

제강슬래그와 CaO를 이용한 폐광산 주변 중금속 오염 농경지 토양의 안정화 처리 연구

손정호¹ · 노 훈¹ · 이선영¹ · 김성규¹ · 김길홍¹ · 박종규¹ · 양재규² · 장윤영^{1*}

¹광운대학교 환경공학과, ²광운대학교 교양학부

Stabilization of Heavy Metal Contaminated Paddy Soils near Abandoned Mine with Steel Slag and CaO

Jung-Ho Son¹ · Hoon Roh¹ · Sun-Young Lee¹ · Sung-Kyu Kim¹ · Gil-Hong Kim¹ · Joong-Kyu Park¹ · Jae-Kyu Yang² · Yoon-Young Chang^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²Division of General Education, Kwangwoon University

ABSTRACT

Applicability of CaO and steel slag as stabilizers in the treatment of field and paddy soils near Pungjeong mine contaminated with arsenic and cationic heavy metals was investigated from batch and column experiments. Immobilization of heavy metals was evaluated by TCLP dissolution test. Immobility of heavy metal ions was less than 15% when steel slag alone was used. This result suggests that Fe₂O₃ and SiO₂, known as the major component of steel slag, have little effect for the immobilization of heavy metal ions due to acidity of TCLP solution. Immobilization of cationic heavy metals was little affected by the ratio of CaO and steel slag while arsenic removal was increased as the ratio of steel slag to CaO increased. In the column test, concentrations of both arsenic and cationic heavy metals in effluents were below the water discharge guideline over the entire reaction period. This result can be explained by the immobilization of cationic heavy metals from the increased pH in soil solution as well as by the formation of insoluble Ca₃(AsO₄)₂. From this work, it is possible to suggest that arsenic and cationic heavy metals can be concurrently stabilized by application of both CaO and steel slag.

Key words : Stabilization, Heavy metal, Arsenic, Steel slag, CaO

요 약 문

비소 및 여러 양이온 중금속으로 오염된 풍정광산 주변 밭토양 및 논토양의 안정화처리를 위해 CaO 및 제강슬래그를 여러 혼합비로 사용하였을 때의 적용성을 회분식 및 컬럼반응기를 이용하여 연구하였다. TCLP 용출시험법을 이용하여 안정화제 처리 전후의 중금속 고정화도 변화를 평가하였다. 안정화제로 제강슬래그만 사용한 경우에는 비소 및 양이온 중금속 모두에서 고정화도가 15% 이하로서 높지 않았다. 이러한 것은 제강슬래그 주요 성분인 Fe₂O₃와 SiO₂에 의한 중금속들의 안정화효과가 크지 않은 것과 제강슬래그 자체에 함유된 CaO에 의한 토양 pH 상승효과가 용출실험에 사용한 TCLP 용액의 산성도에 의해 상쇄된 것에 기인하여 나타난 것으로 여겨진다. CaO와 제강슬래그를 함께 사용한 경우에는 주입비율의 차이에 따른 양이온 중금속 제거율은 큰 변화가 없었으나 제강슬래그의 비를 높여 줄수록 비소의 제거율의 증가를 가져왔다. 컬럼실험에서도 CaO와 제강슬래그를 함께 주입한 경우 비소 및 양이온 중금속들의 용출농도는 처리기간 동안 수질배출허용 기준이하로 나왔다. 이것은 양이온 중금속의 경우 CaO 사용에 따른 pH 증가함에 따른 중금속의 고정화, 비소의 경우는 CaO에서 유리된 Ca²⁺와 AsO₄³⁻와의 반응에 의해서 생

*Corresponding author : yychang@kw.ac.kr

원고접수일 : 2009. 11. 2 심사일 : 2009. 11. 5 게재승인일 : 2009. 12. 11

질의 및 토의 : 2010. 2. 28 까지

성되는 난용성의 $Ca_3(AsO_4)_2$ 가 생성되는 것에 기인한 결과로 판단된다. 비소 및 양이온 중금속이 함께 오염된 토양의 안정화에 CaO와 제강슬래그를 함께 주입할 경우 복합오염물질을 효과적으로 안정화처리가 가능함을 알 수 있었다.

주제어 : 안정화, 중금속, 비소, 제강슬래그, CaO

1. 서 론

휴 · 폐광산에서 발생하는 오염물질들은 주로 As, Cd, Cu, Pb, Zn 등의 유해성 무기물질들이며, 이들은 주변의 토양, 하천수/지하수, 식물 및 주민들에게 직 · 간접적인 악영향을 미친다(서영진 외, 2002; 정명채 외, 2004; 김은이 외, 2005; 양재규 외, 2005; 김정대, 2005). 이러한 환경오염원에 대한 조사, 평가 및 복원기술은 국내외에서 1990년대에 와서 활발히 진행되고 있으며, 대표적인 기술은 오염물질에 따라 토양오염 확산방지기술, 토양오염 정화기술, 산성광산배수(acid mine drainage) 처리기술 그리고 오염지하수 정화기술 등으로 구분할 수 있다(김수삼 외, 2003).

오염원의 물리화학적 특성을 기초로 토양및수계오염의 지역적 특성에 적합한 기술을 경제적으로 적용함으로써 광산 주변지역을 개발 이전의 자연환경으로 환원시켜 쾌적한 환경을 이룰 수 있도록 기술적용이 이루어져야 하며, 적용 가능한 기술은 고형화안정화, 동전기정화, 토양 세정, 열탈착, 식물정화, 자연저감 등이 있다(김수삼 외, 2003; 이민효 외, 2006; 양재규 외, 2006).

이중 고형화안정화 기술은 미국의 SITE program 중에서 이동처리(ex-situ) 기술의 30%를 차지하고 있으며 오염물질의 중간 및 최종처리에 가장 적합한 기술로 인정되고 있다. 이 기술에서 안정화는 오염토양 중 중금속의 용해성, 유동성 또는 독성형태를 최소화하기 위하여 중금속의 형태를 변형하는 것으로 타 기술에 비하여 1) 부피 감소, 2) 표면적 감소, 3) 용해성 감소, 4) 독성감소 등의 장점이 있다 (Jurate et al, 2008; FRTR, 2002). 그런데 고형화안정화 기술 적용시의 소요비용은 사용된 물질이나 시약, 부지 크기 그리고 오염물질의 화학적 성질에 따라 다르다. 선택된 공정의 적용성을 극대화하기 위한 중요한 요소는 시약의 적절한 선택이다. 고형화안정화공정을 위해서는 많은 양의 시약과 첨가제를 현장으로 옮겨야 한다. 시약과 첨가제를 이동시키는데 소요되는 비용은 전체 소요비용 중 많은 부분을 차지하고, 부지가 멀리 떨어진 경우에는 경제성이 떨어진다.

본 연구는 풍정광산 주변 오염토양(농경지)에 대해서 부지특성을 고려한 최적 복원공법을 선정하고 현장적용을 실시하기 전의 선행 연구 단계로서 기초자료를 도출하는

데 목적을 두고 중금속의 안정성을 높이는데 유효하게 적용되고 있는 CaO와 폐지원의 재활용을 통해 복원비용을 경제적 수준으로 높이기 위하여 제강 슬래그를 사용하여 적절한 혼합비에서 토양 중 중금속의 용출을 억제하기 위한 안정화 실험을 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상시료 및 물리화학적 특성

본 실험에 사용된 토양은 사전 현장조사 결과를 바탕으로 풍정광산 대상지역의 농경지 오염토양 중 논과 밭 지목별 우려기준 및 대책기준을 초과한 583-1답(논), 1001-2전(밭) 일대를 선정하였다. 각 지목별 3개 지점에서 표층(20 cm 이내)을 제거하고 중간층(60 cm 이내)의 토양을 채취하여 토양 교반기로 균일하게 혼합한 후 일정한 두께로 직사광선이 닿지 않은 장소에서 풍건시켜 나무망치로 분쇄한 후, 토양의 물리화학적 특성 분석 및 회분식 실험의 경우에 실험표준체 #10(2.00 mm)을 통과한 토양을 사용하였으며, 컬럼실험의 경우에는 현장성을 최대한 유지하기 위하여 10 mM 이상의 토양을 제외한 토양시료를 사용하였다.

토양의 입경분포분석은 mud size 이상의 토양은 ASTM 표준체를 이용하여 습식체질로 분리하였으며, mud size class 이상의 경우 피펫팅법을 통하여 미국농무성(USDA)에 의한 입도 분류를 실시하였다. 토양 pH와 전기전도도(EC)는 토양과 증류수의 비율을 1:5(w/w)가 되도록 혼합하여 1시간 동안 진탕시킨 후 상등액을 분리하여 상등액의 pH와 EC를 측정하였다. 유기물 함량은 토양시료를 적당량 취하여 도가니에 담아 전기로에서 $600 \pm 25^\circ\text{C}$ 의 온도로 3시간 동안 강열한 후 데시케이터에서 방냉하여 측정된 무게와 실온에서 풍건시킨 같은 양의 토양시료 무게차로 측정하였으며, 양이온교환능력(CEC)은 EPA Method 9081법에 의하여 측정하였다(US EPA, 1998).

2.2. 실험장치 및 방법

대상토양시료의 중금속 오염농도는 국내 토양환경보전법에서 정한 토양오염공정시험법을 채택하여 측정하였으며, 그 방법은 다음과 같다. 먼저 100 mL 삼각플라스크에 토양 10 g과 납, 카드뮴, 구리의 경우 0.1 N HCl, 비소의

경우 1 N HCl 50 mL를 넣어 항온수평진탕기(100회/분, 진폭 10 cm)에서 30°C를 유지하면서 1시간(납, 카드뮴, 구리) 또는 30분(비소)동안 진탕하고, 전함량 분석대상 물질인 아연의 경우 100 mesh(0.15 mM)로 체 거름한 시료를 균일하게 혼합한 후, 왕수분해법(HCl 21 mL + HNO 7 mL)을 이용하여 완전분해 후 여과지(5B, ToyoRoshi Kaisha)로 여과하였으며, 여과액을 ICP-OES(Perkin Elmer Optima 2000 DV, USA)를 이용하여 분석하였다.

토양 중 중금속의 독성용출시험을 위하여 미국의 환경 보호청에서 가장 일반적으로 사용하는 폐기물의 시험방법인 TCLP 분석시험을 수행하였으며, 이는 유독성 물질을 함유한 폐기물을 매립한다고 가정하였을 때 약산성의 용출액에 의하여 유독성 물질이 얼마나 용출하는지 평가하는 것으로 폐기물 처분의 방법을 결정하는데 유용한 정보를 제공한다. 시험방법은 USEPA method 1311에 따라 토양시료와 용매를 1 : 20의 혼합비로 혼합하여 수직교반기를 이용하여 30 ± 2 rpm, 23 ± 2°C 조건에서 18 ± 2시간 동안 용출한 뒤 glass fiber filter를 사용하여 여과하였다. 여과액은 1 N HNO를 이용하여 pH 2 이하로 조절하여 보관한 뒤 ICP-OES로 분석하였다. 이 때 토양시료의 pH 값에 따라 Table 1에 나타난 바와 같이 다른 조건의 용매를 사용하였는데, 측정 pH < 5.0일 경우에는 1번 용매를 사용하고, pH > 5.0인 경우에는 2번 용액을 사용하여 분석하였다(USEPA, 1998)

TCLP 분석과 아울러 약산성의 인공강우조건(도시지역 또는 인구 밀집지역)에서 중금속의 용출특성을 나타내는 SPLP 분석시험을 USEPA method 1312에 의하여 수행하였다. 시험방법은 먼저 토양시료와 용매를 1 : 20 혼합비로 혼합하여 수직교반기를 이용하여 30 ± 2 rpm, 22.5 ± 3°C 조건에서 20시간 동안 용출한 뒤 0.45 µm membrane filter를 사용하여 여과하였다. 용출액 제조는 HSO/HNO 용액이 원액일 경우는 pH가 매우 낮아 pH 조절에 문제점이 있어 HSO/HNO = 6 : 4 무계비로 제조한 용액으로 pH 5 ± 0.05의 추출용액을 제조해서 사용하였다(US EPA, 1998).

연속추출방법(Sequential Extraction)은 토양 내 중금속의 결합존재 형태를 규명하기 위하여 토양 내 구성광물을 선택적으로 용출시키는 방법으로 중금속 성분의 존재형태

와 이동도 및 생체흡수도를 연구하는데 크게 활용되고 있으며, 본 실험에서는 중금속의 존재 형태를 알아보기 위해 Tessier et al. (1979)가 제시한 방법에 따라 Exchangeable, Bound to carbonate or specially adsorbed, Bound to Fe or Mn oxide, Bound to organic and sulfide, Residual 등 5단계의 형태로 추출하였다 (Tessier et al, 1979; 정명채, 1994).

2.3. 회분식 안정화 실험

연구 대상지역에 적용할 적정 처리재료 선발 및 적정 처리량을 산정하기 위하여 회분식 실험을 통해 안정화제 종류 및 혼합비에 따른 중금속의 처리효율을 알아보았다. 회분식 실험에서 안정화 효과를 얻기 위해 사용한 안정화제는 세련소의 산업부산물인 용융 제강슬래그(전기로)를 Slag Atomizing 기법으로 처리한 풍쇄 슬래그와 토양 계량용 CaO를 관련업체에서 확보하였으며 그 성상은 Table 2와 같다.

대상토양시료 300 g에 대해서 혼합비 0 : 5, 3 : 5, 5 : 0, 5 : 1, 5 : 3, 5 : 5로 CaO(입경범위: 5.0~3.35 mM)와 제강슬래그(입경범위: 3.35~2.0 mM)를 정량하고, 증류수를 농도양의 경우 2 pore volume인 122.4 mL, 발토양의 경우 2 pore volume인 118.8 mL와 함께 500 mL 용량의 HDPE 용기에 주입하여 완전 혼합한 후, 25로 유지되어 있는 인큐베이터에서 3일간 안정화 반응을 진행하였다. 반

Table 2. Composition of the used stabilizers

| Stabilizer | Particle size distribution (wt %) | Composition (wt %) | pH |
|------------|---|---------------------------------------|------|
| Steel Slag | Above 6.8 mM : 0.1 | CaO : 17.2 | 9.59 |
| | 6.8~5.0 mM : 1.2 | Fe ₂ O ₃ : 44.2 | |
| | 5.0~3.35 mM : 11.4 | SiO ₂ : 20.0 | |
| | 3.35~2.0 mM : 67.5 | Al ₂ O ₃ : 7.6 | |
| | Below 2.0 mM : 19.8 | MgO : 6.2 Others : 4.6 | |
| Lime (CaO) | Above 6.8 mM : 1.9 | - | 12.3 |
| | 6.8~5.0 mM : 22.1 | | |
| | 5.0~3.35 mM : 26.4 | | |
| | 3.35~2.0 mM : 24.5 Below 2.0 mM : 25.1 | | |

Table 1. pH range for application of TCLP solutions

| pH value | Extraction fluid |
|----------|---|
| pH < 5.0 | Solution 1 Add 5.7 mL acetic acid to 500 mL of reagent water. Add 64.3 mL of 1 N NaOH, and dilute to a volume of 1 liter. When correctly prepared, the pH of this fluid will be 4.93 ± 0.05 |
| pH > 5.0 | Solution 2 Dilute 5.7 mL acetic acid with reagent water to a volume of 1 liter. When correctly prepared, the pH of this fluid will be 2.88 ± 0.05 |

응이 끝난 시료를 5일간 20~25°C의 실내에서 건조시킨 후 수소이온농도 (pH)와 전기전도도 (EC), 산화환원전위 (ORP), 그리고 중금속의 용출농도를 분석하였다. 처리토의 pH와 전기전도도, 산화환원전위는 처리토 5 g에 증류수 25 mL를 첨가하여 수평교반기로 200 rpm으로 1시간동안 교반한 후, 각각의 측정기를 이용하여 측정하였다. 그리고 조건에서의 처리토의 안정화도를 측정하기 위하여 TCLP(pH 3)와 SPLP(pH 5) 분석을 수행하였다.

2.4. 컬럼 실험

토양컬럼은 직경(내경) 15 cm, 높이 100 cm, 두께 1 cm의 아크릴로 제작하였다. 토양컬럼은 (1) 오염 농경지

를 방치하였을 때, (2) 오염된 농경지 위에 복토를 하였을 때, 그리고 (3) 오염된 농경지를 안정화 처리 후 복토하였을 때의 세 가지 조건에서 강우에 의한 중금속의 용출정도를 알아보기 위하여 받토양 및 논토양에 대하여 Fig. 1과 같이 설치하였다. 복토재 투입조건에서는 킨럼 맨 하단에 모래(주문진사)를 2 cm 두께로 채워 배수층을 형성한 후 처리재료와 혼합된 오염토양을 킨럼 하부에서 30 cm 두께로 채우고 다시 모래 (주문진사)를 2 cm 두께로 채워 배수층을 형성한 후 복토재를 채우는 방법을 채택하였다.

컬럼용출 실험 시 비오염토(복토재)의 지표유출수와 지중침투수 내 중금속 농도를 알아보기 위하여 비오염토와

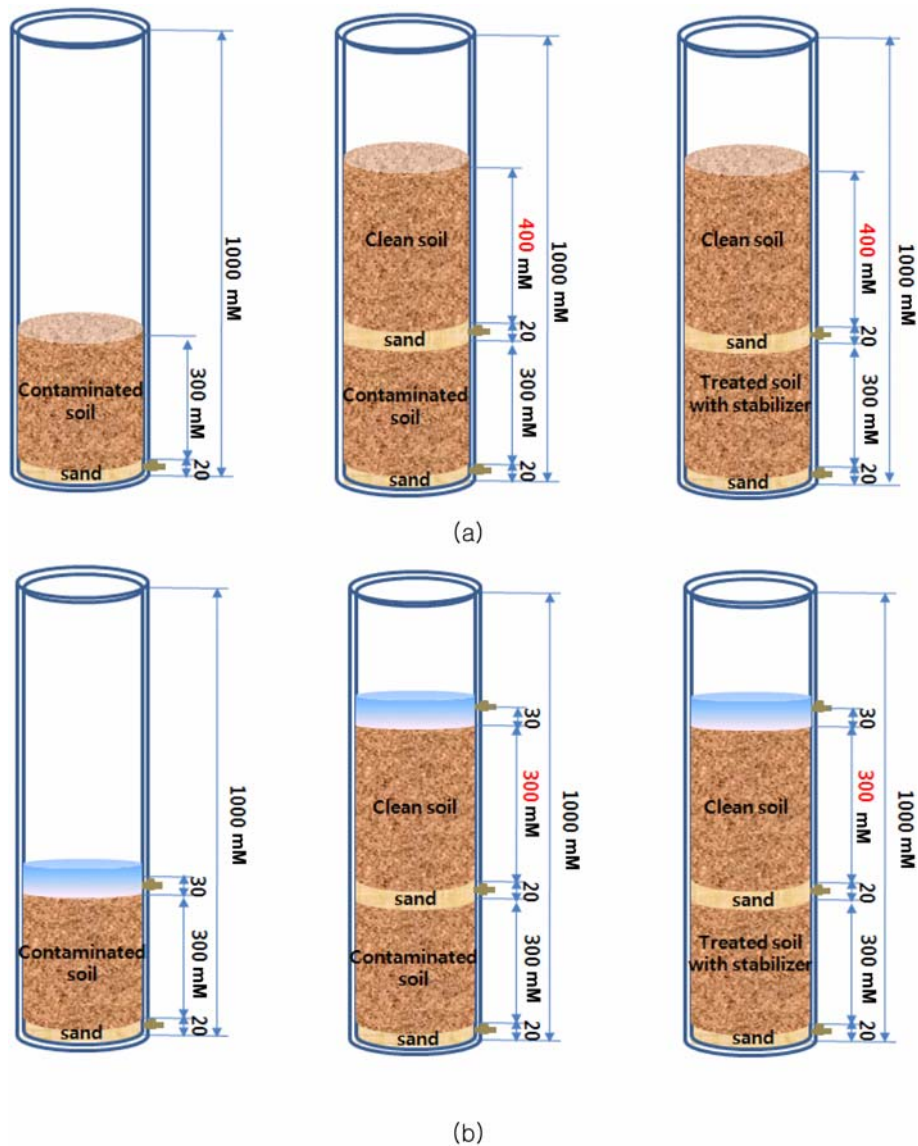


Fig. 2. pH variation in effluents from column packed with (a) field soil and (b) paddy soil.

오염토 및 처리토가 채워질 깊이에 배출밸브를 설치하여 비오염토의 유출수 및 침투수가 배출될 수 있도록 하였다. 각 토양의 안정화제 주입비율은 회분식 실험에서 얻어진 최적 혼합비율을 적용하였으며, 컬럼은 같은 조건에서 두 쌍으로 설치하여 평균값을 구하였다. 미세토양으로 이루어진 논토양의 경우에 발토양에 비하여 용출액의 투과속도가 너무 낮아 실험기간내 시간대별 비교가 어려워 발토양의 경우에 시간별 용출결과를 나타낸 반면에 논토양의 경우에는 투과된 토양의 pore volume으로 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 토양의 물리화학적 특성

풍정광산 주변의 논 및 밭 토양의 이화학적 특성분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 발토양과 논토양의 pH는 5.83~5.92로서 증성에서 약간 낮은 값을 나타내었으며, 입도분석결과 토성은 사양토(sandy loam)인 것으로 나타났다. 전반적으로 논토양이 발토양에 비하여 양이온교환능력이 큰 것으로 나타났으며, 토양금속성분인 Al의 농도는 논토양이 발토양에 비하여 높은 것으로 나타났으며, Fe와 Mn의 농도는 발토양이 논토양에 비하여 더 높은 것으로 나타났다.

3.2. 안정화 처리 전 토양의 중금속 오염농도 및 용출 특성

논과 밭 토양시료의 중금속 오염농도는 토양공정시험법에 의해 측정하였으며 그 결과는 Table 4와 같다. 풍정광산 주변 발토양에서는 As 및 Pb의 농도가 우려기준을 초과하는 것으로 나타났다. 논토양에서는 As, Pb, Cu 그리고 Zn이 검출되었으나 우려기준을 초과하지는 않았다. 따

라서 본 풍정광산 주변의 안정화 대상은 주로 As와 Pb임을 알 수 있었다.

TCLP 시험법에 의한 용출실험 결과, 밭 토양에서 Cu가 미량 검출되었으며, As와 Pb의 농도는 각각 0.17 ± 0.02 및 0.94 ± 0.02 mg/L로 보다 높은 농도를 보여주었다. 그러나 EPA method 1311에 의한 비소 및 납 용출농도는 EPA 기준치인 5.0 mg/L 및 1.0 mg/L 이하로 나타났다(US EPA, 1998). EPA에서 제시한 방법에 준하여 SPLP(Synthetic Precipitation Leaching Procedure) 용출시험을 실시한 결과, 논 및 밭 토양 모두 Cd, Pb 그리고 Zn이 검출되지 않았으나, 밭 토양의 경우 As가 비교적 높은 농도로 검출되었다. 그러나 EPA method 1312에 의한 비소의 용출농도는 역시 EPA 기준치인 5.0 mg/L 이하로 나타났다(US EPA, 1998).

밭 및 논토양 내 중금속의 분획특성을 조사한 결과 각각 Table 5 및 6과 같다. 풍정광산 지역의 발토양과 논토양의 중금속들은 용출되기 쉬운 I, II, III 형태로 대부분 존재하는 것으로 나타났다.

3.3. 회분식 반응기에 의한 안정화 실험

논 및 밭 토양에 오염된 각종 중금속들의 안정화를 위해 CaO 및 제강슬래그를 처리제로 사용하였으며 이들을 단독 및 혼합하여 사용하였다. CaO 단독 및 혼합 첨가로 인해 처리토의 전체적인 pH가 9-10 사이로 형성되었다. Table 7과 8에는 CaO와 제강슬래그의 비를 여러 가지로 사용하였을 때 나타난 발토양 및 논토양에서의 중금속 제거율을 비교하였다. 낮은 pH 조건에서 진행되는 TCLP 용출법으로 실험을 진행한 결과 발토양에서 카드뮴(Cd)을 제외한 중금속들이 검출되었다. 검출된 중금속들 중에서

Table 3. Characteristics of the soil samples

| Soil | pH | EC (μ s) | CEC (meq/100g) | Organic (%) | Bulk Density (g/cm^3) | Metal (mg/kg) | | |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|------------------|------------------|----------------|
| | | | | | | Al | Fe | Mn |
| Field soil | 5.52 \pm 0.1 | 551 \pm 1.52 | 833 \pm 19.44 | 1.23 \pm 0.34 | 1.30 \pm 0.02 | 16288 \pm 1262 | 25854 \pm 1603 | 2072 \pm 176 |
| Paddy soil | 5.87 \pm 0.04 | 590 \pm 12.85 | 1089 \pm 77.6 | 1.72 \pm 0.07 | 1.18 \pm 0.04 | 21197 \pm 356 | 22821 \pm 808 | 746 \pm 37 |

Table 4. Concentration of heavy metal in the soil samples

| | Concentration of heavy metal in soil (mg/kg) | | | | |
|-------------------------|--|-----------------|------------------|---------------|-----------------|
| | As | Cd | Pb | Cu | Zn |
| Concern criteria | 15 | 4 | 300 | 125 | 700 |
| Countermeasure criteria | 6 | 1.5 | 100 | 50 | 300 |
| Field soil | 18.1 \pm 4.2 | 0.08 \pm 0.04 | 228.7 \pm 14.8 | 5.3 \pm 0.3 | 234.2 \pm 5.0 |
| Paddy soil | 3.6 \pm 0.2 | - | 4.9 \pm 0.6 | 0.8 \pm 0.1 | 55.7 \pm 10.2 |

Table 5. Sequential extraction of heavy metals from field soil

| Step | Fraction (%) | | | | |
|--|--------------|------|------|------|------|
| | Cu | Pb | As | Cd | Zn |
| I. exchangeable | 4.9 | 1.4 | 20.6 | 25.7 | 9.8 |
| II. Bound to carbonate or specially adsorbed | 23.8 | 17.8 | 29.0 | 24.0 | 12.1 |
| III. Bound to Fe or Mn oxide | 64.0 | 80.2 | 44.7 | 45.6 | 76.9 |
| IV. Bound to organic and sulfide | 1.6 | 0.2 | 0.8 | 0.9 | 0.4 |
| V. Residual | 5.7 | 0.4 | 4.9 | 3.7 | 0.8 |

Table 6. Sequential extraction of heavy metals from paddy soil

| Step | Fraction (%) | | | | |
|--|--------------|------|------|------|------|
| | Cu | Pb | As | Cd | Zn |
| I. exchangeable | 27.7 | 6.0 | 26.6 | 25.0 | 6.7 |
| II. Bound to carbonate or specially adsorbed | 45.3 | 39.7 | 52.0 | 55.1 | 18.5 |
| III. Bound to Fe or Mn oxide | 12.5 | 50.4 | 0.0 | 0.0 | 74.7 |
| IV. Bound to organic and sulfide | 5.0 | 1.9 | 3.7 | 5.0 | 0.1 |
| V. Residual | 9.6 | 1.9 | 17.7 | 14.9 | 0.0 |

Table 7. Percent removal and dissolved concentration of heavy metal ions from TCLP test in field soil treated with different ratio of CaO and steel slag

| | | Ratio of stabilizer (CaO : steel slag) % | | | | | | |
|----|--------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 : 0 | 0 : 5 | 3 : 5 | 5 : 0 | 5 : 1 | 5 : 3 | 5 : 5 |
| As | Removal (%) | | 2 | 67 | 67 | 69 | 77 | 80 |
| | Conc. (mg/L) | 0.273 | 0.266 | 0.089 | 0.088 | 0.083 | 0.063 | 0.055 |
| Cd | Removal (%) | | - | - | - | - | - | - |
| | Conc. (mg/L) | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| Cu | Removal (%) | | 5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | Conc. (mg/L) | 0.074 | 0.07 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| Zn | Removal (%) | | 9 | 98 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | Conc. (mg/L) | 0.885 | 0.800 | 0.016 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| Pb | Removal (%) | | 12 | 95 | 98 | 98 | 98 | 98 |
| | Conc. (mg/L) | 1.148 | 1.000 | 0.049 | 0.014 | 0.012 | 0.017 | 0.015 |

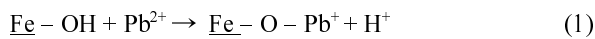
Table 8. Percent removal and dissolved concentration of heavy metal ions from TCLP test in paddy soil treated with different ratio of CaO and steel slag

| | | Ratio of stabilizer (CaO : steel slag) % | | | | | | |
|----|--------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 : 0 | 0 : 5 | 3 : 5 | 5 : 0 | 5 : 1 | 5 : 3 | 5 : 5 |
| As | Removal (%) | | 2 | 2 | 29 | 32 | 31 | 20 |
| | Conc. (mg/L) | 0.079 | 0.055 | 0.055 | 0.056 | 0.053 | 0.054 | 0.056 |
| Cd | Removal (%) | | - | - | - | - | - | - |
| | Conc. (mg/L) | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| Cu | Removal (%) | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | Conc. (mg/L) | 0.002 | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| Zn | Removal (%) | | 5 | 99 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | Conc. (mg/L) | 0.158 | 0.150 | 0.001 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| Pb | Removal (%) | | 14 | 78 | 87 | 85 | 90 | 78 |
| | Conc. (mg/L) | 0.036 | 0.031 | 0.008 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.008 |

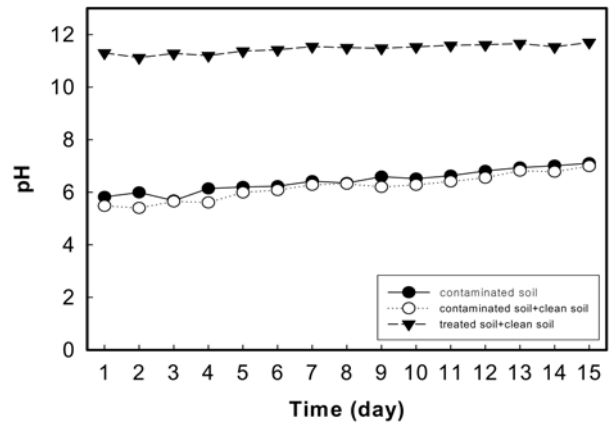
비소와 납은 안정화제가 들어감에 따라 전반적으로는 용출농도가 줄어들었으나 혼합비율에 따라 용출농도의 저감 정도는 다르게 나타났다. 0:5를 제외한 모든 비율에서 As와 Pb의 제거율이 높게 나왔으며 As와 Pb를 모두 고려한 경우 5:5 비율이 밭토양에서 가장 효과적인 것으로 나타났다. 한편 논토양에서는 전체적으로 볼 때 CaO의 주입량이 일정한 상태에서 제강슬래그의 주입량을 달리한 5:0, 5:1, 5:3 그리고 5:5 비 모두에서 유사한 As 및 Pb의 제거율을 보였다.

SPLP 법으로 용출실험을 진행한 결과, Cd를 제외한 다른 중금속들이 모두 검출되었다. CaO 혹은 제강슬래그를 단일 안정화제로 사용한 것보다 CaO와 제강슬래그를 같이 혼합하여 사용함으로써 높은 제거율을 나타내었다.

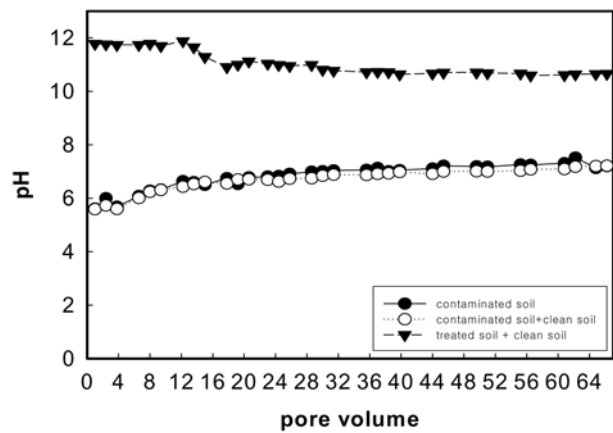
CaO와 제강슬래그를 함께 사용한 경우와 비교할 때 제강슬래그만 사용한 경우(0:5), 모든 중금속들의 제거율이 떨어졌다. Table 2에 나타난 것처럼 제강슬래그는 석회, 산화철, 이산화규소가 주 구성성분이다. 따라서 제강슬래그에 의한 중금속의 제거는 이들의 구성성분을 고려하여 토의가 되어야 할 것으로 여겨진다. 첫째, 산화철의 경우 일반적으로 알려진 것처럼, 중금속에 대한 제거기작은 주로 아래와 같은 표면 착화합물 형성을 통하여 이루어지는 것으로 여겨진다(양 등 2005).



여기서 Fe-OH는 하전을 띄지 않은 제강슬래그 내 산화철 표면을 나타낸다. 이와 같은 반응기작에 의한 중금속 제거는 전형적인 양이온형의 제거 경향을 따르기 때문에 pH가 중요한 변수가 된다. 즉 pH가 높아질수록 Pb²⁺와 같은 양이온형 중금속이온들의 제거율이 증가하게 된다. TCLP법에 의한 용출시험시 낮은 pH의 추출용액을 사용하기 때문에 화학적 변화를 일으키기 쉬운(I, II, III 화학종) 중금속들이 산화철 표면에 의해 제거되지 못하고 쉽게 용출되어 나오는 것으로 여겨진다. 둘째, 제강슬래그 내에 존재하는 가용성 CaO에 의해 처리토양 내에 알카리도의 증가가 일부 나타날 수 있다. 안정화제 처리 전 밭토양 및 논토양의 pH는 평균 5.7 정도였으나 제강슬래그만을 처리한 후의 밭토양 및 논토양 모두에서 pH는 6.9 및 6.6으로 증가하였다. 이러한 알카리도의 증가는 양이온형 중금속의 제거에 유리한 조건을 제공할 수 있게 된다. 하지만 강한 산성의 TCLP 용액을 사용함에 따라 알카리도의 상승효과를 억제시켰기 때문에 중금속이온의 제거율이 크게 나타나지 않은 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 2. pH variation in effluents from column packed with (a) field soil and (b) paddy soil.

3.4. 컬럼 반응기에 의한 안정화 실험

컬럼 용출실험은 CaO와 제강슬래그를 혼합하여 SPLP 용출법 (pH 5)의 조건을 적용하였다. 원토양의 물리화학적 특성분석결과와 회분식 실험결과를 종합해볼 때, 풍정광산의 농경지의 경우에 As(대책기준초과)와 Pb(우려기준초과)가 우선적으로 고려되어야하며, 이들 위주의 결과를 기준으로 CaO와 제강슬래그의 혼합비를 5:1로 적용하는 것이 경제성과 처리성능에서 적절한 것으로 판단되어 이들 비율을 적용하여 컬럼용출 실험을 수행하였다.

풍정토양 컬럼별 용출실험에 의한 유출수의 pH 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 오염토, 오염토 + 복토재의 경우 pH의 변화가 크지 않고 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 반면 정화토의 경우에는 초기부터 매우 높은 pH의 경향을 나타내었는데 이는 안정화제로 사용된 CaO의 높은 알카리도에 기인한 것으로 판단된다.

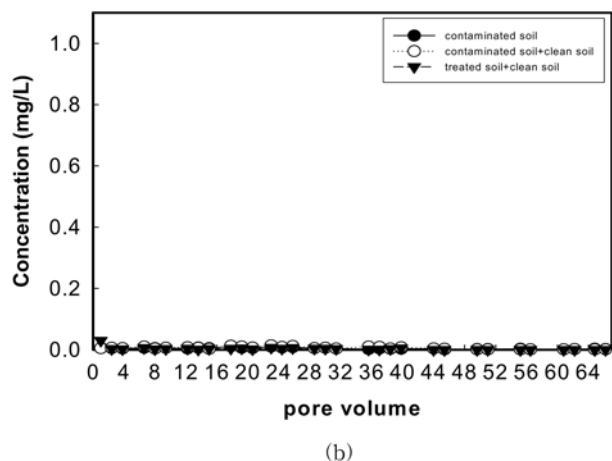
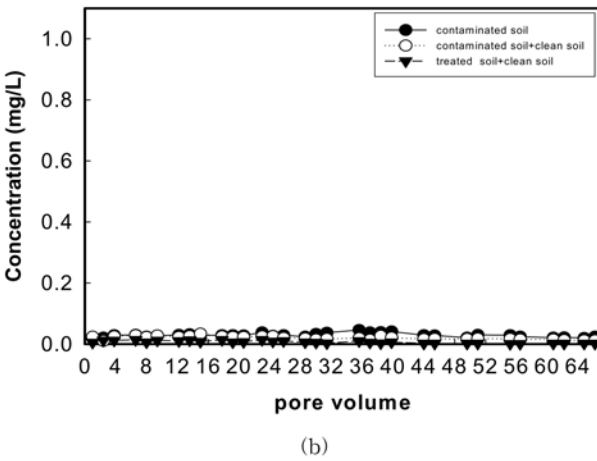
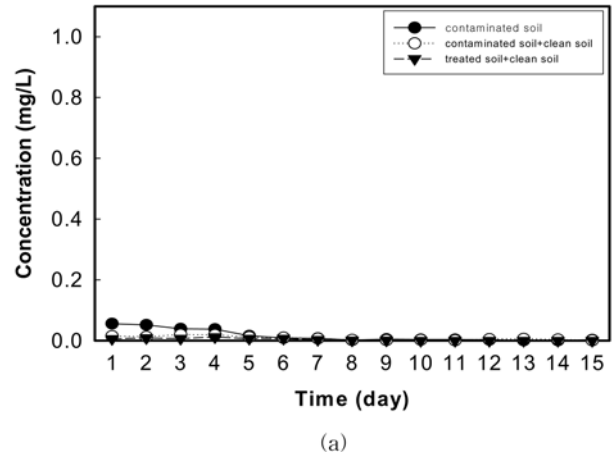
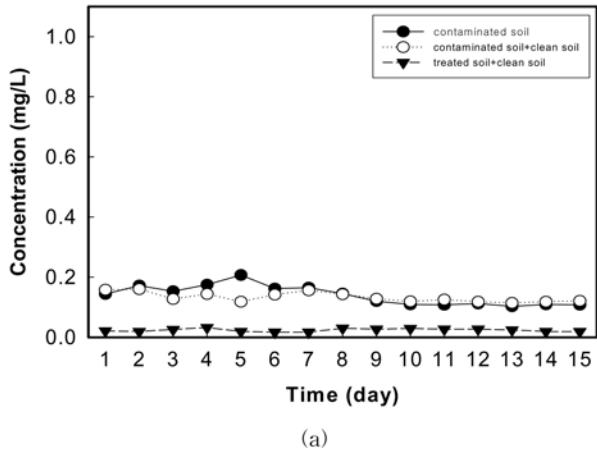


Fig. 3. Variation of arsenic concentration in effluents from column packed with (a) field soil and (b) paddy soil.

Fig. 4. Variation of lead concentration in effluents from column packed with (a) field soil and (b) paddy soil.

풍정토양 컬럼별 유출수내 비소 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 밭토양 오염토와 오염토+복토재의 경우에는 비소가 지속적으로 용출되는 경향을 보였다. 반면에 정화토+복토재의 경우 비소의 용출이 급격히 저감되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 사용한 처리제가 효과적으로 비소를 제거함을 알 수 있었다. 다른 두 경우와 비교시 정화토 + 복토재 사용에 의한 비소 용출능이 감소한 까닭은 CaO에서 유리된 Ca^{2+} 와 AsO_4^{3-} 와의 반응에 의해서 생성되는 난용성의 $Ca_3(AsO_4)_2$ 가 생성되는 것에 기인한 결과라고 판단된다.

풍정토양 컬럼별 유출된 유출수의 납 용출농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 납의 경우 중금속 분획특성상 용해성이 큰 화학종이 큰 분율을 차지하였지만 컬럼실험 결과 세 가지 조건 모두 납의 용출은 크지 않았다. 이는 컬럼별 유출액의 pH와 연관지어 설명할 수 있다. 오염토와

오염토+복토재를 사용한 컬럼의 유출수내 용액의 pH는 5.5 이상부터 7까지로 나타났다. 납과 같은 양이온형 중금속의 경우, pH가 증가함에 따라 토양매체에 의한 고정화도가 높아지기 때문에 오염토와 오염토+복토재에 의한 납의 용출농도가 수질규제치 이하로 나타난 것은 납이 안정한 상태로 토양 내에서 고정화된 것에 기인한 것으로 판단된다.

정화토와 복토재를 사용한 컬럼별 유출된 유출수내 카드뮴 및 아연은 모든 반응시간 동안 검출한계 이하로 나타났으며 구리는 낮은 검출농도를 보여주었다.

4. 결 론

풍정광산 주변의 중금속으로 오염된 밭토양 및 논토양의 토양오염조사 및 안정화처리 적용결과 다음과 같은 결

론을 얻을 수 있었다.

(1) 토양공정시험법 분석결과 풍정광산 주변 토양에서 비소와 납이 주요 오염인자로 나타났는데 논토양에서의 비소는 우려기준 이하의 수치를 나타낸 반면에 밭토양은 비소와 납 모두 우려기준을 초과하는 수치를 나타내었다.

(2) 안정화 처리 전 토양시료에 대한 강산성 강우조건 의 용출시험인 TCLP 용출시험 결과, 논토양에서는 모든 중금속들이 수질배출 허용기준을 초과하지 않았으나, 밭 토양에서는 비소와 납이 수질배출 허용기준을 초과하는 것으로 나타났다.

(3) 반면에 안정화제로 CaO와 제강슬래그를 함께 사용한 경우에는 주입비율의 차이에 따른 중금속 제거율의 차이는 일부 있었지만 중금속의 용출농도는 모두 수질배출 허용 기준 이하로 나타났다. 하지만 제강슬래그만 사용한 경우(0:5), 모든 중금속들에서 효율적인 제거율은 떨어졌는데 이러한 것은 제강슬래그가 가지고 있는 산화철에 의한 중금속 제거효과가 TCLP 용액을 사용함에 따른 토양 pH가 낮아짐에 따른 감소효과에 의해 상쇄된 것에 기인한 것으로 여겨진다.

(4) 밭토양과 논토양 모두 CaO와 제강슬래그를 5:1의 혼합비율로 오염토에 혼합하여 컬럼실험을 수행한 결과 모든 중금속들의 용출농도가 처리기간 동안 수질배출허용 기준이하로 나왔는데 이것은 납과 같은 양이온형 중금속의 경우 pH가 증가함에 따라 토양매체에 의한 고정화도가 높아지고 비소의 경우는 CaO에서 유리된 Ca^{2+} 와 AsO_4^{3-} 와의 반응에 의해서 생성되는 난용성의 $Ca_3(AsO_4)_2$ 가 생성되는 것에 기인한 결과라고 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수복원관리 환경기술교육 혁신지원사업단”의 지원을 받은 과제입니다.

참 고 문 헌

- 김수삼, 한상재, 2003, 동전기 오염지반 정화 기술, 구미서관, 서울, p. 197.
- 김은이, 강완협, 박주양, 2005, 폐광산 비소오염 토양의 특성 및 고형화/안정화, 한국폐기물학회지, **22**(4), 363-371.
- 김정대, 2005, 강원도 폐금속광산지역의 광미와 주변토양의 중금속 오염현황 및 오염도 평가, 대한환경공학회지, **27**(6), 626-634.
- 서영진, 김찬용, 박만, 이동훈, 최충렬, 김광섭, 최정, 2002, 폐광산 인근 논토양과 수도의 비소함량 조사, 한국응용생명화학학회지, **45**(11), 152-156.
- 양재규, 장윤영, 2006, 비소용출에 대한 토양의 물리화학적 특성, 대한환경공학회지, **28**(7), 731-737.
- 양재규, 유목련, 이승목, 2005, 중금속 제거용 흡착체로서의 철광사 적용, 대한 환경공학회지, **27**(11), 1180-1185.
- 이민호, 최상일, 이재영, 이강근, 박재우, 2006, 토양지하수환경, 동화기술, 서울. p. 294.
- 정명채, 1994, 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구, 대한 자원환경지질학회지, **27**(5), 469-477.
- 정명채, 정문영, 최연왕, 2004, 국내 휴/폐광 금속광산 주변의 중금속 환경오염 평가, 대한자원환경지질학회지, **37**(1), 21-23.
- Federal Remediation Technology Roundtable (FRTR), 2002, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0. USA.
- Jurate, K., Anders, L., and Christian, M., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review, *Waste Management.*, **28**, 215-225.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**, 884-851.
- US EPA Method 9081, Cation Exchange Capacity of Soils, US EPA Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, US EPA Method 1312, Synthetic Precipitation Leaching Procedure (1998).