

## **안정화 처리된 비소오염토양의 용출특성**

### **Leaching Characteristics on Arsenic Contaminated Soils after Stabilization Treatment**

유 찬<sup>1)</sup>, Chan Yu, 박진철<sup>3)</sup>, Jin-chul Park, 윤성욱<sup>2)</sup>, Sung-wook Yoon, 백승환<sup>3)</sup>, Seungh-wan Baek, 이정훈<sup>3)</sup>, Jung-hun Lee, 임영철<sup>4)</sup>, Young-cheol Lim, 최승진<sup>4)</sup>, Seung-jin Choi, 장 민<sup>4)</sup>, Min Jang

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

2) 경상대학교 대학원, Ph.D. course in Graduate school, Gyeongsang National university

3) 경상대학교 대학원, M.S. course in Graduate school, Gyeongsang National university

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

**SYNOPSIS** : In this presentation, a leaching experiment which is followed the pH changes(pH=4, pH=7) and the mixing rates(1%, 3%, 5%, 7%) was carried out to examine the arsenic reduction effects and the leaching characteristics on arsenic contaminated soil after stabilization treatment in which 5 materials were used as stabilization agencies, i.e. ZVI(zero valent iron), blast furnace slag, steel refining slag, quick lime, and oyster shell meal. Except for blast furnace slag, the arsenic removal rate increased as the mixing rate increases of stabilization agencies. Arsenic leaching concentration was indicated that pH=7 condition is higher than pH=4 condition. This result shows because arsenic immobilization reaction increases as pH decreases, and arsenic adsorption takes place as pH decreases.

**Key words** : arsenic, leaching experiment, pH, mixing rate, stabilization

## **1. 서 론**

국내의 광산은 1930년 이후 총 2,006개이며 이중 1,276개는 폐광되었고, '06년 말 기준으로 730개 광산이 가행 중에 있다. 가행 광산 730개 중 669개가 비금속광산이며, 이중 석회석과 고령토 광산이 전체의 59%인 395개를 차지하고 있다. 이중 광물을 생산중인 광산은 약 530여개이며 나머지 광산은 개발 준비 또는 조업이 불규칙한 영세광산이다. 비금속광산은 여타 광종에 비해 비교적 부존량이 풍부하고 매장상태가 양호하여 개발은 활발한 반면, 금속광산과 석탄광산은 대부분 경제성 및 채산성 문제로 개발이 어려운 여건이며 전체 광산의 90% 이상이 휴광 또는 폐광된 상태로서 자연 방치되어 있는 경우가 대부분이다(권현호, 2007). 이러한 휴·폐 금속광산으로부터 배출된 광산폐기물들(폐석, 광미, 광석광물, 광산폐수 등)이 광산주변에 그대로 방치되어 집중강우나 강풍에 의해 광산하부 농경지를 지속적으로 오염시키고 있으며 오염된 토양에서 재배되고 있는 농작물의 성장에도 영향을 미쳐 궁극적으로 이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 발생시키고 있다. 토양에 잔류, 축적되어 토양생태계를 파괴하는 중금속은 농작물의 성장을 저해시키기도 하지만 이를 섭취한 인간의 경우 상대적으로 높은 중금속을 체내에 축적시켜 질병을 야기 시키거나 심한 경우 생명을 잃을 수도 있다(이의상, 2006).

특히 중금속 중 인체에 치명적이고 발암성 물질로 알려진 비소는 다른 양이온 형태의 중금속 성분들과는 다르게 일반 자연환경에서는 음이온 형태로 존재하며 산화상태에 따라 무기형태의 경우

arsenate(As(V)), arsenite(As(III)), arsenic metal(As(0)) 등으로 존재하며 소량으로 메틸기나 다른 유기물과 결합한 형태로도 나타난다. 산화되지 않은 경우 비소는 주로 1가(85%)와 As<sup>0</sup>(15%)의 형태를 나타내며 물이나 공기와의 접촉으로 산화되었을 경우 유비철석의 표면으로부터 수용액으로 +3가인 아비산이온과 +5가인 비산이온으로 용출된다. 이때 +3가의 형태가 +5가에 비해 용해도와 이동도가 25~60배 이상 높기 때문에 자연계에서 훨씬 더 높은 독성을 가진다(이정산, 2004).

따라서 본 연구에서는 이와 같은 비소로 오염된 토양에 대해 효과적인 비소저감처리재료와 처리비용을 선정하기 위해 비소흡착성분을 다량 함유하고 있는 영가철, 산업부산물(제강슬래그, 고로슬래그), 소석회, 굴폐각분말을 처리재료로 선정하여 이를 실내에서 비소로 오염된 토양과 혼합시켜 pH변화와 일정한 처리혼합비에 따른 용출실험을 실시한 후, 무 처리토양과 처리토양에 대해서 pH, EC, 비소용출농도 등의 분석을 통하여 각 처리재료의 비소저감효과와 용출특성에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

연구에 사용한 토양시료는 ○○광산지역의 비소(As)로 오염된 토양으로서 기본적인 이화학적 특성과 토양 내 비소함량은 토양오염공정시험법에 따라 분석하였으며, 처리재료로는 비소의 용출억제에 효과적이라고 알려져 있는 철, 알루미늄, 칼슘 등의 성분을 다량 함유하고 있는 영가철 및 산업부산물(제강슬래그, 고로슬래그), 소석회, 굴폐각분말을 사용하였다. 사용된 재료들의 입도분포곡선과 일반적인 이화학 특성은 그림 1 및 표 1, 2와 같다.

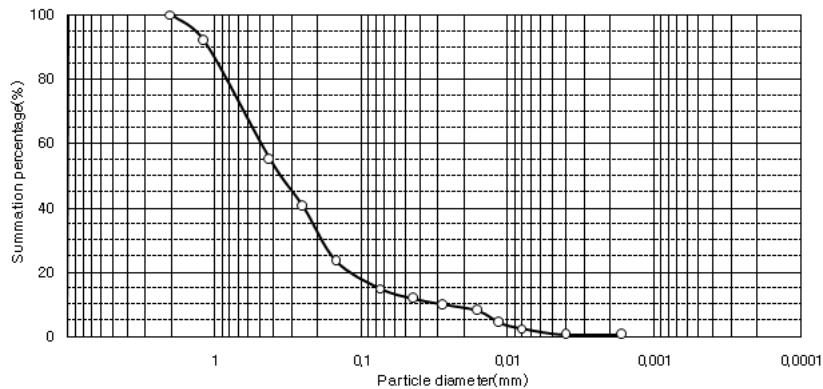


표 2. 처리재료의 이화학적 특성 및 XRF 분석결과

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	<b>99.06</b>	0.04	0.05	0.07	0.21
고로슬래그	2.79	11.3	2.09	1.13	<b>11.23</b>	<b>42.92</b>	3.12	0.47
제강슬래그	2.81	12.2	4.95	<b>35.60</b>	5.33	<b>32.92</b>	3.90	2.34
굴폐각분말	2.43	8.70	0.61	3.10	4.40	<b>73.57</b>	1.66	0.17
소석회	2.35	12.70	7.98	2.89	3.24	<b>62.70</b>	14.88	0.52

## 2.2 실험 방법

총 5가지의 처리재료를 대상토양시료와 동일하게 100mesh(0.149mm)로 사분하여 토양시료 50g에 대해서 4가지 혼합비율(1%, 3%, 5%, 7%)로 스테인레스제 시약스푼(KA11-59)을 이용하여 골고루 혼합한 후, 100ml 용량의 HDPE 용기에 혼합 처리된 시료를 넣고 28.6ml(2 pore volume)의 증류수를 첨가한 다음 처리재료의 성분과 토양시료의 최대한 반응되도록 하기 위하여 incubator에 25℃로 유지하여 3일간 경과시켰으며, 그 후 혼합 처리된 토양을 각각 185mm의 No.2 filter paper에 펴서 5일간 20~25℃/day로 실내 건조시켜 pH와 전기전도도 그리고 비소(As)의 용출농도를 분석하였다(그림 2 참조).

처리토의 pH와 전기전도도는 처리토 5g에 증류수 25ml를 첨가하여 수평교반기로 200rpm으로 30분 동안 교반한 후, pH&EC 미터(Thermo: Orion 550A)를 이용하여 측정하였다. 그리고 처리토의 비소(As)용출실험은 처리재료의 비소 처리효과와 pH환경 변화에 따른 비소(As)용출변화를 함께 알아보기 위하여 용출액을 NH<sub>4</sub>OH와 HOAc(CH<sub>3</sub>COOH)을 이용하여 pH=4와 pH=7로 조절하여 수행하였다.

실험방법으로는 처리토 5g에 용출액 25ml(LS ratio : 5ml/g dry)을 가하여 수평교반기에 200rpm으로 48시간 동안 교반시킨 후, No.2 filter paper로 여과하여 ICP(Inducible coupled plasma)로 비소의 용출농도를 측정하였다.



그림 2. 용출실험 전경

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 처리재료 혼합비에 따른 pH와 EC변화

처리재료 혼합비에 따른 pH변화는 영가철로 처리된 토양을 제외한 나머지 처리토양의 pH가 현저하게 증가하는 경향이 나타났으며 특히 소석회와 제강슬래그를 혼합한 처리토에서 각각 pH가 8.48과 8.44로 가장 높은 pH 증가경향을 나타내었다. 한편 전기전도도 변화는 모든 처리재료에서 큰 변화가 나타나지 않았다.(그림 3)

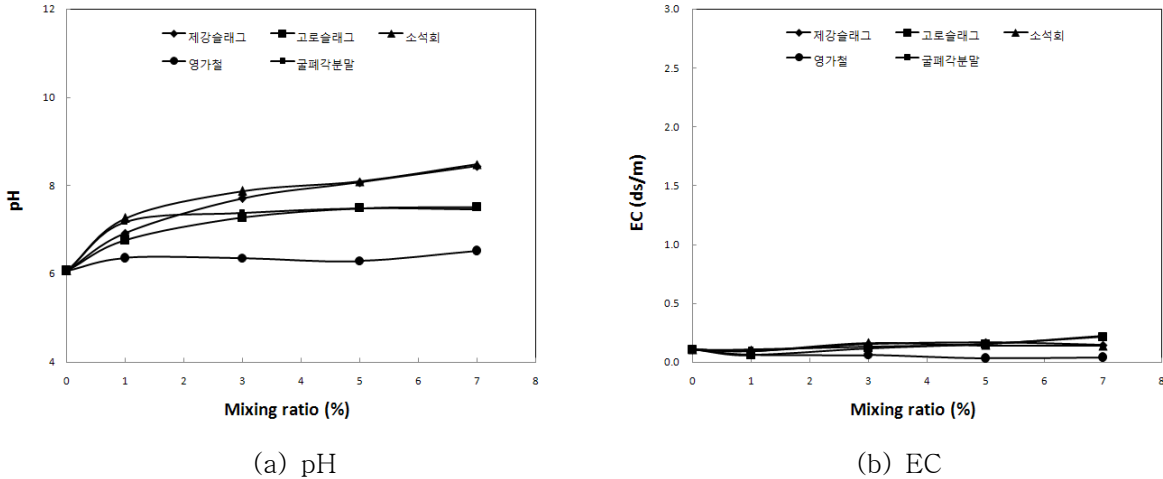


그림 3. 처리재료 혼합비에 따른 pH와 EC변화

#### 3.2 처리재료 혼합비 및 pH변화에 따른 비소용출농도

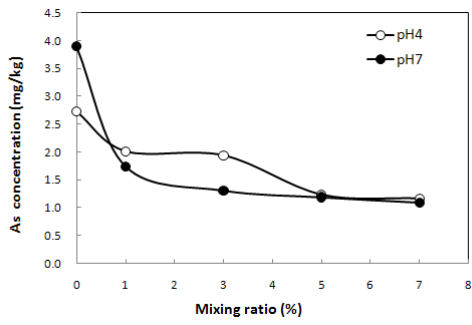
제강슬래그, 고로슬래그, 소석회, 영가철 그리고 굴폐각분말로 처리한 혼합토의 비소용출농도는 혼합비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

특히, 영가철의 경우 pH=7인 조건에서는 혼합비 1%부터 급격하게 비소농도가 50%이상 감소하는 경향이 나타났으며, 혼합비 7%에서는 72.18%의 저감율을 나타내 가장 좋은 처리효율을 보였다. pH=4인 조건에서는 혼합비 5%이상부터 저감율이 50%이상으로 나타났으며, 혼합비 7%에서는 56.95%의 저감율을 나타내었다(그림 4 (a)).

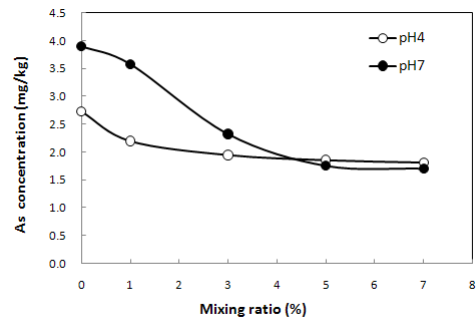
제강슬래그와 소석회는 pH7인 조건에서 혼합비 3%부터 비소농도가 40%이상 급격하게 감소하는 경향이 나타났으며, 혼합비가 5%와 7%에서는 50% 이상의 저감율을 나타내 좋은 처리효율을 보였다. pH=4인 조건에서는 처리재료 혼합비가 5%이상의 저감율이 30%정도로 나타나 영가철에 비해 그 효과가 낮은 것으로 나타났(그림 4 (b)(c)).

굴폐각분말은 pH=7인 조건에서 혼합비 3%부터 40% 이상의 저감율을 나타내 좋은 처리효율을 보였으며, pH=4인 조건에서는 혼합비에 상관없이 평균 저감율이 35%정도로 나타나 영가철에 비해서 그 효과가 낮게 나타났지만 제강슬래그와 소석회 보다는 높게 나타났(그림 4 (d)).

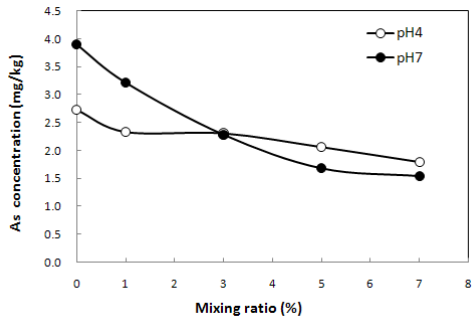
고로슬래그의 경우는 일정한 처리효과를 나타내었으나 다른 처리재료와 비교했을 때 그 처리효율이 가장 낮은 것으로 나타났(그림 4 (e)).



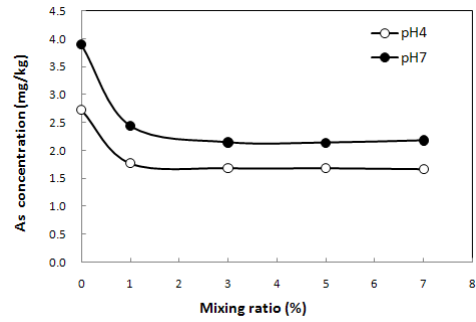
(a) 영가철



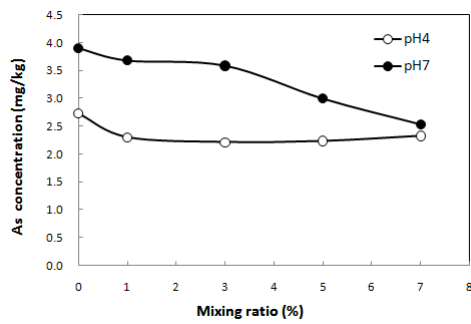
(b) 제강슬래그



(c) 소식회

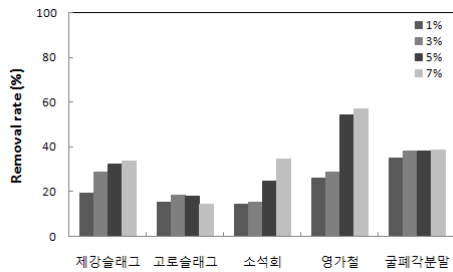


(d) 굴폐각분말

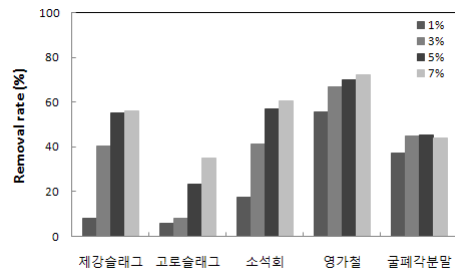


(e) 고로슬래그

그림 4. 처리재료별 혼합비와 pH변화에 따른 비소의 용출농도



(a) pH=4



(b) pH=7

그림 5. 처리재료별 혼합비에 따른 비소 제거율

또한 혼합비 5%에서 각 처리재료별 전체 저감을 평균값을 비교해보면, 영가철(62.09%) > 제강슬래그(43.53%) > 굴폐각분말(41.55%) > 소석회(40.62%) > 고로슬래그(20.57%) 순으로 제거율이 좋은 것으로 나타났다(그림 5 참조).

이와 같이 처리재료 혼합비 및 pH변화에 따른 비소용출농도는 대부분의 처리재료에서 pH=7의 비소용출농도가 pH=4의 비소용출농도보다 높게 나타났는데, 이러한 경향은 비소(As)가 산성상태보다 염기성상태에서 용출이 잘되는 특성이 있기 때문에 pH=4로 조절된 용출액 보다 상대적으로 pH가 높은 pH=7의 용출액을 사용했을 때의 비소농도가 더 높게 용출된 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구는 ○○광산광산지역의 비소오염 토양을 대상으로 영가철, 제강슬래그, 고로슬래그, 소석회, 굴폐각분말 이상 5가지의 처리재료를 선정하여 4가지 처리혼합비(1%, 3%, 5%, 7%)로 비소저감효율 정도와 최적 혼합비를 알아보기 위하여 수행되었으며, 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 처리재료와 혼합비에 따라 처리효과가 뚜렷하게 나타났으며, 모든 처리재료들에서 혼합비가 증가할수록 비소용출농도가 감소하였다. 이와 같은 결과는 처리재료들이 비소흡착에 효과적인 철, 알루미늄, 칼슘 등의 성분을 다량 함유하고 있기 때문으로 판단된다.
- 2) 처리재료들 중에 특히 영가철의 경우가 가장 높은 처리효과를 나타내었는데, 이는 영가철이 비소흡착에 효과적인 철 성분의 함유량이 99%이상으로 다른 처리재료에 비해 월등히 많은 양을 함유하고 있기 때문으로 판단된다.
- 3) pH=4인 환경보다 pH=7인 환경에서 상대적으로 비소용출농도가 더 높게 나타났는데, 이는 비소불용화 반응이 pH가 낮을수록 증가하며, 토양의 pH가 낮을수록 비소흡착이 더 잘 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

## 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. Lin, T. and Wu, J.(2001), “Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics”, *Water Res.*, 35(8), 2049~2057