



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 10월
석사학위 논문

폐광산 광미에 함유된
비소의 포집에 관한 연구

조선대학교 대학원

환경공학과

양 희 문

폐광산 광미에 함유된
비소의 포집에 관한 연구

A Study on arsenic acquisition in abandoned mine tailings

2018년 02월 23일

조선대학교 대학원

환경공학과

양 희 문

폐광산 광미에 함유된
비소의 포집에 관한 연구

지도교수 정 경 훈

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

환경공학과

양 희 문

양희문의 석사학위논문을 인준함

| | | | |
|-----|-------|----|-----------|
| 위원장 | 조선대학교 | 교수 | 신 대 윤 (인) |
| 위 원 | 조선대학교 | 교수 | 박 천 영 (인) |
| 위 원 | 조선대학교 | 교수 | 정 경 훈 (인) |

2017년 11월

조선대학교 대학원

CONTENT

List of Tables iii

List of Figures iv

ABSTRACT vi

제1장 서론 1

제2장 문헌조사 및 기술 현황 3

2.1 국내 폐광산 실태 4

2.2 폐광산 오염물질 5

2.3 비소 7

2.3.1 비소의 정의 7

2.3.2 비소에 의한 영향 10

2.3.3 비소오염사고 사례 13

2.3.4 비소 관련 규제법규 및 각종기준 15

2.4 일반적인 광미 선별 및 처리방법 16

2.4.1 비중선별 16

2.4.2 자력선별 17

2.4.3 정전선별 18

2.4.4 부유선별 19

2.4.5 고품화/불용화법 20

2.4.6 토양세척법/침출법 20

제3장 실험재료 및 방법 22

3.1 실험재료 22

3.2 실험방법 23

3.2.1 Silver diethyldithiocarbamate 용액에 비소가스 포집 23

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2 용해제에 따른 비소가스 포집 | 24 |
| 3.2.3 농도에 따른 HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ 의 비소가스 포집 | 24 |
| 3.2.4 농도별, 흡수액 양에 따른 HNO ₃ 의 비소가스 포집 | 25 |
| 3.2.5 광미에 함유된 비소 포집 | 25 |
| 3.3 분석방법 | 26 |
| 제4장 결과 및 고찰 | 27 |
| 4.1 Silver diethyldithiocarbamate 용액에 비소가스 포집 | 27 |
| 4.2 용해제에 따른 비소가스 포집 | 29 |
| 4.3 농도별에 따른 HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ 의 비소가스 포집 | 31 |
| 4.4 농도별, 흡수액 양에 따른 HNO ₃ 의 비소가스 포집 | 34 |
| 4.5 광미에 함유된 비소 포집 | 39 |
| 제5장 결론 | 40 |
| 제6장 참고문헌 | 41 |

List of Tables

| | |
|---|----|
| Table 1. Investigation of soil pollution in abandoned mine area | 4 |
| Table 2. General comparisons of mine drainages from abandoned coal and metal mines | 5 |
| Table 3. Summary of water quality for metal mine drainages | 6 |
| Table 4. Property for various arsenic compounds | 8 |
| Table 5. 2011 CERCLA Priourity List Hazardous Substances | 12 |
| Table 6. Regulatory laws and standards in domestic | 15 |
| Table 7. Analytical methods and parameters | 26 |
| Table 8. The concentration of dissovded arsenic in accordance with reaction tank | 39 |

List of Figures

| | |
|---|----|
| Fig. 1. The pollutant dispersion originated from the tailing of abandoned mine and reclamation in domestic | 3 |
| Fig. 2. Structures for various arsenic compounds | 9 |
| Fig. 3. Areas problem arsenic in international drinking water | 11 |
| Fig. 4. Areas problem arsenic in domestic drinking water | 11 |
| Fig. 5. Principle of Corona discharging(a), Induction charging(b) and Tribo charging(c) separation | 18 |
| Fig. 6. General treatment process of soil washing method | 21 |
| Fig. 7. Arsenic gas generator | 22 |
| Fig. 8. The schematic diagram of the microwave heating experiment | 25 |
| Fig. 9. Arsenic acquisition concentration the reaction time under various As concentration conditions | 28 |
| Fig. 10. Arsenic aquisition concentration on the As concentration | 28 |
| Fig. 11. Effect of solvents on the arsenic acquisition (C ₂ H ₅ OH, CH ₃ OH, CH ₃ COOH ₃ , Water) | 30 |
| Fig. 12. Effect of solvents on the arsenic acquisition (H ₃ PO ₄ , CHCl ₃ , NH ₄ OH, NaClO, HClO ₄) | 30 |
| Fig. 13. Solubility of arsenic gas under various HCl concentration conditions | 32 |
| Fig. 14. Solubility of arsenic gas under various H ₂ SO ₄ concentration conditions | 32 |
| Fig. 15. Solubility of arsenic gas under various HNO ₃ concentration conditions | 33 |
| Fig. 16. Solubility of arsenic gas under various aquisition solution volume conditions by 1.0 N HNO ₃ | 35 |

Fig. 17. Solubility of arsenic gas under various aquisition solution
volume conditions by 3.0 N HNO₃ 36

Fig. 18. Solubility of arsenic gas under various aquisition solution
volume conditions by 5.0 N HNO₃ 37

Fig. 19. Solubility of arsenic gas under various aquisition solution
volume conditions by 10.0 N HNO₃ 38

ABSTRACT

A Study on arsenic acquisition in abandoned mine tailings

By : Yang, Hee Mun

Advisor : Prof. Chung Gyeong-Hun, Ph.D.

Department of Environmental Engineering

Graduate School of Chosun University

This study was carried out with various solvents for the acquisition efficiency of arsenic gas contained in tailings.

The solvents used in this experiment are Silver diethyldithiocarbamate solution($(C_2H_5)_2NCS_2Ag$), Ethanol(C_2H_5OH), Methanol(CH_3OH), Acetone(CH_3COCH_3), Water, Phosphoric acid(H_3PO_4), Chloroform($CHCl_3$), Ammonia water(NH_4OH), Sodium hypochlorite($NaClO$), Perchloric acid($HClO_4$), Hydrochloric acid(HCl), Sulfuric acid(H_2SO_4) and Nitric acid(HNO_3).

As a result, it was confirmed that diethyldithiocarbamate acid absorbed arsenic gas at a concentration of 1.0 mg/L, with 100% of the gas absorbed. The highly volatile solvent had low persistence when compared with the acquisition efficiency. A high arsenic concentration of 5.0 N HNO_3 was absorbed at an efficiency of about 100%, which demonstrates that diethyldithiocarbamate acid's acquisition efficiency and persistence were excellent. In addition, the experimental results show that increasing concentrations of HNO_3 lead to increased acquisition efficiency.

Under optimum conditions, when the abandoned mine tailings were used, a capture rate of 45.92% was obtained by acquisition of 1,372.4 mg/L from total arsenic concentration of 2,989 mg/kg.

제1장 서론

우리나라에서는 현재 금속 및 비금속을 함유한 폐광산이 1,000여개 이상 존재하는데, 폐광산에서는 다양한 중금속이온이 용출되어 인간의 생활환경 뿐만 아니라 자연환경 또한 훼손하는 사례가 늘어나고 있다. 방치된 폐광산은 다양한 경로로 2차 오염을 유발한다. 우수에 의한 침출수나 토사로 인하여 폐금속 광산 주변의 토양은 중금속이온이 인근 농토에 유입되어 중금속은 식물체에 의한 생물농축에 의해 인간에게 직접적인 문제를 야기한다. 이러한 문제점을 방지하기 위해선 사면 정리 및 단순 옹벽설치를 광미 유실방지의 예방하는데 초기에 시행하였으나, 최근에는 광미 유실방지로부터 발생하는 유해 침출수를 예방하는데 폐광산의 주변의 동식물에 대한 환경오염방지를 위해 열적 처리방법, 위생매립장 설치 및 생물학적 처리방법, 물리화학적 처리방법을 사용하고 있다.¹⁾

용출된 중금속 중 비소(As)는 높은 독성과 휘발성 및 이동성 때문에 환경에 중요한 오염물질로 간주된다. 폐광산에서 용출을 포함해서 최근에는 비소가 함유된 석탄의 연소로인해 인위적으로 삼산화비소(As_2O_3)가 발생 되어 문제가 되고 있다.²⁾

비소의 화학적 성질은 여러 가지 비소 화합물이 생성되는 매우 복잡한 구조로 되어 있다. 수소나 탄소가 결합하고 있는 유기 비소와 황, 염소, 산소 등과 결합하고 있는 무기 비소로 분류되며, 산화 상태에 따라 네 가지로 구분하는데 -3, 0, +3, 그리고 +5 가로 구분 지을 수 있다. 자연 상태에선 +3가 이온 또는 +5가의 산화 음이온 형태로 존재한다. 또한 생물학적 메틸화 반응에 의해 DMAA(Dimethylarsinic acid) MMAA(Monomethylarsonic acid)와 같은 유기 형태로 나타나기도 한다. 비소 +3가 형태가 비소 +5가 보다 용해도 및 이동성에 있어서 높으며 독성도 또한 20~60배 이상 더 높은 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 농약(살충제, 살초제 등), 인쇄용 잉크, 축전지, 착색제, 방부제 제조 등에서 배출되며, 입, 기도 그리고 피부의 점막을 통해 체내에 유입된다. 인체에 주는 피해는 손, 위궤양, 발바닥의 각화, 빈혈, 중추신경계 자극증상, 비중격천공, 용혈성 작용 등이 있으며, 두통, 권태감, 정신 증상 등 뇌 증상이 있다. 이러한 비소를 제거하는 방법으로는 활성알루미나(Activated alumina), 이온교환(Ion exchange)을 이용한 흡착과 나노여과(Nanofiltration), 역삼투여과(Reverse osmosis), 그리고 전기투석(Revesal)법, 염화 제 2철염을 이용한 응집/여과 등이 이용되고 있다.⁵⁾ 최근에는 고농도 비소의 독성을 낮추는데 신종 박테라아로 불리우는 헤르미니모나스 아르세

니톡시던스(*Herminiimonas arsenitoxidans*)가 이용되고 있다. 이는 고농도 비소에 대한 내성을 갖췄으며 산화능력은 비소에 대한 내성이 있는 다른 박테리아보다 2배 이상 높게 갖고 있다.⁶⁾

한편, NaClO ⁷⁾, H_2O_2 ⁸⁾를 이용한 비소가스 포집 및 제거 실험이 진행되었는데 NaClO 로 실험했을 경우, 온도를 40~60℃로 유지했을시 포집되는 효율이 증가되었으며, 온도가 너무 높았을 경우에는 오히려 제거율이 감소되는 경향을 보였다. 그리고 H_2O_2 를 이용한 연소가스 내 비소 포집 실험이 진행되었으나 온도를 50℃에서만 제거율이 높게 측정된 것을 확인 할 수 있었다.

본 연구에서는 비화수소 발생장치를 이용한 비소가스를 발생시킨 후 다양한 용해제를 사용하여 대기 중에 가스형태로 존재하는 비소를 포집하고 그 효율을 비교·평가한다. 그리고 실험 결과에 따라 효율이 뛰어난 용해제를 선정하여 실제 폐광산의 광미에 함유되어 있는 비소를 가스형태로 전환시켜 용해제에 포집함으로써 그 효율을 평가하고자 한다.

제2장 문헌조사 및 기술 현황

Fig. 1은 국내 폐광산의 광미에 의한 오염원으로 부터 발생 및 처리 실태를 나타낸 모식도이다. 대부분 산림 및 계곡 지역에 폐광미가 위치하고 있어 침출수나 우수 등에 의한 오염지역 확산 위험이 높고 기존 처리시설을 이용해 처리하기에 어려움이 있다. 게다가 시간이 경과함에 따라 폐광산 주변 토양과 더불어 지하수, 지표수와 같은 수질 및 대기 중으로 오염이 누적되어 발생하는 데 확산성이 높아 2차 오염에 큰 영향을 준다.⁹⁾

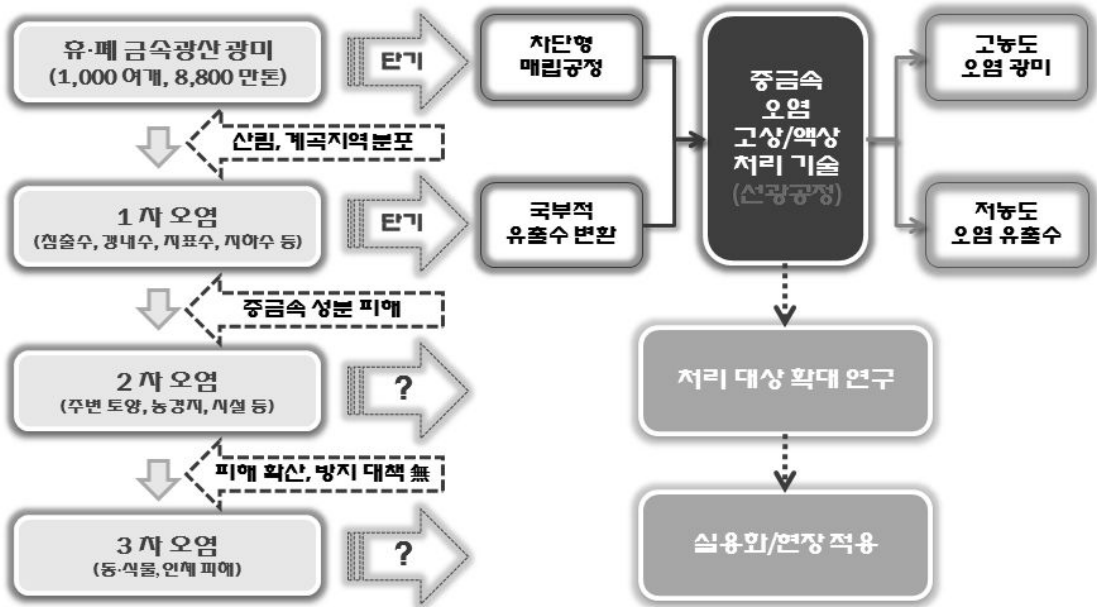


Fig. 1. The pollutant dispersion originated from the tailing of abandoned mine and reclamation in domestic

2.1 국내 폐광산 실태

국내 폐광산 주변의 토양오염 용출시험법을 적용한 토양오염도 결과는 Table 1에서 보는 예와 같이 비소가 기준치를 초과하는 예가 상당히 많다. 이는 12개 지역의 조사 대상에서 다락광산을 제외한 모든 광산에서 토양환경보전법에 의한 기준치를 20 mg/kg을 초과한다.¹⁰⁾

Table 1. Investigation of soil pollution in abandoned mine area

| 광산명 | As (mg/kg) | Cd (mg/kg) | | Cr ⁶⁺ (mg/kg) | Cu (mg/kg) | | Hg (mg/kg) | pH |
|------|---------------|---------------|-----------|-----------------------------|---------------|----------|---------------|-----------|
| | 1N HCl | Total | 0.1 N HCl | 0.1 N HCl | Total | 0.1N HCl | Total | |
| 다락 | 0.15~3.5 | <15.7 | <6.50 | <0.1 | 10~1,000 | 1~50 | 1~424 | 2.5~7 |
| 동원2리 | 15~177 | 8.5~42 | 4.35~18.4 | <0.1 | 54~143 | 11~52 | 54~710 | 8.1~8.5 |
| 다덕 | 300~4,500 | <11 | <2.85 | <0.1 | 60~1,500 | 3~85 | 0.8~474 | 2.55~5.41 |
| 일월 | 95 | 16 | 8.45 | <0.1 | 775 | 40 | 9.1 | 3.43 |
| 진곡 | 240~3,360 | 4~41 | 3~29 | <0.1 | 30~566 | 12~260 | 21~1,110 | 4.6~8.5 |
| 달성 | 30~130 | <3 | <1.52 | <0.1 | 375~2,400 | 26~570 | 1~20 | 2.5~5.5 |
| 조일 | 17~220 | 3~50 | 0.1~17 | <0.1 | 100~470 | 4.5~14 | 7.5~223 | 2.05~7.7 |
| 함창 | 0.4~1,470 | 5.7~29 | 1.5~51 | <0.1 | 95~764 | <4.7 | <3.5 | 2~7.1 |
| 일광 | 6~1,600 | 1~5.3 | <3.1 | <0.1 | 230~870 | 26~435 | <6 | 2.4~3.1 |
| 구봉 | 194~784 | 50~102 | 9~26 | <0.1 | 100~471 | 6~43 | 879~2,980 | 8.1~8.6 |
| 유천 | 92~1,440 | 1~3.2 | <0.25 | <0.1 | 10~330 | 0.7~25 | 0.1~43 | 2~3.5 |
| 중앙 | 460~760 | 1.9~2.3 | 0.37~0.68 | <0.1 | 8~15 | 1.4~1.7 | 19~50 | 8.5~9.1 |

용출실험을 통한 용출된 중금속의 함량이 전함량이 아니라는 점에서 비소성분의 오염은 더 심각하다. 황화물이 주로 이루어진 대부분의 금속광산은 유용광물인 점을 고려하면, 황비철광이 맥석광물로 수반되는 경우가 많아 비소의 전함량이 많을 가능성은 매우 높다.¹¹⁾

2.2 폐광산 오염물질

폐광산의 종류에는 석탄광산, 금속광산이 있으며, 두 종류엔 차이점과 유사점이 있다(Table 2). 광산이 채굴이 시행되고 있을 경우 갯내수는 대부분 지상으로 배수 후 정수 처리되어 방류되지만, 폐광된 후 모든 처리시설은 중단되므로 오랜 시간 뒤 외부로 자연 배수된다. 또한 폐광산에서 중금속이 함유된 갯내수, 광미에 의한 침출수 등이 유출되어 광미 등이 농경지나 하천 등으로 유입되면, 토양이나 수질 오염 등이 우려되고 있다. Table 3는 광산별 수질 기준치를 초과한 지역을 나타내었다. 이는 금속광산의 갯내수 수량은 석탄광보다 비교적 적게 조사되었지만, 중금속 등이 존재한다는 점에서 차이점을 보인다.¹²⁾

Table 2. General comparisons of mine drainages from abandoned coal and metal mines

| 구분 | 차이 | 유사 |
|-------|---|---|
| 석탄광배수 | - 배수량 많음 | - 망간, 황, 알루미늄, 철 등이 주요 오염물질 - pH 산성~중성 - 높은 경도 특징 |
| 금속광배수 | - 배수량 소량 - As, Cd, Pb, Cu 및 Zn, 등 중금속 함유 | |

Table 3. Summary of water quality for metal mine drainages

| 광산명 | | 수질 | pH | Fe (mg/L) | Zn (mg/L) | Cu (mg/L) | Pb (mg/L) | Cd (mg/L) | Mn (mg/L) | As (mg/L) |
|-----|---------|-----|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 5~9 | 10 | 5 | 3 | 1 | 0.1 | 10 | 0.5 | |
| 구룡 | 광미적치장부근 | ● | | | | | | | ● | |
| | 광미적치장하류 | ● | | | | | | | ● | |
| 근덕 | 폐갱도 | | | | | | | | | ● |
| 광양 | " | ● | | | | | | | | |
| 대북 | " | ● | | | ● | | ● | ● | | |
| 일진 | " | ● | | | | | | | | |
| 전주일 | " | ● | | | | | | | ● | |
| 덕은 | " | ● | | | | | | | | |
| 달성 | 암반 용천수 | ● | | ● | ● | ● | | ● | ● | |
| 제일 | 폐갱도 | ● | | | | ● | | | | |
| 양구동 | " | ● | | | ● | | ● | ● | | |
| 일광 | " | ● | | ● | ● | ● | ● | ● | | |

● 기준치 초과

2.3 비소

2.3.1 비소의 정의

원소기호 As로 표기하는 비소(Arsenic, 주기율표 15족 4주기)은 원자량이 약 74.9 g/mol이다. 산화 상태에 따라 네 가지로 구분하는데 -3, 0, +3, 그리고 +5가로 구분 지을 수 있다. 자연 상태에선 유기비소와 +3가와 +5가로 나눌 수 있는 무기비소가 존재하는 데 독성은 +3가가 +5가에 비해 20~60배 이상 높다. 또한 유기비소보다 무기비소가 독성이 강하다. 보통의 비소는 회색의 고체이며 금속비소라고도 한다. 독성이 있는 중금속 원소로서 회색과 황색, 흑색의 동소체가 있고 웅황(雄黃), 계관석(鷄冠石) 외에 황화철석 등이 황화광물로서 주로 산출된다. 인쇄용 잉크, 착색제, 제초제, 살충제, 농약 등의 재료이며, 이외에도 여러 합금에도 사용된다. 반응성은 백금, 팔라듐, 아연과 같이 가열되면 백열(白熱) 반응을 일으키고, 35% 황산과 고농도의 비소가 녹슨 철과 접촉되면 폭발성물질이 생성된다. 또한 차가운 황산이나 염산에는 영향을 받지 않으나 질산이나 뜨거운 황산에 의해 비산으로 변하게 된다.¹³⁾ 이때 비산은 물에 잘 녹고, 알코올·알칼리·글리세롤 등에도 잘 녹는다. 그 중 비소와 질산이 반응한 식은 아래 식 (1)에 나타내었으며, 황산과 반응식은 식 (2)에 나타내었다.

BC 4세기경 아리스토텔레스와 그의 제자들이 계관석(鷄冠石)이나 웅황(雄黃)의 존재를 남겼으며, 중세의 연금술사들은 황과 같은 금속의 원성분으로 간주하였다. 처음으로 홉원소물질로서 석출된 시기는 13세기 독일의 연금술사 알베르트투스 마그누스가 발견했으며, 또 아비산무수물의 독성을 알고 필리푸스 파라셀수스(Philippus Paracelsus)는 이를 의약으로 사용하였다는 기록이 있다. 노란 웅황(Orpiment)을 의미하는 그리스어 Arsenikon에서 유래되어 비소(Arsenic)라 명칭 되었다. 약간의 금속광택을 띤 열의 양도체이며, 마름모결정체로 굳기 3~4이다. 전기전도도는 은의 42%의 크기로 상당한 금속성¹⁴⁾을 보인다. 비소는 여러 화합물 상태로 존재¹⁵⁾하는데 비소의 주요 화합물은 Table 4에서 나타내었다. 그리고 비소 화합종의 형태¹⁶⁾는 Fig. 2에 나타내었다.¹⁷⁾

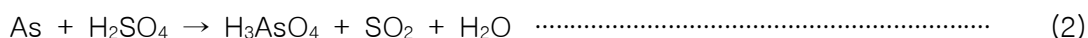
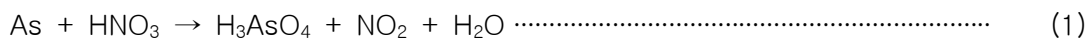


Table 4. Property for various arsenic compounds

| 화합물 | 화학식 | 주용도 |
|--------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 오산화비소 | As_2O_5 | 금속접착제, 색유리제조, 살균제 |
| 삼염화비소착 | $AsCl_3$ | 염소계비소제한성, 요업용 |
| 비산 | $H_3AsO_4 \cdot 1/2H_2O$ | 비소화합물의 제조, 목재방부제, 의약, 염료원료, |
| 아비산나트륨 | $NaAsO_2$ | 소독용 아비산석검 제조, 방부제 |
| 비산칼슘 | $Ca_3(AsO_4)_2$ | 농약 |
| 아비산납 | $Pb(AsO_2)_2$ | 살충제 |
| 비산납 | $PbHAsO_4$ | 농약(살충제) |
| 세레그린 | $CuHAsO_3$ | 선저도료 |
| 에메랄드그린 | $Cu(C_2H_3O_2)_2$ $3Cu(AsO_2)_2$ | 방충도료, 회구, 선저도료 |

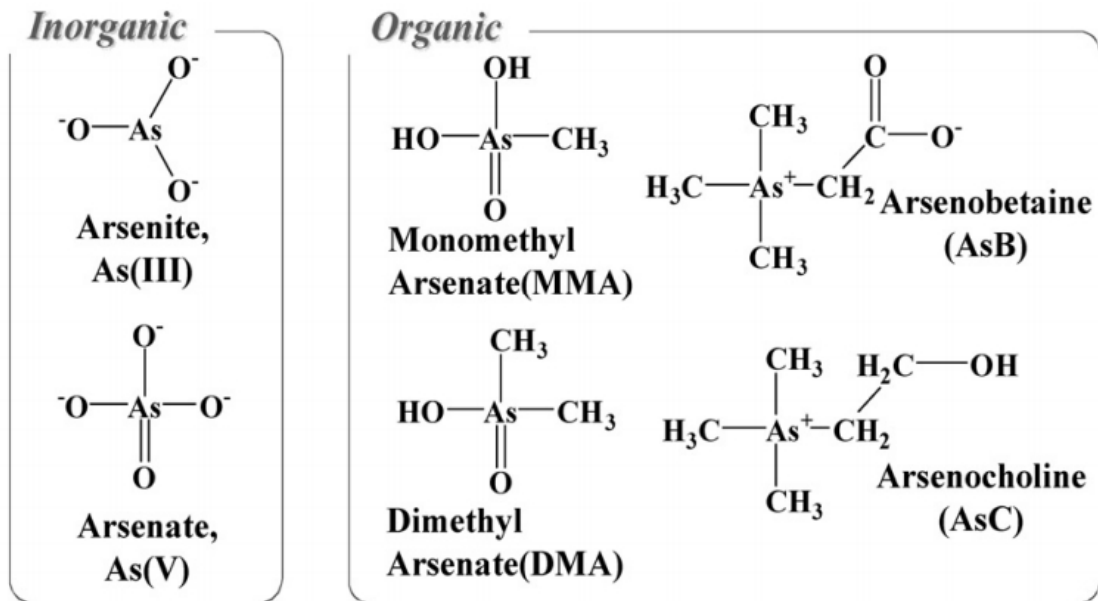


Fig. 2. Structures for various arsenic compounds

2.3.2 비소의 환경적 영향

비소 화합물은 1930년대에서 1980년대에 이르기까지 근 50 여 년 동안 농업과 임업에서 가축 사료 보조제, 제초제, 살충제 등으로 널리 사용되었으며, 유기 비소 화합물인 Roxarsone는 효과가 뛰어나 아직까지도 연간 50여 톤이 미국 동부의 축산업에 사용되고 있다.

일반적으로 비소가 흡입이나 피부 흡수 등 여러 조건이 있지만, 주경로는 음용수와 식품을 통해서 오염된다. 식품을 통한 오염도는 유기비소가 무기비소에 비해 독성이 낮을 뿐만 아니라 배설 또한 빠르기 때문에 인체에 미치는 영향이 낮다고 본다. 이에 비해 음용수를 통한 비소 오염도는 인체에 높은 위험도를 나타낸다.

비소의 오염은 아시아 지역의 인도, 방글라데시 등과 미국 등의 북남미 지역, 독일 등의 유럽까지 전세계적으로 분포해있다. 음용수로 이용되는 우물에서 0.09~1.86 mg/L의 비소가 중국에서 검출되었으며, 인도에서는 West Bengal 지역과 방글라데시 지역에서는 3.2 mg/L에 달하는 비소 농도가 측정된 바 있다. 베트남의 지하수에서는 3.05 mg/L의 비소가 검출되었고, 대반에서는 0.01~1.82 mg/L의 비소가 확인되었다. 이러한 음용수 중 비소 오염 현상은 멕시코, 칠레, 아르헨티나 등의 라틴 아메리카에서 확인되었으며 유럽 등 일부 지역에서도 보고되고 있다.¹⁸⁾ 비소로 오염된 지역을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈으며 각각 음용수에서 비소가 문제가 되고 있는 전세계 지역과 비소의 오염에 노출되어있는 우리나라의 지역을 나타냈다.¹⁹⁾

Arsenic Contamination of Drinking Water

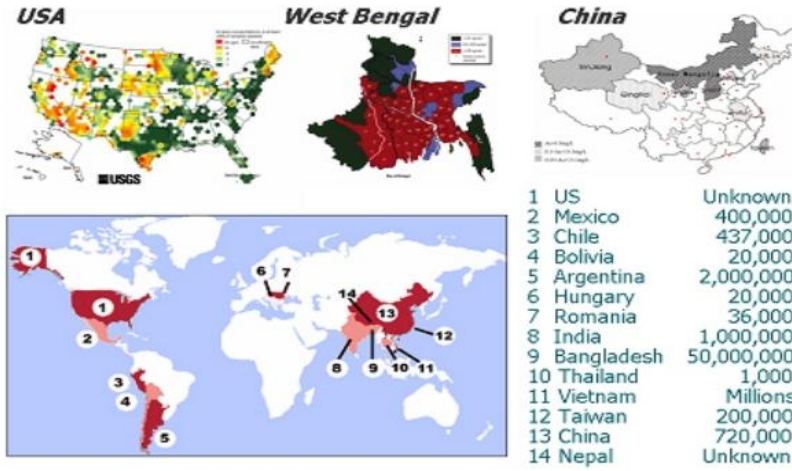


Fig. 3. Areas problem arsenic in international drinking water

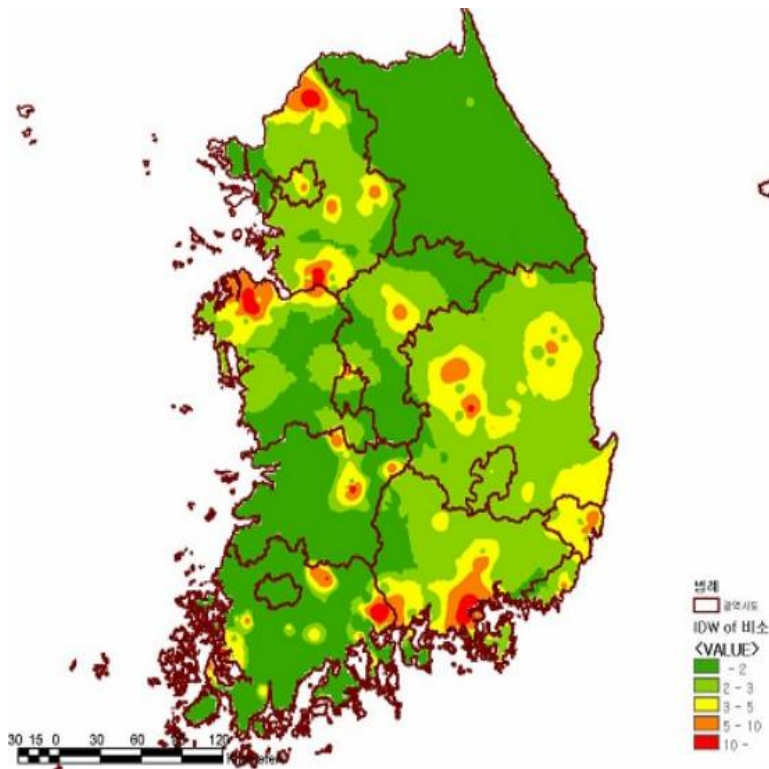


Fig. 4. Areas problem arsenic in domestic drinking water

비소는 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 Group A에 해당하는 발암물질²⁰⁾로 알려져 있다. 사람에게 미치는 영향은 급성과 만성 중독으로 나뉠 수 있는데, 급성적인 영향은 구토, 복통, 설사, 탈수증, 혈압저하, 위장염, 순환기장애, 혈변 등을 유발하며, 만성중독은 국소 및 전신마비, 피부염, 각화증, 발암, 색소침착, 간장비대증의 순환기장애유발을 유발시킴으로써 인체의 위해성이 매우 큰 화합물질로 주목받는다. 유해 화학물질의 독성과 유통량, 인체 노출 가능성을 고려한 환경오염물질 관리의 우선순위²¹⁾에 대한 미국 EPA의 자료를 Table 6에 제시하였으며, 이는 비소가 관리대상 1 순위에 위치한다는 것을 알 수 있다.

Table 5. 2011 CERCLA Priority List Hazardous Substances

| 2011 Rank | Hazardous Substances | Total Points |
|-----------|---------------------------------|--------------|
| 1 | Arsenic | 1665.5 |
| 2 | Lead | 1529.1 |
| 3 | Mercury | 1460.9 |
| 4 | Vinyl chloride | 1361.1 |
| 5 | Polychlorinated biphenyls | 1344.1 |
| 6 | Benzene | 1332.0 |
| 7 | Cadmium | 1318.7 |
| 8 | Benzo(a)pyrene | 1305.7 |
| 9 | Polycyclic aromatic hydrocarbon | 1282.3 |
| 10 | Benze(a)fluorathene | 1252.4 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ |

* Source fo information (by US ATSDR)

1) Frequency of occurrence

2) Toxicity

3) Potential for human exposure

2.3.3 비소오염사고 사례²²⁾

1) 아비산 제조공장 비소오염 사고

1970년대초 우리나라 충북 영동에서는 비소중독에 의한 피부염 등이 발생한 아비산 제조공장의 근로자들을 예시로 비소오염 사고의 사례가 있으나 또 다른 비소 중독의 사고는 별로 알려진 바가 없다.

2) 광산지역의 비소오염 사고

일본에서는 과거에 마야자키 현 도루쿠 광산 및 시마네 현 세곡광산 지대에서 아비산, 구리 등의 광석을 채굴 및 제련이 이뤄졌는데 후에 비소에 의한 만성중독환자가 발생했다. 조사결과 이 광산은 폐광된 광산이지만 그 주변에 비소가 함유된 폐석이나 광재가 널리 퍼져있어서 주위 수질, 토양 등이 오염되었고, 또한 그 당시에 굴뚝을 통해 멀리 퍼져나간 먼지로 인해 집의 대들보와 천정 등에 비소가 쌓인 먼지 속에 함유되어있었다. 이 지역을 비소 오염지역으로 보고 주민에 대하여 건강조사를 실시한 결과 1차로 7명의 만성중독자가 발견되었다. 이들의 대부분은 과거에 광산에서 일했던 근로자였거나 그 주변에서 생활하던 주민이었다.

3) 맥주 중의 비소오염 사건

영국에서는 90년~92년 사이에 약 6천명이 비소에 중독되었고, 그 중 70여명이 사망한 사건이다. 조사결과 비소에 오염된 맥주를 마셨던 것이다. 맥주 속에는 17 mg/L의 비소가 함유되어 있었다. 맥주 발효원료인 포도당이 전분이나 설탕을 가수분해하여 제조되는데, 이때 사용되는 황산이 아비산에 오염되어있던 것으로 밝혀졌다. 또한 다량의 비소를 함유하고 있는 황철광을 사용하여 제조하였기 때문이었다.

4) 우유 중의 비소오염사건

1955년 일본에서 어린아이들이 집단적으로 열이 나고 식욕을 잃었고 토하거나 설사할 뿐만 아니라 중기가 나거나 피부가 검게 변하는 증상이 나타났다. 이 아이들을 대상으로 조사한 결과 한 유업주식회사의 우유를 먹었고, 이 우유제품을 조사한 결과 비소가 유질안정제로 비산나트륨이 사용되어 있음이 확인되었다. 이 사고로 12,131명이 중독환자가 발생했으며, 130여명이 사망하였다. 후에 그 당시 어린아이들을 대상으로 조사한 결과, 난청, 시력저하, 뇌파이상, 두통 등 후유증으로 고생하고 있음이 밝혀졌다.

2.3.4 비소 관련 규제법규 및 각종기준

비소와 관련된 각종 우리나라 규제법령에 대하여 규제기준구분과 비소의 각종기준²³⁾을 Table 6에 나타냈다.

Table 6. Regulatory laws and standards in domestic

| 규제법령 | 규제기준구분 | 비소의 각종기준 |
|-----------------------|---|---|
| 환경정책 기본법 | 수질 환경기준 | 0.05 mg/L이하 (하천, 호수, 지하수, 해역) |
| 대기환경보전법 | 특정대기유해물질 | 비소 및 그 화합물 |
| | 배출허용기준(모든배출시설) | 가스상물질 : 비소화합물(As) 3 ppm 이하 |
| 수질환경보전법 | 특정 수질유해물질 | 비소 및 그 화합물 |
| | 오염물질의 배출허용기준 | 청정지역 :0.1 mg/L 이하 |
| | | 가 :05 mg/L 이하 |
| | | 나 : 0.5 mg/L 이하 |
| 방류수 수질기준 | 특례 : 0.5 mg/L 이하 | |
| 유해화학물질관리법 | 유 독 물 | 0.5 mg/L 이하 |
| 토양환경보전법 | 토양오염우려기준 | 농경지 : 6 mg/kg |
| | | 공장·사업지역 : 20 mg/kg |
| | 토양오염대책기준 | 농경지 : 15 mg/kg 공장·산업지역 : 50 mg/kg |
| 폐기물관리법 ²⁴⁾ | 광재, 분진, 폐주물사, 폐사, 폐내화물, 도자 가편류, 소각 잔재물, 안정화 또는 고형화 처리물, 폐촉매, 폐흡착제, 폐흡수제, 오니 에 함유된 유해물질 | 1.5 mg/L(용출액) 이상 |
| 수도법 | 음용수 수질기준 | 0.05 mg/L 이하 |
| 먹는물 관리법 | 먹는 물의 수질기준 | 0.05 mg/L 이하 |
| | 먹는 샘물의 수질기준 | 0.05 mg/L 이하 |
| 지하수법 | 지하수 수질기준 | 생활용수 : 0.05 mg/L |
| | | 농업용수 : 0.05 mg/L |
| | | 공업용수 : 0.05 mg/L |
| 산업안전보전법 | 특정화학물질 제2류 물질 | 삼산화비소(As ₂ O ₃) |
| | 작업환경 유해물질의 허용농도 | 비소 및 가용성 비소화합물 : 0.2 mg/m ³ (TWA) |
| | | 삼산화비소 : 발암성물질로 추정 삼수산화비소 :0.02 mg/m ³ (TWA) |

2.4 일반적인 광미 선별 및 처리방법

광미의 문제점은 유해물질을 갖고 있는 광미의 배출로 인한 주변 환경오염을 일으킬 수 있다는 화학적 특성과 관리부재로 인한 도로 및 철로의 차단, 수로의 붕괴, 자연경관의 훼손, 농경지 피복 등 물리적 특성들에 기인한다고 본다. 따라서 광미의 처리방안은 물리적 및 화학적 특성을 고려한 대응책이 필요하다.²⁵⁾

광미 내의 중금속을 제거하기 위해 앞서 선별하는 과정에서 비중선별, 자력선별, 정전선별과 같은 물리적 선별이 있으며, 부유선별은 다른 선별 과정과 달리 물리화학적 성질을 이용한다.²⁶⁾ 광미 처리방법은 고풍화/불용화법, 매립법, 채굴적 충전방안, 토양세척법, 폐기물처리장으로 이동 방안 등이 있다. 그 중에 처리 효율이 높은 것은 고풍화/불용화법과 토양세척법 또는 토양침출법이다.²⁷⁾

2.4.1 비중선별

비중선별(Gravity separation)은 비중차이를 이용하여 목적광물과 맥석광물을 분류하는데 맥석과 유가금속을 함유한 입자를 분리하는 기술이다. 이 방법은 가장 중요한 선광법이라고 판단되었지만, 부유선광법이 출현한 뒤 현재는 부유선별 전, 후에 조합시켜 보조적인 선별방법으로 많이 활용되고 있다.²⁸⁾

2.4.2 자력선별

자력선별(Magnetic separation)은 기본적으로 고유한 자화율(Magnetic susceptibility) 즉, 외부에서 주어지는 자력에 대한 광물들 간의 차를 이용하는 선별법으로 자화율의 차이에 따라 광물의 특성이 크게 세 가지로 나누어진다.

1) 반자성(Diamagnetism)

자력이 감소되는 방향으로 반발력이 작용한다. 외부자장에 의하여 반대 방향으로 자기모멘트가 물질 내에 유도하는 성질을 갖는다. 자석에 의한 분리가 가능하려면 고강도 자석이 필요하며, 비자성이라고도 한다.

2) 상자성(Para magnetism)

자장의 흐름방향으로 자력이 증가하는 방향으로 끌리게 되어 입자들이 배열된다. 일명 약자성이라고도 하며, 강한자석으로 분리가 가능하다.

3) 강자성(Ferro magnetism)

상자성 물질과 유사한 특성을 지니지만 약한 외부자장에 의해서도 강하게 자화되어 영구자석의 성질을 가지는 경우이다.

2.4.3 정전선별

정전선별법(Electronic separation)은 철광, 티타늄, 칼륨, 금, 다이아몬드와 같은 석탄회의 선별처리 및 유용광물의 처리에 이용되었다. 현재는 분리가 어려운 혼합물질 분리와 폐자원의 재화용 분야에 확대 적용되어진다. 선별장치의 고안은 정전선별에 따라 하전방식으로 이뤄진다. 이 선별법은 또한 고전압 선별법(High tension separation)이라고 불린다.

정전선별법은 대전방법에 따라 전기영동에 의한 방법으로 코로나 방전형(Charging by ion or electron bombardment), 정전유도형(Charging by conductive induction), 마찰 대전형(Charging by contact or friction, triboelectrostatic)으로 나눌 수 있다(Fig. 5).

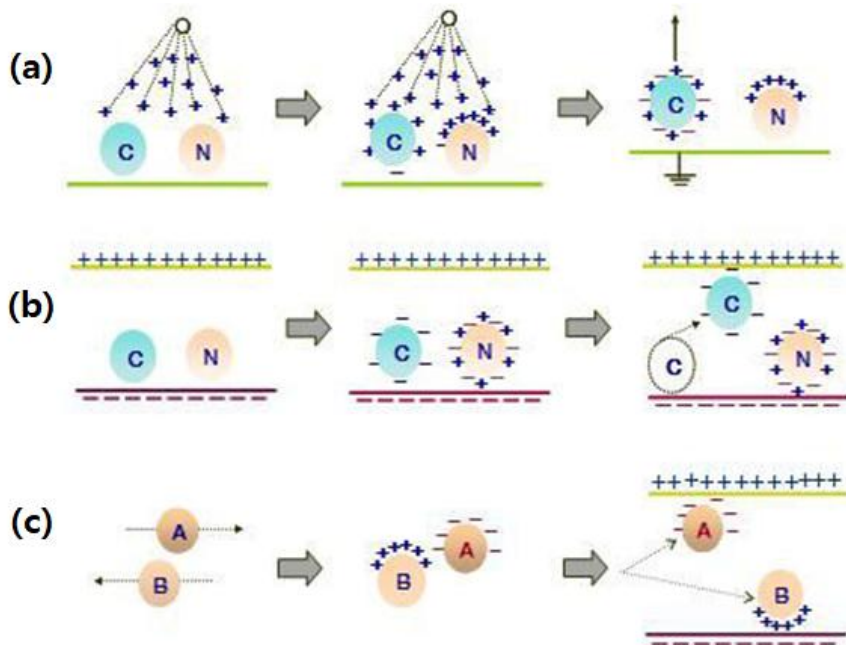


Fig. 5. Principle of Corona discharging(a), Induction charging(b) and Tribo charging(c) separation

2.4.4 부유선별

부유선별(Flotation)은 고체 입자의 표면특성을 이용하는 물리 화학적인 선별법이다. 물에 잘 용합되는 부분을 친수성(Hydrophilic)이라 하며, 그렇지 않는 부분을 소수성(Hydrophobic)이라고 한다. 고체 혼합물이 혼합되어 있는 광액 내에 기포를 발생하여 선택적으로 소수성 입자만 기포에 부착시켜 수면에 떠오르게 한다. 반면에 친수성은 광액에 남게 되어 분리가 되는 선별법이다.

대부분의 선별법들은 기계적, 물리적 방법에 의하여 선별이 이뤄지지만 부유선별은 물리적 및 물리화학적, 화학적인 영향을 받는 선별법이다. 광물이 부착한 기포의 안정성을 고려하여 시약들을 맞게 첨가해야만 선별에 있어서 효율성을 향상 시킬 수 있다.

2.4.5 고형화/불용화법

유기성고정화 기술은 주로 방사선 폐기물을 안정화 시키는데 사용되었지만, 최근에는 산업 폐기물에도 적용 가능하도록 개발되었다. 예전 유기성 고정화가 폐기물에 사용될 수 없었던 다량의 수분을 포함하고 있어서 소수성이 성질을 갖는 유기성 고정화제와 잘 융합되지 않는 점을 고려하였다.

무기성 고정화법은 주로 Cement성 물질을 이용하여 오염물과 고정화재료 사이의 화학반응을 일으켜 무독화, 불용화 시키거나 고정화제 구조 내에 융합하여 매립 시에 안전하게 작용할 수 있도록 해준다. 가장 많이 사용되고 있는 무기성 고화재료는 포틀랜드 시멘트인데, 이는 구입이 쉽고 싸며 시공기술이 단순하고 효과가 뛰어나기 때문에 사용된다. 하지만 시공 후 발생할 수 있는 휘발성 유기물(Volatile Organic Compound, VOC)와 같은 2차 오염물질을 초래하는 부작용의 위험성을 내포하고 있으므로 이러한 점이 보완되어야 한다.

2.4.6 토양세척법/침출법

광미 중에 화학약품을 이용하여 중금속을 추출하여 농축 후 유해물질을 다른 곳으로 이동하고 비오염 잉여를 현장에 되돌리는 기술이다.²⁹⁾ 중금속을 빠른 시간 안에 처리할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 선별과정을 통하여 효과적으로 오염토양의 부피를 감소시킬 수 있기 때문에 타 공정과 복합적으로 사용할 경우 그 활용도가 더 높아진다. 하지만 오염토양의 토양세척장치의 제작비용, 굴착 및 이송 비용 및 폐수/폐기물 처리비용 등이 높게 소요될 수 있기 때문에 타공정에 비하여 오염물질이 복합적으로 존재할 경우 적정한 세척제의 선정 및 제조하기가 용이하지 않고 비교적 경제성이 낮다. 따라서 긴급히 처리해야할 경우 빠른 시간 안에 유용하게 사용될 수 있는 기술³⁰⁾이다(Fig. 6).

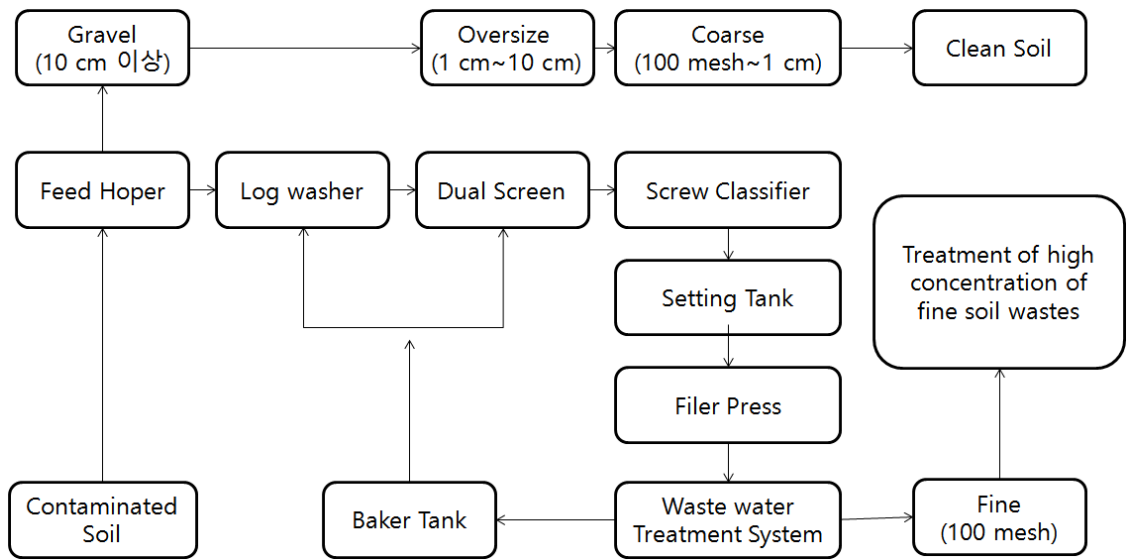


Fig. 6. General treatment process of soil washing method

제3장 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

본 연구에 사용된 인공폐수는 Arsenic(III) oxide(As_2O_3 , JUNSEI)를 이용하여 원액 1000 mg/L로 한 다음, 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 수질오염공정시험법²⁵⁾을 바탕으로 비화수소발생장치를 이용하는데 이 반응기의 모식도는 Fig. 7에 나타내었다. 비소가스 발생을 위해 발생병엔 총량이 40 mL인 삼산화비소(As_2O_3), 염산(HCl 35.5%, OCI) 혼합액에 요오드화칼륨(KI, JUNSEI)용액, 이염화주석($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, JUNSEI)용액 그리고 아연분말(Zn, Powder, JUNSEI)이 반응하며, 흡수병엔 본 실험에 다양한 용해제로 사용될 염산(HCl), 황산(H_2SO_4 95.0% OCI), 질산(HNO_3 60.0%, OCI), 암모니아수(NH_4OH 25%, OCI), 인산(H_3PO_4 85.0%, OCI), 클로로포름($CHCl_3$ 99.5%, OCI), 아세톤(CH_3COCH_3 99.5%, OCI), 에탄올(C_2H_5OH 94.0 v/v%, OCI), 메탄올(CH_3OH 99.5%, DEAJUNG), 차아염소산나트륨($NaClO$, OCI), 과염소산($HClO_4$ 70%, DEAJUNG), Water 및 수질오염공정시험법에 제시된 피리딘(C_5H_5N 99.5%, JUNSEI)에 용해시킨 디에틸디티오카바민산은(Silver N,N-Diethyldithiocarbamate, $(C_2H_5)_2NCS_2Ag$, KANTO)를 흡수병 5 mL에서 생성된 비소가스를 포집한다.



Fig. 7. Arsenic gas generator

3.2 실험 방법

3.2.1 Silver diethyldithiocarbamate 용액에 비소가스 포집

수질오염분석실험과 같이 흡수병에 용해제를 피리딘(C_5H_5N 99.5%, JUNSEI)에 용해시킨 디에틸디티오카바민산은(Silver N,N-Diethyldithiocarbamate, $(C_2H_5)_2NCS_2Ag$, KANTO), 즉 디에틸디티오카바민산은 용액(Silver diethyldithiocarbamate solution)을 이용하여 비소가스를 포집하였다. 발생병에서 발생하는 비소가스 농도를 각각 0.06 mg/L, 1.0 mg/L로 조절하여 흡수병에서 비소가 최대 용해되는 시간을 측정하였다. 또한 발생병에서 각각 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 2.0 mg/L, 4.0 mg/L, 5.0 mg/L의 비소가스를 발생시켰을 경우 흡수병에 디에틸디티오카바민산은 용액이 포집되는 최대 포집율을 측정하였다.

3.2.2 용해제에 따른 비소가스 포집

흡수병에 용해제를 암모니아수(NH_4OH 25%, OCI), 인산(H_3PO_4 85.0%, OCI), 클로로포름(CHCl_3 99.5%, OCI), 아세톤(CH_3COCH_3 99.5%, OCI), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 94.0 v/v%, OCI), 메탄올(CH_3OH 99.5%, DEAJUNG), 차아염소산나트륨(NaClO , OCI), 과염소산(HClO_4 70%, DEAJUNG) 및 Water 을 이용하여 비소가스를 포집하였다. 발생병에서 비소가스 농도 50 mg/L를 발생시켜 흡수병에서 비소가 포집되는 시간과 비소 농도를 측정하였다.

3.2.3 농도에 따른 HCl, H_2SO_4 , HNO_3 의 비소가스 포집

흡수병에 용해제 HCl, H_2SO_4 , HNO_3 을 이용하여 비소가스를 포집하였다. 이 때, 각각 농도는 1.0 N, 3.0 N, 5.0 N, 10.0 N 이며, 발생병에서 비소가스 농도 50 mg/L를 발생시켜 하여 흡수병에서 비소가 포집되는 시간과 비소농도를 측정하였다.

3.2.4 농도별, 흡수액 양에 따른 HNO₃의 비소가스 포집

흡수병에 용해제 HNO₃을 이용하여 비소가스를 포집하였다. 이 때, 각각 농도는 1.0 N, 3.0 N, 5.0 N, 10.0 N 이며, 발생병에서 비소가스 농도를 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L를 발생시켜 흡수병에서 비소가 포집되는 시간을 측정하였다. 그리고 흡수병의 흡수액 양을 5 mL, 50 mL, 100 mL로 변화를 주며 실험하였다.

3.2.5 광미에 함유된 비소 포집

다양한 용해제에 따른 비소가스 포집 실험에서 용해도 및 지속력이 뛰어나다고 평가되는 용해제를 선정하여, 이를 실제 광미를 이용하여 실험하였다. 광미는 전남 해남에 위치한 순신광산에서 채취했으며 마이크로웨이브(Microwave)를 이용하여 광미 내 비소를 가스화 시켰다. 이에 대한 실험 모식도는 Fig. 8에 나타내었다.

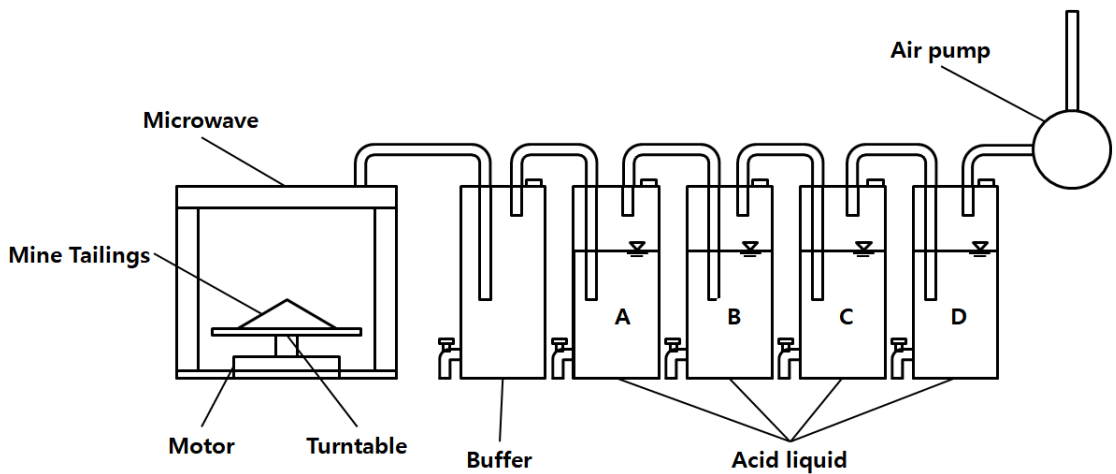


Fig. 8. Photographs diagram of the microwave and heating experiment8

3.3 분석방법

본 실험에 사용된 분석항목 및 분석방법은 Table 7에 나타내었으며 실험분석은 수질오염공정시험법에 따라 분석하였다. 비소가스가 용해된 용해제는 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, ELAN DRC II, Perkin Elmer, 미국) DRC MODE로 분석하였다.

Table. 7. Analytical methods and parameters

| Parameters | Analytical methods |
|------------|--|
| As | Arsenic-Ultraviolet Visible Spectrometry |
| UV-VIS | UV-2450, SHIMADZU, Japan |
| ICP-MS | Elan DRC II, Perken Elmer, USA |

제4장 결과 및 고찰

4.1 Silver diethyldithiocarbamate 용액에 비소가스 포집

흡수병에 용해제를 디에틸디티오카바민산은(Silver diethyldithiocarbamate)용액을 이용하여 비소가스를 각각 0.06 mg/L, 1.0 mg/L를 발생시켰을 때 비소가스 용해도를 Fig. 9에 나타내었다. 이는 흡수병이 완전히 발색된 시간이 0.06 mg/L에서는 5분, 1.0 mg/L에서는 4분으로 측정되었다.

발생병에서 비소가스의 농도를 높게 발생시켰을 때 비소가스 용해도를 Fig. 10에 나타내었다. 발생되는 비소 가스 농도를 각각 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 2.0 mg/L, 4.0 mg/L 및 5.0 mg/L를 발생시켜 용해 시켰더니 각각 0.1, 0.5, 1.0 mg/L의 비소 가스에서는 100%가 포집되었으며, 2.0 mg/L의 비소 가스에서는 75%, 4.0 mg/L의 비소 가스에서는 40%, 5.0 mg/L의 비소 가스에서는 26%가 디에틸디티오카바민산은용액에 포집되었다.

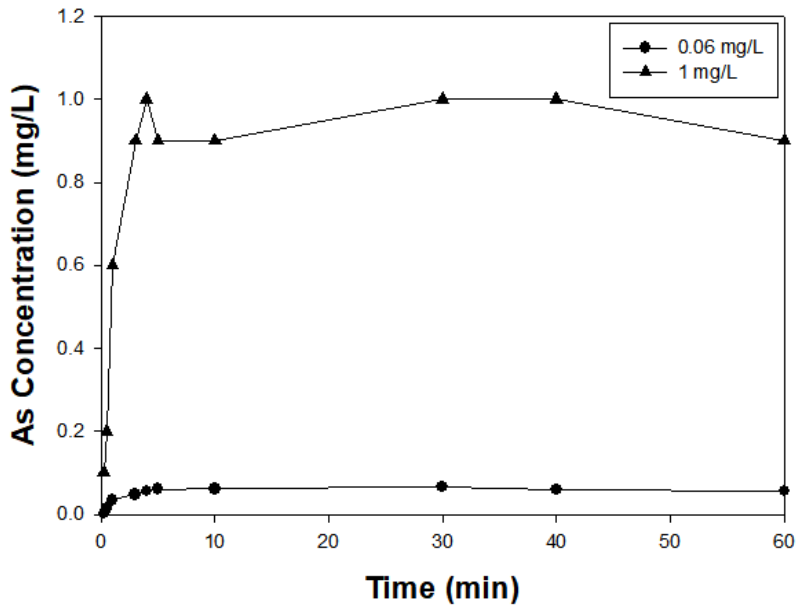


Fig. 9. Arsenic acquisition concentration the reaction time under various As concentration conditions

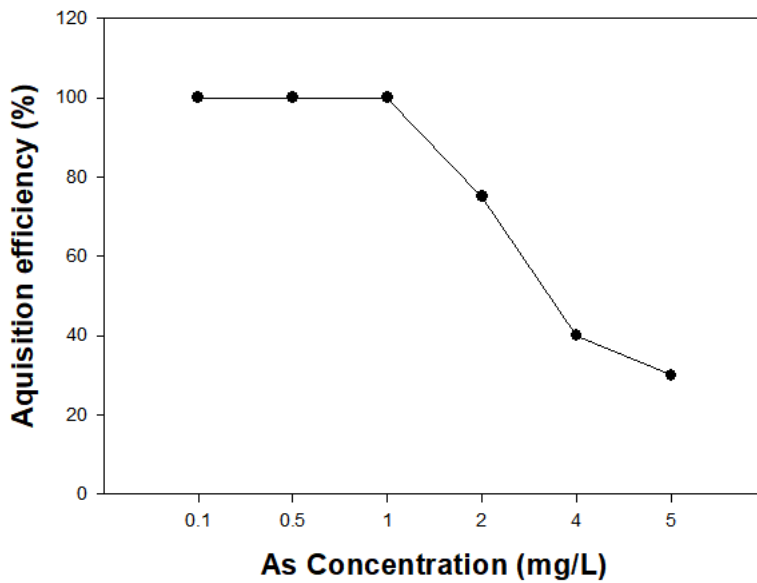


Fig. 10. Arsenic acquisition concentration on the As concentration

4.2 용해제에 따른 비소가스 포집

흡수병에 용해제를 에탄올(C_2H_5OH 94.0 v/v%, OCI), 메탄올(CH_3OH 99.5%, DEAJUNG), 아세톤(CH_3COCH_3 99.5%, OCI) 및 water 용액을 이용하여 비소가스를 50 mg/L를 발생시켰을 때 시간별 비소가스 용해도를 Fig. 11에 나타내었다. 비소가스는 처음 30초에서 1분 사이에 각각 34.74 mg/L, 12.81 mg/L, 22.21 mg/L로 최고 농도로 용해되었으며, 시간이 흐를수록 포집되는 비소의 양은 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 Water은 0.0024 mg/L로 거의 포집되지 않았다.

용해제로 인산(H_3PO_4 85.0%, OCI), 클로로포름($CHCl_3$ 99.5%, OCI), 암모니아수(NH_4OH 25%, OCI), 차아염소산나트륨($NaClO$, OCI) 및 과염소산($HClO_4$ 70%, DEAJUNG)을 이용하여 비소가스를 50 mg/L 발생시켰을 때 시간별 비소가스 용해도를 Fig. 12에 나타내었다. NH_4OH 를 사용하였을 때 5분에서 17.5 mg/L의 비소가스가 포집되었으며, $NaOCl$ 인 경우에는 5분에서 10분 사이에서 최고 14.7 mg/L, $HClO_4$ 인 경우에는 1분일 때 비소가스가 6.8 mg/L가 포집되었다. H_3PO_4 는 3분 일 때에 최고 2.20 mg/L의 비소가스가 용해되었고, $CHCl_3$ 는 10분에서 비소가스가 최고 33.3 mg/L가 포집되었다.

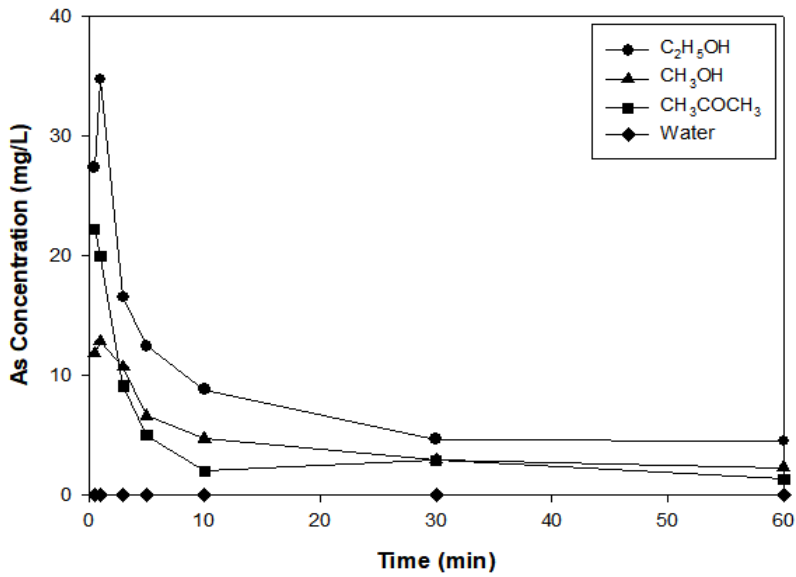


Fig. 11. Effect of solvents on the arsenic acquisition (C₂H₅OH, CH₃OH, CH₃COOH₃, Water)

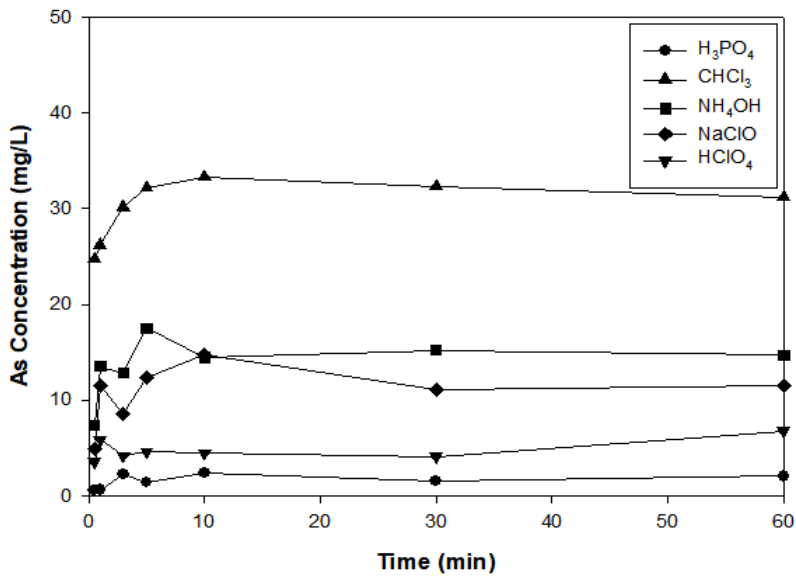


Fig. 12. Effect of solvents on the arsenic acquisition (H₃PO₄, CHCl₃, NH₄OH, NaClO, HClO₄)

4.3 농도별에 따른 HCl, H₂SO₄, HNO₃ 의 비소가스 포집

흡수병에 용해제를 HCl, H₂SO₄, HNO₃을 이용하여 비소가스를 50 mg/L를 발생시켰을 때 시간별 비소가스 용해도를 각각 Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15에 나타내었다.

1.0 N HCl를 사용하였을 때 30분에서 0.71 mg/L의 비소가스가 포집되었으며, 3.0 N HCl인 경우에는 10분에서 0.86 mg/L, 5.0 N HCl인 경우에는 30분에서 1.63 mg/L, 10.0 N HCl인 경우에는 10분에서 최고 2.88 mg/L의 비소가스가 포집되었다.

1.0 N H₂SO₄를 사용하였을 때 1분에서 3.49 mg/L의 비소가스가 포집되었으며, 3.0 N H₂SO₄인 경우에는 3분에서 3.54 mg/L, 5.0 N H₂SO₄인 경우에는 3분에서 3.66 mg/L, 10.0 N H₂SO₄인 경우에는 5분에서 최고 4.58 mg/L의 비소가스가 포집되었다.

1.0 N HNO₃를 사용하였을 때 1분에서 7.05 mg/L의 비소가스가 포집되었으며, 3.0 N HNO₃인 경우에는 1분에서 44.42 mg/L, 5.0 N HNO₃인 경우에는 3분에서 51.3 mg/L, 10.0 N HNO₃인 경우에는 3분에서 최고 51.63 mg/L의 비소가스가 포집되었다.

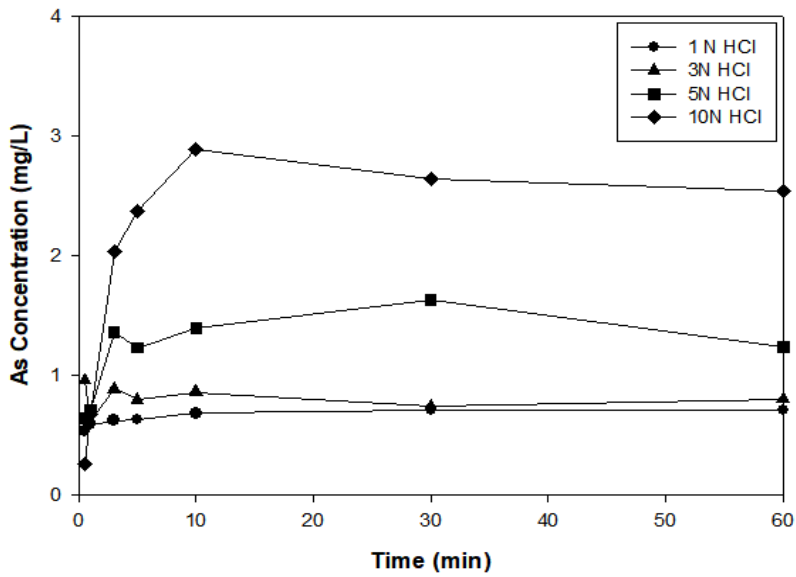


Fig. 13. Solubility of arsenic gas under various HCl concentration conditions

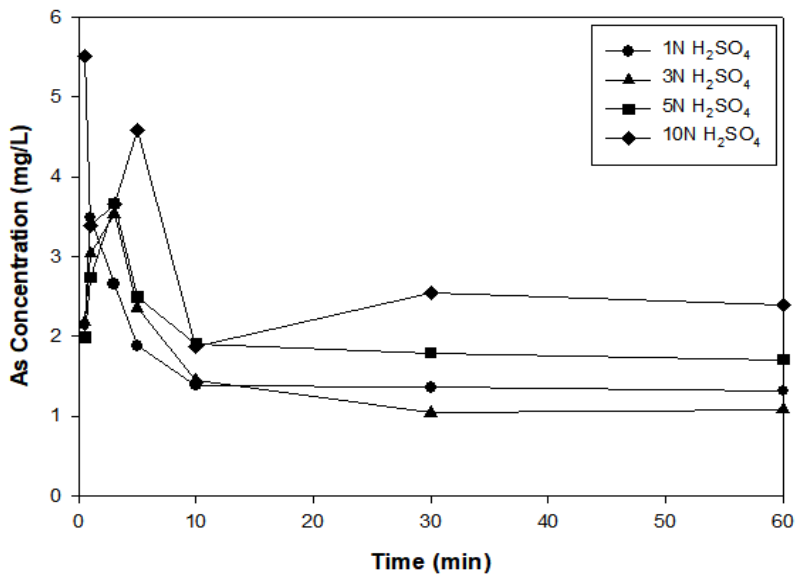


Fig. 14. Solubility of arsenic gas under various H₂SO₄ concentration conditions

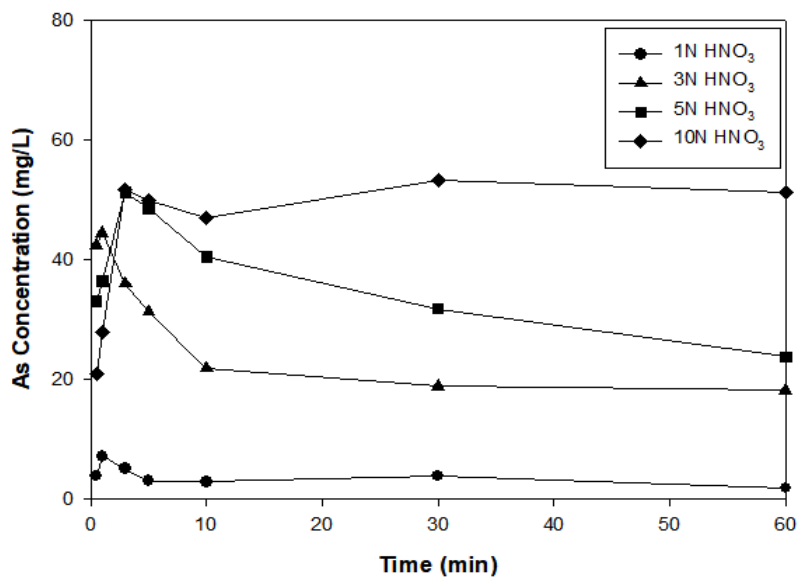


Fig. 15. Solubility of arsenic gas under various HNO₃ concentration conditions

4.4 농도별, 흡수액 양에 따른 HNO₃의 비소가스 포집

흡수병에 용해제를 HNO₃을 이용하여 비소가스를 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L를 발생시켰다. 이 때, 각각 농도는 1.0 N, 3.0 N, 5.0 N, 10.0 N 이며, 흡수병의 흡수액 양을 10 mL, 50 mL, 100 mL로 변화를 주며 실험하였다. 이때 시간별 비소가스 용해도를 측정하였다.

위 조건에서 1.0 N HNO₃에 비소가스를 발생시켰을 때 시간별 비소가스 용해도를 Fig. 16에 나타내었다. 1.0 N인 경우, 5 mL 흡수액에 100 mg/L의 비소가스를 발생시켜주었을 때, 1분 후에 60.08 mg/L로 비소농도가 가장 높게 측정되었다.

3.0 N HNO₃에 비소가스를 발생시켰을 때 시간별 비소가스 용해도를 Fig. 17에 나타내었다. 3.0 N인 경우, 100 mL 흡수액에 150 mg/L의 비소가스를 발생시켜주었을 때, 1분 후에 73.12 mg/L로 비소농도가 가장 높게 측정되었다.

5.0 N HNO₃에 비소가스를 발생시켰을 때 시간별 비소가스 용해도를 Fig. 18에 나타내었다. 5.0 N인 경우, 100 mL 흡수액에 150 mg/L의 비소가스를 발생시켜주었을 때, 5분 후에 93.42 mg/L로 비소농도가 가장 높게 측정되었다.

10.0 N HNO₃에 비소가스를 발생시켰을 때 시간별 비소가스 용해도를 Fig. 19에 나타내었다. 10.0 N인 경우, 100 mL 흡수액에 150 mg/L의 비소가스를 발생시켜주었을 때, 10분 후에 144.89 mg/L로 비소농도가 가장 높게 측정되었다.

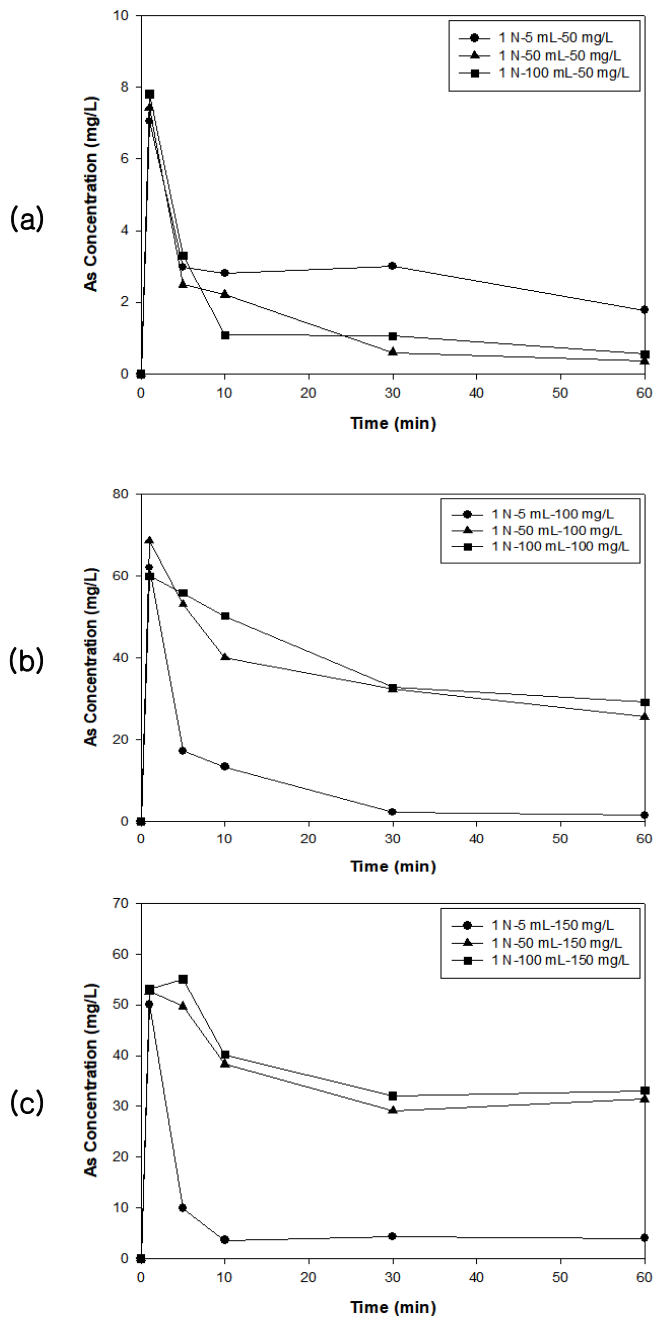


Fig. 16. Solubility of arsenic gas under various acquisition solution volume conditions by 1.0 N HNO₃
 (As Concentration of (a)50 mg/L, (b)100 mg/L, (c)150 mg/L)

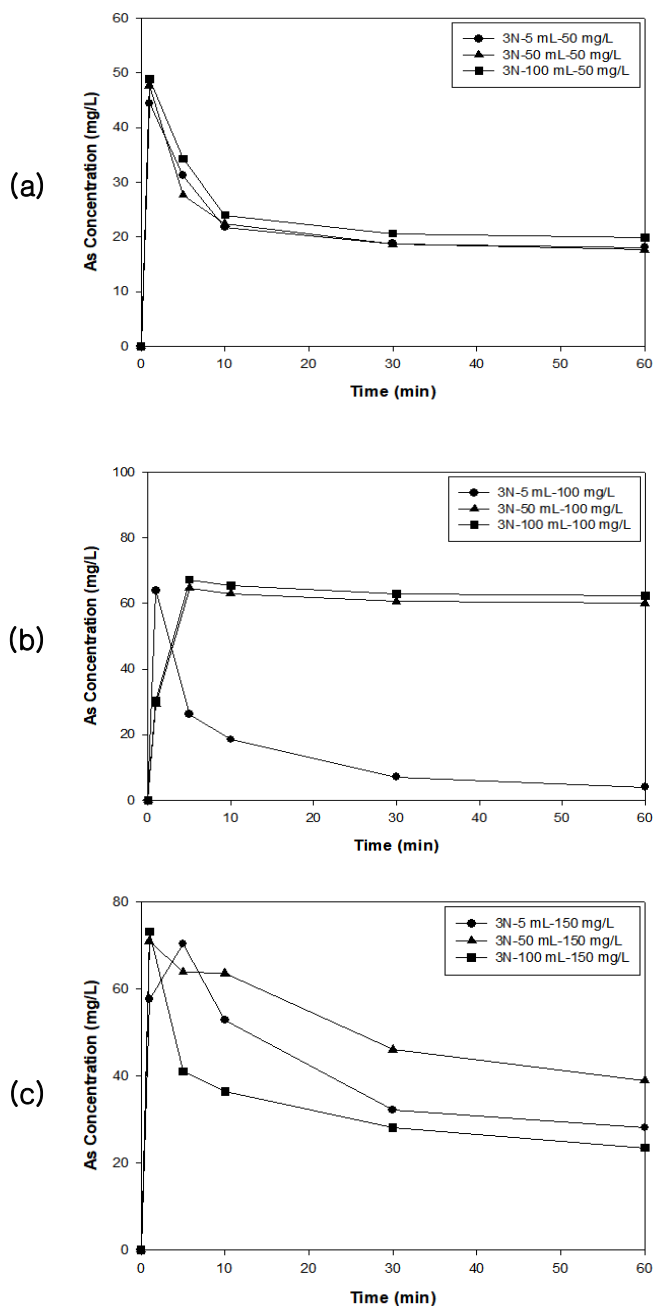


Fig. 17. Solubility of arsenic gas under various acquisition solution volume conditions by 3.0 N HNO₃
 (As Concentration of (a)50 mg/L, (b)100 mg/L, (c)150 mg/L)

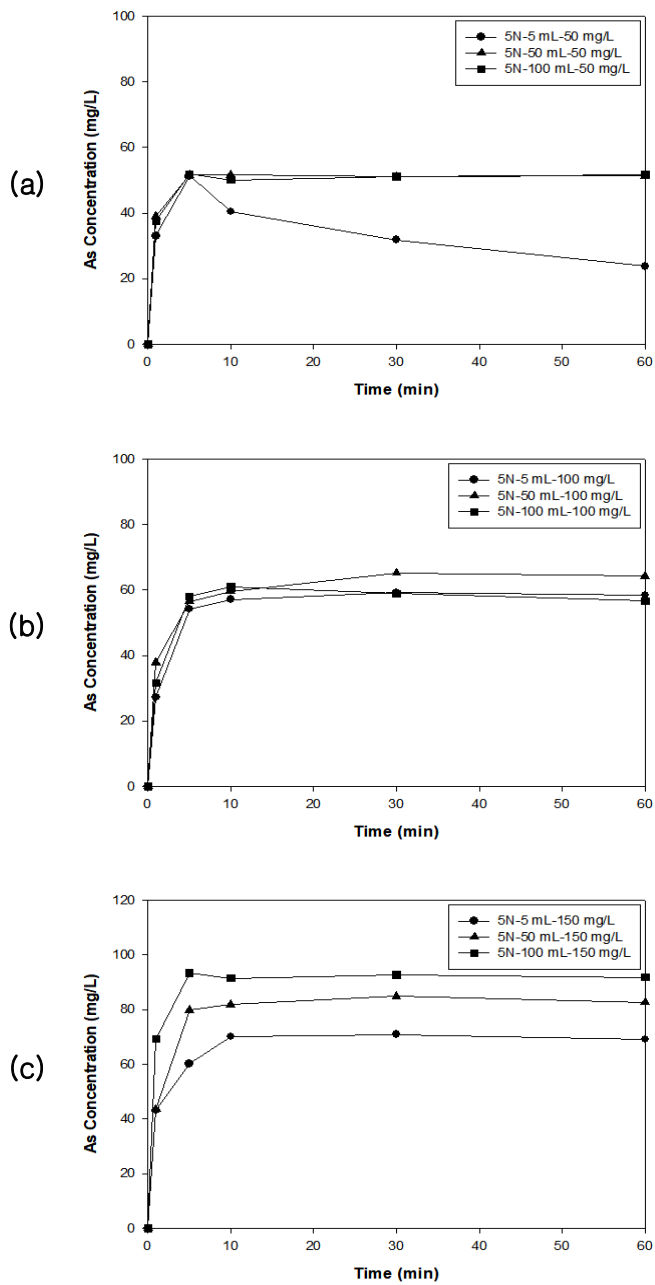


Fig. 18. Solubility of arsenic gas under various acquisition solution volume conditions by 5.0 N HNO₃
 (As Concentration of (a)50 mg/L, (b)100 mg/L, (c)150 mg/L)

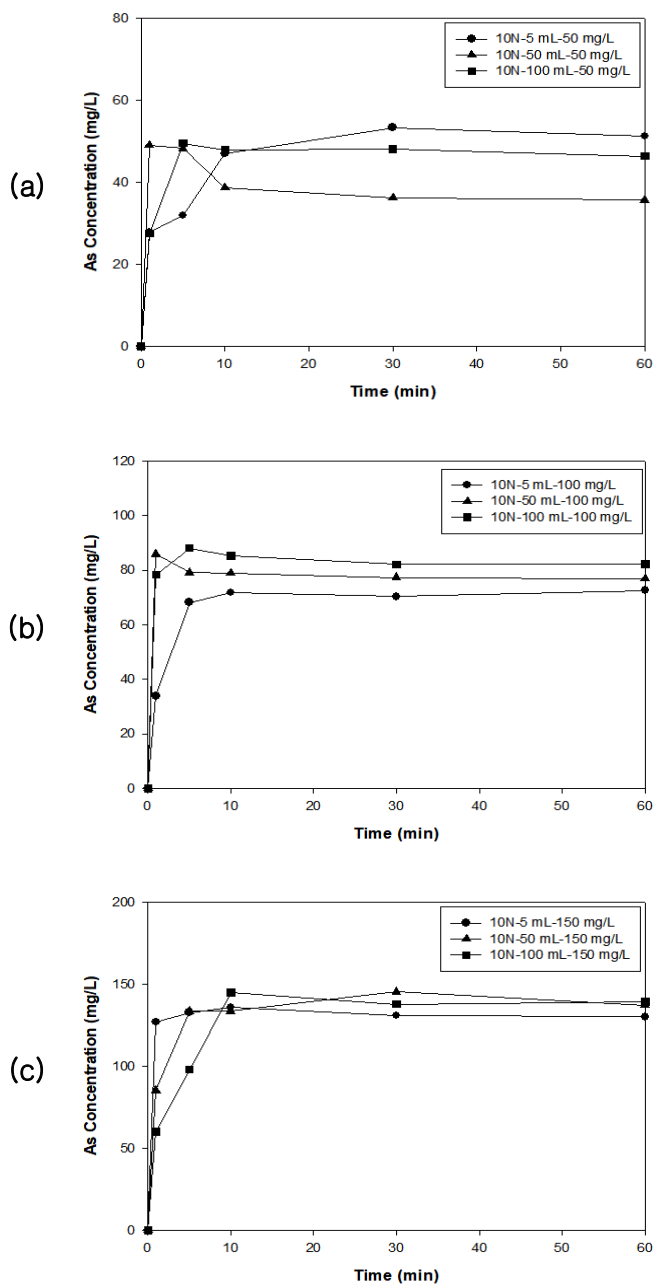


Fig. 19. Solubility of arsenic gas under various acquisition solution volume conditions by 10.0 N HNO₃
 (As Concentration of (a)50 mg/L, (b)100 mg/L, (c)150 mg/L)

4.5 광미에 함유된 비소 포집

다양한 용해제에 따른 비소가스 포집 실험에서 중 HNO_3 가 용해도 및 지속력이 뛰어나다고 평가되었다. 이를 실제 광미를 이용하여 광미에 함유되어있는 비소를 M/W를 이용하여 가스화 시키고 이를 5.0 N HNO_3 에 포집하였다. 이때 광미는 전남 해남에 위치한 순신광산에서 채취했으며 비소 함유량은 2.989 mg/kg 이다. Air pump의 유량은 $3.2 \text{ m}^3/\text{min}$ 이고, 반응조 내의 용해제의 용량은 각각 1.0 L이며, 4개의 반응조를 사용하였다. 반응조별 비소의 용해도는 각각 Table 8에 나타냈으며, 용해되는 총 비소의 농도는 1.372.41 mg/L으로 45.92% 포집율을 보였다.

Table 8. The concentration of dissolved arsenic in accordance with reaction tank

| Total As : 2,989 mg/kg | | | | | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|----------|
| 반응조 | A | B | C | D | Total |
| As(mg/L) | 472.90 | 419.68 | 264.32 | 215.51 | 1,372.41 |
| 포집율(%) | 15.82 | 16.68 | 12.61 | 11.77 | 45.92 |

제5장 결론

폐광산 광미에 함유되어 있는 비소를 제거하기 위하여 서로 다른 용해제를 사용하여 가스 형태의 비소를 포집함과 동시에 그 포집 효율을 검토하였다. 또한 이 중 포집 효율이 뛰어난 용해제를 선정하여 실제 폐광산의 광미에 함유되어있는 비소를 포집함으로써 그 효율을 평가하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 용해제를 디에틸디티오카바민산은(Silver diethyldithiocarbamate)용액을 이용하여 비소가스를 포집한 결과, 발생하는 비소가스의 고농도와 저농도에 관련 없이 대부분의 비소가스 발생과 반응은 4분~5분으로 큰 차이가 없으며, 최대 포집율은 1.0 mg/L의 비소가스를 포집했을 때, 100%로 확인할 수 있었다.

2. 여러 용해제에 따라 비소가스를 포집한 결과, C_2H_5OH , CH_3OH , CH_3COOH_3 를 사용하였을 때 시간이 흐를수록 용해되는 비소의 양은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 휘발성이 강한 물질들은 포집율에 비해 지속력은 없는 것으로 판단되었다.

3. 흡수병에 용해제 HCl, H_2SO_4 , HNO_3 에 비소가스를 포집한 결과, HCl은 비교적 낮은 농도의 비소를 용해시키지만 지속력이 좋다. H_2SO_4 는 낮은 농도의 비소를 용해시키며, 지속력도 낮다. HNO_3 은 비교적 높은 농도의 비소를 용해시키고, 지속력도 좋다. 따라서 지속력 및 용해도는 HNO_3 가 뛰어나다고 판단되었다.

4. 흡수병에 용해제를 HNO_3 을 농도와 흡수액량을 다르게, 비소가스 발생량도 다르게 하여 시간별 비소가스 용해도를 측정된 결과, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 N HNO_3 는 각각 70.12, 73.12, 93.42, 144.89 mg/L의 비소가 포집되었다. 이때 1.0 N에서 10.0 N로 농도가 증가될수록 비소가스의 포집율 및 지속력이 뛰어나다고 판단되었다.

5. 실제 광미에 함유되어있는 비소를 가스화시켜 5.0 N HNO_3 에 비소가스를 포집시킨 후 농도를 측정된 결과, 총 2,989 mg/kg 중에서 비소 1,372.41 mg/L의 농도로 45.92% 포집율을 보였다.

제6장 참고문헌

- 1) 공미혜, 김유미, 노열, 2011, “광양 초남 금 광산 비소오염 토양의 지화학적 및 광물학적 특성” 자원환경지질, Vol.44, No.3, pp.203-215
- 2) M.M. Wiatros-Motyka, C. Sun, L.A. Stevens, C.E. Snape, High capacity coprecipitated manganese oxides sorbents for oxidative mercury capture, Fuel 109 (2013) 559 - 562.
- 3) Oremland RS and Stolz JF. The ecology of arsenic. Science 2003; 300: 939-944
- 4) 안주성, “금은 광산 활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리 기법”, 1-13, 서울대학교 대학원, 2000
- 5) Gullledge J. H., O’ Conner J .T. ,”Removal of arsenic(V) from water by adsorption on aluminium and ferric hydroxides”, J. Am. Water Works Assoc., 65(8), pp.548~552(1973).
- 6) 박수제, “비소 독성 제거용 헤르미니모나스 속 신균주 및 이를 이용한 비소독성 제거 방법”, 10-2016-0110049
- 7) Yi Zhao, “Removal of arsenic from flue gas by using NaClO solution” Chemical Engineering Journal 309 (2017) 1-6
- 8) Yi Zhao, “Study on a Novel Oxidation Process for Removing Arsenic from Flue Gas”, Energy Fuels 2017, 31, 693-698
- 9) 이재령, 박제현, 김영진, 2010, “삼광광산 광미로부터 중금속 침출제거에 관한 연구”, 한국지구시스템공학회지, Vol.47, No.6, pp.880-888.
- 10) 환경부, 1996, 토양환경보전업무 편람, 환경부
- 11) 이재령, “침출법에 의한 폐광산 광미중의 비소제거에 관한 연구”, 한양대학교 대학원, 1997
- 12) 정영욱, “국내 폐 광산 환경오염 실태 및 처리 현황”, 한국지질자원연구원 탐사 개발 연구부
- 13) 환경부, “수질오염물질의 이해와 대응”
- 14) 두산백과, www.doopedia.co.kr/arsenic
- 15) 김미혜, “농산물 중 비소 위해평가”, 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 오염물질과, 2010. 29. 3. 266
- 16) 정진호, “환경 오염물질 비소의 체내 대사 및 인체 위해성”, 서울대학교 약학대학, Vol.21. NO. 1, 1 ~ 11, 2006

- 17) 이태훈, “흡착과 이온교환에 의한 갱내수의 비소제거에 관한 연구”, 중앙대학교 대학원, 2007
- 18) 전병훈, “토양 및 지하수의 비소오염과 제거기술 동향”, 광해방지기술 Vol. 2. NO. 1. ,2008, PP. 3-13
- 19) US EPA, “2011 CERCLA Priority List Hazardous Substances”
- 20) 고용노동부고시(제2013-38호), 2013. “화학물질 및 물리적 인자의 노출기준”
- 21) 환경부, 환경백서
- 22) Kim H. Tan, 1994, Environmental Soil Science, Marcel Dekker,Inc
- 23) 환경평가연구원, “한국의 규제법규 및 기준”
- 24) “폐기물관리법시행규칙“, 총리령(제467호), 1994.
- 25) 김준희, “광물찌꺼기로부터 비소 제거에 관한 물리 및 물리화학적 선별 연구”, 조선대학교 대학원, 2014
- 26) G.F.Bennett, 1992, HMC/SUPERFUND '92, Hazardous Mat. Control Res. Institute
- 27) 최우진, 2004,“광산폐기물의 재활용 기술 동향과 전망”,자원환경지질,Vol. 37, No.1, pp. 113 -119
- 28) V. Ramachandran & C.C. Nesbitt, 1996,Extraction and Processing for the treatment and minimization of wastes, TMS
- 29) 토양환경센터, 토양정화기술, Soil Washing treatment process
- 30) 수질오염공정시험법, “비소-자외선/가시선 분광법”