

## 토양세척기법에 의한 비소 제거에 관한 연구

황정성 · 최상일 · 류두현\* · 장민\*\*

광운대학교 환경공학과, \*전주대학교 자연과학부,

\*\*Department of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison

e-mail : jumbback@kw.ac.kr

### <요약문>

본 연구에서는 비소로 오염된 토양 정화를 위한 수산화나트륨의 적용성에 관한 실험을 수행하였다. 수산화나트륨과 함께, 중금속 제거에 효율적이라고 알려진 염산과 citric acid를 50mM과 100mM로 적용하여 비교 세척실험을 실시하였다. 선정된 비소로 오염된 토양 중 광미와 발 토양에 대해서는 수산화나트륨에 의한 세척이 보다 효율적이었으며, 하천퇴적 토양의 경우에는 수산화나트륨이 citric acid와 비슷한 효율을 보였다. 수산화나트륨을 이용한 시간에 따른 용출실험 결과, 3가지 토양 모두 적용농도 범위 내에서는 6시간 이후부터 90%이상의 비소 용출효율을 보였다.

수산화나트륨의 최적 농도 선정을 위해 각기 다른 농도 (50, 200, 300, 500, 750, 1000 mM)를 이용하여 각각의 토양을 세척한 결과, 3가지 토양 모두 200mM이 최적 농도임을 알 수 있었다.

주제어 : 토양세척, 비소, 수산화나트륨, 광미, 발 토양, 하천퇴적 토양

## 1. 서론

휴·폐광산의 폐석, 폐광미 및 주변토양은 유해 중금속인 비소, 카드뮴, 구리, 납, 수은, 크롬 등을 다량 함유하고 있으며, 특히 비소는 독성이 강한 발암성 물질로 주변환경을 크게 오염시키고 있다<sup>1)</sup>.

중금속으로 오염된 토양에 대한 정화기술 중 토양세척기법은 토양내에 흡착되어 있는 중금속을 물리·화학적으로 용출시키는 기법으로서 오염된 토양의 부피를 감소시키며, 다른 정화기술에 비해 경제적으로 오염원을 단시간에 줄일 수 있는 정화기술이다. 세척용액으로 산을 이용하는 경우, 낮은 pH에 의한 이온화 현상으로 인하여 토양내 대부분의 중금속들이 용출되므로 선택적인 용출 및 제거가 곤란한 단점이 있다. 또한, 착염물질을 이용한 중금속의 용출은 세척시 중금속과 안정된 상태로 착화합물을 형성하게 되므로 수용액으로부터의 분리가 수월하지 않다는 단점이 있다<sup>2)</sup>. 수용액 상의 비소는 높은 pH (11 이상) 조건에서 금속성 화합물에 흡착이 거의 이루어지지 않는 것으로 알려져 있어<sup>3)</sup>, 본 연구에서는 선택적인 비소 용출 및 제거를 위해 이온교환 원리를 이용한 수산화나트륨의 적용을 통해, 토양세척기법 적용에 필요한 운전인자인 운전시간과 적용농도를 구하고자 하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 시료채취

실험 대상 시료는 비소 오염 대책기준(가지역: 15mg/kg, 나지역: 50mg/kg) 초과 지역인 강원도 N광산의 광미와 경상북도 S광산 하류의 밭 토양과 하천퇴적 토양을 선정하였다. 채취 토양 중 입경이 큰 입자 및 협잡물질을 제거한 후, 토양의 균일성을 위하여 표준 체 #20(0.833mm)을 통과하는 토양만을 실험에 사용하였다. 광미, 밭 토양, 하천퇴적 토양의 초기 오염농도는 토양오염공정시험법에 의거하여 측정하였으며, 각각  $984 \pm 16$ ,  $141 \pm 4$ ,  $12 \pm 1$  mg/kg임을 알 수 있었다.

### 2.2 시간에 따른 용출 실험

각 토양 시료에 대하여 수산화나트륨과 중금속 제거에 효과적으로 알려진 염산<sup>4)</sup>, 및 citric acid<sup>2)</sup>를 각각 50mM과 100mM로 적용하여 비교 세척실험을 실시하였으며, 또한 증류수만에 의하여 용출되는 비소의 양도 알아보았다. 실험은 500mL 삼각 플라스크에 15g의 토양과 300mL의 세척용액을 혼합한 후, 온도를  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 300rpm의 진탕 속도에서 실시하였다. 각 시간별(1, 2, 3, 6, 14, 24hr) 상등액을 10mL씩 분취하여 원심분리와 5B여지(0.1mm $\phi$ )를 통과시켜 고액분리를 한 후, 여과액의 비소 농도를 ICPS(SHIMADZU, Model: 1000VI)로 분석하였다.

### 2.3 수산화나트륨의 최적 농도 선정

수산화나트륨의 농도를 각각 50, 200, 300, 500, 750, 1000mM로 하여 세척실험을 실시하였다. 250mL 삼각 플라스크에 10g의 토양과 수산화나트륨 용액 200mL를 혼합한 후 온도를  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 300rpm에서 24시간 동안 진탕하였으며, 상등액을 12mL씩 분취한 뒤 상기 방법으로 시료의 비소 농도를 분석하였다.

## 3. 결과

### 3.1 시간에 따른 용출 실험

광미와 밭 토양은 수산화나트륨에 의한 비소의 용출이 상대적으로 우수하였으나(광미는 수산화나트륨이 citric acid나 염산에 비하여 10~20배, 밭 토양은 수산화나트륨이 citric acid 보다 약 1.2배정도), 하천퇴적 토양은 citric acid가 수산화나트륨과 비슷하거나 다소 우세하였다(Fig. 1). 하천퇴적 토양의 경우에도 유기산과 수산화나트륨을 가격적 측면에서 비교 검토하여 보면, 수산화나트륨의 경우가 보다 경제적인 것으로 판단되었다. 증류수에 의한 비소의 용출은 모든 경우에 대하여 미미한 것으로 나타났다.

광미와 밭 토양에 대하여 수산화나트륨의 농도 50mM과 100mM의 비소 용출 패턴을 비교하여 보면, 초기의 용출량이 100mM에서 보다 큰 것으로 나타났으며 이후에는 거의 같은 비율로 용출되며 약 6시간 후에는 90%이상의 비소가 용출됨을 알 수 있었다. 하천퇴적 토양의 경우에도 약 6시간 이후에는 비소 용출량이 거의 일정하였다.

### 3.2 수산화나트륨의 최적 농도 선정

광미의 경우에는 수산화나트륨의 농도가 100mM에서 200mM로 증가됨에 따라 비소의 용출이 급격히 증가되었으며, 그 이상의 농도에서는 용출 효율이 비슷하였다(Fig. 2). 밭 토양과 하천퇴적 토양의 경우에도 200mM일 때 비소 용출이 최대 효율을 보였으나, 수산화나트륨의 농도가 그 이상으로 증가되면

비소 용출 효율이 다소 감소되는 추세를 보였다.

세척후 토양의 잔류비소 농도를 살펴보면, 광미의 경우 수산화나트륨 200mM 적용시 최소값(138mg/kg)을 보였고, 밭 토양과 하천퇴적 토양의 경우에도 200mM에서 최소값(21mg/kg, 4mg/kg)을 나타내었으며 그 이상의 농도에서도 비슷한 값들을 보였다. 따라서, 경제성과 효율성 측면에서 3가지 토양 모두 수산화나트륨 200mM의 적용이 최적이라고 판단되었다.

#### 4. 결론

고농도의 비소로 오염된 광미와 밭 토양의 경우, 염산이나 citric acid에 비하여 수산화나트륨이 보다 양호한 용출효율을 보였으나, 하천퇴적 토양의 경우 유기산(citric acid)이 수산화나트륨과 비슷한 용출효과를 보였다. 그러나 하천퇴적 토양의 경우에도 citric acid와 수산화나트륨을 가격적 측면에서 비교 검토하여 보면, 수산화나트륨의 경우가 보다 경제적이라 생각되었다. 세척후 토양의 잔류비소 농도를 살펴보면, 경제성과 효율성 측면에서 3가지 토양 모두 수산화나트륨 200mM을 6시간 운전시간으로 적용하는 것이 최적이라고 판단되었다.

다만 광미와 밭 토양의 경우에는 세척후 토양의 잔류비소 농도가 토양오염 우려기준치(가지역: 6mg/kg 이상, 나지역: 20mg/kg)를 초과하므로 광미와 밭 토양의 경우, 연속 토양세척기법<sup>5)</sup>을 적용하는 방안에 대한 검토가 필요하다고 판단된다.

#### 5. 사 사

본 연구는 2003년도 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 6. 참고문헌

1. Kim, J. Y., Davis, A. P., and Kim, K. W., "Stabilization of Available Arsenic in Highly Contaminated Mine Tailings Using Iron" , Environmental Science and Technology, 37(1), 189~195(2003).
2. 정동철, 이지희, 최상일, "중금속에 의해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구", 한국토양환경학회지, 2(2), 53~60(1997).
3. Alam, M. G. M., Tokunaga, S., and Maekawa, T., "Extraction of Arsenic in a Synthetic Arsenic-Contaminated Soil Using Phosphate" , Chemosphere, 43, 1035~1041(2001).
4. Benschoten, J. E. V., Reed, B. E., Matsumoto, M. R., and McGarvey, P. J., "Metal Removal by Soil Washing for an Iron Oxide Coated Sandy Soil" , Water Environment Research, 66(2), 168~174(1994)
5. Legiec, A., Griffin, L. P., Walling, Jr., Breske, T. C., Angle, M. S., Isaacson, R. S., and Lanza, M. S., "DuPont Soil Washing Technology Program and Treatment of Arsenic Contaminated Soils" , Environmental Progress, 16(1), 29~34(1997).

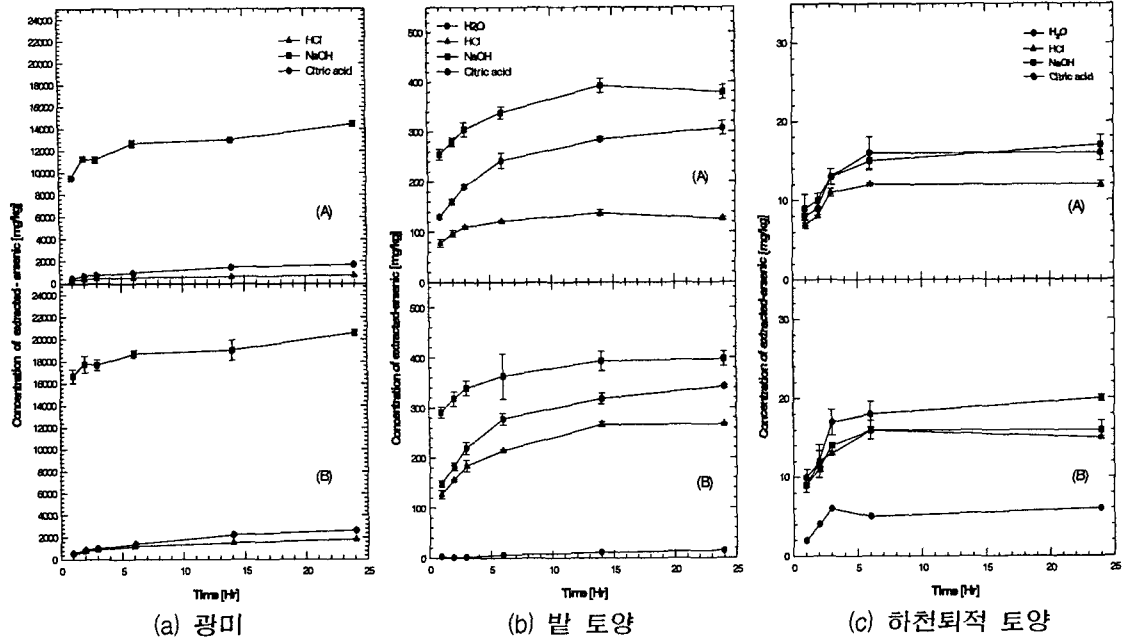


Fig. 1. 수산화나트륨, 염산, citric acid에 의한 (a)광미, (b)발 토양, (c)하천퇴적 토양의 시간에 따른 비소 용출 [(A) 50mM, (B) 100mM]

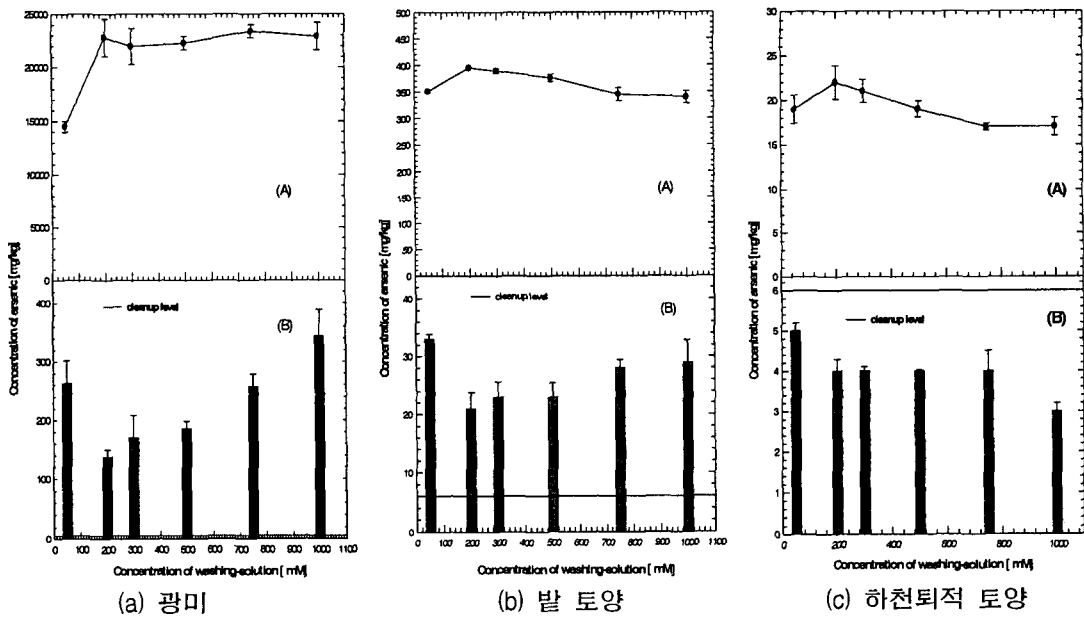


Fig. 2. (a)광미, (b)발 토양, (c)하천퇴적 토양에 대한 수산화나트륨 농도별 비소 용출 [(A) 용출 농도, (B) 잔존 농도]