

달천광산 주변 토양 내 비소의 존재형태 및 토양세척법에 의한 제거

한경욱 · 신현무

경성대학교 공과대학 건설환경공학부
(2007년 11월 5일 접수; 2008년 1월 21일 채택)

Fractionation and the Removal of Arsenic-Contaminated Soils Around Dalchŏn Mine Using Soil Washing Process

Kyung-Wook Han and Hyun-Moo Shin

Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea
(Manuscript received 5 November, 2007; accepted 21 January, 2008)

Abstract

This study has been carried out to examine the feasibility of soil washing process for reducing arsenic contamination level of soil around Dalchŏn Mine. The results of physicochemical tests of the target soil showed that pH was weak alkalic ($\text{pH} \approx 7.8$), soil texture was coarse sand, and organic contents (5.7%) and CEC (Cation exchange capacity; 21.5 meq/100 g) were similar with those of soils generally found in Korea. Contamination levels of arsenic were found to over 201 mg/kg which exceed the Korea standard levels of countermeasure and concern. To investigate chemical partitioning of heavy metals, sequential extraction procedures were adopted and it was found that arsenic was predominantly associated with the residual fraction among five fractional forms as much as over 85%, which is demonstrating that only less than 15% of all might be vulnerable to a selected washing agents. Among 6 kinds of washing agents applied on the screening for arsenic-contaminated soil, HCl and H_3PO_4 solution were selected as promising washing agents. In comparison with HCl and H_3PO_4 solutions for arsenic washing by kinetic experiment in the change of pH, soil-solution ratio, temperature, and washing solution concentration, H_3PO_4 solution was determined to best one of agents tested, which showed faster washing rate than HCl to accomplish regulatory goal.

Key Words : Arsenic contaminated soil, Soil washing, Mine tailings, Sequential extraction.

1. 서 론

산업 활동의 고도화 및 다양화가 이루어짐으로 인하여 발생하는 오염물질의 양 또한 증가하였다.

이에 따라 수질 및 대기오염 문제뿐만 아니라 토양 오염 또한 새로운 문제로 대두 되었다. 국내에서 발견되는 오염토양은 1987년에 전국토의 1.5% 이었으며, 2010년 6.6%로 지속적인 증가가 예상되며, 특히, 폐 광산의 중금속 오염은 이들 중 중대한 부분을 차지하고 있다¹⁾.

국내광산은 석탄광산, 금속광산, 기타 석회석광산 등으로 구분되며 이중 금속광산은 1920~1930년

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

대 이후 개발되다가 경제성 저하 등의 이유로 복구되지 않은 채 전국에 약 906개가 방치되어 있으며, 방치된 금속광산의 갱내수 및 광미 등으로 인하여 주변 토양은 물론 하천수, 지하수 등이 유해중금속에 오염되어 주민들의 건강을 위해할 우려가 있다²⁾.

휴 · 폐광산의 폐석, 폐광미 및 주변토양은 유해중금속인 비소, 카드뮴, 구리, 납, 수은, 크로뮴 등을 다량 함유하고 있으며, 특히 비소는 독성이 강한 발암성 물질로 주변 환경을 크게 오염시키고 있다^{3,4)}.

비소는 준금속(semimetallic) 원소로 산화상태에 따라 무기형태의 경우 arsenate[As(V)], arsenite[As(III)], arsenic metal[As(0)]으로 존재하며 소량으로 메틸기나 다른 유기물과 결합한 형태로 나타난다. 환원형태인 As(III)은 As(V)에 비하여 용해도와 이동도가 증가하여 자연계에서 상대적으로 훨씬 더 높은 독성을 가진다. 또한 pH와 Eh의 조건에 따라 H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HA_2O_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , H_3AsO_3 , H_2AsO_4 , $HAsS_2$, As_2S_3 , AsS_2^- , AsH_3 , As 등의 다양한 형태로 존재한다⁵⁾.

이러한 비소로 오염된 토양을 복원하는 기술로는 전기영동법, 굴착/매립법, 고형화/안정화법, 토양세척법, 식물정화법 등이 있다⁶⁾. 전기영동법은 에너지 및 비용이 많이 들고 굴착/매립법은 운반비용 및 도시통과 시 주민 반대가 크고 고형화/안정화법은 부피가 커지며, 식물정화법은 처리시간이 길고 고농도의 오염물질에는 적합하지 못하다. 반면 토양세척법의 경우 유해 유기오염물질 및 중금속을 동시에 처리할 수 있고, 단기간에 오염토양 부피를 현저하게 줄일 수 있으며, 처리 후 토양을 재이용할 수 있는 장점이 있다.

이 기술은 국토가 협소한 유럽에서 많은 연구가 수행되어왔고, 현재 폭넓게 이용되고 있으며, 미국에서도 최근 토양세척 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고 현장에도 적용하는 사례가 많아졌다. 또한 국내에서도 이에 대한 적용사례 및 연구⁶⁻⁸⁾들이 진행되고 있으나, 토양의 지질학적, 구조적, 또는 오염물질의 존재상태의 다양성으로 말미암아 오염토양 각각에 대한 구체적인 연구가 필요하다. 이와 같은 토양세척은 물리적인 처리와 함께 다양하고 적합한 세척액을 통한 화학적 처리를 동시에 기대할 수 있다. 그러므로 대상이 되는 물질의 특성에

맞는 세척액을 선정하는 것이 무엇보다 중요하다. 특히, 본 연구대상 부지는 삼한시대부터 철광석의 채굴이 이루어진 곳으로 주로 자철석, 중석, 유비철 등이 채광되어 왔으나, 철광석의 생산량이 점점 줄어들자 1993년 6월에 철광석의 생산이 중단된 지역이다. 따라서, 비소에 의하여 오염된 토양은 유비철석에서 기인함을 알 수 있다.

일반적으로 중금속들을 추출하기 위해서는 주로 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)나 NTA (Nitrilotriacetic acid) 같은 킬레이트제 또는 H_2SO_4 , HCl과 같은 산이 고려되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 6가지의 세척액에 대하여 선정실험을 통하여 비소 처리에 가장 효과적인 세척액을 선정하고, 선정된 세척액에 대한 고액비, 온도, 세척액의 농도(pH) 및 입도 등 세척 시스템의 설계에 필요한 영향인자들을 도출하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 토양은 1993년까지 철광석 생산이 이루어진 울산시 북구 달천동의 폐 광산 지역으로부터 채취하였다. 표층 0~15 cm의 토양을 채취하여 자연건조 하였으며, 2 mm의 표준체를 통과한 시료를 실험에 사용하였다.

2.2. 물리화학적 분석

오염토양의 입도분석을 위해 ASTM E11 입도 분석용 표준체를 사용하여 체 진동기에서 분별한 후 각 입자별 중량을 측정하였으며, U.S.D.A법⁹⁾으로 토성을 결정하였다.

토양 유기물 및 토양 pH는 토양오염 공정시험법에 따라 측정하였다¹⁰⁾. 양이온교환용량(C.E.C)은 농촌진흥청의 분석법에 따라 1 N 초산암모늄법을 사용하여 결정되었다¹¹⁾.

비소 농도는 토양오염 공정시험법¹⁰⁾에 따라 1 N HCl로 추출하였으며, 추출된 용액은 비화수소발생장치(Varian VGA 77, UK)가 부착된 AA (Atomic absorption spectrophotometry : Varian 220FS, UK)로 분석하였다.

2.3. 연속추출법

토양세척 전에 토양에 존재하는 오염물질이 어떤

형태로 존재하는지를 아는 것은 오염물질의 제어뿐만 아니라 효율적인 토양 복원 방안을 찾는 데 중요한 과정이다. 연속추출법은 토양 구성물질과 중금속의 결합 상태를 해석할 수 있는 방법으로 넓게 사용되고 있다¹²⁾. 본 연구에서는 대상 금속인 비소의 존재 형태를 알아보기 위해 Table 1에 요약된 Tessier 등¹³⁾의 방법에 따라 교환태(exchangeable), 탄산염 결합태(carbonate bound 또는 specially adsorbed), 철/망간 산화물 결합태(Fe/Mn oxide bound), 유기물 결합태(organic bound), 및 잔류태(residual) 5 가지 형태로 분석하였다.

2.4. 세척액 선정

세척효율의 증대를 위해서 적절한 세척액 선정이 중요하며, 일반적으로 물, 계면활성제(surfactant), 산, 염기, 착염물질(chelating agent) 등이 세척제로 사용된다. 세척용액과 오염된 토양이 접촉하게 되면 오염물질은 세척용액과의 물리·화학적 작용에 의하여 토양으로부터 세척용액으로 이동하게 된다. 여기서 세척 유출수(contaminated elutriate)가 생성되므로 2차 오염을 방지하기 위해서는 이에 대한 적절한 처리도 필요하다^{14,15)}. 본 실험에서는 EDTA, HCl, HNO₃, CH₃COOH, H₃PO₄, citric acid 6 가지를 적용하여, 가장 효율이 좋은 것을 선정하였다.

세척제 선정 실험은 자연 건조된 시료 10 g을 용량 125 ml polyethylene병에 준비한 후, 농도 0, 1x10⁻³, 1x10⁻², 5x10⁻², 0.1, 0.5, 1 M으로 조제된 6가지 세척액을 각각 100 ml씩 정확히 취하여 미리 준비된 병에 넣은 다음 마개를 막고, 20°C의 항온 shaker에서

150 rpm으로 6시간동안 교반하였다. 교반이 끝난 시료는 반응 전, 후의 pH를 측정하였으며, 상등액은 5B 여과지로 여과한 후, AA로 분석하였다.

2.5. 세척속도 평가

2.4절의 실험에서 선정된 세척액에 대하여 세척 시간에 따른 중금속의 용출 정도를 평가하였다. 세척반응은 3 L 부피의 반응기에 2 L의 세척액을 채운 다음 오염토양 200 g을 넣어 토양과 용출액 비를 0.1로 하였다. 반응기는 기계식 impeller로 교반을 하였으며, 정해진 시간에 주사기형 시료 채취기를 이용하여 10 ml의 시료를 채취한 다음 즉시 여과하였다. 또한, 반응기는 일정한 반응온도의 유지를 위하여 냉온수 순환장치를 연결하였다. 반응에 따른 시료 채취는 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 min에 이루어졌으며, 각 시료 채취 때마다 pH를 측정하였다. 채취된 시료는 여과 후 AA를 이용하여 분석하였다.

반응속도에 따른 결과를 이용하여 반응속도 모델 및 반응속도상수를 결정하였으며, 토양오염우려 기준이하로 낮추기 위하여 필요한 시간을 평가하였다.

2.6. 고액비 실험

토양 대 세척액 비에 따른 영향을 평가하기 위해 토양 대 세척액 비를 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2로 하여 12시간 동안 반응 시켰으며, 반응이 끝난 후 여과하여 AA로 분석하였다. 실험은 125 ml polyethylene 병을 이용하였으며, 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온 수조 shaker를 사용하여 20°C로 유지하고,

Table 1. Summary of sequential extraction procedures

| Step | Operational definition | Chemical reagent and conditions |
|------|--|---|
| 1 | Exchangeable | 1 g is extracted at room temp. for 1 h with 8 ml of 1 M MgCl ₂ (pH 7) with continuous agitation. |
| 2 | Bound to carbonate or specially adsorbed | To Step 1 residue add 8 ml of 1M NaOAc adjusted to pH 5 with HOAc, shake for 5 h at room temp. |
| 3 | Bound to Fe or Mn oxide | To Step 2 residue add 20 ml of 0.04 M NH ₂ OH · HCl in 25 % HOAc at 96 °C for 6 hr. |
| 4 | Bound to organic and sulfide | To Step 3 residue add 3 ml of 0.02 M HNO ₃ and 5 ml of 30 % H ₂ O ₂ (pH 2) and heat to 85 °C for 3 h; finish with 5 ml of 3.2 M NH ₄ OAc in 20 % HNO ₃ and agitate for 0.5 hr. |
| 5 | Residual | To Step 4 residue add 2 ml of HClO ₄ and 10 ml of HF, heat to near dryness; finish with 1 ml of HClO ₄ , with the residue dissolved in 12 M HCl. |

반응이 끝난 즉시 용액의 pH를 측정하여 그 영향을 살펴보았다.

2.7. 입도 및 온도 영향

세척 효율에 미치는 입도 및 온도의 영향을 평가하기 위하여 항온수조 shaker를 이용하였으며, 125 ml polyethylene(Nalgene) 병을 이용하여 반응시켰다. 세척액은 0.5 M의 HCl과 H₃PO₄를 사용하였으며, 토양 대 세척액의 비는 1:10(0.1)으로 하였다. 반응은 12시간동안 하였으며, 반응이 끝난 시료는 여과하여 AA로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 물리·화학적 특성

Table 2에는 토양의 입도 분포에 따른 물리·화학적 실험 및 농도분석의 결과를 나타내었다.

체분석 결과, 토양 입자의 99% 이상이 0.075 mm 보다 큰 sand 이며, 80% 이상이 0.425~2 mm 범위에 분포하는 coarse sand의 토성을 가지고 있었다. 이러한 토성의 결과에 비추어 볼 때 본 실험에 사용된 토양은 토양세척에는 매우 적합한 범위에 있다고 할 수 있다. 오염토양의 pH는 7.61~7.97 범위로 약 알칼리성이었으며, 토양 유기물은 입도 0.425~0.250 mm를 제외하고는 4.11~7.30%의 범위를 나타내어 일반적인 토양의 유기물 함량인 5%에 근사한 값을 보였다. CEC는 21.5 meq/100 g으로 나타나 국내 일반 토양의 수치(10~30 meq/100 g)와 유사하였다⁹⁾. CEC가 높으면 이온교환 가능한 비율이 높아져 세척에 효과적이지만 대상 오염 토양은 CEC에 의한 세척효율을 기대하기는 어려울 것으로 판단된다. 비소의 농도는 토양오염공정시험법으로 분석한 결과 160~210 mg/kg의 범위로 토양오염 우려기준(‘나’

지역 20 mg/kg)을 10배 정도 초과하고 있음을 알 수 있었다.

3.2. 연속추출 실험 결과

오염토양 내 중금속은 존재형태에 따라 결합세기나 용출정도에 차이가 있다. 즉, 이온교환가능태는 미립자 표면에 중금속이 점토 등의 표면에 화학적으로 흡착된 것으로 그 결합력이 약하여 입자의 교환이나 pH 변화에 의해 쉽게 탈착, 이동될 수 있는 부분이다. 탄산염 결합태는 중금속으로 수층에서 pH가 낮아지면 쉽게 용출되는 부분이다. Fe 또는 Mn 산화물 결합태는 금속 산화물과 공침된 중금속으로, 점토에 광범위하게 존재하는 철이나 망간 산화물과 공침되어 있는 부분으로 혐기성 상태와 같이 산화/환원 조건이 변할 때 용출이 일어날 가능성이 크다. 유기물 결합태는 유기물에 흡착된 중금속 또는 유기물 분해에 의해 유화물로 존재하는 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의 분해 시 용출이 일어날 가능성이 크다. 잔류태는 광물의 결정 구조 속에 존재하는 중금속으로 자연적 환경에서는 거의 용출이 되지 않으나 풍화 및 분해 등에 의해서 용출될 가능성이 있다¹⁶⁾.

본 연구에서 비소는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 교환성 형태가 1.4%, 탄산염 형태가 3.2%, 환원성 형태가 9.7%, 산화성 형태가 0.7%, 그리고 잔류성 형태는 85.1%인 것으로 나타났다. 즉, 안정한 잔류성 형태가 매우 높은 것으로 평가되었다.

3.3. 세척액 선정

Fig. 2에 나타난 비소 용출효율의 결과를 살펴보면, H₃PO₄ 및 citric acid가 100% 제거율을 보이고 있다. Tokunaga와 Hakuta¹⁷⁾는 비소 오염 토양의 용출을 위하여, 여러 가지 세척액을 사용한 결과 9.4%의

Table 2. Physicochemical characteristics of the arsenic-contaminated soil

| Particle size(mm) | Particle size fraction(%) | Soil pH | Organic content(%) | As (mg/kg) | CEC (meq/100 g) |
|-------------------|---------------------------|---------|--------------------|------------|-----------------|
| 2.000< | 4.25 | 7.61 | 6.40 | 191.3 | 21.5 |
| 2.000 - 0.850 | 61.88 | 7.82 | 7.30 | 201.0 | |
| 0.850 - 0.425 | 21.95 | 7.80 | 6.24 | 211.9 | |
| 0.425 - 0.250 | 4.56 | 7.78 | 19.66 | 201.2 | |
| 0.250 - 0.106 | 6.86 | 7.89 | 6.26 | 175.4 | |
| 0.106 - 0.075 | 0.29 | 7.93 | 5.54 | 160.7 | |
| 0.075 > | 0.21 | 7.97 | 4.11 | - | |

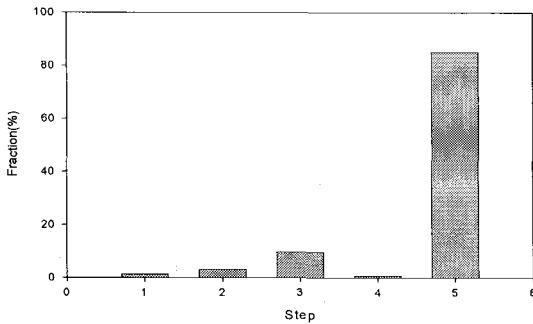


Fig. 1. Comparison of fraction-specific percentages of arsenic from soil by sequential extraction procedures.

농도로 6시간 반응 후 H_3PO_4 는 99.9%의 제거율을 얻었으며, 그 다음으로 HCl 과 HNO_3 가 각각 95%와 60%의 효율을 보였다고 하였다. 이와 같이 H_3PO_4 는 비소의 제거에 탁월한 효과를 보이는 것을 알 수 있었다.

이러한 비소의 제거율은 용해도에 직접적인 영향을 미치는 용매의 pH와 밀접한 관계를 가지고 있다. 농도에 따른 pH 변화를 세척 전과 세척 후에 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 용액 pH변화는 CH_3COOH 의 경우 농도가 1 M로 높아지더라도 반응 후의 pH가 4.6으로 증가하여, 비소의 용해도는 매우 낮았다. H_3PO_4 의 경우 전체 농도에 있어서, 다른 용매에 비해 pH 증가폭이 작게 나타났으며, 이러한 이유로 인하여 H_3PO_4 의 세척효율이 좋게 나타난 것으로 판단된다. HCl과 HNO_3 는 강산으로 초기에

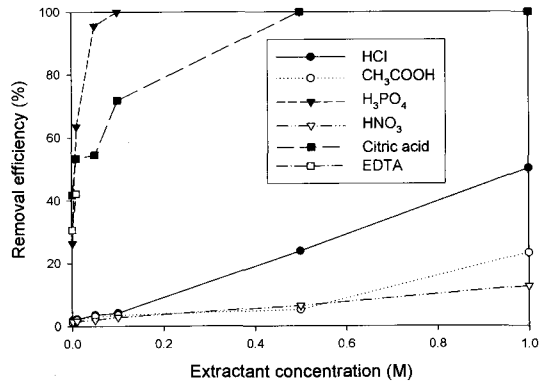


Fig. 2. Removal efficiencies of arsenic by various extractants with different concentration. Initial arsenic concentration = 201 mg/kg, Soil : solution ratio = 1 : 10, Temp. = 20°C, Reaction time = 6 hrs.

는 매우 낮은 pH를 나타내지만, 반응 후 급격한 pH 증가를 보이고 있다. 이는 이러한 강산이 H_3PO_4 에 비해 완충능력이 작기 때문이라고 생각된다.

3.4. 세척속도 평가

토양세척 기법에서 세척속도는 시스템의 설계 및 효과적인 운전을 위한 운전 조건을 도출하는데 중요하며, 궁극적으로 비용적인 측면과 직결되므로 매우 중요하다고 할 수 있다.

한⁵⁾의 연구 결과에 의하면 증류수만을 사용한 경우, 높은 pH의 영향으로 증급속의 제거는 용액 중의

Table 3. Change in pH before and after reaction of soil with different concentrations of various extractants

| Concentration (M) | | Citric acid | CH_3COOH | HNO_3 | H_3PO_4 | HCl | EDTA | D.W.* |
|-------------------|--------|-------------|------------|---------|-----------|------|------|------------------|
| 0.001 | Before | 3.17 | 3.52 | 2.86 | 3.22 | 2.72 | 2.70 | 5.44 (Before) |
| | After | 7.24 | 7.55 | 7.51 | 6.75 | 7.50 | 7.45 | |
| 0.01 | Before | 2.56 | 3.29 | 2.41 | 2.44 | 2.03 | 1.71 | |
| | After | 6.08 | 6.58 | 6.46 | 5.52 | 6.36 | 6.20 | |
| 0.05 | Before | 2.21 | 2.98 | 1.92 | 1.95 | 1.50 | - | |
| | After | 5.59 | 5.83 | 5.73 | 4.65 | 5.74 | - | |
| 0.1 | Before | 2.05 | 2.84 | 1.63 | 1.85 | 1.16 | - | 8.65 (After) |
| | After | 5.47 | 5.51 | 5.41 | 4.27 | 5.44 | - | |
| 0.5 | Before | 1.69 | 2.64 | 1.23 | 1.47 | 0.51 | - | |
| | After | 2.83 | 4.85 | 4.84 | 3.42 | 4.80 | - | |
| 1 | Before | 1.48 | 2.40 | 1.06 | 1.29 | 0.18 | - | |
| | After | 2.49 | 4.36 | 0.41 | 1.99 | 0.36 | - | |

*D.W : Distilled water

농도가 검출한계 미만으로 나타날 정도로 매우 낮아, 산 또는 알칼리를 사용하지 않고 오직 물을 이용한 방법은 그 효율성이 매우 낮음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 선정된 2가지 세척액을 이용한 경우에 시간의 경과에 따른 비소의 용출량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

시간에 따른 비소의 용출은 거의 120분 안에 평형상태에 도달하였음을 알 수 있었다. HCl의 경우에는 20분 안에 침출될 수 있는 비소는 대부분 침출되어 나왔으나, 평형상태에 도달했을 때 30% 정도 밖에 침출되지 않았다. 반면 H₃PO₄의 경우 120분 경에 거의 100% 침출되어 나왔다. 따라서 비소의 세척에는 HCl보다는 H₃PO₄이 보다 효과적임을 알 수 있다. 두 가지 산 용액을 이용한 비소 세척속도를 평가하기 위하여 Fig. 3의 결과를 초기농도 약 200 mg/kg을 기준으로 하여 시간에 따른 비소의 제거된 량의 결과로 변환한 다음에 식 (1)과 (2)의 1차 및 2차 반응속도 model을 이용하여 반응속도 상수를 구하였으며, Table 4에 이들을 나열하였다.

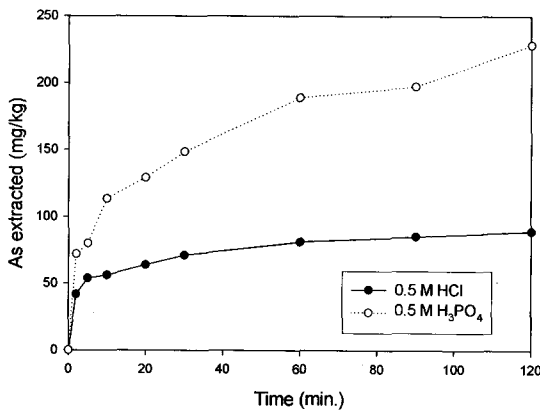


Fig. 3. Concentration of arsenic extracted in the lapse of time. Soil : solution = 1 : 10, Temp. = 20 °C, Initial pH = 0.5(HCl); 1.4(H₃PO₄). Initial conc. = 201 mg/kg.

$$1차\ 반응\ model : C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$2차\ 반응\ model : \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (2)$$

여기서, C₀는 초기농도(mg/kg), C는 시간 t에서의 농도(mg/kg)이며, k₁(min)⁻¹과 k₂(min)⁻¹(mg/kg)⁻¹는 각각 1차 및 2차 반응속도상수이다.

Table 4의 1, 2차 반응속도 model 중 상관계수가 높은 2차 반응속도 model로부터 얻은 속도상수를 이용하여 우려기준 달성을 위한 반응시간을 계산해 볼 때, Table 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

HCl과 H₃PO₄로 세척할 경우 필요한 시간은 각각 1003분과 58분으로 계산되어, HCl에 비하여 H₃PO₄로 세척하는 것이 우려기준 이하의 농도를 달성하기 위해서 더 효과적인 것으로 판단된다.

3.5. 고액비의 영향

Fig. 4는 토양/세척액 비의 변화에 따른 비소의 용출 효과를 나타낸 결과인데, 토양/세척액 비가 감소

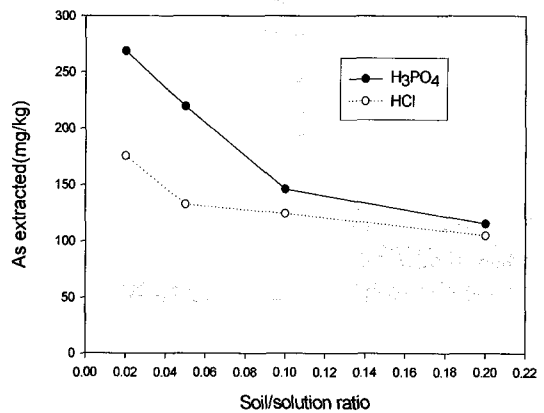


Fig. 4. Concentration of arsenic extracted as a function of soil to solution ration. Temp. = 20°C Initial pH = 0.5(HCl); 1.4(H₃PO₄), Initial conc. = 201 mg/kg, Reaction time = 12 hrs.

Table 4. Reaction equations and reaction rate constants for arsenic washing from contaminated soil

| Washing solution | Reaction order | Reaction equation | Reaction constant, k | Correlation coefficient, r |
|--------------------------------|----------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| HCl | 1 | $\ln(C/C_0) = -0.0035 t$ | 0.0035 | 0.8207 |
| | 2 | $1/C - 1/C_0 = 2.53 \times 10^{-5} t$ | 2.53×10^{-5} | 0.8703 |
| H ₃ PO ₄ | 1 | $\ln(C/C_0) = -0.0424 t$ | 0.0424 | 0.9949 |
| | 2 | $1/C - 1/C_0 = 0.0028 t$ | 0.0028 | 0.9137 |

Table 5. Reaction time required for removing arsenic from contaminated soils up to clean-up goals using second order reaction rate constants

| Initial concentration of As (mg/kg) | Cleanup goal (mg/kg) | Washing solution | Reaction time required (min.) |
|-------------------------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 201 | 6 | HCl | 1,003 |
| | | H ₃ PO ₄ | 58 |

할수록 용출되는 비소의 양은 증가하는 경향을 보이고 있다. 비가 0.05 이하에서 H₃PO₄를 사용할 경우 100%의 세척율을 달성할 수 있었고 HCl을 사용한 경우는 75%의 세척효율을 얻을 수 있었다.

고액비가 증가할수록 세척효율이 감소하는 것은 세척액 중에 토양시료가 많이 존재할 경우 그만큼 산(H⁺)소모량이 커지기 때문으로써, 어느 정도 이상의 세척율을 유지하기 위해서는 고액비가 너무 크지 않도록 조절하여야 한다는 것을 의미한다¹⁸⁾.

반면에 토양 내 세척액 비가 감소할수록 즉, 세척액의 양이 증가할수록 화학적 평형이 깨져 용해도가 증가함으로써 새로운 평형상태로 도달할 때까지 계속해서 비소는 용출되는데, 이는 세척액의 양이 증가할수록 중금속의 흡착이 감소되어 오염토양으로부터 더 많은 중금속이 용출되기 때문이다. 하지만, 무한히 세척용매의 양을 증가시킴으로써 용출효율을 향상시킬 수 있지만, 세척용매의 양이 많을수록 용출되어 나오는 양은 적어진다¹⁹⁾. 또한 세척액 비용의 증가와 발생된 폐수처리의 비용을 증가시킨다는 점에서도 바람직하지는 못하다. 따라서 고액비 0.05보다는 H₃PO₄와 HCl을 사용했을 경우 각각 75%와 65%의 세척율을 보인 고액비 0.1이 최적이라고 생각된다.

한편 Fig. 5는 다단계로 세척해 본 결과인데, 세척 단계가 증가할수록 용출되는 비소의 양이 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 용출된 비소가 초기농도보다 높아지는 것은 오염지역의 지질학적 기원 때문으로 판단된다. 대상지역은 기존의 석회암에 화강암이 관입하면서 접촉교대작용에 의해 스카른(Skarn) 광상이 형성되었으며, 이 과정에서 유비철석(Arseno-pyrite, FeAsS)이 형성되었다. 이렇게 형성된 유비철석은 철광석 제조과정인 광석 분쇄 및 선광 과정에서 모암으로부터 분리되어 원래의 광물형태로 존재하거나, 지질기원과는 무관한 일반 토양 또는 지하수 내에 As³⁺ 또는 As⁵⁺ 과 같은 이온

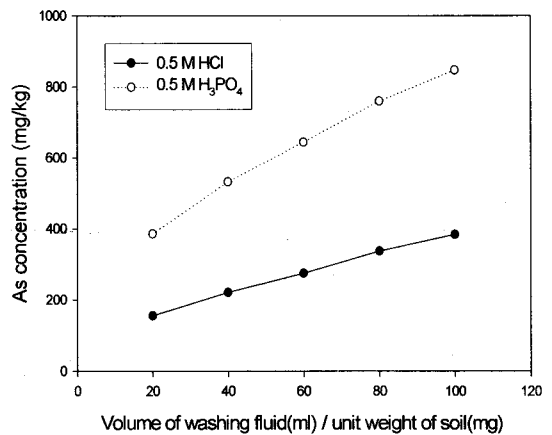


Fig. 5. Concentration of arsenic extracted as a function of soil to solution ratio. Temp. = 20°C, Initial pH = 0.5(HCl); 1.4(H₃PO₄), Initial conc. = 201 mg/kg, Reaction time = 30 min.

형태, 또는 다른 이온과 결합한 복합체(complex) 형태로 존재한다. 광미와 같은 비소함유광물에서 기원된 오염토양 중에 포함되어 있는 유비철석은 산화작용에 의해 표면이 스코러다이트(Scorodite), 적철석(Hematite), 또는 갈철석 등으로 피복되어 있으며, 불안정한 상태의 유비철석이 산화작용에 의해 안정한 스코러다이트를 형성하여 존재할 수 있다. 따라서 단일 세척 시 또는 토양오염 공정시험법에 의하여 분석된 비소의 농도는 단지 피막부분이 용출된 것으로, 이는 신선한 세척액을 적용한 다단계 세척 시 내부에 있는 비소가 새로이 용출된 것으로 판단된다.

3.6. 입도 및 온도의 영향

온도에 따른 비소의 세척효과는 Fig. 6의 결과와 같이 온도가 증가할수록 증가하였으며, 이는 비소의 용출반응이 흡열반응임을 나타내고 있다. 비록 온도가 증가하여도 변함없이 HCl 보다는 H₃PO₄가 높은 용출률을 보이고 있어 H₃PO₄가 비소의 세척에

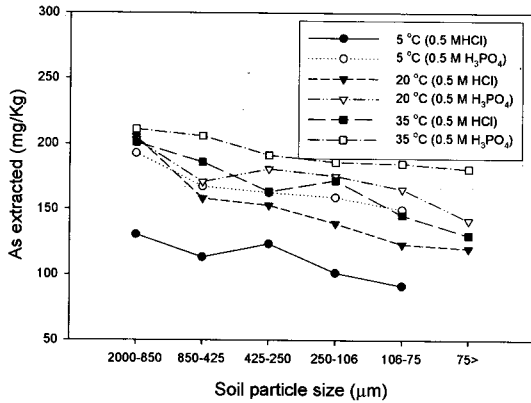


Fig. 6. Concentration of arsenic extracted by 0.5 M HCl and H₃PO₄ at different temperature conditions with respect to soil particle size. Soil : solution = 1 : 10, Initial conc. = 201 mg/kg, reaction time = 12 hrs.

는 효과적임을 알 수 있었다. 또한 입도가 작아짐에 따라 세척효과가 낮아지는 경향을 보이고 있는데 이것은 일반적으로 비표면적이 증가함에 따라 오염물질과 세척액과의 접촉 면적이 넓어져 보다 높은 세척효과를 나타낼 수 있다는 일반적 경향에 반하는 결과이다. 입도가 중금속의 흡착 및 탈착에 큰 영향을 미치지만 pH, 유기물 함량, CEC 등의 영향도 크며, 특히 Fe, Mn, Al이 존재할 때에는 더욱 다양한 물리화학적 반응을 수반하기 때문에 토양마다 중금속의 흡착 및 탈착 메커니즘을 규명하기는 쉽지 않다²⁰⁾. 그리고 본 연구에서는 입도가 세척효율에 영향을 미치지만, 지질학적 요인으로 인하여 입자내 분포하는 비소 농도의 영향이 큰 것으로 판단된다(Table 2).

4. 결 론

본 연구에서는 비소로 오염된 토양에 대해 비소의 존재 형태 및 용출 특성을 알아보고 토양세척기법 적용 시 H₃PO₄와 HCl에 대한 효율을 비교 실험하였다.

1) 실험에 사용된 폐광 오염토는 sand의 토성을 가지며, 토양 pH는 약알칼리성을 띠었다. 또한 유기물 함량은 4.11~7.30%의 범위를 나타내어 일반적인 토양들의 성질을 가졌으며, CEC는 21.5 meq/100 g

으로 일반 토양이 나타내는 값의 범위에 있었다.

2) 비소의 존재 형태를 알아보기 위한 연속추출 실험 결과 5단계 잔류태가 85% 이상으로 나타나 비소의 이동이 용이하지 않은 것으로 판단된다.

3) 시간에 따른 세척 실험에서 두 세척제 모두 120분 안에 평형에 도달하였으며, 이 때 HCl의 경우 약 30%가 용출되었으나 H₃PO₄의 경우에는 거의 100% 용출되었다.

4) 고액비에 따른 세척 실험에서는 고액비가 높을 시에는 산 소모량의 증가로 세척효율이 떨어졌으나 H₃PO₄의 경우 1:20, 1:50의 비에서는 거의 100% 세척율을 달성할 수 있었다.

5) 온도에 따른 세척 실험에서는 두 세척제 모두 온도가 증가할수록 세척효율이 증가하는 것을 볼 수 있었지만 온도를 높이는데 드는 비용을 생각해 볼 때 온도의 영향은 그렇게 크지 않다고 생각된다.

6) 입도가 작을수록 세척효과가 줄어드는데 이는 입도가 세척효율에 영향을 미치지만, 지질학적 요인으로 인하여 입자내 분포하는 비소 농도의 영향이 큰 것으로 판단된다.

이상으로 본 시료의 비소는 용출하기 힘든 형태로 존재하고 있으나 이동할 수 있는 비소의 대부분을 토양세척을 통해 처리할 수 있으며, HCl보다는 H₃PO₄가 비소 제거를 위한 토양세척제로써 적합하다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004학년도 경성대학교 학술지원연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- 1) 유창무, 1997, 휴 · 폐광산 광해 예방대책, 휴 · 폐광산의 환경오염 복구 및 활용방안에 관한 심포지움, 97-1 ILE 환경정책토론회, 국회 의원회관, 7-11.
- 2) <http://me.go.kr>.
- 3) Kim J. Y., Davis A. P., Kim K. W., 2003, Stabilization of available arsenic in highly contamination mine tailings using iron, Environmental Science and Technology, 37(1), 189-195.
- 4) 황정성, 최상일, 류두현, 장민, 2003, 토양세척기법에 의한 비소 제거에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, 한국지하수토양환경학회,

- 350-353.
- 5) Sparks D., 1988, Kinetics of soil chemical processes, 1st ed., Academic Press, 167pp.
 - 6) 한경옥, 2005, 유해 중금속으로 오염된 달천광산 주변 토양에 대한 토양세척 적용, 석사학위논문, 환경공학과, 경성대학교, 부산.
 - 7) 최상일, 류두현, 강선홍, 송창수, 이광표, 장원용, 1996, 중금속에 의해 오염된 토양에 대한 In-situ 세척법의 적용성 연구, 한국수질보전학회, 학술연구 발표회, 221pp.
 - 8) 이상우, 고일원, 이종운, 김경웅, 2002, 토양세척기법에 의한 광미내 비소처리 및 처리과정 모니터링, 한국자원공학회, 대한자원환경지질학회, 한국지구 물리탐사회, 대한지질학회 춘계 공동학술 발표회, 25-27.
 - 9) 한국지하수토양환경학회, 2005, 토양환경공학, 향문사, 33pp.
 - 10) 환경부, 2004, 토양오염공정시험방법, 113pp.
 - 11) 농촌진흥청, 1997, 토양검정, 111pp.
 - 12) Miller W. P., Martens D. C., Zelazny L. W., 1986, Effect of sequence in extraction of trace metals from soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 598-601.
 - 13) Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, 51(7), 848-851.
 - 14) US.EPA, 1991, Guide for conducting treatability studies under CERCLA, EPA/540/2-91/020-A, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C. 8pp.
 - 15) 이지희, 정동철, 정경영, 최상일, 1997, 중금속으로 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구, 한국토양환경학회 춘계학술발표회, 한국토양환경학회, 4(7), 53-60.
 - 16) Kim B., McBride M. B., 2006, A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils, Environ. Pollution, 114, 475-482.
 - 17) Tokunaga S., Hakuta T., 2002, Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil, Chemosphere, 46, 31-38.
 - 18) 오종기, 이화영, 김성규, 이재령, 박재구, 1998, 산침출에 의한 광미중 비소성분의 제거에 관한 연구, 한국토양환경학회, 3(3), 21-31.
 - 19) Cline S. R., Reed B. E., 1995, Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques, J. Environmental Engineering, 121(10), 700-705.
 - 20) 김정대, 2002, Soil washing을 이용한 폐광산에서 발생하는 광미 및 주변오염토양 처리, 박사학위논문, 환경공학과, 건국대학교, 서울.