

# 폐 광산 지역 중금속 오염 토양의 석회안정화 적용 시 용출특성

어성욱<sup>†</sup>

우송대학교 철도건설시스템학과

## A Leaching Characteristics on Lime Stabilization of Heavy Metal Contaminated Soil in a Waste Mine Area

Seong-Wook Oa<sup>†</sup>

Department of Railroad, Civil & Environmental Eng. Woosong University  
(Received 28 September 2011, Revised 10 October 2011, Accepted 16 October 2011)

### Abstract

Pozzolanic-based stabilization/solidification (S/S) is an effective and economic remediation technology to immobilize heavy metals in contaminated soils. In this study, quick lime (CaO) was used to immobilize cadmium and zinc present in waste mine contaminated clayey sand soils. Addition of 5% quicklime to the contaminated soils effectively reduced heavy metal leachability after 2 bed volume operation below the drinking water regulatory limits. Lime addition was revealed to increase the immobilization for all heavy metals in tested pH ranges, so it could be an optimal choice for short-term remediation of heavy metal contaminated soil. The mass balances for these column tests show metal reduction of 92% for Cd and 87% for Zn of total resolved mass in case of 5% lime application.

**keywords** : Heavy metal pollution, Leaching test, Lime stabilization, Solidification

### 1. 서론

산업발달로 인한 광물의 수요를 맞추기 위해 개발되어진 광산들이 자원의 고갈과 광산주변 주민들의 의식성장에 의한 민원과 인력난, 그리고 많은 대체 자원들의 등장으로 인한 경제성 저하로 국내에만 약 1,200여개소의 폐광으로 남겨져 있으며 그 지역의 하천 및 토양오염을 가중시키고 있다(김은이 등, 2005; 한국환경기술개발원, 1994). 이에 따라 정부 및 많은 관련 단체들이 폐 광산 주변 지역의 토양 조사를 실시하고 있으며, “토양오염으로 인한 국민건강 및 환경상의 위해를 예방하고, 오염된 토양을 정화하는 등 토양을 적정하게 관리, 보전함으로써 토양 생태계를 보전하고, 자원으로서의 토양가치를 높이며, 모든 국민이 건강하고 쾌적한 삶을 누릴 수 있게 함”을 목적으로 제정된 토양 환경보전법(환경부, 2011)에 따라 수행된 2009년 환경부 토양보전 기본계획에 의하면 폐 광산 주변지역의 87%가 중금속으로 오염이 되어있다고 조사 되었다(환경부, 2009). 폐 광산 주변의 오염토양은 광산배수로 이어지며, 광산배수는 비소, 카드뮴, 구리, 아연, 납과 같은 독성이 강한 중금속을 다량 함유하고 있고, 침전되어 퇴적물로 쌓여 높은 농도로 농축되기도 한다(국립환경과학원, 2007; 이현준 등, 2007; 정영욱 등, 1997; Clark et al., 2004). 이런 문제점들

을 해결하기 위하여 과거부터 현재까지 광산배수와 폐 광산 오염토양에 대한 연구들이 다양하게 진행되고 있는데(이준호 등, 2006; Howell and Bruce, 1995), 그 중 가장 일반적으로 적용되는 것이 고형화(Solidification)이다. 고형화(Solidification)는 용출 가능한 대상 매체로부터 오염물질의 용출을 차단하여 유동성을 감소시키고 조작성 용이하도록 물질 특성을 변화시키는 공정이며, 고화제를 대상 매체에 첨가하여 고화체(solidified matrix)를 형성시키는 것이다(Glasser, 1997; Li et al., 2001). 이러한 고형화는 유해폐기물에 의한 환경오염의 방지나 유해폐기물의 취급개선을 목적으로 하고 있으며, 유해폐기물 중에 함유된 중금속 등이 환경중의 매체(물)를 통하여 지하수나 토양 등을 오염시키지 않도록 무해화 시키거나 용출이 어려운 형태로 변화시키는 것이 주 기작이다(Conner, 1990). 일반적으로 석회, 플라이 애쉬, 포틀랜드 시멘트 등의 시멘트계열 재료, 아크릴, 비닐에스테르, 에폭시, 폴리머 등의 유기계 재료가 주로 고형화를 위한 고화제로 이용되고 있는데, 석회 등과 같이 천연 암석이나 토양과 성분이 같은 무기 규산염광물 사용시 자연과의 친화성이 커서 친환경적이라는 장점 때문에 유해폐기물처리 공정으로 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다(Qiao et al., 2006; Singh and Pant, 2006).

본 연구는 경상북도 일원의 B 광산 주변 카드뮴과 아연으로 오염된 농경지의 토양오염 복원사업의 일환으로 진행된 내용이다. 석회안정화 공정의 현장 적용을 위한 실험실 용출실험을 수행하였으며, 표토와 심토를 채취하여 사용하

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
swoa@wsu.ac.kr

고, 컬럼 내부의 층진 조건을 여러 가지로 변형해서 폐 광산 지역의 오염 복원을 위한 투수계수시험과 pH, 중금속 용출 시험 및 물질수지 분석을 통해 각 조건별 총 용출량을 분석하였고, 이에 따른 현장에 적용 가능한 안정화제 비율을 제시하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험 시료와 사용한 안정화제

경상북도 B 광산 주변 중금속으로 오염된 농경지의 표토와 심토를 채취하여 사용하였고, 실험 대상 토양의 농도는 카드뮴이 지표아래 깊이 1 m 지점에서 채취한 심토에서 1.506 mg/kg, 아연이 표토(30 cm)와 심토(1 m)에서 각각 502.767 mg/kg, 734.248 mg/kg으로 농도가 토양오염 우려기준인 카드뮴 1.5 mg/kg, 아연 300 mg/kg을 초과하였다. 본 연구에 사용된 안정화제는 입상 석회를 사용하였는데 CaO 함량이 54.02%이다.

### 2.2. 실험장치

폐 광산 지역 오염토양 개량의 안정화 공법적용을 위해 이용 가능한 안정화제의 비율을 찾아내기 위해 컬럼을 하단으로부터 모래 10 cm, 오염토(표토) 40 cm, 안정화 층(석회) 20 cm, 복토(비오염토) 40 cm를 채워 mode 1,2로 하고 안정화 층에 적용한 석회는 입상으로 하였으며, mode 1에는 석회 3%, mode 2는 석회 5%를 적용하였다. 컬럼

mode 3,4는 오염토를 mode 1,2와 다르게 심토를 적용하였고 그 이외의 모든 조건은 mode 1,2와 같다. 안정화 효율을 비교하기 위하여 대조구(control)의 컬럼을 하단으로부터 모래 10 cm, 심층 오염토 30 cm, 표층 오염토 30 cm로 최대한 현장과 동일한 조건으로 제작하여 실험하였다. 실험에 사용한 컬럼은 직경(내경) 30 cm, 높이 150 cm의 투명 아크릴 컬럼으로 비오염토(복토재)의 지표 유출수와 오염토 및 안정화 처리토의 지중 배수조건을 조절하기 위하여 컬럼 상부 20 cm와 맨 하부 지점에 배출밸브를 설치하였다. 컬럼 내 각 복토 층, 오염토 층, 안정화 층의 토양수분의 채취를 용이하게 하기 위하여 각 층의 중간지점에는 직경 3.0 cm의 수평방향 수분 채취구를 설치하였다. 컬럼의 단면도 모형을 Fig. 1에 나타내었다. 석회의 적용 비율이 다소 높는데, 이민희 등(2008)의 연구에 의하면 2%의 입상 석회(CaO; 94.9%)를 적용해 비소, 카드뮴, 아연의 토양 용출이 입상석회를 적용하지 아니한 토양의 용출 농도를 기준으로 63, 97, 98% 감소한 것으로 나타났다. 이를 토대로 본 연구에서 사용한 안정화제는 입상석회 함유량이 54.02%로 3%, 5%의 비율을 적용하였다.

### 2.3. 실험방법

실험수행기간을 60일로 하고 컬럼 실험 전 적용 대상 토양의 오염도 분석을 실시하였다. 토양수분의 채취는 각 컬럼의 bed volume (85 L)에 해당하는 토양수가 용출될 때 마다 시료 채취를 수행하였는데, 2~3일 간격으로 각 컬럼의

Table 1. The performances of each tested column

Column	Contaminated soil	Stabilizer rate	Formation
Mode 1	Surface	Lime 3%	Sand (10 cm) + Contaminated soil (40 cm) + Stabilization (20 cm) + Soil dressing (40 cm)
Mode 2		Lime 5%	
Mode 3	Subsurface	Lime 3%	Sand (10 cm) + Contaminated soil (40 cm) + Stabilization (20 cm) + Soil dressing (50 cm)
Mode 4		Lime 5%	
Control	Surface / Subsurface	-	Sand (10 cm) + Contaminated of sub soil (30 cm) + Contaminated of surface soil (30 cm)

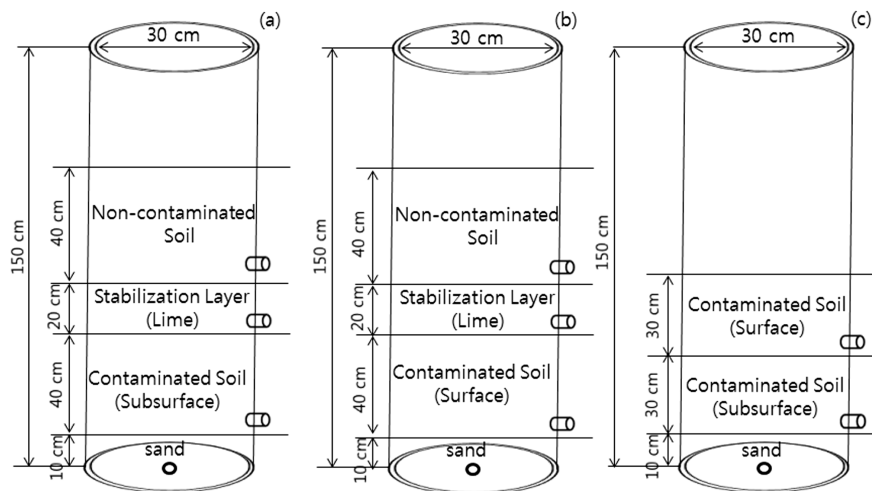


Fig. 1. Schematic diagrams of the acrylic column for leaching tests

(a) mode 1,2; using subsurface contaminated soil, (b) mode 3,4; using surface contaminated soil (c) Control column.

**Table 2.** Hydraulic conductivity of each columns

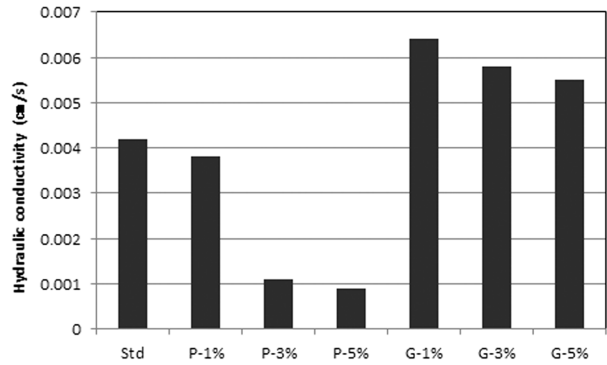
Column formation		Hydraulic conductivity (cm/sec)
Mode 1	Contaminated soil (Sub)	Lime 3% $2.91 \times 10^{-4}$
Mode 2		Lime 5% $9.83 \times 10^{-4}$
Mode 3	Contaminated soil (Surface)	Lime 3% $7.08 \times 10^{-4}$
Mode 4		Lime 5% $2.48 \times 10^{-3}$
Control	Contaminated soil (Surface/Sub)	- $2.91 \times 10^{-4}$

로부터 11~17회까지 실시하였다. 각 칼럼별로 시료 채취 횟수가 상이한 이유는 각각의 투수 계수가 상이하여 이에 따라 차이가 발생한 것이며, 칼럼의 투수계수는 Table 2와 같다. 토양수는 시료 채취시마다 곧 바로 pH를 측정하였으며(환경부, 2008), 중금속 성분(Cd, Pb, Cu, Zn)에 대한 분석을 실시하였다. 수소이온 농도(pH)는 pH&EC 미터(HM 140P)를 이용하였고, 가용성분석대상물질(Cu, Cd, Pb)은 토양을 자연건조 후 사분(<2 mm)하여 0.1N HCl용액으로 용출하고, 전 함량 분석대상물질인 아연(Zn)은 토양시료를 100 mesh 이하로 사분하여 왕수분해법(HCl 21 mL+HNO<sub>3</sub> 7 mL)을 이용하여 완전분해 후 원자흡광광도계(Atomic absorption spectrometer, Shimadzu, AA6300)로 총 함량을 분석하였다(환경부, 2006).

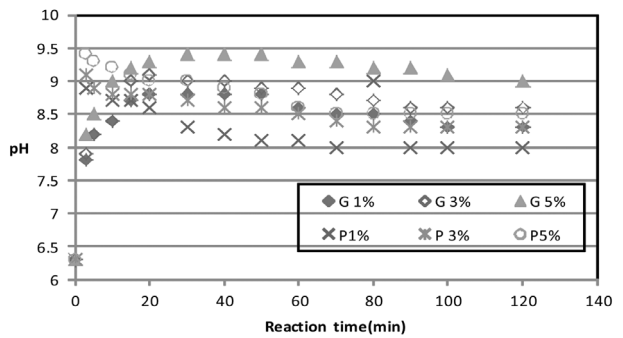
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 안정화제의 선정

안정화제로 이용되는 석회와 분말의 경우 분말(No.50 ~ No.200) 석회와 입상(5 mm 이하)석회를 이용할 수 있는데 각각의 석회 혼입 시 투수계수의 변화를 측정하였다. 투수계수 실험은 토질시험 방법 중 변수위 투수계수 시험법을 이용하여 시험하였다(US EPA, 1998). 투수계수 시험 결과를 Fig. 2에 나타내고 있는데, 같은 정도의 다짐을 통한 투수계수 시험에서 원토양의 투수계수는  $4.2 \times 10^{-3}$  cm/sec이었으나 분말석회 혼입 시 투수계수가 감소하는 것으로 나타났으며 분말 석회 5% 혼입 시에는  $9 \times 10^{-4}$  cm/sec까지 감소하여 흙의 투수성이 현저히 저하되는 것으로 나타났다. 입상 석회의 경우 모든 경우에서 오히려 투수계수가 증가하는 결과를 보이고 있는데, 이는 혼합에 의한 공극 증대와 석회와의 점착반응이 서서히 일어나는데 다른 것으로 판단된다(Li et al., 2001; McCarthy et al., 2011). 한편, 입상 및 분말 석회의 주입량에 따른 각각의 알칼리도 공급정도를 측정하기 위해 1 L의 비커를 이용한 Jar Test를 실시하였는데, Fig. 3에 그 결과를 나타내고 있다. 120 분간의 석회 용출 시험 결과 주입 농도(1%, 3% 및 5%)에 따라 더 높은 농도로 주입 시 더 많은 양의 알칼리가 공급되어 pH가 더 높게 유지되는 것으로 나타났으며, 분말 석회의 경우 반응시간이 더 빠르게 나타나는 반면 지속시간 즉, 알칼리도 유지정도는 더 낮은 것으로 나타나고 있다. 입상 석회는 같은 농도에서 알칼리 공급 시간은 더 느리나, pH 저하의 기울기가 더 완만하게 나타나 상대적으로 긴 지속시간



**Fig. 2.** Hydraulic conductivity variation with lime composition (P: powdered, G: granular).



**Fig. 3.** pH variations with lime formations and concentrations (G: granule, P: powder).

을 유지할 수 있는 것으로 분석되었다. 석회 혼입 농도의 결정은 토양과 혼합 후 중금속의 용출 시험을 통해 결정되어야 할 것이나 더 높은 농도의 석회 주입 시, 높은 알칼리도와 지속 시간을 보여 주기 때문에 경제성을 고려하여 최대한의 석회 주입이 유리할 것으로 판단된다. 5% 이상 주입시 더 높은 안정화 효율을 얻을 수 있을 것으로 예상되나, 5% 주입시 충분한 안정도를 얻을 수 있으므로 경제성을 고려하여 입상석회 5% 혼합율이 안정화 공법을 위해 가장 적절한 것으로 분석되었다.

#### 3.2. 각 칼럼별 pH 용출농도

Fig. 4는 각 칼럼의 층별 토양수의 pH 변화를 보여주는 것이다. 표토 층의 경우 대조구는 5.9~6.3 내외의 값을 보여주는데, 이는 칼럼 주입수를 증류수를 사용함에 따른 것으로 사용 증류수의 평균 pH가 6.2 정도를 나타내고 있다. 반면 석회 혼입 칼럼에서는 비오염토 층에서 대조구보다 약간 높은 pH를 보이는데 이는 안정화 층으로부터 영향을 받은 것으로 판단된다. 안정화 층과 오염토 층에서는 석회 혼입 농도가 증가할수록 운전 pH가 높게 유지되고 있는데, 3%에서는 6.3에서 7.2 사이에서 움직이고 있으며, 5% 혼입 시는 6.9~8.1사이에서 움직이고 있다. 이상훈과 조정훈(2009)의 연구에서는 pH 4정도의 산성으로 인해 중금속이 다량 용출되어 pH를 조정하거나 전처리를 거칠 경우 안정화 효율이 증가할 것으로 보고하였는데, 본 연구에서도 대량 오염 토양의 주 오염 항목인 카드뮴과 아연을 안정화시

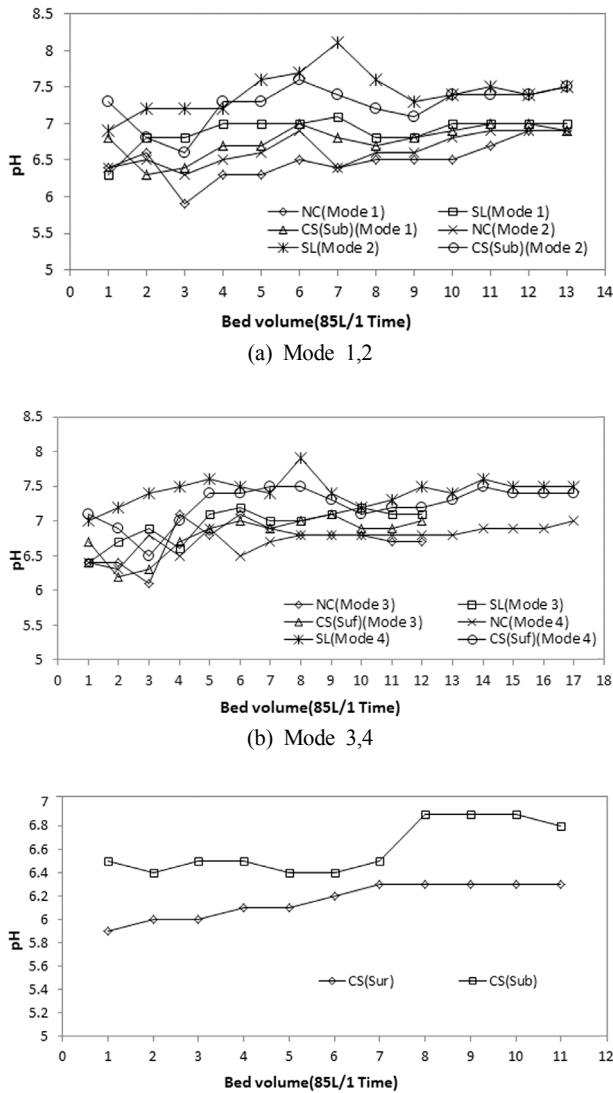


Fig. 4. pH profiles during leaching tests. (NC: Non-contaminated Soil, SL: Stabilization Layer, CS: Contaminated Soil, (sur): surface)

키기 위해 일반적인 조건에서 pH 7.0 이상을 유지하는 것이 필요하며, 효율과 경제성을 고려하여 안정화제의 혼합농도는 5%로 하는 것이 가장 적절한 것으로 판단된다.

3.3. 각 칼럼별 카드뮴(Cd) 용출농도

칼럼 용출 시험 결과 칼럼의 각 조건별 토양수와 토양의 중금속 농도변화를 분석하였다. 토양수의 분석결과를 각 처리 방법별 처리 효율 분석을 위해 음용수 수질기준에 근거하여 평가하였는데, 카드뮴의 음용수 수질기준은 0.005 mg/L 설정되어 있다. Fig. 5를 보면 대조구의 시료 대부분이 카드뮴의 음용수 기준을 초과하고 있으며, mode 1,3의 심층과 표층의 오염토에 석회석 3% 적용시에는 카드뮴 기준치를 넘고 있는 반면 mode 2, 4의 석회석 5% 적용시에는 심토와 표토의 오염된 토양에서 용출된 전체 시료가 카드뮴의 음용수 기준을 만족시키는 것으로 나타나고 있다. Fig. 6은 용출시험 기간 중 각 칼럼으로 부터 용출된 카드

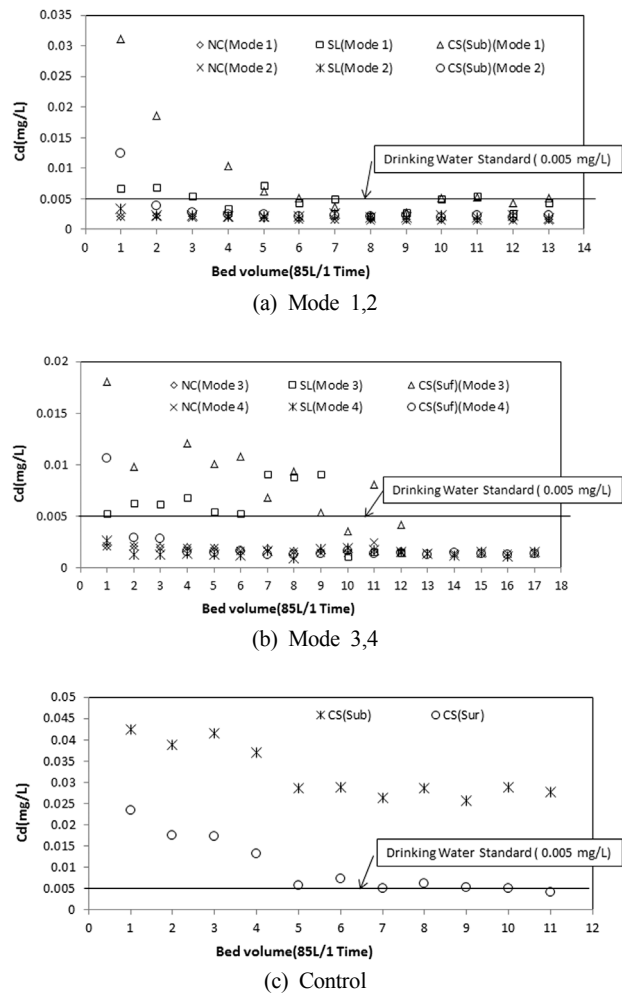


Fig. 5. Cadmium(Cd) concentration profiles during leaching tests periods.

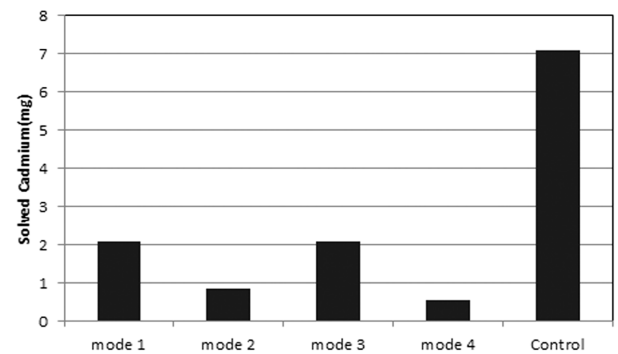
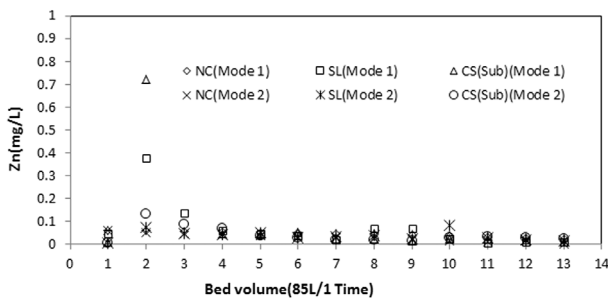


Fig. 6. Total solved Cadmium mass during whole leaching test period from stabilization layer.

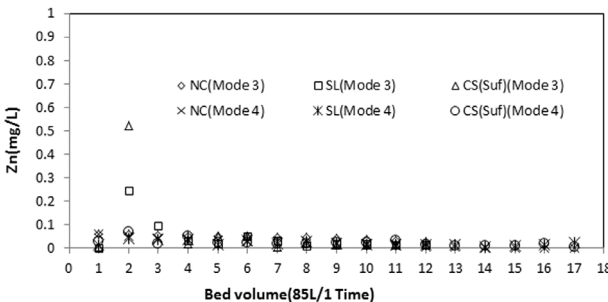
뮴의 총양을 나타낸 것인데, 안정화제를 넣지 않은 대조구에서 총 7.1 mg의 카드뮴이 용출된데 반해 mode 1과 mode 3에서 대조구의 30% 정도가 용출되었으며, 5%석회를 적용한 mode 4에서는 대조구의 8%만 용출되어 안정화 효과를 보여주었다. 석회 안정화 적용시 토양내 교환성 카드뮴은 carbonate-bound 형태의 결합물로 형성되어 고형화 pH조건을 유지함과 동시에 새로운 결합형태로 전환되어 보다 안정화된 결합력을 보이는 것으로 알려지고 있다(Liu and Zhao, 2007).

3.4. 각 칼럼별 아연(Zn) 용출농도

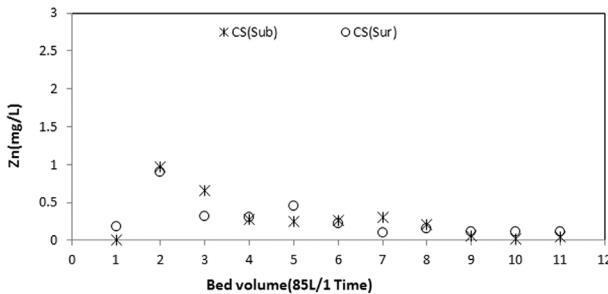
칼럼 시험의 토양수의 분석결과를 음용수 수질기준에 근거하여 평가한 결과, 아연의 음용수 수질기준은 3.0 mg/L로 설정되어 있으며, Fig. 7에 나타난 것과 같이 모든 칼럼에서 아연 용출농도는 음용수 기준을 만족하고 있다. 특히, 안정화제를 적용하지 않은 대조구에서도 음용수 기준을 만족하고 있다. 토양오염 기준치 내외의 아연 오염 토양에서 증류수 정도의 pH를 유지한 지하수가 흐를 경우 용출되는 양은 상대적으로 설정농도가 높은 아연항목의 음용수 기준치 이내로 유지되는 상황이 가능한 것으로 판단된다. Fig. 8에 나타난 용출 아연의 물질수지 결과를 보면, 안정화제를 넣지 않은 대조구에서 총 61.2 mg의 아연이 용출된데 반해 mode 1에서는 대조구의 45%, mode 3에서는 대조구의 31% 정도가 용출되고 있으며, 5%석회를 적용한 mode 2에서는 대조구의 16%, mode 4에서는 대조구의 13%가 용출된 것으로 나타났다. 5% 석회 혼합시 2 Bed Volume 이후에는 모든 증금속 항목에 대해 음용수 수질기준을 만족하고 있는 것으로 나타났는데, 총 12 bed volume까지의 시험에서 증금속의 재용출은 발견되지 않았다. 이는 투수계수



(a) Mode 1,2



(b) Mode 3,4



(c) Mode 5

Fig. 7. Zinc (Zn) profiles for leaching tests.

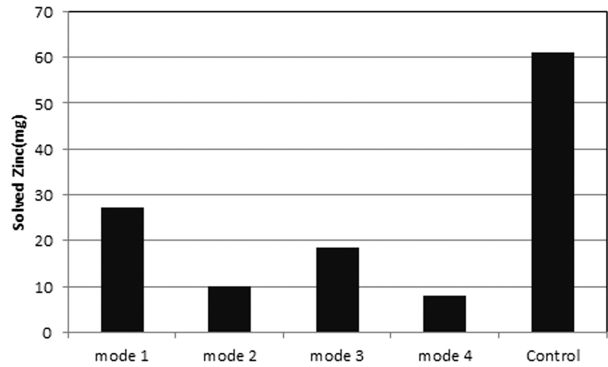


Fig. 8. Total solved Zinc mass during whole leaching test period from stabilization layer.

( $9 \times 10^{-4}$  cm/s)로 역산할 경우 약 1년 정도의 시간에 해당되며, 연간 강우조건과 현장 지하수위 등을 고려하면 약 20년간의 안정성이 확보되는 것으로 계산할 수 있다. 그러나, 토양 내 유기물질의 과도한 유입, 토양 pH조건의 과도한 변화가 발생할 경우 증금속의 재용출이 발생할 수 있으므로 이에 대한 장기 모니터링과 관리가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

증금속 오염 폐광산 지역의 적정 안정화 처리를 위해 CaO가 54.02% 함유된 안정화제를 이용하여 컬럼 용출 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 투수계수 시험, pH 용출 시험, 칼럼의 증금속 용출 시험으로부터 현장 적용 가능한 안정화제는 입상 석회석으로 그 혼합비는 5% 적용이 최적의 효율을 내는 것으로 나타났다. 5% 적용시 안정화 층으로부터 오염성분의 이동 현상은 거의 나타나지 않는 것으로 분석되었다.
- 2) 토양수의 분석결과 5% 석회석 혼합 시 2 Bed volume 이후에는 모든 증금속 항목이 음용수 수질 기준을 만족시키는 것으로 나타나고 있으며, 토양오염 복원을 위한 안정적이고 장기적인 안전성도 확보되는 것으로 나타났다.
- 3) 용출시험을 통한 물질수지 분석결과 5%석회 적용 시 카드뮴의 경우 대조구보다 92%, 아연은 87%의 용출억제 효과를 나타내고 있다.

참고문헌

국립환경과학원(2007). 폐광지역 농경지토양 및 수질오염 정밀조사 최종보고서.  
 김은이, 강완협, 박주양(2005). 폐광산 비소 오염 토양의 특성 및 고형화/안정화. 한국폐기물학회지, 22(4), pp. 363-371.  
 이민희, 이예선, 양민준, 김종성, 왕수균(2008). 폐광산 주변 증금속 오염 농경지 토양 복원을 위한 석회(CaO)와 석회암(CaCO<sub>3</sub>)의 안정화 효율 규명. 자원환경지질학회지, 41(2), pp. 201-210.  
 이상훈, 조정훈(2009). 폐광산 주변 증금속 오염 농경지 토양 복원을 위한 다양한 첨가제의 안정화 효율 비교 및 컬럼

- 시험 연구. 한국지하수토양환경학회지, **14**(4), pp. 45-53.
- 이준호, 남권철, 박갑성(2006). 중금속 오염 폐광산 주변토양의 세정. 수질보전 한국물환경학회지, **22**(5), pp. 871-878.
- 이현준, 김효진, 오현주, 조기중, 김정규, 정진호(2007). 폐광산 배수와 퇴적물의 중금속 오염과 생물독성 평가. 수질보전 한국물환경학회지, **23**(2), pp. 287-293.
- 정영욱, 민정식, 권광수, 이현주(1997). 광산폐수 정화용 소택지의 기질물질 효율성 평가. 한국자원공학회지, **34**, pp. 142-151.
- 한국환경기술개발원(1994). 휴폐광된 금속광산 지역의 오염관리 대책.
- 환경부(2006). 토양오염공정시험기준.
- 환경부(2008). 수질오염공정시험기준.
- 환경부(2009). 토양보전 기본계획 2010~2019.
- 환경부(2011). 토양환경보전법.
- Bowell, R. J. and Bruce, I. (1995). Geochemistry of iron ochers and mine waters from levant mine. *Applied Geochemistry*, **10**(2), pp. 237-250.
- Clark, S., Grote, J., Wilson, J., Succop, P., Mei, C., Galke, W., McLaine, P. (2004). Occurrence and determinants of increases in blood lead levels in children shortly after lead hazard control activities. *Environ. Res.*, **96**(2), pp. 196-205.
- Conner, J. R. (1990). *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 293-298.
- Glasser, F. P. (1997). Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, **52**, pp. 151-170.
- Li, X. D., Poon, C. S., Sun, H., Lo, I. M. C., and Kirk, D. W. (2001). Heavy metal speciation and leaching behaviours in cement-based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, **82**, pp. 215-230.
- Liu, R. and Zhao, D. (2007) Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research*, **41**, pp. 2491-2502.
- McCarthy, M. J., Csetenyi, L. J., Jones, M. R., and Sachdeva, A. (2011). Clay-lime stabilization: characterizing fly ash effects in minimizing the risk of sulfate heave, *Proceedings of 2011 World Coal Ash Conference*, Denver, CO, USA.
- Qiao, X. C., Poon, C. S., and Cheeseman, C. R. (2006). Transfer mechanisms of contaminants in cementbased stabilized/solidified wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **B129**, pp. 290-296.
- Singh, T. S. and Pant, K. K. (2006). Solidification/Stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, **B131**, pp. 29-36.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1998). Method 1311, *Toxicity Characteristic Leaching Procedure, SW-846: Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/chemical Methods*.