

영가철 및 산업폐기물을 활용한 비소오염토양의 안정화 효과조사 Investigation of Stabilization Effect on Arsenic Contamination Soils using Zerovalent Iron and Industrial by-products

유 찬¹⁾, Chan Yu, 윤성욱²⁾, Sung-Wook Yun, 백승환²⁾, Seung-Hwan Baek, 박진철²⁾, Jin-Chul Park, 이정훈²⁾, Jung-Hoon Lee, 임영철⁴⁾, Young-cheol Lim, 최승진⁴⁾, Seung-jin Choi, 장 민⁴⁾, Min Jang

¹⁾ 경상대학교 농생대 지역환경기반공학과 조교수(농과원), Assistant Professor, Dept. of Agricultural Engineering, Gyeongsang National university(Inst. of Agri. & Life Sci.)

²⁾ 경상대학교 농공학과 대학원, Ph. D. course in Graduate School, Gyeongsang National University

³⁾ 경상대학교 농공학과 대학원, M. S. course in Graduate School, Gyeongsang National University

⁴⁾ 광해방지사업단 토양복원팀, Soil Remediation Team, Mine Reclamation Corporation

SYNOPSIS : In order to investigate stabilization effect on As-contaminated soils treated by zero-valent iron(ZVI) and industrial by-products, batch tests and column tests were carried out with As-contaminated soils collected from farmland around the abandoned mine site. In batch tests, ZVI and industrial by-products(blast furnace slag, steel refining slag and oyster shell powder) were used as treatment materials to reduce As. Industrial by-products were mixed with As-contaminated soils, in the ratio of 1%, 3%, 5% and 7% on the weight base of dried soil. After incubation, all samples showed the reduction of As concentration and it was expected that ZVI and steel refining slag were effective treatment materials to remove As among treatment materials used in batch test. In column tests, columns were made by acrylic with the dimension of diameter=10cm, height=100cm, thickness=1cm and these columns were filled with untreated soils and treated soils mixed with ZVI and steel refining slag(mixing ratio=3%). Distilled water was discharged into the columns with the velocity of 1 pore-volume/day. During test, pH, EC, Eh and As concentration were measured in the regular term(1 pore-volume). As a result, ZVI and steel refining slag were shown 93%, 62% reduction of As concentration respectively by comparison with untreated soils. Therefore, if ZVI and steel refining slag are used as treatment materials in As-contaminated soils, it is expected that the As concentration in soils is reduced effectively.

Key words : arsenic, zerovalentiron, ZVI, heavymetal contamination, stabilization, industrial by-products

1. 서 론

비소는 인간의 건강에 다양한 형태로 나쁜 영향을 미칠 수 있는 매우 유독한 성분으로 알려져 있으며, 비철금속 혹은 무기 반도체 성분으로서 취급이 어려운 오염성분으로 알려져 있다.

비소는 지각에 평균 $6\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 존재하고 있으며, 우리나라 논토양 중 자연함유량은 평균 0.56ppm(가용성)으로 보고된 바 있다. 비소는 자연상태에서 원소광물, 비소화광물(arsenides), 황화물, 산화물, 비산염(arsenates) 또는 아비산염(arsenites) 형태를 포함하는 200여종의 광물에서 주성분 원소로 나타나며, 이 중 유비철석(FeAsS)은 자연에서 비소(As)를 함유한 광물 중에서 가장 일반적인 금속광물이다. 이러한 유비철석은 대기에 노출되면 불안정해지며, 산화작용으로 인하여 황산염(SO_4^{2-}), 철(Fe) 및 비소(As)를 발생시켜 주변 환경을 오염시키게 되는데 특히 비소는 맹독성의 발암성 물질로 비소를 함유한 식수를 장기간

이용한 경우 피부 및 기타 조직에서 암 발생률이 높은 것으로 보고되고 있으며, 피부각질화, 색소침전, 흑발병 등 각종 피부질환, 심장질환 및 호흡기질환 등을 유발하는 것으로도 알려져 있다.

비소(As)는 일반 자연 조건에서 음이온 형태로 존재하므로 양이온 상태로 존재하는 다른 대부분의 중금속 오염 물질과는 상이한 거동을 나타내며 환경조건에 따라 다양한 형태로 존재한다. 특히 무기비소는 arsenate(As(V))와 arsenite(As(III))의 형태로 토양과 수질 내에 존재하며, 산화환원전위에 의존하는 특성이 있는데 arsenate(As(V))는 산화조건($E_h = 200 \sim 500\text{mV}$)하에서 pH에 따라 H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} 및 AsO_4^{3-} 등으로 존재하고, 환원조건($E_h = 0 \sim -200\text{mV}$)에서는 arsenite(As(III))가 열역학적으로 안정되어 pH에 따라 H_2AsO_3 , H_2AsO_3^- 및 HAsO_4^{2-} 등으로 존재한다 그리고 arsenite(As(III))는 arsenate(As(V))보다 용해도(solubility) 및 이동성(mobility)이 크고 독성이 강한 것으로 알려져 있다(Christ AG, 2003).

한편 우리나라 환경부에서 2006년 2월 전국에 산재된 폐금속광산 906개 중 정밀조사가 미 실시된 687개 광산을 대상으로 토양 및 수질오염실태에 대한 개황조사를 실시한 결과에서 토양오염우려기준 이상 초과광산 245개 중 확인된 오염물질이 아연(166)>비소(165)>니켈(144)>카드뮴,납(93) 성분 순으로 검출된 것으로 나타나 우리나라의 경우에도 비소가 주요 토양오염 성분인 사실을 확인할 수 있었으며(환경부, 2006.), 특히 폐광산 주변 오염토양의 대부분이 농경지로 이용되고 있는 것을 감안할 때, 오염된 농경지에 대한 적절한 대책이 시급할 것으로 예상된다.

이러한 비소는 철, 망간, 알루미늄, 칼슘 등과 같은 산화물에 흡착되거나 침전물을 형성하고, 토양이나 퇴적물 내 점토와 같은 미세한 입자에 의해서 쉽게 고정되는 특성이 있어 위와 같은 재료 등을 이용한 방법은 현재까지 활발히 연구되어 적용되고 있으며, 특히 철을 이용한 비소제거방법은 철(산)수산화물들이 비소의 이동성과 거동특성에 주요한 고정물질로 보고됨에 따라 토양이나 지하수내 비소처리방법으로 가장 활발하게 연구되고 있다(Chunming Su, 2001; Todd A, 2003; Christ AG, 2003).

본 연구에서는 비소저감재료로 많이 연구되고 있는 영가철과 비소 흡착성분을 함유하고 있는 제강슬래그, 고로슬래그 그리고 굴폐각 분말 등과 같은 산업폐기물들을 처리재료로 이용하여 비소오염토양의 안정화 처리에 있어 그 효과와 현장적용성을 알아보기 위해 배치실험과 컬럼용출시험을 통해 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 대상오염토양

본 연구에서 사용된 비소오염 토양시료는 ○○광산지역 주변의 밭토양을 대상으로 하여 채취하였으며, 이때 배치실험과 컬럼실험을 위한 충분한 토양시료량을 얻기 위하여 각형삽을 이용하여 대상토양지역의 표토를 약 100kg이상을 채취하였다.

채취한 토양시료에 대해서는 중금속 오염도를 알아보기 위해 자연 건조 후 토양공정시험방법에 준하여 분석하였으며, 분석방법으로는 가용성분석대상물질(Cu, Cd, Cr, Pb, As)은 10mesh(2mm)로 사분하여 0.1N HCl(As는 1N HCl) 용액으로 용출 후, 그 함량을 ICP(Inducible coupled plasma)를 이용하여 정량분석하였고, 전함량분석대상물질인 아연(Zn)과 니켈(Ni)은 토양시료를 100mesh(149 μm) 이하로 사분하여 왕수(HCl 21ml+HNO₃ 7ml)로 완전분해 후 ICP(Inducible coupled plasma)를 이용하여 총 함량을 정량하였다(표 1). 그리고 채취토양의 토성은 ASTM 표준체와 비중계(ASTM152H)를 이용하여 입도분석을 실시한 후, 미국농무성(USDA)에서 제시한 삼각분류법을 이용하여 입도분류를 실시하였고, pH와 전기전도도는 토양과 증류수의 비율을 1:5로 하여 수평교반기로 200rpm으로 30분동안 교반한 후, pH&EC 미터(Thermo: Orion 550A)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 표 2와 그림 1에 나타내었다.

표 1. 토양시료의 중금속분석 결과(토양공정시험방법)

Material	분석결과 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)						
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr ⁶⁺
대책기준	15	4	125	100	300	700	10
우려기준	6	1.5	50	40	100	300	4
Soil	160.34	0.28	3.06	11.98	3.65	96.41	0.12

표 2. 토양시료의 이화학적 특성

Material	Gs	pH(1:5)	EC($\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$)	USDA
Soil	2.18	6.10	0.10	Sandy loam

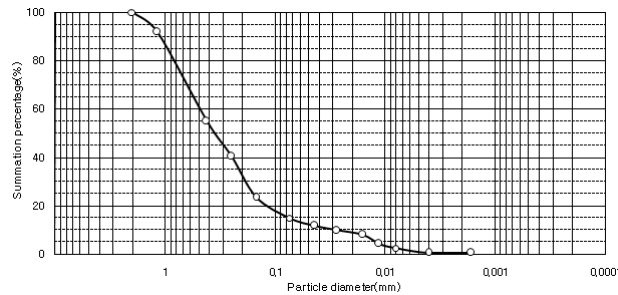


그림 1. 입도분포곡선

2.1.2 처리재료

본 연구에 사용된 처리재료는 영가철(KSM 8285), 제련소의 산업부산물인 슬래그(고로슬래그, 제강슬래그), 수산물 폐기물인 굴폐각분말 등을 광양제철소 및 관련업체에서 채취하거나 구입하여 사용하였으며, 이상의 총 4가지의 처리재료에 대해서는 기본적인 이화학적분석과 함께 XRF분석을 실시하여 비소성분의 고정효과에 유용한 원소들의 함량을 일반 립질토양과 비교하여 알아보았고, 그 결과를 표 3에 제시하였다.

처리재료 내 비소의 용출억제에 효과적이라고 알려져 있는 철, 알루미늄, 칼슘 등의 전체 함량은 표 4에서와 같이 영가철 > 굴폐각분말 > 제강슬래그 > 고로슬래그 등의 순으로 일반 립질토양보다 비소용출억제성분을 많이 함유하고 있는 것으로 나타났으며, 철(Fe)성분만으로는 영가철 > 제강슬래그 > 굴폐각분말 > 고로슬래그 등의 순으로 나타났다. 따라서 영가철 외에 굴폐각분말과 제강슬래그의 활용성이 매우 높을 것으로 예상되었으며, 특히 제강슬래그는 비소용출억제에 가장 효과적인 철(Fe)의 함량이 영가철을 제외한 다른 재료들보다 상대적으로 높게 나타났기 때문에 좋은 효과가 기대되었다.

표 3. 처리재료의 이화학적 특성 및 XRF 분석결과

Material	Gs	pH	EC ($\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$)	XRF 분석결과(%)						
				SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
Loam	-	-	-	67.45	7.49	13.02	0.69	1.42	0.14	0.16
영가철	7.86	8.76	0.03	0.13	99.06	0.04	0.05	0.07	0.21	0.02
고로슬래그	2.79	11.3	2.09	34.36	1.13	11.23	42.92	3.12	0.47	0.09
제강슬래그	2.81	12.2	4.95	15.75	35.60	5.33	32.92	3.90	2.34	1.33
굴폐각분말	2.43	8.70	0.61	13.59	3.10	4.40	73.57	1.66	0.17	0.61

표 4. 처리재료 내 비소흡착성분의 총 함량

처리재료	XRF 분석결과(%)			합계
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	
Loam	7.49	13.02	0.69	21.67
영가철	99.06	0.04	0.05	99.15
고로슬래그	1.13	11.23	42.92	55.28
제강슬래그	35.60	5.33	32.92	73.85
굴폐각비료	3.10	4.40	73.57	81.07

2.1.3 복토재료

컬럼실험에서 오염토에 복토할 복토재료로는 일반적으로 시중에 판매되고 있는 모래를 구입하여 사용하였으며, 모래는 사용 전에 이물질 및 기타 오염성분의 영향을 최소화하기 위하여 수돗물을 이용하여 일주일간 수침시켜 사용하였다. 사용된 모래의 기본적인 물성시험결과와 중금속 분석결과를 표 5에 정리하였다.

표 5. 복토재료의 이화학적 분석결과

분석항목	분석결과
비중	2.66
pH	6.99
EC	0.34 dS · m ⁻¹
투수계수	3.16×10 ⁻¹ cm · sec ⁻¹
As	N.D.
Cu	N.D.
Cd	N.D.
Pb	N.D.
Cr ⁺⁶	N.D.

2.2 배치실험

컬럼실험에 적용할 적정 처리재료선발 및 적정 처리량을 산정하기 위하여 배치실험을 실시하여 처리재료 및 혼합비에 따른 비소의 처리효율을 알아보았다. 실험방법으로는 2.1.2 처리재료에서 언급된 총 4가지의 처리재료를 대상토양시료와 동일하게 100mesh로 사분하여 토양시료 50g에 대해서 4가지 혼합비율(1%, 3%, 5%, 7%)로 시약스폰을 이용하여 골고루 혼합한 후, 100mL 용량의 HDPE 용기에 혼합 처리된 시료를 넣고 28.6mL(2 pore volume)의 증류수를 첨가한 다음 처리재료의 성분과 토양시료가 최대한 반응되도록 하기 위하여 incubator에 25℃로 유지하여 3일간 경과시켰으며, 그 후 혼합 처리된 토양을 각각 185mm의 No.2 filter paper에 퍼서 5일간 20~25℃/day로 실내에서 건조시킨 다음 pH와 전기전도도 그리고 비소(As)의 용출농도를 분석하였다. 이때 처리토의 비소(As)용출시험방법은 처리재료의 비소 처리효과와 pH환경 변화에 따른 비소(As)용출변화를 함께 알아보기 위하여 용출액을 NH₄OH와 HOAc(CH₃COOH)을 이용하여 pH=4와 pH=7로 조절하여 사용하였으며, 처리토 5g에 용출액 25mL을 가하여 수평교반기에 200rpm으로 48시간동안 교반시킨 후, No.2 filter paper로 여과하여 ICP(Inducible coupled plasma)로 비소의 용출농도를 측정하였다.

2.3 컬럼실험

배치실험에서 좋은 효과를 나타낸 영가철, 제강슬래그를 이용하여 비소오염토양의 안정화 효과를 검토하기 위해, 대상오염토양을 대상으로 컬럼용출시험을 실시하였다.

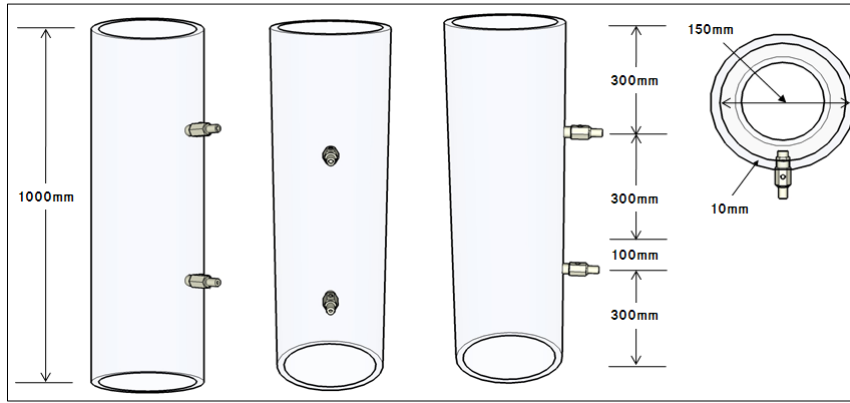


그림 3. 아크릴 컬럼 제작 단면도

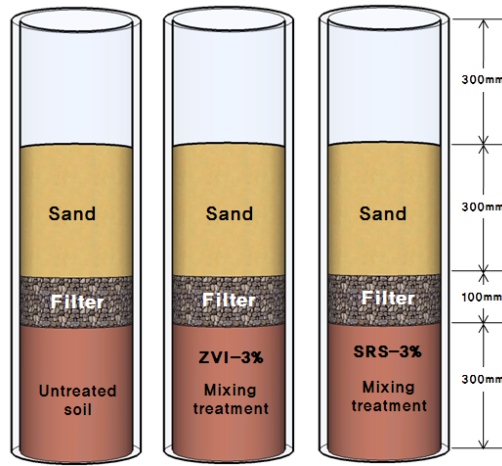


그림 4. 오염토 및 처리토의 처리



그림 5. 컬럼실험 전경

실험방법으로는 실험에 사용될 컬럼(Column)을 그림 3에 나타난 것과 같이 직경(내경) 15cm, 높이 100cm, 두께 1cm의 아크릴로 제작하였으며, 이때 차단(배수)층 설치에 따른 침투유량의 변화를 검토하기 위해 비오염토

와 오염토 및 처리토가 채워질 깊이인 컬럼 상/하부 30cm지점에 배출밸브를 설치하여 유출수 및 침투수가 배출될 수 있도록 하였다.

그림 4와 같이 영가칠, 제강슬래그의 혼합비 3%를 적용시켜 대상오염토양과 혼합하여 컬럼 하부에 30cm 두께로 채우고 그 상부에는 입경 10mm~25mm사이의 자갈을 10cm 두께로 채워 차단(배수)층을 형성시켰다. 실제 차단층은 하부 오염토층으로부터 오염성분의 상승을 차단하는 목적도 있지만, 상부 복토층에서 유입되는 유량의 상당량을 수평방향으로 배수시킬 것이며, 이러한 경우 하부 오염토층으로 유입되는 침투수의 유량을 저감시켜 오염성분의 유출을 일정수준 이하로 억제하는 기능을 수행할 것으로 예상된다. 또한 차단층 상부에 30cm 두께로 모래로 채워 복토하였다. 그림 5는 실제 컬럼용출실험 전경사진을 나타낸 것이다.

위의 언급한 방식으로 처리된 컬럼 내 토양들에 대해서는 pH 6.4의 증류수를 정량펌프(KEMPION: AXI-21-FTC-Z)로 이용하여 1 Pore-volume/day 간격으로 용출시킨 수용액을 채취하여 pH, 전기전도도, 산화-환원 전위(Eh) 그리고 비소농도를 분석하였다. 이때 pH와 전기전도도는 pH&EC 미터(Thermo: Orion 550A)를 이용하여 측정하였고 Eh는 Eh미터(FUJIWARA: PRN-41)를 이용하여 측정하였으며, 채취한 용출수의 비소농도는 AAs(Atomic Absorption Spectrometer: Perkin Elmer(AAnalyst 400))로 측정하였다.

2.4 비소연속추출방법(Sequential Extraction)

연속추출법은 토양 내 구성광물을 선택적으로 용출시키는 방법으로 중금속 성분의 존재형태와 이동도 및 생체흡수도를 연구하는데 크게 활용되고 있다. 본 연구에서는 컬럼실험 후 처리토양과 무처리토양 내 비소의 결합형태별 함량분포를 알아보기 위해서 La Force et al.(2000)에 의해 제시된 비소연속추출방법을 이용하여 실험을 수행하였다. 실험방법으로는 100mesh로 사분한 토양시료에 1M MgCl₂를 가하여 수용성 및 교환성 비소(Water-soluble and exchangeable)를 침출한 후, 원심분리를 이용하여 토양시료와 침출액을 분리하고 0.2µm cellulose acetate membrane filter로 여과하여 그 침출액을 측정용기에 넣고 증류수로 남은 토양시료를 세척한 후, 다음 단계의 침출액을 가하는 방식으로 그림 6에 나타난 모식도와 같은 절차로 결합 형태별 비소를 침출시켜 ICP(Inducible coupled plasma)를 이용하여 측정하였다.

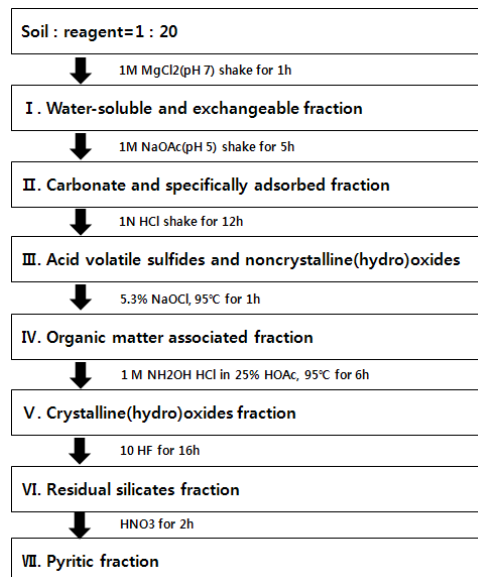


그림 6. 비소의 연속분획 절차

3. 결과 및 고찰

3.1 배치실험결과

3.1.1 처리재료 첨가에 따른 pH 및 전기전도도 변화

처리재 혼합비에 따른 pH변화를 그림 7에 나타내었다. 영가철로 처리된 토양을 제외하고 대부분의 처리토의 처리재료의 혼합비가 증가할수록 pH가 증가하는 경향을 나타내었다. 제강슬래그 처리토가 가장 높은 pH 증가경향을 나타내었으며, 최대 pH=8.44를 나타내었다. 그 다음이 고로슬래그와 굴폐각분말 말로서 최대 pH=7.52 그리고 pH=7.47로 나타내었다. 처리재료 혼합비에 따른 전기전도도변화는 그림 8에 나타난 바와 같이 대부분의 처리토의 경우 큰 변화가 나타나지 않았다.

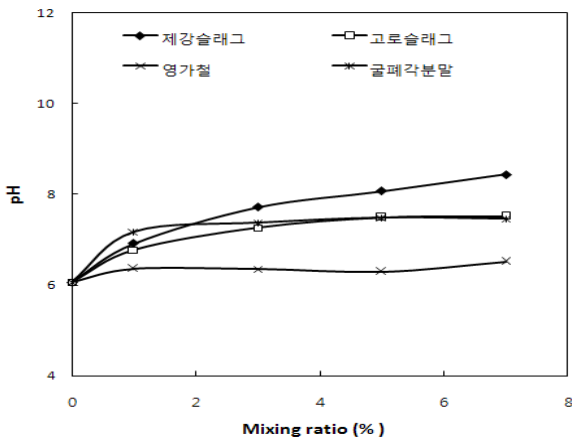


그림 7. 처리재료 첨가에 따른 pH 변화

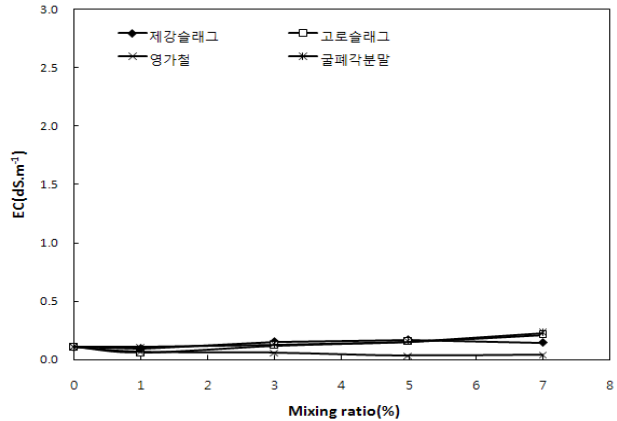


그림 8. 처리재료 첨가에 따른 전기전도도 변화

3.1.2 처리재료 혼합토의 비소용출결과

처리혼합토의 비소용출결과 표 5와 같이 처리재료별 혼합비에 따른 뚜렷한 비소저감효과가 나타났다. 이 때 pH=7의 비소용출농도가 pH=4의 비소용출농도보다 높게 나타났는데, 이러한 경향은 비소(As)가 산성상태보다 염기성상태에서 용출이 잘되는 특성이 있기 때문에 pH=4로 조절된 용출액보다 상대적으로 pH가 높은 pH=7의 용출액을 사용했을 때의 비소농도가 더 높게 용출된 것으로 판단되었다. 처리재료별 혼합비 변화에 따른 처리토양의 비소농도변화를 그림 9에 나타내었다.

모든처리재료의 혼합비율이 증가함에 따라서 비소의 농도가 감소하는 경향을 나타내었으며, pH조건에 따라 비소용출량은 차이가 있었다. 특히 영가철의 경우에는 pH=7조건에서는 혼합비 1%부터 급격하게 비소농도가 50%이상 감소하는 경향이 나타났으며, 처리재 혼합비율 7%에서는 72.18%의 저감율을 나타내 가장 좋은 처리효율을 보였다. pH=4 조건에서는 처리재 혼합비율 5% 이상부터 저감율이 50%이상으로 나타났으며, 7%에서는 56.95%의 저감율을 나타내었다(그림 9(c)). 제강슬래그는 pH=7조건에서는 혼합비 3%부터 비소농도가 40%이상 급격하게 감소하는 경향이 나타났으며, 처리재 혼합비율 5%와 7%에서는 50%의 이상의 저감율을 나타내 좋은 처리효율을 보였다. pH=4 조건에서는 처리재 혼합비율 5%이상의 저감율이 30%정도로 나타나 영가철에 비해서 그 효과는 낮은 것으로 나타났다(그림 9(a)). 굴폐각분말은 pH=7조건에서 혼합비 3%부터 40%의 이상의 저감율을 나타내 좋은 처리효율을 보였다. pH=4 조건에서는 혼합비율에 관계없이 평균 저감율 35%정도로 나타나 영가철에 비해서는 그 효과가 낮았지만 제강슬래그 보다는 높게 나타났다(그림 9(d)). 고로슬래그의 경우에는 일정한 처리효과를 나타내었으나 다른 처리제들과 비교했을 때, 처리효율이 가장 낮은 것으로 나타났다.

표 5 순천처리토의 혼합비 및 pH변화에 따른 As용출시험결과

처리재료	혼합비 (%)	pH=4		pH=7		평균	
		As (mg · kg ⁻¹)	제거율 (%)	As (mg · kg ⁻¹)	제거율 (%)	As (mg · kg ⁻¹)	제거율 (%)
무처리	0	2.72	0.00	3.90	0.00	3.31	0.00
제강슬래그	1	2.19	19.47	3.58	8.21	2.89	13.84
	3	1.94	28.66	2.33	40.38	2.14	34.52
	5	1.85	32.09	1.76	54.96	1.81	43.53
	7	1.81	33.62	1.71	56.24	1.76	44.93
	평균						
고로슬래그	1	2.30	15.37	3.68	5.64	2.99	10.51
	3	2.22	18.55	3.59	8.03	2.91	13.29
	5	2.24	17.88	2.99	23.25	2.62	20.57
	7	2.33	14.51	2.53	35.13	2.43	24.82
영가철	1	2.01	26.03	1.74	55.43	1.88	40.73
	3	1.94	28.72	1.30	66.62	1.62	47.67
	5	1.24	54.44	1.18	69.74	1.21	62.09
	7	1.17	56.95	1.09	72.18	1.13	64.57
굴폐각분말	1	1.77	34.84	2.44	37.39	2.11	36.12
	3	1.69	37.97	2.15	45.00	1.92	41.49
	5	1.69	37.97	2.14	45.13	1.92	41.55
	7	1.67	38.58	2.18	44.10	1.93	41.34

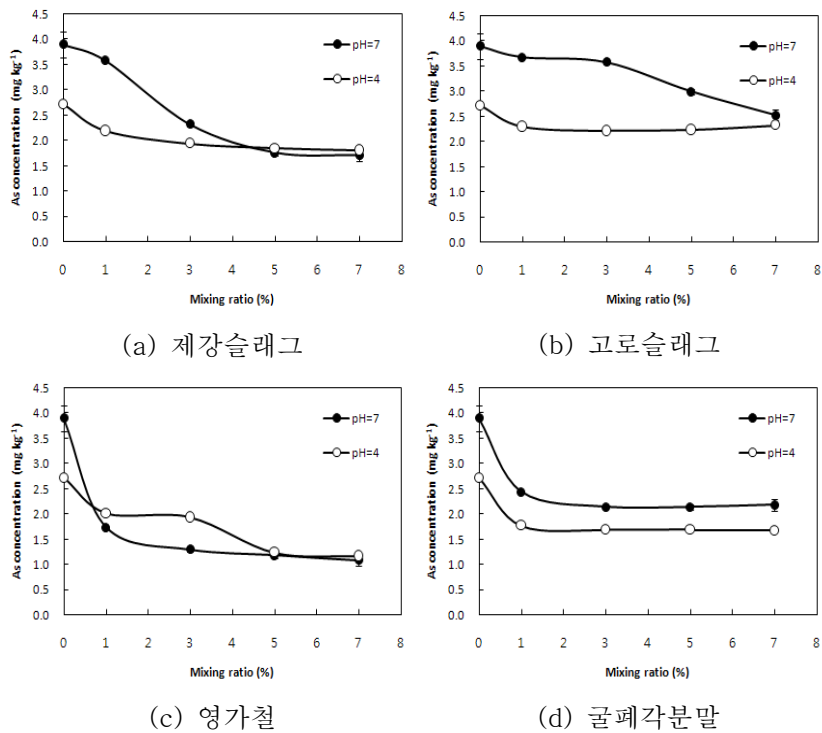


그림 9. 처리재료별 혼합비와 pH변화에 따른 비소의 용출량

이상의 결과들에서 혼합비 5%에서 각 처리재료별 전체 저감율의 평균값을 비교해보면, 영가철 (62.09%) > 제강슬래그가 (43.53%) > 굴폐각분말 (41.55%) > 고로슬래그 (20.57%) 순으로 제거율이 좋은 것으로 나타났다. 따라서 가장 좋은 처리효과를 나타낸 처리제는 영가철이었으며, 그 외 제강슬래그, 굴폐각분말은 유사한 처리효과를 나타내어서 이들 중 적정 처리제를 선발하여 컬럼시험에 적용하는 것이

타당하다고 판단되었다. 그러나 장기적인 처리효과 제고 측면에서 앞서 언급한 바와 같이 철과 알루미늄 성분의 함유량이 높은 제강슬래그의 활용을 고려하는 것이 굴폐각분말 보다 유리할 것으로 판단되어 최종적으로 컬럼용출실험에 적용할 처리재료는 영가철과 제강슬래그로 결정하였다.

3.2 컬럼실험결과

3.2.1 오염토와 처리토의 pH 및 전기전도도 변화

처리토와 무처리토에서 용출된 용출수의 pH변화를 그림 10에 나타내었다. 제강슬래그로 처리한 경우 초기 pH값 6.40에서 최대 pH=10.05까지 증가하는 것으로 나타났으며, 영가철로 처리한 경우는 pH변화가 크게 나타나지 않았다.

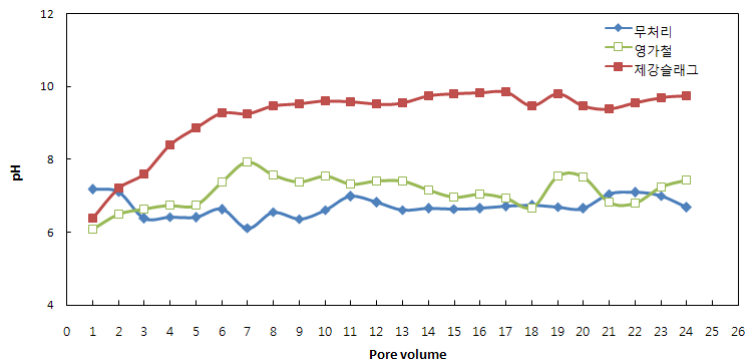


그림 10. 오염토와 처리토의 용출수 pH변화

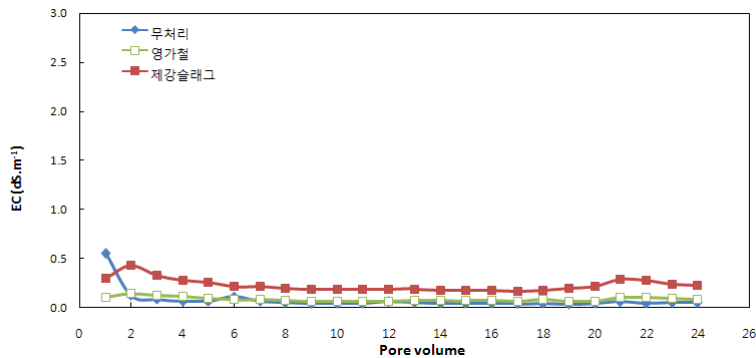


그림 11. 오염토와 처리토의 용출수 전기전도도변화

본 연구에서는 처리재료의 비소용출억제효과를 보기 위하여 상대적으로 높은 처리재료의 혼합비율을 적용시켰으나 제강슬래그의 경우 실제 현장 적용시 오염농도와 pH에 대한 상당한 고려가 필요할 것으로 판단되었다. 처리토와 무처리토에서 용출된 용출수의 전기전도도 변화를 그림 11에 나타내었다. 용출된 용출수의 전기전도도값은 pH변화와 관계없이 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타났으며, 제강슬래그를 처리한 경우가 무처리 및 영가철보다 전기전도도값이 다소 높은 경향을 보였으나 그 차이는 미비하였다.

3.2.2 오염토와 처리토의 산화-환원전위 변화

처리토와 무처리토에서 용출된 용출수의 산화-환원전위 변화는 그림 12에 나타난 바와 같이 일정한 경향 없이 증가와 감소를 반복하는 것으로 나타났다.

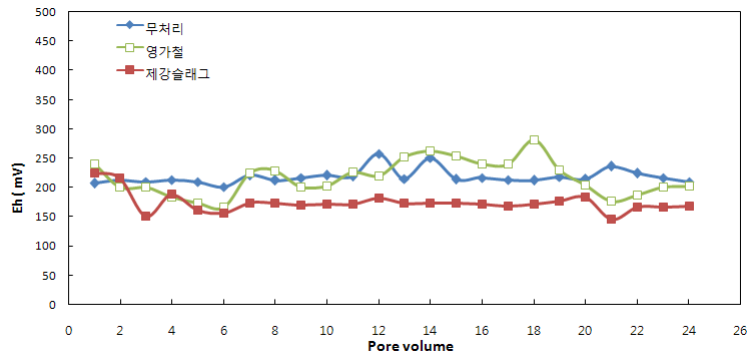


그림 12. 오염토와 처리토의 용출수 산화-환원전위(Eh)변화

3.2.3 오염토와 처리토의 비소용출농도

오염토 및 처리토의 비소용출농도 변화를 그림 13에 나타내었다. 영가철 및 제강슬래그로 처리한 처리토가 무처리토보다 비소용출농도가 저감되는 것으로 나타났으며, 영가철의 처리효율이 가장 좋은 것으로 나타났다. 제강슬래그의 경우 21 PV부터 비소용출농도가 다소 급격하게 증가하는 경향이 나타났으나 무처리토의 비소용출농도와 비교해볼때 약 43%의 저감율을 유지하는 것으로 나타났다.

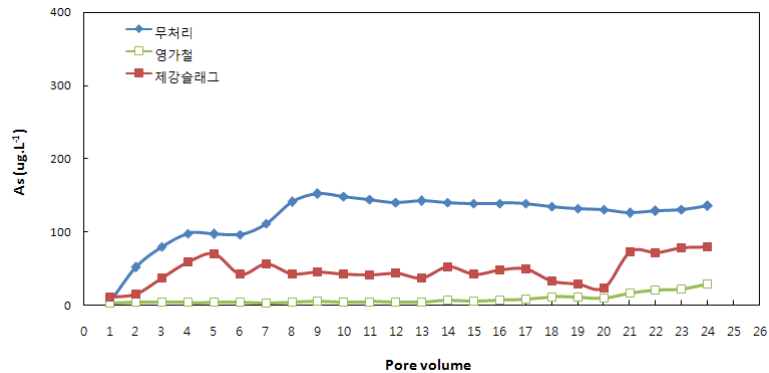


그림 13. 오염토와 처리토의 비소용출농도

비소로 오염된 지역에 위와 같은 처리재료로 처리를 했을 때, 오염토와 처리재료간의 반응을 주로 조절하는 인자는 그 지역의 강수량일 것으로 예상된다. 본 컬럼실험에서 처리토 및 오염토에 정량펌프를 이용하여 침출수를 가한 1 PV이 약 113mm이고, 우리나라의 연 강수량이 약 1300mm인 것을 고려한다면, 24 PV 까지 진행된 이 실험은 약 2년간의 강수량을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 처리재료인 영가철 및 제강슬래그를 대상오염토양이 위치한 지역에 적용시킨다면 약 2년간 비소저감효과가 지속될 것으로 판단되었으며, 무처리토, 영가철 그리고 제강슬래그로 처리한 처리토의 마지막 24 PV의 용출수 내 비소농도가 각각 $135\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$, $29\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$, $79\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$ 인 것을 감안해볼 때, 영가철과 제강슬래그는 2년 이상의 지속적인 효과가 기대되었다.

3.2.3 오염토와 처리토의 총 비소용출농도

그림 14는 처리토와 무처리토에서 컬럼실험동안 용출된 비소의 총 용출농도를 나타낸 것이다. 무처리토 및 영가철과 제강슬래그로 처리한 처리토의 비소 총 용출농도는 각각 $2879\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$, $196\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$, $1120\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$ 로 무처리토에 비해 처리토의 비소용출 농도가 상당히 저감되는 것으로 나타났으며, 무처리 토양의 총 비소용출농도와 비교했을 때, 영가철의 경우 93.2%, 제강슬래그의 경우에는 62%의 비소저감율을 나타내는 것으로 나타났다.

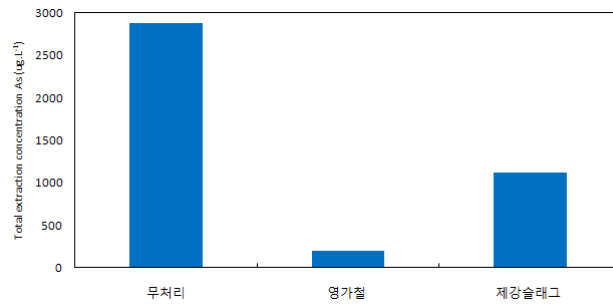


그림 14. 오염토양 및 처리토양의 총 비소용출농도

3.3 무처리토와 처리토의 비소 분획특성

컬럼실험 후 컬럼 내 무처리토와 처리토를 채취하여 연속추출을 실시한 결과 무처리토 및 처리토 내 비소의 분획특성은 표 6과 같다. 무처리토 및 처리토의 비소결합형태 중 수용성 형태와 식물이 이용가능한 형태(Water-souble and exchangeable+Carbonate and specifically adsorbed phase)로 매우 용출이 잘되는 1~2단계의 비소함량이 무처리토 $2.38\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (0.8%), 영가철 $0.61\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (0.23%), 제강슬래그 $0.9\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (0.34%)로 상당한 차이가 관찰되었으며, 무처리토의 비소함량을 기준으로 영가철로 처리한 토양의 경우 74.5%, 제강슬래그로 처리한 토양의 경우는 62.2%의 비소저감율이 나타났다.

표 6. 대상토양시료의 비소연속추출 결과

Step(Fraction)	비소(As) 결합형태별 함량 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
	무처리	영가철	제강슬래그
I. Water-souble and exchangeable	0.59(0.2%)	0.13(0.05%)	0.24(0.09%)
II. Carbonate and specifically adsorbed	1.79(0.6%)	0.48(0.18%)	0.66(0.25%)
Subtotal	2.38(0.8%)	0.61(0.23%)	0.9(0.34%)
III. Acid volatile sulfides and noncrystalline (hydro)oxides	154.44(52.4%)	150.41(56.6%)	151.98(57.20%)
IV. Organic matter associated	20.84(7.1%)	18.88(7.11%)	17.63(6.64%)
V. Crystalline (hydro) oxides	42.56(14.4%)	35.47(13.4%)	34.98(13.17%)
VI. Residual silicate	64.89(22.0%)	53.37(20.1%)	52.41(19.73%)
VII. Pyrite	9.90(3.4%)	6.7(2.52%)	7.78(2.93%)
Total	295.01	265.44	265.68

따라서 본 연구에서 처리재료로 사용된 영가철과 제강슬래그는 토양 내 수용성 및 교환성 상태로 존재하는 비소와 반응하여 비소용출을 저감시키는 것으로 예상되었으며, 실제 현장적용시 비소오염 농경지 내 식물체의 비소흡수 이용을 저감시킬 것으로 판단되었다.

4. 결 론

4.1 배치실험결과

○○광산지역에 주변에서 채취한 대상오염토양을 대상으로 영가철, 제강슬래그, 고로슬래그 그리고 굴 폐각분말 등 이상 6가지 처리재료를 선정하여 4가지 처리 혼합비율(1%, 3%, 5%, 7%)로 비소저감효율 정도와 최적 혼합비를 알아보기 위한 배치실험 및 컬럼실험을 실시하여 현장 적용성을 평가하였으며,

그 결과는 다음과 같다.

- 처리재료별, 혼합비율별 처리효과가 뚜렷하게 나타났으며, 모든 처리재료들에서 혼합비율이 증가할수록 비소용출농도가 감소하는 것으로 나타났다.
- 배치실험 결과를 가장 좋은 효과를 나타낸 영가철과 제강슬래그를 근거로 컬럼용출실험에서 처리재료로 사용하기로 하였다.
- 컬럼용출실험에서는 영가철 3%로 처리한 경우 pH변화가 크게 나타나지 않았으나, 제강슬래그 3%로 처리한 경우는 초기 pH=6.40에서 최대 pH=10.05까지 크게 증가하는 것으로 나타났기 때문에, 제강슬래그를 적용 시에는 오염농도와 pH에 대한 상당한 고려가 필요할 것으로 판단되었다.
- 영가철 및 제강슬래그로 처리한 처리토가 무처리토보다 비소용출농도가 상당히 저감되는 것으로 나타났으며, 무처리토 및 영가철과 제강슬래그로 처리한 처리토의 비소 총 용출농도는 각각 $2879\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$, $196\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$, $1120\text{ug} \cdot \text{L}^{-1}$ 로 무처리 토양과 비교했을 때, 영가철의 경우 93.2%, 제강슬래그의 경우에는 62%의 비소저감율을 나타내는 것으로 나타났다.
- 2년간의 강수량을 기준으로 수행된 본 컬럼실험에서 영가철과 제강슬래그의 비소저감효과는 계속 유지되는 것으로 나타났기 때문에, 영가철과 제강슬래그를 현장적용시 그 효과가 2년 이상 지속될 것으로 예상되었다.
- 컬럼실험 후 컬럼내의 무처리토와 처리토를 채취하여 토양 내 비소분획특성을 검토한 결과 영가철로 처리한 토양의 경우 74.5%, 제강슬래그로 처리한 토양의 경우는 62.2%의 수용성 및 교환성 비소형태가 무처리토에 비해 상당히 저감되는 것으로 나타났다. 따라서 영가철 및 제강슬래그는 비소오염 농경지 내 농작물의 비소흡수이용을 억제할 수 있을 것으로 판단되었다.

* 참고문헌

1. 김명진, 안규홍, 정예진(2003), “토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형”, 대한환경공학회지, Vol.25, No.4, pp.407~414
2. 권현호(2007), “광해의 원인과 방지대책”, 광해방지사업단 보고서
3. 유경열, 옥용식, 양재의(2007), “영가철(Zerovalent Iron)을 이용한 수용액 중 비소(V)의 불용화”, 한국환경농학회지, 제26권, 제3호, pp.197~203
4. 이의상(2006), “액상인산염으로 처리된 납 오염토양 복원의 장기용출 특성”, 한국산학기술학회논문지, Vol.7, No.3, pp.453~457
5. 이정산(2004), “비소로 오염된 폐광산 주위 하천퇴적토의 오염특성 규명과 토양세척법을 이용한 복원”, 부경대학교 대학원 석사학위논문
6. 정운주(2004), “고로폐광산 ARD(Acid Rock Drainage)의 비소 제거 효율성에 대한 실험적 연구”, 부경대학교 대학원 석사학위논문
7. 환경부(2007), “토양오염공정시험방법”
8. Albert L.Juhasz, Euan Smith, John Weber, Matthew Rees, Allan Rofe, Tim Kuchelb, Lloyd Sansom, Ravi Naidu(2007), "In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils", Chemosphere, 69, 69-78.
9. Chunming Su, Robert W. Puls(2001), "Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron : Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation", Environ. Sci. Technol., 35, 1487-1492.

10. Lin, T. and Wu, J.(2001), "Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics", *Water Res.*, 35(8), 2049~2057
11. Kelly, M.E., Brauning, S.E., Schoof, R.A., Ruby, M.V(2002), "Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil". Battelle Press, Ohio.
12. Michael V. Ruby, Andy Davis, Timothy E. Link, Rosalind Schoof, Rufus L. Chancy, Gary B. Freeman and Paul Bergstromo(1993), "Development of an in Vifro Screening Test To Evaluate the in Vivo Bioaccessibility of Ingested Mine-Waste Lead", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2870-2877.
13. Michael V. Ruby, Andy Davis, Rosalind Schoof(1996), "Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 422-430.
14. Monique Bissen, Fritz H. Frimmel(2003), " Arsenic-a Review; Part 1 : "Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility", *Acta hydrochim. hydrobiol.* 31(2003) 1, 9-18.
15. Monique Bissen, Fritz H. Frimmel(2003), " Arsenic-a Review; Part 2 : Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment", *Acta hydrochim. hydrobiol.* 31(2003) 2, 97-107.
16. Matthew J.Laforce, Colleen M(2000), "Arsenic Speciation, Seasonal Transformations, and Co-distribution with Iron in a Mine Waste-Influenced Palustrine Emergent Wetland", *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3937-3943.
17. Todd A. Martin, Michael V. Rudy(2003), "In Situ Remediation of Arsenic in Contaminated Soils", *REMEDIATION* Winler 2003.