

광산슬러지 펠릿을 이용한 폐석탄광 주변 토양 내 비소 안정화 연구

고명수¹ · 지원현² · 김영광³ · 박현성^{2*}

¹강원대학교 에너지자원·산업공학부, ²한국광해관리공단 기술연구소, ³광주과학기술원 지구환경공학부

Stabilization of Arsenic in Soil around the Abandoned Coal-Mine Using Mine Sludge Pellets

Myoung-Soo Ko¹, Won-Hyun Ji², Young-Gwang Kim³, and Hyun-Sung Park^{2*}

¹Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

²Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation (MIRECO), Wonju 26464, Republic of Korea

³School of Earth Science and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 26464, Republic of Korea

(Received: 27 November 2018 / Revised: 19 December 2018 / Accepted: 24 December 2018)

The purpose of this study was to assess the applicability of acid mine drainage sludge (AMDS) pellets for the arsenic (As) stabilization and to suggest an evaluation method for arsenic stabilization efficiency in soil around abandoned coal mines. The soil samples were collected from the agricultural field around Ham-Tae, Dong-Won, Dong-Hae, and Ok-Dong coal mine. The As concentration in soil was exceeding the criteria of soil pollution level, except for Ham-Tae coal mine. The AMDS pellets are more appropriate to use by reducing dust occurrence during the transport and application process than AMDS powder. In addition, AMDS pellets were maintained the As stabilization efficiency. The application of AMDS pellets for the As stabilization in soil was assessed by column experiments. The AMDS pellets were more effective than limestone and steel slag, which used as the conventional additives for the stabilization process. The As extraction by 0.43 M HNO₃ or 1 M NaH₂PO₄ solution were appropriate evaluation methods for evaluation of As stabilization efficiency in the soil.

Key words : abandoned coal mine, stabilization, arsenic, acid mine drainage sludge pellet, evaluation methods

이 연구는 폐석탄광 주변 토양을 대상으로 토양 내 비소 안정화를 위한 광산슬러지 펠릿의 적용성을 확인하고 효과적인 안정화 효율평가 방법을 제시하고자 하였다. 함태, 동원, 동해, 옥동탄광 주변 경작지에서 토양을 채취하여 비소 농도를 확인한 결과 함태탄광을 제외한 나머지 폐석탄광 주변 토양에서 토양오염우려기준을 초과하는 비소농도를 보였다. 광산슬러지 펠릿은 미강과 광산슬러지를 혼합하여 제조하다. 분말형태의 광산슬러지에 비해 광산슬러지 펠릿은 운반과 안정화 시공과정에서 분진의 발생이 발생하지 않아 적용성이 높고 광산슬러지가 갖는 비소 안정화 효율을 유지하고 있는 것으로 나타났다. 칼럼실험을 통해 폐석탄광 주변 토양 내 비소 안정화에 광산슬러지 펠릿의 활용 가능성을 평가한 결과 기존의 토양 안정화제로 주로 사용한 석회석과 제강슬래그 보다 더 효과적인 것으로 나타났으며, 토양 내 비소 안정화 효율 평가방법으로는 0.43 M HNO₃ 또는 1 M NaH₂PO₄ 용액을 이용한 용출법이 적합한 것으로 나타났다.

주요어 : 폐석탄광, 토양안정화, 비소, 광산슬러지 펠릿, 안정화 평가방법

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: hspark@mireco.or.kr

1. 서 론

폐광산 주변 토양과 수계에서 나타나는 중금속 및 비소 오염사례는 국내·외 많은 연구자들에 의해 알려져 왔다(Camm *et al.*, 2004; Jang *et al.*, 2005; Kwon *et al.*, 2012; Khalid *et al.*, 2017; Wang and Mulligan, 2006). 또한 폐광산에서 발생하는 광산배수와 오염된 토양을 복원하기 위해서 국내에서는 한국광해관리공단의 주도하에 다수의 연구도 진행되어 왔다. 현재까지 국내 폐광산 주변 광해에 관한 연구는 폐금속광산, 특히 금(Au)-은(Ag)광산을 대상으로 활발한 연구가 진행되었다. 이는 국내에 산재한 폐금속광산이 1822 곳으로 전체 폐광산중 약 45%를 차지하기 때문으로 판단된다. 폐석탄광의 경우 국내에 약 376곳으로 폐금속·비금속광산에 비하여 상대적으로 낮은 비율을 차지하지만, 광산의 규모가 크고 가행기간이 상대적으로 길어 광산 주변의 토양과 수계에 미치는 영향은 매우 심각하다. 또한 탄전의 영향으로 국내 석탄광산은 강원도, 충청남·북도, 경상북도에 밀집하여 분포하는 특징을 보이며 해당 지역에서는 과거 채탄활동이 종료된 폐석탄광으로부터 지속적인 토양과 수계의 오염이 진행되고 있다. 따라서 그동안의 활발한 광해관리에도 불구하고 상대적으로 관심을 받지 못했던 폐석탄광 주변 토양과 수계에서 나타나는 광해현상에 대해서 앞으로 적극적인 대처가 필요하다.

폐광산 주변 토양복원과 관련해서는 논과 밭으로 사용 중인 경작지를 대상으로 토양안정화 공법에 대한 연구와 복원이 주를 이루고 있다. 이는 물(H₂O)과 이산화탄소(CO₂)로 분해가 되는 유기물과 달리 완전히 분해가 되지 않는 무기원소의 특징과 경작지 토양의 질을 유지하기 위한 선택이라 할 수 있다. 토양안정화 공법은 토양으로부터 오염물인 중금속과 비소를 완전히 제거하지 않고 이동성과 독성을 감소시켜 주변 환경으로 이동·확산을 방지하는 기술로 적절한 안정화제의 선택이 매우 중요하다 (Ko *et al.*, 2010). 앞선 연구를 통해 광산슬러지 (acid mine drainage sludge; AMDS)는 토양 내 비소 안정화에 매우 효과적인 것으로 나타났다 (Ko *et al.*, 2013; Ko *et al.*, 2015). 그러나 토양안정화 적용 시 건조한 광산슬러지를 토양과 혼합하는 과정에서 미립질의 광산슬러지에 의해 분진이 발생하는 문제가 있어 광산슬러지 결정화 연구가 진행되기도 하였다. 그러나 결정체 제작의 단계가 복잡하거나 광산슬러지의 비소제거 효율이 다소 감소하는 문제가 있어 (Lee *et al.*, 2015) 이를 해결하기 위

한 새로운 방법이 필요한 실정이다.

토양안정화 공법은 다른 토양 복원법과 달리 복원전 후에 토양 내 중금속 및 비소의 전함량이 동일하다. 이는 앞서 기술한바와 해당원소의 지구화학적 이동도와 독성 저감을 목표로 하는 토양안정화 공법의 특징이다. 따라서 토양안정화에 대한 효율을 평가하기 위해 현행 토양오염공정시험법과 같은 전함량법을 사용할 경우 복원전·후에 변화를 확인 할 수 없어 토양복원이 실패한 것으로 오해할 수 있다. 따라서 토양 내 중금속 또는 비소 안정화에 대한 효율을 평가하기 위한 적절한 방법이 필요하다.

본 연구에서는 폐석탄광 주변 경작지 토양을 채취하여 토양 내 비소농도와 존재형태를 확인하고 토양안정화 공법의 효율성을 평가하기 위한 방법을 도출하고자 하였다. 또한 광산슬러지 분진발생을 억제하기 위해 광산슬러지 펠렛을 제조하여 비소제거 효율을 평가하고 기존에 토양안정화제로 주로 사용한 석회석과 제강슬래그의 효율성과 비교하여 광산슬러지 펠렛의 적용성을 평가하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 폐석탄광 주변 비소오염토양 채취 및 특성분석

실험에 사용한 토양은 강원도 정선, 영월, 태백일대의 폐석탄광을 대상으로 주변의 경작지에서 채취하였다. 대상 광산은 삼척탄전과 영월탄전에 포함된 함태, 동원, 동해, 옥동탄광이며 토양시료는 폐석탄광 주변 밭토양과 논토양 3개 필지에서 토양오염공정시험법을 따라 채취하였다. 특히, 삼척탄전은 동단인 강원도 삼척시 도계읍부터 서단인 강원도 정선군 신동읍에 이르는 대규모 탄전으로 고생태 평안계 대석회암통에 속하는 무연탄전이다 (Lee *et al.*, 2007). 국내 우수한 탄질의 석탄을 생산하는 다수의 탄광이 포함되어 국내 석탄생산량의 절반을 차지하였으나, 과거 석탄합리화사업 이후 대부분 폐광하고 현재는 폐탄광주변의 토양과 수계에 다량의 중금속 오염을 유발하는 원인으로 알려져 있다 (Cheong, 2004; Jung, 2003). 토양시료는 경작지에서 작물에 직접적인 영향을 줄 수 있는 상부 20 cm깊이의 표토를 채취하였다. 채취한 토양시료는 실내에서 자연건조 후 2 mm크기로 체가름을 하여 실험에 사용하였다.

토양오염공정시험법을 사용하여 채취한 토양 내 비소의 농도를 확인하였다 (KMoE, 2010). 토양오염공정시험법은 질산(HNO₃)과 염산(HCl)을 1:3으로 혼합한 왕수(Aqua-regia)를 이용하여 토양 내 중금속 및 비소의

Table 1. Sequential extraction process for As in soil

Step	Fraction	Extractant	Geochemical Mobility
I	Non-specifically sorbed	(NH ₄) ₂ SO ₄	High
II	Specifically sorbed	(NH ₄)H ₂ PO ₄	↑
III	Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al phase	NH ₄ oxalate buffer (pH 3.25)	Intermediate
IV	Well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al	NH ₄ oxalate buffer + ascorbic acid (pH 3.25)	↓
V	Residual	Aqua Regia	Low

농도를 평가하는 방법으로 경작지의 비소오염에 대해 25 mg/kg (우려기준)과 75 mg/kg (대책기준)을 기준으로 오염여부를 평가한다. 연속추출법을 이용하여 채취한 토양 내 비소의 존재형태를 확인하였으며 (Wenzel, 2001), 이를 바탕으로 토양 내 비소의 이동성과 확산가능성을 평가하였다. 각 단계별 평가방법은 Table 1과 같다.

2.2. 광산슬러지 펠렛 준비 및 비소제거 특성 평가

광산슬러지의 적용성을 향상하고자 광산슬러지를 미강과 혼합하여 광산슬러지 펠렛을 제조하였다. 건조한 미강분말과 광산슬러지를 3:7의 비율로 혼합하여 펠렛타이저 (pelletizer)를 이용하여 압력을 가해 원주형의 광산슬러지 펠렛을 제조하였다. 이때 만들어진 광산슬러지 펠렛은 직경 0.5 cm 높이 1.0 cm의 크기로 조절하였다.

제조한 광산슬러지 펠렛의 활용 가능성을 확인하기 위해 금속광산 주변 토양복원에 주로 사용한 석회석과 제강슬래그의 비소안정화 효율과 비교하여 평가하였다. 토양에 적용하기에 앞서 각 안정화제들의 용액 내 비소 제거여부를 확인하였다. 이를 위해 Sodium arsenate를 이용하여 초기 비소농도를 180 mg/L로 제조하였다. 비소용액 40 mL와 광산슬러지 펠렛, 석회석, 제강슬래그 0.5 g을 각각 혼합하여 약 24시간동안 100 rpm으로 교반하였다. 반응 후 상등액 채취하여 0.45 μm 필터로 여과하고 비소농도를 측정하였다. 초기 비소농도와 반응 후 상등액의 비소농도의 차이를 확인하여 광산슬러지 펠렛, 석회석, 제강슬래그에 의해 용액으로부터 제거된 비소농도를 측정하였다. 용액 내 비소 농도는 ICP-OES (optima 7300DV, Perkin Elmer, USA)로 측정하였다.

2.3. 토양 내 비소 안정화 평가방법 도출

폐석탄광 주변 토양을 대상으로 비소의 안정화 평가에 적합한 방법을 도출하기 위해 광산슬러지 펠렛을 토양과 혼합하여 안정화를 유도한 후 용출실험을 수행하였다. 광산슬러지 펠렛은 토양 무게(10 g)를 기준으로 3 wt%를 혼합하였고, 수분함량은 20%로 조절하였다. 토양과 광산슬러지 펠렛의 혼합비는 선행연구 (Ko *et al.*, 2015)를 바탕으로 최적혼합비를 도출한 것으로 이후 토양 내 비소 안정화 실험에서도 동일한 혼합비를 적용하였다. 광산슬러지 펠렛과 혼합한 토양은 약 7일 동안 상온에서 보관 후 토양시료 5 g을 취하여 안정화 효율을 평가하였으며 모든 용출실험을 반복실험을 수행하였다. 토양 내 비소 안정화 효율평가는 toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), 0.43 M HNO₃, 1 M NaH₂PO₄ 용액을 사용하였다. TCLP는 미국 환경청에서 제시한 방법으로 고체시료 내 독성원소의 용출법으로 사용한다 (US EPA, 1992). 0.43 M HNO₃용액은 토양 내 용출 가능한 금속원소의 농도를 평가하는 국제표준법이다 (ISO 17586, 2016). 1 M NaH₂PO₄용액은 인산염과 비소의 경쟁흡착반응을 이용하여 용출 가능한 비소의 농도를 평가하는 방법으로 연속추출방법 중 일부를 활용하였다. 본 실험에서 사용한 안정화 평가방법은 토양 내 비소 거동에 상이한 영향을 미쳐 용출을 유도하는 방법으로 동일한 토양에 대해서도 적용방법에 따라 다른 결과를 보여줄 수 있다. 각 평가방법의 세부사항은 Table 2와 같다.

2.4. 토양 내 비소 안정화 칼럼실험

안정화제를 사용하여 토양 내 비소 안정화 처리 후

Table 2. Evaluation method for arsenic stabilization efficiency in soil

	TCLP	ISO 17586:2016	Phosphate
Extractant	Acetic acid	0.43 M HNO ₃	1 M NaH ₂ PO ₄
Solid : Liquid	1:20	1:10	1:50
Reaction condition	18 h, 25 °C, 30 rpm	4 h, 20 °C, 25 rpm	20 h, 25 °C, 30 rpm

칼럼실험을 통해 용출환경에서 토양 내 비소 안정화를 평가하였다. 실험에 사용한 토양은 동원탄광 주변 경작지에서 채취한 토양을 사용하였다. 안정화제는 광산 슬러지 펠렛, 석회석과 제강슬래그 혼합물 (w:w=1:2), 석회석과 광산슬러지 혼합물(w:w=1:2)을 사용하였다. 안정화제와 토양은 균일하게 혼합하였으며 안정화 처리를 하지 않은 칼럼을 추가로 조성하여 대조군 (control)으로 활용 하였다. 실험에 사용한 칼럼은 직경 10 cm, 높이 20 cm의 원주형 아크릴 칼럼이고 용출액은 0.43 M HNO₃ 용액을 사용하였다. 토양 1.75 kg과 안정화제 0.05 kg (3 wt%)을 혼합하여 토양칼럼을 조성하고, 물다짐을 통해 칼럼 내 토양을 압밀하였다. 토양칼럼의 겉보기밀도(bulk density)는 약 1.1 g/cm³으로 느슨한 점토에 해당한다. 토양 내 비소 안정화 효율을 평가하기 위해 용액은 상향식으로 주입하였으며 주입속도는 0.16 mL/min으로 하루에 약 0.4 pore volume에 해당한다. 비소 안정화 칼럼에 용출액의 주입은 총 8 PV

(20일)동안 수행하였다. 실험을 진행하면서 주기적으로 토양칼럼을 통과한 침출수를 채취하고 0.45 μm 필터로 여과하여 시간에 따른 비소 용출량을 ICP-OES (optima 7300DV, Perkin Elmer, USA)로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 폐석탄광 주변 토양 내 비소 전함량 및 존재 형태 평가

강원도 일대 폐석탄광인 함태, 동원, 동해, 옥동탄광 주변 경작지에서 채취한 토양 내 비소의 전함량을 확인하였다. 각 광산별 토양시료의 평균비소 농도는 7.7±1.9 mg/kg (함태), 66.2±22.0 mg/kg (동원), 59.0±13.3 mg/kg (동해), 39.8±2.3 mg/kg (옥동)으로 나타났다. 동원, 동해, 옥동탄광 주변의 비소오염도가 상대적으로 높게 나타났으며, 국내 토양오염공정시험법에서 제시하는 경작지의 비소오염 우려기준(25 mg/kg)을

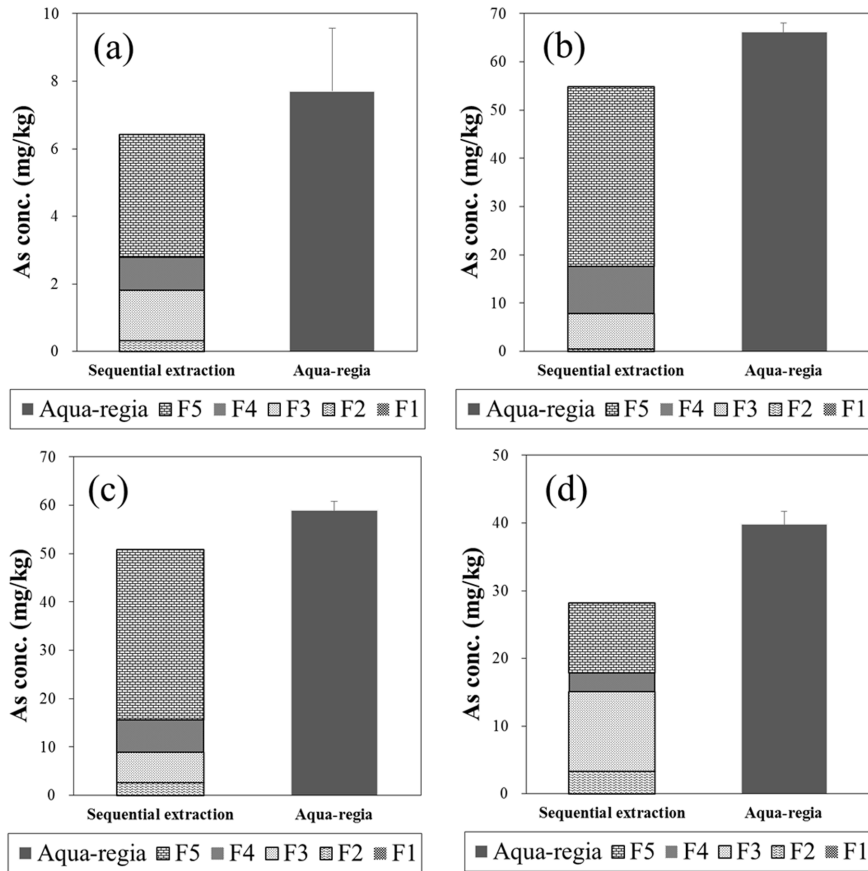


Fig. 1. As concentration in soil by aqua-regia digestion and sequential extraction. (a) Ham-Tae mine, (b) Dong-Won mine, (c) Dong-Hae mine, (d) Ok-Dong mine.

초과한 것으로 나타났다. 토양 내 비소 안정화 적용대상은 토양에 존재하는 모든 비소가 아니라 상대적으로 이동도가 높은 형태의 비소이다. 연속추출법은 토양 내 비소의 존재형태를 구분하여 평가할 수 있는 방법으로 존재형태에 따라 토양 내 비소의 상대적 이동도를 확인할 수 있다. 안정화공법의 대상이 되는 존재형태는 1단계(Non-specifically sorbed)와 2단계(Specifically sorbed)이고 경우에 따라 3단계(Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al phase)를 포함하기도 한다 (Ko *et al.*, 2013).

함태탄광의 토양은 채취한 시료 중 가장 낮은 비소 농도를 보였고 이동도가 높은 연속추출 1, 2, 3단계의 농도가 1.8 mg/kg으로 나타나 비소의 오염도와 이동도가 모두 낮은 특성을 보였다 (Fig. 1a). 따라서 함태 토양은 토양복원공법을 적용할 필요가 없는 것으로 판단된다. 그러나 토양오염 우려기준을 초과한 동원, 동해, 옥동 탄광의 경우 상대적으로 이동도가 높은 비소의 농도가 각각 7.8 mg/kg, 8.9 mg/kg, 15.1 mg/kg으로 나타났다 (Fig. 1b-1d). 이상의 결과는 대상광산 토양 1 kg에 안정화 공법을 적용할 경우 안정화제가 약 8 mg ~ 15 mg의 비소 안정화능을 갖추어야 함을 보여주는 것으로 이는 본 실험에 사용할 안정화제의 안정화 효율 평가를 통해 확인할 수 있다.

3.2. 광산슬러지 펠릿 준비 및 비소제거 특성평가

광산배수 처리과정에서 발생하는 광산슬러지는 주로 철(수)산화물로 구성되어 있어 용액 내 비소를 빠르게 흡착하고 그 이동도를 감소할 수 있으며 5가 비소 최대 흡착량은 19.9 mg-As(V)/g-AMDS로 알려져 있다 (Ko *et al.*, 2013). 또한 광산슬러지를 사용하여 토양 안정화를 적용한 경우 토양 내 비소의 이동도를 저감하여 작물로 전이되는 비소를 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다 (Ko *et al.*, 2015). 본 연구에서는 광산슬러

지와 미강을 혼합하여 광산슬러지를 펠릿의 형태로 만들어 토양 내 비소 안정화제로 활용하였다 (Fig. 2a). 광산슬러지 펠릿, 석회석, 제강슬래그를 사용하여 용액 내 비소 제거를 확인한 결과 광산슬러지 펠릿이 반응시킨 180 mg/L의 비소를 제거하여 가장 높은 효율을 보였다 (Fig. 2b). 이러한 결과는 선행연구에서 보고된 광산슬러지의 비소제거기작 특성을 광산슬러지 펠릿이 유지하고 있음을 보여주는 결과로 광산슬러지 펠릿이 토양으로부터 용출되는 비소를 빠르게 제거하여 토양 내 비소의 안정화에 효과적일 수 있음을 나타낸다. 실험에 사용한 석회석과 제강슬래그는 용액 내 비소를 제거하지 못하는 것으로 나타나 향후 토양에 적용 하더라도 토양으로부터 용출되는 비소의 이동도에 미치는 영향이 광산슬러지 펠릿과 비교하여 작을 것으로 판단된다.

3.3. 토양 내 비소 안정화 평가방법 도출

TCLP용액을 사용하여 용출 가능한 토양 내 비소의 농도를 측정된 결과 모든 조건에서 비소가 용출되지 않았다 (Fig. 3). 특히, 안정화제와 혼합하지 않은 대조군 토양에서도 비소의 용출이 나타나지 않아 본 실험에서 사용한 토양을 대상으로 TCLP법은 토양 내 비소의 용출거동 평가에 적합하지 않은 것으로 판단된다. 0.43 M HNO₃용액과 1 M NaH₂PO₄ 용액을 사용한 용출실험에서는 안정화제를 혼합하지 않은 대조군 토양에서 최대 2.0 mg/kg의 비소가 용출된 반면 안정화제와 혼합한 안정화 토양시료에서는 최대 0.8 mg/kg의 비소가 용출되었다. 또한, 광산슬러지 펠릿을 이용한 안정화 토양을 대상으로 1 M NaH₂PO₄ 용액을 사용하여 토양 내 비소를 용출한 실험에서는 0.43 M HNO₃용액을 사용한 용출 실험 보다 많은량의 비소가 용출되었다. 이러한 결과는 광산슬러지 펠릿에 흡착된 비소가 인산염에 의해 탈착되는 과정에서 나타난 결과로 1 M NaH₂PO₄ 용액을 사용하여 안정화 효율을

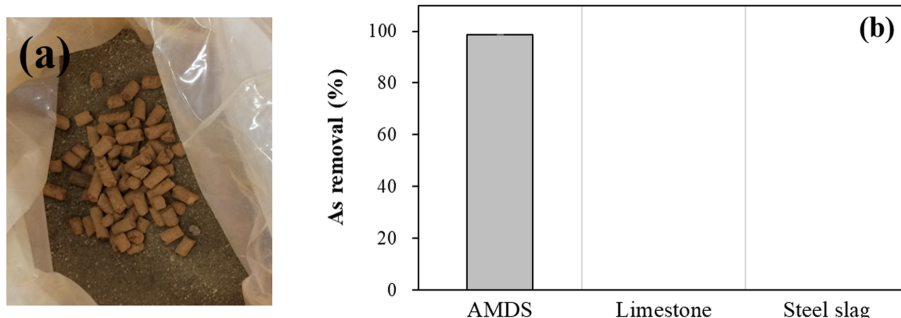


Fig. 2. (a) Acid mine drainage sludge (AMDS) pellet and (b) As removal ratio by AMDS pellet, limestone and steel slag.

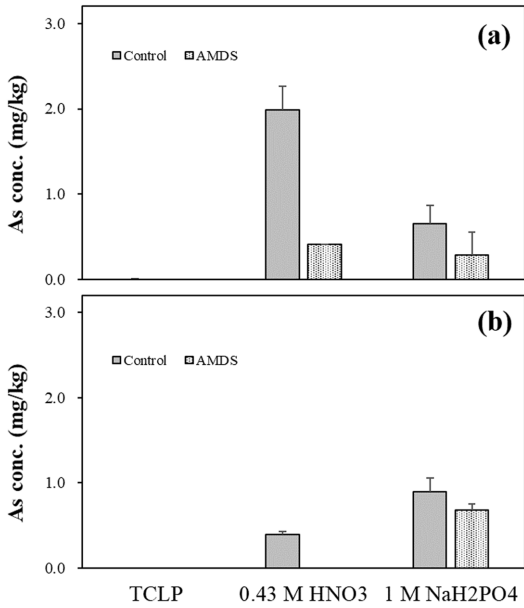


Fig. 3. Arsenic concentrations in leachate from soil column (a) Dong-Won mine, (b) Dong-Hae mine.

평가할 경우 0.43 M HNO₃ 용액 보다 상대적으로 더 낮은 비소 안정화 효율을 보여줄 수 있다. 이상의 결과로 보아 본 실험에서는 0.43 M HNO 용액을 사용하여 토양 내 비소 안정화 효율을 평가하였다.

3.4. 토양 내 비소 안정화 칼럼실험

광산슬러지 펠렛을 이용한 토양 내 비소 안정화 실험을 수행하였다. 폐석탄광인 동원탄광 주변 경작지에서 채취한 토양과 광산슬러지 펠렛, 석회석+제강슬래그, 석회석+광산슬러지 펠렛을 각각 혼합하여 안정화 처리 후 칼럼의 침출수를 주기적으로 채취하여 용출된 비소의 농도를 확인하였다 (Fig. 4). 침출수의 pH는 초기에 약 8.0에서 시간이 경과함에 따라 점차 감소하였으며 8 PV에는 모든 칼럼에서 pH 3.0이하로 나타났다. 또한 침출수의 EC는 시간이 경과함에 따라 점차 증가하였고 최대 40 mS/cm의 값을 보였다. EC의 증가는 토양 칼럼내부 공극수에 이온의 농도가 점차 증가하기 때문으로, 이는 주입수와 토양이 반응하여 토양으로부터 다양한 이온이 용출된 결과로 판단된다. 칼럼을 통과한 침출수의 pH와 EC의 결과로 보아 토양 칼럼 내부가 점차 산성 환경으로 변화하면서 비소를 포함한 토양 내 다양한 무기이온의 지구화학적 이동도가 증가하여 용출된 것으로 판단된다.

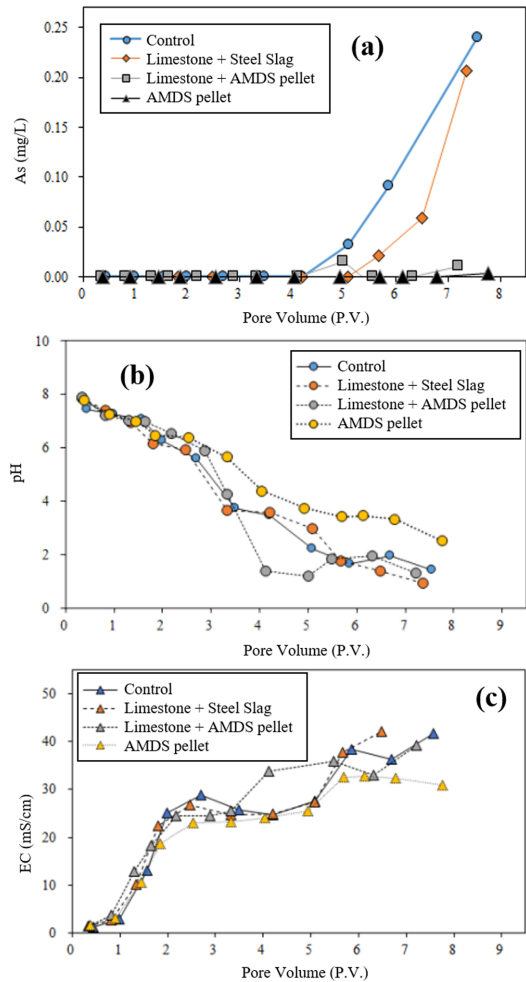


Fig. 4. Variation of (a) As, (b) pH, and (c) EC in leachate from As stabilization in soil column.

토양 칼럼 침출수의 비소 농도는 약 4 PV 이후 안정화처리를 하지 않은 대조군 칼럼에서 점차 증가하였다. 또한 석회석과 제강슬래그를 혼합하여 안정화를 적용한 칼럼에서는 약 5.5 PV 이후 침출수의 비소농도가 점차 증가하였다. 이후 약 8 PV까지 모니터링을 수행한 결과 광산슬러지 펠렛을 사용한 칼럼에서만 비소의 용출이 나타나지 않아 광산슬러지 펠렛에 의한 토양 내 비소 안정화가 잘 진행된 것으로 판단된다. 토양 내 비소의 용출은 pH 변화에 영향을 받는 것으로 판단된다. 그러나 광산슬러지 펠렛과 같은 적절한 안정화제를 선택하여 적용한다면 토양 내 비소의 이동도를 감소시켜 토양 주변 환경으로 확산되는 과정을 막을 수 있는 것으로 나타났다. 또한 본 칼럼실험에서 사용한 주입액은

0.43 M HNO₃ 용액으로 매우강한 산성용액임을 감안 하였을 때, 실제 토양환경에서 광산슬러지 펠렛을 활용한 비소 안정화는 매우 효과적일 것으로 판단된다.

4. 결 론

폐석탄광 주변 발토양과 논토양을 대상으로 비소 농도와 존재형태를 확인하였다. 또한 토양 내 비소 이동도 저감에 효과적인 광산슬러지를 미강과 혼합하여 펠렛으로 만들어 토양안정화제로 활용하였다. 폐석탄광 주변에서 채취한 토양 시료 중 동원, 동해, 옥동탄광 주변 토양에서 토양오염우려기준을 초과하는 비소 농도를 보였으며 이중 상대적으로 이동도가 높은 형태의 비소가 각각 7.8 mg/kg, 8.9 mg/kg, 15.1 mg/kg으로 나타났다. 광산슬러지 펠렛은 분말형태의 광산슬러지에 비해 결정화된 형태로 토양과 혼합하는 과정에서 분진이 발생하지 않아 적용성이 매우 좋고 광산슬러지가 갖는 비소의 흡착 제거능을 유지하고 있는 것으로 확인하였다. 기존의 토양오염공정시험법은 토양 내 비소의 전함량을 확인하는 방법으로 안정화 공법의 효율을 평가하기에는 적합하지 않다. 이는 토양 내 비소를 완전히 제거하지 않고 이동도를 감소시켜 주변 환경으로 확산을 방지하는 토양 안정화공법의 특징을 고려하지 않은 방법으로 전함량 용출법이 아닌 적절한 평가방법이 필요하다. 이 연구에서 평가한 세가지 용출법 중 0.43 M HNO₃와 1 M NaH₂PO₄용액을 이용한 용출법이 토양 내 비소 안정화 효율평가에 적합한 것으로 나타났다. 광산슬러지 펠렛, 석회석과 제강슬래그를 사용하여 안정화 처리를 한 비소오염 토양에 반응용액을 연속하여 흘려주는 칼럼실험을 통해 토양 내 비소 안정화를 평가하였다. 산성환경을 조성하여 토양 내 이온의 지구화학적 이동도가 증가하는 조건에서 광산슬러지 펠렛을 적용한 칼럼보다 폐금속광 주변 토양 안정화에 주로 사용하였던 석회석과 제강슬래그를 이용한 칼럼에서 비소의 용출이 활발하게 나타났다. 이는 광산슬러지 펠렛이 토양 내 비소 안정화에 더욱 효과적임을 보여주는 결과로, 향후 폐석탄광 주변 토양 복원에 광산슬러지 펠렛을 활용한다면 효과적인 토양 내 비소 안정화가 가능할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2017R1A6A3A

04008168) 과 한국광해관리공단 광해방지기술개발사업의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

- Camm, G.S., Glass, H.J., Bryce, D.W. and Butcher, A.R. (2004) Characterisation of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK. *J. Geochem. Explor.* v.82, p.1-15.
- Cheong, Y.W. (2004) An Overview of coal mine drainage treatment. *Econ. Environ. Geol.*, v.37, p.107-111.
- ISO 17586:2016 (2016) Soil quality-Extraction of trace elements using dilute nitric acid. 14p.
- Jang, M., Hwang, J.S., Choi, S.I. and Park, J.K. (2005) Remediation of arsenic contaminated soils and washing effluents. *Chemosphere*, v.60, p.344-354.
- Jung, M.C. (2003) Environmental assessment for acid mine grainage by past coal mining activities in the Youngwol, Jungseon, and Pyungchang areas, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.36, p.111-121.
- Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N.K., Murtaza, B., Bibi, I. and Dumat, C. (2017) A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *J. Geochem. Explor.* v.182, p.247-268.
- KMoE (2010) Soil Environment Standard Test, Soil Environment Preservation Act, Korean Ministry of Environment, Seoul, 291p.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Bang, S.B., Lee, J.S., Ko, J.I. and Kim, K.W. (2010) An investigation of arsenic stabilization in contaminated soil in the vicinity of abandoned mine using various soil additives. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.* v.47, p.834-843.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Lee, J.S., Ko, J.I., and Kim, K.W. (2013) Arsenic immobilization in water and soil using acid mine drainage sludge. *Appl. Geochem.*, v.35, p.1-6.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Park, H.S. and Kim, K.W. (2015) Field assessment of arsenic immobilization in soil amended with iron rich acid mine drainage sludge. *J. Clean. Prod.* v.108, p.1073-1080.
- Kwon, J.C., Lee, J.S. and Jung, M.C. (2012) Arsenic contamination in agricultural soils surrounding mining sites in relation to geology and mineralization types. *Appl. Geochem.* v.27 p.1020-1026.
- Lee, H.G., Moon, H.S. and Oh, M.S. (2007) Economic Mineral Deposits in Korea. ACANET, Seoul, 762p.
- Lee, H.K., Kim, D.Y., Kim, J.S., Ji, M.K., Han, Y.S., Park, Y.T., Yun, H.S. and Choi, J.Y. (2015) As(III) and As(V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads. *J. Hazar. Mater.* v.292, p.146-154.
- USEPA, (1992) Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure. 35p.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.*, v.366, p.701-721.
- Wenzel, W., Kirchaumer, N., Prohaska, T., Stinger, G., Lombi, E. and Adriano, D. (2001) Arsenic fraction in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, v.436, p.309-323.