보크사이트 부산물 기반 토양개량제의 산성토양 중화 및 상추 생육 적용성 평가

Effect of Ameliorant with Bauxite Byproduct on the Germination and Growth of Lettuce by Acidic Soil Neutralization

김준 · 박성재 · 신동 · 문덕현* · 김용규** · 유병철*** · 박정훈[†]
Jun Kim · Seong-Jae Park · Dong Shin · Deok Hyun Moon*
Yong-Gyu Kim** · Byung-Cheol Ryu*** · Jeong-Hun Park[†]

전남대학교 환경에너지공학과 · *조선대학교 환경공학과 · **조은산업(주) · ***한국건설생활환경시험연구원

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

*Department of Environmental Engineering, Chosun University

Joeun-saneop Corp · *Korea Conformity Laboratories

(Received February 27, 2018; Revised May 11, 2018; Accepted June 19, 2018)

Abstract : In Korea, about 270,000 tons of red mud is produced as a bauxite by-product and it shows high alkalinity due to residual sodium hydroxide. Red mud could be useful for improvement of acidic soil with respect to soil pH. In this study, ameliorant based on bauxite byproducts were prepared and used in the experiments to investigate the effectiveness of neutralization of acidic soil. The pH was measured after 5 days of hydration to obtain sufficient reaction time. The soil pH was increased from the initial pH 4.85 to 7.97 at 1 wt% of ameliorant. A column leaching test was carried out with distilled water (pH 5.66). A pot experiment was also conducted in lettuce cultivation to assess the germination percentage, root, shoot and leaves lengths in order to evaluate the treatment effectiveness of acidic farmlands. In addition, the cation exchange capacity have been improved from 6.9 to 15.5 cmolc/kg at 1 wt% of ameliorant. The results of heavy metals analysis revealed that all the trace metals' concentrations in ameliorant were not high, indicating no contamination threat to amended soil. Pot experiment results showed that soils treated with soil amendments are better for lettuce growth than untreated soil.

Key Words : Bauxite Byproduct, Acidic Soil, Neutralization, Ameliorant, Column Leaching, Lettuce

요약 : 전 세계적으로 연간 약 1억 톤의 보크사이트 부산물이 발생하고 있으며 국내에서는 알루미늄 제련 과정에서 약 27만 톤이 발생하고 있다. 이중 매년 8만 톤 이상이 재활용되지 않고 야적되고 있는 실정이다. 보크사이트 부산물은 제련 과정에서 가성소다의 잔류로 강알칼리성을 보유하고 있다. 알칼리성 보크사이트 부산물 기반 토양개량제를 개발하고 산성토양 중화 효과에 대해 연구하였다. 토양개량제의 산성토양 적용 컵림 실험을 진행하여 용출 특성을 파악하고 상추 생육 실험을 통해 발아율 및 생육지표(엽폭, 엽장, 생체중, 견체중)를 비교 조사하였다. 산성토양(pH 4.85)에 보크사이트 기반 토양개량제 1 wt%를 5일간 수분 양생 반응 후 pH를 측정된 결과 7.97로 증가하였으며 양이온교환능력(CEC)은 토양개량제 처리 이전 보다 개선(6.9 → 15.5 cmolc/kg) 되었다. 장기간의 용출컵림 실험 결과에 따라 중금속류로 인한 토양과 지하수에 오염 개연성은 없을 것으로 판단된다. 또한 토양개량제를 처리한 토양에서 상추의 발아 및 생육이 우위에 있는 것으로 조사되었다.

주제어 : 보크사이트 부산물, 산성토양, 중화, 토양개량제, 용출컵림, 상추

1. 서론

보크사이트 부산물은 전 세계적으로 매년 약 1억 톤이 발생하고 있으며, 국내 알루미늄 생산공정에서 한해 27만 톤 이상 발생하고 있다. 부산물 발생량 가운데 20만 톤 이내로 자원화 처리되고 있어 매년 8만 톤 이상 미처리되고 있는 실정이다. 현재 알루미늄 관련 산업의 발달로 인해 보크사이트 수입량이 증가하는 추세이며 보크사이트 부산물 발생량도 지속적으로 늘어날 전망이다. 과거에는 해양투기와 매립으로 처리해 왔으나 국제 협약에 의한 해양투기 금지, 매립 처리비용 문제로 인해 국내외적으로 다양한 재활용 방법의 연구가 시급한 실정이다.¹⁾

최근 국내외에서 보크사이트 부산물 재활용 기술의 연구가 다양하게 진행되고 있으나 발생량에 비해 적은 양이

재활용되고 있다. 초기 보크사이트 부산물의 재활용은 토목 및 건축 자재 분야로 연구를 시작하여 현재는 주로 토목공사 성토재로 활용되고 있다. 국내 특허 출원을 살펴보면 건축, 토목 자재 활용 분야가 17건으로 다른 분야에 비해 월등히 높다. 이외에도 성토재 조성물 및 흙 고화제, pH 중화처리장치, 타이어 고무 조성물 활용 등이 출원되었다. 관련 논문 19편 가운데 토목 및 건축 재료분야의 논문이 12편으로 가장 많이 발표되었으며 흙 포장재 3편, 중금속 안정화 2편, 현황 및 특성조사 2편으로 꾸준히 발표되었다.^{1-5,10)} 이와 같이 토목과 건축 자재분야의 연구가 집중되어 재활용이 추진되고 있으나 현재의 활용 방안으로는 발생량 전량을 자원화하기 어려운 실정이다. 현재까지의 연구를 바탕으로 다양한 분야의 실용화 연구를 활발하게 진행하여 국내는 물론 해외의 자원화 기술 적용 확대가 필요

[†] Corresponding author E-mail: parkjeol@jnu.ac.kr Tel: 062-530-1855 Fax: 062-530-1859

할 것이다.

우리나라 농경지는 하절기 집중호우, 화학비료 사용 등 원인으로 산성화가 가속화 되고 있어 작물 생육에 적합한 pH 유지를 위해 토양 개량이 필요하다. 이에 알루미늄 제련과정에서 가성소다 첨가 반응으로 강알칼리성(pH 11 이상)을 보유한 보크사이트 부산물을 활용하여 산성토양을 개량할 수 있을 것으로 판단된다.^{1,5-7)}

보크사이트 부산물을 주성분으로 토양개량제 담체를 조제하여 산성토양의 중화에 필요한 살포량을 산정하고 pH 변화를 조사하였다. 또한 농경지에서 강우에 의한 수화반응(Hydration reaction)을 적용하여 pH 변화 등 컬럼을 통한 장기용출 실험을 진행하였다. 토양개량제 처리에 따른 중금속류 토양오염 우려기준 조사와 컬럼실험의 중금속 용출에 따른 지하수 오염 가능성에 대한 조사도 함께 진행하였다. 토양개량제를 처리한 산성토양에서 상추의 발아와 생육실험을 통해 실제 산성 농경지에서 작물의 생육환경 개선 가능성을 연구하고자 하였다. 또한 토양개량제로 활용하기 위해서 적정 중화와 더불어 식물 생육에 주요 지표로 작용하는 양이온교환능력과 염농도의 변화도 조사하여 보크사이트 부산물의 적용 가능성을 확인하였다.

현재 우리나라에서는 산성토양 개량을 위해 석회, 고토를 활용하고 있다. 보크사이트 부산물이 석회와 고토를 대체하여 토양의 물리화학적 개선을 이끌어 낼 수 있다면 부산물 처리에 따른 폐기물의 처리비용의 절감과 추후 발생할 수 있는 석회 자원의 고갈 문제를 해소할 수 있을 것이다. 또한 보크사이트 부산물의 중금속 흡착능이 높은 선행 연구 결과들은 농경지 작물의 식품 안전성을 제고하여 폐광물 자원화에 따른 재활용의 환경친화적 인식 전환 분위기를 확산하는데 일조할 것으로 기대한다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 산성토양

나주시 ○○면 ○○리 일원의 임야와 농경지 연접부에 채취한 산도 4.85의 산성토양을 샘플토양으로 사용하였다. 토양은 황갈색을 띠고 대부분 점토질로 구성되어 있으며 개량토성삼각도법에 의한 토양입도 분석결과 양토(점토 31.3%)로 조사되었다.¹¹⁾ 풍건시킨 산성토양을 10 mesh 체거름 결과 토양 대부분이 체를 통과하고 나뭇잎 등 협잡물은 1% 이내로 확인되었다.

2.1.2. 토양개량제

토양개량제는 보크사이트 부산물을 주성분으로 하고 소량의 벤토나이트, 물에 혼합한 당밀을 펠렛타이징(pelletizing) 담체 성형기를 이용해 배합하였다. 보크사이트 부산물을 기준(중량비)으로 하여 벤토나이트 1 wt%, 물 5 wt% 및 당밀 0.25 wt%의 배합비에서 최적의 과립 상태로 조제되었다. 벤토나이트는 증점제로 화학적 특성에 변화를 주지 않으면서 배합물을 점결시켜 주고, 당밀은 자체 양분을 포함하고 있으면서 담체의 안전성을 확보할 수 있는 고화제로 역할을 한다. 보크사이트 부산물은 수산화알루미늄 추출 과정에서 가성소다 첨가 반응에 의해 강알칼리성으로 토양개량제에 첨가된 보크사이트 부산물의 pH는 12.19로 조사되었다.

2.1.3. 장기용출 컬럼실험 장치

지름 20 mm 폴리카보네이트 재질의 컬럼 내에 산성토양, 산성토양에 1~3 wt% 토양개량제 혼입 시료, 보크사이트 부산물 시료가 채워지도록 장기용출 컬럼실험 장치(Fig. 1)를

Fig. 1. Model of column leaching test. 1. Bauxite byproduct 50 g. 2. Acidic Soil 50 g. 3. Acidic Soil 50 g+Soil Ameliorant 1 wt%. 4. Acidic Soil 50 g+Soil Ameliorant 2 wt%. 5. Acidic Soil 50 g+Soil Ameliorant 3 wt%.

설치하여 실험을 진행하였다. 컬럼 하단부는 플라스틱 캡으로 막고 용출액이 흐를 수 있도록 1 mm 직경 이상 크기의 원형 홈을 5개씩 뚫어주고 컬럼 하부로 점토질 미립자가 용출액과 함께 흘러내리지 않고 여과되도록 얇은 솜을 캡과 컬럼 사이에 끼어 넣어 주었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 토양 산도, CEC 및 염농도 분석방법

토양 산도(pH)는 환경부 고시 토양오염공정시험기준의 유리전극법(ES 07302.1a)에 따라, 풍건된 토양 5 g에 증류수 25 mL를 넣어 1시간 이상 교반한 뒤, 상등액을 pH meter 사용 측정하였다.²⁰⁾ 수화반응(Hydration reaction)에 의한 산도 변화를 조사하기 위해 수분 양생 후 pH를 분석하였다. 산성 토양에 토양개량제 과립 1~3 wt%의 비율로 혼합한 후 시료 무게중량의 30%에 달하는 증류수를 넣고 5일간 수분 양생을 진행하였다. 양생 기간별로 풍건 후 산도를 측정하였다.^{8,15)}

채 분석법에 따라 분석하였다. 양이온교환능력은 1M NH₄OAc 용액 침출액을 사용양이온교환능력(CEC)과 염농도는 농촌진흥청 국립농업과학원의 토양 및 식물한 CEC 간이측정법으로 측정하였다. 토양시료 5 g에 1M NH₄OAc 용액 50 mL를 가해 30분 진탕 후 여과하고 1M NH₄OAc 용액이 pH가 7.0이 되도록 CH₃COOH, NH₄OH 용액으로 조절하여 사용하였다. 여과된 여액의 pH를 측정하고 ICP-OES 분석장비로 총 양이온(Ca, Mg, K, Na)의 농도를 측정하였다. 측정된 양이온과 수소이온을 meq/100 g으로 산출하여 합산하였다.

염농도는 토양시료 5 g에 정제수 25 mL 넣고 진탕 후 여과하여 전기전도도(EC meter)를 측정하고 측정된 전기전도도를 계산식에 의해 염농도(%) [$0.064 \times \text{증류수(mL)}/\text{토양무게(g)} \times \text{측정값(mmhos/cm)} \times \text{온도보정계수}$]를 산출하였다.¹⁹⁾

2.2.2. 토양 시료 중금속 분석방법

6가크롬은 환경부 고시 토양오염공정시험기준 자외선 가시선 분광법(ES 07408.1a)에 따라 분석하였다.²⁰⁾ 토양시료 2.5 g을 취하여 250 mL 분해플라스크에 넣고 미리 온도를 90~95℃로 맞춰 놓은 분해용 용액 50 mL를 넣어주었다. 이때 염화마그네슘 0.4 g, 인산완충용액(0.1M) 0.5 mL를 함께 넣고 시계 접시로 분해플라스크를 덮고 5분간 교반하여 시료와 분해용액이 잘 혼합 되도록 하였다. 6가크롬이 모두 용출되도록 온도(90~95℃)를 일정하게 유지하면서 60분간 지속적인 교반을 진행하였다. 분해가 끝나면 실온에서 방냉하고 0.45 μm 막여과지로 여과하고 질산(5M)을 사용하여 pH 7.5±0.5 범위가 되도록 하였다. 검액 42.5 mL 씩 50 mL 용량플라스크에 분취를 한 다음 한쪽에는 디페닐카르바지드 용액(0.5%) 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 황산(20%)으로 검액의 pH를 2.0±0.5로 맞춘 후 증류수로 표선을 채워 5~10 분간 방치하고 다른 한쪽에는 증류수 1 mL와 황산(20%)으로 검액의 pH를 2.0±0.5로 맞춘 후 증류수로 표선을 채워 바탕 시료로 사용하였다. 용액의 일부를 흡수셀(10 mm)에 넣어 측정하였다.

그 외 중금속류 분석은 환경부 고시 토양오염공정시험기준 금속류-유도결합플라즈마-원자발광분광법(ES 07400.2b)에 따라 토양 내 중금속 농도를 분석하였다.²⁰⁾ 토양 시료 3 g을 250 mL 반응용기에 넣고 0.5~1 mL의 정제수로 시료를 적신 후 염산 21 mL, 질산 7 mL를 가하여 2시간 이상 정치시켜 토양 내 유기물이 천천히 산화되도록 하였다. 이때 흡수용기에 0.5 M 질산 15 mL를 붓고 흡수용기와 환류냉각관을 반응용기에 연결하고, 정치 후 반응 혼합물의 온도를 서서히 올려 환류조건에 도달하도록 하고 2시간 동안 유지시켰다. 분해가 끝나면 100 mL 부피플라스크에 여과하고 0.5 M 질산을 표선까지 채워 시료 용액으로 사용하였다.

2.2.3. 장기용출 실험방법

50 g의 시료를 컬럼에 주입하여 최소 15 cm 이상의 토양층을 형성하여 실험을 진행하였다. 유량은 장기간의 변화를 조사하고자 우리나라 남부지방의 연평균 강우량 1,500 mm (4.11 mm/day) 적용하여 정제수 1.3 mL/day 유량으로 하루에 1회씩 주입한다. 용출은 30일 간격으로 총 90일(3단계)로 나눠 용출액을 회수하였다. 주요 항목은 pH, 중금속류, 알루미늄 및 철을 대상으로 분석하였다. 사용 정제수의 산도는 5.66으로 자연강우의 수치와 유사한 것으로 조사되었다. 30일 유입 유량을 컬럼에 주입하여 시료별 포장용수량(Table 1)을 산정한 유량만큼 주입하고 용출실험을 진행하였다.

2.2.4. 상추 발아 및 생육실험

상추 발아 및 생육실험은 농촌진흥청 고시 제2016-27호(비료의 품질검사 방법 및 시료채취 기준)를 준용하여 진행하였다.²³⁾ 시험작물은 청치마상추(세계종묘) 종자를 사용하고 토양은 상토(60%)와 일반 농경지 토양(40%)을 혼합하여 발아 및 재배에 사용하였다. 상토와 일반 농경지 토양을 혼합한 실험토양의 pH는 4.8로 조사되었다. 토양개량제 처리(사용농도 30 kg/10 a)한 토양과 처리하지 않은 토양에 발아 실험을 진행하고 토양개량제 처리 토양에 칼륨과 인산 비료를 각각 처리(사용농도 30 kg/10 a)하여 실험을 진행하였다. 발아 조사는 25구 포트(30 cm×30 cm)로 처리구별 25개체 3번복 실험으로 발아율을 산출하였다. 기상 상황에 영향을 최소화하기 위해 온실내에서 동일 조건(온도 20~22℃, 습도

Table 1. Field capacity of column leaching test

Water amount	Bauxite byproduct 50 g	Acidic Soil 50 g	Acidic Soil 50 g + Ameliorant 1 wt%	Acidic Soil 50 g + Ameliorant 2 wt%	Acidic Soil 50 g + Ameliorant 3 wt%
Injection (mL)	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
Effluent (mL)	12.0	21.0	20.0	19.5	19.0
Field capacity (mL/50 g)	27.0	18.0	19.0	19.5	20.0

25% ~ 30%)에서 실험을 진행하였으며 상추 종자 파종 후 14일간 발아율을 관찰하였다.

식물재배 시험 상추 종자를 70% 에탄올과 2% NaOCl을 이용하여 종자 소독한 후 멸균수를 이용하여 충분히 세척하고 파종한다. 멸균된 상추 종자를 멸균된 상토에 파종한 후 최아된 종자를 정식하였다. 종자 발아 및 1차 생육은 무균 조직배양실에서 실시하였으며 생육온도는 25℃를 유지하였다. 소형 포트에서 활착을 완료한 모종 중 생육이 균일한 모종을 선발하여 포트(10 × 10 × 9 cm)에 pH 4.8로 맞춘 상토를 이용하여 이식한 후 생장률 분석을 실시하였다. 유묘 정식 전 pH 4.8로 맞춘 산성토양에 1회 토양개량제를 처리(사용농도 30 kg/10 a) 하였으며 비료 첨가 토양은 발아 실험과 동일하게 토양개량제 처리 후 칼륨과 인산 비료를 각각 처리(사용농도 30 kg/10 a)하여 실험을 진행하였다. 네 가지 토양 조건에서 생육지표 조사를 위해 정식 21일 후 최종 생육 조사를 실시하였다.

생육 조사는 공시시료를 추천배율로 pH 4.8로 맞춘 산성 토양에 1회 처리(pH 6.08) 후 상추 유묘를 정식한 다음 21 일째 되는 날 수확하여 상추 잎의 엽장, 엽폭, 생체중 및 건체중을 측정하였다.

조사 항목은 엽장, 엽폭, 생체중 및 건체중을 조사하여 토양개량제 처리 유무에 따라 생육 상태를 비교하였다. 엽장은 각 처리구당 전수조사를 통하여 상추 외부 잎의 전체 길이를 측정하여 유의성을 분석하고 엽폭은 잎의 가장 넓은 부위를 대상으로 지름을 측정하여 유의성 분석을 실시하였다. 생체중 조사는 처리구당 식재한 상추를 모두 수확하여 각 상추 개체 하나당 생체중을 측정하고 건체중은 생체중을 측정된 상추를 건조기(60℃)에 3일간 건조한 후 건체중을 조사하였다.

상추 발아와 생육지표(엽장, 엽폭, 생체중 및 건체중)의 통계분석은 Duncan's multiple range test로 유의수준 95%로 분석하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 산성토 및 개량제 시료 분석결과

3.1.1. 수분양생 시료 pH 및 토양개량제 EDS 분석결과

산성토양(pH 4.85)에 pH 10.15인 토양개량제 1~3 wt%를 5일간 수화반응 처리 후 pH 분석결과는 Table 2와 같다. 농경지에 토양개량제가 살포되어 강우에 의한 반응을 가정하여 충분한 수화반응 시간을 갖고자 5일간의 양생을 진행하였으며, 토양개량제 투입 무게비에 비례하여 pH가 상승한 것으로 나타났다.

보크사이트 부산물을 주성분으로 조제한 토양개량제의 EDS (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 분석결과(Fig. 2) 알루미늄 구성비가 18.2 wt%로 알루미늄 제련 후에도 다량 잔류되어 있음을 알 수 있다. 천연원료 대체자원 확보를 위한 폐자원 관리방안 연구(II) 보고서에서도 보크사이트 부산물의 XRF (X-ray fluorescence) 물질조성 비율 조사에서 알루미늄이 14.3 wt%로 높은 구성비로 조사되었다.^{2,17)}

알루미늄은 토양환경보전법 토양오염 기준에 포함되지 않은 항목이지만 토양개량제 처리 시 알루미늄의 식물독성에 관해 검토가 필요할 것으로 사료된다. 일반적인 화강암, 현무암 지각의 토양에서 일반적으로 알루미늄이 8.3% 가량 분포하고 농경지 토양 구성비에서도 산소, 규소 다음으로 높은 성분임을 알 수 있다.¹⁷⁾ 또한 장기용출 컬럼토양의 알루미늄 농도 조사결과 Table 3과 같이 토양개량제(1 wt%) 처리 토양은 산성토양 대비 10.3% (7,839 → 8,647 mg/kg) 증가

Table 2. pH result of hydration reaction for 5days

Soil	pH
Acidic soil + Ameliorant 1 wt%	7.97
Acidic soil + Ameliorant 2 wt%	8.43
Acidic soil + Ameliorant 3 wt%	8.87

Fig. 2. EDS analysis result of ameliorant.

Table 3. Heavy metal concentration before and after leaching (soil)

		(unit : mg/kg)								
Soil		As (25)*	Cd (4)	Hg (4)	Pb (200)	Cr ⁶⁺ (5)	Cu (150)	Ni (100)	Zn (300)	Al
Before	Acidic soil	1.90	N.D.	0.14	21.70	N.D.	4.00	N.D.	38.60	8,553
	Acidic soil + Ameliorant 1 wt%	2.30	N.D.	0.03	20.13	N.D.	8.73	2.47	41.06	9,995
	Acidic soil + Ameliorant 2 wt%	2.03	N.D.	0.04	35.76	N.D.	8.23	3.40	39.76	10,625
	Acidic soil + Ameliorant 3 wt%	2.19	N.D.	0.04	22.83	N.D.	6.79	3.89	38.23	11,910
	Bauxite byproduct	8.30	N.D.	0.08	38.21	0.70	222.3	14.5	198.6	46,222
After	Acidic soil	N.D.	N.D.	N.D.	22.56	N.D.	3.39	2.53	45.86	7,839
	Acidic soil + Ameliorant 1 wt%	N.D.	N.D.	N.D.	22.98	N.D.	5.70	3.56	47.14	8,647
	Acidic soil + Ameliorant 2 wt%	N.D.	N.D.	N.D.	22.79	N.D.	4.17	4.47	45.72	8,983
	Acidic soil + Ameliorant 3 wt%	N.D.	N.D.	N.D.	22.83	N.D.	3.83	5.73	45.57	10,050
	Bauxite byproduct	N.D.	N.D.	N.D.	53.85	0.73	291.6	25.93	257.2	32,307

* () : standard level of heavy metals in soil in Korea / N.D. : Not detected

Fig. 3. Solubility of aluminum according to pH.¹⁴⁾

한 것으로 나타나 증가 폭이 크지 않은 것으로 확인되었다. 알루미늄은 산성토양 조건에서 Al^{3+} ($Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$) 형태로 존재하며 식물의 조직 속 효소 기능 저하, 식물 발아 및 뿌리 성장 저해 작용을 유발하게 된다.^{12),13)} 토양개량제 처리에 따라 알루미늄 농도가 다소 증가하더라도 알루미늄의 pH별 용해도(Fig. 3) 그래프와 같이 중성(pH 7.0) 조건에서 Al^{3+} 는 수산기와 $Al(OH)_3$ 형태의 결합으로 독성 작용은 없을 것으로 판단된다.¹⁴⁾ 알루미늄의 식물독성 작용은 농도의 영향 보다 pH 조건에 중점을 두고 농경지 토양 개량이 진행되어야 할 것으로 판단된다.

3.1.2. 양이온교환능력(CEC) 및 염농도 분석

CEC는 비료 성분 보유력 증대, 토양의 완충능력 증대 등 토양 비옥도의 지표로 평가할 수 있다. 일반적으로 토성에 따라 CEC 값의 차이를 보이나 우리나라 농경지(논, 시설재배지, 밭, 과수원) 토양의 CEC는 5.0 ~ 6.0 cmolc/kg으로 낮은 편이다.¹⁸⁾ 산성토양의 CEC는 6.9 cmolc/kg, 토양개량제 첨가(1 wt%) 시료의 CEC는 15.5 cmolc/kg으로 상승한 것으로 조사되었다. 이는 보크사이트 부산물 투입으로 pH가 높아짐에 따라 유기교질물질의 작용기에서 H^+ 이 방출되어 음전하가 증가되어 CEC가 상승한 것으로 판단된다. 또한 일반적인 보크사이트 부산물의 물질조성 가운데 Ca, Na의

함유 ICP-OES로 측정한 결과 산성토양 대비 토양개량제 1 wt% 혼합 토양에서 Ca 약 5배(19.83 → 93.94 mg/L), Na 약 21배(3.0 → 65.24 mg/L) 가량 증가한 농도로 측정되었으며, 보크사이트 부산물 XRF 물질조성 비율에서 Ca 3.60%, Na 4.14%로 다량 함유된 것으로 조사되었다.⁶⁾

식물 뿌리 부근의 과도한 염류는 토양 특성에 대한 영향, 고농도에 의한 삼투압 효과, 식물 조직의 독성효과 등 식물의 생리적 과정에 다양한 영향을 끼친다. 미국 염류토양학회에서는 생장량 50% 유지 가능한 토양염농도 기준을 염농도 0.3% 이내(기장), 0.2% 이내(땅콩, 옥수수, 수수), 0.1% 이내(콩, 팥, 녹두, 강낭콩, 참깨, 울무, 조, 감자, 고구마)를 작물별 적응정도 범위로 제시하고 있다.¹⁶⁾ 또한 간척지 제염 정도별 발작물 도입 기술 연구에서 발작물의 염류토양 적응성은 발작물 대부분이 0.1% 이내 염농도에서 염해 없이 재배 되는 것으로 조사되었다.²²⁾ EC 측정법에 의한 염농도 조사결과 토양개량제 1 wt% 처리 토양의 염농도는 0.091%로 산성토양의 염농도(0.033%) 보다 증가하였으나, 염농도 0.1% 미만으로 조사되었다. 또한 염류영향 토양 분류에서 ECe 4.0 dS/m 미만, SAR(나트륨 흡착비) 13 미만, pH 8.5 미만일 때 정상토양으로 분류되는데 토양개량제 1 wt% 처리 토양에서 ECe 0.22 dS/m, SAR(나트륨 흡착비) 1.35, pH 6.76으로 조사되어 정상토양으로 분류되었다. 그러므로 토양개량제 1 wt% 처리 시 작물에 염해를 일으킬 우려는 없을 것으로 판단된다.

3.2. 장기용출 컬럼실험 결과

3.2.1. 컬럼토양 pH 분석결과

정량펌프를 사용해 매일 일정량의 정제수(1.3 mL/day)를 주입하여 90일간의 용출실험을 진행하고 용출컬럼 내 토양과 용출액의 pH를 조사하였다. 토양개량제 1 wt% 시료는 용출을 마친 컬럼토양의 pH 분석결과 pH 7.53으로 조사되어, 5일간 수분 양생반응 시료(pH 7.97) 보다 낮은 수치를 보였다. 일반적으로 pH에 따른 알루미늄 용해도는 pH 7~8 범위에서 $Al(OH)_3$ 가 우세한 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁾ 수분 양생시료 대비 용출시료의 pH가 다소 낮은 것은 가성소다에

의한 수산기 이온이 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 와 결합하여 pH가 감소한 것으로 판단된다. 또한 용출실험이 장기간에 거쳐 진행되는 동안 토양 내 유기물의 부식에 의한 수소이온의 생성으로 pH 감소에 영향을 미친 것으로 판단된다.

용출실험 후 컬럼의 산성토양은 pH 5.70으로 조사되어 용출실험 이전 산성토양(pH 4.85)에 비해 상승하였다. 또한 컬럼 주입 정제수의 pH는 5.66이었으나 용출액의 pH는 4.13~4.30 범위로 낮게 조사되었다. 이는 토양이 산성조건(pH 5 이하)에서 치환성 알루미늄 3가 이온이 가수분해 반응으로 수소이온을 생성($\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$) 하고, 생성된 수소이온이 용출된 것으로 판단된다.

보크사이트 부산물 기반 토양개량제를 1~3 wt% 처리한 장기용출 컬럼토양의 pH 분석결과 각각 pH 7.53, pH 8.40, pH 9.00으로 투입량에 비례하여 pH가 증가하였다. 산성토양 산도에 따라 토양개량제 투입량 조정으로 pH 6.0~8.0 범위가 되도록 농경지 토양의 중화 개량이 가능할 것으로 판단된다. 또한 장기간의 컬럼 용출실험의 pH 결과와 같이 강우에 의한 용출에도 작토부의 산성토양 중화 효과는 지속되어 양분 유효도 증가 등 작물에 긍정적 효과를 낼 것으로 기대한다.

3.2.2. 컬럼토양 및 용출액 중금속류 분석결과

장기용출 실험을 완료하고 컬럼 내 잔류한 토양시료의 중금속류 분석결과는 Table 3의 결과와 같다. 보크사이트 부산물의 중금속 분석결과 구리를 제외하고 토양환경보전법 토양오염 1지역 우려기준 보다 낮은 것으로 조사되었다. 구리의 경우 토양개량제 1 wt% 처리한 시료에서 1지역 우려기준(150 mg/kg)과 비교했을 때 현저히 낮은 농도(5.70 mg/kg)이며, 산성토양의 구리 농도(3.39 mg/kg)와 비교해도 크게 증가하지 않은 것으로 조사되었다.²¹⁾ 토양개량제 1~3 wt% 혼합 한 컬럼토양의 중금속 분석결과 불검출(As, Cd, Cr^{6+})

되거나 산성토양 내 중금속 함량과 유사한 농도를 보였다.

장기용출 실험을 통해 30일 간격으로 세 차례 회수한 용출액의 중금속 분석결과는 Table 4와 같이 조사되었다. 장기용출 실험 용출액의 결과에서 Zn, Cd, Pb, Cu, Ni의 경우 항목별 용출의 시기의 차이는 있었으나 저농도로 용출되었으며, 나머지 성분은 불검출로 확인되었다. 알루미늄은 모든 시료에서 90일까지 지속적으로 용출액에서 검출(0.04~0.12 mg/L)되었으며, Table 4의 결과와 같이 용출 이전보다 이후의 토양 내 알루미늄 농도가 감소한 점으로 미뤄 지속적인 강우에 의해 극히 미량의 알루미늄이 용출될 수 있다고 볼 수 있다. 또한 환경정책기본법 제10조, 같은 법 시행령 제2조(별표 1)의 수질환경기준에서 알루미늄은 심미적 영향 물질로 분류하고 있으며, 먹는 물 수질환경 기준은 0.2 mg/L 이하이다. 용출실험의 알루미늄 농도는 먹는 물 수질환경 기준 이하로 나타났다. 또한 알루미늄 용출 정도는 토양개량제가 포함된 시료와 일반 산성토양과 용출액 농도가 유사한 것으로 나타나 인근 농경지에 알루미늄 독성 등 직접적인 영향은 없을 것으로 판단된다. 이처럼 장기용출 추출액의 중금속 분석결과 저농도 또는 불검출로 조사되고, 산성토양과 유사한 용출특성을 나타낸 점으로 미뤄 보크사이트 부산물의 중금속 흡착능력이 높아 강우에 의한 중금속류 용출 양이 미비할 것으로 판단된다.¹⁾ 장기용출 실험과 같이 보크사이트 부산물의 토양개량제 처리로 인해 중금속류 성분에 의한 지하수 등 용출에 의한 오염은 없을 것으로 판단된다.

3.3. 상추 발아 및 생육실험 결과

상토(60%)와 일반 농경지 토양(40%)을 혼합한 실험토양(pH 4.8)에서 토양개량제 처리(사용농도 30 kg/10 a) 토양과 무처리 토양에서 파종 14일 이후 상추 발아율과 실험토양 pH 결과는 Table 5와 같다. 상추 발아율 조사결과 토양개량제 처리 토양의 발아율은 무처리구 대비 16.3% 증가되

Table 4. Concentration of heavy metals (mg/L) in the leachates

(unit : mg/L)

Soil		As	Cd	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn	Al
Leaching for 30day	Acidic soil	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.09	0.04
	Acidic soil + Ameliorant 1 wt%	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.27	0.04
	Acidic soil + Ameliorant 2 wt%	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.13	0.03
	Acidic soil + Ameliorant 3 wt%	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.39	0.03
	Bauxite byproduct	0.35	N.D.	N.D.	0.90	0.2	N.D.	0.09	106.8
Leaching for 31 to 60day	Acidic soil	N.D.	0.05	0.04	N.D.	0.04	N.D.	0.30	0.09
	Acidic soil + Ameliorant 1 wt%	N.D.	0.05	0.02	N.D.	0.04	N.D.	0.07	0.10
	Acidic soil + Ameliorant 2 wt%	N.D.	0.05	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	0.11	0.10
	Acidic soil + Ameliorant 3 wt%	N.D.	0.05	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	0.05	0.10
	Bauxite byproduct	0.02	0.06	N.D.	0.60	0.07	N.D.	0.25	122.0
Leaching for 61 to 90day	Acidic soil	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	0.05	0.02	N.D.	0.12
	Acidic soil + Ameliorant 1 wt%	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.05	0.02	N.D.	0.12
	Acidic soil + Ameliorant 2 wt%	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.04	0.02	N.D.	1.08
	Acidic soil + Ameliorant 3 wt%	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.05	0.02	N.D.	0.52
	Bauxite byproduct	N.D.	N.D.	N.D.	0.70	0.05	0.01	N.D.	70.6

Table 5. Germination rate of Lettuce

Soil		Germination rate (%)				Signifi- cability	pH
		#1	#2	#3	average		
Acidic soil	Not treatment	52	52	56	53,33±2,3	a	5,02
	Ameliorant	60	62	64	62,0±4,0	b	6,08
	Ameliorant + Potassium	88	84	84	85,33±2,3	c	6,11
	Ameliorant + Phosphoric acid	72	84	80	78,67±6,1	c	6,07

* Ameliorant, Potassium, Phosphoric acid : 30 kg/10 a

Fig. 4. Result of lettuce growth experiment.

는 것을 확인하였다. 토양개량제 처리 후 칼륨, 인산을 비료로 살포한 토양에서는 각각 60.0%, 47.5% 증가된 것으로 조사되었다. pH 변화는 무처리구에서 5.02로 바탕 토양 pH (4.8) 보다 다소 상승하였으나 변화 폭이 크지 않았으며, 처리구는 6.07~6.11로 중화된 것으로 나타났다. 산성토양에서 중화 개량과 비료의 공급은 작물의 발아 환경이 개선되

어 발아율이 증가될 것으로 판단된다.

상추 생육 지표별 유의성 검증(통계분석 : Duncan's multiple range test로 유의수준 95%로 분석)을 통해서 무처리구와 처리구에서 모두 유의성 있는 생육 증대를 보여주었다. 소형 포트에서 발아하여 생육이 균일한 모종을 큰 포트에 정식하고 21일 이후 최종 생육 상태를 Fig. 4에 나타내었다. 엽폭, 엽장, 생체중 및 건체중의 조사결과는 Table 6과 같다. 상추 생육 조사결과 엽폭은 무처리구(8.07 cm)에 비해 토양개량제 처리 토양(9.14 cm)에서 약 13.3%, 엽장은 무처리구(16.45 cm)에 비해 토양개량제 처리 토양(18.50 cm)에서 약 12.5%, 정도 증가되었다. 수확량 조사 결과를 살펴보면, 생체량은 무처리구와 비교하여 토양개량제 처리 토양에서 약 16.6% 정도 증가된 것으로 조사되었으며 각각의 무게는 12.61 g과 14.71 g을 보였다. 건체중 또한 증가한 결과로 각각 0.89 g과 0.97 g으로 조사되어 무처리구와 비교하여 약 8.9% 정도 증가되었다. 토양개량제 처리 후 칼륨, 인산을 비료로 살포한 토양에서는 생육지표(엽폭, 엽장, 생체중, 건물중) 모든 항목에서 무처리구에 비해 월등히 높은 생육 증대를 보였다. 이는 산성토양의 중화됨에 따라 칼륨, 인산 비료의 양분유효도가 높아 상추 생육이 증가한 것으로 판단된다.

상추 발아 및 생육실험과 같이 산성토양에 토양개량제를 처리한 산성토양에서 상추 발아율 및 생육지표(엽폭, 엽장, 생체중, 건체중)가 증대된 것으로 조사되었다. 학술 자료별 작물의 적정 pH는 약간의 차이는 있으나 일반적으로 pH 6.5~7.0(알들이 상추 6.0~6.5) 범위가 적절한 것으로 하고, pH 5 이하의 산성토양이나 pH 8.0 이상의 알칼리성 토양에서는 생육이 저하되는 것으로 조사되었다.²⁴⁾ 강산성 토양에서는 칼리, 인산, 석회, 고토, 붕소, 몰리브덴 등의 유효성이 떨어지고 알루미늄, 철, 망간, 구리 등의 용해도가 증대되어 발아에 장애를 주게 되는 것으로 보고되었다.⁹⁾ 산도 5.02인 산성토양 조건에서 유효 성분의 흡수가 저해되고 장애를 유발하는 중금속류의 흡수가 증대되어 생리장애가 발생할 수 있으나, 토양개량제 처리 토양에서 산도가 개선되어 이러한 장애 요인이 감소한 것으로 판단된다.

산성토양에 보크사이트 부산물 처리 시 유효인산 증감 여부를 조사하고자 농촌진흥청 토양 및 식물체 분석법에 따라 유효인산 농도를 분석하였다. 산성토양과 보크사이트 부산물을 10:1 비율로 혼합하고 KH_2PO_4 1 ppm 용액(토양 무게의 30 wt%)으로 수화반응 후 유효인산을 분석하였다. 유효인산 분석결과 기 보유 농도를 제외하고 13.29 mg/kg 증가한

Table 6. Lettuce growth experiment

Soil	Width		Height		Biomass weight		Dry weight	
	length (cm)	rate (%)	length (cm)	rate (%)	weight (g)	rate (%)	weight (g)	rate (%)
Not treatment	8.07±0.84	100 ^{a)}	16.45±0.86	100 ^{a)}	12.61	100 ^{a)}	0.89	100 ^{a)}
Acidic	Ameliorant	9.14±0.82	113.3 ^{b)}	18.50±1.52	112.5 ^{b)}	14.71	116.6 ^{b)}	108.9 ^{b)}
soil	Ameliorant + Potassium	11.06±1.33	137.0 ^{c)}	22.17±1.62	134.85 ^{c)}	16.75	132.8 ^{c)}	139.3 ^{c)}
	Ameliorant + Phosphoric acid	10.5±1.12	130.1 ^{c)}	21.83±1.95	132.7 ^{c)}	15.62	123.8 ^{b,c)}	133.7 ^{c)}

*DMRT at 5% level

것으로 조사되었다. 이는 보크사이트 부산물 내 고농도인 Al, Fe 성분에 의해 수산화알루미늄[Al(OH)₃], 또는 수산화제2철[Fe(OH)₂]의 기본단위가 불규칙하고 약하게 결합되어 있어 인산 고정력이 높은 것으로 판단된다. 보크사이트 부산물 기반 토양개량제에 인비로 배합 시 작물이 흡수 가능한 유효인산 보유량이 증가할 것으로 기대된다.

환경부 천연연료 대체자원 확보를 위한 폐자원 관리방안 연구(II) 보고서의 보크사이트 부산물 XRF 물질 조성 비율(%)에서 식물 영양생리 작용 성분 중 Ca (3.60%), K (0.07%), Mg (0.04%), Mn(0.08%), P (0.07%)가 함유되어 있는 것으로 조사되었다.⁶⁾ 이러한 영양 성분의 공급으로 상추 발아 및 생육에 있어서 무처리 토양에 비해 더 우위를 보인 것으로 판단된다.

농경지에 영양 성분을 다량 공급하더라도 산도가 산성이거나 알칼리 조건에서 불용화, 길항작용에 의해 생리장애를 일으킬 수 있어 토양의 pH는 작물 생육환경의 판정지표가 된다. 토양반응이 중성(pH 6.5~7.0)에 가까울 때 각종 식물양분의 유효도가 가장 높다. 토양산성이 강할 때(pH 5.5 이하일 때) 망간이나 철과 같은 원소가 너무 많이 녹아나와 작물에게 해로울 수 있을 뿐 아니라 유효한 토양 미생물의 번식과 활동을 억제할 수 있다. 토양이 알칼리성으로 치우치면(pH 8.0 이상일 때) 철, 아연 등과 같은 원소들의 용해도가 매우 낮아져 작물이 이들 원소를 충분히 흡수하지 못해 결핍증이 일어날 수 있다.²⁴⁾ 보크사이트 부산물 기반 토양개량제는 유효 성분의 흡수가 가능하고 생리장애를 감소할 수 있도록 산성토양의 중화와 함께 다량원소 및 미량원소를 공급할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

강알칼리성(pH 11 이상)을 보유하고 있는 보크사이트 부산물에 소량의 벤토나이트(중점제)와 당밀(고화제)을 최적 배합의 토양개량제를 조제하여 중화에 따른 상추 발아 및 생육 효과에 대해 연구를 진행하였다.

1) 산성토양(pH 4.85)에 토양개량제 1 wt% 첨가하여 5일 수화반응 처리 후 pH 측정결과 7.97로 상승효과를 보였고 장기용출 컬럼 토양은 7.53으로 상승한 것으로 조사되었다.

2) 작물 생육에 중요 지표인 CEC 및 염농도를 조사한 결과 토양개량제(1 wt%) 처리 시 CEC가 상승(6.9 cmolc/kg → 15.5 cmolc/kg)하여 개선되었으며, 염해를 유발할 수 있는 농도(0.1%) 이하의 염농도(0.091%)로 조사되었다.

3) 토양개량제를 처리한 토양의 중금속 농도 분석결과 토양환경보전법 1지역 토양오염 우려기준 미만으로 조사되었다.

4) 장기용출 실험의 용출액 분석결과 일부시료(Zn, Cd, Pb, Cu, Ni)가 저농도로 용출되고 그 외 항목은 불검출로 확인되었다. 알루미늄은 90일간 지속적으로 용출되었으나 산성

토양 시료의 용출농도와 유사한 것으로 조사되었다. 이에 중금속과 알루미늄에 의한 주변 지하수, 토양의 오염 우려는 없을 것으로 판단된다.

5) 상추 발아 및 생육 실험결과 토양개량제 무처리 토양에 비해 발아율, 엽폭, 엽장, 생체중 및 건체중 모든 항목에서 우위에 있는 것으로 조사되었다.

종합적으로 산성토양에 보크사이트 부산물을 활용한 토양개량제 처리 시 토양 중화에 따른 양분 유효도 증가, CEC 상승 등 생육환경 개선으로 상추 발아 및 생육에 긍정적인 효과를 나타낸 것으로 판단된다.

다양한 작물에 적용 가능한 토양개량 추가연구를 통해 보크사이트 부산물을 산성토양 개량제로 활용함으로써 매립 등에 소요되는 처리비용을 절감하고 자원순환 측면에서 폐기물 제로화(waste zero)에 기여할 것으로 기대된다.

Acknowledgement

본 논문은 산업통상자원부의 재원으로 한국산업단지공단 의 “생태산업단지 구축사업(No. 2016071045)”에서 지원받은 연구과제입니다. 이에 감사드립니다.

KSEE

References

- Hong, H. S., Kim, Y. L., Cho, H. J., Kim, D. W., Kim, D. W., Kim, H. J., Kim, Y. and Kim, S. P., “Overview and Future Concerns for Red Mud Recycling Technology and Industry,” *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **26**, 12~21(2017).
- Wanchao, L., Jiakuan, Y. and Xiao, B., “Review on treatment and utilization of bauxite residues in China,” *Miner. Proc.*, **93**, 220~231(2009).
- Jung, D. Y., “An Experimental Study on the ecofriendly concrete color development with industrial waste red mud,” *J. Korea Environ.*, **16**(8), 929~939(2007).
- Kim, J. O., Basic study on ceramic artificial fish with Red mud as raw material, Master's Thesis, Chonnam National University, Korea(2000).
- Kim, S. J., Recovery of Alumina from Low Grade Bauxite by Casutic Roasting and Water Leaching. Master's Thesis. Chonnam National University. Korea(2016).
- Jeong, M. J., Jeon, T. W., Shin, S. K., Lee, H. S., Kim, Y. J., Yeon, J. M., Cho, Y. A. and Cho, N. H., Study on management of industrial waste for alternative resource of natural materials, National Institute of Environmental Research (2014).
- Kim, H. J., Study on the Chemical Property and Application of Red mud. Master's Thesis. Chonnam National University, Korea(2007).
- Moon, D. H., Yang, J. E., Cheong, K. H., Koutsospyros, A.,

- Park, J. H., Lim, K. J., Kim, S. C., Kim, R. Y. and Ok, Y. S., Assessment of natural and calcined starfish for the amelioration of acidic soil(2014).
9. Ra, J. K., Application of Biochar for the Amendment of Acidic Soil. Doctor's Thesis. Kwangwoon University, Korea (2012).
10. Jeon, J. K., Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes (2009).
11. Jeong, J. B., Yang, J. U., Kim, G. Y. et al., Soil Science, Hyangmunsa(2008).
12. Kim, U. S. and Kim, J. G., Effects of environmental pollution of aluminum on organisms, The 38th The whole country Science Exhibition Bio Division(1992).
13. Kinraide, "Identity of the rhizotoxic aluminum species," *Plant Soil*, **134**(1), 167~178(1991).
14. Springer-Verlag, Horst Marschner Mineral in Higher. pp. 696~701(1983).
15. Moon, D. H., Chang, Y. Y., Ok, Y. S., Cheong, K. H., Koutsospyros, A. and Park, J. H., Amelioration of acidic soil using various renewable waste resources(2014).
16. Choi, W. Y., Development of introduction of upland crop and utilization technique of halophyte in different salinity reclaimed land. National Institute of Crop Science(2013).
17. Peter S., The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes(2009).
18. National Institute of Agricultural Sciences : Soil information system, Soil and Agricultural Environment(Introduction to soil and agricultural environment), Information on changes in agricultural environment, <http://soil.rda.go.kr/soil/soilact/composition.jsp>.
19. Rural Development Administration National Institute of Agricultural Sciences : Soil and Plant Analysis(CHIM22361). (2000).
20. Ministry of Environment : Ministry of Environment notification No. 2015-261(Soil pollution process test standard)(2016).
21. Ministry of Environment : Soil Environment Protection Law Article 4-2 Criteria for soil pollution concerns(2017).
22. Rural Development Administration : Agricultural Science and Technology Development Project 2011 Major Research Achievements. Field Crop introduction technology by the degree of reclamation land decontamination, Publication Registration Number 11-1390000-002420-10(2011).
23. Rural Development Administration : Rural Development Administration notification No. 2016-27 (Quality inspection method of fertilizer and sampling standard)(2016).
24. Rural Development Administration : Standard Farming Textbook-161(Growing lettuce)(2007).