

# 비소 오염 토양, 하천 퇴적물 및 광미의 복원을 위한 토양 세척 공정 개발에 대한 연구

고일원<sup>1)</sup>, 이광표<sup>1)</sup>, 이철효<sup>1)</sup>, 김경웅<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>(주)오이코스 · <sup>2)</sup>광주과학기술원 환경공학과 (iwko@oikos.co.kr)

## <요약문>

비소로 오염된 토양, 하천 퇴적물 및 광미의 복원할때, 토양 세척 공정에서 중요한 인자인 비소의 화학적 결합형태와 세척제에 따른 용출특성과 고효율 세척 및 세척액의 재활용도를 높이기 위한 공정을 바탕으로 토양세척장비를 설계하였다. 화학적 결합형태에 있어서 토양은 잔류 결합형태가 주되고, 퇴적물의 경우는 철산화물과의 결합형태가 강하며, 광미는 황화물과의 결합에 따른 잔류형태와 철산화물과의 결합형태가 상당부분을 차지한다. 세척제에 따른 용출특성으로부터, 철산화물과 황화물과 결합하고 있는 비소의 화학적 결합형태를 파괴하면서 비소를 추출할 수 있는 용제로 HCl, Oxalate, EDTA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하였다. 추출 결과, 비소가 철산화물과 결합한 형태가 비중이 높을수록 EDTA 나 Oxalate가 효율이 높으며, 황화물에 대해서는 HCl과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>이 상대적으로 높은 추출 효율을 보였다. 구성된 세척조는 밀폐실린더형과 스크류이송형 세척조로 구성되어 각각 혼합교반에 의한 세척과 토양입자 분급에 따른 세척이 가능하다. 세척 공정중 최적 산도 조절이 중요한 인자가 되며, 세척액의 재활용도를 높일때, 세척수에 용해되어 있는 비소 및 중금속과 미립자의 동시 제거를 위한 응집 침전조에서 응집제에 의해서 미립자와 함께 제거하는 응집, 침전 및 분리공정을 배치하였다.

**key word** : 비소, 토양세척기술, 토양, 퇴적물, 광미

## 1. 서론

국내 휴폐금속광산의 환경복원의 미진으로 주변 토양 및 지하수 오염의 광해문제가 대두되고 있다 (정명채, 1996; Kim et al., 2001; 이진수 등, 2000). 광산 폐기물인 광미와 폐광석의 처리는 주로 차수막의 설치에 따른 격리를 통해서 유해 침출수의 예방에 주요한 목적이 있었다 (Ko et al., 2002; 안주성, 2001). 그러나, 장기적인 토지이용과 관리에 문제가 제기 되고 있으며, 최근에는 폐광미 및 광석의 고도 선별 처리 공정을 통한 감량화를 추진하고 있다. 이러한 고도 선별 처리 공정에서 토양 세척기술의 적용으로 유해 비소 및 중금속의 분리가 필수적이다. 또한, 적은 농도로 광역적으로 오염된 부지의 경우 재이용에 따른 사회적 및 법적 한계를 극복하기 위해서 궁극적인 오염원외에 오염물질을 제거하는 것이 타당하다. 이러한 목적에 부합하는 기술로써 토양세척기술은 Ex-situ와 In-situ기술로 구별되며, 난분해성물질 유기 및 무기물질들의 처리 어려움을 극복하면서 경제적으로 효율성이 탁월한 기술이다. 그러나, 최근 연구사례들은 유류 오염 토양의 복원에 대해서만 pilot 크기까지의 적용에 대해 연구 되어

왔고, 중금속의 처리에 대해서는 lab scale의 연구만이 그 가능성이 제시되고 있다. 그래서, 본 연구에서는 토양의 종류에 따른 금속의 결합형태에 알맞은 세척효율 증대를 위한 세척제 선택과 세척공정의 필수 조건들에 대해서 살펴보고 세척장비를 개발 및 설계하였다.

## 2. 결과 및 토의

### 2.1. 비소의 결합형태

본 연구에서는 화학적인 연속추출법으로 토양, 퇴적물 및 광미내 비소의 화학적 결합형태를 고찰하였다. 각 고체 시료들은 국내 주요한 비소오염원인 금은 광산일대에서 채취한 시료들로서 비소의 농도가 토양오염 우려기준치 (농경지)를 초과한다. 연속추출법은 비소의 형태를 교환형태, 철 및 망간 결합형태, 유기물 및 황결합형태와 강한 결합을 갖는 잔류형태로 구분된다. 광미의 경우에 풍화가 덜된 옥동 및 동일광산 광미는 잔류형태로 구성되어 있고, 풍화가 상당히 된 명봉광산 광미는 산화된 광미의 특성 때문에 교환형태와 철산화물과의 결합형태가 가장 높은 양을 보였다. 일반토양의 경우에 잔류형태와 교환형태가 주요한 구성을 이루면서 다양한 조성을 보여주었다. 퇴적물의 경우는 수계하부의 환원환경의 영향으로 교환형태가 특징적으로 나타난다. 또한, 광미의 경우에 입자크기에 따른 비소의 농도는 미세 입자로 갈수록 그 양은 증가한다.

### 2.2. 비소 용출 특성

비소로 오염된 각 종류의 토양 시료를 HCl, Oxalate, EDTA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 추출용제로 농도변화에 따른 추출 효율을 측정하였다. 이때, 각결합형태에 따른 비소 용출 특성을 알아보기 위해서 특징적인 결합형태를 갖는 광미를 이용해서 실험을 하였다. 비소 용출 실험은 특징적인 결합형태를 갖는 시료들을 이용하였다. 철산화물과의 결합이 가장 많은 양을 차지하는 명봉광산 광미를 EDTA와 Oxalate로 추출하였고, 잔류형태가 가장 많은 양을 차지하는 동일광산 광미는 HCl과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 용출하였다. HCl을 제외하고 중성의 산도에서 가장 높은 용출효율을 보였고, HCl은 낮은 산도에서의 용출 특징으로 나타났다.

### 2.3. 세척장비의 구성 및 설계

위와 같은 비소 용출 특성으로부터 침출 효율증대를 위한 세척장치의 구성을 다음과 같이 설계하였다. 본 세척장비는 주입구 및 선별기, 밀폐원통형 제 1세척조, 반개방형 스크류이송형 제 2세척조, 침전조, 응집조, 원심분리기, 중화조 및 재활용조로 구성된 세척장비이다.

비소 및 중금속으로 오염된 토양, 광미 및 퇴적물은 잔류형태의 화학종이 상당한 양을 갖고 교환형태 및 탄산염결합형태, 철이나 망간등과의 결합 형태 등으로 존재하게 된다. 초산 같은 약산은 교환형태의 금속을 효과적으로 탈착시킬 수 있다. 반면, 잔류형태나 철 혹은 망간과의 결합형태는 염산 같은 강산을 사용해야한다. 또한, 광미에 황화물이나 일부 철 혹은 망간과의 결합형태는 과산화수소같은 강한 산화제를 사용해야한다. 이와 같이 초산, 염산, 과산화수소를 사용해서 오염 토양내에서 비소 및 중금속을 용출시킬때 세척 장치의 반응조는 내식성이어야 한다. 그래서 상부에 기재한 세척조 및 침전, 응집, 분리, 중화 및 재이용 장치의 내부는 스테인리스 재질의 내식재료를 사용하여 염산, 초산, 수산화나트륨, 과산화수소등의 강산, 약산, 염기, 산화제 등에 의한 내식성 및 내구성을 지니게 했다.

토양 주입구에서 투입된 시료를 선별기에서 수중분별과정을 통해서 과립자 (> 50 mm)를 제거 한다. 이때, 공기 노즐 분사와 강한 교반작용에 의한 입자의 분쇄를 유도했다. 그리고, 토양의 효율적인 세척을 위해서 밀폐원통형 제 1세척조와 반개방형 스크류이송 제 2세척조로 구성된 세척반응조를 토양이

세척되도록 했다. 밀폐원통형 세척조에서 완전 교반에 의한 토양내 오염물 탈착을 유도하고, 반개방형 스크류이송 세척조에서 과립자와 실트 및 점토류의 미립자로 세척후 분리된다. 이때, 토양자동 이동 스크류장치에 의해서 입자의 분급을 유도하여 과립자는 상부로 이송되고 미립자는 탈수 장치로 이송되기 위해서 세척조 하부에 머물게 된다. 또한, 유압장치로 경사 기울임을 조절하여 고압노즐로부터 분사되는 공기와 세척액에 의한 뭉친 토양 입자들의 파쇄와 세척조 하부의 세척액에 포화되어 있는 정도를 조절할 수 있다. 이때, 이송중 세척작용과 행금 작용을 더할 수 있게 했다.

중금속 세척액의 재활용을 위해서 세척액에 용해 및 부유되어 있는 비소와 중금속 및 점토크기 이하의 입자를 제거하기 위해서 응집조에서 응집제를 사용하여 교반후 침전시키고, 침전조에서 경사판을 이용하여 침전 효율을 높였다. 침전조에서 완전 제거되지 않은 점토이하의 미립자들은 원심분리기로 이송되어 완전 제거된다. 원심분리기 상층액은 제 1세척조 및 제 2 세척조에 순수한 세척액과 함께 오염물 탈착을 위해서 부분 반송되어 재활용된다. 반송되지 않는 용액은 중화조에서 중성의 산도로 처리후 유출시킨다. 침전조 및 분리조에서 이송된 미립자들은 고압의 프레스를 이용한 탈수기에서 토양입자내 물을 분리해 낼 수 있다.

## 2.4. 기대 효과

본 기술은 폐광미에 대해서 환경 친화적인 고도선별 과정 후 세척 과정 기술을 개발하여 비소 및 중금속을 추출해서 재활용내지 폐기시킨다. 이의 상용화를 위해서 실제 설계, 설치, 운용최적화를 하고자 했다. 또한, 유류오염물의 제거와는 달리 중금속의 추출을 위해서 사용되는 반응물질로 인해서 반응조 및 공정상의 내구성 재질을 필요로 하기 때문에 공정라인을 다양화하여 중금속뿐 아니라 유류의 세척에까지 활용할 수 있게 설계하는데 있다. 유류에서 중금속을 포함하는 오염원의 근원적 처리를 기대하는 것 이외에, 특히 국내 다수 산재하는 휴폐광산일대의 광미의 유해 중금속 추출에 따른 무해한 건축 골재나 제조 재료 등의 활용을 위해 적용성을 높이는데 그 목표가 있다. 그리고, 본 연구를 토대로 세척장비를 이용한 공정중에 각 운영 최적 조건들을 도출하는데 있다.

## 3. 결론

화학적 결합형태에 있어서 토양은 잔류 결합형태가 주되고, 퇴적물의 경우는 철산화물과의 결합형태가 강하며, 광미는 황화물과의 결합에 따른 잔류형태와 철산화물과의 결합형태가 상당부분을 차지한다. 세척제에 따른 용출특성으로부터, 철산화물과 황화물과 결합하고 있는 비소의 화학적 결합형태를 파괴하면서 비소를 추출할 수 있는 용제로 HCl, Oxalate, EDTA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하였다. 추출 결과, 비소가 철산화물과 결합한 형태의 비중이 높을수록 EDTA 나 Oxalate가 효율이 높으며, 황화물에 대해서는 HCl 과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>이 상대적으로 높은 추출 효율을 보였다.

구성된 세척조는 밀폐원통형과 스크류이송형 세척조로 구성되어 각각 혼합교반에 의한 세척과 토양입자 분급에 따른 세척이 가능하다. 세척 공정중 최적 산도 조절이 중요한 인자가 되며, 세척액의 재활용도를 높일때, 세척수에 용해되어 있는 비소 및 중금속과 미립자의 동시 제거를 위한 응집 침전조에서 응집제에 의해서 미립자와 함께 제거하는 응집, 침전 및 분리공정을 배치하였다.

앞으로의 연구에서는 본 연구의 금속의 화학적 결합형태에 따른 장치의 효율성외에 실트나 점토성분을 다량 포함하는 광미, 토양 및 퇴적물의 미립토양이 제거 효율에 직접적으로 영향을 주기 때문에 미립입자의 양과 그 특성에 따른 처리에 대해서도 세척효율과의 관계를 연구가 진행되어야 한다.

#### 4. 참고문헌

- 안주성, 전효택, 김경웅, 2001, "광산 폐기물에 의한 비소 및 중금속의 지표하부 유출과 격리저장 처리기법", *한국자원공학회지*, 제38권, 권4호, pp. 246-256.
- 이진수, Ben A Klink, Yvette Moore, 전효택, 2000, "다덕광산주변에서의 독성원소들의 환경오염 및 인체 흡수도", *자원환경지질*, 제33권, 권4호 pp. 273-282.
- 정명채, 1996, "달성 Cu-W 광산 주변 수계의 하상퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염", *자원환경지질*, 제29권, 권3호, pp. 305-313.
- Kim, K.K., Kim, K.W., Kim, J.Y., Kim, I. S., Cheong, Y.W., Min, J.S., 2001, "Characteristics of tailings from the closed metal mines as potential contamination sources in South Korea", *Environmental Geology*, 41, pp. 358-364.
- Ko, I.W., Kim, J.Y., Kim, K.W., 2002, "Colloid barrier formation by nanoscale hematite particles", *4th Int'l Symp. on AEM, Cheju, Korea*.