

## 생석회(CaO)를 이용한 중금속 오염토양 안정화 효율실험

이예선, 차종철, 이민희, 김명진\*, 박인선\*\*

부경대학교 환경지질과학과, \*한국해양대학교 토목환경시스템공학부, \*\*(주)En3 (jgys1525@hotmail.com)

### <요약문>

국내에 산재해 있는 휴·폐광산은 주변의 하천이나 농경지에 지속적인 중금속 오염원을 제공하면서 많은 문제점을 발생시키고 있다. 여러 종류의 중금속으로 오염된 토양에 대하여 안정화 공법의 적용가능성을 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 오염토양에 적절한 복토첨가제로 생석회와 석회석을 사용하여 첨가제를 넣지 않은 오염토양과 중금속 용출율을 비교·분석하였다. 이 결과 안정화 첨가제들이 Cd, Pb, Zn 등의 중금속 용출을 억제하는데 높은 효율을 보여줌을 확인할 수 있었으며, 첨가제를 넣지 않은 토양과 비교한 결과 약 40배 이상의 용출을 감소를 보였다. 또한 실험 시에 첨가제 각각의 함량을 1%, 2%, 5%로 설정하여 현장 적용 시 복토에 첨가할 적절한 양을 산출해 낼 수 있도록 하였다. 첨가제 주입으로 인한 용출을 감소는 하나의 중금속에 국한되는 것이 아니라 여러 원소를 동시에 효과적으로 안정화 시킬 수 있는 것으로 나타났다. 본 연구 결과는 오염토양에 토양안정화공법을 적용 시에 중요한 자료로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : 폐광산, 중금속 오염, 토양안정화공법, CaO, CaCO<sub>3</sub>, 생석회, 석회석

### 1. 서론

현재 국내에는 약 2000여개의 휴·폐광된 광산들이 산재되어 있는 것으로 보고되고 있으며 이들 중 상당수는 광미·광폐석에 대한 방지시설이 없거나 적절하지 않아 인근 토양 및 하천의 오염원으로 작용하고 있다(박용하 외, 1995; 전관수 외, 1999). 본 연구지역은 국내 폐광산 중 하나인 경북 군위군 고로면 석산리에 위치한 폐아연광산인 고로 폐광산이며, 주변의 토양이 폐광산으로부터 유출된 광미, 광폐석등으로 인해 여러 가지 중금속으로 광범위하게 오염되어 있다. 특히 광산과 연결된 하천 주위 지역은 댐 건설 예정지이므로 수몰 이후 이 지역은 수계의 특성상 지속적인 중금속(Cd, Pb, Zn 등)의 용출이 예상되므로 적절한 복원 대책이 필요하다. 연구지역의 오염된 토양을 복원하기 위한 방법의 하나로 안정화 첨가제를 이용한 토양안정화공법이 있으며, 이 방법은 토양 내 존재하는 중금속의 이동성을 감소시키는 원리를 이용하여 안정제(stabilized mass)내에 오염물들을 가두거나 에워싸는 물리적인 차단 효과와 오염물의 용해성, 이동성 및 독성에 대한 위해성을 감소시키는 화학적 효과를 주 기작으로 활용하는 방법이다(차종철, 2004). 채취한 토양 내 중금속의 농도를 토양오염공정시험법에 따라 분석한 결과 Cd 8.4mg/kg, Pb 790.0mg/kg, Zn 486.9mg/kg으로 모두 토양오염우려기준(Cd 1.5mg/kg, Pb 100mg/kg, Zn 300mg/kg)을 초과하는 것으로 나타났다. 생석회와 석회석을 이용한 안정화 공법을 적용할 경우 오

염토양으로부터 용출되는 Cd, Pb, Zn의 양을 효과적으로 억제시킬 수 있을 것으로 판단되어 생석회와 석회석을 첨가제로 이용한 토양안정화 배치실험을 실시하였다. 배치실험에 사용된 첨가제는 복토량의 1%, 2%, 5%으로 함량을 조절하여 실험하였다.

## 2. 첨가제 함량에 따른 토양 내 중금속 안정화 효율 실험

본 실험은 폐광산 주변 연구지역에서 채취한 실제 토양에 대하여 4종류의 첨가제를 이용해 함량에 따른 용출을 변화를 측정하였다. 첨가제로 CaO(ACS grade), CaCO<sub>3</sub>(ACS grade), 생석회(비료용), 석회석(원석 분쇄)을 선택하여 각각 1, 2, 5% 로 함량을 달리한 다음 토양에 첨가하였다. 또한 첨가제를 넣지 않은 오염토양만으로 대조군을 만들어 배치실험을 실시하였다. 토양과 각 첨가제들을 합한 무게는 20g으로 고정하여 정량적으로 실험하였으며 용액은 pH 6으로 조정된 탈이온수를 사용하였다. 사용된 첨가제인 CaO와 CaCO<sub>3</sub>는 순도가 99.9%이상의 시약용 분말석회와 생석회를 이용하였으며, 가격이 저렴하여 현장적용이 가능한 비료용 생석회와 강원도 영월에서 채취한 석회석을 분말로 만들어 실험하였다. 비료용 생석회와 채취한 석회석의 성분은 XRF(SHIMADZU, XRF-1700)로 분석하여 Table 1.에 나타내었다. 첨가제들을 이용한 토양 내 중금속 안정화 효율 실험과정은 다음과 같다.

- 1) 오염토를 35℃에서 건조하여 체가름(#10이하) 한다.
- 2) 토양과 각각의 첨가제를 함량(0%, 1%, 2%, 5%)에 따라 달리 넣은 다음 pH6으로 조정된 탈이온수 250ml를 넣고 파라필름으로 봉한다.
- 3) 밀봉한 혼합액을 20℃, 100rpm 으로 항온 진탕한다.
- 4) 진탕중인 혼합액으로부터 12시간, 24시간, 72시간 간격으로 샘플 10mL를 채취하여 원심분리(2000rpm)와 필터링(5B)을 거친 후 상등액을 분석한다.

Table 1. Principle component analysis of Lime stone and Quick-Lime by XRF

(unit : wt%)

Chemical compositions	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	SrO	K <sub>2</sub> O	LOI
Lime stone (rock)	96.92	1.30	0.68	0.45	0.21	0.00	0.14	0.14	0.00	0.13	0.04	0.00
Quick-lime (fertilizer)	50.60	30.83	3.77	0.13	0.93	0.01	0.00	0.01	0.05	0.00	0.08	17.99

## 3. 실험결과

일정 시간 간격으로 채취한 샘플은 부경대학교 공동실험실습관에 의뢰, ICP-MS (Perkin elmer, Elan 6100)를 이용하여 Cd, Pb, Zn의 농도를 분석하였고 그 결과는 Table 2.에 나타내었다.

토양오염공정시험법에 따라 분석한 오염토양의 초기농도를 토대로 하여 각각의 중금속 용출율을 계산하였다. 첨가제를 넣지 않은 토양의 용출율과 비교해본 결과 CaO, CaCO<sub>3</sub>, 비료생석회, 석회석을 첨가한 토양에서 모두 중금속의 용출율이 현저하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. Cd의 경우 첨가제를 넣지 않은 초기토양의 용출율이 그리 높은 편은 아니나 생석회를 첨가한 후 1%, 2%, 5%로 함량을 변화함에 따라 안정제를 첨가하지 않은 경우보다 약 30배 이상의 용출율 저감을 나타내었다. Pb나 Zn의 경우 역시 약 60배 이상의 용출율 저감을 보였다. 본 배치실험결과들은 토양의 물리·화학적 특성에

따라 사용된 토양 샘플의 용출율이 다소 차이를 보이지만 이러한 첨가제를 사용하여 실제로 복토를 시행할 경우 오염토양으로부터 중금속의 용출을 억제하는데 효과가 매우 클 것임을 보여주었다.

Table 2. Results of batch test of extraction concentration and Extraction rate

	Extraction Time(hr)	Cd		Pb		Zn	
		Extracted conc. (mg/kg)	Extraction rate(%)	Extracted conc. (mg/kg)	Extraction rate(%)	Extracted conc. (mg/kg)	Extraction rate(%)
Contaminated native soil	12hr	0.216	2.585	20.833	2.634	18.984	3.899
	24hr	0.119	1.427	19.167	2.423	21.836	4.485
	72hr	0.254	3.042	24.938	3.153	28.429	5.839
Improved CaO(1%) (ACS grade)	12hr	0.004	0.048	0.056	0.007	0.21	0.043
	24hr	0.002	0.024	0.023	0.003	0.107	0.022
	72hr	0.008	0.096	0.193	0.024	0.544	0.112
Improved CaO(2%) (ACS grade)	12hr	0.002	0.024	0.002	0.000	0.01	0.002
	24hr	0.002	0.024	0.023	0.003	0.048	0.010
	72hr	0.006	0.072	0.012	0.002	0.027	0.006
Improved CaO(5%) (ACS grade)	12hr	0.001	0.012	0.133	0.017	0.071	0.015
	24hr	0.001	0.012	0.001	0.000	0.002	0.000
	72hr	0.002	0.024	0.037	0.005	0.01	0.002
Improved Quick-Lime(1%) (fertilizer)	12hr	0.004	0.048	0.012	0.002	0.258	0.053
	24hr	0.003	0.036	0.009	0.001	0.142	0.029
	72hr	0.008	0.096	0.143	0.018	0.460	0.094
Improved Quick-Lime(2%) (fertilizer)	12hr	0.001	0.012	0.001	0.000	0.006	0.001
	24hr	0.002	0.024	0.005	0.001	0.012	0.002
	72hr	0.004	0.048	0.359	0.045	0.166	0.034
Improved Quick-Lime(5%) (fertilizer)	12hr	0.069	0.826	0.001	0.000	0.000	0.000
	24hr	0.002	0.024	0.001	0.000	0.005	0.001
	72hr	0.005	0.060	0.001	0.000	0.019	0.004
Improved CaCO <sub>3</sub> (1%) (ACS grade)	12hr	0.050	0.598	0.001	0.000	1.229	0.252
	24hr	0.046	0.551	0.005	0.001	0.185	0.038
	72hr	0.052	0.622	0.016	0.002	0.266	0.055
Improved CaCO <sub>3</sub> (2%) (ACS grade)	12hr	0.004	0.048	0.005	0.001	0.072	0.015
	24hr	0.047	0.562	0.015	0.002	0.466	0.096
	72hr	0.073	0.874	0.038	0.005	0.870	0.179
Improved CaCO <sub>3</sub> (5%) (ACS grade)	12hr	0.000	0.000	0.001	0.000	0.008	0.002
	24hr	0.041	0.491	0.006	0.001	0.499	0.102
	72hr	0.005	0.060	0.014	0.002	0.073	0.015
Improved Lime stone(1%)	12hr	0.035	0.419	0.045	0.006	0.288	0.059
	24hr	0.009	0.108	0.048	0.006	0.114	0.023
	72hr	0.009	0.108	0.141	0.018	0.394	0.081
Improved Lime stone(2%)	12hr	0.036	0.431	0.009	0.001	0.344	0.071
	24hr	0.041	0.491	0.015	0.002	0.106	0.022
	72hr	0.021	0.251	0.066	0.008	0.186	0.038
Improved Lime stone(5%)	12hr	0.000	0.000	0.001	0.000	0.010	0.002
	24hr	0.041	0.491	0.008	0.001	0.408	0.084
	72hr	0.001	0.012	0.015	0.002	0.047	0.010

\* CaO(ACS grade), CaCO<sub>3</sub>(ACS grade), Quick-lime(fertilizer), Lime stone(rock)

## 4. 결론

폐광산 주변 지역 중금속 오염토양 복원방법으로 토양안정화공법이 제시됨에 따라, 안정화 방법을 오염현장토양에 적용 전 첨가제의 종류와 함량을 결정하기 위한 배치실험이 실시되었다. 실제 토양에 첨가한 첨가제인 CaO, CaCO<sub>3</sub>, 생석회, 석회석이 첨가제 없이 실시한 대조군과 비교해서 Cd, Pb, Zn의 용출을 감소에 탁월한 효과를 나타내었다. 실제 현장에서 첨가제에 의한 오염중금속의 용출억제효과와 비오염토인 복토에 의한 희석효과로 인해 실제 현장에 적용할 때는 더 좋은 용출을 저감 효과를 나타낼 것으로 판단되었다.

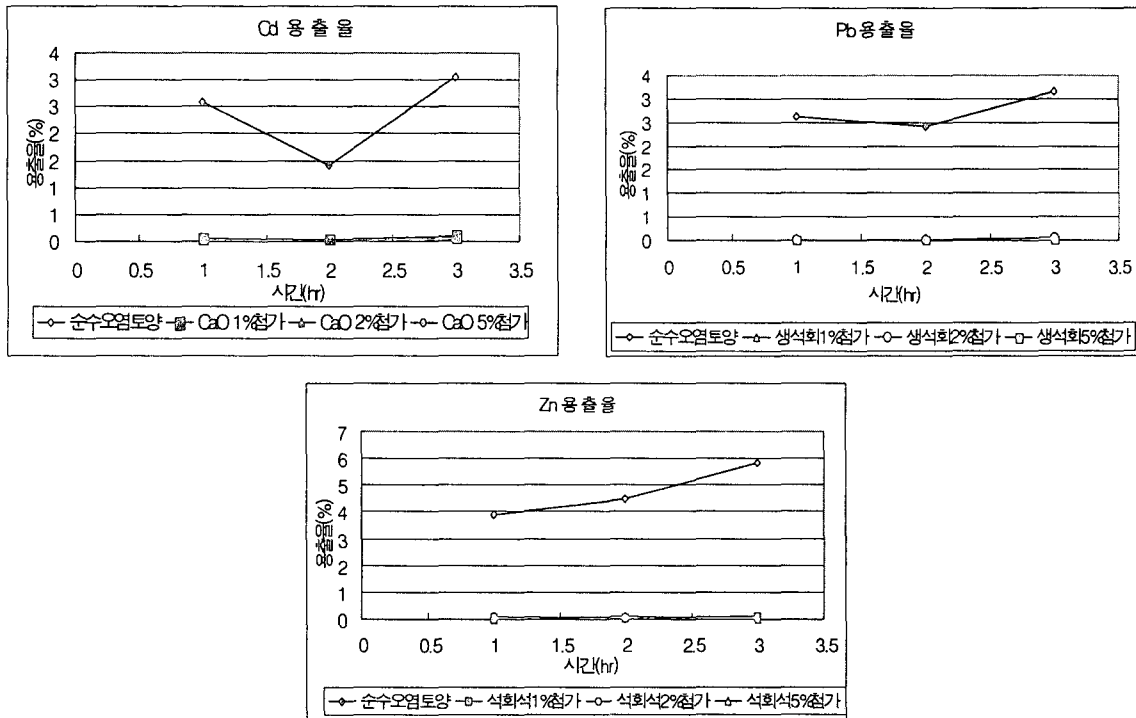


Fig. 1 Decrease of Cd, Pb, Zn extraction rate of soil mixed with different CaO, Quick -lime, Lime stone contents.

4가지 첨가제의 함량을 각각 1%, 2%, 5%로 나누어 실험한 결과 생석회, 석회석을 첨가제로 사용한 1~5%에서 용출율의 큰 차이는 없는 것으로 나타났고, 비료용 생석회와 석회석 원석의 효율은 시약용 CaO, CaCO<sub>3</sub> 결과와 비슷한 효율을 나타내었다. 따라서 비교적 쉽고 저렴하게 구할 수 있는 비료용 생석회나 석회석이 중금속 오염토양을 복원하기 위한 적절한 안정화제로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 5. 참고문헌

- 이민희 외, 고로 폐광산 주변 농경지 토양 및 하천 퇴적토의 중금속 오염 분포 및 복원 대책 설계, 자원환경지질, 제36권, 제2호 89-101, 2003.
- 차종철 외, 토양 정밀조사에 의한 폐광산 주변 오염토양 및 하천 퇴적토의 오염도 평가 및 오염토양 복원규모 설정. 자원환경지질, v36, p457-467, 2003.
- 한국 수자원 공사, 화북댐 유역 및 고로폐광산 토양오염 복원대책 수립 연구, 2003
- 환경부, 토양오염 공정시험법, 2003a