

As로 오염된 폐광산 토양에 대한 토양세척법 적용

신현무 · 한경욱 · 이상화* · 김민철*

경성대학교 건설환경공학부 · *농업기반공사
(e-mail : hshin@ks.ac.kr)

<요약문>

오염토양의 pH는 7.47에서 7.97까지의 범위로 약 알칼리성이며, 토성은 80% 이상이 0.425 -2 mm 범위에 분포하는 coarse sand의 성질을 가지고 있다. 토양 입도 분석 및 농도 분포의 결과로 볼 때, 입도 2 mm 이하의 토양 중 0.85-2.00 mm 범위에 있는 토양이 약 60% 이상의 오염물질을 포함하고 있다.

세척제로 고려된 용액 중 As 용출효율의 결과를 살펴보면, H₃PO₄ 및 citric acid가 100% 제거율을 보이고 있어 가장 효과적임을 나타내고 있다.

1. 서론

본 연구의 대상부지는 삼한시대 이후부터 철광석을 생산하여, 2003년 과업권이 소멸된 폐광산으로, 대표적인 광물질은 자철석, 사문석, 유비철석으로 As가 토양오염 대책기준을 초과하여 광범위한 오염지역을 형성하고 있다. 일반적으로 광미의 장기간 풍화 및 산화로 인하여 비소 용출 가능 하지만, 당해 부지는 광미 중 다량의 석회암이 공존하여 산성광산폐수(AMD) 발생 억제함으로써 중금속 용출이 최소화 된 특성을 보이고 있다.

비소는 준금속(semimetallic) 원소로 일반적으로 As₂O₃ 형태로 광물질에 광범위하게 존재하며, 동, 납, 아연, 은, 금광의 선광으로부터 회수될 수 있다.

호기성 조건에서는 As(V)가 우점종 이며, 일반적으로 다양한 형태의 비소산(H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻)을 형성한다. 비소 산 및 다른 형태의 음이온 비소 화합물은 킬레이트와 같은 거동을 하며, 금속 양이온이 존재할 때, 침전이 일어날 수 있다(Bodek et al., 1988). 이러한 금속 비소 산화합물은 단지 특정 조건에서만 안정화 상태로 있다.

토양세척은 다양한 유기성 및 무기성 폐기물로 오염된 토양을 처리하는데 잠재적으로 효과를 나타내는 방법으로, 본 연구의 대상부지와 같이 중금속으로 오염된 토양의 오염물질 농도저감을 위한 하나의 대안으로 고려할 수 있다.

토양세척 공정은 토양, 슬러지 및 퇴적토내의 유해물질의 분리/분별과 부피감소로 구성되어 있으며, 굴착된 토양을 일련의 세척장치 내에서 수용액 상의 세척액을 사용하여 높은 에너지 접촉 및 교반을 통하여 오염물질 제거하는 방법이다.

따라서 본 연구에서는 토양의 물성 실험 및 실험실 분석을 통하여 대상부지의 오염도에 대한 적절한 세척액의 선정과 세척조건을 도출하여 설계에 반영할 수 있는 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

물성분석을 위하여 오염부지에서 채취한 토양은 플라스틱 용기에 담아 실험실로 옮긴 후, 풍건하여 사용하였다.

입도분석은 ASTM E11 토양 입도 분석용 표준체(#10, 20, 40, 60, 100, 200)를 사용하여, 체 진동기에서 shaking 한 후 각 입자별 중량을 측정하여 중량비로 나타내었으며, 토성의 결정은 U.S.D.A 법에 따랐다.

토양 유기물 분석 및 토양 pH는 토양오염 공정 시험법 및 폐기물 공정 시험법에 의하여 결정되었다.

As는 1 N HCl로 추출하였으며, 추출된 용액은 비화수소발생장치(Varian VGA 77, UK)가 부착된 AA(Varian 220FS, UK)으로 분석하였다.

풍건된 오염토양 10 g을 용량 125 ml polyethylene 병(Nalgene, USA)에 넣고, 농도 0, 1×10^{-3} M, 1×10^{-2} M, 5×10^{-2} M, 0.1 M, 0.5 M, 1 M의 각각 다른 농도의 용출액 100 ml를 정확히 취하여 넣은 다음 마개를 막고, 20°C의 항온 shaker에서 150 rpm으로 6시간 교반 하였다. 교반이 끝난 시료는 pH를 측정하여 반응전과 후의 pH 변화를 알아보려고 하였으며, 상등액은 5B 여과지로 여과하여, AA로 중금속 분석을 하였다.

실험에 사용된 용출액의 종류는 중류수, HCl, CH₃COOH, H₃PO₄, HNO₃, citric acid, 그리고 EDTA를 사용하여 각 농도 별로 조제한 것이다.

3. 결과 및 고찰

오염토양의 pH는 7.47에서 7.97까지의 범위로 약 알칼리성 토양으로 나타났으며, 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. 체분석 결과, 토양 입자의 99% 이상이 0.075 mm 보다 큰 입자로 토성은 sand이며, 80% 이상이 0.425 -2 mm 범위에 분포하는 coarse sand의 성질을 가지고 있다.

토양 중 As 농도는 175.4-211.9 mg/kg 의 범위를 보이고 있으며, 토양 중의 As 농도와 입자의 크기와 상관성은 명확히 나타나지 않고 있다. Fig. 1(a)와 (b)에는 As의 농도 및 질량 분포를 나타내었다.

토양 입도 분석 및 농도 분포의 결과로 볼 때, 입도 2 mm 이하의 토양 중 0.85-2.00 mm 범위에 있는 토양이 약 60% 이상의 오염물질을 포함하고 있어, 이러한 입자 범위의 토양처리에 주된 목표를 두는 것이 바람직하다고 판단된다.

Fig. 2에 도해된 As 용출효율의 결과를 살펴보면, H₃PO₄ 및 citric acid가 100% 제거율을 보이고 있다. Tokunaga 와 Hakuta(2002)는 As 오염 토양의 용출을 위하여, 여러 가지 세척액을 사용한 결과 9.4%의 농도로 6시간 반응 후 H₃PO₄는 99.9%의 제거율을 얻었으며, 그 다음으로 HCl 과 HNO₃가 각각 95%와 60%의 효율을 보였다고 하였다. 이와 같이 H₃PO₄는 As의 제거에 탁월한 효과를 보이는 것을 알 수 있었다.

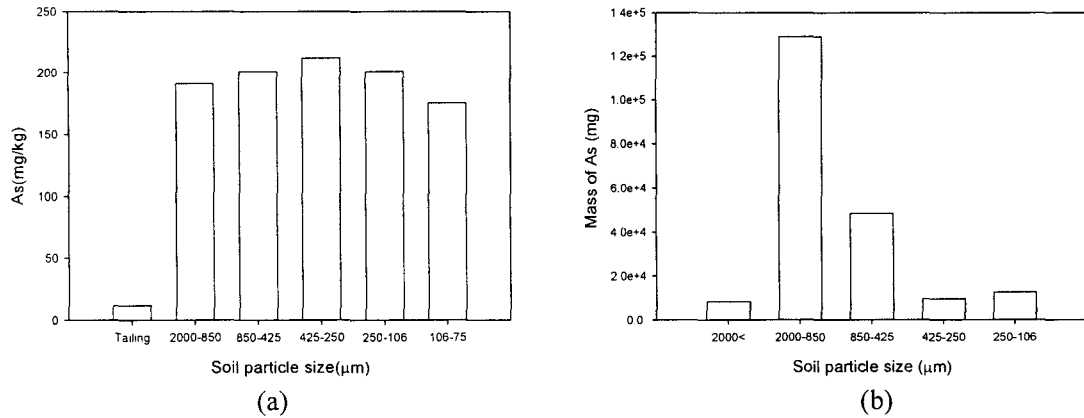


Fig. 1. Concentration and mass distribution of heavy metals with respect to soil particle size. (a) concentration, (b) mass.

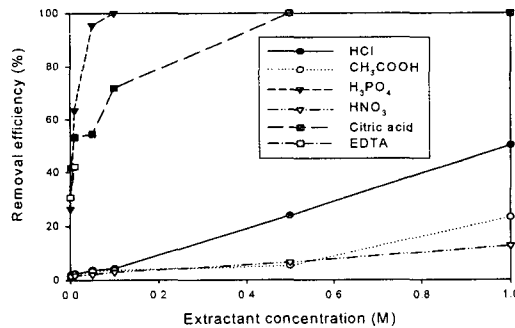


Fig. 2. Removal efficiencies of As by various extractants with different concentration. Initial Cd concentration = 201 mg/kg, Soil:solution ratio = 1:10, Temp.= 20 oC, Reaction time = 6 hrs.

Fig. 3은 As의 세척에 따른 질량균형 결과이다. As는 다른 실험에서 얻은 경향과 같이 HCl (8%) 보다는 H₃PO₄ (19%)에 의하여 많은 제거가 일어났다. 이는 전체농도 2206 mg/kg(왕수 분석)에 대하여, HCl을 이용한 세척 시는 173.8 mg/kg에 해당되며, H₃PO₄는 427 mg/kg의 농도에 해당한다. 하지만, 토양오염 공정시험법에 의해 분석된 As 농도 201 mg/kg 과 비교할 때는 각각 86.5%와 100%의 제거율이다. 다만, HCl로 세척시는 잔류농도가 우려기준인 6 mg/kg을 초과하고 있어 추가적인 제거가 필요하다.

Fig. 4는 As의 세척 전후에 대한 연속추출 결과를 나타낸 그림이다. As는 토양 중에서 대부분(약 79%)이 5단계인 잔류상태로 존재하고 있으며, 그 다음으로 3단계인 Mn, Fe 산화물과 결합한 상태(18%)로 존재하고 있었다. 두 가지 종류의 산으로 세척한 토양에 대한 연속추출 결과 3단계 상태(18%)로부터 HCl 세척은 약 11%, H₃PO₄는 약 15% 감소가 일어났으며, 5단계(79%)는 각각 62%와 64%로 감소하였다. 그러나 전체적으로는 H₃PO₄에 의한 세척이 전체의 36.7% 줄어들어 HCl의 경우인 28.4% 보다 약 8.3% 더 제거가 일어났다. 여기서 잔류하고 있는 As가 초기 농도의 약 70% 정도로 매우 높지만, 연속 추출의 결과는 왕수를 사용하여 전 함량을 구한 값이기 때문에, 현행 공정시험법인 1 N HCl 추출의 결과보다는 많이 높은 값을 보이며, 잔존된 토양은 우려 기준 이하로 나타날 것으로 판단된다.

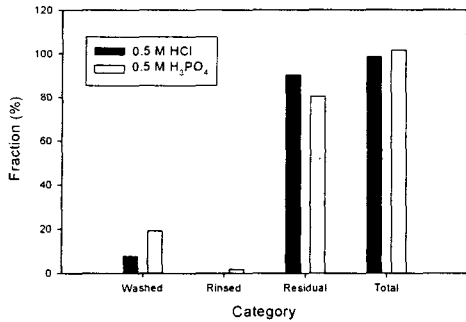


Fig. 3. Mass balance of As by washing with acid.

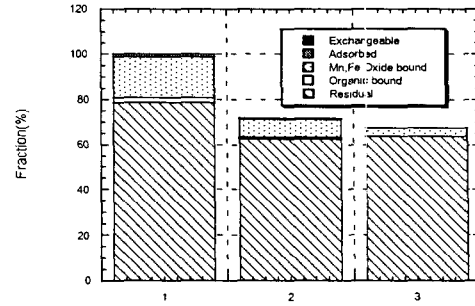


Fig. 4. Distribution comparison of As of unwashed and washed soils using sequential extraction. 1: Unwashed soil, 2: Washed with 0.5 M HCl, 3: Washed with 0.5 M H₃PO₄. Total As conc.(by aqua regia) = 2990.4 mg/kg.

4. 결론

오염토양의 pH는 7.47에서 7.97까지의 범위로 약 알칼리성 토양으로 나타났으며, 토양 유기물은 4.11-7.30%의 범위를 나타내었다. 토양 입자의 99% 이상이 0.075 mm 보다 큰 입자로 토성은 sand이며, 80% 이상이 0.425 -2 mm 범위에 분포하는 coarse sand의 성질을 가지고 있다. 토양 입도 분석 및 농도 분포의 결과로 볼 때, 입도 2 mm 이하의 토양 중 0.85-2.00 mm 범위에 있는 토양이 약 60% 이상의 오염물질을 포함하고 있다.

세척제로 고려된 용액 중 As 용출효율의 결과를 살펴보면, H₃PO₄ 및 citric acid가 100% 제거율을 보이고 있어 가장 효과적임을 나타내고 있다.

연속추출 결과 전체적으로는 H₃PO₄에 의한 세척이 전체의 36.7% 줄어들어 HCl의 경우인 28.4% 보다 약 8.3% 더 제거가 일어났다.

참고문헌

- [1] Abumaizar, R.J. and L.I. Khan, Laboratory investigation of heavy metal removal by soil washing, J. Air Waste Manage.Assoc. 46, 765-768, 1996.
- [2] Allen, H.E., P. Chen, Remediation of metal contaminated soil by EDTA, Environ. Prog., 12(4), 284-293,1993.
- [2] Tokunaga, S. and T. Hakuta, Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil, Chemosphere, 46, 31-38, 2002.