

## 석회석을 활용한 산성토양의 중성화에 관한 실험적 연구 Experimental Studies on the Neutralizing Acidic Soils with Limestones

서명조, 이진영, 한춘, 윤도영, 최상일<sup>1</sup>, 이화영<sup>2</sup>, 김성규<sup>2</sup>, 오종기<sup>2</sup>

광운대학교 화학공학과,

<sup>1</sup> 광운대학교 환경공학과\*,

<sup>2</sup> 한국과학기술연구원 금속공정연구센터\*\*

### 요약문

본 연구에서는 광산 인근 토양에서 산성비를 비롯한 침출수에 의한 지하 환경 오염 메카니즘을 검토하고, 오염 방지 및 교정과 대안의 효과를 정량화 하기 위한 방안을 고찰하였다. 이를 위하여 중금속인 비소의 오염도가 높은 토양을 대상으로 인위적 산성용액에 의한 비소의 용출을 실험적으로 검토하였다. 한편, 산성 침출오염수에 의한 지하 환경의 오염을 방지하기 위하여 석회석을 활용한 토양의 안정화방법의 효과를 살펴 보았다. 오염된 시료 토양에 포함된 비소는 pH 1 이하의 강산성 용액일수록 격렬히 용출되었으며, pH 값이 낮아질 수록 최대 용출량은 증가되는 것으로 나타났다. 석회석에 의한 토양 안정화방안은 매우 효과적이었으며, 석회석에 의한 산성용액의 중화반응 특성식은 미반응 핵 모델중에서 화학반응이 속도지배인 특성식에 잘 부합되는 것으로 보여진다.

---

주제어 : 산성비, 중금속 용출, 미반응 핵모델, 폐광산, 석회석

### 1. 서 론

환경공해에 대한 인식고조로 폐광산의 토양오염에 대한 관심과 규제가 강화될 것으로 예상되고 있으나, 폐광산 복원에 관한 연구가 초기단계이며 특히 채굴된 지하자원 중에서 유효광물을 분리하고 폐기한 광미(tailing)에서 각종 중금속(As, Pb, Cu, Cd, Cr, Hg 등)이 산성비에 의해 용출되어 지하수를 심각히 오염시키고 있어 이에 대한 대책이 시급히 요망된다. 이중에서도 As에 의한 피해가 가장 우려되며 폐광산의 중금속 오염도가 토양보존법에서 규정한 기준보다 큰 지역에 대한 우선적 해결대책이 필요하다.

본 연구에서는 폐광산 중 중금속 오염도가 높은 토양을 대상으로, 인위적 산성용액을 제조하여 용출 상황을 재현·검토하고, 특히 알칼리제인 석회석을 이용한 중금속 고정화를 유도하기 위해 batch 실험으로 석회석의 반응특성을 파악하였다.

## 2. 이 론

인위적 산성용액과 중금속 또는 석회석과의 반응은 비균일상 반응(noncatalytic heterogeneous reaction)으로 해석 가능하다. 이 반응들은 화학 반응이 일어나는 방식에 의해 아래의 두 가지로 나눌 수 있다.

- 미반응 핵 모델(Unreacted-core Model) : 작은 다공성과 빠른 반응을 가진 고체 반응물에 응용 가능하다. 반응고체입자의 바깥표피에서 고체내부로 진행되면서 재(ash)층을 형성하는 모델이다.<sup>1)</sup>

- 핵지름 수축 모델(Shrinking-core Model) : 입자가 반응하는 동안 수축되면서 없어지는 모델이며, 재가 형성되지 않는다.

Table 1. Conversion vs time expression for various shaped particles<sup>2)</sup>

		Film Diffusion Controls	Ash Diffusion Controls	Reaction Controls
Unreacted -core Model	Flat plate	$\frac{t}{\tau} = X_B$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$
	Cylinder	$\frac{t}{\tau} = X_B$	$\frac{t}{\tau} = X_B + 3(1-X_B)\ln(1-X_B)$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{1.2}$
	Sphere	$\frac{t}{\tau} = X_B$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1-X_B)^{2.3} + 2(1-X_B)$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{1.3}$
Shrinking -core Model	Small particle	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{2.3}$	Not application	Not application
	Large particle	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{1.2}$	Not application	Not application

## 3. 실험 방법

인공산성비는 자연강우의 화학적 조성을 근거로 하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.94g, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.96g, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.71g, KNO<sub>3</sub> 0.54g, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.44g, CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 1.44g을 증류수 1 ℓ에 용해시켜 고농도의 원액을 제조하고, 이 원액을 200배 희석시킨 후 황산과 질산 혼합액(황산:질산=3:1,w/w)으로 산도를 조절하여 제조(pH 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0)하였다.<sup>3)</sup>

각 인공산성비 1.5 ℓ에 오염토양 시료 25g을 혼합하여 batch 반응기내에서 교반하여 시

간별로 시료를 채취 후 ICP-AES로 비소의 용출량을 계산하였다.

석회석의 반응 실험은 -200, -140/+200, -100/+140, -50/+100, -18/+50, -12/+18, -8/+12 mesh의 입도를 사용하였으며, 황산 수용액(pH 1.0, 3.0, 5.0) 1ℓ에 석회석 10g을 혼합하여 batch 반응기내에서 교반하여 시간별로 산도를 측정하여 석회석의 반응량을 계산하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 1. 산성비 농도에 따른 토양 내 As 용출 특성

인공산성비에 대한 비소의 용출 특성 및 반응 속도식을 계산하기 위하여 오염토양 25g과 인공산성비의 pH를 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0으로 변화시키면서 실험하였으며, pH 3.0 이상의 약산성비에서는 비소가 거의 용출되지 않았다. pH 1.0 이하의 강산성비 내에서는 비소의 용출 속도는 빠르며, 비균일 반응 모델에 의한 특성식에 부합하지는 않지만, 높은 인공산성비 농도를 일정하게 유지한 상태에서 비소의 농도를 n차 반응으로 가정하면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC_{As}}{dt} = KC_{As}^n$$

각각의 pH 변화에 따른 K와 n은 Table 2에 나타내었으며 본 값에 의한 실험결과 모사는 Fig 2에 나타나 있다. 모델에 의한 계산 결과는 실험값과 잘 부합하며 상관계수( $\gamma$ )는 0.99의 값을 갖는다.

Table 2. Reactivity of As in acidic solution and reaction constants

pH	n	K
0.1	6.71	2.0817
0.5	6.13	1.0390
1.0	9.96	1.0249

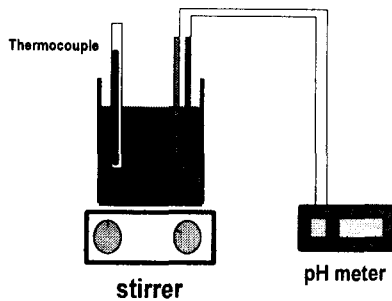


Fig. 1 Apparatus of batch test

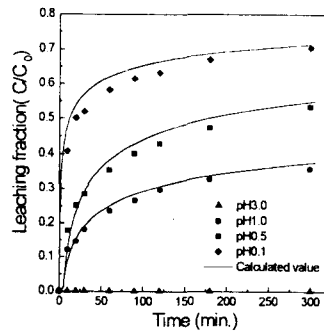


Fig. 2 Effect of acidities of acid rains on As leaching

## 2. 석회석의 반응 특성 및 모델 특성식

Fig 3에 나타나듯이 황산수용액 pH 1.0의 조건에서 -8/+12 mesh 일 경우 30분의 반응완료시간이 보이는 반면 -18/+50 mesh에서는 5분, -140/+200 mesh에서는 1분의 반응완료시간을 나타내었다. 즉, 입자가 작아질수록 입자의 핵까지 반응거리가 짧아지므로 확산속도가 점점 빨라져서 반응완료시간이 급격히 빨라졌다.

상기 실험결과로 전환의 효과를 알아보기 위해 여러 가지의 조절단계를 간단히 선형화해서 도식화하였다. pH 3.0 과 pH 5.0 에서는 너무 빠른 반응속도를 보이므로 특성식을 찾기에는 무리가 있기 때문에 pH 1.0으로 실험했을때의 -8/+12, -18/+50 mesh 입도의 전환율을 가지고 각각의 경우에 대해 Fig 4, 5, 6으로 도식화하였다.

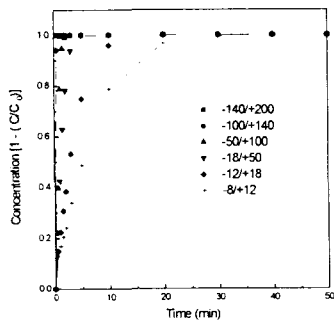


Fig. 3 Effect of particle size of limestone on  $H_2SO_4$ (pH 1.0)

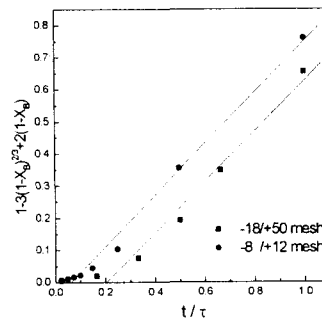


Fig. 4 Ash diffusion correlation

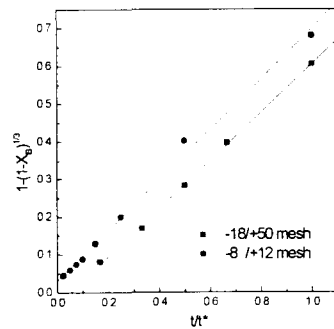


Fig. 5 Chemical reaction correlation

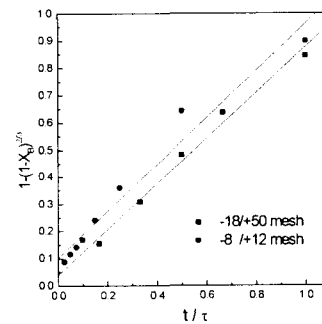


Fig. 6 Film diffusion correlation

반응 시간별 전환율을 측정하여 계산값과 측정값의 오차가 최소값을 갖도록하는 linear regression 법으로 기울기와 절편의 미지수를 결정하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Fig 4, 5, 6 과 Table 3에서 미반응 핵 모델중 화학반응이 속도지배인 특성식이 가장 적절하게 선형화가 되었으며 그 때의 상관계수( $\gamma$ )는 0.983으로 잘 부합되었다.

Table 3. Properties of characteristic equations of experimental data by linear regression

특성 모델		입도	기울기	절편
Unreacted-core Model	Ash Diffusion Controls	-18/+50	0.7877	-0.1623
		-8/+12	0.7992	-0.0502
	Reaction Controls	-18/+50	0.6389	-0.0345
		-8/+12	0.6690	0.0298
Shrinking-core Model	Film Diffusion Controls	-18/+50	0.8373	0.0386
		-8/+12	0.8606	0.1003

#### 4. 참고 문헌

1. Mohammad, F. H. and El-Shawaby, S. I., World Congress III of Chemical Engineering, IV, 9a-115, 1986.
2. Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, J. Wiley, New York, 1972.
3. 김동호, 임수길, 이민효, 한국토양환경학회 추계 학술 논문집, 1997.