

## 산업부산물을 이용한 오염농경지 복원을 위한 현장실증시험 적용 Pilot-test for the Restoratoin of Contaminated Farmland using Industrial By-products

유 찬<sup>1)</sup>, Chan Yu, 백승환<sup>2)</sup>, Seung-Hwan Baek, 윤성욱<sup>2)</sup>, Sung-Wook Yun, 박진철<sup>2)</sup>, Jin-Chul Park, 이정훈<sup>2)</sup>, Jung-Hoon Lee, 임영철<sup>4)</sup>, Young-cheol Lim, 최승진<sup>4)</sup>, Seung-jin Choi, 장 민<sup>4)</sup>, Min Jang

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

<sup>2)</sup>경상대학교농공학과대학원, Ph. D. course in Graduate School, Gyeongsang National University

<sup>3)</sup>경상대학교농공학과대학원, M. S. course in Graduate School, Gyeongsang National University

<sup>4)</sup> 광해방지사업단 토양복원팀, Soil Remediation Team, Mine Reclamation Corporation

**SYNOPSIS** : This present was carried out to evaluate the adaptability of stabilization method which was used industrial byproducts as the stabilization agency in the abandoned mine site. In order to investigate stabilization effect on As-contaminated soils treated by industrial by-products, batch tests and column tests were carried out with As-contaminated soils collected from farmland around the abandoned mine site. ZVI(zero valent iron) and SRS(steel refining slag) was shown a good treatment effect. After the column test, sequential extraction test and simple bioavailability extraction test(SBET) were carried out to analysis of the soil, and scanning electron micrograph(SEM) analysis was carried out to compare the morphology and structure of ZVI and SRS before and after reacting with arsenic in the soil. As a result, ZVI and SRS were shown 93%, 62% reduction of As concentration respectively by comparison with untreated soils. Therefore, if ZVI and SRS are used as treatment materials in As-contaminated soils, it is expected that the As leaching from soils is reduced effectively.

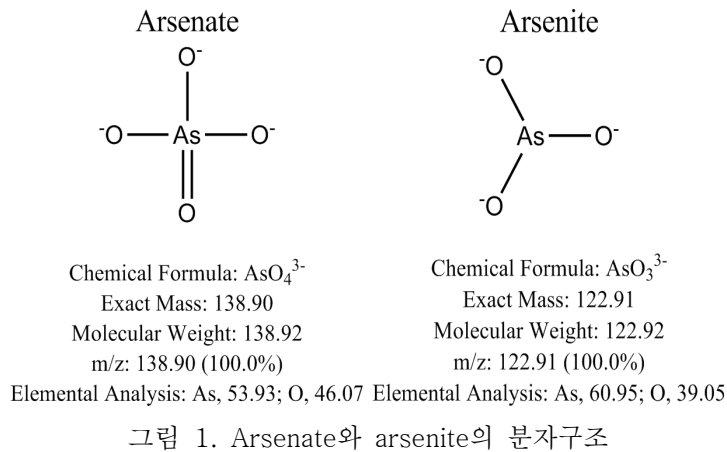
**Key words** : arsenic, zero valent iron, heavymetal concentration, stabilization, industrial by-products

### 1. 서 론

우리나라 광업활동은 1970년대 이후 경제개발에 중요한 영향을 미칠 정도로 전국적으로 왕성한 개발을 하였지만, 에너지 공급의 변화에 대다수 광산들이 휴·폐업하는 결과를 초래하였으며, 제대로 복구가 되지 않음에 따라 막대한 악영향을 끼치는 자연환경의 주요오염원으로서 현 시점에 놓여있는 실정이다. 전체적인 휴·폐금속광산의 수는 명확하지 않으나, 2004년 기준으로 휴·폐금속광산의 수는 최소한 1,022개가 넘을 것으로 추정하고 있다.

휴·폐금속광산에 의해 발생하는 비소, 카드뮴, 구리, 납 등의 유해한 중금속 오염은 산성광산배수의 배출, 광산폐기물의 유실, 유해성 침출수의 배출, 광미와 분진의 분산 등에 의해 일어난다. 광물의 채굴 혹은 처리과정에서 표면 토양에 노출된 황화광물은 산소 및 물에 의해 산화되고 지하수나 지표수와 반응하여 산성광산배수를 형성한다. 이러한 산성배수는 대부분이 폐광이 된 후에도 끊이지 않고 인근의 중금속을 용해하여 중금속의 유동성을 증대시켜, 주변 토양, 지표수, 지하수를 광범위하게 오염시킨다.

특히 비소는 일반 자연 조건에서 음이온 형태로 존재하고 환경조건에 따라 다양한 형태로 존재한다. 무기비소는 arsenate(As(V))와 arsenite(As(III))의 형태로 토양과 수질 내에 존재하며, arsenate(As(V))는 산소와 이중결합을 하기 때문에 이온화 정도가 증가하여 arsenite(As(III))에 비하여 독성이 약하고 그 처리가 용이한 것으로 알려져 있다(그림 1 참조). 그러나, 비소로 오염된 토양 및 하천을 통해 동·식물들이 이상세포 발생, 흡수기능 저하 등의 피해를 입고, 인간에게 만성적으로 노출 시 생명에 치명적인 영향을 끼친다. 그리고 맹독적인 발암성 물질로 피부 및 기타 조직에서 암 발생률이 높고, 피부 각질화, 색소침전 등 각종 질환 등을 유발하는 가용성 물질이다.



따라서 본 연구에서는 비소오염토양에 산업부산물(영가철, 제강슬래그, 고로슬래그, 소석회, 굴폐각분말)을 처리제로 이용하여 사전에 배치실험과 컬럼실험을 하였다. 그 결과 처리 효율이 높은 영가철과 제강슬래그를 선택하여 비소로 오염된 토양을 안정화 처리에 있어 효과를 분석하고, 현장적용성을 평가하기 위해 분획특성과 인체흡수율을 검토하고 연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

본 실험은 폐광산으로 인한 비소오염지역의 밭토양을 대상으로 오염농경지(A-지역) 1필지를 선택하였으며, 오염정도를 분석하기 위해 대상 필지 5개 지점에 대해서 1개의 복합시료로 하였다. 채취한 토양시료에 대해서는 중금속 오염도를 알아보기 위해 자연 건조 후 토양공정시험방법에 준하여 분석하였다.

처리재료로는 비소의 용출억제에 효과적이라고 알려져 있는 영가철 및 산업부산물(제강슬래그, 고로슬래그), 소석회, 굴폐각분말을 사용하였으며, 비소의 용출억제에 효과적인 성분으로 알려진 Fe, Al, Ca 등의 함유량을 알아보기 위해 XRF 분석을 하였다.

표 1. 토양 시료의 물리·화학적 성질 및 중금속 분석결과

시료	pH	EC (dS/m)	Gs	분석결과 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )							Texture
				As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr <sup>6+</sup>	
A-지역	6.10	0.10	2.18	<b>160.34</b>	0.28	3.06	11.98	3.65	96.41	0.12	SL

표 2. 처리재료의 이화학적 특성 및 XRF 분석결과

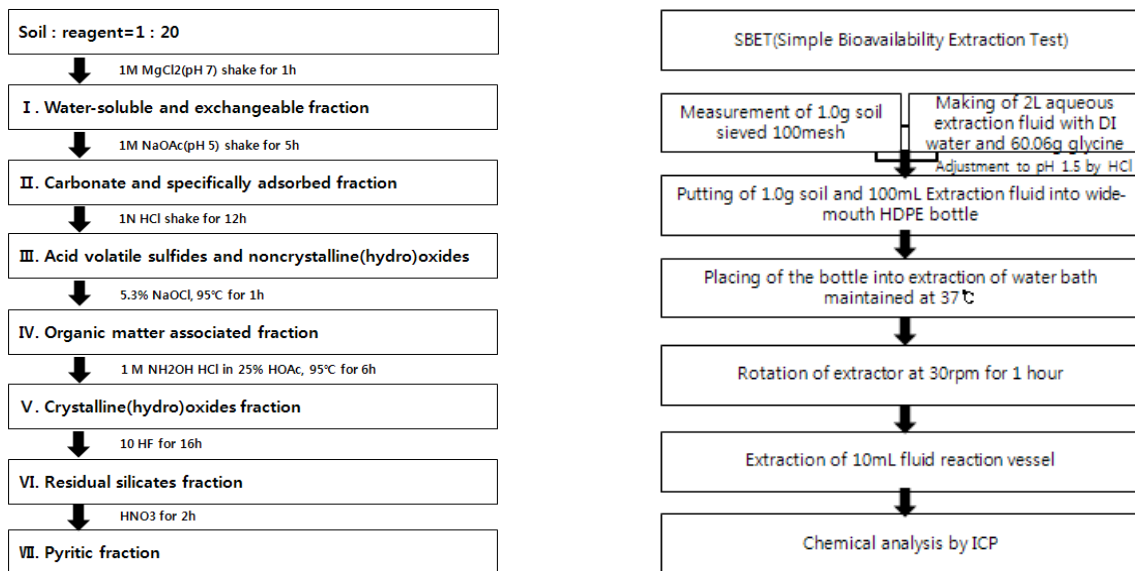
Material	Gs	pH	EC (dS · m <sup>-1</sup> )	XRF 분석결과(%)				
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
영가철	7.86	8.76	0.03	99.06	0.04	0.05	0.07	0.21
제강슬래그	2.81	12.2	4.95	35.60	5.33	32.92	3.90	2.34

## 2.2 연속추출방법(Sequential Extraction)

연속추출법은 토양 내 중금속의 결합존재 형태를 규명하기 위하여, 토양 내 구성광물을 선택적으로 용출시키는 방법으로 중금속 성분의 존재형태와 이동도 및 생체흡수도를 연구하는데 크게 활용되고 있다. 본 연구에서는 Tessier(1979), Huerta-Diaz(1992), Hoffman(1981), Schuman(1983), Lord(1982) 등이 제시한 연속추출방법을 종합하여 La Force et al.(2000)에 의해 제시된 비소연속추출방법(그림 3(a)참조)을 이용하여 컬럼실험 후 처리토양과 무처리토양 내 비소의 결합형태별 함량분포를 알아보았다.

## 2.3 SBET분석방법(Simple Bioavailability Extraction Test)

중금속들의 인체흡수도를 평가하기 위해 SBET분석을 실시하였으며, Rudy et al.(1993, 1996, 1999)에 의해 제시된 PBET(Physiologically Based Extraction Test)분석방법을 단순화한 방법이다. 비소의 인체흡수도는 주로 위(stomach)장액의 pH에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고된바 있기 때문에 본 연구에서는 PBET분석절차 중 위(stomach)부분만을 고려한 SBET 분석을 실시하였으며, 분석 절차는 그림 3(b)와 같다.



(a) 비소연속추출법

(b) SBET분석방법

그림 2. 분석 방법 공정도

## 2.4 SEM(Scanning Electron Micrograph) 분석

SEM은 시료에 전자선이 조사될 때 back scatted electron, second electron, X-ray 등을 발생하는데, 이 때 발생된 전자를 검출기에 의해 전류신호로 변화하여 브라운관에 신호 상으로 영상화하여 관찰하는 장치이다. 이 연구에서는 비소용액을 원료로 하여, 처리재인 영가철과 제강슬래그의 반응 전·후 표면을 관찰하기 위해 1000배의 배율로 하여 SEM 분석을 실시하였다. HDPE 용기에 비소용액 1000ppm과 처리재인 영가철과 제강슬래그 10g을 혼탕하여, 25℃의 항온 조건에서 하루간 반응시킨 후, 표면 형태변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 무처리토 및 처리토의 SBET분석결과

컬럼실험 후 컬럼 내 토양을 채취하여 SBET분석하였으며, 표 3은 분석결과와 인체흡수도를 나타낸 것으로 인체흡수도는 (1)식을 이용하여 백분율(%)로 산출하였다. SBET분석결과 처리토의 비소인체흡수도가 오염토보다 상당히 낮은 것으로 나타났으며, 인체 내 비소용출율을 저감시키는 것으로 나타났다. 따라서 현장적용 시 직접적으로 토양을 섭취함에 따라 인체 내 비소 축적에 의한 피해에 있어서 안전할 것으로 판단되었다.

$$\text{인체흡수도}(\% \text{ Bioavailability}) = \frac{\text{SBET 분석결과}}{\text{토양내 비소 전함량}(\text{by aqua regia})} \quad (1)$$

표 3. 오염토와 처리토의 SBET분석결과 및 인체흡수도

Materials	SBET	Bioavailability
무처리	9.04	3.61
영가철 3%	1.95	0.84
제강슬래그 3%	2.38	1.03
SBET : Extracted concentration (mg/kg) by the SBET analysis		
Bioavailability : As bioavailability(%)		

### 3.2 무처리토 및 처리토의 SBET분석결과

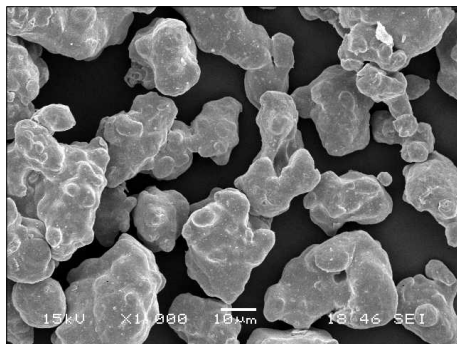
컬럼실험 후 컬럼 내 토양을 채취하여 연속추출을 실시하였으며, 그 결과는 표 4와 같다. 용출이 가장 잘되는 1·2단계(수용성형태, 식물이 이용 가능한 형태)에서 비소함량이 오염토는  $2.38\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (0.8%), 영가철  $0.61\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (0.23%), 제강슬래그  $0.9\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (0.34%)으로, 오염토양의 비소함량을 기준으로 각각 74.5%, 62.2% 저감율을 보였다. 따라서 토양 내 수용성 및 교환성 상태로 존재하는 비소 성분과 반응하여 용출을 저감되는 것으로 판단되어져 현장적용시 오염농경지 내 식물체의 흡수능을 저감시킬 것으로 판단되었다.

표 4. 대상토양시료의 비소연속추출 결과

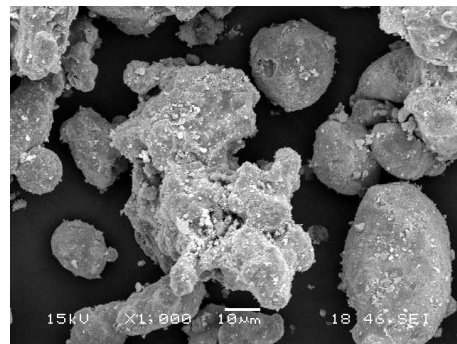
Step(Fraction)	비소(As) 결합형태별 함량 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )		
	무처리	영가철	제강슬래그
I. Water-soluble and exchangeable	0.59(0.2%)	0.13(0.05%)	0.24(0.09%)
II. Carbonate and specifically adsorbed	1.79(0.6%)	0.48(0.18%)	0.66(0.25%)
<b>Subtotal</b>	2.38(0.8%)	0.61(0.23%)	0.9(0.34%)
III. Acid volatile sulfides 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%)
<b>Total</b>	295.01	265.44	265.68

### 3.3 SEM(Scanning Electron Micrograph) 결과

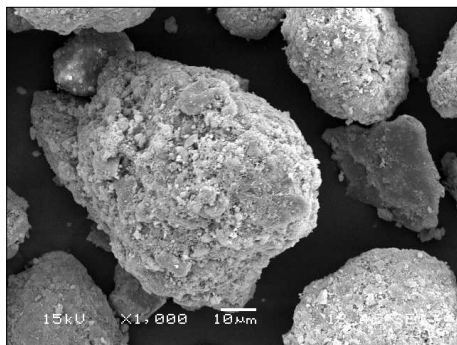
처리재와 비소의 흡착 반응의 메커니즘을 확인하기 위하여 SEM(Scanning Electron Micrograph)을 사용하여 반응 전·후 처리재의 형태적 특성변화를 비교하였으며, 그림 3과 같다. 반응 전·후의 처리재를 15keV(가속전압)의 에너지를 갖는 전자빔을 에너지원으로 1000배 확대 촬영하였다. 영가철은 반응 전 그림 3(a)와 같이 표면은 부드러운 결정이었으나, 반응 후 그림 3(b)와 같이 표면이 매우 거칠어지진 결정형태를 나타내었다. 그리고 제강슬래그의 경우, 그림 3(c)와 같이 반응 전에는 큰 입자의 표면이 거친 결정이었으며, 반응 후 그림 3(d)와 같이 반응한 후에는 보다 거칠고 작은 결정형태로 나타났다. 이는 영가철과 제강슬래그 모두 비소흡착이 처리재로 현장적용시 흡착율이 높을 것으로 판단된다.



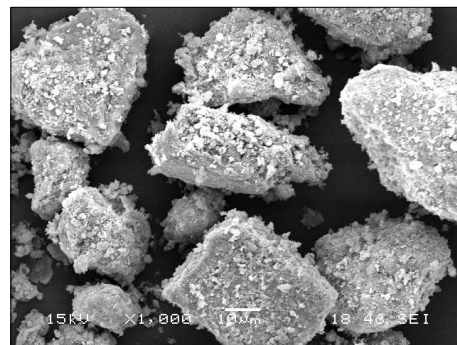
(a) 영가철 반응 전



(b) 영가철 반응 후



(c) 제강슬래그 반응 전



(d) 제강슬래그 반응 후

그림 3. 처리재료의 비소흡착 반응 전·후 SEM 영상

## 4. 결 론

폐금속광산으로 인한 오염된 농경지(토양) 정화사업을 실시함에 있어, 비소로 오염된 농경지 주변에서 오염토양을 채취하여 실내실험을 통한 안정화 처리에 산업부산물을 처리재로서 효과를 분석하여 현장적용성을 평가하고자 한다.

배치실험에서 5가지 산업부산물들 중, 가장 좋은 효과를 나타낸 영가철과 제강슬래그를 처리재료로서 이용하기로 결정하여 컬럼실험을 실시하였다. 이때 두 처리재료간의 비소 흡착율을 비교하기 위해 혼합비율 3%로 하여 관찰하였으며, 컬럼실험 후에는 컬럼내 토양을 채취하여 연속추출법과 SBET법을 통하여 분획특성과 인체흡수도를 분석하였으며, 반응 메커니즘을 규명하기 위해 SEM 분석하였다.

- 컬럼실험 후 컬럼내의 처리토를 채취하여 토양 내 비소분획특성을 분석한 결과, 영가철과 제강슬래그 각각 74.5%, 62.2%의 수용성 및 교환성 비소형태로 저감되는 것으로 관찰되었다. 따라서 비소로 오염된 농경지 내 농작물의 비소흡수이용을 억제할 수 있을 것으로 판단되었다.
- 컬럼실험 후 컬럼내의 처리토를 채취하여 인체흡수도를 파악하기 위한 SBET 분석결과, 무처리토양보다 영가철은 78.4%, 제강슬래그는 73.7%정도로 인체 내 비소용출율을 저감시키는 것으로 판단되었다.
- 영가철과 제강슬래그, 두 처리재료의 반응 메커니즘을 규명하기 위해 분석한 SEM에서, 영가철은 반응하기 전 표면이 매우 부드러웠으나, 반응 후에는 매우 거친 표면을 보였다. 그리고 제강슬래그는 반응 전, 큰 입자로 표면이 거친 결정이었으나, 반응 후에는 입자는 작고 표면은 더욱 거친 결정으로 나타났다. 두 처리재료 모두 표면에 비소가 흡착된 것으로 관찰되었다.

따라서 영가철 및 제강슬래그를 비소로 오염된 토양에 안정화 처리재료로 처리된다면, 토양 내 비소를 흡착하여 오염된 토양을 정화·복원시킴과 동시에 주민들의 직접적인 토양 섭취함에 인체 내 비소 축적에 의한 피해를 훨씬 안전할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. 산업자원부(2005), *광산피해의 방지 및 복구에 관한 법률*
2. Masscheleyn et al.,(1991) *Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil*, Environ. Sci. Technol., Vol.25, p.1414~1419
3. Bhumbra et al., (1994) *Arsenic mobilization and bioavailability in soil*, Arsenic in the environment, Part I, Wiley Interscience, New York, p51~82
4. 박용하외 1명(2005), *휴 폐금속광산지역의 토양오염관리방안*, 한국환경정책·평가연구원
5. 김명진외 2명(2003), *토양에서의 비소흡착 : 반응속도 및 흡착평형*, 대한환경공학회지, Vol.25, No.4, pp.407~414
6. 정운주(2004), *고로폐광산 ARD(Acid Rock Drainage)의 비소 제거 효율성에 대한 실험적 연구*, 부경대학교 대학원 석사학위논문
7. 환경부(2007), *토양오염공정시험방법*
8. 조일형외 2명(2007), *폐광산지역 토양 중금속원소들에 대한 통계학적 환경오염 특성평가*, 한국환경과학회
9. 정구복외 4명(2005), *폐광산 광미와 농토양의 중금속 분획화 및 잠재적인 이동도*, 한국토양비료학회