

인산염을 이용한 휴·폐광산 주변 중금속 오염토양의 안정화처리에 관한 연구

이은기* · 최상일
광운대학교 환경공학과

Stabilization of Heavy Metals-contaminated Soils Around the Abandoned Mine area Using Phosphate

Eun-Gi Lee* · Sang-Il Choi

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the efficiency of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 for the stabilization of soils contaminated with multi-metals containing Pb, Cd and As. The application rate of stabilizers to soils was determined based on $\text{PO}_4/\text{Pb}_{\text{total}}$ molar ratio of 0.5, 1, 2, 4. The results of Korea Standard Test and TCLP (EPA Method 1311) showed the reduction of metal leachabilities below the regulatory limits for Pb and Cd when H_3PO_4 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were applied. However, stabilization efficiency for Cd was low and in case of As leaching concentration increased rather. It is considered that PO_4 reacted effectively Pb^{2+} due to leaching Pb under low pH condition created by adding H_3PO_4 . Accordingly Pb was stabilized by dissolution and precipitation of hydroxypyromorphite. From the change of metals fraction using sequential extraction procedure when H_3PO_4 applied as a stabilizer, we confirmed that residual fraction increased more than 60% and this result was accorded with XRD analysis that detected only hydroxypyromorphite peak in H_3PO_4 .

Key words : Heavy metal, Phosphate, *in-situ* stabilization, TCLP, Sequential extraction

요 약 문

본 연구에서는 휴·폐광산 인근 납(Pb), 카드뮴(Cd), 비소(As)로 오염된 논토양에 대하여 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 를 안정화물질로 선정하여 $\text{PO}_4/\text{Pb}_{\text{total}}$ 의 몰비를 0.5, 1, 2, 4로 안정화처리하였다. 안정화효율 평가를 위해 토양오염공정시험법과 TCLP(EPA Method 1311)를 수행한 결과, 납의 경우 H_3PO_4 와 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 토양환경보전법상의 ‘가’ 지역 기준을 만족하였으며, 특히 H_3PO_4 의 경우 몰비가 증가할수록 안정화 효율이 급격히 증가하였다. 카드뮴은 납에 비하여 안정화효율이 매우 낮게 나타났으며, 비소의 경우 대부분의 안정화물질에서 안정화효율이 거의 나타나지 않거나 오히려 용출농도가 증가하였다. H_3PO_4 가 다른 인산염 물질에 비해 납의 안정화에 높은 효율을 나타낸 것은 H_3PO_4 에 의한 토양 pH의 저하로 인한 Pb^{2+} 의 용출과 함께 PO_4 가 반응하여 생성물인 hydroxypyromorphite(HP) 형성되었기 때문으로 판단된다. 연속추출법을 통한 안정화처리 전·후 토양내 중금속 결합형태의 변화는 H_3PO_4 의 경우 5단계인 Residual fraction의 비율이 약 60% 정도 증가하였고 XRD 분석결과 H_3PO_4 에서만 hydroxypyromorphite peak가 발견된 것과 일치하였다.

주제어 : 중금속, 인산염, 원위치 안정화처리, TCLP, 연속추출

*Corresponding author : dreamfactolee@kw.ac.kr

원고접수일 : 2007. 11. 13 게재승인일 : 2007. 12. 21

질의 및 토의 : 2008. 2. 29 까지

1. 서 론

적절한 광해대책 없이 광산주변에 방치된 광산폐기물(폐석, 광물찌꺼기, 광석광물, 광산배수)은 다양한 경로를 통하여 광산지역의 하류 농경지뿐만 아니라 재배 작물의 중금속 오염원으로 작용할 개연성이 높다. 따라서 휴·폐광산 및 인근 주변의 광범위한 중금속 축적지역에 대한 효과적인 복원기술의 확보가 요구되고 있다.

중금속으로 오염된 토양을 현장(*in-situ* 또는 *on-site*)처리하기 위한 방법으로는 특정 중금속을 흡수하는 능력을 지닌 식물을 이용한 식물정화법(*phyto-remediation*), 처리대상 오염물질에 따라 세척용액을 선별 사용하여 토양입자로부터 오염물질을 분리·제거하는 토양세척기법(*soil washing*) 등이 있다. 하지만 식물정화법은 생육기간의 제한과 정화기간이 장시간 소요된다는 문제점 때문에 현장 적용이 제한적이며, 토양세척기법은 토양의 물리화학적 특성을 변화시키고 세척 후 발생하는 세척유출수의 2차 처리 등으로 처리비용이 증가하는 문제점이 있다(한국토양환경학회, 1997).

토양내 중금속의 이동은 중금속의 결합 형태, 풍화 등의 외부조건 변화로 생성된 2차 생성물의 형태 및 용해도와 pH, 점토함량, 수분함량, 투수성 등 토양의 물리화학적 특성에 영향을 받는다(Palo Alto, 1984). 따라서 토양내 중금속의 존재 형태를 용해도가 낮은 물질로 변환시키는 것은 중금속 오염토양을 *in-situ* 처리하는 효과적인 방법이 될 수 있다. 안정화기법은 오염물질이 토양으로부터 직접적으로 제거되지는 않지만, 오염물질을 화학적으로 유동성, 독성, 용해도가 낮은 형태로 변환시켜 잠재적 위해성을 감소시키는 기법으로 광범위한 저농도의 중금속 오염토양을 처리하는데 비용-효율적인 측면에서 매우 효과적인 기술로 인정받고 있다.

인산염은 중금속 오염토양의 *in-situ* 안정화처리에 효과적인 물질로 특히 토양내 화학적으로 불안정한 상태로 존재하는 납(Pb)과 반응하여 열역학적으로 매우 안정한 인산염(*lead phosphate*)을 형성한다. 이러한 인산염의 낮은 용해도를 근거로 인산염을 이용한 납의 안정화처리에 관

한 많은 연구들이 수행되어왔으며, 연구결과 납 안정화의 최종 산물은 *pyromorphite*($Pb_{10}(PO_4)_6X_2$, where $X = Cl^-, OH^-, F^-$)인 것으로 나타났다(Hettiarachchi et al., 2001; Scheckel, K.G. et al., 2003).

본 연구에서는 휴·폐광산 인근 복합 중금속으로 오염된 농토양에 대하여 다양한 인산염 계열의 물질을 이용한 회분식 실험을 통하여 인산염 종류와 주입을 증가가 납(Pb), 카드뮴(Cd), 비소(As)의 안정화 효율 및 안정화에 미치는 영향을 평가함으로써 현장적용을 위한 기초자료를 도출하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상시료 및 특성

본 연구를 위하여 1930년대 폐광된 충청북도 M광산 주변 농토양을 대상시료로 선정하였다. 시료는 농토양 5개 지점에 대해 표토(0-20 cm)를 채취한 뒤 풍건시켜 2.00 mm 체를 통과한 토양을 균일하게 혼합하였다. 토양오염공정시험법(환경부, 2006)에 따라 토양과 증류수의 비율이 1:5(w/w)가 되도록 혼합하여 1시간 동안 진탕시킨 후 상등액의 pH를 측정하였으며, 유기물함량은 직접회화법(*direct ashing method*)을 이용하였다. 오염물질의 초기농도는 토양오염공정시험법을 따라 100 mL 삼각플라스크에 토양 10 g 과 납, 카드뮴의 경우 0.1 N HCl, 비소의 경우 1 N HCl 50 mL를 넣어 항온수평진탕기에서 1시간 동안 진탕하고 여과지(5B, Toyo Roshi Kaisha)로 여과한 후 여과액을 ICP-OES(Perkin Elmer Optima 2000 DV, USA)를 이용하여 분석하였고, 토양내 중금속 전함량은 EPA Method 3050B 로 전처리하여 분석하였다. 시료의 물리화학적 특성과 초기오염농도 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

2.2 안정화처리

실험에 사용한 안정화물질은 현장 적용시 경제성을 고려하여 일반 인산염 비료의 주성분인 $(NH_4)_2HPO_4$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 와 H_3PO_4 를 사용하였다. 토양의 불균질성과 안정화물질의 용

Table 1. Physicochemical properties and concentration of heavy metal contaminated soil

pH	Organic matter [%]	CEC ^a [meq/100g]	Particle density [g/cm ³]	KST ^b [mg/kg]			EPA 3050B [mg/kg]		
				Pb	Cd	As	Pb	Cd	As
5.92	8.66	5.87	2.38	144.1	2.4	1.5	175.1	23.1	18.3

^a Cation exchangeable capacity

^b Korea standard test

Table 2. Sequential extraction procedure

Step	Extraction procedure	Fraction
1	12.5 mL, 1 M NH ₄ NO ₃ , pH 7.0 (0.5 h)	Exchangeable (EX)
2	12.5 mL, 1 M Na-acetate, pH 5.0 (6 h)	Carbonate-bound (CB)
3	12.5 mL, 0.04 M hydroxylamine hydrochloride in 25% acetic acid at 95°C in water bath (6 h)	Fe/Mn oxides-bound (OX)
4	1.5 mL of 0.01 M HNO ₃ and 2.5 mL of 30% H ₂ O ₂ , at 85°C in water bath (5 h) 1 mL of 30% H ₂ O ₂ at 85°C in water bath (1 h) 7.5 mL of 1 M NH ₄ NO ₃ shaking at room temperature (10 min)	Organic matter-bound (OM)
5	12.5 mL, 4 M HNO ₃ at 80°C in water bath (16 h)	Residual (RS)

해도(solubility) 및 입자크기가 안정화 반응에 영향을 미침으로 안정화물질과 대상시료의 균일한 반응이 이루어지도록 증류수 70 mL에 안정화물질을 용해시켜 대상시료 100 g과 혼합한 뒤 실온에서 24시간 동안 반응시켰다. Pb²⁺와 PO₄³⁻의 반응에 의해 형성되는 불용성 화합물 pyromorphite에 근거한 이론적인 P/Pb_{total} 몰비는 0.6 이지 만 토양내 금속양이온과의 반응, 토양 흡착, 미생물 이용 등 다양한 물리화학적, 생물학적 기작에 의해 소요되는 양을 고려하여 P/Pb_{total} 몰비를 0.5, 1, 2, 4로 안정화물질의 주입량을 산정하였다.

2.3. 안정화 효율 평가 방법

2.3.1. 용출시험

오염 중금속에 대한 안정화 처리효율 및 중금속 용출능(leachability)을 평가하기 위하여 안정화 반응을 마친 토양에 대하여 토양오염공정시험법에 따른 용출시험과 TCLP(EPA Method 1311, USEPA)를 수행하였다.

TCLP 시험은 0.1 M glacial acetic acid와 0.0643 M NaOH로 제조한 pH 4.93의 용액과 토양을 20:1로 하여 30 ± 2 rpm, 23 ± 2°C의 조건으로 18시간 용출한 다음 glass fiber filter(0.8 μm)를 사용하여 여과하였다. 여과액은 1 N HNO₃를 이용하여 pH 2 이하로 조절하여 보관한 뒤 ICP-OES로 분석하였다. 중금속의 TCLP 용출능은 Eq. 1을 이용하여 평가하였다.

Leachability (%) =

$$\frac{(\text{Conc. of heavy metal by TCLP, mg/L})(0.1L)}{(\text{Total conc. of heavy metal, mg/g})(0.5g)} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

중금속의 총농도는 TCLP 시험 전 EPA Method 3050B로 분석한 중금속의 전함량을 나타낸다.

2.3.2 토양내 중금속의 연속추출

안정화처리 전·후 토양내 중금속 결합형태의 변화를

확인하기 위하여 Tessier et al.(1979)의 방법을 수정한 연속추출법을 사용하였고(Ruiqiang Liu et al., 2007) Table 2에 연속추출의 단계별 용출방법을 나타내었다. 연속추출을 위하여 15 mL Teflon centrifuge tube에 건조 토양 0.5 g과 Table 2의 각 단계별 추출액을 혼합하였다. 일정 시간 후 혼합물을 3,000 rpm에서 10분간 원심분리한 뒤 0.45 μm membrane filter로 여과하여 중금속을 분석하였다.

2.3.3. X-선 회절법(XRD) 분석

안정화처리 후 토양내 화학적 변화를 관찰하기 위하여 Powder X-Ray Diffractometry (Bruker D5005, Germany)를 이용하여 10~70°의 2θ 범위와 1 deg/min의 스캔속도로 대상시료를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용출시험

안정화처리 후 토양오염공정시험법에 따른 용출시험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 인산염의 주입으로 납과 카드뮴의 용출농도가 감소하였으며, 특히 H₃PO₄의 경우 PO₄/Pb 몰비가 증가할수록 납의 용출 농도가 급격히 감소하여 몰비 0.5에서도 57.09 mg/kg으로 토양환경보전법상의 '가' 지역 기준을 만족하였다. 이와 함께 Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O의 몰비가 1이상인 조건에서도 89.39~96.06 mg/kg으로 기준치를 만족하는 것으로 나타났다. 하지만 나머지 물질들의 경우 초기오염농도에 비해 용출농도가 감소하였으나 몰비가 증가할수록 오히려 안정화 효율이 낮아지는 등 일정한 상관관계를 파악하기 어려웠다. 카드뮴은 납의 경우와 비슷한 경향을 나타내지만 용출농도의 감소폭이 상대적으로 작고 H₃PO₄ 몰비 4를 제외한 안정화물질의 주입조건에서 기준치를 초과하였다. 이와 반대로 비소의 경우 대부분의 안정화물질에서 안정화효율이 거의 나타나지 않거나 오히려

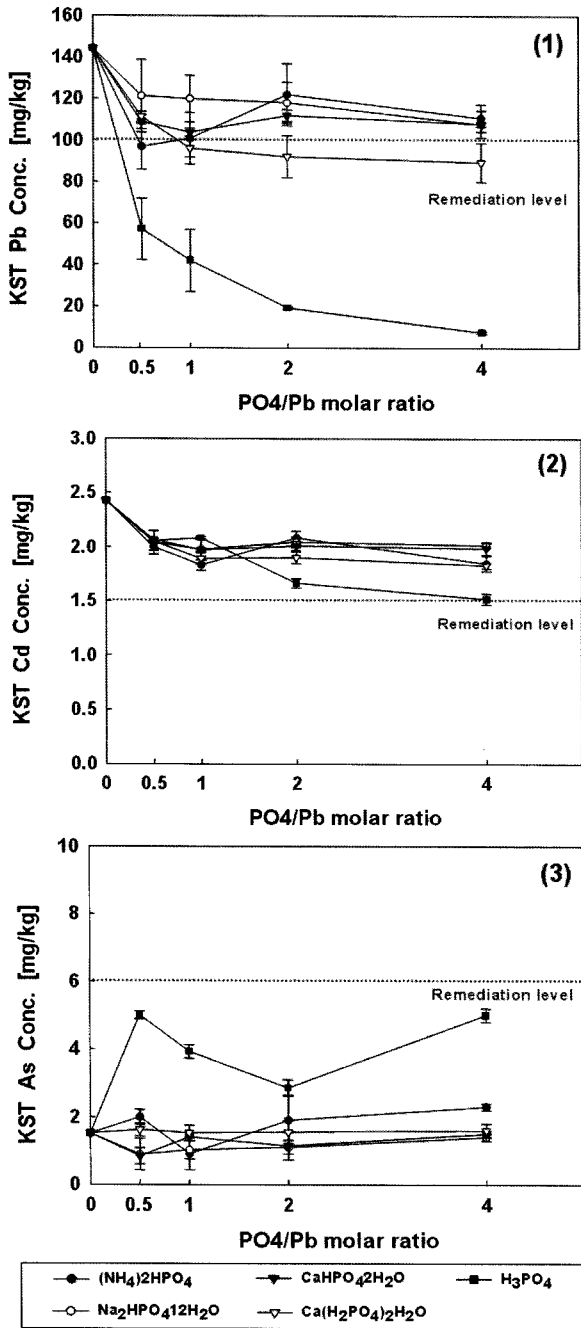


Fig. 1. KST-based leachabilities of Pb (1), Cd(2) and As (3).

려 용출농도가 증가하였으며, 특히 H₃PO₄의 경우 비소의 용출이 큰 폭으로 증가하였다. 이러한 결과는 인(PO₄)과 비소(AsO₄)의 화학적 유사성으로 인하여 안정화처리 기간 동안 인과 비소가 이온교환 되기 때문으로 사료된다 (Panagiotis Theodoratos et al., 2002).

안정화처리 후 TCLP 시험을 통해 안정화물질의 주입농도에 따른 중금속 용출정도를 처리대상 중금속별로 Fig. 2

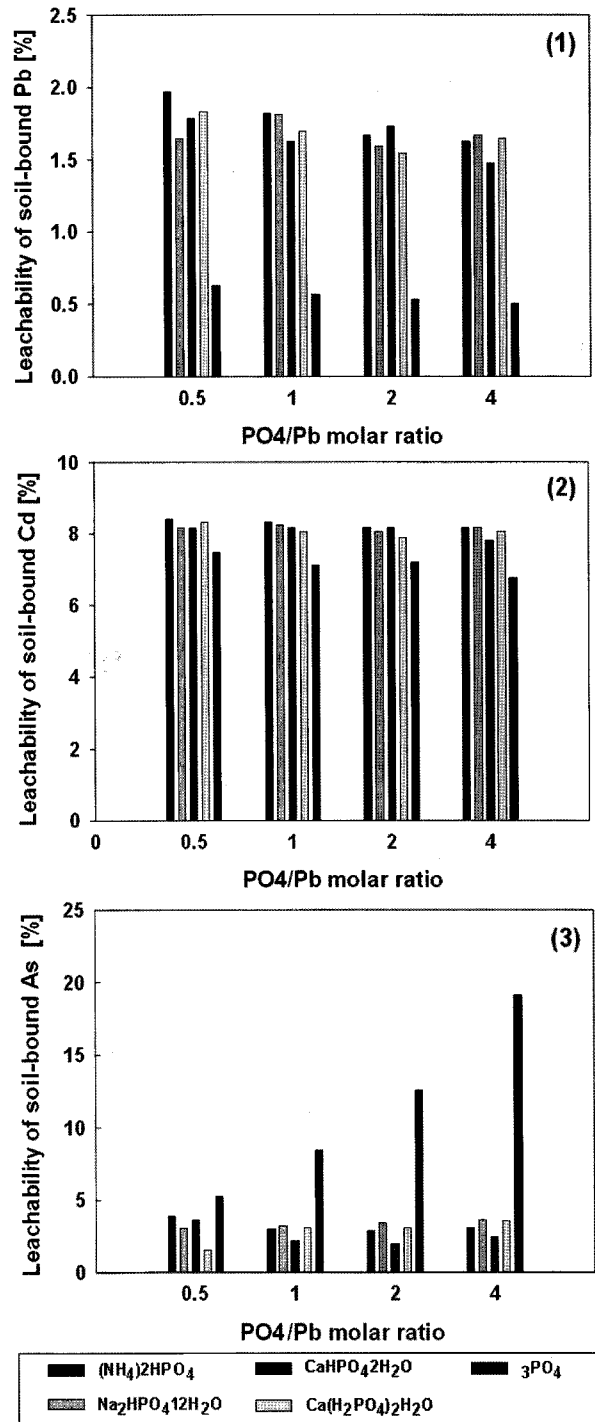


Fig. 2. TCLP-based leachabilities of Pb (1), Cd (2) and As (3).

에 나타내었다. TCLP 시험 결과 토양오염공정시험법과 마찬가지로 납과 카드뮴의 경우 H₃PO₄의 안정화 효율이 가장 좋았으나 주입농도가 증가할수록 비소의 용출이 증가하였다. 안정화처리를 하지 않은 토양의 납 용출정도는 2%로 H₃PO₄의 몰비가 4인 경우 최대 25%까지 감소하였

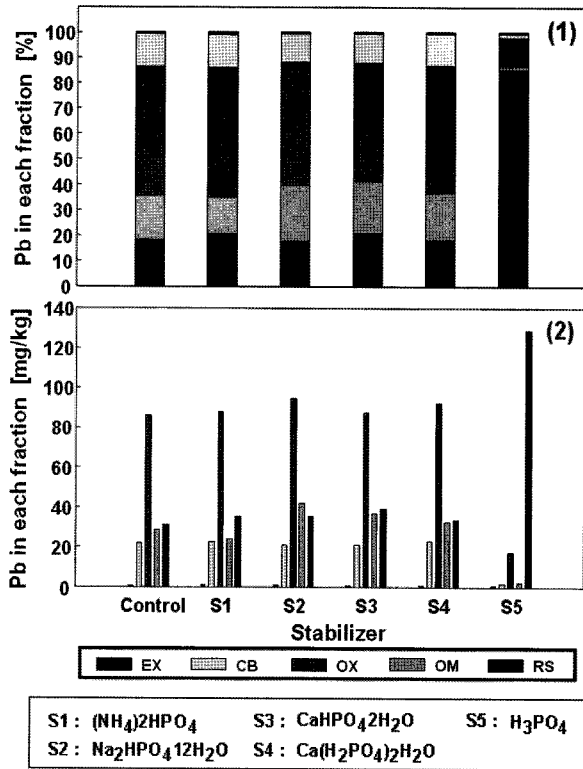


Fig. 3. Change in Pb fraction in soils after stabilization treatment.

지만 비소는 약 7배까지 용출정도가 증가하였다. 카드뮴의 경우 몰비가 증가함에 따라 전체적으로 감소하여 용출정도가 약 5~18% 감소하였다.

3.2. 토양연속추출

연속추출기법은 오염토양내 중금속의 안정화 효율을 평가하는데 효과적인 분석방법이다(Xinde Cao et al., 2002). 연속추출의 1~4단계(exchangeable, carbonate, Fe/Mn oxides, organic fraction)가 5단계(residual)보다 생물학적 이용도가 높다고 가정하면, 중금속 오염토양의 *in-situ* 안정화처리는 1~4단계(nonresidual)에서 5단계(residual)로 중금속의 존재형태가 전환될수록 더욱 효과적인 방법으로 평가될 수 있다(Scheckel, K.G et al, 1997). 안정화처리 전 대상시료 중 납은 OX(51.1%) > RS(18.43%) > OM(16.95%) > CB(13.01%) > EX(0.51%) 순으로 존재하였다. 안정화처리 후 토양내 결합형태의 변화를 분석한 결과 용출시험 결과에서 알 수 있었듯이 H_3PO_4 를 제외한 나머지 물질의 결합형태의 변화는 크지 않았다. H_3PO_4 의 경우 5단계의 비율이 약 60% 정도 증가한 것은 토양내 납의 존재형태가 안정한 상태로 변화하였음을 보여주는 결과이다(Fig. 3). 카드뮴의 경우에는 안정화처리 전 OX

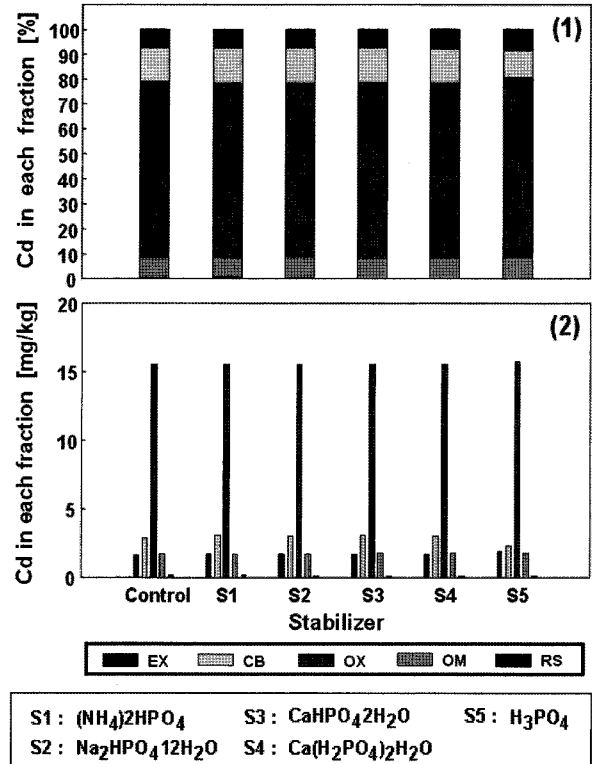


Fig. 4. Change in Cd fraction in soils after stabilization treatment.

(65.89%) > CB(12.11%) > OM(11.00%) > EX(7.01%) > RS(3.99%) 순으로 존재하였고 안정화처리 후의 존재형태의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다(Fig. 4).

3.3 pH effect 및 X-Ray Diffraction

용출시험 결과를 바탕으로 인산염의 종류가 안정화반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 안정화용액의 초기 pH(Table 3)와 안정화처리 후 토양 pH(Fig. 5)를 측정하였다. 안정화 처리 후 토양 pH 측정결과 H_3PO_4 로 제조한 안정화용액의 pH는 0.7~1.7의 강산성 용액으로 토양의 최종 pH가 3.5~4를 나타내었고, 반면 다른 물질의 경우 안정화물질의 토양 pH가 초기 pH 5.92 보다 조금 상승한 6~6.5를 나타내었다. 인산염에 의한 중금속의 안정화의 주요 메커니즘은 인산염이 용해되어 이온상태로 존재하는 중금속과 반응함으로써 최종 반응 산물인 hydroxypyromophite 등으로의 침전물을 형성하는 것이다(Ma et al., 1993). 따라서 H_3PO_4 가 다른 인산염 물질에 비해 납과 카드뮴의 안정화에 높은 효율을 나타낸 것은 Eq 2, 3에서와 같이 H_3PO_4 의 주입으로 토양 pH가 감소하여 Pb^{2+} 를 토양입자로부터 용출시킴으로 PO_4 와 충분히 반응할 수 있는 조건이 형성되었기 때문이다. 이외의 다

Table 3. Initial pH in stabilization solution

Stabilizer	[PO ₄ /Pb]	0.5	1	2	4
(NH ₄) ₂ HPO ₄		7.56	7.78	8.00	7.98
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O		7.82	8.42	8.69	8.90
CaHPO ₄ · 2H ₂ O		7.58	7.94	8.10	8.09
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O		6.13	5.87	5.49	4.82
H ₃ PO ₄		1.72	1.41	0.97	0.75

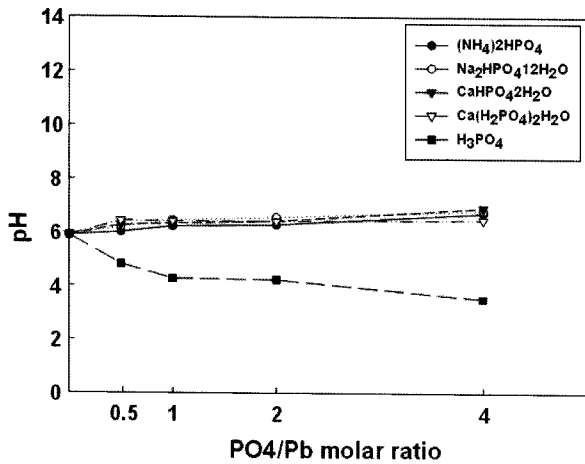


Fig. 5. Change in soil pH after stabilization treatment.

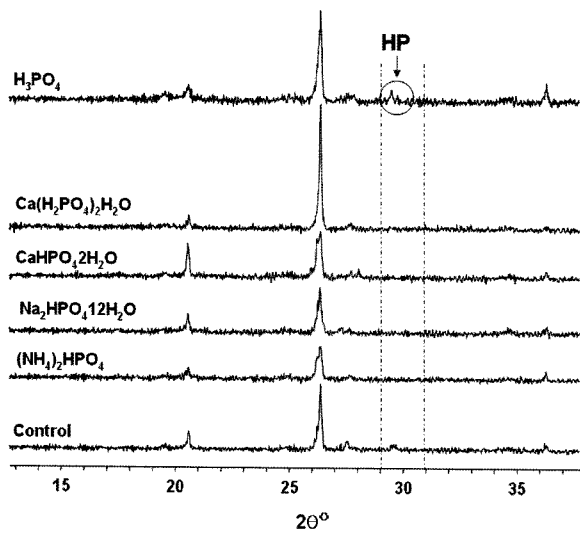
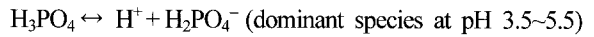


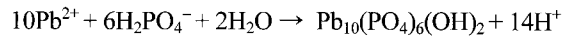
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of stabilizers at 4 as [PO₄/Pb].

른 안정화물질은 안정화용액에 용해될 때 H⁺를 소비하여 안정화용액의 pH를 상승시킴으로서 토양에 존재하는 중금속이 안정화물질과 충분히 반응할 수 없게 되어 안정화효율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 이는 XRD 분석결과 H₃PO₄에서만 hydroxypyromorphite peak가 발견되는

것과 일치한다(Fig. 6).



Eq. 2



Eq. 3

4. 결 론

본 연구는 복합 중금속 오염토양에 대해 수용성 인산염 계열의 안정화물질을 주입하여 토양내 중금속의 안정화효율을 평가하기 위하여 회분식 용출시험을 인산염의 종류 및 농도별로 수행하였고 다음과 같은 결론을 얻은 것이다.

(1) 안정화물질로 실험에 사용한 (NH₄)₂HPO₄, Na₂HPO₄ · 12H₂O, CaHPO₄ · 2H₂O, Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O, H₃PO₄ 중 용출시험 결과 H₃PO₄가 납과 카드뮴의 안정화에 가장 높은 효율을 나타냈다. 납의 경우 PO₄/Pb 몰비가 0.5에서도 초기농도의 50% 이상 용출정도를 감소시켰으나 카드뮴에는 그 효율이 상대적으로 낮고 비소에 대하여는 용출정도가 증가하였다.

(2) 안정화 용액의 초기 pH와 안정화반응 후 토양 pH 측정 결과, H₃PO₄가 다른 인산염 물질에 비해 납의 안정화에 높은 효율을 나타낸 것은 H₃PO₄의 주입에 따른 토양 pH의 감소로 인하여 Pb²⁺를 토양입자로부터 용출시켜 PO₄와 충분히 반응할 수 있는 조건이 형성되었기 때문이다. 따라서 중금속 안정화에 미치는 주요 영향인자는 토양 중 가용한 인산의 농도와 토양 또는 안정화물질의 pH 임을 알 수 있었다.

(3) 안정화처리 전·후 토양내 중금속 결합형태의 변화를 확인하기 위하여 연속추출법으로 대상시료를 분석한 결과 H₃PO₄의 경우 5단계의 비율이 약 60% 정도 증가하였고 XRD 분석결과를 통해 H₃PO₄에서만 PO₄와 Pb가 반응하여 hydroxypyromorphite가 형성되었음을 확인하였다.

(4) 인산염을 이용한 중금속 안정화 처리는 토양 및 안정화 용액의 적절한 pH 조건에서 납의 안정화에 효과적이나 카드뮴과 비소를 동시에 안정화처리하기 위해서는 추가적인 안정화물질에 대한 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수복원관리 환경기술교육 혁신지원사업단” 및 2006년도 광운대학교 연구년 지원에

의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 한국토양환경학회, 1997, 오염토양복원기술 및 제도발전에 관한 연구용역.
- 환경부, 2002, 토양오염공정시험법.
- Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., and Ransom, M.D., 2001, In situ stabilization of soil lead using phosphorus, *Journal of Environmental Quality*, **30**(4), 1214-1221.
- Ma, L.Q. and Rao, G.N., 1997, Chemical fractionation of trace metals in contaminated soils, *J. Environ. Qual.*, **26**, 259-264.
- Palo Alto, 1984, Chemical Attenuation Rates, Coefficients, and Constants in Leachate Migration, *Electric Power Research Institute*, 14-1.
- Panagiotis, T., Nymphodora, P., and Anthimos, X., 2002, Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion, *Journal of Hazardous Materials*, **135**(46), 135-146.
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., and Logan, T.J., 1993, In Situ Lead Immobilization by Apatite, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1803-1810.
- Liu, R. and Zhao, D., 2007, Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles, *Water Research*, **41**(12), 2491-2502.
- Scheckel, K.G. and Ryan, J.A., 2003, In vitro formation of pyromorphite via reaction of Pb sources with soft-drink phosphoric acid, *Science of the Total Environment*, **302**, 253-265.
- Cao, X., MA, L.Q., Chen, M., Shigh, S.P., and Harris, Willie G., 2002, Impact of Phosphate Amendments on Lead Biogeochemistry at a Contaminated Site, *Environmental Science & Technology*, **36**(24), 5296-5304.