

비소와 중금속으로 오염된 광미의 정화: 토양세척에 의한 비소 제거

김태석 · 김명진[†]

한국해양대학교 토목환경공학과

(2008년 2월 19일 접수, 2008년 7월 15일 채택)

Remediation of Mine Tailings Contaminated with Arsenic and Heavy Metals: Removal of Arsenic by Soil Washing

Taesuk Kim · Myoung-Jin Kim[†]

Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University

ABSTRACT : In the present paper, a study has been performed on remediating mine tailings around abandoned mine contaminated with high concentrations of arsenic and heavy metals using the technique of soil washing. Through the removal experiment of arsenic, the optimal conditions in the type and concentration of washing reagent, mixing ratio of mine tailings and washing reagent, and washing time were derived. Results showed that the most effective washing reagents to remove arsenic from mine tailings were oxalic acid(72% removal efficiency) and phosphoric acid(65%), while the oxalic acid(89%) was the most effective in removing the heavy metals containing Cu. In addition, the most economical and efficient washing concentration was 0.25 M and the most suitable washing time was 30 minutes. The optimal mixing ratio of mine tailings and washing reagent was 1 : 20(mass/vol) from the viewpoint of minimization of wastewater produced after the washing, as well as the washing effectiveness. Although the mixture of washing reagents did not help in removal of arsenic, it could lead to much elevated synergy effect on removing Cu and Zn, compared with the single reagent.

Key Words : Soil Washing, Arsenic, Heavy Metals, Mine Tailings, Soil Remediation

요약 : 본 연구에서는 비소와 중금속으로 동시에 오염된 광미로부터 토양세척에 의해 비소를 제거하는 실험을 하였다. 중금속 일부도 함께 제거되었다. 최적의 세척효율을 나타내는 세척제의 종류 및 농도, 광미와 세척제의 혼합비, 세척시간 등의 조건을 도출해내었다. 비소를 제거하는데 가장 효과적인 세척제는 옥살산(72% 제거효율)과 인산(65%)이었고, 옥살산(89%)은 Cu를 포함한 중금속을 제거하는데도 매우 효과적이었다. 최적의 세척제 농도는 0.25 M이고, 세척시간은 30분이었다. 토양세척 후 발생하는 폐수를 최소화하고 비소를 효과적으로 제거할 수 있는 광미와 세척제의 적정비율은 1 : 20(질량 : 부피)이었다. 혼합세척제는 단일 세척제와 비교해서 비소제거효율에 차이가 없었으나 Cu와 Zn을 제거하는데 효과가 좋았다.

주제어 : 토양세척, 비소, 중금속, 광미, 토양정화

1. 서론

전세계적으로 비소와 중금속으로 오염된 토양은 심각한 환경문제로 대두되고 있으며, 국내 토양측정망 운영결과를 살펴보면 지역에 따라 비소와 중금속 오염이 심각함을 알 수 있다. 전국 936개 폐금속 광산 중 2006년까지 219개소에 대한 토양오염실태 정밀조사 결과, 이중 약 63%에 해당되는 139개 광산이 토양오염기준을 초과하는 것으로 드러났다.¹⁾

과거 몇 십년동안 국내외에서 비소와 중금속으로 인한 토양오염 문제를 해결하기 위해 새롭고 혁신적인 여러 가지 기술이 연구되어왔다. 그러나 많은 노력에도 불구하고 유기오염물질과는 달리 중금속은 비휘발성이고 분해가 안

되기 때문에 정화하는데 여러 가지 제약이 따랐다. 또한 독특한 특성을 가진 각 중금속은 토양에서의 거동특성이 다르고, 특히 비소와 중금속의 물리화학적 특성이 매우 다르므로 동시 처리에 어려움이 많았다. 궁극적으로 비소와 중금속 오염토양을 제대로 정화하기 위해서는 오염정도를 정확히 파악하고, 오염물질의 지화학적 특성을 이해하며, 오염물질의 거동을 예측하는 연구가 선행되고, 이를 바탕으로 적절한 처리방법이 선택되어야만 한다.

지금까지 국내외에서 비소와 중금속 오염토양에 시도되었거나 성공한 기술은 차수벽 설치 및 복토, 고형화/안정화, 토양세척, 식물정화기법 등이다.^{2,3)} 이 중에서 토양세척은 오염물질을 제거하기 위해 물리화학적으로 토양을 씻어내는 방법이다. 비소와 중금속으로 오염된 토양을 인산, 염산, 황산, 질산, 아세트산, 시트르산(citric acid) 등의 산을 이용하여 세척하는 방법,^{4,5)} 수산화나트륨 등의 염기를 이용하는 방법,⁶⁾ 인산칼륨(potassium phosphate), 염화칼륨

[†] Corresponding author
E-mail: kimmj@hhu.ac.kr
Tel: 051-410-4433

Fax: 051-410-4433

(potassium chloride), 질산칼륨(potassium nitrate), 황산칼륨(potassium sulphate), 과염소산나트륨(sodium perchlorate) 등의 염으로 세척하는 방법⁷⁾이 적용되어왔다.

본 연구실에서는 고농도의 비소와 중금속으로 동시에 오염된 폐광산 광미 중의 비소를 먼저 토양세척기법을 이용해서 용출해내고, 광미에 남아있는 중금속의 후처리로서 안정화기술을 적용하고자하였다. 그 중에서 본 논문에는 주로 비소를 제거하기 위해 토양세척기법을 적용한 결과를 정리하였다. 일반적으로 비소는 중금속에 비해 안정화하기가 쉽지 않은 물질이므로 토양세척을 통해 최대한 용출해내려고 하였고, 이 과정에서 일부 중금속도 용출되었다. 토양세척 효율을 높이는 최적의 세척제 종류 및 농도, 광미와 세척제의 혼합비, 세척시간을 결정하는 실험을 하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 광미에 포함된 비소와 중금속의 오염도와 거동특성을 알아보고, 토양세척에 의한 오염물질 제거방법을 모색하였다. 연구의 세부내용은 다음과 같다. (1) 고농도의 비소와 중금속으로 오염된 폐광산 광미의 물리화학적 특성 규명 (2) 비소와 중금속을 효과적으로 제거하기 위한 토양세척의 최적 조건 결정.

2.1. 광미시료 채취 및 물리화학적 특성 파악

2.1.1. 광미시료 채취

본 연구에서는 고농도의 비소와 중금속으로 오염된 진곡광산의 광미를 대상 시료로 하였다. 진곡광산은 경북 봉화군 봉성면 우곡리에 위치하고 있으며, 다덕광산의 광미장으로부터 약 3 km 떨어져있다. 광미는 유실방지시설이 없이 계곡 양측에 방치되어 있으며, 인접해있는 논과 밭을 오염시켜 작물에 피해를 주고 있다.⁸⁾

Hand auger를 이용하여 광미 시료를 채취하였다. 약 2 m 깊이까지 시료를 채취한 후 비닐백으로 밀봉하여 ice box에 넣어서 실험실까지 냉장 보관하였다. 시료를 freeze-drier에서 건조시키고, 입경이 2 mm인 체로 거른 후 잘 섞어서 균질화한 다음, 냉동고에 보관했다.

2.1.2. 광미의 물리화학적 특성

광미시료의 pH와 전기전도도를 다음과 같이 측정하였다. 광미시료와 초순수의 비율이 1 : 10(g : g)이 되도록 혼합하여 1시간동안 진탕해서 원심분리(10,000 rpm)하였다. 상등액을 0.45 μm membrane filter로 거른 다음 그 값들을 측정하였다. 양이온 교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)은 unbuffered salt extraction 방법으로 측정하였다.^{9,10)} 음이온(Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻)은 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography, Dionex DX-120)를 이용하여 분석하였다. 광미시료의 표면분석은 X선 회절(X-ray Diffraction, Mac Science Co. M03XHF22)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, JEOL Co. JSM-5310LV)을 이용하였다.

광미시료에 함유된 총용존탄소(Dissolved Total Carbon, TC)와 총용존무기탄소(Dissolved Total Inorganic Carbon, TIC) 함량은 portable total organic carbon analyzer(SIEVERS 800)를 이용해서 측정했다. 총 유기물질 함량은 작열감량법으로 측정했다.

광미시료의 pH_{PZC}는 전위차적정(potentiometric titration) 방법으로 다음과 같이 측정했다.¹¹⁾ 광미시료 2.5 g을 pH와 이온강도를 조절한 용액 25 mL와 함께 50 mL 원심분리관에 넣어 4시간 동안 진탕한 후, 원심분리하여 상등액의 pH를 측정하였다. 용액의 pH는 0.005 M HCl이나 0.005 M NaOH로 조절하였으며, 이온강도는 0.005 M, 0.01 M, 0.05 M NaCl 용액을 만들어서 조절하였다. 광미시료를 첨가하지 않은 바탕시료(blank solution)에 대해서도 위와 같은 과정을 반복했다. 이산화탄소의 영향을 배제하기 위하여 용액에 질소를 계속 주입하였다.

광미 중의 비소와 중금속 총합량 분석에는 EPA 6010 방법을 이용하였다.¹²⁾ 이것은 HNO₃/H₂O₂/HCl을 이용한 강산 분해방법이다. 동일한 방법으로 바탕분석(blank analysis)과 표준물질(Standard Reference Material 2711, Montana soil moderately elevated traces) 분석을 동시에 실시했다.

비소의 연속추출은 Manful¹³⁾이 제안한 방법을 일부 변형시킨 Herreweghe¹⁴⁾의 방법을 이용하였다. 건조 광미시료 0.5 g을 취하여 50 mL 원심분리관에 넣은 후 Table 1에 있는 각 단계별 분석방법에 따라 실험하였다. 각 단계별 과정을 거친 후 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액은 분석을 위해 보관하고 원심분리관에 남은 광미는 20 mL의 물로 세척한 후 다음 단계에서 사용하였다.

2.2. 토양세척 실험

토양세척 실험은 세척효율에 영향을 미치는 인자의 최적 조건을 도출해내기 위하여 다음과 같이 네 가지로 나누어서 실시했다.

Table 1. Arsenic sequential extraction procedure(Herreweghe method)¹⁴⁾

Step	Extracted fraction	Chemical reagents added to residue	Duration
1	Easily soluble	1 M NH ₄ Cl(30 mL)	2 h shaking
2	NH ₄ F-extractable	0.5 M NH ₄ F(30 mL)	15 h shaking
3	NaOH-extractable	0.1 M NaOH(30 mL)	17 h shaking
4	Reducible	0.5 M sodium citrate(30 mL) and 1 M NaHCO ₃ (2.5 mL) while adding 0.5 g Na ₂ S ₂ O ₄ · 2H ₂ O	15 min heating (85 °C)
5	Acid soluble	0.25 M H ₂ SO ₄ (30 mL)	12 h shaking
6	Residual	HCl _{conc} (4 mL), HNO _{3conc} (2 mL) and HF _{conc} (2 mL) mixture; gently heated until half dry, subsequently reattacked with these three acids, heated until completely dry, redissolved with 2.5 N HCl(20 mL) and diluted to 50 mL	

2.2.1. 세척제의 종류 및 농도

다음 10가지 세척제를 사용하여 비소와 중금속의 용출 정도를 알아본 후 최적 세척제를 결정하였다. 인산(phosphoric acid), 인산칼륨(potassium phosphate), 시트르산나트륨(sodium citrate), 시트르산(citric acid), 아세트산암모늄(ammonium acetate), 옥살산암모늄(ammonium oxalate), 옥살산(oxalic acid), 히드록실아민(hydroxylamine), sodium metabisulfite, 물. 각 세척제를 선택한 이유는 다음과 같다. 토양에서 비소와 phosphate의 화학적 특성이 비슷하여 phosphate를 첨가하면 비소가 녹아나올 가능성이 높기 때문에 phosphate를 함유한 세척제를 사용하였다.^{4,7)} 그리고 기존의 비소 연속추출실험 결과를 토대로 비소의 reducible fraction (Fe/Mn oxide-bound)까지를 추출해내는 다음 세척제를 사용하였다: 시트르산나트륨, 옥살산암모늄, 히드록실아민.^{14~16)} 또한 세척제로 유기산인 시트르산, 옥살산, 환원제인 sodium metabisulfite 그리고 물을 추가했다. 모든 세척제의 수용액이 중성이나 약염기성, 약산성을 띠므로 정화된 광미가 고유특성을 유지할 가능성이 높고 재활용할 범위가 넓으리라고 기대하였다.

세척제 농도가 세척효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 물 이외의 세척제 농도를 3가지(0.25 M, 0.5 M, 1.0 M)로 조절하여 사용하였고, 물에 대한 용해도가 낮은 옥살산암모늄의 농도는 0.09 M, 0.18 M, 0.35 M로 조절하였다. 사용할 세척제의 pH를 광미와 혼합하기 직전에 측정하였다.

광미시료 2 g과 각 세척제 100 mL를 250 mL 삼각플라스크에 넣고 밀봉하였다. 삼각플라스크를 항온교반기(25 ± 0.3°C)에 넣고 180 rpm에서 4시간 동안 교반시켰다. 현탁액을 5분간 원심분리(4,000 rpm)하고 상등액을 0.45 µm membrane filter로 여과한 다음 용액의 pH를 측정하였다. 여과액을 농질산으로 산처리한 후(0.2%), 광미로부터 용출된 비소와 중금속의 농도를 원자흡수분광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer Analyst 200)로 측정하였다.

2.2.2. 광미와 세척제의 혼합비

본 실험에서는 최적 세척제를 결정하는 앞의 실험으로부터 비소의 세척효율이 높게 나타난 다음 네 가지 세척제를 사용하였다: 인산, 시트르산, 옥살산, sodium metabisulfite. 세척제 농도를 0.25 M로 고정시키고, 광미와 세척제의 혼합비(g : mL)를 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20, 1 : 25, 1 : 50으로 세분화하여 실험하였다. 이후 실험의 세부적인 실험방법 및 조건은 2.2.1. 세척제의 종류 및 농도 실험에서와 같았다.

2.2.3. 세척시간

광미와 세척제의 반응시간을 30분, 60분, 90분, 120분, 150분, 180분, 210분, 240분으로 변화시키면서 수행하였다. 세척제의 종류와 농도는 2.2.2. 광미와 세척제의 혼합비 실험에서와 같았다.

2.2.4. 혼합세척제를 이용한 세척

앞 실험에서 사용된 세척제 중에서 상대적으로 효율이 우수한 것으로 나타난 인산, 시트르산, 옥살산 중 두 가지씩을 균등 비율로 혼합하여 최종농도가 0.5 M이 되도록 혼합세척제를 제조하여 사용하였다. 이 결과를 0.5 M 단일세척제(인산, 시트르산, 옥살산)로부터의 결과와 비교하여 세척제 혼합이 미치는 영향을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광미의 물리화학적 특성 및 오염도

3.1.1. 광미의 물리화학적 특성

진곡광산 광미의 물리화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. 광미는 붉은 갈색을 띄었는데, 이는 광미가 산화환경에 있음을 의미한다. 입자크기 분포를 살펴보면, 모래(sand, 53 µm < f < 2 mm)의 양이 79.1%로 가장 많았다. 침니(silt)와 자갈(gravel)이 그 다음이고, 점토(clay, f < 2 µm)의 양은 1.1%로 가장 적었다. 광미의 주요 광물 성분은 quartz, chlorite, kaolinite, jarosite, muscovite, pyrite이었고, 비소와 중금속을 함유한 광물인 sphalerite, galena, arsenopyrite 등이 확인되었다. 광미의 pH는 4.91이며 pH_{pzc}는 5.05~5.62이었다. 또한 유기물 함량이 1.59%이었고, 황산이온 농도가 323 mg/L로 높았다.

Table 2. Physical and chemical properties of mine tailings

Property	Unit	Value
Soil size distribution		
Clay(<2 µm)	%	1.1
Silt(<53 µm)	%	14.6
Sand(<2 mm)	%	79.1
Gravel(>2 mm)	%	5.2
Water content	%	14.3
Major minerals ^a		Qz, Ch, Ka, Ja, Mu, Py
DO	mg/L	3.01
pH ^b		4.91
Conductivity ^b	µS/cm	1499
CEC	cmol/kg	2.63
pH _{pzc}		5.05~5.62
TC ^b	mg/L	0.75
TIC ^b	µg/L	4.65
LOI ^c	%	1.59
Major anions ^b		
F ⁻	mg/L	0.27
Cl ⁻	mg/L	0.33
NO ₂ ⁻	mg/L	0.19
NO ₃ ⁻	mg/L	6.12
SO ₄ ²⁻	mg/L	323.2

^a: Qz: quartz, Ch: chlorite, Ka: kaolinite, Ja: jarosite, Mu: muscovite Py: pyrite, ^b: measured in supernatant of soil suspension(soil : solution = 1 : 10 by mass), ^c: Loss On Ignition

Table 3. Total concentrations of arsenic and heavy metals in mine tailings

Concentration(mg/kg soil)							
As	Cd	Pb	Cu	Fe	Zn	Ni	Mn
6,835±122	17.5±0.1	2,805±75	145±1	32,425±225	3,205±50	220±5	14,768±138

3.1.2. 중금속 총합량

진곡광산 광미에 포함된 비소와 중금속 총합량을 EPA 6010 방법에 의해 측정하였다. 세 번 실시한 총합량 분석 결과 값이 상당히 일치하였는데, 이는 강산분해방법이 신뢰할 수 있는 방법이고 시료가 균일하게 혼합되었음을 의미한다. 바탕분석으로부터 비소와 중금속의 농도는 무시할 정도로 낮았고, 표준물질의 비소와 중금속 회수율은 90~98% 정도로 강산 분해방법이 총합량 분석에 효과적임을 입증했다.

비소농도(6,835 mg/kg soil)가 매우 높았으며 중금속 중 납(2,805 mg/kg)과 아연(3,205 mg/kg)의 농도가 높았다(Table 3). 고농도의 비소와 중금속 오염지역으로 잘 알려진 구봉광산 광미는 비소농도가 평균 5,040 mg/kg 정도이며, 납이 2,800 mg/kg, 아연이 1,560 mg/kg이었다.¹⁷⁾ 이와 비교할 때 진곡광산 광미의 오염이 매우 심각한 수준임을 알 수 있다.

3.1.3. 비소의 화학적 결합형태별 분포

광미내 비소의 화학적 결합형태별 분포를 총 6단계로 이루어진 Herreweghe¹⁴⁾의 연속추출법을 이용하여 알아보았다.

Table 4에서 보는 바와 같이 진곡광산 광미에 포함된 비소는 residual fraction(step 6)으로 존재하는 비율이 약 53%로 가장 높았으며, 비잔류성 형태인 easily soluble fraction(step 1)과 NH₄F-extractable fraction(step 2)의 비율은 각각 0.21%와 1.11%이었다. 이는 대부분의 비소가 오랜 세월 동안 광미에 강하게 결합되어 있어서 물과 같은 세척제로는 용출해내기 어려우며 화학적인 세척제가 필요함을 의미한다.

3.2. 토양세척 실험 결과

3.2.1. 세척제의 종류 및 농도

본 실험이 진행되는 동안 세 가지 농도로 조절된 각 세척제의 pH를 시간별로 세 번(초기, 4시간 후, 8시간 후) 측정하였다(Table 5). 10가지 세척제의 초기 pH는 0.71부터 10.63까지 다양했지만 각 세척제의 농도별 pH 차이는 크

Table 4. Sequential fractions of arsenic in mine tailings

Fraction	%	
step 1	Easily soluble	0.21
step 2	NH ₄ F-extractable	1.11
step 3	NaOH-extractable	29.63
step 4	Reducible	2.29
step 5	Acid soluble	13.96
step 6	Residual	52.79

Table 5. The pHs of solutions after the soil washing for 4 h and 8 h

Washing reagents	Conc. (M)	pH		
		initial	after 4h	after 8h
Phosphoric acid	0.25	1.46	1.43	1.40
	0.50	1.17	1.32	1.33
	1.00	0.88	1.10	1.22
Potassium phosphate	0.25	8.77	8.71	8.73
	0.50	8.79	8.91	8.84
	1.00	8.93	8.98	8.95
Sodium citrate	0.25	8.32	7.98	7.97
	0.50	8.34	8.12	8.06
	1.00	8.44	8.25	8.20
Citric acid	0.25	1.94	1.90	1.93
	0.50	1.63	1.75	1.71
	1.00	1.37	1.48	1.53
Ammonium acetate	0.25	6.95	6.83	6.81
	0.50	6.99	6.96	6.95
	1.00	7.13	7.07	6.98
Ammonium oxalate	0.09	5.22	5.86	6.78
	0.18	5.38	7.16	7.18
	0.35	5.32	6.32	6.99
Oxalic acid	0.25	1.17	1.16	1.12
	0.50	0.86	1.03	0.99
	1.00	0.71	0.80	0.92
Hydroxylamine	0.25	9.59	9.42	9.41
	0.50	10.30	10.06	10.19
	1.00	10.63	10.42	10.45
Water	-	5.70	6.07	6.08
	-	5.63	6.18	6.01
	-	5.63	6.63	6.40
Sodium metabisulfite	0.25	3.48	3.38	2.77
	0.50	3.31	3.35	3.45
	1.00	3.14	3.98	3.66

지 않았다. 세 가지 산(인산, 시트르산, 옥살산)의 pH는 각 농도에서 모두 2 이하이었다. 그 중에서 옥살산의 pH가 가장 낮았다(0.71~1.17). 인산칼륨, 시트르산나트륨, 아세트산암모늄, 옥살산암모늄과 같은 염의 pH는 5.22~8.93이었고, sodium metabisulfite의 pH는 3.14~3.48이었다. 히드록실아민의 pH는 가장 높았다(9.59~10.63).

본 실험에서 비소와 중금속의 용출 정도는 세척제의 pH에 따라 달라지고 세척효율 또한 영향을 받는 것으로 나타났다. 세 가지 농도의 10개 세척제를 이용하여 광미로부터 비소와 중금속을 제거한 효율을 Fig. 1에 나타내었다. 제거효율(%) = (세척제에 용출된 오염물질의 양/광미에 함유된 오염물질의 양) × 100. 4시간 동안 세척했을 때 비소와 대부분의 중금속에 대하여 세척효율이 비교적 높게 나타난 세척제는 인산, 시트르산, 옥살산, sodium metabisulfite 이었다.

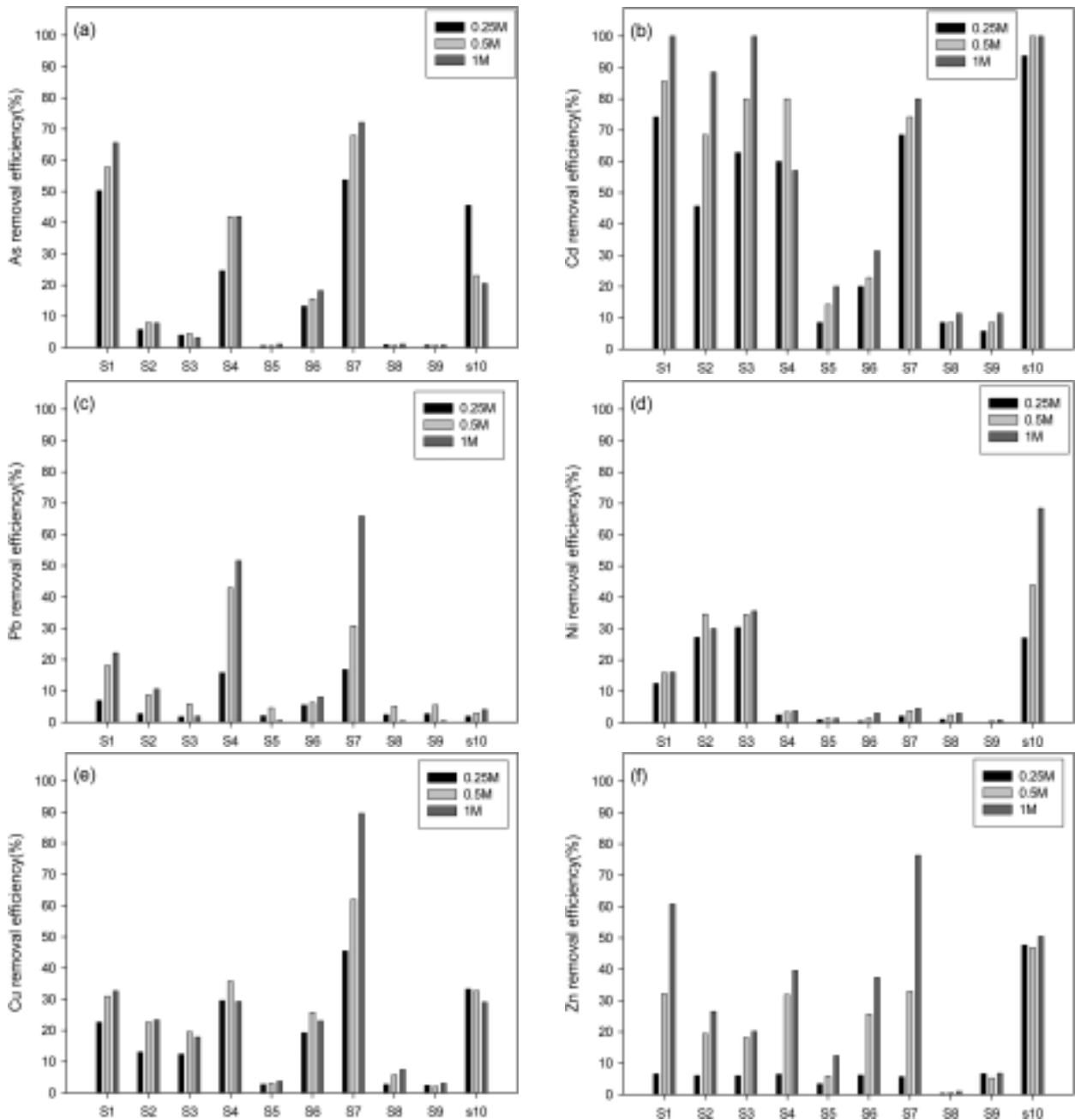


Fig. 1. Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to the washing reagent at three concentrations(S1:phosphoric acid, S2: potassium phosphate, S3:sodium citrate, S4: citric acid, S5: ammonium acetate, S6: ammonium oxalate, S7: oxalic acid, S8: hydroxylamine, S9: water, S10: sodium metabisulfite).

인산은 As(~65%), Cd(~100%), Zn(~60%)의 용출에 효과적이었으며, 시트르산은 Cd(~80%), Pb(~51%)에 대한 용출율이 높았으며, 옥살산은 As(~72%) 뿐만 아니라 Cd(~80%), Pb(~65%), Cu(~89%), Zn(~76%)과 같은 중금속에 대해 높은 세척효율을 나타내었다. Sodium metabisulfite는 Cd(~100%), Ni(~68%)에 대해 특히 높은 효율을 나타내었다. 한편, Fe은 1 M 인산과 1 M 옥살산에서 세척효율이 각각 40.7%, 54.1%로 다소 많은 양이 용출되었으며 그 외 대부분의 세척제에서는 10% 미만이 용출되었다. Mn의 경우에는 옥살산에서 세척효율이 96.7%에까지 이르렀으

며, sodium metabisulfite에서도 99.8%의 높은 세척효율을 나타내었다.

산세척제는 토양내 조직이 단단하지 않은 철이나 알루미늄을 포함한 금속화합물을 용해할 수 있으며 이 때 비소가 동시에 용해되었다고 판단된다.^{4,6)} 또한 산세척제의 음이온이 토양에 흡착한 비소와 자리바꿈을 하는 리간드 치환 메커니즘에 의해 비소용출의 상승작용을 유발할 수 있다.^{4,5)} Tokunaga and Hakuta⁴⁾에 따르면 비소는 양이온을 띤 결정성 산화물에 의해 재흡착될 수 있으며, 토양중 철화합물의 함량이 높으면 비소의 재흡착 가능성이 높다. 그러

나 본 실험에 사용한 광미의 철함량은 3.05 wt.%로 비교적 높지 않으며, 1 M 인산과 1 M 옥살산으로 각각 세척했을 때 41~54%의 철이 용출되었으므로 비소의 재흡착 가능성은 낮다고 본다.

비소와 함께 상당량의 중금속이 동시에 용출된 것은 유기산에 포함된 수소이온(H⁺)이 양이온인 토양의 중금속과 치환이 되고, 떨어져나온 중금속은 용액 중의 유기산에 의해 안정한 착물을 형성하기 때문이다.¹⁸⁾ Table 6에 나타난 것처럼 중금속과 유기산(옥살산, 시트르산) 사이에 형성된 착물의 안정화상수는 큰 편이다.

Table 6. Stability constants between organic acids and cations at a temperature of 25°C and an ionic strength of 0.1 M

Organic acid	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	H ⁺
Oxalic acid	4.00	4.84	3.88	3.82
Citric acid	4.08	5.90	4.98	5.69
Acetic acid	2.15	1.83	1.10	4.56
Succinic acid	2.80	2.60	1.78	5.20

3.2.2. 광미와 세척제의 혼합비

Fig. 2는 광미와 세척제의 혼합비를 변화시키면서 비소

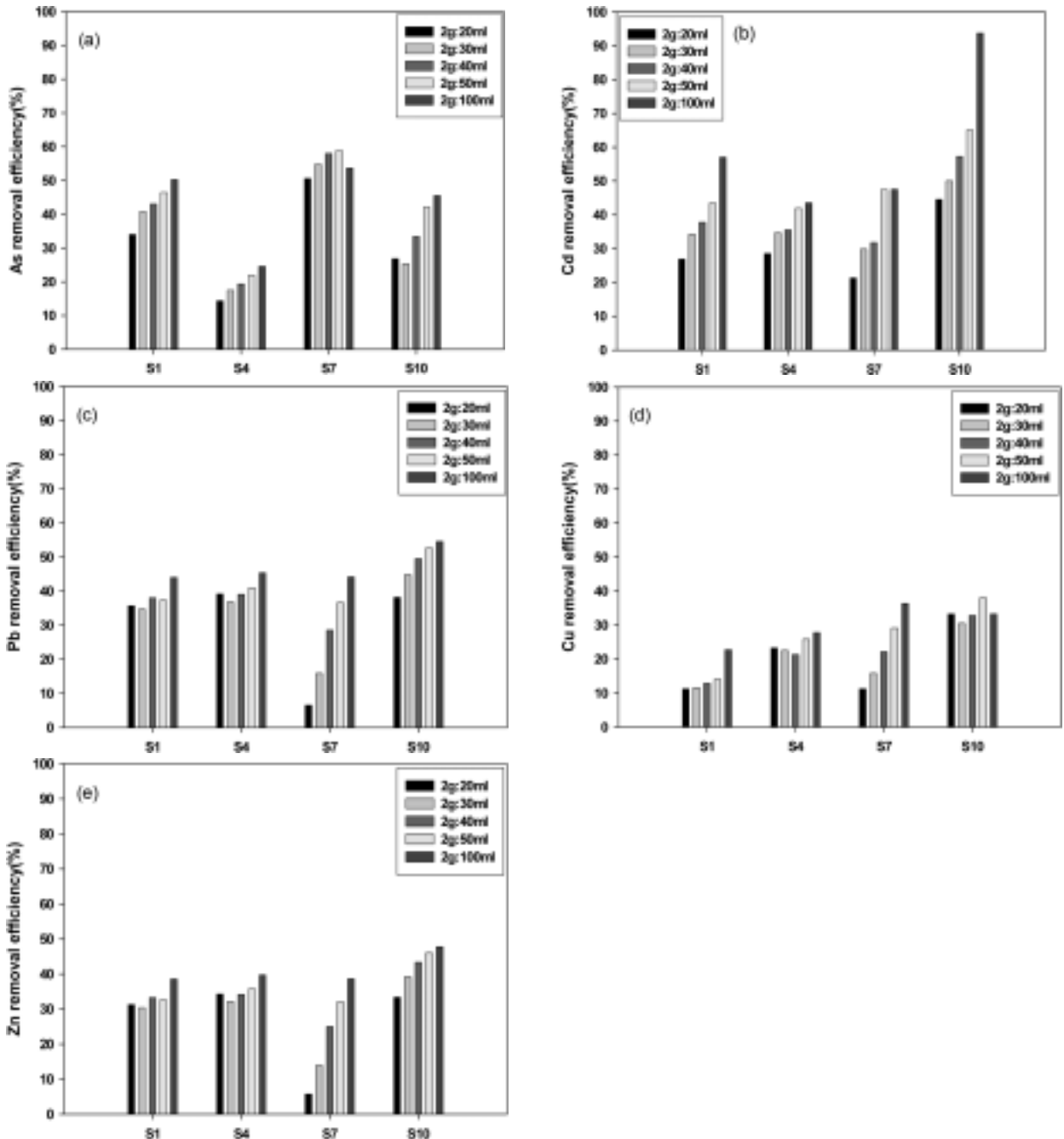


Fig. 2. Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to the soil/washing reagent ratio(S1:phosphoric acid, S4: citric acid, S7:oxalic acid, S10:sodium metabisulfite).

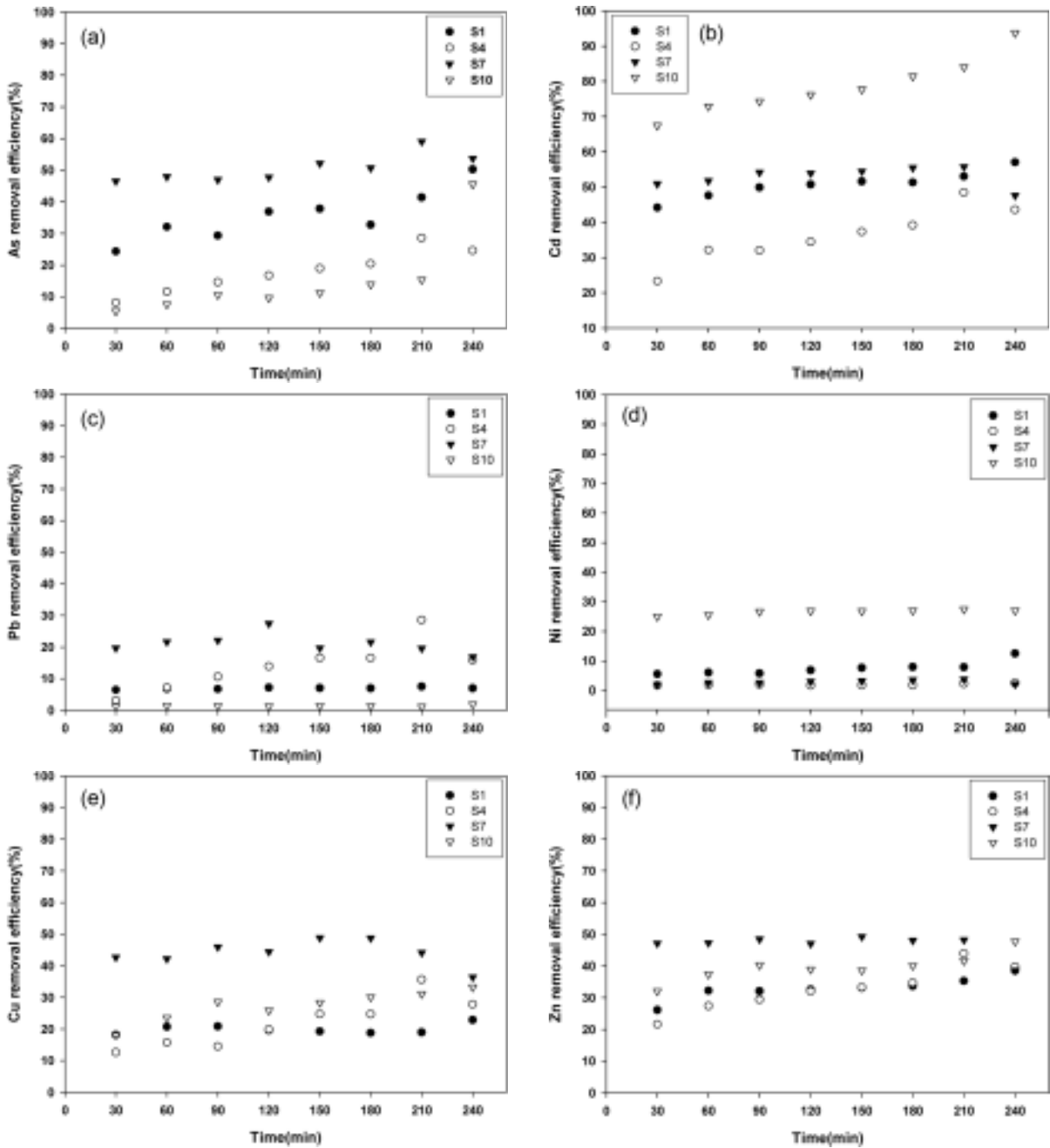


Fig. 3. Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to the washing period(S1:phosphoric acid, S4:citric acid, S7:oxalic acid, S10:sodium metabisulfite).

와 중금속의 세척효율을 비교한 결과이다. 앞의 실험에서 다른 세척제에 비해 우수한 효과를 나타낸 4가지 세척제 (인산, 시트르산, 옥살산, sodium metabisulfite)를 사용하였다. 전체적인 경향은 광미와 세척제의 혼합비가 증가할수록 세척효율이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 세척제의 부피 증가에 따른 세척효율의 변화율은 세척제에 따라 어느 정도 차이를 나타내었다. 세척효율과 세척폐수 발생량을 고려할 때 1:20(g:mL) 정도의 혼합비가 적절하다고 판단되었다.

3.2.3. 세척시간

Fig. 3은 세척시간을 30분에서 4시간까지 30분 간격으로 변화시켰을 때의 세척효율을 나타낸 것이다. 대부분의 실험 결과, 4시간 반응했을 때 용출되는 양의 약 68~81%가 반응 30분 이내에 용출되어 나왔다. 특히 옥살산을 세척제로 사용했을 때 비소와 대부분 중금속에 대해 세척시간에 따른 세척효율 변화가 크지 않았다. 예를 들면, 비소의 경우 세척시간에 따른 세척효율이 47~56%로 거의 일정하고 다른 중금속의 경우도 세척효율의 변화가 아주 작았다.

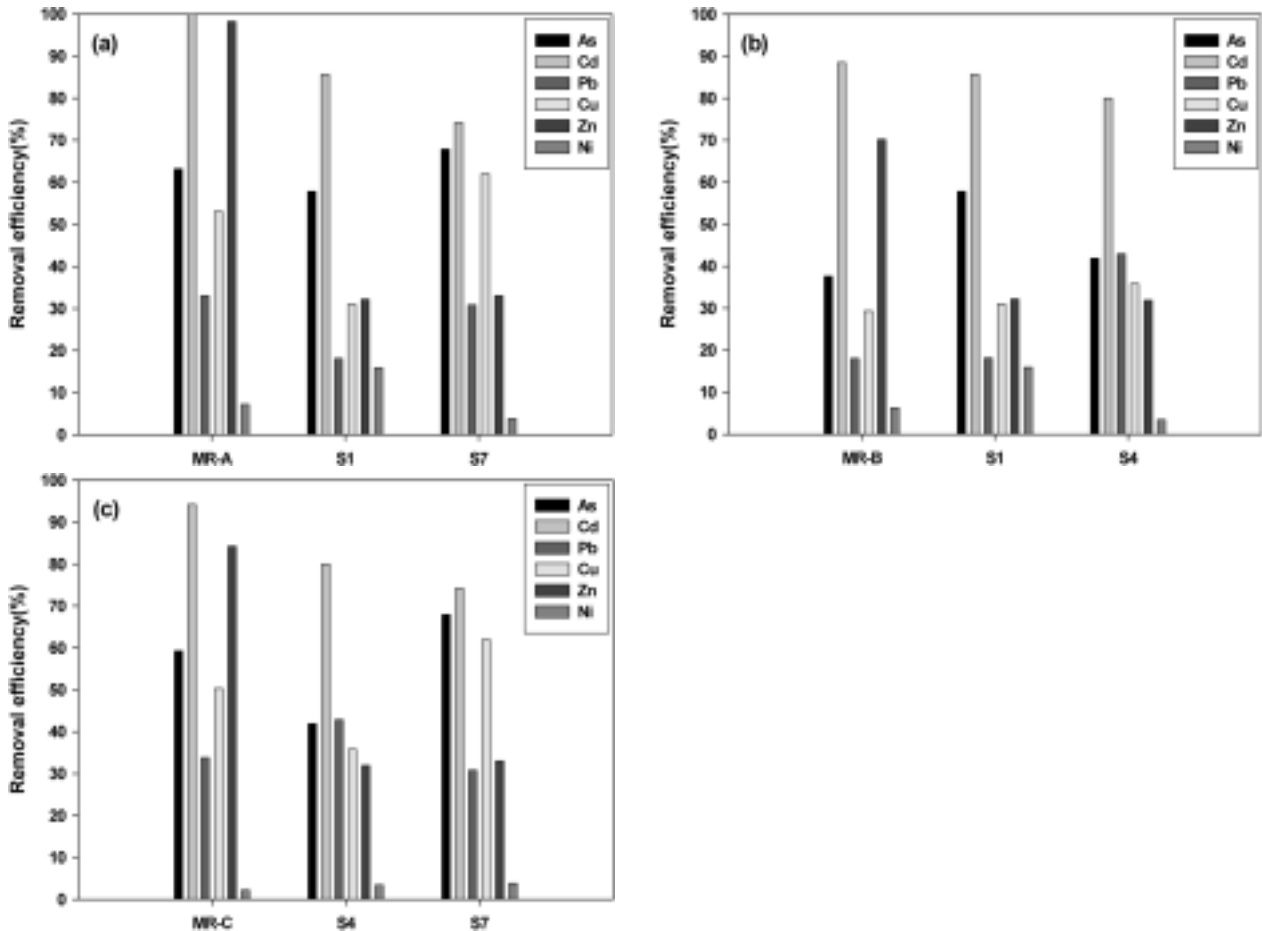


Fig. 4. Removal efficiency of arsenic and heavy metals for the single and mixed washing reagents(S1: phosphoric acid, S4: citric acid, S7: oxalic acid, MR-A: phosphoric acid+oxalic acid, MR-B: phosphoric acid+citric acid, MR-C: citric acid+oxalic acid).

이는 세척을 시작한 지 30분 이내에 대부분의 비소와 중금속이 제거됨을 의미하고, 이를 full-scale 세척공정에 적용하면 경제적인 효과를 높일 수 있는 운전인자라고 사료된다.

한편 옥살산의 결과와는 달리 sodium metabisulfite와 시트르산의 경우는 As와 Pb에 대해 30분 이내에는 10% 이하의 낮은 세척율을 보이다가 시간이 지나면서 효율이 증가하여 4시간 후에는 30~50%의 세척효율을 나타내기도 했다. 이 결과는 세척제의 종류에 따라 반응시간이 세척 효율에 영향을 미치는 정도가 다르므로 현장에서 토양세척기법을 적용할 때 유의해야 함을 알려준다.

본 실험에서는 최적세척제를 결정하는 앞의 실험에서 옥살산이 선택되었으므로 세척시간은 30분이 적당하다는 결론을 내렸다.

3.2.4. 혼합세척제를 이용한 세척

Fig. 4는 두 가지 세척제를 혼합해서 사용했을 때의 결과를 단일세척제의 경우와 비교한 결과이다. Cd과 Zn에 대해서는 단일세척제를 사용했을 때 보다 혼합했을 때 세척효율이 더 높게 나타났다. 특히 Zn의 경우에는 3가지 혼

합세척제(MR-A, MR-B, MR-C) 모두에서 단일세척제를 사용했을 때 보다 2.3~2.9배 높은 세척효율을 나타내었다. 한편, 비소와 다른 중금속의 경우는 단일세척제와 혼합세척제의 효율 차이가 거의 없었다. 이전에 발표된 세척실험 논문에서도 염산과 질산, 질산과 과염소산(perchloric acid)을 혼합해서 사용했으나 단일세척제를 사용했을 때와 효율면에서 큰 차이를 보이지 않았다고 보고되었다.⁴⁾

본 연구의 목적은 비소를 효과적으로 제거하는 것이므로 혼합세척제보다 비소 세척효율이 더 높게 나타난 옥살산을 단독으로 사용하는 것이 적당하다는 결론을 내렸다.

4. 결론

본 연구에서는 고농도의 비소와 중금속으로 오염된 광미를 토양세척기법을 이용하여 효과적으로 정화하였다. 세부적인 결론은 다음과 같다.

- 1) 광미로부터 비소와 중금속을 제거하는 최적의 세척인자는 다음과 같다. 최적 세척제는 옥살산, 농도는 0.25 M, 혼합비는 1:20(g:mL)이었다. 세척시간은 30분으로 정하

였다.

2) 연속추출실험 결과는 비소의 50% 이상이 residual fraction으로 존재하는 것으로 나타났으나, 옥살산을 세척제로 사용했을 때 비소의 세척효율은 72%에 이르렀다.

사 사

본 연구는 한국학술진흥재단 2003~2006년도 우수여성과학자도약연구지원(과제번호: D00011)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 환경부, 폐금속광산 토양환경 관리대책(2007).
2. Mulligan, C. N., Yong, R. N., and Gibbs, B. F., "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation," *Eng. Geo.*, **60**, 193~207 (2001).
3. 김명진, "지질 환경재해 및 복원기술:중금속 오염토양의 정화 및 복원," 한국자원공학회 · 한국지하수토양환경학회 · 대한광업진흥공사 공동 학술 심포지엄 논문집, 대한광업진흥공사, 서울, pp. 117~141(2002).
4. Tokunaga, S. and Hakuta, T., "Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil," *Chemosphere*, **46**, 31~38(2002).
5. Ko, I., Lee, C., Lee, K., Lee, S., and Kim, K., "Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing," *Environ. Prog.*, **25**(1), 39~48(2006).
6. Jang, M., Hwang, J. S., Choi, S. I., and Park, J. K., "Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents," *Chemosphere*, **60**, 344~354(2005).
7. 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).
8. 정익재, "폐금속 광산 광미의 중금속 불용화," 서강대학교, 박사학위논문(2001).
9. Grove, J. H., Fowler, C. S., and Sumner, M. E., "Determination of the charge character of selected acid soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 32~38(1982).
10. Sumner, M. E. and Miller, W. P., "Cation exchange capacity and exchange coefficients," *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Inc. pp. 1201~1229(1996).
11. Zelazny, L. W., He, L., and Vanwormhoudt, A., "Charge analysis of soils and anion exchange," *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Inc., pp. 1244~1248(1996).
12. Keith, L. H., "Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods," pp. 99~100(1998)
13. Manful, G., "Occurrence and Ecochemical Behavior of Arsenic in a Goldsmelter Impacted Area in Ghana," PhD dissertation, Centrum voor milieusaneringen aan de RUG. (1992).
14. Herreweghe, S. V., Swennen, R., Vandecasteele, C., and Cappuyns, V., "Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples," *Environ. Pollut.*, **122**, 323~342(2003).
15. Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., and Lopez Sanchez, J. F., "A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials," *Water, Air, Soil Pollut.*, **189**, 291~333(2008).
16. Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., "Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure," *Anal. Chim. Acta*, **436**(2), 309~323(2001).
17. 안주성, "금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법," 서울대학교, 박사학위논문(2000).
18. Onyatta, J. O. and Huang, P. M., "Kinetics of cadmium release from selected tropical soils from Kenya by low-molecular-weight organic acids," *Soil Sci.*, **168**(4), 234~252(2003).