

폐기물 처리 화학

—유해물질편〈5〉—

김오식

〈환경안전연구원장〉

7. 비소(Arsenic : As)

1956년 6월 일본에서는 (주)삼영유업의 분유를 마신 젓먹이 아이들에게 발열, 구역질, 설사, 탈모, 복부팽만, 황달, 피부색소 침착 등의 증세를 나타내는 질병이 오카야마현과 히로시마현을 중심으로 하는 서일본 지역에 발생되었다. 이러한 질병으로 인하여 12,131명이 피해를 입었으며 이 중의 130명은 사망하였다. 그로부터 40여년에 이르는 오늘날에도 그 후유증은 아직도 가시지 않고 있다. 이것이 바로 아세아에서 흔히 일컫는 “비소유입 삼영분유사건”이다. 이 사건으로 인하여 사람들은 비소화합물의 독성과 무서움을 피부로 느끼게 되었다.

그러면 어떻게 하여 맹독성 물질인 비소화합물이 어린이들이 먹는 분유에 혼합되게 된 것일까? 오래된 우유를 가온하게 되면 우유속의 단백질이 두부와 같이 굳어버리게 된다. 이는 우유중의 유당(milk sugar, lactose : 포유동물의 젖에 포함되어 있는 2당류)이 미생물의 작용에 의하여 유산(lactic acid)으로 변화되고, 그리하여 pH가 낮아지기 때문에 단백질이 응고하게 된다. 이러한 현상을 산성화 또는 산패(acidification)라고도 부른다. 산패유(酸敗乳)를 Sour milk라고 이름하는 것을 보면 쉽게 이해된다.

오래되어 산성으로 되어버린 우유를 가열하여 분유를 만들고자 하면 응고되어버리므로 분유가 만들어지지 아니한다. 여기서 오래된 우유를 알칼리성으로 중화하여 분유를 만들고자 잔피를 부린 것이 삼영분유사건이었다. 그 회사에서는 유산의 중화제로 공업용의 인산수소나트륨(즉 제2인산나트륨)을 사용하였지만, 거기에는 맹독성 물질인 아비산나트륨이 불순물로서 5~8%(As₂O₃ 환산치)가 함유되어 있었다.

오래된 우유를 속여서 파는 행위는 상도덕에 어긋나

는 것이지만, 이 보다 더 나쁜 것은 식품첨가용의 인산나트륨을 사용하여야 할 곳에 제조코스트를 낮추기 위하여 가격이 싸고 불순한 공업용의 인산나트륨을 써서 2중으로 소비자를 속인 사실이었다.

비소유입 삼영분유사건이 일어난 다음해 일본에서는 아미노산 장유(간장과 식용유)의 제조과정에서 중화용으로 사용한 탄산나트륨속에 아비산 나트륨이 불순물로써 존재하여 일어난 큰 사건도 있었다. 이러한 오염장유가 원인이 되어 417명의 급성비소중독환자가 우부시에서 발생한 사례도 있었다.

1637년 중국(명나라)의 송응성(宋應星)이 쓴 백과전서인 “천공개물(天工開物)”에 의하면, 당시의 중국에서는 비소가 함유된 광석을 태워서 매년 천만근(6천톤)이나 되는 백비 즉 무수아비산(삼산화 비소 또는 아비산)을 제조하여 판매하였다고 한다. 콩이나 보리를 씨뿌릴 때에 고독성인 아비산을 종자와 섞어주어 들쥐나 야생조에 의한 피해를 막았던 것이다. 또한 벼의 뿌리를 아비산 액체에 담구어 증산을 피했다고 한다. 이로써 미루어 보면 비소의 독성을 농약으로 처음 사용한 사람들은 중국인이었다고 할 수 있다. 일본에서도 얼마전까지 비산납이나 비산칼슘 등의 비소화합물이 밀감 등의 과수용 농약으로 많이 사용되었으나 축적성이 문제가 되어 현재에는 사용치 않고 있다.

아비산과 산소 및 염소의 발견자로 알려져 있는 스웨덴의 화학자 시에르는 1742년에 태어났었다. 그러나 중국에서는 그가 태어나기도 전에 벌써 아비산을 대량으로 제조하는 실용화기술을 사용하고 있었다. “천공개물”에 의하면 중국에서는 아비산 용액을 사용하여 구리의 표면을 녹색으로 변화시키고 있었다. 구리의 표면에 생성된 녹색의 물질은 아비산과 구리의 화합물이므로 시에르가 발견한 시에르그린이라는 녹색안료와 동일한 물질이다. 시에르그린은 독성이 강

Na_3AsO_3 아비산나트륨
 Na_2HAsO_3 산성아비산나트륨 (아비산수소나트륨)

이들은 물에 잘 녹는다. 이러한 맹독성 물질이 삼영분유에 혼입되었기 때문에 수많은 어린이들이 비소중독에 걸렸다.

PbHAsO_4 산성비산납 (비산수소납)
 $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_3$ 비산3석회 (비산칼슘)
 $3\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ 염기성비산석회

이들 독성물질들은 무색이므로 청색을 띠게 하여 과수해충용의 농약으로 사용하였다.

$\text{CuHAsO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 염기성아비산구리

선저(배밀)도료로 사용되기도 한다

그림 7-1. 아비산염과 비산염

구리·납·아연광석중에 함유되어 있는 비소화합물

As_2S_3 황화비소
 FeAsS 황비철광
 Cu_3AsS_4 황비동광

들쥐나 야생조를 잡는 농약의 주성분으로 치사량은 0.06g이다.

광석을 배소하는 과정에서 As_2O_3 가 연회중에 모아진다. 연회를 다시 한번 배소시키면 465°C에서 As_2O_3 가 승화하게 된다.

무수아비산은 비철금속제련소의 불탄재로부터 회수한다.

연소

$$4\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 19\text{O}_2 \longrightarrow 12\text{Cu} + 2\text{As}_2\text{O}_3 + 16\text{SO}_2$$

아비산구리 산소 구리 무수아비산 산화황

$$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4$$

무수아비산 물 아비산

As_2O_3 는 아비산이고 물이 빠져 나간 구조이다. 그리하여 무수아비산이라고 한다.

그림 7-3. 무수아비산의 제조

$$2\text{Cu} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CuO}$$

구리 산소 산화구리

$$\text{CuO} + \text{H}_3\text{AsO}_3 \longrightarrow \text{CuHAsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

산화구리 아비산 아비산구리 물

구리의 표면을 산화시켜 아비산용액에 담구면 표면에 녹색의 아비산구리가 생성된다. 명나라시대에는 이러한 방법으로 구리를 녹색으로 물들였다. 그때는 여자들이 시집간 표시로써 치아를 검게 물들이는데 이러한 기법을 사용하고 있었다.

$\text{CuHAsO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 염기성아비산구리

화학자 시에르가 처음으로 만들었다고 하는 시에르그린 도료이다.

그림 7-2. 시에르그린의 생성 및 제조

700~800°C

$$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \longrightarrow 2\text{As} + 3\text{CO}$$

무수아비산 목탄 비소 일산화탄소

반도체용의 고순도 비소는 염화비소를 정제하여 수소환원시키든가 비화수소(아르신)를 열분해하여 제조한다.

용해

$$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

아비산 염산 염화비소 물

진한 황산으로 탈수한 후 증류하여 불순물을 제거한다. 이때 활성탄을 사용하기도 한다.

800°C

$$2\text{AsCl}_3 + 6\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{As} + 6\text{HCl}$$

염화비소 수소 수소환원 비소 염화수소

기수분해

$$2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$$

염화비소 물 아비산 염산

850°C

$$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$$

아비산 수소 비소 물

그림 7-4. 3염화비소법에 의한 고순도비소의 제조

하므로 선저료로서 배밀에 칠하여 굴조개나 따개비 등의 생물이 부착하는 것을 방지하는 데 이용되고 있다.

7.1 비소의 제조

비소는 구리·납·아연 등의 광석중에 황화물의 상태로 함유되어 있는 경우가 많으므로, 구리·납·아연광석을 배소하는 과정에서 무수아비산의 상태로 불

탄재 속에 혼입되어 있게 된다. 제련소에서는 이러한 불탄재(연회)로부터 무수아비산을 회수하고 있다.

무수아비산에 목탄을 혼합하여 700°C 이상으로 가열하게 되면, 무수아비산이 목탄에 의하여 환원되어 단일체(한가지의 원소로 된 물질: 單一體)의 비소가 승화하게 된다. 비소는 금속(도체)과 절연체가 합하여진 성질이 있으므로 반도체(半導體)라고 한다. 비소에는 금속광택이 있는 회색비소도 있고, 황색을 띠고 있는 황색비소도 있다.

7.2 단일체비소의 용도

구리에 0.3~0.5%의 단일체비소를 가하면 내열성이 증가하고, 납에 소량의 비소를 가하면 경도가 증가한다. 비소는 납·안티몬계를 주재료로 하는 축수합금 등의 경화제로서도 가장 효과적인 미량원소이다.

근래에는 금속갈리움과 비소의 화합물인 반도체(비소화갈리움으로 통상적으로는 갈리움비소라 함)가 개발되어 있다. 비소화갈리움은 실리콘반도체 보다 고성능인 반도체이며, 고주파트랜지스터와 발광다이오드와 레이저소자 및 집적회로 등에 점차적으로 이용되고 있다.

비소는 N형의 실리콘 반도체를 만들기 위한 electron donor로서도 사용된다. 이러한 donor 첨가조작을 도핑(doping)이라고 한다. 일반적인 의미의 도핑이란 반도체안에 소량의 불순물을 첨가하여 필요한 전기적 특성을 얻는 일을 가리킨다. donor를 실리콘속으로 균일하게 첨가시켜 N형의 실리콘 단결정을 제조하는 방법에는 초크랄스키법(CZ법)과 프로팅존법(FZ법)이 있다.

CZ법은 트랜지스터용 기판과 집적회로용 기판의 제조에 이용되고 FZ법은 고내압 파워트랜지스터용 기판과 정류소자와 다이리스터용 기판의 제조에 이용되고 있다. 비소화갈리움이나 실리콘의 도핑에 사용되는 비소는 고순도이어야 하므로 3염화비소나 비화수소를 정제한 후에 이를 환원시켜 만든다.

7.3 비소화합물의 용도

반도체는 확산법과 이온주입법과 Epitaxial법에 의하여 만드는 NP접합을 이용하고 있다. 실리콘 P형의 기판위에 에피택시얼법 즉 기상 성장법에 의하여 N형 접합을 만드는 경우 P형단결정 기판을 약 800°C로 가

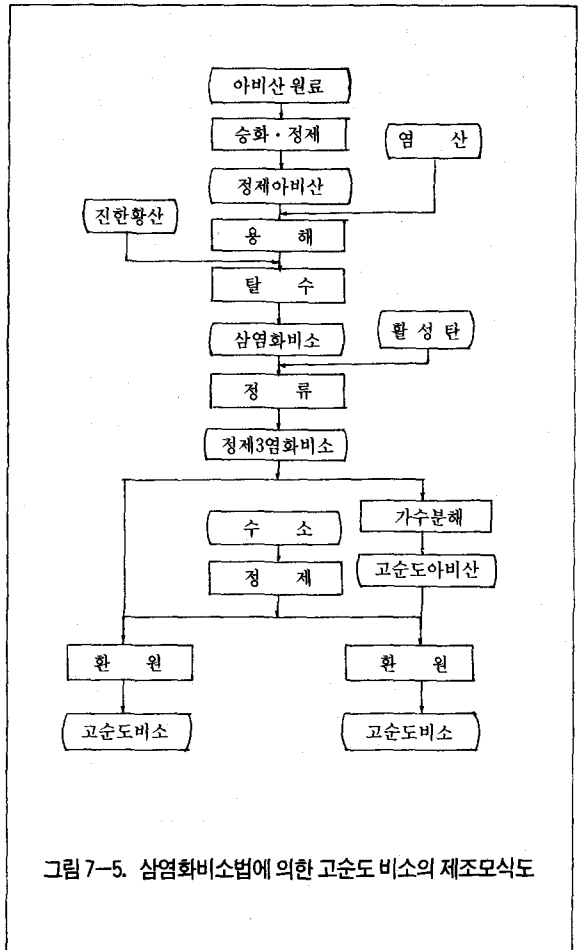


그림 7-5. 삼염화비소법에 의한 고순도 비소의 제조모식도

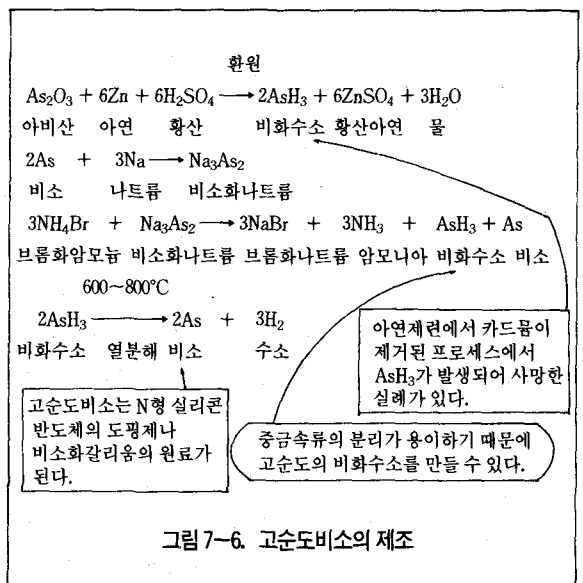
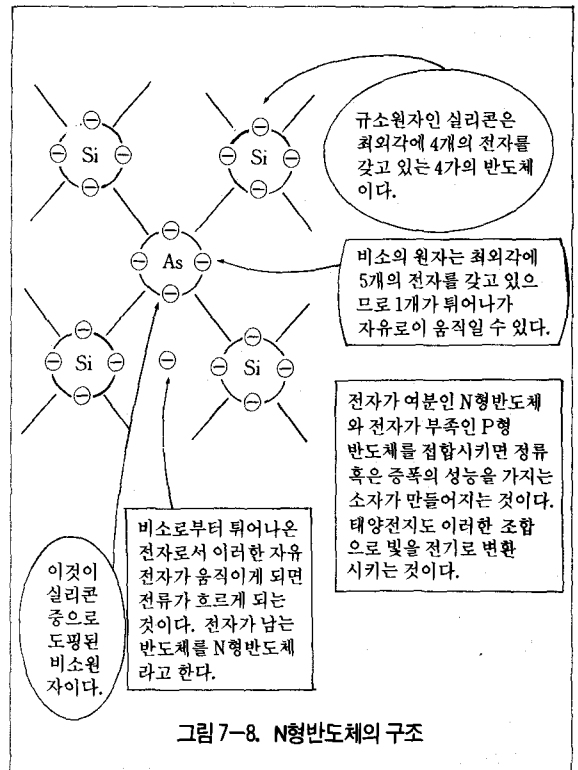
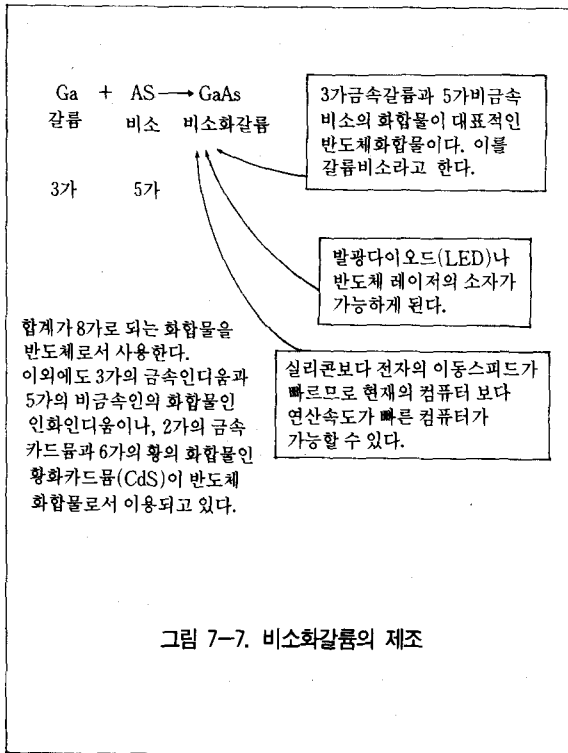


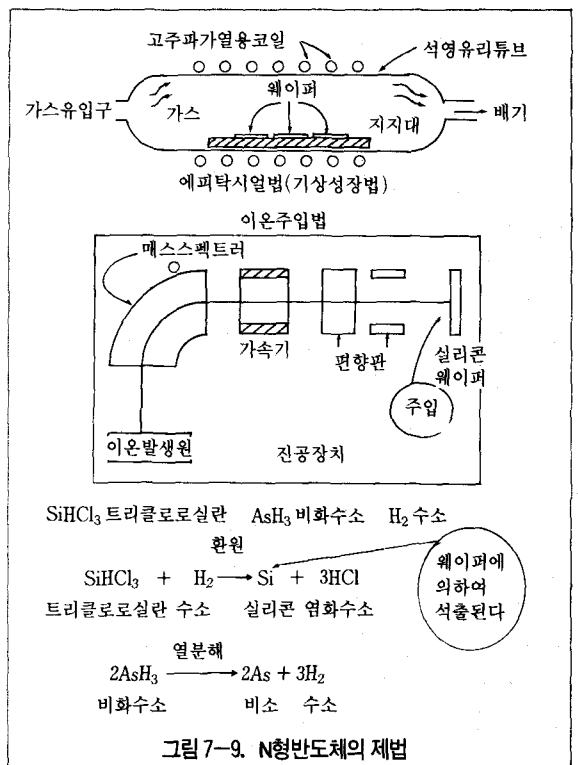
그림 7-6. 고순도비소의 제조



열하고 트리클로로실란과 비화수소(아르신) 및 환원 가스의 혼합물을 흐르게 하면 P형기판위에 N형단결정이 성장하여 가게 되는 것이다.

이러한 프로세스에서 사용하는 비화수소(근래에는 수소화비소라고 함)는 마늘냄새가 나는 유독가스다. 아연제련시의 액체정화프로세스 중에 아연가루를 사용하여 카드뮴을 제거하는 공정이 있다. 이때 액체중에 함유되어 있는 아비산화합물이 아연가루에 의하여 환원되어 비화수소가스를 발생시키기도 한다. 아연제련소에서는 이러한 유독가스를 흡수하여 사망하는 사고가 예전에는 더러 있었다.

반도체 제조공정에서는 비화수소에 의한 사망사고가 발생되지 아니하는 것 같으나 세심한 주의를 기울일 필요가 있다. 전자산업의 핵심이라고 할 수 있는 집적회로를 만들고 정보산업의 첨단인 반도체를 만드는 곳(작업장)에서도 상당히 유독한 유해화학물질을 취급하고 있다는 사실에 유의할 필요가 있다. 우리에게 잊점을 가져다주는 것만큼 커다란 단점도 가져올 수 있다는 상대성을 현대산업사회에서는 반드시 이해하고 있어야 불의에 발생될 수 있는 대규모의 재해를 방지할 수 있는 것이다.



7.4 비소의 물리적 특성

비소는 질소 및 인과 같은 무리(즉 화학주기율표상 5A족)이지만 금속과 비금속이 합하여진 성질을 갖고 있다. 금속상태의 비소는 상온에서 안정하지만 615°C 까지 가열하게 되면 용융하지 않고 바로 승화하게 된다. 또한 공기중에서 가열하게 되면 삼산화이비소 즉 무수아비산을 만들게 된다.

무수아비산은 백색의 분말형태이고 등축정계의 것은 135°C에서 승화하게 된다. 무수아비산을 물에 용해시키면 아비산이 생성된다. 아비산 용액은 무색투명하고 약한 산성을 띠고 있다. 산화물이 물에 녹아 산성을 띠게 하는 원소를 비금속원소라고 한다. 그러므로 비소는 겉으로는 금속이지만 비금속원소인 것이다.

무수아비산은 20°C의 물 100g에 2g 정도 밖에 녹지 아니한다. 아비산은 수용액의 상태로 밖에 존재하지 아니하나 무수아비산을 보통 아비산이라고 하는 경우도 많다. 무수아비산은 알코올에도 녹는다. 아비산은 산성용액중에서 거대한 분자를 형성하는 축합산이라고 주장하는 사람도 있다.

무수아비산을 알카리로 용해시키면 오르토의 염도 얻어지고 메타의 염도 얻어진다. 메타아비산은 아주 약한 산이므로 양성(兩性)을 띠어 알카리로서의 성질도 나타낸다. 특히 염산과 황산 등의 강산으로 무수아비산을 용해시키면 아르세닐 이온을 만들게 된다. 염화아르세닐 용액으로 황화수소를 통과시키면 황화비소의 침전물이 생긴다. 이러한 황화비소의 침전물에 수용성의 다황화물(多黃化物)을 가하게 되면 다황화물 착물을 형성하여 다시 용해하게 된다.

비소에는 +3가와 +5가 및 -3가의 화합물이 존재하고 있다. 아비산의 비소는 +3가이나 이를 산화제로 산화시키면 +5가의 비산이 되게 된다. 비산(砒酸)은 인산과 아주 비슷한 화합물을 만든다. 비산은 아비산과 달리 물에 잘 녹고, 결정(結晶)으로서 얻을 수 있다.

유독가스로서 무서운 비화수소가 -3의 비소화합물이다. 비소는 질소나 인과 같은 5A족이므로 암모니아(질소와 수소의 화합물)나 인화수소(포스핀)와 같이 수소화합물인 비화수소(아르신)를 만든다. 아르신은 비점이 -54.8°C이고 마늘냄새가 있는 유독가스이며 물에 상당히 잘 녹는다. 300°C로 가열하게 되면 단일체의 비소와 수소로 분해된다.

이러한 성질을 이용하여 반도체용의 고순도 비소를 만들기도 하고 N형반도체를 만들기 위한 도핑제로 사용하기도 한다. 아르신은 공기중에서 연소되어 무수아비산과 물이 된다. 이때 불꽃을 식게하는 자기제의 그릇으로 접촉시키면 수소만이 연소되어 비소가 그릇의 표면에 검게 석출되어 거울과 같이 되어버린다. 이를 비소거울이라고 한다. 매쉬법에 의한 비소의 검출은 이러한 방법에 의한 것이다. 아르신은 염소와 격렬하게 반응하면서 연소된다. 염소가 과잉으로 되게 되면 염화비소와 염화수소가 생성된다.

1933년 켈린저 등에 의하여, 세균이 아비산을 환원시켜 트리메틸아르신(유기비소화합물)을 생성한다는 사실이 발견되었다. 메틸수은이 생성되는 조건과 동일한 조건에서 디메틸아르신이 생성되는 사실도 확인되고 있다. 비소계의 안료를 칠한 벽지에 곰팡이가 생기고 마늘냄새가 나는 트리메틸아르신이 발생되어 비소중독환자가 발생되었다는 보고도 있다.

이러한 일들로부터, 미생물이 다량으로 존재하고 있는 쓰레기 매립장에 불용화처리를 하였다고 하여 비소화합물이 함유된 폐기물을 투기한다고 하는 행위는 바람직하지 못한 것이라는 사실도 알 수 있다.

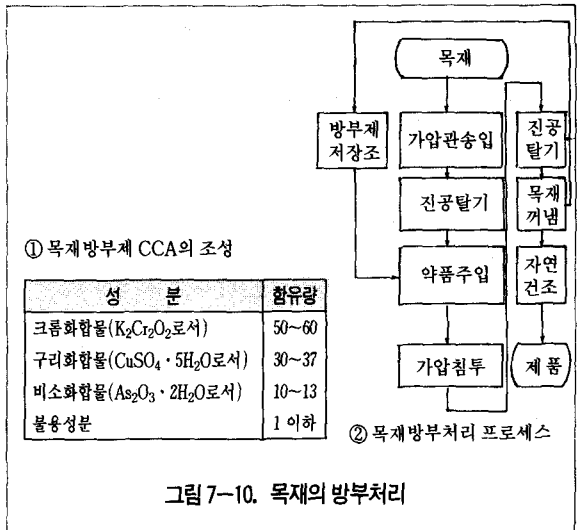
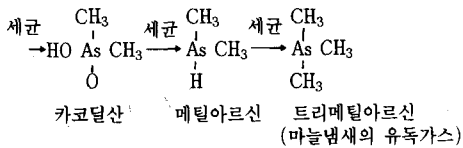
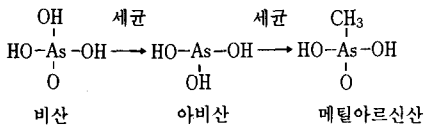


그림 7-10. 목재의 방부처리

비소화합물의 원료는 무수아비산이다. 그러나 무수아비산이 어느 정도로 생산되고 있는가는 일본에서와 마찬가지로 한국에서도 감추고 있으므로 알아내기 어렵다. 비소화합물의 용도에는 ① 비소의 독성을 이용



자연계에서는 세균의 작용에 의하여 비소화합물이 메틸화하는 것이다.

그림 7-11. 비소화합물의 메틸화

하는 용도와 ② 비소의 화학적 성질을 이용하는 용도가 있다. 독성을 이용하는 용도로서는 목재방부제가 있다.

목재는 흰개미나 부패균에 의한 피해를 받기 쉬우므로 이를 방지하기 위하여 방부처리하고 있다. 목재방부제에는 여러가지가 개발되어 있으나, 이 중에서도 아비산을 이용한 CCA라고 부르는 목재방부제가 있다. CCA는 황산구리의 구리에서 C를 따고, 중크롬산 카리의 크롬에서 C를 따고 그리고 아비산의 비산에서 A를 따서 붙인 이름이다. 구리와 크롬은 부패균의 살균에 효과적이고 비소는 흰개미의 방제에 효과적이다.

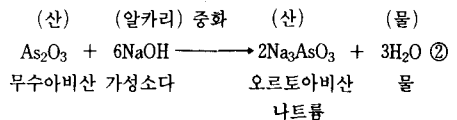
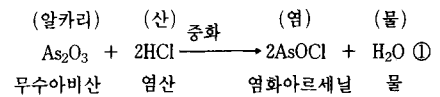
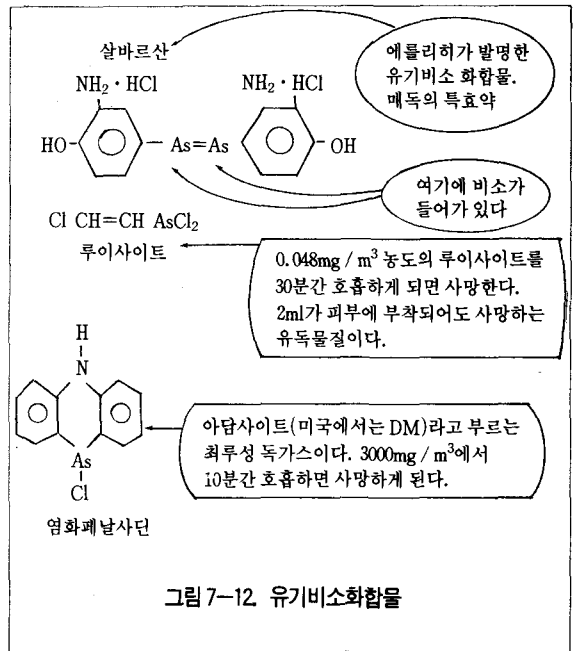
방부처리는 목재를 가압관에 충전시키고 진공탈기한 후에 방부제를 주입하여 10kg/m² 정도의 압력으로 가압하고 함침시킨다. 방부제는 목재의 밀부분과 윗부분으로 부터 침투시켜 행하는 것이다.

오래된 집을 헐은 폐목재는 일반산업폐기물이다. 방부처리한 폐목재중에는 비소나 6가크롬과 같은 유해물질이 함유되어 있을 수 있으나 아직도 폐목재는 유해물질을 함유하지 않는 일반 산업폐기물로 분류되고 있다.

비소의 독성을 이용한 용도에는 농약 이외에 의약품

이 있다. 1910년 독일의 세균학자이면서 화학자인 에를리히는 매독의特效약으로 유명한 살바르산(유기비소화합물)을 발명하였다. 또한 루이사이트와 아담사이트는 전쟁용의 독가스로서 개발된 것으로 유기비소화합물이었다.

비소의 화학적 성질을 이용한 용도로는 유리의 소포(消泡) 및 소색제(消色劑)가 있다. 유리를 제조하는 과정에서 유리속의 거품을 제거하며, 동시에 제일철이온의 청색을 제거하기 위하여 무수아비산을 0.05~0.5%, 황산나트륨이나 황산카리를 2% 정도 첨가하고 있다.



①과 ②는 산과 알카리가 중화되어 염과 물이 되는 중화반응이다. As_2O_3 는 산으로서도 알카리로서도 작용하는 양성화합물이다.

그림 7-13. 무수아비산의 성질