

## 제강슬래그와 석회석을 이용한 비소오염 농경지 토양 안정화 연구

이민희<sup>1\*</sup> · 전지혜<sup>2</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 지구환경과학과, <sup>2</sup>(재)기상지진기술개발사업단

### Study for the Stabilization of Arsenic in the Farmland Soil by Using Steel Making Slag and Limestone

Minhee Lee<sup>1\*</sup> and Jihye Jeon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

<sup>2</sup>Center for Atmospheric Sciences & Earthquake Research, Busan 608-737, Korea

The stabilization process using limestone ( $\text{CaCO}_3$ ) and steel making slag as the immobilization amendments was investigated for As contaminated farmland soils around Chonam abandoned mine, Korea. Batch and continuous column experiments were performed to quantify As-immobilization efficiency in soil and the analyses using XRD and SEM/EDS for secondary minerals precipitated in soil were also conducted to understand the mechanism of As-immobilization by the amendments. For the batch experiment, with 3% of limestone and steel making slag, leaching concentration of As from the contaminated soil decreased by 62% and 52% respectively, compared to that without the amendment. When the mixed amendment (2% of limestone and 1% of steel making slag) was used, As concentration in the effluent solution decreased by 72%, showing that the mixed of limestone and steel making slag has a great capability to immobilize As in the soil. For the continuous column experiments without the amendment, As concentration from the effluent of the column ranged from 50 to 80  $\mu\text{g/L}$ . However, with 2% limestone and 1% steel making slag, more than 80% diminution of As leaching concentration occurred within 1 year and maintained mostly below 10  $\mu\text{g/L}$ . Results from XRD and SEM/EDS analysis for the secondary minerals created from the reaction of the amendments with  $\text{As}^{+3}$  (arsenite) investigated that portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), calcium-arsenite ( $\text{Ca-As-O}$ ) and calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) were main secondary minerals and the distinct As peaks in the EDS spectra of the secondary minerals can be observed. These findings suggest that the co-precipitation might be the major mechanisms to immobilize As in the soil medium with limestone and steel making slag.

**Key words** : stabilization, limestone, steel making slag, arsenic contamination, soil pollution

제강슬래그와 석회석을 이용하여 비소로 오염된 농경지 토양으로부터 비소 용출을 안정화 시키는 배치 및 대형 컬럼 실험을 실시하여, 제강슬래그와 석회석이 토양 내 비소안정화에 효과적으로 사용될 수 있음을 입증하였다. 토양의 비소 농도가 토양오염우려기준 농도의 약 2배(12.3 mg/kg)인 전남 광양 주변 초남광산 주변에 위치한 밭토양을 대상으로 안정화 실험을 실시하였으며, 안정화제로 사용한 제강슬래그 이화학분석 결과 비소 공침 효과가 높은 Ca, Fe, Al, Mg 산화물 함량이 70% 이상을 차지하는 것으로 나타났다. 안정화제 종류별 비소 용출 저감 효과를 규명하고 최적 안정화제 투입 비율을 선정하기 위한 배치실험을 실시하였다. 오염토양 대비 석회석(또는 제강슬래그)의 첨가 비율을 1, 2, 3% 로 설정하여 비소 용출 저감 효율을 규명하는 실험을 실시하였으며, 석회석과 제강슬래그를 다양한 비율로 혼합한 혼합안정화제도 실험에 사용하였다. 배치실험 결과 오염토양으로부터 용출되는 비소 농도는 1% 와 3% 석회석 첨가에 의해 안정화제를 첨가하지 않은 오염 토양의 비소 용출 농도 대비 각각 51%, 62% 감소하였다. 1% 와 3% 제강슬래그를 오염토양에 첨가한 경우 비소 용출 농도는 각각 46%, 52% 감소하였다. 석회석 1%+제강슬래그 1%, 석회석 1%+제강슬래그 2%, 석회석 2%+제강슬래그 1%를 첨가하여 실험한 경우, 비소 용출농도는 각각 63%, 62%, 72% 감소하였다. 비소 용출 농도 및 용출 누적량을 계산하여 안정화공법에 의한 비소 오염 토양의 장기

\*Corresponding author: heelee@pknu.ac.kr

적 안정화를 예측하고자 인공강우에 의한 연속 용출 실험을 실시하였다. 배수시스템 및 격자형의 하부 스크린이 설치된 직경 15 cm, 높이 100 cm 의 대형 아크릴 칼럼을 제작하였으며, 용출시험 결과로부터 비소 용출 저감 효과가 뛰어난 석회석 2%+제강슬래그 1%를 혼합하여 연속 칼럼 실험의 안정화제로 사용하였다. 안정화제를 첨가하지 않은 칼럼의 경우 인공강우에 의한 비소 용출 농도는 시간이 지남에 따라 약 50-80  $\mu\text{g/L}$  를 유지하였다. 2% 석회석과 1% 제강슬래그를 오염토양과 혼합한 칼럼의 경우 비소 용출 농도는 1년 이내에 80% 이상 감소하였으며, 지하수 생활용수기준치인 50  $\mu\text{g/L}$  보다 낮게 나타나 오염토양으로부터의 비소의 안정화 효과는 매우 높은 것으로 나타났다. 석회석과 제강슬래그의 비소 안정화 기작을 규명하기위해 석회석과 제강슬래그를 3가비소(arsenite) 용액과 혼합하여 반응시켜 공침된 광물 결정에 대하여 SEM/EDS 분석을 실시한 결과 방해석( $\text{CaCO}_3$ ) 이외에 포틀랜드아이트(portlandite)와 갈슘-비소 산화물( $\text{Ca-As-O}$  계열)이 추가로 생성된 것으로 나타났으며, 이러한 추가 생성 광물에 의한 비소 포획이 주요 비소 고정 기작인 것으로 나타났다.

**주요어** : 제강슬래그, 석회석, 비소 용출, 토양 안정화, 토양 오염

## 1. 서 론

전 세계적으로 각종 금속광산의 난개발로 인하여 비소에 의한 토양/지하수 오염이 심각한 상황이며 (Navarro *et al.*, 2008; Rodriguez *et al.*, 2009; Wang and Mulligan, 2009), 폐금속광산 관련 비소 오염은 비소를 함유하고 있는 황화광물의 산화작용이나 비소가 고정된 철산화물로부터 환원작용에 의한 수계로의 유출이 가장 큰 것으로 나타났다(Park *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010). 국내 폐광산 주변 농경지 토양 오염 조사결과 국내 255개 폐금속광산 주변 중금속 오염 토양의 52% 이상이 비소로 오염되어 있는 것으로 나타나 광산주변 비소에 의한 국내 농경지 토양오염이 심각한 것으로 나타났다(KIGAM, 2006). 비소는 간, 콩팥, 폐, 피부암을 일으키는 발암물질로 알려져 2001년부터 미국 EPA에서는 비소의 음용수 허용기준을 30  $\mu\text{g/L}$  에서 10  $\mu\text{g/L}$  로 낮추었다. 지표 수계 환경에서 비소의 대부분은 3가비소( $\text{As}^{+3}$ )와 5가비소( $\text{As}^{+5}$ )로 존재하는데, 토양 내 산화/환원환경에 따라  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  와 같은 음이온 형태로 수계로 탈착/용해되며 3가비소가 5가비소보다 이동성이 더 높고 독성도 강한 것으로 알려져 있다(Dutre and Vandecasteele, 1995; Moon *et al.*, 2004).

비소로 오염된 토양 관리 방법 중에서 가장 널리 사용되는 방법은 토양으로부터 비소 용출을 억제하는 안정화(stabilization)방법으로, 비교적 가격이 저렴하여 다량의 칼슘(Ca) 제공이 가능한 생석회( $\text{CaO}$ )와 소석회( $\text{Ca(OH)}_2$ )를 이용한 연구가 활발히 진행되어왔다(Palfy *et al.*, 1999; Bothe and Brown, 1999; Roman-Ross *et al.*, 2006; Singh and Pant, 2006). 그러나 석회 사용 시 지나친 토양 pH 증가에 의한 농작물 재배 제한

및 착이온 상태의 비소 재용출과 같은 심각한 문제점들 때문에 석회를 대신할 안정화제의 개발이 필요한 실정이다(Lee *et al.*, 2008). 제강슬래그(steel making slag)는 전로에서 선철이나 고철을 강으로 제조하는 제강과정 중에 발생하는 슬래그로  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  를 다량 함유하고 있어서 골재, 콘크리트 혼합재, 지반개량제 등의 토목용이나 성토용으로 재활용되어왔으며(Oeters, 1999), 산화물의 형태로 철, 알루미늄, 마그네슘, 망간 등을 함유하고 있어서 중금속을 고정시키는 능력이 높은 것으로 나타나 이를 이용하여 오염 지하수나 폐수를 처리하는 연구가 진행되고 있다(Kim and Park, 2009). 그러나 석회와 같이 쉽게 비소화합물을 형성할 수 있는 Ca-O 화합물로 이루어졌으나 용액의 pH 변화가 석회보다 훨씬 적은 석회석( $\text{CaCO}_3$ )의 비소 고정 능력에 대한 연구와 Ca-Si-Fe 산화물이 풍부하여 비소의 공침을 유도함으로써 토양 내 비소 고정을 증가시킬 수 있는 토양 안정화제로써의 제강슬래그에 관한 연구는 아직까지 매우 초보적인 단계에 있다(Roman-Ross *et al.*, 2006; Son *et al.*, 2009). 본 연구에서는 석회석과 제강슬래그의 토양 내 비소 고정 효과를 배치 및 연속 칼럼 실험을 통하여 정량적으로 검증하였으며, 안정화제의 토양 내 비소 고정 기작을 이해하기 위하여 석회석과 제강슬래그와 반응하여 형성된 비소 함유 침전물의 성장과 특성을 XRD, SEM-EDS 분석 등을 통하여 규명하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 오염 토양, 제강슬래그, 석회석의 물리/화학적 특성 규명 실험

현장 토양오염 정밀조사 결과를 바탕으로 비소 농도가 토양오염우려기준치를 초과하는 전남 광양읍 초남광산

하부 사곡리 밭토양(표토: N34°56'25.2/E127°37'42.5, 복토: N34°56'20.1/E127°37'51.3)을 실험 대상으로 선정하여, 토양공정시험법의 토양 시료 채취 기준에 맞추어 표토와 심토를 혼합하여 약 50 kg 을 채취하였으며, 칼럼 실험의 복토재로 사용하기 위하여 오염 토양 채취 지점에서 약 1 km 떨어진 광산 활동과 관계가 없는 도로 절사면의 비 오염 토양 50 kg 을 추가로 채취하였다. 채취한 토양시료는 암편과 불순물을 제거한 후 실내(20°C)에서 자연 건조하였으며, 기본적인 물리화학적 특성(토양 pH, 토양입도분포, 토양유기물 함량, 주원소 성분 분석 등)을 측정하였다. 분말상태의 토양 시료(230 mesh 이하)를 유리비드(glass bead)에 성형한 후, X선 형광분석기(XRF: SHIMADZU-1700)를 이용하여 주원소 성분 분석을 실시하였으며, Total Organic Carbon Analyzer(SHIMADZU, TOC-vcph)를 이용해 토양시료의 총유기물(TOC: total organic carbon)함량을 측정하였다. 채취한 토양시료의 pH 및 EC 측정은 국내 토양공정시험법에 따라 실시하였으며, 토양 입도 분포량 측정은 200 mesh 이상의 경우 20°C에서 24시간 동안 자연 건조 시킨 후 자동체분석기를 사용하였고, 200 mesh 이하의 silt 와 clay 입자의 경우 Laser Diffraction Particle Size Analyzer(BECKMAN COULTER, LS 13320)를 이용하여 측정하였다. 토양 시료의 입도 분석 결과를 토대로 미국농무성(USDA)에서 제시한 토성삼각법(soil texture triangle)으로 토성을 결정하였다. 2008년 토양공정시험법에 따라 토양 시료에 대하여 전처리 후 ICP/OES(Perkin Elmer, Optima 7500XL; 비소 분석의 경우 비소기화장치 추가)를 이용하여 대표 오염 중금속인 카드뮴(Cd), 납(Pb), 구리(Cu), 아연(Zn), 비소(As) 분석을 실시하였다.

기업((주)에코마이스터)으로부터 구입한 입상 제강슬래그와 국내(강원도 영월)에서 산출되는 천연 석회석(한일회사 제품)을 안정화제로 선정하였으며, 안정화제에 대한 기본적인 물성시험과 함께 XRF 분석을 실시하여 비소의 고정효과에 유용한 원소들의 함량을 파악하였다.

## 2.2. 석회석과 제강슬래그의 토양 내 비소 고정 기작 규명 실험

오염수나 토양으로부터의 비소 용출을 저감하는 안정화제의 주요 기작은 탄산염(주로 탄산칼슘)이나 수산화물의 형태로 침전되는 침전물에 비소가 Ca 와 함께 공침되는 것으로 알려져 왔으며(“sweep precipitation as Ca-salts), Al-, Fe-, Mn-산화물 표면에 흡착하는

기작도 비소의 고정화에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다(Alexandratos *et al.*, 2007; Roman-Ross *et al.*, 2006; So *et al.*, 2008). 본 연구에서는 안정화제 첨가에 의한 토양 내 비소 제거 기작을 알아보기 위한 배치실험을 실시하였다. 증류수 30 ml 에 분말 석회석(또는 제강슬래그) 2 g 과 아비산나트륨(sodium arsenite: NaAsO<sub>2</sub>) 2 g 을 첨가한 후 상온 (20°C)에서 30 rpm 으로 7일 동안 항은 진탕한 후 필터링 하였다. 필터지에 남아있는 침전물을 상온에서 48시간 건조시킨 후 SEM/EDS 분석을 실시하여 분석결과를 아비산나트륨과 반응하기 전 안정화제의 SEM/EDS 분석결과와 비교하여 안정화제에 의한 비소 고정 기작을 규명하고자 하였다.

## 2.3. 안정화 배치 실험

안정화제 종류별 비소 용출 저감 효과를 규명하고 최적 안정화제 및 혼합비율을 선정하기 위해 배치 실험을 실시하였다. 채취한 토양 시료를 20°C에서 자연 건조 시킨 후, 10 mesh 체로 체거름하여 통과한 토양 시료(직경 2 mm 이하)를 대상으로 안정화제의 첨가 농도를 달리하여 배치실험을 실시하였다. 배치실험에 사용된 안정화제는 약자사발을 이용하여 분쇄한 분말상(powder)을 사용하였다. 오염토양 대비 석회석과 제강슬래그의 첨가 비율은 각각 1, 3, 5%를 유지하였으며 석회석과 제강슬래그를 각각 1:1, 1:2, 2:1의 다양한 비율로 혼합한 혼합안정화제를 첨가한 배치실험도 실시하였다. 기존의 문헌을 참고하여 본 배치실험에서는 안정화제+오염토(혼합토)와 증류수의 혼합 비율을 1:5로 설정하였다(Lee *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2008). 실험 결과의 재현성을 위해 3회 반복 실험을 실시하여 표준편차가 10% 이내 인 결과들만을 적용하였으며, 반복 실험값의 산술평균을 최종 실험값으로 결정하였다. 배치실험에 적용한 오염토양 대비 안정화제 비율을 Table 1 에 나타내었다. 분말상의 안정화제를 각각의 비율로 오염 토양에 첨가한 혼합토(안정화제+오염토) 20 g 을 증류수 100 ml (1:5비율)와 혼합하여 20°C, 30 rpm으로 1시간 동안 항은진탕시킨 후, 상등수를 채취하여 2000 rpm 으로 10분 원심분리 하였다. 5B 필터지를 통과한 상등수의 pH 를 측정하고 동시에 비소 기화장치가 첨가된 ICP/OES 로 비소분석을 실시하였다. 안정화제를 첨가하지 않은 용출액의 비소 농도 대비 안정화제를 첨가한 혼합토로부터 용출한 비소 농도를 %로 나타내어 안정화 효과(용출 저감 효과; stabilization efficiency)를 정량화하였다.

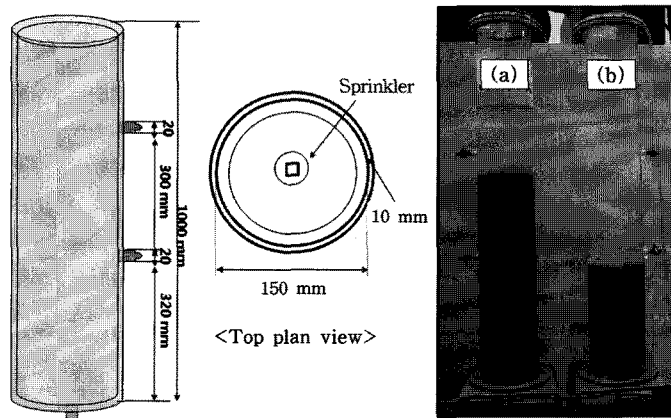
**Table 1.** Amendment mass ratio (wt%) added into As contaminated soil for the batch experiment

Amendment type	Mass ratio (wt%) added	
	Limestone	Steel making slag
Without amendment	0	0
Limestone	1	0
Limestone	2	0
Limestone	3	0
Steel making slag	0	1
Steel making slag	0	2
Steel making slag	0	3
Limestone+steel making slag	1	1
Limestone+steel making slag	2	1
Limestone+steel making slag	1	2

## 2.4. 안정화 대형 칼럼 실험

배치 실험은 소량의 오염토양을 대상으로 안정화반응을 평형상태(equilibrium)로 가정하여 수행하므로, 실제 오염 현장에서의 안정화 결과와 다를 수 있다. 따라서 본 실험에서는 대형 칼럼을 이용하여 인공강우에 의한 오염 토양으로부터의 비소 용출을 모사하였으며, 기존의 연구를 참고하여 안정화제를 이용하여 실제 오염 농경지 토양 복원에 적용할 수 있는 복토 및 객토(심경반토)법을 적용한 대형 칼럼 용출 실험을 실시하였다(Lee *et al.*, 2008; Son *et al.*, 2009). 배치 실험 결과로부터 비소 용출 저감 효과가 가장 좋은 석회석 2%+제강슬래그 1%(총 3% 안정화제 첨가)를 연속 용출 실험에 적용하였으며 현장 적용에 맞게 석회석과 제강슬래그는 입상(1-2 mm 직경)을 사용하였다. 배수 시스템 및 격자형의 하부 스크린이 설치된 직경 15 cm,

높이 100 cm, 두께 1 cm의 아크릴 칼럼을 제작하였으며 칼럼 상부에 인공강우를 주입할 수 있는 스프링클러를 설치하였고, 하부에는 배출밸브를 설치하여 칼럼 내 오염토양으로 부터의 유출수가 배출될 수 있도록 하였다. 칼럼 내 주입수의 균일한 흐름을 위해 칼럼 최하부에 glass beads(직경 1 mm)를 3 cm 높이로 충전한 후, 그 위에 안정화제와 혼합한 오염토(심경반토)를 30 cm 높이로 충전하였다. 충전한 혼합토 상부에 다시 glass beads 를 1 cm 높이로 충전하여 인공강우의 균일한 흐름을 유지하였으며 그 위에 복토(비오염토)를 30 cm 높이로 충전하였다. 복토 두께는 「농지개량사업설계기준-경지정리편」 및 「경지정리사업편람」을 참조하여 30 cm 로 결정하였다(MAF, 1983). 안정화제를 첨가하지 않은 오염 토양을 이용한 실험의 경우, 비소 오염 토양을 칼럼 최하부 glass beads 층위에 30 cm 두께로 충전한 후 그 위에 다시 glass beads로 3 cm 충전하여(복토 없음) 칼럼 실험을 반복 실시하였다. 총 2개의 칼럼(안정화제를 첨가하지 않은 오염 토양 칼럼과 안정화제로 심경반토한 후 비오염토로 복토한 칼럼) 실험을 실시하였으며, 칼럼 실험 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 인공강우를 주입하기 전 pH 6으로 적정한 증류수를 이용하여 토양을 포화(상향 주입 방식)시켰으며, 24시간 정치시킨 후 실험을 실시하였다. 주입하는 인공강우의 양을 결정하기 위해 연구지역 주변의 지난 10년간 연평균 강수량인 1461.7 mm 를 기준으로 하여, 칼럼 상부 면적에 대하여 하부 토양으로 유입되는 강수량 비율을 최대 50%로 가정한 1년 평균 침투량인 12.9 liter 를 칼럼 상부로부터 스프링클러를 이용하여 100 ml/min 의 유속으로 주입하였다. 칼럼에



**Fig. 1.** Schematic and photograph of the column experiment ((a): column with amendments and (b): column without amendments).

주입된 1회 인공 강수량은 칼럼 상부면의 면적을 고려하여 계산되었으며, 강우에 의해 실제 오염 농경지 토양으로 침투한 1년 총 유입수량을 의미한다. 주입한 인공 강수량과 동일한 유출수를 칼럼 하부로부터 채취하여 용출수의 pH, EC, Eh 및 비소농도를 측정하였다. 인공 강우 주입과 배출을 10회 반복하여(인공 강우 총 129 liter 주입) 매 회 마다 용출되는 비소 농도와 pH 및 Eh 값을 측정함으로써, 실제 오염 농경지에서 10년 동안 안정화 공법 적용에 의한 토양 내 비소 고정 효과(용출 저감 효과)를 규명하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 오염 토양, 제강슬래그, 석회석의 물리/화학적 특성 규명 실험 결과

오염 토양과 복토(비오염토)의 물리/화학적 특성을 요약하여 Table 2와 Table 3에 나타내었다. XRF를 이용한 토양시료 주성분 원소 분석 결과, SiO<sub>2</sub> 가 전체의 53%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 16%를 차지하였으며, Fe-산화물과 CaO 가 각각 6%와 4% 순으로 나타났다(Table 2).

**Table 2.** Results of XRF analysis for As contaminated soil and amendments

Component	Mass ratio (%)		
	Contaminated soil	Steel making slag	Limestone
SiO <sub>2</sub>	53.46	18.41	0.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.62	14.50	0.21
TiO <sub>2</sub>	0.85	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.69	30.49	0.45
MnO	0.15	4.62	0.14
MgO	1.86	5.89	1.30
CaO	3.54	22.77	96.92
Na <sub>2</sub> O	0.54	-	-
K <sub>2</sub> O	2.54	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.60	0.26	-

\*"-." represents <0.1%

토양 시료의 총 유기 탄소량은 2%, EC 값은 196.3 μs, pH 값은 7.4를 나타내었다. 토양 입도 분석 결과 미국 농무성 분류에 의한 토성(soil texture)은 'Sand(사토)'에 해당되어 주로 사질 토양임을 알 수 있었다. 토양의 중금속 분석결과 As 농도가 토양오염우려기준치(가 지역 : 6 mg/kg)를 약 2배 초과한 12.30 mg/kg이었으며, As를 제외한 다른 중금속은 기준치 이하의 농도를 나타냄으로써 다른 중금속에 의한 오염은 거의 없는 것으로 나타나 본 연구에서는 As 용출 저감 효율에 초점을 맞추어 실험을 실시하였다.

실험에서 사용한 제강슬래그와 석회석의 이화학적 특성과 주성분 원소 분석 결과 석회석의 경우 침전물 형성 시 비소 공침 효과가 높은 칼슘의 함량이 97%를 차지하였으며, 제강슬래그의 경우 비소 용출 억제 효과가 있는 칼슘, 철, 알루미늄 및 마그네슘의 함량이 전체의 70% 이상을 차지하였다(Table 2). 제강슬래그의 중금속 농도를 파악하기 위하여 토양오염공정법에 의해 중금속 농도 분석을 실시한 결과 제강슬래그의 중금속 농도는 토양오염우려기준치보다 매우 낮은 것으로 나타나(Table 3), 오염 토양의 안정화제로 제강슬래그를 사용하는 경우 중금속 용출에 의한 오염은 거의 없을 것으로 판단되었다. 대형 칼럼 실험에 사용된 복토(비오염토)의 이화학적 특성과 중금속 농도 분석 결과 비소농도는 0.07 mg/kg 으로 매우 낮았으며 다른 중금속 농도도 토양오염우려기준치보다 매우 낮은 것으로 나타나, 칼럼 실험을 위한 복토재로 적절한 것으로 나타났다.

#### 3.2. 석회석과 제강슬래그의 토양 내 비소 고정 기작 규명 실험 결과

석회석(또는 제강슬래그)과 아비산나트륨 용액과 반응하여 형성된 침전물의 SEM/EDS 분석 결과와 아비산나트륨과 반응 전 석회석(또는 제강슬래그)의 분석 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 비소와 반응하기 전 석회석은 전형적인 육방정계 마름모꼴(rhombohedral)

**Table 3.** Physicochemical properties of contaminated soil, uncontaminated capping soil, and amendments

	pH	EC (μs)	TOC (%)	CEC (cmol/g)	Soil texture	Heavy metal concentration (mg/kg)				
						As	Pb	Cu	Cd	Zn
Contaminated soil	7.4	196.3	2.0	8.9	Sand	12.30	1.50	4.50	0.15	178.42
Uncontaminated capping soil	6.0	47.7	1.9	7.1	Sand	0.07	0.05	1.96	3.31	81.38
Steel making slag	10.3	155.3	ND	ND	ND	0.14	0.01	0.02	0.00	ND
Limestone	8.4	27.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

\*ND: no data

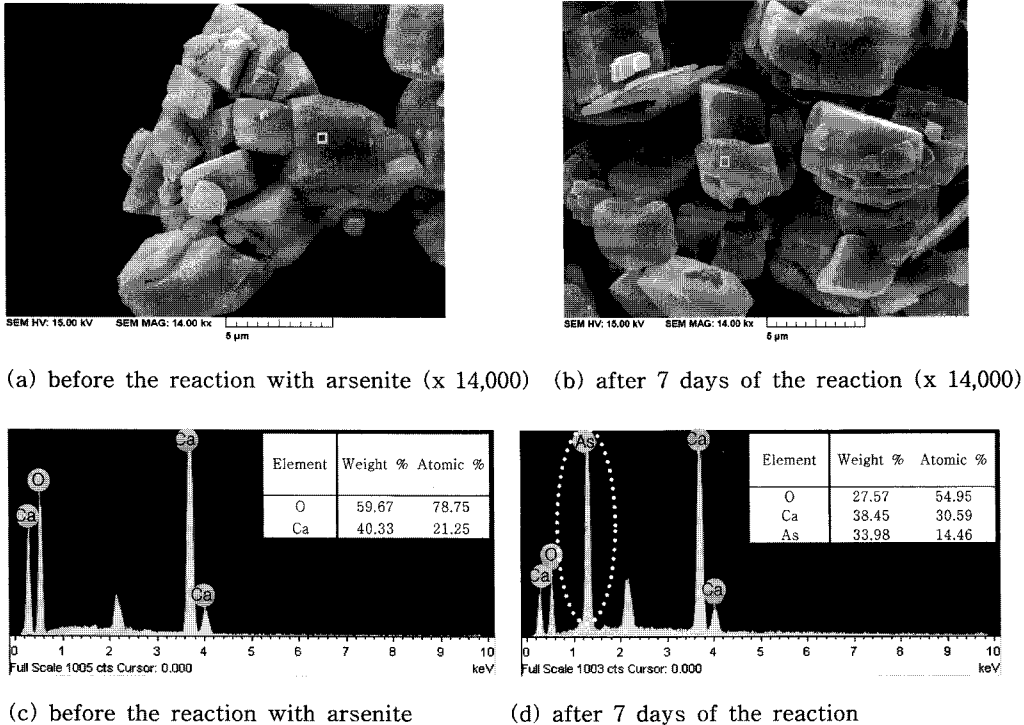


Fig. 2. SEM photographs ((a) and (b); □ represents the point for EDS analysis) and EDS results ((c) and (d)) for limestone stabilization experiment.

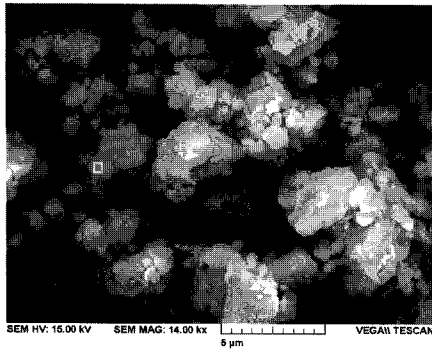
의 방해석 결정형태를 나타내지만(Fig. 2(a)), 비소와 반응하여 형성된 침전물은 방해석 결정과 함께 추가로 판상의 층상구조를 가지는 2차 광물들임을 보여준다(Fig. 2(b)). 새롭게 형성된 판상형 광물들의 EDS 분석 결과 비소를 14% 함유하고 있는 것으로 나타나(Fig. 2(d)), 대부분의 비소 고정이 이러한 2차 광물(침전물)의 형성에 의한 것임을 알 수 있었다. 제강슬래그의 경우 다양한 성분으로 구성되어 비소와 반응 전과 후에 특정한 광물 결정학적인 변화를 나타내지는 않으나 입자가 작은 결정들이 더 많이 나타나는 형태를 나타내며, 이 부분을 EDS 로 분석한 결과 비소가 2%를 차지하는 것으로 나타났다(Fig. 3(d)). 석회석과 비소의 반응에 의해 형성된 침전물의 XRD 분석 결과로 부터  $\text{CaCO}_3$  결정 외에 층상형의 포틀랜드아이트(portlandite;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), 비산칼슘계열의 결정(calcium-arsenite;  $\text{Ca-As-O}$ )체로 되어 있음을 확인하였으며 이는 기존 Moon *et al.* (2008)의 연구결과와도 일치한다.

### 3.3. 안정화 배치 실험 결과

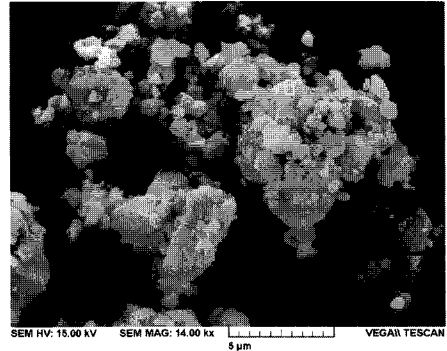
석회석을 안정화제로 첨가한 오염토양의 배치 실험 결과 용출액의 pH 는 6.6-7.3 사이의 중성상태를 나

타내어 석회석 첨가에 따른 기존 토양의 pH 변화는 크지 않았으며(Fig. 4), 이러한 결과는 기존 연구에서 석회를 안정화제로 첨가한 경우 토양의 pH 가 급격히 증가하여 pH 11이상을 유지하는 것과 큰 차이를 나타내었다(Son *et al.*, 2009). 제강슬래그의 경우에도 5% 첨가에 의해 용출액의 pH 가 6.9 를 나타내어 석회석 첨가에 의한 pH 변화와 유사한 것으로 나타나(Fig. 4), 석회석과 제강슬래그를 안정화제로 첨가하는 경우 기존의 석회 첨가에 의한 토양 pH 의 급격한 증가 현상이 나타나지 않아, 적절한 비소 용출 저감 효율을 나타낸다면 석회를 사용하는 것보다 토양 활용 측면에서 훨씬 유리할 것으로 판단되었다.

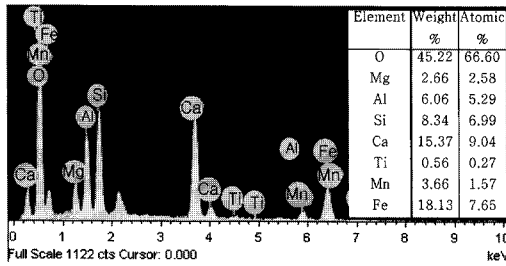
석회석 및 제강슬래그를 안정화제로 이용한 오염토양의 안정화 배치 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 오염토양으로부터 용출되는 비소 농도는 1% 석회석 첨가만으로도 50% 이상 감소되었으며 지하수 생활용수 기준치인  $50 \mu\text{g/L}$  보다 낮았다. 3%와 5% 석회석을 첨가한 오염 토양의 비소 용출농도는 각각 62, 67% 감소하였다. 제강슬래그를 첨가한 경우 3%와 5% 첨가에 의해 각각 52%와 63%의 비소 저감 효과가 나타났으며, 석회석과 제강슬래그를 혼합하여 첨가한 경우



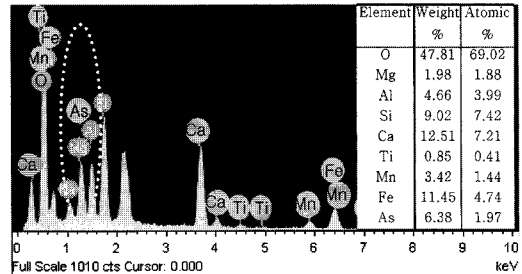
(a) before the reaction with arsenite (x 14,000)



(b) after 7 days of the reaction (x 14,000)



(c) before the reaction with arsenite



(d) after 7 days of the reaction

Fig. 3. SEM photographs ((a) and (b); □ represents the point for EDS analysis) and EDS results ((c) and (d)) for steel making slag stabilization experiment.

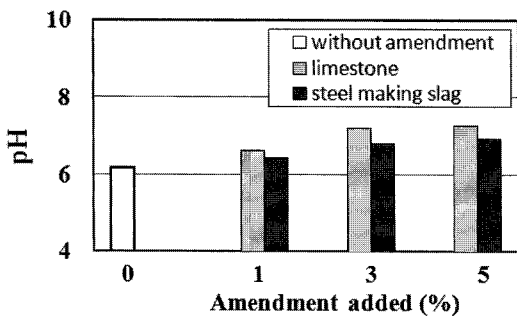


Fig. 4. pH change of soil by adding amendments in batch experiments.

에는 석회석 2%+제강슬래그 1% 첨가 시 오염토의 비소 용출농도가 72% 감소하였다. 배치 실험 결과 석회석과 제강슬래그를 혼합하여 안정화제로 사용하는 것이 한 가지 물질만을 안정화제로 사용하는 경우보다 오염토양의 비소 고정 효과가 더 높은 것으로 나타났다.

### 3.4. 안정화 대형 칼럼 실험 결과

칼럼 하부로 부터 배출된 용출수의 pH 및 EC(전기

전도도; electric conductivity) 값의 변화를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 실험 기간(10년 모델링 기간) 동안 안정화제를 적용한 칼럼 배출수의 pH는 6-7사이를 유지하여 토양의 농경지 작물 재배 환경이나 주변수계에 영향을 거의 없을 것으로 판단되었다(Fig. 6). 배출수의 EC 측정 결과, 안정화제를 첨가한 칼럼 용출액의 EC 값이 안정화제를 첨가하지 않은 오염토 칼럼 용출액 EC 보다 높은 값을 나타내어 첨가한 안정화제가 토양 내로 침투한 인공 강우에 의해 부분적으로 용해되고 있음을 알 수 있었다(Fig. 7). 안정화제를 첨가한 토양으로부터 용출되는 비소 형태를 알아보기 위해 각 칼럼 하부 배출수의 pH 및 Eh 값을 Eh-pH diagram(Welch *et al.*, 1988)에 도시하여 Eh-pH 환경에서 용출수에 존재하는 비소 상을 예측한 결과, 칼럼 내 오염 토양으로부터 용출되는 비소 상은 비교적 독성이 적은 음이온상태의 5가비소로 형성된  $H_2AsO_4^-$ 가 지배적이었으며(Fig. 8), 안정화제 첨가 후 9년 동안 용출액의 비소 상은 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

칼럼으로부터의 안정화제에 의한 비소 용출 저감 결

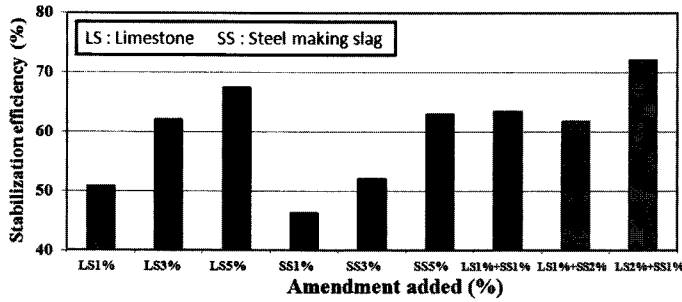


Fig. 5. Results of batch experiments by using amendments.

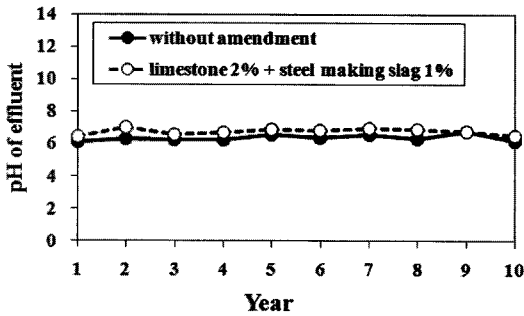


Fig. 6. pH change of soil by adding amendment in the column experiment.

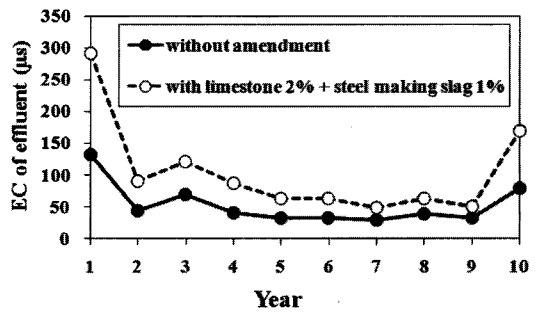
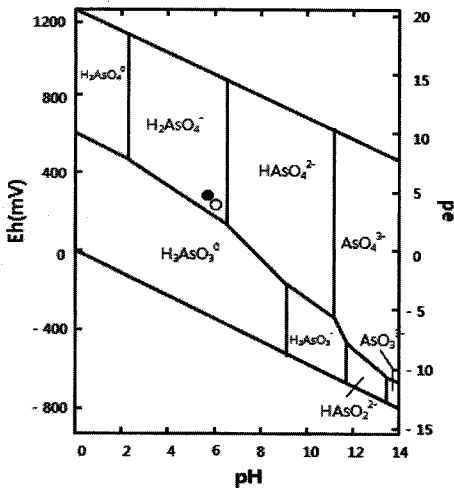
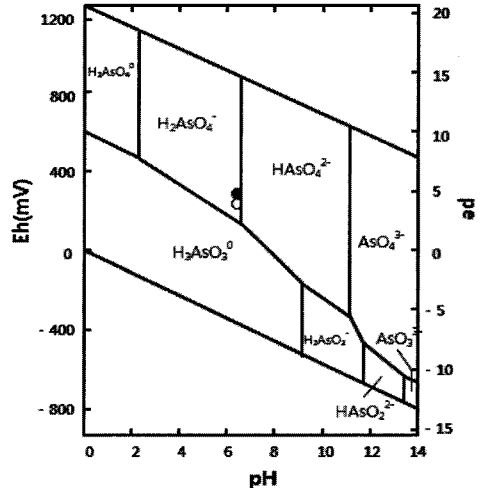


Fig. 7. EC change by adding amendment in the column experiment.



(a) 1 year after the reaction



(b) 9 year after the reaction

Fig. 8. Eh-pH diagram to estimate As phase in the effluent solution of the column (●: without the amendment and ○: with 1% limestone + 2% steel making slag).

과를 Fig. 9에 나타내었다. 안정화제를 첨가하지 않은 칼럼의 경우 오염도양으로부터 용출되는 용액의 비소 농도는 일 년 후 약 60 μg/L 를 나타내었으며, 시간에

지남에 따라 약 50-80 μg/L 를 유지하였다. 2% 석회석+1% 제강슬래그를 적용한 칼럼의 경우 용출액의 비소 농도는 1년 이내에 약 80% 이상 감소하였으며, 안



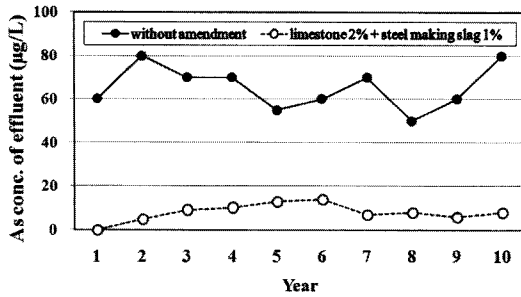


Fig. 9. Results of the column experiments to immobilize As in the soil.

정화제 첨가 후 10년 동안 지하수 생활용수 기준치 (50 µg/L) 보다 낮은 15 µg/L 내외를 유지함으로써, 석회석과 제강슬래그를 혼합한 안정화제가 매우 높은 비소 용출 저감 효과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 도출된 결론은 아래와 같다.

(1) 배치실험결과 석회석 3% 첨가에 의해 토양으로부터 비소 용출은 62% 감소하였고, 제강슬래그 3%에 의해 52% 감소하였으며, 2% 석회석+1% 제강슬래그를 첨가한 경우에는 72% 감소하여 토양으로부터 비소 고정(안정화) 효과가 높은 것으로 나타났다.

(2) 석회석과 제강슬래그의 경우 5% 첨가에 의해서도 토양 pH는 중성을 유지하는 것으로 나타나, 기존에 토양안정화제로 사용하였던 석회(CaO 와 Ca(OH)<sub>2</sub>)의 단점인 토양 pH 증가를 억제하며 높은 비소 고정 효과를 나타내는 안정화제로 현장에서 효과적으로 사용될 수 있음을 입증하였다.

(3) 안정화제와 반응하여 새롭게 형성되는 2차 침전 물질이 비소 고정을 일으키는 것으로 나타났으며 2차 침전물은 주로 CaCO<sub>3</sub>의 재결정, 층상형의 포틀랜드이트(portlandite; Ca(OH)<sub>2</sub>), 비산칼슘계열의 결정(calcium-arsenite; Ca-As-O) 들인 것으로 확인되었다.

#### 사 사

이 논문은 2009년도 부경대학교 기성회 학술연구비 지원사업에 의하여 연구되었음(PK-2009-073). 논문을 세심하게 검토하여 주신 익명의 심사자들에게 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Alexandratos, V., Elzinga, E. and Reeder, R. (2007) Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim.*, v.71, p.4172-4187.
- Bothe, J.V. and Brown, P.W. (1999) Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, p.3806-3811.
- Dutre, V. and Vandecasteele, C. (1995) Solidification/stabilisation of arsenic-containing waste: Leach tests and behaviour of arsenic in the leachate. *Waste Manage.*, v.15, p.55-62.
- Kim, H.S. and Park, G.S. (2009) Beneficial reuse of steel-making slag for restoration of coastal ecosystem. *Korean geo-Environ. Soc.*, v.10, p.57-66.
- KIGAM(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources). (2006) Assessment of heavy metal hazards in mineralization zones and natural attenuation technologies of heavy metal. Final Report/OAsoo4030-2006(3). p.45-47.
- Lee, M., Lee, J., Cha, J. and Lee, J.M. (2004) Remediation design using soil washing and soil improvement method for As contaminated soils and stream deposits around and abandoned mine. *Econ. Environ. Geol.*, v.37, p.121-131.
- Lee, M., Lee, Y., Yang, M., Kim, J. and Wang, S. (2008) Lime(CaO) and limestone(CaCO<sub>3</sub>) as the stabilization process for contaminated farmland soil around abandoned mine, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.41, p.201-210.
- Lee, W.C., Cho, H.G., Kim, Y.H. and Kim, S.O. (2009) A mineralogical study on the arsenic behavior in the tailings of Nakdong mine. *J. Miner. Soc. Korea.* v.22, p.359-370.
- Lee, W.C., Jeong, J.O., Kim, J.Y. and Kim, S.O. (2010) Characterization of arsenic immobilization in the Myunghong mine tailing. *Econ. Environ. Geol.*, v.43, p.137-148.
- MAF(Ministry for Agriculture and Fisheries). (1983) Farmland Improvement Design Standards.
- Moon, D.H., Dermatas, D. and Menounou N. (2004) Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. *Sci. Total Environ.*, v.330, p.171-185.
- Moon, D.H., Wazne M., Yoon, I.H. and Grubb, G. (2008) Assessment of cement kiln dust(CKD) for stabilization/solidification(S/S) of arsenic contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, v.159, p.512-518.
- Navarro, M.C., Perez-Sirvent, C., Martinez-Sanchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J. and Bech, J. (2008) Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *J. Geochem. Explor.*, v.96, p.183-193.
- Oeters, F. (1999) *Metallurgie der Stahlerstellung*, translated by Lee, C.H. and Lee, H.G., The Korea Economic Daily & Business Publications Inc., p. 19-151.
- Palfy, P., Vircikova, E. and Molnar, L. (1999) Processing of arsenic waste by precipitation and solidification.

- Waste Management, v.19, p.55-59.
- Park, M.E., Sung, J.Y., Lee, M., Lee, P.K. and Kim, M.C. (2005) Effects of pH-Eh on natural attenuation of soil contaminated by arsenic in the Dalchen mine area, Ulsan, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.38, p.513-523.
- Rodriguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J. and Rincon, J. (2009) Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *J. Environ. Manage.*, v.90, p.1106-1116.
- Roman-Ross, G., Cuello, G.J., Turrilas, X., Fernandez-Martinez, A. and Charlet, L. (2006) Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chemical geology*, v.233, p.328-336.
- Singh, T.S. and Pant, K.K. (2006) Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *J. Hazard. Mater.*, v.131, p.29-36.
- So, H., Postma, D., Jakobsen, R. and Larsen F. (2008) Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.72, p.5871-5884.
- Son, J.H., Roh, H., Lee, S.Y., Kim, G.H., Park, J.K., Yang, J.K. and Chang, Y.Y. (2009) Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils near abandoned mine with steel slag and CaO. *J. Soil & Groundwater Env.*, v.14, p.78-86.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2009) Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid. *Chemosphere*, v.74, p.274-279.
- Welch, A.H., Lico, M.S., Hughes, J.L. (1988) Arsenic in ground water of the western United States. *Ground Water*, v.26, p.333-347.

---

2010년 6월 23일 원고접수, 2010년 8월 5일 게재승인