

《原著》

폐자원(폐석회, 굴패각, 바닥재)을 이용한 토양 중화제 개발 연구

오승진¹ · 조미현¹ · 박찬오² · 정문호³ · 이재영^{1*}

¹서울시립대학교 환경공학과

²한국광물자원공사 기술연구원

³한국광해관리공단 기술연구소

A Study on the Development of Soil Neutralizing-agent using Waste Materials (Waste-lime, Oyster, Bottom-ash)

SeungJin Oh¹ · Mihyeon Cho¹ · Chan-o Park² · Moon-ho Jung³ · Jai-Young Lee^{1*}

¹Dept. of Environmental Engineering, The University of Seoul, Seoul, Korea

²Korea Resource Corporation

³Korea Mine Reclamation Corporation

ABSTRACT

Korea shows the soil pH is 5.8~6.2 by many factors including the geological structure and climate condition. There is known as the cause for soil acidification by weathering of the mineral, excessive use of the chemical fertilizer, and extensively diffused acid rain. The purpose of research is environmentally-friendly material neutralization technology development utilizing the waste resources against by acid soil. The experiment analyze the physico-chemical property of the acid soil and waste resource materials (waste lime, oyster shell, bottom ash). The Batch-Test was performed under 3 stage. As a result, the acid soil showed up acid soil about 3.19. And waste lime, oyster, bottom ash showed the alkalinity with 9.62, 10.08, 9.17. In case of 1 batch-test experimental result, waste lime and oyster shell, the alkalinity was shown over 7.5 and the good efficiency was showed, on the other hands, the bottom ash showed the pH 4 the neutralization efficiency which is low. waste resource materials to be applied to 2 steps was chosen as the waste lime except the bottom ash and oyster. In 2 step batch-test experiment, it was exposed to be the most appropriate in case of doing the combination ratio of the waste lime and oyster shell with 9 : 1. It was exposed to be efficient most in the efficiency and aspect of economical efficiency combination ratio of the soil and materials was 9.6 : 0.6 with 3 step batch-test experimental result.

Key words : Soil neutralization, Waste lime, Oyster, Bottom ash, pH

1. 서 론

오늘날의 토양환경은 조암광물의 풍화작용, 과도한 화학비료의 사용, 폐석탄광산 지역에서 발생하는 폐석의 분산에 의한 하류 확산 또는 대기오염에 의한 산성비 등의 원인으로 산성화가 심각해지면서 점차 토양 본질적인 역할을 감퇴시키고 있다.

조암광물이 풍화되는 동안 Ca, Mg, K, Na 등과 같은 무기염류가 유실되고 대신 그 빈자리를 H⁺ 이온이 채우게 되면 그 토양은 산성토양이 되는데, 우리 나라에서는

전 면적의 70% 이상이 산성암인 화강암과 화강편마암으로 구성되어 있어 이들이 풍화되는 동안 만들어진 다량의 H⁺ 이온이 풍화산물인 토양의 표면에 흡착된다(Lim et al., 2004). 또한 (NH₄(2SO₄)), NH₄Cl, KCl, (NH₂)₂CO, H₃PO₄ 등을 주성분으로 한 화학비료의 과도한 사용과 대기 중 유황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)의 증가에 의한 산성비의 확산도 토양 산성화에 크게 기여한다(Park et al., 2001). 토양이 산성화되면 농작물의 생산성이 급격히 감소되며, 경작 가능한 농작물의 수도 극히 제한된다. 산성토양에서는 토양 속에 들어있는 NH₄, K, Ca, Mg 등

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2012. 11. 21 심사일 : 2012. 11. 28 게재승인일 : 2012. 11. 29

질의 및 토의 : 2013. 2. 28 까지

의 주요 영양원소들과 Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B, Si, Na, Co 등의 미량원소들의 용탈이 심해져 영양결핍이 일어나기 쉽다(Park et al., 2001).

우리나라는 지질구조 및 기후조건 등의 여러 요인에 의해 토양 pH는 평균 5.8~6.2로 나타나고 있다.

최근 폐석회에 대한 다양한 재활용 연구가 진행중에 있다. 국내에서 폐석회는 약 320 만톤이 적치되어 있고 매년 약 10 만톤이 발생하고 있으며(KORES, 2010), 폐기물관리법시행규칙 제 46조 제2호에 의거하여 공유수면매립지의 매립재와 폐기물매립시설의 복토재로 용도 지정된 바 있다(Ministry of Environment, 2011). 폐석회는 염화나트륨(NaCl) 중의 나트륨(Na)과 석회(CaCO_3)중의 CO_2 를 반응시켜 소다회(Na_2CO_3)를 제조하는 공정에서 발생한다. 염화나트륨을 물에 녹여 순수한 소금물로 정제하고 석회석을 소성하여 CaO와 CO_2 로 분리한 후, 각각 생성된 물질을 액상에서 반응시켜 제조한다. 이 때 발생하는 염안(NH_4Cl) 중 암모니아 회수를 위해 소성된 석회석(생석회)을 사용하여 분해종류 시 폐수가 발생되고, 이 폐수를 침전시키면 염안분해 시 과잉 공급된 생석회와 미소성된 석회석, 석회석 중의 불순물 등 무기성 고형물이 폐석회로 발생된다(Hong et al., 2010).

굴폐각은 경남지역을 중심으로 매년 9월부터 다음해 5월 사이 집중적으로 발생되고 있다. 발생되는 굴폐각의 50%는 굴채묘용으로 재활용하며, 약 10%는 비료 및 공업용 원료로 활용되며, 나머지 40%는 해당지역 마을의 인근해역에 방치되고 있다(Ministry of Environment, 2011). 굴폐각은 비표면적이 크고, 광물자원의 절약과 폐기물 재활용 측면에서 다량의 칼슘성분(Ca^{2+} 40.36%, P_2O_5 0.28%, Mg^{2+} 0.39%)을 가지고 있어 국내 토양에 부족한 칼슘원의 역할 뿐만 아니라 다양한 염기와 여러 종류의 미량원소는 토양에 대하여 유용한 성분으로 긍정적인 평가와 함께 다양한 재이용가능성을 가지고 있다(Yim et al., 1998).

석탄회의 80%를 차지하는 비산재에 대한 연구개발은 90년대에 들어와 활발히 진행됐으나, 바닥재에 대한 연구는 취약한 실정이다. 석탄회의 20%를 차지하는 바닥재는 주로 매립 처리된다(Park et al., 2011). 바닥재는 화력발전소에서 석탄이 연소될 때 연소보일러 바닥에 직접 떨어지는 석탄회로 입자의 입경이 1~10 mm 정도로 대체로 큰 회분을 말하며 전체 발생 회량의 10~15% 정도를 차지한다(Kim and Lee, 2009).

따라서 본 연구에서는 다양하게 발생하는 폐석회, 굴폐각, 바닥재를 이용하여 산성토양 중화 시 적용할 수 있는 중화제 개발에 관한 연구를 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

토양은 부산광역시 기장군에 위치한 'S' 광산 부근에서 토양을 채취하였다. 폐자원 매질로 폐석회는 강원도 영월군에 위치한 석회석광산인 'O' 광산에서 채취하였다. 채취한 폐석회는 덩어리 형태로 존재하기 때문에 토양과 원활한 배합을 위해 Jaw crusher와 Pulverizer를 이용하여 분쇄하였다. 또한 굴폐각과 바닥재는 대전 유성구에 위치한 식생복원 전문업체에서 제공받아 실험을 실시하였다.

2.2. 토양과 폐자원 매질 특성 분석

토양 및 폐자원 매질은 입자의 분포 특성을 알아보고자 한국산업규격 KSF 2302에 준하여 수행하였다. pH, EC는 multi-meter(Neomet PDC-700L Multimeter, Istek, Korea)를 이용하여 측정하였으며, CEC(Cation Exchange Capacity)는 SSSA(Soil Society of America)법, 환경적 유해성을 알아보기 위한 중금속 농도는 토양환경공정시험기준에 준하여 토양을 왕수에 가온 분해하여 전처리 한 후 ICP-AES(Spectro, Genesis, USA)로 분석하였다.

2.3. 산성토양 중화 실험

앞서 토양 및 매질별 실험을 통해 도출된 물리·화학적 특성을 토대로 폐자원 매질의 배합을 통한 실험실 규모의 실험을 진행하였다. 우선 산성토양과 대비하여 시간 경과에 따른 폐자원 매질 별 산성토양 중화능력을 알아보는 1단계 Batch-Test를 진행한 후 그 결과를 토대로 폐자원 매질의 중화능 순위를 책정한 후 각 매질 별 배합비율에 따른 산성토양 중화능력을 알아보는 2단계 Batch-Test를 실시하였고, 최종적으로 실제 토양과 중화매질의 최적 배합비를 알아보는 3단계 Batch-Test를 실시하였다. 또한 모든 Batch-Test에서 pH, EC, CEC, 알칼리금속을 분석하였다.

2.3.1. 1단계 Batch-Test : 시간경과에 따른 폐자원 매질 별 중화능력 평가

실험은 토양과 폐자원 매질(폐석회, 굴폐각, 바닥재)을 이용하여 진행하였다. 실험은 윗지름(9.3 cm), 아랫지름(5.6 cm), 높이(13.5 cm)의 폴리에틸렌(PE) 재질로 제작하였다. 인공강우 살포 시 강우의 원활한 배출을 위해 POT 밑면에 구멍을 만들고 그 위를 여과지로 막은 후 토양과 매질을 배합하여 실험을 진행하였다.

각 실험구에 배합된 토양과 매질은 모두 양질사토로서

Table 1. The experimental plan of 1'step batch-test

	Materials	Mixing Ratio (Soil : Materials)	Duration (Day)	Remarks
Case 1	Waste lime	8 : 2	15	Rainmaking for everyday (26.72 ml/day)
Case 2	Oyster			
Case 3	Bottom ash			

압밀도의 차이는 크지 않아 인공강우의 투수에는 큰 영향이 없을 것으로 판단되었다. 1단계 Batch-Test에서 진행하는 배합비는 관련 문헌 및 연구 자료를 토대로 토양과 폐자원 매질을 8:2(토양 400 g : 매질 100 g)로 선정하였다(Moon et al., 2001). 토양과 매질의 배합 후 산성 중화 교정효과를 보기 위해 하루 간격으로 인공강우를 살포 후 해당 날짜의 POT을 해체하여 풍건 후 실험을 실시하였다(Table 1).

2.3.2. 2단계 Batch-Test : 최적 폐자원 매질 배합비율 산출

실험은 기 수행된 1단계 Batch Test 실험결과를 토대로 기존 폐자원 매질 중 바닥재를 제외한 폐석회와 굴폐각을 이용하여 실험을 실시하였다. 실험은 폐석회와 굴폐각의 혼합비율을 10:0 부터 0:10으로 하여 총 11가지 배합비를 가지고 실험하였다. 실험재료는 1단계 Batch-Test에서 사용하였던 폴리에틸렌(PE) 재질의 POT을 동일하게 사용하였으며 토양과 매질의 배합은 앞서 1단계에서 수행된 실험조건인 8:2(토양 400 g : 매질 100 g)로 실험하였다. 실험기간은 1단계 Batch-Test의 결과를 토대로 기간에 따른 중화효율은 큰 영향이 없는 것으로 판단하고 인공강우 살포 후 1일 후 시료를 풍건하여 분석을 실시하였다. (Table 2) 또한 2단계 Batch-Test에서는 알칼리금속(Na^+)에 따른 염류집적토양을 구분하기 위한 교환성 나트륨퍼센트(ESP), 나트륨흡착비(SAR)를 추가적으로 계산하였다(Nyle and Ray, 2010).

2.3.3. 3단계 Batch-Test : 토양과 매질의 최적 배합비 산출

앞서 기 수행된 1, 2 단계 Batch-Test 실험결과를 종합하여 폐석회와 굴폐각의 배합비를 9:1로 하였을 경우가 가장 적합한 매질 배합비로 산출되었다. 토양과 매질의 총 중량은 기존 실험과 같이 500 g으로 하였으며 배합비 범위는 토양 : 매질이 10:0 ~ 7:3으로 선정하였다. 자세한 실험조건은 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Table 2. The experimental plan of 2'step batch-test

	Mixing Ratio (Waste lime : Oyster)		Mixing Ratio (Soil : Materials)
	ratio	weight	
Case 1	10 : 0	100 g : 0 g	8 : 2
Case 2	9 : 1	90 g : 10 g	
Case 3	8 : 2	80 g : 20 g	
Case 4	7 : 3	70 g : 30 g	
Case 5	6 : 4	60 g : 40 g	
Case 6	5 : 5	50 g : 50 g	
Case 7	4 : 6	40 g : 60 g	
Case 8	3 : 7	30 g : 70 g	
Case 9	2 : 8	20 g : 80 g	
Case 10	1 : 9	10 g : 90 g	
Case 11	0 : 10	0 g : 100 g	

3.1. 토양과 폐자원 매질 특성 분석

3.1.1. 수소이온농도 (pH)

활산성도는 토양(soil), 폐석회(waste lime), 굴폐각(oyster), 바닥재(bottom ash) 순으로 각각 3.19, 9.62, 10.08, 9.17로 토양은 매우 낮은 산성토양이지만 폐자원 매질은 모두 pH 9.00 이상의 알칼리성을 나타내었다. 반면 잠산성도는 활산성도 수치에 비해 약 0.5~3 가까이 낮아졌는데 이는 pH 분석 시 용매로 사용된 KCl이 비완충성 용액으로 토양입자에 흡착되어 있는 교환성 수소와 교환성 알루미늄에 의해 용출되어 증류수로는 용출되지 않은 잔류 수소이온이 첨가되었기 때문에 더욱 낮은 pH 값을 나타낸 것으로 사료된다(Kim et al., 2011). (Table 4).

3.1.2. 전기전도도(EC)

토양, 폐석회, 굴폐각, 바닥재의 전기전도도 값은 각각 2.11, 0.39, 8.79, 0.24 dS/m로 나타났다. 토양과 비교하여 폐석회, 바닥재는 매우 낮은 전기전도도 값을 나타내었으나 굴폐각의 경우 월등히 높은 값을 나타내었다. 이는 폐석회와 바닥재의 경우 생성과정 및 발생원 특징으로 미루어 볼 때 전기전도도에 크게 영향을 미치는 염류이온(Na^+) 함량이 적은 것으로 보이는 반면 굴폐각은 해양폐기물로서 굴껍질의 파쇄 및 분쇄를 통해 가공되어진 매질

Table 3. The experimental plan of 3'step batch-test

	Mixing Ratio	Mixing weight (g)		Materials weight (g)	
		Soil	Materials	Waste lime	Oyster
Control	10 : 0	500	0	0	0
Case 1	9.8 : 0.2	490	10	9	1
Case 2	9.6 : 0.4	480	20	18	2
Case 3	9.4 : 0.6	470	30	27	3
Case 4	9.2 : 0.8	460	40	36	4
Case 5	9.0 : 1.0	450	50	45	5
Case 6	8.8 : 1.2	440	60	54	6
Case 7	8.6 : 1.4	430	70	63	7
Case 8	8.4 : 1.6	420	80	72	8
Case 9	8.2 : 1.8	410	90	81	9
Case 10	8.0 : 2.0	400	100	90	10
Case 11	7.8 : 2.2	390	110	99	11
Case 12	7.6 : 2.4	380	120	108	12
Case 13	7.4 : 2.6	370	130	117	13
Case 14	7.2 : 2.8	360	140	126	14
Case 15	7.0 : 3.0	350	150	135	15

Table 4. The results of physico-chemical characteristics for soil and waste materials

List		Soil	Waste lime	Oyster	Bottom ash
pH	Active	3.17 ± 0.02	9.58 ± 0.04	10.06 ± 0.02	9.46 ± 0.25
	Potential	2.82 ± 0.003	9.08 ± 0.04	9.55 ± 0.08	6.95 ± 0.06
EC (dS/m)		2.11 ± 0.09	0.39 ± 0.02	8.79 ± 0.61	0.21 ± 0.06
CEC (cmol/kg)		0.40 ± 0.02	19.03 ± 0.15	35.72 ± 0.39	0.44 ± 0.02
Soil texture		loamy sand			
Classification (STD. for Concern Sec. 2 Conc.)					
Heavy metals (mg/kg)	As (50)	4.01 ± 0.05	N.D	N.D	N.D
	Cd (10)	8.49 ± 0.07	N.D	N.D	0.5 ± 0.1
	Cu (500)	16.06 ± 0.19	15.22 ± 0.3	17.30 ± 0.3	N.D
	Pb (400)	114.46 ± 0.62	61.43 ± 2.16	N.D	N.D
	Zn (600)	28.85 ± 0.61	28.22 ± 0.49	36.15 ± 1.02	N.D
	Ni (200)	10.65 ± 0.78	N.D	N.D	N.D
Alkalimetals (cmol/kg)	Na ⁺	0.01	0.07 ± 0.01	8.83 ± 0.07	0.01
	Mg ²⁺	0.03	0.07 ± 0.01	0.56 ± 0.02	0.01
	K ⁺	N.D	N.D	0.53 ± 0.03	N.D
	Ca ²⁺	0.36	18.90 ± 0.13	25.80 ± 0.27	0.42 ± 0.02

로 Ca²⁺ 뿐만 아니라 Na⁺ 함량 역시 많을 것으로 추측된다(Table 4).

3.1.3. 양이온교환용량(CEC)

토양과 바닥재는 각각 0.4, 0.44 cmol/kg로 매우 낮은 값을 나타낸 반면, 폐석회와 굴패각은 19.03, 35.72

cmol/kg으로 토양과 바닥재와 비교하였을 때, 매우 높은 값을 나타내었다. 철과 알루미늄의 산화물 및 유기물의 음전하가 대부분 pH의존성 음전하이므로, 규산염점토광물의 음전하는 부분적으로 pH 의존성 전하이므로, 따라서 토양의 양이온교환용량은 pH의 변화에 따라 변한다. 산성토양인 경우 수소이온의 농도가 높아 -Si-OH, -Al-OH, -COOH

기의 해리가 잘 일어나지 않기 때문에 양이온교환용량이 낮다. 그러나 pH가 높아지면 이들의 용해가 증가하므로 양이온교환용량이 커지게 된다. 따라서 토양의 pH가 산성인 경우에는 동형치환으로 인한 영구적 전하와 pH 의존성 전하가 작아지기 때문에 CEC가 작고 토양 pH가 증가하면 pH 의존성 전하가 증가함으로써 CEC 또한 증가하게 된다(Kim et al., 2011). 그러나 바닥재의 경우 매질 자체의 pH는 다소 높을지라도 매질 자체가 가지고 있는 pH 의존성 전하의 양이 매우 적기 때문에 양이온과의 교환용량이 작은 것으로 사료된다. 이러한 결과의 해석은 바닥재의 pH 분석에서 환산성도와 잠산성도 결과값을 보아도 예측할 수 있다(Table 4).

3.1.4. 입도분석(Soil Texture)

입도분석 결과 토양은 사양토로 판단되며, 폐자원 매질은 모두 양질사토로 구분되었다(Table 4).

3.1.5. 중금속 함량(Heavy Metals)

중금속 함량 분석 결과, 토양을 비롯한 폐자원 매질 모두 기준치를 초과하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 차후 진행될 모든 실험에서의 중금속 함량 분석은 실시하지 않기로 하였다(Table 4).

3.1.6. 알칼리 금속(Alkali metals)

Ca^{2+} 의 분석 결과, 토양과 바닥재는 미량 검출된 반면 폐석회와 굴폐각은 월등히 많은 양을 나타내었다. 이는 석회석의 주를 이루는 Ca^{2+} 이 다량 함유된 것으로 파악할 수 있다. 토양은 산성토양으로 Ca^{2+} 함량이 매우 적을 것으로 예상했지만 바닥재의 경우 토양과 비슷한 결과 값을 나타내었다. 이는 앞서 수행한 pH 및 CEC 실험에서도 언급되었듯 토양 및 다른 폐자원 매질에 비해 바닥재의 교환성 이온함량이 적은 것을 확인할 수 있었으며, 차후 바닥재를 이용한 중화실험 시 효율이 좋지 않을 것으로 예상되었다. K^+ 의 경우 굴폐각을 제외한 나머지 토양과 폐자원 매질에서는 모두 불검출 되었으며 굴폐각의 함량 역시 매우 미량으로 볼 수 있었다. Na^+ 의 경우 폐석회에서 미량이 검출되고 굴폐각에서는 매우 많은 양이 검출되었는데 이 같은 결과는 전기전도도 분석 시 예상되었던 해양폐기물인 굴폐각의 물성 특성상 Na^+ 과 같은 염류물질이 다량 함유되어 있는 것으로 판단된다. Mg^{2+} 의 경우 굴폐각에 비하여 토양과 폐석회, 바닥재 모두 미량 검출되었다(Table 4).

3.2. 1단계 Batch-Test : 시간경과에 따른 폐자원 매질 별 중화능력 평가

3.2.1. 수소이온농도(pH)

활산성도는 Case 1, 2가 약 pH 7.5 이상으로 알칼리성을 나타내며 매우 좋은 효율을 보인 반면, Case 3은 pH 4를 전후로 매우 낮은 중화 효율을 나타내었다. 그 이유로는 앞서 토양 및 매질특성 실험에서 나타났듯이 바닥재는 Ca^{2+} 함량과 CEC 값이 매우 낮은 값을 나타내어 산성토양과 배합되었을 시 산성토양에 있는 수소 이온 및 알루미늄 이온과의 결합이 원만하게 이루어지지 않은 것으로 사료된다(Fig. 1 (a)).

잠산성도의 경우 환산성도에 비해서 다소 낮은 pH 값을 나타내었으나 여전히 Case 1, 2의 pH값은 6.5 이상으로 알칼리성 토양을 나타내었다(Fig. 1 (b)).

3.2.2. 전기전도도(EC)

전기전도도는 Case 2에서 가장 높은 값을 나타내었다. 그 외 Case 1, 3은 폐석회와 바닥재 자체 매질 특성에서 얻은 전기전도도 보다 높은 값으로 나타났다(Fig. 1 (c)).

3.2.3. 양이온교환용량(CEC)

실험 1일차 이후로 폐석회와 굴폐각의 함량이 다소 낮아지긴 하였지만 2일 후로는 별다른 변화 없이 비슷한 양상을 나타내었다. 앞서 설명한 pH와 CEC와의 상관관계를 비교해 볼 때, 폐석회와 굴폐각을 배합한 토양은 알칼리성토양으로 변화되어 pH 의존성 전하가 증가하여 CEC 값이 높아진 것으로 사료된다. 반면 바닥재를 배합한 토양의 경우 pH 의존성 전하의 양이 매우 적기 때문에 폐석회와 굴폐각에 비해 다소 낮은 증가를 나타내었다(Fig. 1 (d)).

3.2.4. 알칼리 금속(Alkali metals)

폐석회 및 굴폐각은 실험 첫 날 이후로는 별다른 변화 없이 비슷한 양상을 나타내었다. Ca^{2+} 함량은 선행 실험에서와 같은 양상으로 매우 높은 값을 나타내었다. 바닥재를 배합한 토양 역시 Ca^{2+} 함량이 거의 없는 것으로 나타났다. Ca^{2+} 은 pH를 결정짓는 매우 중요한 역할을 한다. 본 실험 결과로만 판단하였을 시, 폐석회와 굴폐각은 충분한 양을 가지고 있지만 바닥재의 경우 그렇지 못한 것으로 판단된다. 이는 차후 1단계 Batch-Test 결과 해석에서 매우 중요하게 작용할 것으로 사료된다(Fig. 2).

따라서, 본 1단계 Batch-Test에서 도출된 최적 폐자원 매질로는 바닥재를 제외한 폐석회와 굴폐각이 선정되었다.

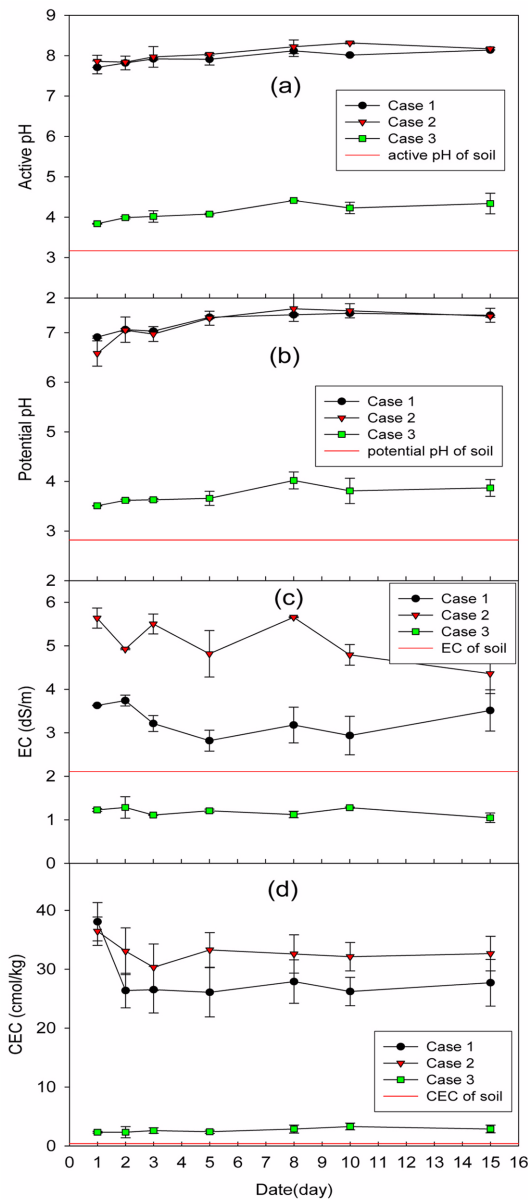


Fig. 1. The results of (a) active pH, (b) potential pH, (c) EC, (d) CEC for 1'step batch-test.

3.3. 2단계 Batch-Test : 최적 폐자원 매질 배합비율 산출

3.3.1. 수소이온농도(pH)

Case 1의 경우 pH는 약 6.6에서 Case 11은 약 7로 Case 9 이후로 다소 낮아진 부분은 있지만 전반적으로 굴 폐각 함량이 많아질수록 pH는 상승하는 것으로 나타났다. 이는 굴폐각이 폐석회보다 많은 양의 Ca^{2+} 을 함량하고 있기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 본 연구에서는 중화하고자 하는 토양의 목표 pH는 5.5~6.0으로 Case 1에서 Case 11 모두 목표 pH를 만족하는 것으로 나타났다.

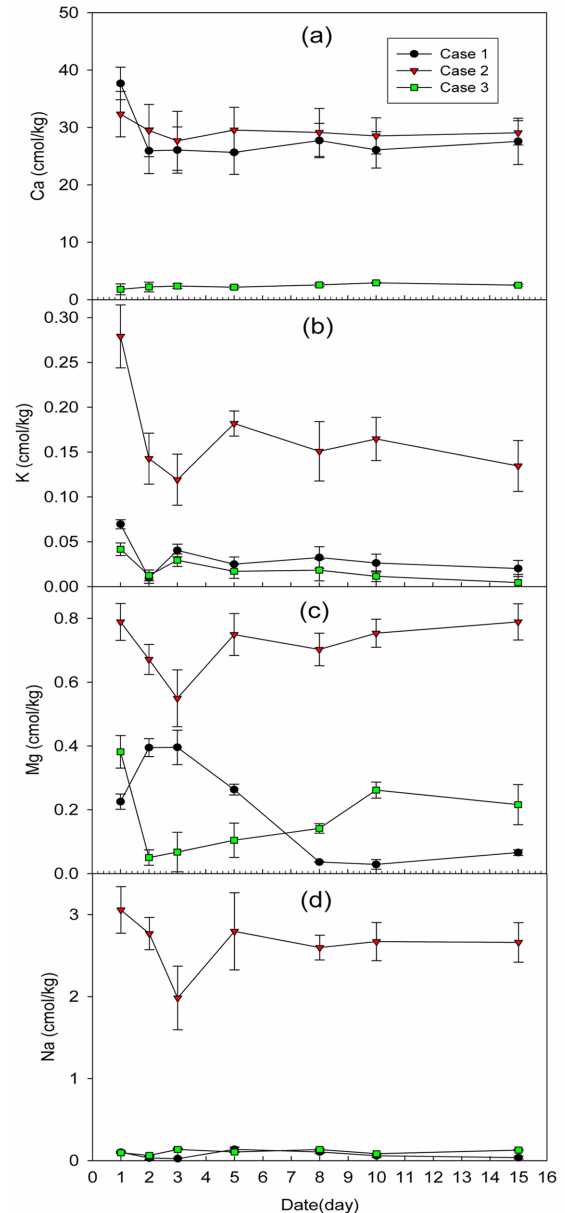


Fig. 2. The results of (a) Ca^{2+} , (b) K^{+} , (c) Mg^{2+} , (d) Na^{+} for 1'step batch-test.

잠산성도 역시 환산성도에서 약 0.6~1 가량 낮아진 것으로 나타났다(Fig. 3 (a)).

3.3.2. 전기전도도(EC)

Case 1이 약 3.8 dS/m에서 Case 11이 6.5 dS/m로 굴 폐각 함량이 많아질수록 상승하는 것으로 나타났다. 이는 굴폐각 내에 함유하는 Na^{+} 함량이 많아지기 때문인 것으로 판단된다(Fig. 3 (b)).

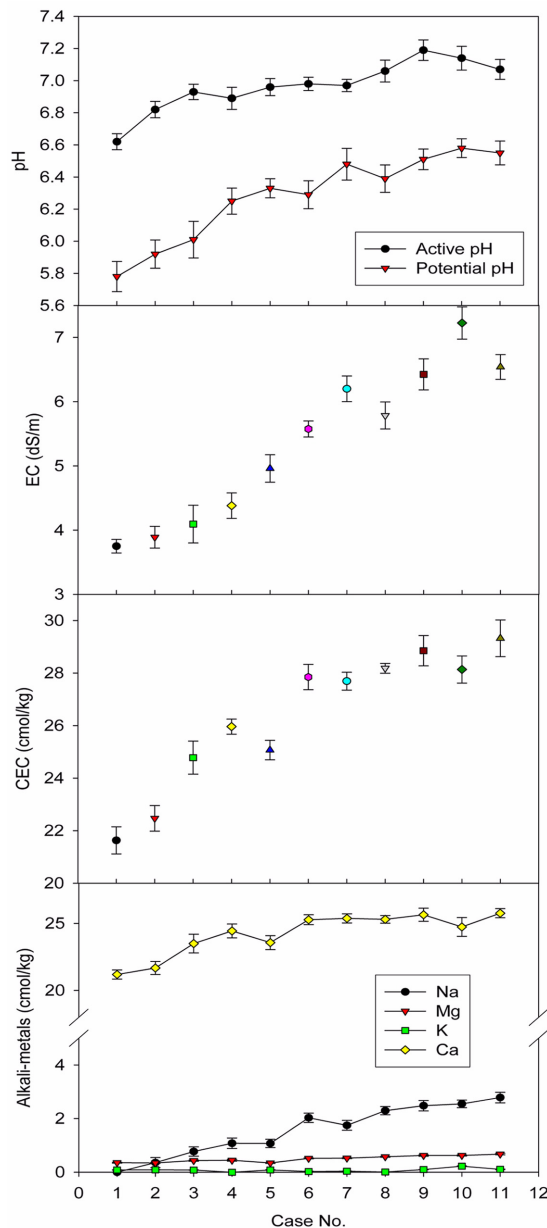


Fig. 3. The results of (a) pH, (b) EC, (c) CEC, (d) Alkali-metals for 2'step batch-test.

3.3.3. 양이온교환용량(CEC)

앞서 진행한 pH, EC와 같은 양상으로 폐석회와 굴패각 모두 Ca^{2+} 함량이 높은데다 굴패각의 경우 Na^+ 함량까지 높아 굴패각이 많이 배합될수록 CEC가 상승되는 것으로 확인되었다(Fig. 3 (c)).

3.3.4. 알칼리 금속(Alkali metals)

Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} 의 경우 2단계 Batch-Test의 다른 항목의 분석결과와 비슷하게 굴패각의 함량이 많이질수록

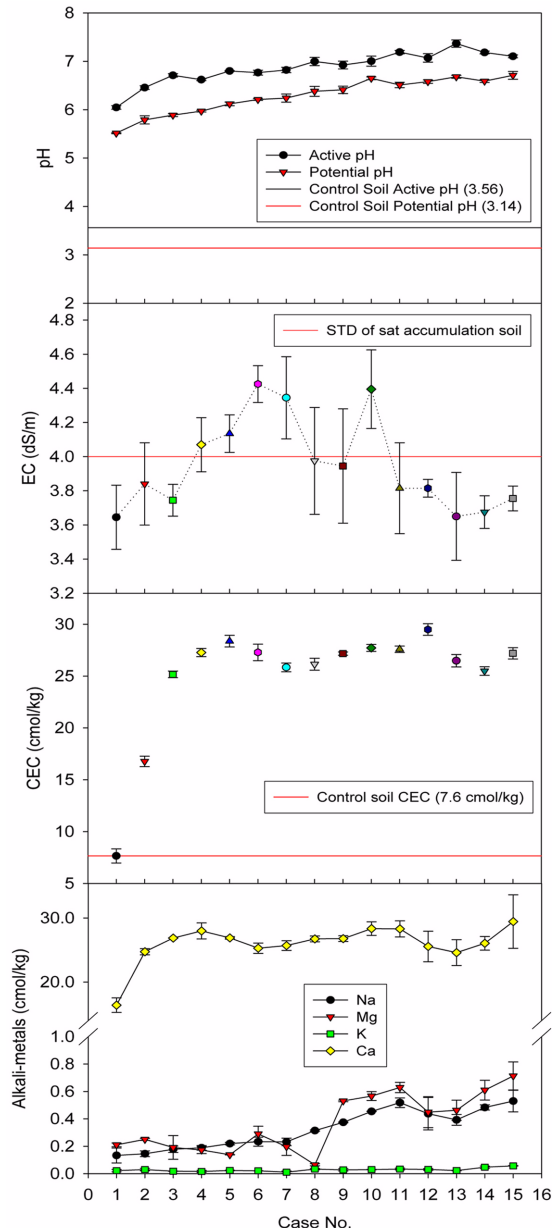


Fig. 4. The results of (a) pH, (b) EC, (c) CEC, (d) Alkali-metals for 3'step batch-test.

Ca^{2+} 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 Ca^{2+} 함량의 증가는 pH 분석 결과와도 영향이 있는 것으로 사료된다. K^+ 의 경우에는 배합 비율에 따른 큰 영향은 없는 것으로 나타났다(Fig. 3 (d)).

그러나 굴패각의 배합비가 증가할수록 Na^+ 의 함량이 증가하는 것은 추후 굴패각을 이용한 산성토양의 중화 시 높은 Na^+ 함량으로 인한 토양의 염류집적으로 알칼리토양이 될 확률이 높다. 따라서 염류집적토양을 분류하기 위한 기준으로 전기전도도(EC), 교환성 나트륨퍼센트(ESP),

Table 5. The classification of salts accumulate soil in 2'step batch-test

Classification	EC (dS/m)	ESP (%)	SAR	pH	Remarks
Normality soil	< 4.0	< 15	< 13	< 8.5	Normality soil
Halomorphic soil	> 4.0	< 15	< 13	< 8.5	
Sodic soil	< 4.0	> 15	> 13	> 8.5	
Halomorphic sodic soil	> 4.0	> 15	> 13	< 8.5	
Case 1	3.75	0.00	0.00	6.62	Normality soil
Case 2	3.89	1.65	0.01	6.82	
Case 3	4.09	3.56	0.02	6.93	
Case 4	4.38	4.99	0.05	6.89	
Case 5	4.96	4.96	0.05	6.96	
Case 6	5.58	9.39	0.16	6.98	Halomorphic soil
Case 7	6.20	8.09	0.12	6.97	
Case 8	5.79	10.62	0.20	7.06	
Case 9	6.43	11.47	0.23	7.19	
Case 10	7.23	11.79	0.26	7.14	
Case 11	6.54	12.87	0.29	7.07	

나트륨흡착비(SAR), 수소이온농도(pH) 결과를 토대로 판단하였다(Table 5).

그 결과, 2단계 Batch-Test에서 Case 1, 2에서 정상토양 범주에 해당하였고, 이 중에서 pH가 더 높은 Case 2 (폐석회 : 굴폐각 = 9 : 1)를 최적 폐자원 매질 배합비로 선정하였다.

3.4. 3단계 Batch-Test : 토양과 매질의 최적 배합비 산출

3.4.1. 수소이온농도(pH)

pH는 Case 1 ~ Case 15까지 모든 Case에서 pH 6이상으로 나타나 본 연구의 중화목표에 도달한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Case 3 이후로 매질양이 증가하여도 pH 상승폭이 그리 크지 않은 것으로 확인되었다(Fig. 4 (a)).

3.4.2. 전기전도도(EC)

Case 1 ~ 15까지 전기전도도의 농도 변화 추이는 별다른 양상을 나타내지 못했다. 매질함량이 증가함에 따라 점차 증가하다가 Case 6 이후로 다시 감소하는 추세를 나타내고 있다. 특히, 염류집적토양의 기준으로 전기전도도가 4 dS/m를 초과하지 않는 범위 내에 있어야 한다. 기존에 선행되었던 2단계 Batch-Test에서는 굴폐각의 함량이 많아질수록 전기전도도가 급격히 증가하였지만 본 3단계 Batch-Test에서는 굴폐각의 함량이 적어 크게 증가하지는 않은 것으로 판단된다(Fig. 4 (b)).

3.4.3. 양이온교환용량(CEC)

Case 1의 경우 대조군 CEC와 비슷한 값을 나타내었다. 그 후, 급격히 증가하였고 Case 3 이후로는 큰 증가를 나타내지 않았다(Fig. 4 (c)).

3.4.3. 알칼리 금속(Alkali metals)

Na⁺의 경우 굴폐각의 함량이 많아지면서 농도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. Mg²⁺ 역시 Case 1 ~ 8까지는 별다른 경향이 없다가 Case 9부터 급격히 증가하는 것을 나타내었다. K⁺은 모두 미량을 나타냈다. Ca²⁺은 CEC함량과 비슷하게 Case 3 이후로는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다(Fig. 4 (d)).

3단계 Batch-Test의 경우, 기존 선행된 Batch-Test 실험 결과와 대부분 비슷한 결과값을 나타내었다. 그러나 전기전도도의 결과가 상이하다. 전기전도도는 중화매질의 함량이 많아지면서 Case 6까지 전기전도도가 증가하였으나 그 이후로 다시 감소하는 것을 나타내었다. 이는 기존 선행된 Batch-Test와는 다르게 중화매질 중 굴폐각의 함량이 적은 것으로 인해 나타난 결과라 사료된다. 실험결과를 토대로 염류집적토양의 분류에서 살펴보면 Case 1, 2, 3, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15가 정상토양의 범주에 해당된다(Table 6).

3단계 Batch-Test 결과, 정상범주에 해당하는 Case가 많지만, Case 3 이후로는 pH를 비롯한 다른 항목에서도 큰 변화가 없는 것으로 나타나 최적의 토양 : 매질 배합비로는 Case 3(토양 : 매질 = 9.4 : 0.6)으로 선정되었다.

Table 6. The classification of salts accumulate soil in 3'step batch-test

Classification	EC (dS/m)	ESP (%)	SAR	pH	Remarks
Normality soil	< 4.0	< 15	< 13	< 8.5	
Halomorphic soil	> 4.0	< 15	< 13	< 8.5	
Sodic soil	< 4.0	> 15	> 13	> 8.5	
Halomorphic sodic soil	> 4.0	> 15	> 13	< 8.5	
Case 1	3.65	0.8	0.0011	6.05	Normality soil
Case 2	3.84	0.58	0.0008	6.46	
Case 3	3.75	0.65	0.0012	6.71	
Case 4	4.07	0.67	0.0013	6.62	
Case 5	4.14	0.8	0.0018	6.80	Halomorphic soil
Case 6	4.43	0.91	0.0021	6.77	
Case 7	4.35	0.89	0.0021	6.82	
Case 8	3.98	1.16	0.0037	7.00	Normality soil
Case 9	3.95	1.35	0.0051	6.92	
Case 10	4.40	1.65	0.0072	7.00	Halomorphic soil
Case 11	3.82	1.76	0.0093	7.19	
Case 12	3.82	1.65	0.0074	7.07	
Case 13	3.65	1.54	0.0062	7.37	Normality soil
Case 14	3.68	1.78	0.0088	7.18	
Case 15	3.76	1.72	0.0093	7.10	

4. 결 론

1. 토양 및 폐자원 매질 특성 결과, 토양은 pH가 3.19로 극산성으로 나타났으며 폐자원 매질인 폐석회, 굴폐각, 바닥재는 각각 9.62, 10.08, 9.17로 모두 알칼리성으로 나타났다. 따라서 폐석회, 굴폐각, 바닥재 모두 토양 중화제 개발을 위한 Batch-Test 실험 재료로 사용하였다.

2. 1단계 Batch-Test에서 진행된 바닥재의 경우, 매질 자체의 pH는 높았지만 실제 산성토양과 배합하였을 시, 중화효과를 나타내지 못하였다. 이는 바닥재 자체 pH 함량은 높지만, 산성토양이 함유하고 있는 수소이온(H⁺)을 해리시키기에는 상대적으로 pH 의존성 전하의 양이 적어 중화에는 실패한 것으로 사료된다. 그러나 바닥재는 발생원에 따라 그 특성이 달라질 수 있으므로 추후 유사 연구에서는 필히 바닥재에 대한 특성을 평가하여야 한다.

3. 2단계 Batch-Test는 pH의 변화 뿐 아니라 토양학적 측면에서의 염류집적도양 기준에 비교하여 판단하였다. 그 결과, Case 1과 2를 제외한 나머지 배합비에서는 전기전도도를 4.0 dS/m을 초과하여 염류토양에 해당하였다. 따라서 본 2단계 Batch-Test에서 도출된 최종 배합비율은 Case 1과 2 중 pH 값이 더 높은 Case 2로 선정하였다.

4. 3단계 Batch-Test 실험결과, pH는 Case 3 이후 pH의 큰 증가는 없는 것으로 판단된다. EC의 경우 결과값

의 추이가 상이하다. 전기전도도는 중화매질의 함량이 많아지면서 Case 6까지 전기전도도가 증가하였으나 그 이후로 다시 감소하는 것을 나타내었다. 이는 기존 선행된 Batch-Test와는 다르게 중화매질 중 굴폐각의 함량이 적은 것으로 인해 나타난 결과라 사료된다.

5. 모든 Batch-Test 실험결과, 폐자원 매질로는 바닥재를 제외한 폐석회와 굴폐각이 선정되었으며, 폐자원의 배합비율은 폐석회와 굴폐각이 9:1이 최적의 효율을 나타내었고, 최종적으로 토양과 매질의 최적 배합비율은 9.4:0.6으로 나타났다.

6. 굴폐각은 함량이 많아질수록 Na⁺ 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 해양폐기물로서 염류이온이 많기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 동전기법 및 토양세척기법 등을 통하여 굴폐각의 과다한 Na⁺ 함량을 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다.

7. 차후 연구시 폐자원을 이용한 중화제의 상용화를 위하여 기존에 사용되고 있는 중화제와의 효율성 및 경제성을 비교 평가하여 단점 및 개선사항 등을 고려하여 실제 현장에 적용시킬 수 있는지를 판단해야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2012년 한국광해관리공단으로부터 기술개발

사업비를 지원받아 수행된 사업임.

참 고 문 헌

- Hong, S.S., Kim, Y.S., and Lee, Y.S., 2010, Characteristics of waste lime and soil mixture for reusing of roadbed embanking material, *J. of Korean Academia-Industrial Cooperation Society*, **11**(12), 5157-5164.
- Kim, G.H., Kim, G.Y., Kim, J.K., Sa, D.M., Seo, J.S., Son, B.G., Yang, J.E., Um, G.C., Lee, S.E., Jung, K.Y., Jung, D.Y., Jung, Y.T., Jung, J.B., and Hyun, H.N., 2011, Soil Science, 4th Edition, Public of Hyang-Moon, p. 205-206.
- Kim, S.K. and Lee, T.Y., 2009, Analyses of chemical compositions and water leaching tests for bottom ash obtained from thermal power plant, *Proceeding. of Korean Geo-Environmental Conference*, Seoul, Korea, p. 348-352.
- KORES, 2010, A Study on New Demand Pathfinding Method for Low grade limestone Application, research paper, p. 27.
- Lim, S.M., Lee, D.H., and Park, B.Y., 2004, Correlations between soil acidification and leaching of inorganic salts, *J. Korean Soc. Hygienic Sciences*, **10**(2), 125-135.
- Ministry of Environment, 2011, White Paper of Environment, p. 210-224.
- Moon, J.I., Choi, S.M., Sung, N.C., Huh, M., Kim, B.G., and Kim, C., 2001, A study on acid soil amendment by addition of sewage treatment sludge mixed oyster shell, *J. of Korea Society of Waste Management*, **9**(2), 66-70.
- Nyle, C.B. and Ray, R.W., 2010, Element of The Nature and Properties of Soils, Third Edition, Practice Hall, p. 343-350.
- Park, B.Y., Uh, Y.W., Yang, S.Y., Jang, S.M., Kim, J.H., and Lee, D.H., 2001, A study on the acidification of soils, *J. of the Korean Environmental Sciences Society*, **10**(4), 305-310.
- Park, H.S., Oh, J.H., and Park, S.Y., 2011, A research on non-combustible flooring using the bottom ash, *Proceeding of Korean Institute of Fire Science & Engineering*, Daegu, Korea, p. 460-463.
- Yim, J.H., Sung, N.C., and Lee, S.H., 1998, A study on the effect of oyster shell to improve the acid sol and to treat the stimulated acid rain, *J. of KSEE*, **21**(12), 2427-2434.