

## 사고 누출 황산의 국내 지질매체 반응 특성

### Characteristics of Sulfuric Acid Neutralization by Geomedia from Korea with Relevance to Chemical Spill Accidents

이윤호(Yoonho Lee)<sup>1,2</sup> · 현성필(Sung Pil Hyun)<sup>1,3,\*</sup> · 문희선(Hee Sun Moon)<sup>1,3</sup> ·  
신도연(Doyun Shin)<sup>1,3</sup> · 이은희(Eunhee Lee)<sup>1</sup> · 유재영(Jae-Young Yoo)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources)

<sup>2</sup>강원대학교

(Kangwon National University)

<sup>3</sup>과학기술연합대학원대학교

(University of Science and Technology)

**요약** : 산업화와 경제 발전에 따라 생산량, 사용량, 보관량, 운반량이 늘어난 산 물질들의 누출 사고가 빈발하고 있다. 지중 환경으로 유입된 누출 산은 지질매체와의 반응에 의해 궁극적으로 중화될 것으로 예상된다. 하지만 누출 산이 영향을 주는 공간적 및 시간적 범위는 산에 노출된 지질매체의 특성에 따라 달라질 것으로 예측된다. 본 연구에서는 국내에서 가장 사용량이 많은 황산을 한국의 지질을 대표할 수 있는 모델 지질매체들과 반응시켰다. 용액의 pH 변화를 지시자로 회분식 실험을 통해 모델 지질매체들의 산 완충능을 평가하였다. 그리고 산 중화에 기여하는 광물성분을 X-선회절분석을 통해 확인하였다. 실험 결과는 평가한 지질매체 중 사암이 가장 큰 중화능을 가졌으며, као리나이트가 가장 낮은 중화능을 가졌음을 보여준다. 이 연구 결과는 지질매체에 대한 누출 산의 영향을 정량화하고 따라서 누출 산에 대한 지질매체들의 취약성을 예측하는데 기여할 것으로 기대된다.

**주요어** : 황산, 지질매체, 중화능, 화학사고

**ABSTRACT** : Acid spill accidents are frequently occurring in Korea with increasing production, use, storage, and transport of acids, accompanying industrialization and economic growth. The acids introduced to the subsurface environments would eventually be neutralized by reactions with geomedia. However, the spatial and temporal extent to which the spilled acids would affect will be dependent on the characteristics of the geomedia exposed to the acids. In this work, sulfuric acid, the most used acid in Korea, was reacted with a set of model geomedia representative of the geology of Korea. The buffering capacity of the model geomedia was determined through batch-type experiments using pH changes as an indicator. X-ray diffraction was used to identify the mineral phases contributing to the acid neutralization. The results showed that sandstone had the largest acid neutralization capacity among the tested geomedia, while kaolinite had the smallest. The findings of this study would contribute to quantitatively assessing the impact of spilled acids on geomedia and hence to predicting the vulnerability of geomedia to the spilled acid.

\*Corresponding author: +82-42-868-3315, E-mail: sphyun@kigam.re.kr

**Key words** : sulfuric acid, geomedias, neutralization capacity, chemical accidents

## 서 론

산업 발달과 경제 개발에 따라 산 물질의 사용량이 증가하고 있으며 이와 함께 산 누출 사고의 빈도 역시 국내외적으로 증가하고 있다. 과거 발생한 해외 산 누출 사고로는 1985년 인도 올리델리의 황산 300궤런 누출, 2001년 독일 크레펠트위딩겐 항구에서 농질산 1,800톤을 적재한 선박 선체로부터 누출, 2006년 마셀제도에서 10,000톤 규모의 인산 운반선 난파로 인한 해양누출 등이 있다. 이러한 누출 사고들은 인명과 재산 피해 및 주변 환경생태계에 큰 영향을 주고 있다(Gangopadhyay and Das, 2008; Grint and Purdy, 1990, Carbon *et al.*, 2010, Zunkel *et al.*, 2014). 최근 우리나라에서 발생한 누출 사고로는 대표적으로 2012년 9월 구미국가산업단지의 불화수소 누출 사고, 2014년 7월 경남 울산시 남구의 4부두에서 있었던 황산·질산 혼합산 누출, 2014년 11월 경북 봉화군에서 탱크로리 추락으로 인한 황산 2톤의 하천으로 유입 사고 등을 들 수 있다(Park, 2103; Lim and Lee, 2012; Busan Ilbo, 2014; Yonhap News, 2014). 이처럼 산 누출 사고가 다양한 원인과 형태로 발생하고 있다.

그러나 산 누출 사고 발생 시 지질매체에 미치는 영향 및 거동에 대한 이해가 매우 부족한 실정이다. 누출 사고에 대한 기존의 연구는 크게 화학물질 자체의 특성에 대한 연구와 누출 사고에 대한 통계적 연구, 그리고 인체위해성에 대한 연구로 구분할 수 있다. 통계적인 연구에는 누출 발생 상황에 대해서 위험물질의 심각한 누출 결과를 계산하여 안전성과 위험성을 평가하거나 과거 사고들을 분석하여 화학물질 저장 탱크의 사고 원인 분석 및 효과적인 운영 조작을 제안하는 연구, 운송되는 화학물질의 물리화학적 특성과 누출입량을 고려하여 환경적 위험 점수를 부여한 연구 등이 있다(Pietersen, 1990; Chang and Lin, 2006; Häkkinen *et al.*, 2013). 인체위해성에 대한 연구는 황산·불산에 노출되어 입은 화상 사례와 증상 및 응급처치 연구, 불산 누출 시 인체에 대한 영향과 대응방안, 불산 누출에 의한 사고 지역 인근의 불소 농도 분포 및 곡물에 가해진 영향 등에 대한 연구가 있다(Zhang *et al.*, 2015; Lim and Lee, 2012; An *et al.*, 2015).

그러나 산 누출이 일어난 후 영향을 받게 되는 지질매체에 초점을 맞추어 진행된 연구는 드물다. 산성 pH 조건 하에서 광물의 용해 속도에 대한 연구가 있어 왔으나 이는 산성비의 영향을 현장 스케일에서 평가하기 위한 것이거나(Johnson *et al.*, 1981; Mast and Drever, 1990) 용해 속도를 가속화하여 실험실에서 풍화속도를 결정하기 위한 인위적 방법으로 수행되어 왔다(White and Banfield, 2003; Zysset and Schindler, 1996).

이 연구는 기존 연구들과 달리 누출 사고 시 산 물질이 미칠 지질매체에 대한 영향에 초점을 맞추고 수행되었다. 국내에서 사용되고 있는 산 물질의 사용량을 살펴보면 황산(55.4%), 염산(25.5%), 질산(18.1%), 불산(1.0%) 순으로 황산이 가장 많은 사용량을 가진다(Shin *et al.*, 2014). 또한 생산량과 사용 업체 수 역시 황산이 가장 많다. 산 물질들은 강한 부식성을 가지므로 인체에 유해하며, 특히 황산은 발암성이 입증된 1급 발암물질이다(IARC, 1992). 산의 사용량과 유해성에 대한 이러한 결과들을 바탕으로 황산을 연구 대상 산 물질로 선정하였다.

일반적으로 누출 사고 발생 지점의 지질매체가 황산, 염산, 질산 등의 강산을 중화시킬 수 있는 능력은 토양의 구성광물과 화학조성에 의해 결정되며, 이러한 토양 특성은 모암의 조암 광물 조성에 영향을 받을 것으로 예상된다. 또한 산 물질의 취급과 저장, 수송은 주로 산업단지에서 이루어지므로 누출 사고는 산업단지 주변에서 일어날 가능성이 국토의 다른 지역보다 높다고 볼 수 있다. 그러므로 누출 사고 발생 시 황산이 지중으로 침투하여 지질매체와 반응함으로써 광물 성분이 용해되고 이를 통해 중화가 일어나며, 이러한 중화반응의 정도는 지질매체의 특성에 따라 달라진다는 가설을 수립하였다. 이러한 가설을 토대로 국내 지질을 구성하는 주요 암종에 대한 정보와 산업단지 주변의 지질정보를 기반으로 대표적인 모델 지질매체를 선정하고 확보하여 황산과의 반응 실험을 수행함으로써 중화현상을 관찰하고 국내 모델 지질매체 간의 중화특성을 비교하였다.

## 재료와 방법

### 모델 지질매체 선정 및 시료 채취

모델 지질매체의 선정을 위하여 국내 지질을 대표할 수 있는 지질매체의 분포를 조사하였고, 이러한 정보를 기반으로 연구 대상 대표 모델 지질 시료를 선정하였다. 우선 우리나라의 대표적인 기반암들인 화강암, 현무암, 퇴적암(사암) 및 변성암(편암)을 모델 지질 시료로 선정하여 확보하였다. 또한 산업단지의 분포를 고려하여 산업단지 주변 지질특성 자료를 분석하였다. 산업단지 주변 모암을 고려하여 대표 암종, 즉 화강암 유래 토양 시료 및 변성암(편암) 유래 토양을 모델 토양 시료로 선정하여 대전 인근 공단지역의 화강암 기원 토양(GOSIP)과 편암 기원 토양(SOSIP)을 채취하였으며, 비오염 대조군 토양으로 공단 인근 산에서 화강암 기원의 토양 1종(GOSMT)을 채취하였다. 각 대표 지질 시료들의 시료 채취 위치 및 물리화학적 특성 분석 결과는 이전의 논문에 제시되어 있다(Shin *et al.*, 2017). 그리고 누출 산이 토양층을 거쳐 지하수 대수층에 도달하는 시나리오를 고려하여 대수층 퇴적물 시료(경남 창원)를 채취하였다. 또한 토양의 주구성 점토분을 모사하기 위하여 미국점토광물학회 표준 점토광물 시료인 캐울리나이트(KGa-2)와 몬모릴로나이트(SWy-2)를 구매하여 연구에 사용하였다.

용해 실험 수행 전에 모델 지질매체에 대해 전처리를 실시하였다. 모델 암석 시료는 해머 및 막자사발을 이용하여 분쇄하였고 모델 토양 시료는 실내에서 3일간 건조하였다. 분쇄·건조된 모델 암석·토양 시료는 체질하여 2 mm 미만의 입자들을 분리한 후 초음파 세척을 하여 분쇄 시 만들어진 미세 분말을 제거한 후 건조하여 실험에 사용하였다(Hyun *et al.*, 2014). 모델 점토 시료는 광물 구조에 대한 영향을 최소화하기 위하여 미량의 불순물에 대한 별도의 화학적 처리 과정 없이 실험에 사용하였다.

### 황산-모델 지질 시료의 반응실험

지표로 누출된 농황산이 희석되어 불포화대를 거쳐 포화대로 이동하는 시나리오를 모사하기 위하여 0.01 N의 황산을 모델 지질 시료들과 반응시켜 완충능을 평가하였다. 흡 후드 안에서 모델 지질 시

료를 0.01 N 황산과 반응시키면서 pH를 실시간으로 측정하였고(Thermo Scientific Orion VERSA STAR Advanced Electrochemistry Meter; Glass body combination electrode), 시간에 따라 시료를 채취하여 용존 성분과 고체상 분석을 수행하였다. 용존 성분은 유도결합플라즈마-전자방출분광분석기(Perkin-Elmer ICP-AES)를 사용하여 분석하였고 반응 전후 지질매체 특성 변화를 비교하기 위하여 X-선 회절분석을 수행하였다.

모델 지질매체와 황산 용액의 비율은 질량비로 모델 암석·토양 시료는 1 : 4의 비율로 수행하였다. 반면 모델 점토 시료는 분쇄 암석 및 토양 시료들보다 높은 비표면적을 가지며, 암석 시료와 동일한 고액비를 사용할 경우 분산이 잘 안 되는 문제점을 가지므로, 1 : 40의 비율로 반응 실험을 수행하였다. 500 mL 비커에 지질매체 시료와 황산 용액 500 mL를 넣고 지속적으로 교반하며 반응시켰다. 황산 용액과 접촉하는 교반 장치는 테플론 재질로 제작하였다. 용해 실험에서 모델 지질매체와 반응한 황산의 pH 변화를 1분 간격으로 연속 측정하였다. pH 변화량이 1시간 동안  $\pm 0.1$  변화가 일어나지 않는 시점에서 용해 실험을 종료하였다. 용해 실험 종료 후 지질매체 분석을 위해 반응 용액을 3,380 g (4,000 rpm)에서 5분 동안 원심분리 후 상등액을 따라내고 가라앉은 고체 시료를 증류수로 3회 세척한 후 60 °C 오븐에서 건조하여 반응 후 지질매체 시료들을 채취하였다.

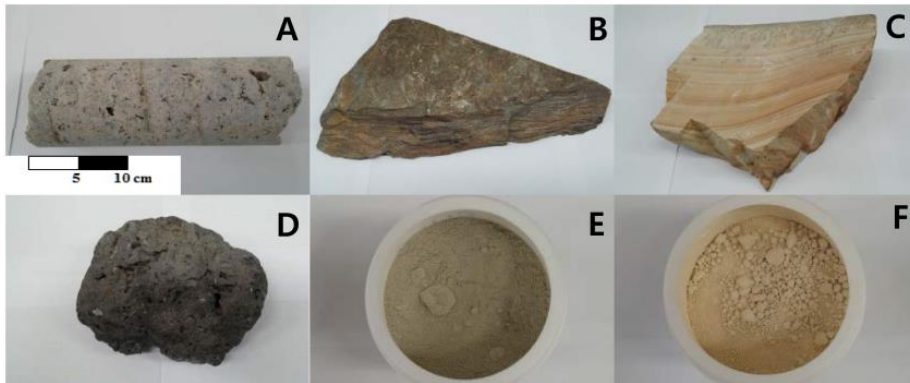
산 중화에 대한 토양 유기물의 기여를 평가하기 위하여 부식화작용(humification)이 적게 진행된 토양 유기물 시료로서 부식산(humic acid) 12.5 g을 0.01 N 황산 500 mL (배경 전해질 0.01 N NaCl)에 반응시켰다. 부식화작용이 많이 진행된 토양 유기물 시료로서 같은 조건에서 토탄(peat)을 0.01 N 황산과 반응시켰다.

### X-선 회절 분석

모델 지질매체에 대해 X-선 회절 분석을 실시하여 광물 조성구와 용해 실험 후 광물 특성 변화를 관찰하였다(Philips X'Pert MPD diffractometer). CuK $\alpha$ X-선을 사용하여 40 kV/30 mA 조건 하에서 3~65 ° 2 $\theta$  구간에서 주사 간격 0.01 °로 설정하여 스텝-스캔 방식으로 회절 값을 기록하였다.

**Table 1.** The bedrocks of the major industrial complexes in Korea

Industrial complex	Representative host rock
Donghae IC	Limestone
Pohang IC	Sedimentary rock
Gunsan IC	Granite
Daesan-Sihwa IC	Schist, granitic gneiss
Onsan-Ulsan-Hyundai Mipo IC	Granite
Yeosu-Gwangyang IC	Andesite
Daejeon Ochang IC	Granite
Gwangju IC	Granitic gneiss
Daegu IC	Sedimentary rock, granite



**Fig. 1.** Model geomedia [The scale bar applies to all the pictures; (A) Granite, (B) schist, (C) sandstone, (D) basalt, (E) kaolinite, and (F) montmorillonite].

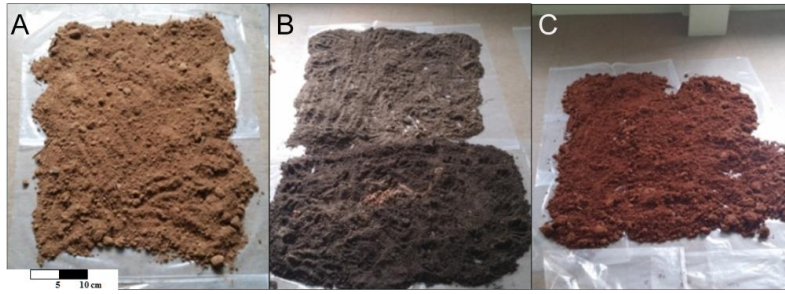
## 결과와 고찰

### 모델 지질매체 선정

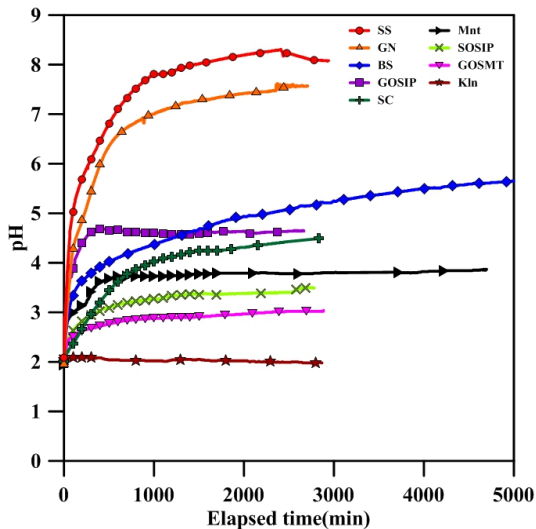
일반적으로 우리나라에 분포하는 토양은 대체로 사질로서 pH가 낮으며 유기질 함량이 낮은 특성을 가진다. 토양의 주요한 점토분은 캐올리나이트로 구성되며 따라서 양이온교환능이 낮은 편이다. 농림축산식품부 주요통계(Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, 2014)의 토지이용 현황에 따르면 국토면적은 10,027,000헥타르에 달하며 이중 산림이 63.5 %인 6,369,000헥타르, 농경지가 17.1 %인 1,711,000헥타르, 공장, 산업지역 등의 기타가 19.3 %인 1,947,000헥타르를 차지하는 것으로 나타난다. 우리나라에 분포하는 대표 모암 암종은 55 % 이상이 고생대와 중생대의 화성암(25.6 %)과 변성암(29.5 %)이며, 그 외 화산암(16.2 %), 고생대와

중생대의 퇴적암(25.6 %), 그리고 제4기층과 미고결 퇴적층(3.3 %) 등으로 구성된다(Cheong, 1986).

또한 산 누출 사고의 확률이 높은 산업단지의 지질 특성을 분석하였다(Table 1). 동해북평산업단지 지역의 기반암은 고생대 조선누층군의 중부와 평안누층군으로 분포, 구성 암석은 주로 회백색의 풍촌석회암으로 구성되어 있으며, 포항산업단지에는 제3기의 퇴적암으로 구성된 연일층군이 분포하고 있다. 군산산업단지는 경기편마암 복합체에 속하는 편암류 및 화강편마암과 류라기 화강암이 주로 분포하며, 대산산업단지와 시화산업단지 지역의 기반암은 선캠브리아기의 서산층군으로 구성되며 구성 암석은 석회암 및 규암을 협재하고 있는 편암류와 화강편마암이 분포하고 있다. 온산산업단지 및 울산현대미포산업단지 지역은 제3기 화강암 및 백악기의 하양층군의 진동층 및 화강암이 분포하고 있으며, 여수산업단지 및 광양산업단지 지역은 백악



**Fig. 2.** Soil samples used in the experiments [The scale bar applies to all the pictures; (A) Granite-origin soil from a mountain, (B) granite-origin soil from an industrial complex, and (C) schist-origin soil from an industrial complex].



**Fig. 3.** pH variations as a function of reaction time in 0.01 N sulfuric acid solution reacted with various model geologic media [SS: sandstone; GN: granite; SC: schist; BS: basalt; GOSIP: granite-origin soil (industrial complex); GOSMT: granite-origin soil (mountain); SOSIP: schist-origin soil (industrial complex); Kln: kaolinite (KGa-2); Mnt: montmorillonite (SWy-2)].

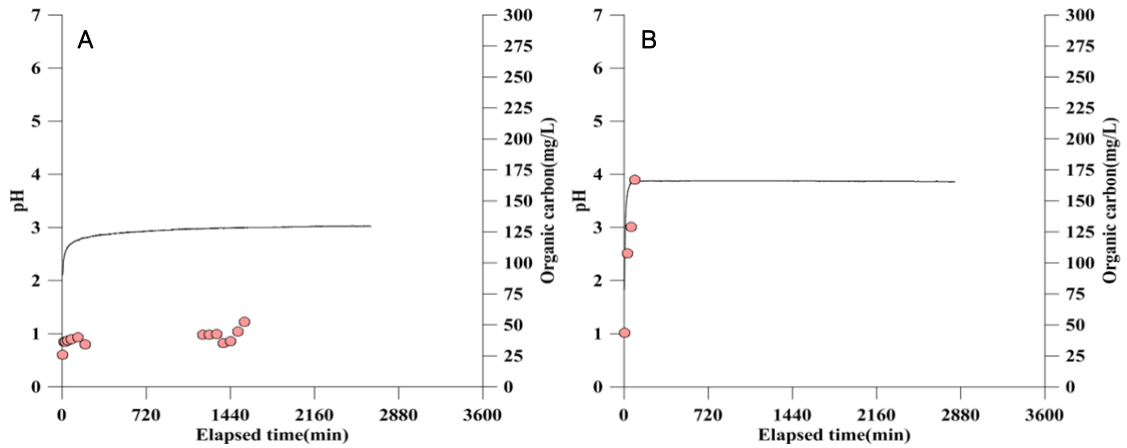
기의 중성 화산암인 안산암이 분포하고 있으며, 대전 및 오창산업단지 주변은 주라기 화강암, 광주산업단지 부근은 주라기 화강암 및 선캠브리아기의 화강편마암, 대구지역은 백악기의 하양층군의 퇴적암 및 화강암이 분포하고 있다(Table 1). 이러한 분석을 바탕으로 평가대상 지질매체 시료와 모델 암석 시료를 선정하여 실험에 사용하였다.

### 황산에 대한 모델 지질계 반응성 평가

#### 황산과의 반응에 의한 pH 변화

모델 지질매체들과 반응시킨 0.01 N 황산 용액의 pH 변화를 시간의 함수로 약 3,000분까지 모니터링하였다(Fig. 3). 전반적으로 지질매체와의 반응에 의해 초기에 황산 용액의 pH가 급격히 증가한 후 증가 속도가 서서히 감소하는 양상을 보였다(Fig. 3). 초기 pH 2에서 실험 종료까지의 pH 변화량을 모델 지질매체 별로 비교하면 사암의 pH 변화량이 6.3으로 가장 높았고 화강암 5.5, 현무암 3.2, 산업단지의 화강암 기원 토양 2.6, 편암 2.4, 몬모릴로나이트 1.4, 산업단지의 편암 기원 토양 1.0 순이며 캐올리나이트는 pH 변화를 거의 보이지 않았다.

0.01 N 황산과 분쇄 화강암을 반응시킨 결과, 반응 용액의 pH는 초기 500분까지 급격히 증가한 후 증가 속도가 느려져 3,000분 경과 후 7.5에서 안정화되는 양상을 보여주었다. 분쇄 편암과의 반응에서도 pH는 초기 500분까지 급격히 증가한 후 증가 속도가 느려져 3,000분 경과 후 pH 4.5에서 안정화되었다(Fig. 3). 경상계 언양 코어 분쇄 사암과의 반응에 의해 용액의 pH는 초기 pH 2에서 반응 초기에 급격히 증가하여 약 125분 후 5.2까지 증가한 후 점진적으로 증가하여 약 3,000분 반응 후 8.1에 도달하였다. 황산과의 반응과 반응시킨 암석 지질매체 중 경상계 언양 코어 분쇄 사암이 가장 큰 pH 증가를 보여주었다. 한편, 묽은 황산과 분쇄 현무암의 반응결과, pH는 반응 초기에 빠르게 증가하여 약 550분 후 4까지 증가한 후 지속적으로 증가하여 약 3,000분 반응 후 5.3까지 증가하였다. 화강암 기원 산 토양은 용액의 pH 증가가 미비하여, 반응 초기 약 60분 후 2.5까지 증가한 후 증가 속



**Fig. 4.** pH and organic carbon concentrations as a function of time in the reaction of 0.01 N sulfuric acid and (A) humic acid and (B) peat.

도가 크게 둔화되어 3,000분 반응 후 3까지 증가되었다. 주로 모래 성분으로 구성된 대수층 퇴적물 (모래 92 %, 실트 0.2 %, 점토 8 %)을 0.01 N 황산 용액과 반응시킨 결과, pH는 3,000분 반응 후 3.4, 6,000분 반응 후 3.7로 증가하였다.

점토광물 중 캐올리나이트를 0.01 N 황산과 반응시킨 결과 반응 용액의 pH는 거의 증가하지 않았다. 이러한 결과는 실험 조건 하에서 우리나라 토양 중 점토 성분의 주구성광물 중 하나인 캐올리나이트가 실험조건 하에서 묽은 황산의 중화에 거의 기여하지 않음을 보여주고 있다. 결과의 해석을 위하여 보고된 넓은 범위의 산도 상수( $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$ )를 고려할 필요가 있다. 보고된 산도 상수는 4.37 (Schindler *et al.*, 1987), 3.24 (Angove *et al.*, 1998), 3.96 (Ikhsan *et al.*, 1999), 3.81 (Srivastata *et al.*, 2005), 4.63 (Gu and Evans, 2008), 그리고 -2.33 (Brady *et al.*, 1996) 등 넓은 범위의 분포를 가진다. 이와 달리, 몬모릴로나이트와 황산을 반응시킨 결과 pH는 3.7까지 증가하였다.

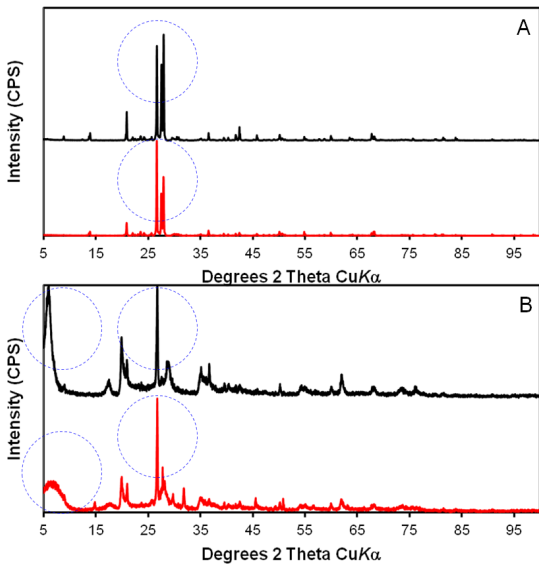
부식산과 황산의 반응 결과, Fig. 4와 같이 2시간 경과 후 pH 2.7까지 급격하게 상승하다 서서히 증가하여 pH 2.9 정도를 유지하였다(Fig. 4A). 시간에 따라 부식산으로부터 용해되어 나오는 유기탄소 농도는 반응 종료 후까지 약 100 mg/L가 용해되었다. 토탄과의 반응에 의해 초기 pH 2.1이었던 반응용액은 30분 경과 후에 pH 3.94까지 증가하였고, 그 후, 반응 50시간까지 약 pH 4로 일정하게 유지되었다. 토탄으로부터 용해되어 나오는 유기탄소는 반응시간 20분 경과 후까지 급격하게 초기 12.5

g 기준 200 mg 이상 용해되었고, 그 이후 지속적으로 용해되어 반응 종료 후까지 500 mg가 용해되었다(Fig. 4B). 이 결과들은 실험 조건 하에서 부식산에 비해 토탄이 단위 매질 중량당 황산을 중화할 수 있는 능력이 더 크다는 것을 보여준다.

황산과의 반응에 따른 모델 지질 시료의 광물학적 특성 변화

X-선 회절 분석으로 모델 지질매체들의 주구성 광물들을 동정하였다. 사암은 석영(quartz), 조장석(albite), 투회석(diopside), 회철석류석(andradite), 화강암은 석영(quartz), 조장석(albite), 현무암은 석영(quartz), 휘석(augite), 자철석(magnetite), 안데신(andesine), 편암은 석영(quartz), 단사녹니석(clinocllore), 백운모(muscovite), 산업단지의 편암 기원 토양은 석영(quartz), 백운모(muscovite), 캐올리나이트(kaolinite), 일라이트(illite), 산업단지의 화강암 기원 토양은 석영(quartz), 조장석(albite), 정장석(orthoclase), 산 지역의 화강암 기원 토양은 석영(quartz), 조장석(albite), 정장석(orthoclase), 백운모(muscovite)로 구성되었으며, 캐올리나이트(KGa-2)는 캐올리나이트(kaolinite)와 소량의 일라이트(illite), 그리고 몬모릴로나이트(SWy-2)는 몬모릴로나이트(montmorillonite)와 소량의 석영(quartz) 불순물로 구성되어 있다.

X-선 회절 분석 결과를 통해 황산 반응 전후의 화강암과 몬모릴로나이트의 광물학적 특성 변화를 살펴보았다(Fig. 5). 모델 지질매체의 구성광물들과 0.01 N 황산용액의 용해실험에서 광물격자의 용해



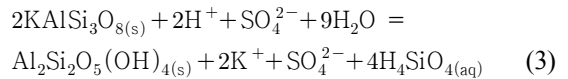
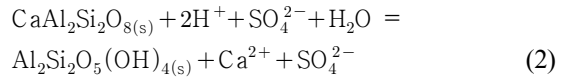
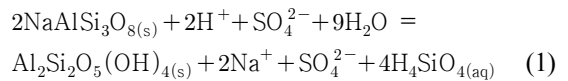
**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns before (top in black) and after (bottom in red) the reaction with 0.01 N sulfuric acid: (A) granite and (B) montmorillonite.

반응이 예상되었다. 반응 전후 각 모델 지질매체들의 특성 변화를 비교하기 위하여, 실험 조건에서 산에 용해가 일어나지 않는 석영의 (101) 피크를 기준으로 하여 다른 광물들의 회절선의 강도를 표준화하여 반응 전후를 비교하여 모델 지질매체로부터 용해된 광물 성분들을 확인하였다(Fig. 5). 황산과의 반응에 의해 화강암으로부터 장석광물이 용해된 것을 알 수 있다(Fig. 5A). 장석은 산과의 반응에 의해 광물 표면에서 용식각(etch pit) 및 미세 균열들이 형성되고 용해가 일어나며 용출되는 알루미늄 성분들이 2차적으로 광물 표면에 침전하여 분포하는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2006). 흑운모는 화학적 풍화에 의해 판상 예지 부분이 벌어지면서 버미큘라이트(Banfield and Eggleton, 1988) 혹은 캐올리나이트(Murphy *et al.*, 1998; White, 2002)로 변질되는 현상이 자연계에서 보고되고 있으며 이와 유사한 반응이 산과의 반응에서도 일어날 것으로 예측된다. 몬모릴로나이트의 경우 (001) 회절이 현저히 약해진 것을 확인할 수 있다(Fig. 5B).

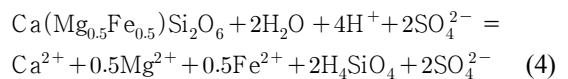
#### pH 중화 메카니즘 모델

황산과 다양한 모델 지질매체들의 반응 결과는 모델 지질매체의 광물 조성에 따라 산 중화반응 양상이 매우 달라짐을 보여준다. 초기 pH 2의 0.01 N

황산 조건에서 3,000분 반응 후 캐올리나이트 모델 광물 시료의 경우는 최종 pH는 2로 거의 변화가 없었던 반면, 분쇄한 화강암의 경우는 pH 7.6까지 증가하였으며, 화강암의 광물조성과 X-선 회절 분석 결과로부터 주로 사장석과 알칼리장석이 산과의 반응에 의해 용해되며 수소이온을 소모함으로써 산을 중화하는 것으로 사료된다. 편의상 장석의 단종들인 알바이트(albite:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), 아노다이트(anorthite:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 알칼리-장석(K-feldspar:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )을 사용하여 황산과의 반응을 이상적인 화학반응으로 표현하면 아래와 같다.



식 (1)~(3)은 기본적으로 장석광물들이 풍화에 의해 캐올리나이트로 바뀌는 반응에 해당된다. 황산으로부터 유래하는 수소이온에 의해 일반적인 자연환경에서보다 그 반응속도가 훨씬 가속되지만, 본 연구에서 캐올리나이트의 침전 여부는 확인할 수 없으며 이를 위해서는 추후 고체 반응물에 대한 분석이 필요하다. 또한 자연계에서 산출되는 장석 광물들은 일반적으로 Na, Ca, K이 고용체(solid solution)를 형성하므로 실제로는 위와는 다른 반응식을 따라 반응이 진행될 것으로 기대되며, 수용액 조성으로부터 유추할 수 있는 반응 메카니즘을 더 정확하게 표현할 수 있는 화학반응식을 위해 전자현미분석 등 장석광물의 결정화확에 대한 분석이 필요할 것으로 사료된다. 식 (4)는 사암의 주구성 광물 중 하나인 투회석의 산 중화반응이다.



식 (1)~(4)는 대표적 광물의 용해에 의한 산 중화과정을 이상적인 반응식을 사용하여 모식적으로 표현한 것으로서 실제로는 전자현미분석 등을 통

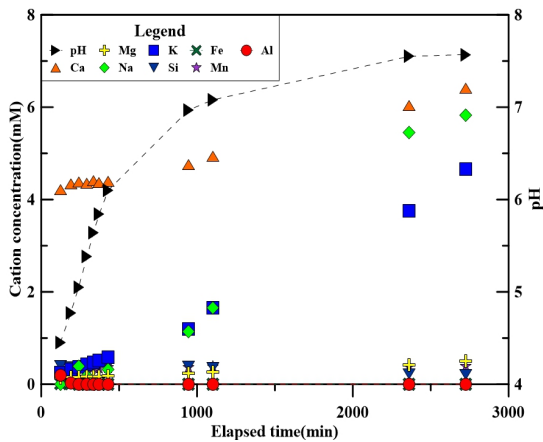
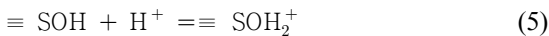


Fig. 6. Cations released from granite by reaction with 0.01 N sulfuric acid as a function of time.

한 결정화학 데이터를 토대로 좀 더 정확한 표현을 할 수 있다.

시간에 따른 양이온 분석 결과 대부분의 화강암 구성분이 시간에 따라 농도가 증가하는 양상을 보여준다(Fig. 6). 특히 칼슘의 농도가 반응 초기에 급격히 상승하여 수십 분 내에 4 mM에 이른 후 3,000 분 반응 후 7 mM 이상의 농도를 보여준다. 나트륨과 칼륨은 지속적으로 상승하여 각각 7과 6 mM 정도의 최종 농도를 보여주었다. 반면에 알루미늄은 시간이 지남에 따라 오히려 소량의 감소를 보여주며, 규소 역시 소량의 감소를 보여주었다. 이는 알루미늄과 규소를 함유하는 이차광물의 침전을 시사한다.

또한 분쇄에 의해 암석 내부의 신선한 광물 표면이 수용액 중에 노출되어 양쪽성을 띠는 표면수산화작용기(surface hydroxyl functional group)에 아래의 반응에 따라 수소이온이 결합되어 또 하나의 산 중화반응 메카니즘으로 작용하는 것으로 사료된다(Shin *et al.*, 2017).



여기서  $\equiv \text{SOH}$ 는 광물 표면에 존재하는 표면수산화작용기이며, 식 (5)와 (6)의 역반응의 평형상수가 각각 표면작용기( $\equiv \text{SOH}$ )의 해리에 대한 산도상수  $pK_{a1}$ 과  $pK_{a2}$ 에 해당된다.

토양은 광물(mineral) 부분과 유기물(soil organic

matter) 부분으로 이루어져 있다고 볼 수 있는데 토양 유기물이란 분해 과정에 있거나 이미 분해된 동식물의 잔존물을 말한다. 토양 유기물 부분은 토양 성분 중에서 가장 복잡하고 높은 반응성을 가지고 있으며, 토양의 물리적, 화학적, 생물학적 성질에 미치는 영향이 크다. 토양 유기물은 명확하게 그 특성이 규명된 물질이 아닌데, 그 이유는 명확한 한 가지 물질이 아닌 거대 고분자이기 때문이다. 알려진 바에 의하면 토양 유기물은 카르복실(-COOH), phenolic OH, alcoholic OH, 아민(-NH<sub>3</sub>), 티올(-SH) 등 다양한 기능기(functional group)를 가지고 있어 킬레이팅, 완충 작용 제공, 양이온 교환능(CEC; cation exchange capacity)에 기여, 영양물질 고정 등에 대한 역할을 한다. 본 연구 결과 토양 중의 유기물이 산 중화에 기여하는데, 부식산은 산에 녹지 않으므로 즉 수소이온을 소모하지 않는 특성을 가지고 있는 반면 토탄은 반응 면적이 넓고 상대적으로 반응기가 많아 황산 중화능력이 더 높게 나타난 것으로 해석된다(Hyun *et al.*, 2014).

산 누출 사고를 가정할 때, 궁극적으로 누출 산은 지질매체와의 반응에 의해 중화될 것으로 예상된다. 그렇지만 중화가 일어날 때까지 누출 산이 영향을 주는 범위 혹은 누출 사고 지점의 산 오염에 대한 취약성은 해당 지역의 지질학적 기원과 밀접한 관계를 가지며, 이를 평가하기 위한 엄밀한 정의는 없다. 이전 연구에서는 산 오염 취약성을 “이동하는 산 프론트를 중화할 수 있는 토양 혹은 지질매체가 가지는 능력의 역수”로 정의하였다(Hyun *et al.*, 2014). 일반적으로 중화능은 떨어지고 이동성이 좋은 모래로 구성된 토양과 대수층이 가장 취약하고 탄산염과 점토 성분이 많은 경우 취약성이 낮다고 볼 수 있다. 이 중 이동보다 중화반응에 초점을 둔 본 연구는 결론적으로 화학사고에 의해 지중 환경으로 유입될 경우 황산이 지질매체에 존재하는 1) 광물성분의 용해와 2) 광물 및 유기물 표면에 존재하는 표면작용기의 산-염기 반응의 두 가지 주요 메카니즘에 의해 중화될 것으로 예측한다.

## 요약 및 결론

화학사고로 누출된 농황산이 지중 환경을 이동하며 희석과 반응을 거쳐 묽은 잔류산의 형태로 존재하는 시나리오 하에서 우리나라의 대표적인 지질매체들과의 반응을 실험을 통해 연구하였다. 그 결과 초기 pH 2에서부터 약 2일 경과 후 pH 변화량



은 지질매체에 따라 0에서 6.1까지의 다양한 분포를 보여주었다. 따라서 산 누출 사고가 발생하는 지점의 지질 특성이 산 물질의 중화 및 자연 저감에 결정적인 역할을 할 수 있다는 사실을 알 수 있다. 결론적으로 지중 환경에 잔류하는 황산은 궁극적으로 다양한 지질매체와 1) 광물의 용해와 2) 표면작용기의 산-염기 반응의 두 가지 메커니즘을 통해 중화될 것으로 사료된다. 이러한 결과는 향후 이러한 중화반응의 속도와 산 물질의 이동 속도에 대한 고려를 통해 우리나라 지역별 지질특성에 따른 누출 산의 영향범위 추정 및 취약성 평가방법과 취약성 지도의 개발에 기여할 것으로 기대된다.

## 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 주요사업 “사고 누출 화학물질의 지하수토양환경 영향 평가기술 개발(GP2014-020)”과 “사고 누출 화학물질의 지질생태시스템 영향 평가 기술 개발(GP2015-023)” 과제의 재정적 지원을 받아 수행되었다. 암석 및 토양 시료 채취에 도움을 주신 한국지질자원연구원 윤욱 박사님과 박정현 연구원께 감사 드린다.

## REFERENCES

- An, J., Lee, H.A., Lee, J., and Yoon, H.O. (2015) Fluorine distribution in soil in the vicinity of an accidental spillage of hydrofluoric acid in Korea. *Chemosphere*, 119, 577-582.
- Banfield, J.F. and Eggleton, R.A. (1988) Transmission electron microscope study of biotite weathering. *Clays and Clay Minerals*, 36, 47-60.
- Busan Ilbo (2014) Sulfuric and nitric acid mix leaks from an oil tanker in Ulsan. <http://news20.busan.com/controller/newsController.jsp?newsId=20140718000049>.
- Carbon, J.Y., Giamarchi, P., and Floch, Le S. (2010) A study of marine pollution caused by the release of metals into seawater following acid spills. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 998-1004.
- Chang, J.I. and Lin, C.C. (2006) A study of storage tank accidents. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 51-59.
- Cheong, C.H. (1986) *Introduction to Geology*, Pakyoungsa, Seoul, Korea, 642p.
- Gangopadhyay, R.K. and Das, S.K. (2008) Lessons learned from a fuming sulfuric acid tank overflow incident. *Journal of Chemical Health and Safety*, 15, 13-15.
- Grint, G. and Purdy, G. (1990) Sulphur trioxide and oleum hazard assessment. *Journal of loss prevention in the process industries*, 3, 177-184.
- Häkkinen, J., Malk, V., Posti, A., Penttinen, O.P., Mäkelä, R., and Kiiski, A. (2013) Environmental risk assessment of the most commonly transported chemicals: Case study of Finnish coastal areas. *WMU Journal of Maritime Affairs*, 12, 147-160.
- Hyun, S.P., Moon, H.S., Yoon, U., Yoon, Y.Y., Shin, D., and Lee, Y. (2014) Development of an assessment system for the impact of chemical spill on groundwater and soil environments. Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, GP2014-020-2014(1) (in Korean with English abstract).
- International Agency for Research on Cancer (1992) Occupational Exposures to Mists and Vapours from Strong Inorganic Acids; and Other Industrial Chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 54. WHO IARC Lyon, France, 41-106pp.
- Johnson, N.M., Driscoll, C.T., Eaton, J.S., Likens, G.E., and McDowell, W.H. (1981) ‘Acid rain’, dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1421-1437.
- Lim, H.S. and Lee, K. (2012) Health care plan for hydrogen fluoride spill, Gumi, Korea. *Journal of Korean Medical Science*, 27, 1283-1284.
- Lee, S.Y., Kim, S.J., and Cho, W.J. (2006) Laboratory weathering experiment on mica and feldspar and their mineralogical characteristics. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 19, 63-69.
- Mast, M.A. and Derver, J.I. (1990) Chemical weathering in the Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resources Research*, 26, 2971-2978.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (2014) Agriculture, forestry, and food major statistics. Ministry (in Korean).
- Murphy, S.F., Brantley, S.L., Blum, A.E., White, A.F., and Dong, H. (1998) Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: II. Rate and mechanism of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 227-243.
- Park, S.B. (2013) Alert over South Korea toxic leaks: Government moves to tighten oversight after strong of hydrogen fluoride accidents. *Nature*, 494, 15-16.
- Pietersen, C.M., 1990, Consequences of accidental releases of hazardous material. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 3, 136-141.

- Shin, D., Lee, Y., Park, J., Moon, H.S., and Hyun, S.P. (2017) Soil microbial community responses to acid exposure and neutralization treatment. *Journal of Environmental Management*, 204, 383-393.
- Shin, D., Moon, H.S., Yoon, Y.Y., Yun, U., Lee, Y., Ha, K., and Hyun, S.P. (2014) The current status of strong acids production, consumption, and spill cases in Korea. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 19, 6-12 (in Korean with English abstract).
- White, A.F. (2002) Determining mineral weathering rates based on soil and solute weathering gradients and velocities: Application to biotite weathering in saprolites. *Chemical Geology* 190, 69-89.
- White, A.F. and Brantley, S.L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rate differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202, 479-506.
- Yonhap News (2014) Sulfuric acid leaks from an overturned tanker. <http://www.yonhapnews.co.kr/photos/1991000000.html?cid=GYH20141105001600044&from=search>.
- Zhang, Y., Ni, L., Ye, C., Zhang, J., and Wang, X. (2015) A rare case of chemical burns caused by a mixture of sulphuric acid and hydrofluoric acid. *Clinical Toxicology*, 53, 785-785.
- Zunkel, A., Tiebe, C., and Schlichka, J. (2014) "Stolt Rotterdam" - The sinking of an acid freighter. *Engineering Failure Analysis*, 43, 221-231.
- Zysset, M. and Schindler, P.W. (1996) The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 921-931.

---

Received September 27, 2019, Revised October 14, 2019, Accepted December 2, 2019, Associate Editor: Sung Keun Lee