.42%로서 2.5% 이하의 낮은 값을 보이고 있으며, 잔류태 38.3%를 제외한 약 59%의 비소 제거를 위해서는 강산 또는 강염기 환경이 필요하였다.

동전기공정의 제거 효율을 향상시키기 위하여 고려된 증류수, 초산완충용액, 0.1 N HNO₃, 및 citric acid (50 mM) + SDS (0.5%) 4가지 용매를 사용하여 24시간 동안 회분식 탈착 반응을 시킨 결과 citric acid (50 mM) + SDS (0.5%)을 사용하였을 때 다른 용매와는 다르게 77.3%의 높은 탈착율을 보였다.

동전기법에 의해 광산퇴적토로부터 제거된 비소(초기 오염토양 농도 기준)는 citric acid + SDS (18.6%) > 0.1 NHNO₃ (8.1%) > 초산완충 용액 (7.4%) > 증류수 (6.6%) 순으로 그리 높은 제거율을 보이지는 않았지만, 양극수조와 음극수조 내의 분석된 비소의 농도는 토양내의 비소가 음극보다 양극으로의 이동이 더 지배적이었음을 명확히 보여 주고 있다.

감사의 글

이 연구는 2003학년 2학기 경성대학교 연구년 과제로 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

- 1) Herreweghe, S. V., R. Swennen, C. Vandecasteele, and V. Cappuyns, 2003, Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples, *Environ. Pollution*, 122, 323-342.
- 2) 환경부, 2005, 2004년도 토양측정망 및 실태조

- 사, 11-1480000-000669-01, 4.
- 3) Azcue, J. M., A. Mudroch, F. Rosa and G. E. M. Hall, 1994, Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jack of Clubs Lake, BC. *Environ. Technol.*, 15, 669-678.
- 4) Schneider, J. F. and D. Johnson, 1999, Portable X-ray fluorescence spectrometry characterization of arsenic contamination in soil at a German military site, AT-PPROCESS 1998-1999(Pub.1999), 4(1&2), 12-17.
- 5) Routh, J. and M. Ikramuddin, 1996, Trace-element geochemistry of Onion Creek near Van Stone lead-zinc mine(Washington, USA) chemical analysis and geochemical modeling, *Chem. Geol.*, 133, 211-224.
- 6) Roussel, C., H. Bril and A. Fernandez, 2000, heavy metals in the environment. Arsenic speciation: involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes, *J. Environ. Qual.*, 29, 182-188.
- 7) 정의덕, 강신원, 백우현, 2000, 유기산 추출에 의한 철 폐광산 오염토양의 복원, *한국 환경과학 회지*, 9(1), 43-47.
- 8) Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh, 1993, Principles of electrokinetic remediation, *J. of Environ. Sci. Technol.*, 7(13), 2638-2647.
- 9) Acar, Y. B., R. J. Gale, G. Putnam and J. Hamed, 1989, Electrochemical processing of soils: Its potential use in environmental geotechnology and significance of pH gradients, 2nd International symposium on environmental geotechnology; Shanghai, China, Envo Publishing, Bethlehem, PA, 1, 25-38.
- 10) Lee, C. E. and H. M. Shin, 2003, Electrokinetic removal and removal characteristics of heavy metals from metal-mining deposit, *J. of Environmental Sciences*, 12(2), 227-236.
- 11) Delfino, J. J. and R. E. Enderson, 1978, Comparative study outlines methods of analysis of total metal in sludge, *Water & Sewage works*, 125(RN), R32-R48.
- 12) Pickering, W. F., 1981, Selective chemical extractions of soil components and bound metal species, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 12, 233-266.
- 13) Tack, F. M. G. and M. G. Verloo, 1995, Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review,

- Intern. J. Environ. Anal. Chem., 59, 225-238.
- 14) Rodsand, T. and Y. B. Acar, 1995 Electrokinetic extraction of lead from spiked Norwegian marine clay, 2000 Environment, Geotechnical Special Publications, 2(46), 1, 51-1563.
 - 15) 정하익, 1996, Electrokinetic 정화기술에 의한 오염지반내의 중금속 제거, 인하대학교 대학원 박사학위논문, 75pp.
 - 16) Alshawabkeh, A. N. and Y. B. Acar, 1996, Electrokinetic remediation. II: Theoretical model, J. of Geotechnical Engineering, 122(3), 196-286.
 - 17) Dean, J. A., 1985, Lange's Handbook of Chemistry, 14th. Edition, McGraw Hill, New York, 1856pp.
 - 18) Ribeiro, A. B., E. P. Mateus, L. M. Ottosen, and G. Bech-Nielsen, 2000, Electrolytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate-treated timber waste, Environ. Sci. & Technol., 34(5), 784-788.
 - 19) 윤삼석, 2002, Electrokinetic 기술에 의한 광산 퇴적토의 중금속 정화 특성, 경성대학교 박사학위 논문, pp.107-124.