

## 폐광산 주변 중금속 오염 농경지 토양복원을 위한 다양한 첨가제의 안정화 효율 비교: 컬럼시험연구

이상훈\*· 조정훈

가톨릭대학교 생명환경공학부 환경공학전공

### In-situ Stabilization of Heavy Metal Contaminated Farmland Soils Near Abandoned Mine, using Various Stabilizing Agents: Column Test Study

Sanghoon Lee\* · Cho jung hoon

Department of Environmental Engineering, The Catholic University of Korea

#### ABSTRACT

This study concerned remediation of heavy metal contaminated farmland soils near abandoned mine, using stabilization method, with particular emphasis on the remediating the soils contaminated with multi-elements. In this study, stabilizing heavy metals based on 'In-situ chemical fixation' has been applied to the soil collected from an abandoned mine in Korea, using column test, with various stabilizing agents, including FeSO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, sludge (collected from coal mine drainage treatment pond), zero-valent iron (ZVI), zeolite and CaCO<sub>3</sub>. Sixty five-days operation of the flow-through columns yield FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub> and zeolite are efficient on reducing As leaching from the soil. ZVI and sludge are reducing the leaching of Cu. Although FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub> seem to be efficient for most heavy metals, high pH in the initial stage of test enabled high leaching of the heavy metals, whereas fixation of the heavy metals maintain throughout the rest of the test period, with increasing pH up to around 6. Addition of some alkaline agent may inhibit the low pH during the application. The column test was also run as two set: one set incubated with deionized water for 72 hours prior to starting the test, and the other without incubation. The incubated set demonstrated better stabilizing efficiency, indicating the potential optimized operation method.

**Key words :** In-situ stabilization, Farmland, Heavy metal, Column test

#### 요 약 문

본 연구는 안정화제를 이용한 원위치 화학적 고정(In-situ Chemical fixation) 방법으로 휴, 폐광산 주변 중금속 오염 농경지 정화 방법의 적용성을 자연상태에 보다 근접한 컬럼시험을 통해 평가하였다. 특히 특정원소가 아닌 다원소로 오염된 토양을 대상으로, 두가지 이상의 안정화제 조합을 시도하여 최적 비율을 산정하였다. 컬럼시험에 사용된 안정화제들은 FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, 영가철, 슬러지(탄광폐수처리소택지 발생) 및 지올라이트 등이었으며 비소가 주 오염원인 경북 달성 지역 소재 광산에서 발토양을 채취하여 시험한 결과 비소의 경우 FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub>, > 지올라이트 등의 순서로 좋은 효율을 보였으며 구리의 경우 영가철과 슬러지가 안정화 효율을 보였다. 황화철 혼합제제의 경우 대부분의 중금속들에 대해 가장 좋은 효율을 보임에도 용출 초기 pH 4정도의 산성으로 인해 중금속이 다량 용출되므로 pH를 조정하거나 전처리 거칠 경우 안정화 효율이 증가할 것으로 판단된다. 컬럼은 시험 시작에 앞서 증류수로 72시간 이상 포화한 것과 사전에 포화과정 없이 바로 물을 흘려 넣은 두 조합을 동시에 운영하였으며 전자가 더 좋은 효율을 나타낸다.

**주제어 :** 원위치 안정화처리, 오염농경지, 중금속, 컬럼시험

\*Corresponding author : slee@catholic.ac.kr

원고접수일 : 2009. 7. 16 심사일 : 2009. 7. 20 게재승인일 : 2009. 8. 25

질의 및 토의 : 2009. 10. 31 까지

## 1. 서 론

국내 폐광산의 대부분은 현장 및 주변에 광물찌꺼기, 폐석 등이 방치되어 있으며 이로부터 지속적으로 용출되는 중금속의 영향으로 인해 주변 토양들이 오염되어 있다(석탄합리화사업단, 2005). 중금속으로 오염된 토양은 토양세척, 고형화안정화, 식물정화 그리고 열탈착 등의 다양한 기술을 적용된다(Lehr, 2004). 이중 농경지 토양을 정화하는 경우 정화과정에서 발생할 수 있는 화학적 특성 변화뿐 아니라 배수, 통기 등의 물리적 특성 변화가 있을 경우 농경지로서의 기능이 크게 저하될 수 있으므로 이를 막기 위하여 적용 가능한 기술들이 제한된다. 따라서 중금속 오염 농경지는 정화 후 중금속 농도 저감이나 유동성 감소뿐 아니라 기능과 생태적 건강성을 유지할 수 있는 기술과 방법을 적용해야 한다. 중금속 오염토양의 정화는 존재형태와 농도, 정화소요 기간 등 다양한 요소가 고려된다. 이를 고려할 때 토양세척과 같은 방법은 경제성, 세척수로 인한 2차 오염 등의 문제와 함께 토양의 영양분 유실을 야기할 수 있으며, 시멘트 등을 이용한 고형화의 경우 물리적 특성 변화로 인해 농경지에 적합하지 않다(Yang et al., 2007). 또한 식물정화기술의 경우 농경지라는 특성을 고려할 때 적합하지 않은 방법이며 다양한 중금속들로 오염된 지역의 적용 한계 등으로 적용하기 어려운 방법이다.

토양안정화는 토양으로 인입된 이동성 미량원소들을 화학적으로 안정화 시키는 방법으로 오염원소 자체를 제거하는 것이 아니라 오염물질의 용출정도, 이동성 및 생흡수성을 현저히 감소시켜 독성을 저감하는 방법이다(Kumpience et al., 2008). 이 방법은 비소, 크롬, 납, 구리, 아연 등의 다양한 원소들에 적용되었으며 다른 공법에 비하여 경제성이 있으며 효율이 뛰어난 장점이 있다(Cao et al., 2009; Cotin et al., 2007; Kumpience et al., 2006, 2007; Mahabadi et al., 2007; Vithanage et al., 2007). 안정화에 사용되는 첨가제는 매우 다양하며 인산염(이은기·최상일, 2009; Cao et al., 2009), 영가철(kumpience et al., 2006), 석회 및 석회석(Lee et al., 2008), 황화철(yang et al., 2007), 적색토(Red earth)(Vithanage et al., 2007), 지올라이트(Mahabadi et al., 2007) 그리고 철산화물(Cotin et al., 2007) 등이 보고되었다. 각 안정화제들의 경우 침전을 통한 불용화(인산염, 철산화물), pH 조정을 통한 침전 유도(석회석) 그리고 흡착(지올라이트, 적색토) 등의 다양한 기작을 통하여 중금속 용출을 억제하는 역할을 한다.

안정화 방법은 애초 농경지에서 토양의 지력을 회복하기 위해 유기성 퇴비 등을 투입하는 것으로 시작되어 다른 정화기술에 비해 오래된 방법이며 토양의 물리적 특성을 최소화하기에 오염 농경지 정화에 적용 가능한 기술이다(Kumpience et al., 2008). 중금속은 흡/탈착, 공침 및 침전등의 다양한 과정을 통해 토양으로 이동하며 리간드나 유기물과의 결합 등을 통해 다양한 화학형태로 존재하며 안정화제와의 화학적 반응 결과에 따라 토양 중금속을 안정하고 불용성인 상태로 변화하여 독성을 감소한다. 농경지의 경우 토양의 물리적 특성 변화를 최소화 할 수 있어 농경지의 생태적 기능을 유지하는 데에 유리한 방법이다. 또한 화학적 안정화 방법은 경제성의 유리함과 함께 장기간의 시간이 경과하면서 재용출 가능성도 있다는 약점도 동시에 가진다(kumpience et al., 2008).

본 연구의 목적은 폐광지역 주변 중금속 오염 농경지 토양에 적용할 수 있는 다양한 안정화제제의 효율을 컬럼 시험을 통해 비교하여, 최적 안정화제를 제시하고자 한다. 특히 단일 원소가 아닌 여러 원소가 동시에 함유된 현장 토양을 대상으로 안정화 제제간의 상호반응과 효율영향을 고찰하여 최적 조합을 제시하고자 한다. 이 연구는 국내 기존 폐광산 지역 주변의 오염 농경지 토양을 대상으로 하였으며 안정화제의 경우도 국내에서 쉽게 구할 수 있는 물질들을 대상으로 하여 국내 폐광산 주변 오염농경지에 실질적으로 적용할 수 있는 현장 기초자료를 도출하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 시료 채취 및 분석

본 연구에 사용된 토양시료는 경북 달성군의 D광산에서 채취하였다. 광산 현장에서는 총 383개소의 농경지 필지에서 토양시료를 채취, 분석하였으며 이 중 가장 오염도가 높은 지역을 선정하여 시험에 필요한 시료를 채취, 분석하였다.

채취된 토양시료는 자연상태에서 건조 후 2mm 체에 걸러 낸 후 보관, 분석하였다. 화학분석은 국내 토양오염 공정시험방법과 왕수를 이용한 전체 용출 두 가지 방법을 모두 사용하였다. 후자의 경우 건조 및 채취된 토양시료를 왕수(염산 : 질산 = 3 : 1)에 넣은 후 마이크로웨이브 오븐을 이용하여 용해하였다. 용해된 모든 토양시료는 ICP-AES(Spectro Genesis)를 이용하여 분석하였다. 회분식 및 컬럼시험에서 채취한 침출수 시료들의 경우 0.45 micron 셀룰로즈 여과지를 통과시킨 후 농질산 소량을 첨가하여

시료병에 넣은 후 냉장고를 이용 4°C에서 분석 시까지 보관하였다. 물시료 역시 ICP-OES(Spectro Genesis)를 이용하여 분석하였다.

**2.2. 예비 회분식 시험**

**2.2.1. 회분식 시험**

컬럼시험에 앞서 사용될 안정화제 선정을 위하여 회분식 방법을 이용한 예비용출시험을 시행하였다. 토양시료(오염 및 비오염) 4g과 증류수 40mL를 50mL 부피의 Falcon tube에 넣은 후 end-over-end shaker에 넣어 24시간 교반 후 용출액을 채취하였으며 용액을 제거한 후 다시 같은 양의 증류수를 넣은 후 24시간 용출을 반복하는 과정을 총 3회에 걸쳐 실시하였다.

**2.2.2. 안정화제 선정**

기존 문헌을 통하여 선정된 안정화제는 FeSO<sub>4</sub>, 영가철, CaCO<sub>3</sub>, 지올라이트, KMnO<sub>4</sub> 및 산성광산배수 처리후 발

생 슬러지(AMD Sludge) 등의 6종류를 단독 또는 조합하여 사용하도록 선정하였다(Lehr, 2004). AMD sludge는 광해방지관리공단을 통하여 강원도 함태탄광에서 발생하는 슬러지를 입수, 적용하였다. 이들은 각각 침전 및 고형화를 통한 안정화와 pH 조절을 통한 침전 유도 그리고 흡착 등 다양한 기작을 통해 토양에 함유된 중금속의 용출을 억제하고자 하였다. 특히 어느 한 기작을 통한 한계와 재용출 가능성을 최소화하기 위하여 두가지 이상의 혼합 안정화 공법을 시도하였다. 이는 또한 각기 다른 중금속 거동 특성을 동시에 만족시키기 위한 처리 방법이기도 하다.

**2.3. 컬럼 시험**

실증 시험은 투명 아크릴을 이용한 컬럼 시험으로 진행되었으며 컬럼의 제원은 Table 1에 정리하였으며 Table 2에는 적용된 안정화제의 혼합비율을 나타내었다. 일반적으로 컬럼시험은 회분식 시험에 비해 자연조건에 더 가까

**Table 1.** Specifications for column operation

Items		비고
Dimension	15 × 60 cm	Diameter × Height
Volume	10,600 mL	
Weight of filled soil	12 kg	bulk density 1.15
Porosity	45%	
1 pore volume	4760 mL	
Flow rate	200 mL/h	
Sampling intervals	Daily	Every 1 pore volume
Operation period	65 days	

**Table 2.** Amount of soil stabilizers for column test

	Saturated					
	1	2	3	4	5	6(Untreated)
FeSO <sub>4</sub>	360 g	120 g	-	-	-	-
KMnO <sub>4</sub>	120 g	60 g	-	-	-	-
Sludge	-	-	-	600 g	-	-
ZVI	-	-	-	-	120 g	-
zeolite	-	-	120 g	-	-	-
	Unsaturated					
	7	8	9	10	11(Untreated)	
FeSO <sub>4</sub>	360 g	-	-	-	-	
KMnO <sub>4</sub>	120 g	-	-	-	-	
Sludge	-	-	600 g	-	-	
ZVI	-	-	-	120 g	-	
zeolite	-	120 g	-	-	-	

**Table 3.** Chemical compositions for the contaminated farmland soils near abandoned mine (Standards are based on 'Ga' area, Unit: mg/Kg)

KST <sup>a</sup>						
	As	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr
	24.0	227.0	237.3	14.1	1.29	0.16
Threshold level	6	50	300	100	1.60	4(6+)
Action level	15	125	700	300	4	12(6+)
Total Dissolution						
	As	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr
	326.6	536.5	237.3	150.0	10.6	65.8

<sup>a</sup>Korea Standard Test**Table 4.** Result for batch test (1<sup>st</sup>/3<sup>rd</sup> operation)

unit: mg/L	Cu	Pb	Cr	As	Cd	pH
FeSO <sub>4</sub> 1%	0.18/0.11	0.10/0.23	0.01/0.00	0.10/0.35	0.02/0.01	4.29/4.87
FeSO <sub>4</sub> 3%	0.73/0.07	0.21/0.16	0.03/0.00	0.23/0.20	0.04/0.00	3.92/3.86
CaCO <sub>3</sub> 1%	0.06/0.07	0.08/0.18	0.00/0.00	0.16/0.23	0.01/0.01	7.11/7.81
CaCO <sub>3</sub> 3%	0.06/0.30	0.08/0.23	0.00/0.03	0.18/0.33	0.01/0.01	7.14/7.79
ZVI 1%	0.13/0.05	0.08/0.09	0.01/0.00	0.07/0.01	0.01/0.00	6.88/7.13
ZVI 3%	0.24/0.09	0.09/0.17	0.02/0.00	0.06/0.21	0.01/0.01	7.14/7.44
FeSO <sub>4</sub> 1% + KMnO <sub>4</sub> 0.5%	0.07/0.19	0.09/0.35	0.05/0.01	0.11/0.54	0.01/0.02	4.97/6.02
FeSO <sub>4</sub> 3% + KMnO <sub>4</sub> 1%	0.68/0.02	0.14/0.11	0.01/0.00	0.20/0.03	0.02/0.00	3.71/4.32
FeSO <sub>4</sub> 1% + KMnO <sub>4</sub> 0.5% + CaCO <sub>3</sub> 1%	0.06/0.22	0.10/0.38	0.01/0.01	0.25/0.59	0.01/0.02	6.76/7.65
Untreated soil	0.11/0.12	0.08/0.23	0.00/0.00	0.07/0.34	0.01/0.01	6.34/6.51

루어진다면 컬럼시험은 토양과 접촉한 용출액이 지속적으로 방출되는 열린계에서 일어나는 반응으로 지속적으로 비평형 상태에서 반응이 일어나는 특성이 있다. 본 연구는 컬럼시험을 통해 실제 현장에 적용할 수 있는 운전조건을 찾는 데 있으므로 기존의 다양한 문헌을 참고하되 경제성이 고려되지 않은 고비율 혼합을 배제하였다. 기존 Table 2에 언급된 안정화제의 혼합비율은 경제성을 고려하여 컬럼 시험은 사전에 안정화제를 혼합한 후 증류수로 72시간 동안 포화시킨 조합과 사전 포화없이 바로 증류수를 흘려넣은 2개의 조합으로 구분, 운전하였다. 이는 사전의 포화과정이 안정화제의 효율에 더 증가시키는지 여부를 확인하기 위해서였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 토양화학

실증 시험에 사용한 토양의 화학조성을 Table 3에 나타내었다. 오염토양의 경우 비소와 구리가 우려기준을 초과하며 이연과 카드뮴은 대책기준의 80% 육박한다. 반면 납과 크롬은 기준 이내이다. 원소들 중 비소는 다른 2가 원소들과 용출 특성이 달라 비소와 2가 중금속들을 동시

에 처리할 수 있는 정화방법이 요구된다.

#### 3.2. 예비회분식 시험

##### 3.2.1. 실험 결과 요약

3회 연속 추출한 회분식 시험에서 용출 횟수가 증가하면서 점차 안정화 효율이 증가하였다. 이는 안정화제에 의한 화학적 결합 정도가 증가하면서 발생하는 것으로 판단되며 안정화제가 충분히 반응할 수 있는 시간이 필요함을 시사한다. 즉, 안정화제를 혼합한 후 수차례 포화와 건조 과정을 반복한 과거 연구 사례가 있으며(Yang et al., 2007), 본 회분식 시험에서도 시료 채취 후 재 용출간격을 72시간으로 유지하여 포화와 건조과정을 반복, 안정화제 효율 증가를 시도하였다.

3회 연속 추출을 마친 후 안정화제를 섞지 않은 비처리 토양과 비교한 결과 영가철 1%가 모든 원소들에 대해 가장 높은 효율을 나타낸다. 특히 비소의 경우 영가철 1%는 78.9%의 용출 감소효율을 보인다. 나머지 안정화제의 경우 FeSO<sub>4</sub> 3% + KMnO<sub>4</sub> 1%의 조합이 42.6%의 비소 용출 저감을 기록하는 반면 나머지의 경우 안정화제를 혼합하기 이전보다 오히려 더 높은 농도가 용출되었다(Table 4). 이는 안정화제의 영향보다는 안정화제 혼합으로 인한

**Table 5.** Removal efficiency of heavy metals in soil from batch test

	Cu	Pb	Cr	As	Cd
FeSO <sub>4</sub> 1%	<b>13.5</b>	-3.0	-35.0	-11.4	-65.0
FeSO <sub>4</sub> 3%	-175.0	-13.6	-245.0	-6.5	-142.5
CaCO <sub>3</sub> 1%	<b>42.4</b>	<b>11.1</b>	<b>25.0</b>	-5.4	-5.0
CaCO <sub>3</sub> 3%	-18.0	-1.4	-310.0	-34.5	-40.0
ZVI 1%	<b>12.8</b>	<b>37.8</b>	-35.0	<b>78.9</b>	40.0
ZVI 3%	-64.0	<b>12.5</b>	-210.0	<b>33.3</b>	<b>7.5</b>
FeSO <sub>4</sub> 1% + KMnO <sub>4</sub> 0.5%	0.0	-33.2	-145.0	-53.9	-70.0
FeSO <sub>4</sub> 3% + KMnO <sub>4</sub> 1%	-119.2	<b>14.7</b>	-550.0	<b>42.6</b>	-75.0
FeSO <sub>4</sub> 1% + KMnO <sub>4</sub> 0.5% + CaCO <sub>3</sub> 1%	<b>7.7</b>	-43.7	-170.0	-105.6	-75.0

Minus in the figures denotes the enrichment for the specific metals

pH 저감에 의한 영향으로 판단되어 pH의 영향을 최소화하거나 증성으로 유도할 수 있는 안정화제 선정이 필요할 것으로 판단된다. 또한 회분식 시험 이전 안정화제가 충분히 반응을 할 수 있도록 포화와 건조를 반복한 반응시간 확보가 필요할 것이다.

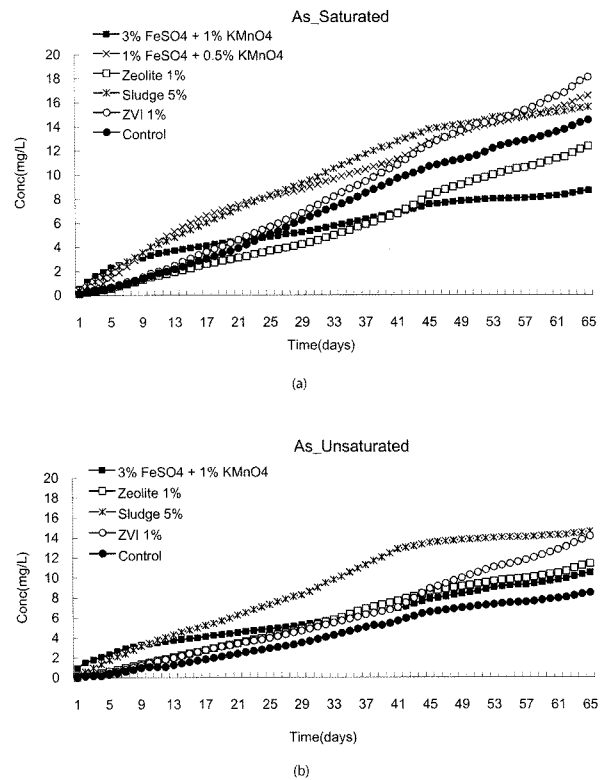
**3.3. 컬럼 시험**

예비 회분식 시험결과와 문헌을 통해 안정화제를 선정, 컬럼 실험 시험을 실시하였다. 컬럼시험을 위해 선정된 안정화 제제는 FeSO<sub>4</sub>+KMnO<sub>4</sub>, 영가철, 함태광산 슬러지, 지올라이트 등이었다. 황화철의 경우 초기 pH 저하와 초기 용출이 높으나 반응시간 경과에 따라 효과가 점차 좋아졌으며 문헌상으로도 좋은 효율이 보고된다(Yang et al., 2007). 영가철의 경우 초기 효과가 우수하였으며 슬러지의 경우 석회석을 대체할 수 있으며, 폐기물 재활용의 측면에서 경제성이 있을 것으로 판단하였으며 다량의 CaCO<sub>3</sub>가 함유되어있어 선정하였다. 또한 지올라이트는 회분식 시험에서 비소제거에 가장 좋은 효율을 보였으며 카드뮴과 같은 2가 금속 안정화에도 효율적인 것으로 보고 된다(mahabadi et al., 2007).

컬럼시험 결과는 원소별, 안정화제 종류별로 시간에 따른 농도변화를 중심으로 특성을 해석하였으며 본 논문에서는 결과적 안정화 효율을 더 잘 나타낼 수 있는 누적 용출 농도곡선으로 기록하였다(Figs. 2, 3, 4, 5).

**3.3.1. 비소**

비소의 경우 FeSO<sub>4</sub>+KMnO<sub>4</sub> 혼합 제제(3%+1% 조합)가 가장 안정화 효율이 좋았다. 지올라이트와 FeSO<sub>4</sub>+KMnO<sub>4</sub>(1%+0.5%) 역시 미처리 시료보다 낮게 나와 안정화에 효과가 있는 것으로 나타난다. 영가철의 경우 초기 안정화 효율은 좋으나 시간이 경과하면서 점차 안정화



**Fig. 1.** Variation of accumulated As concentrations from column test for 65 days (a. Saturated columns, b. Unsaturated columns).

효율이 감소하며 슬러지의 경우 시간이 경과하면서 효율은 점차 증가한다. 시험 기간 동안 용출된 누적 농도를 비교할 경우(Fig. 1a, b), FeSO<sub>4</sub>+KMnO<sub>4</sub> 혼합 제제(3%+1% 조합)와 지올라이트가 각각 40.8%와 14.8%의 용출 저감효과를 나타내었다. 반면 다른 안정화제들의 경우 오히려 더 많은 양이 용출되기도 하는 것이 관찰된다. 그러나 슬러지 5%의 경우 컬럼 시험의 후반부로 가면서 점차 안정화 효율이 증가하면서 40일 이후부터는 저감 효과가 나타나기 시작한다.

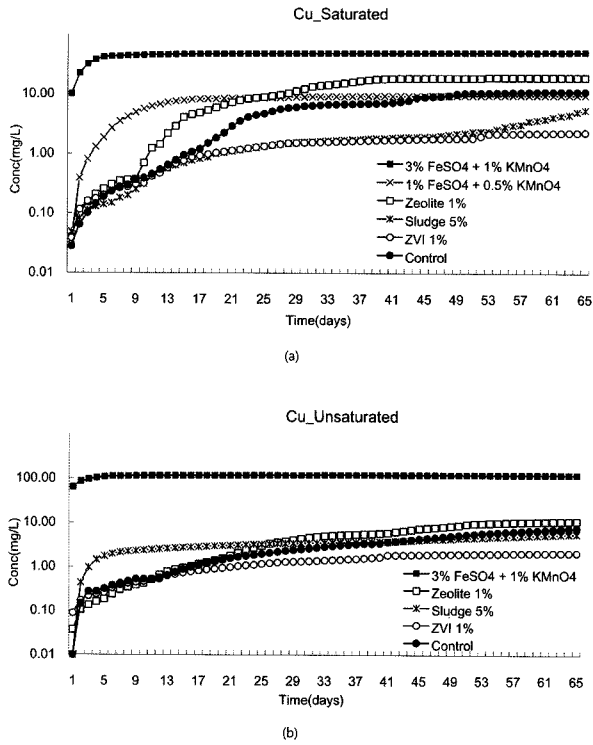


Fig. 2. Variation of accumulated Cu concentrations from column test for 65 days (a. Saturated columns, b. Unsaturated columns).

비포화컬럼의 경우 누적농도가 모두 비처리토양보다 더 많이 용출되었다(Fig. 1b). 이는 포화과정간 발생한 화학 반응에 의한 안정화 효율증가에 의한 차이로 생각된다. 이러한 결과에도 불구하고 용출기간이 장기화되면서 점차 안정화 효율이 증가하는 것이 관찰되어 시간에 따른 효율 변화를 주목할 필요가 있다. 포화 및 비포화 컬럼 모두 슬러지와 황화철 혼합물질로 처리하였을 때 초기에 용출되는 비소 농도가 최대 0.6 mg/L까지 높은 농도를 기록하므로 초기 용출을 방지할 수 있는 방법이 요구된다. 황화철의 경우 용출 초기 pH가 4.5 내외로 다른 안정화 적용에 비해 매우 낮으며 pH를 중성내지 알칼리성으로 바꿀 수 있는 CaCO<sub>3</sub> 계열 안정화제의 추가 혼합으로 조절이 가능할 것으로 생각된다.

영가철은 초기에 저감효과를 나타내나 시간이 경과하면서 점차 농도가 증가하여 포화 및 비포화컬럼 양쪽 모두 가장 중금속이 많이 용출되는 결과를 보여 안정화제재로는 적합하지 않을 것으로 판단하였다.

### 3.3.2. 구리

구리의 경우 영가철과 슬러지 5%가 각각 79.3% 및 51.04%의 저감효율을 보여 가장 적합한 안정화제임이 밝

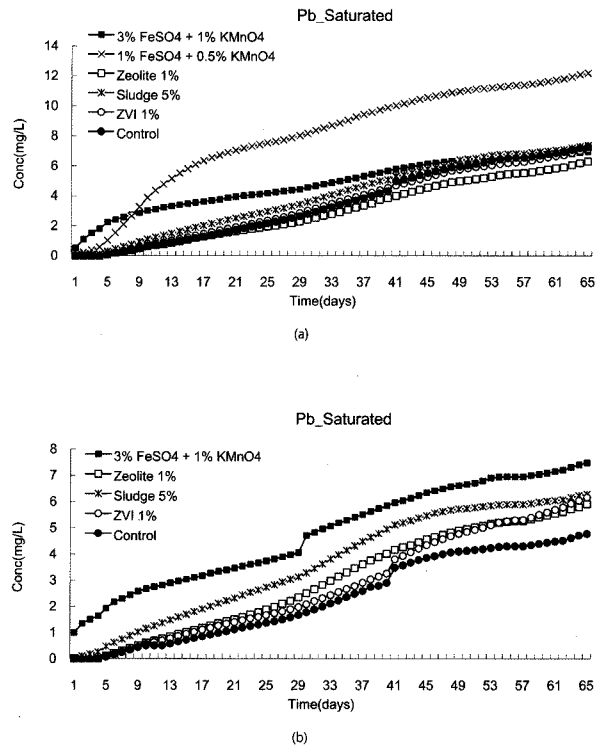


Fig. 3. Variation of accumulated Pb concentrations from column test for 65 days (a. Saturated columns, b. Unsaturated columns).

혀졌다. 영가철은 비포화 컬럼에서도 72.63%의 안정화 효율을 보여 포화, 비포화 모두에서 우수한 저감 효과를 나타낸다(Fig. 2a, b). FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub> 혼합 제재의 경우 비소와 달리 3% + 1% 조합이 아닌 1% + 0.5% 조합이 포화컬럼에서 13.06%의 효율을 나타내었으며 나머지 경우 모두 비처리 토양보다 더 많은 농도가 용출된다.

### 3.3.3. 납

납의 경우 FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub> 혼합 제재(3% + 1% 조합)와 영가철이 비처리 토양보다 덜 용출이 되는 것으로 관찰되었으나 저감 효율이 2-4% 정도로 미미하며 나머지 안정화제재들의 경우 오히려 더 용출이 됨을 보인다(Fig. 3). 기존 문헌에서 납은 황화철 혼합제재에 의해 효율적으로 저감되는 것으로 보고되나(Yang et al., 2007) 본 시험에서는 회분식 시험에 비해서도 더 많이 용출되는 결과를 보인다. 이러한 이유는; 1) 전처리 방법 및 기간의 차이, 2) 안정화제재의 화학특성 차이, 즉, 본 시험에서는 입상의 안정화제재를 토양과 혼합하였으나 Yang et al., 등의 연구에서는 수용액 상태로 혼합하였다. 실제 컬럼에서도 안정화제재 주위에 붉은 침전물이 형성되는 것을 관찰할 수 있었으며 안정화제가 토양과 효과적으로 분산,

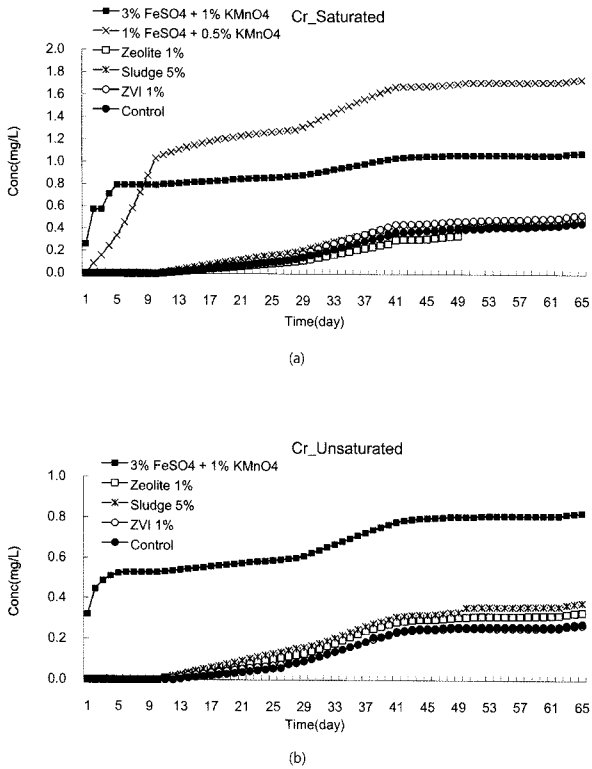


Fig. 4. Variation of accumulated Cr concentrations from column test for 65 days (a. Saturated columns, b: Unsaturated columns).

접촉 할 수 있는 혼합방법의 개발이 필요할 것으로 생각 된다.

### 3.3.4. 크롬

크롬은 농도가 낮아 전반적으로 정확한 효율의 신뢰도가 낮다. 지올라이트 1%가 포화토양에서 비처리 토양보다 덜 용출되는 것으로 관찰된다. 크롬은 토양 전반적으로 매우 낮은 농도를 보여 시험에 사용한 농경지 지역에서는 위해성의 문제를 발생하지 않는다(Fig. 4).

### 3.3.5. 카드뮴

카드뮴 역시 용출농도가 상대적으로 낮은 편이다. 카드뮴 역시 적용된 모든 안정제들이 크게 효율적이지 못하였다(Fig. 5). 지올라이트의 경우 약간의 저감 효율을 나타낸다. 반면 FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub> 혼합 제제는 초기에 매우 높은 농도로 카드뮴을 용출시키나 5일 이후부터는 농도변화가 거의 없이 매우 소량의 농도를 유지한다. 따라서 FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub> 혼합 제제의 초기 용출을 제어할 경우 카드뮴과 다른 2가 원소들의 안정화제로 적용 가능할 것으로 판단된다.

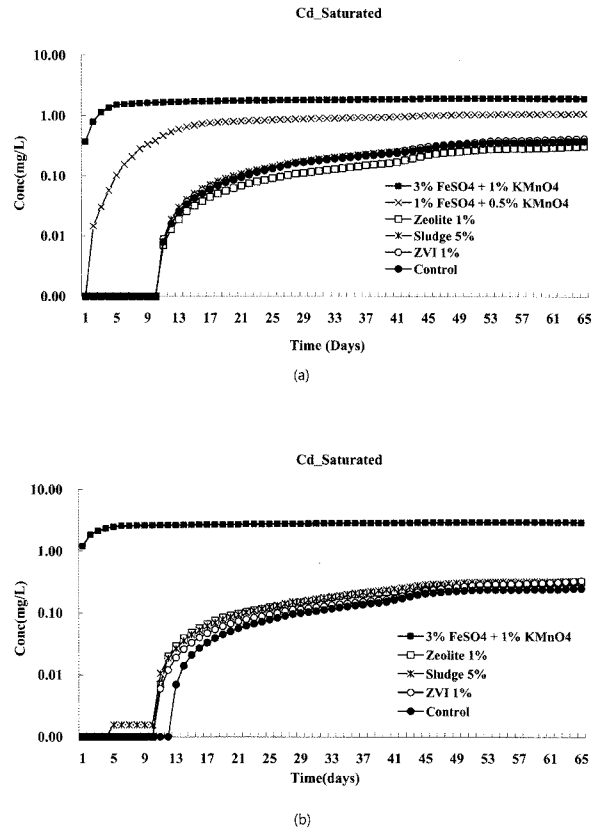


Fig. 5. Variation of accumulated Cd concentrations from column test for 65 days (a. Saturated columns, b: Unsaturated columns).

### 3.4. 안정화 효율 비교 및 조정인자

본 연구는 기존의 단일 원소가 아닌 다원소들로 오염된 실제 토양에 바로 적용하기 위한 실증 시험으로 다원소 및 다안정화제재를 적용, 실시하였다. 그 결과 원소 및 안정화제재의 종류에 따라 효율이 서로 달라지는 결과를 보인다. 따라서 본 연구 결과를 다원소 오염토양 현장에 적용하는 경우 둘 이상의 안정화제를 복합적으로 이용하는 방법이 유리할 것으로 판단된다. 그러나 두 안정화 제재가 서로 상승작용이 아닌 상호 효율 감소로 이어지는 경우도 있어 최적 적용 비율 결정에 앞서 pH 및 전기전도도와 같은 지구화학인자와 안정화제로 인한 화학형태 변화 등과 같은 정량적인 판단을 할 수 있는 자료가 필요하다.

pH는 시간이 지나면서 점차 산성에서 중성으로 변화하면서 안정화된다(Fig. 6). pH는 안정화제에 종류와 함께 용출을 제어하는 중요한 인자이다(Fig. 7). FeSO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub> 혼합 제제의 경우 특히 초기 4정도에서 출발하며 시험 종료시점에도 5.5 내외의 값을 보여 이러한 낮은 pH가 안정화 효율에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다.

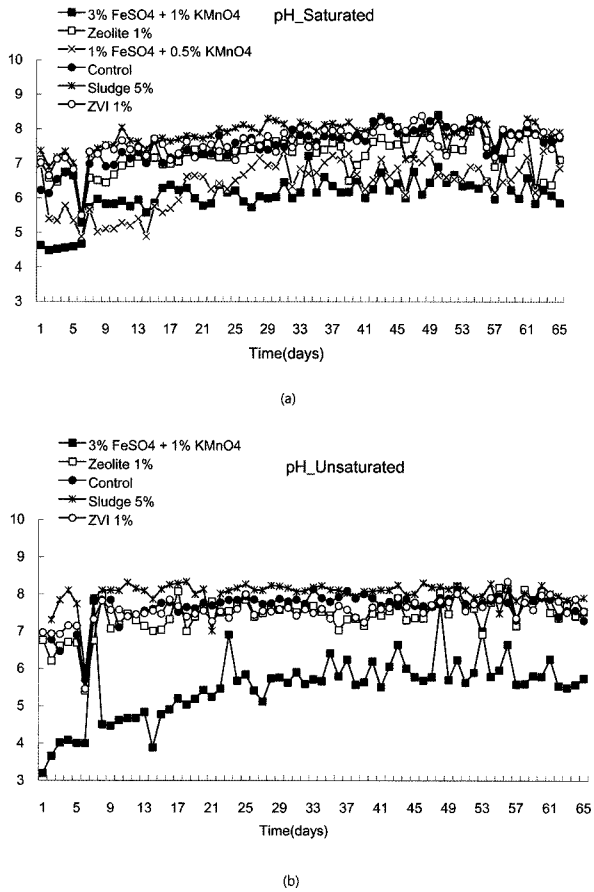


Fig. 6. Variation of pH for Saturated columns (a) and Unsaturated columns (b).

다. 특히 pH 변화에 따른 용출 농도를 비교한 결과 비소의 경우 6에서 7 사이의 중성에서 안정화 효율이 좋은 반면 그 보다 더 산성이거나 알칼리성 범위에서는 용출농도가 증가한다. 이는 비소의 용출특성에 기인한 것으로 비소의 경우 흡착보다 강한 단계의 결합, 즉, 침전 또는 공침에 의해 제어되는 것으로 생각된다. 납의 경우도 pH가 6 이하로 떨어지면서 용출농도가 급격히 증가하며 이는 납의 수용액내 농도가 농도조정 물질의 존재에 의해 제어되며 납이 비소와 유사한 화학반응을 통해 안정화 됨을 시사한다고 판단된다. 반면 크롬과 구리는 pH 4 내외의 일부 시료를 제외하고 pH 변화에 크게 상관관계를 나타내지 않는다. 즉, 크롬이나 구리는 다른 원소에 비해 덜 pH 의존적이다. 이는 이들 원소들이 pH 안정영역이 다른 원소와 달라서 나타나는 결과로 해석된다. 또 다른 해석은 FeSO<sub>4</sub>+KMnO<sub>4</sub> 혼합 제제의 투여 시 초기의 낮은 pH를 야기하며 이 때 대부분의 원소들이 초기 낮은 pH에서 다량으로 용출되는 것은 화학적 결합의 정도가 낮기 때문으로 추측된다. 이는 포화결럼과 비포화결럼의 결과에서 비포화결럼이 포화결럼에 비해 더 높게 용출되는 차이에 의해서도 뒷받침된다. 따라서 안정화제를 적용할 경우 충분한 반응 시간이 확보 되어야 하며 침전 또는 흡착을 제어하는 조정인자들의 지구화학적 특성 평가가 필요하다. 또한 연속추출시험 방법 또는 다른 용출시험을 통하여 실제 위해성과 이동도 감소의 확인이 필요하다.

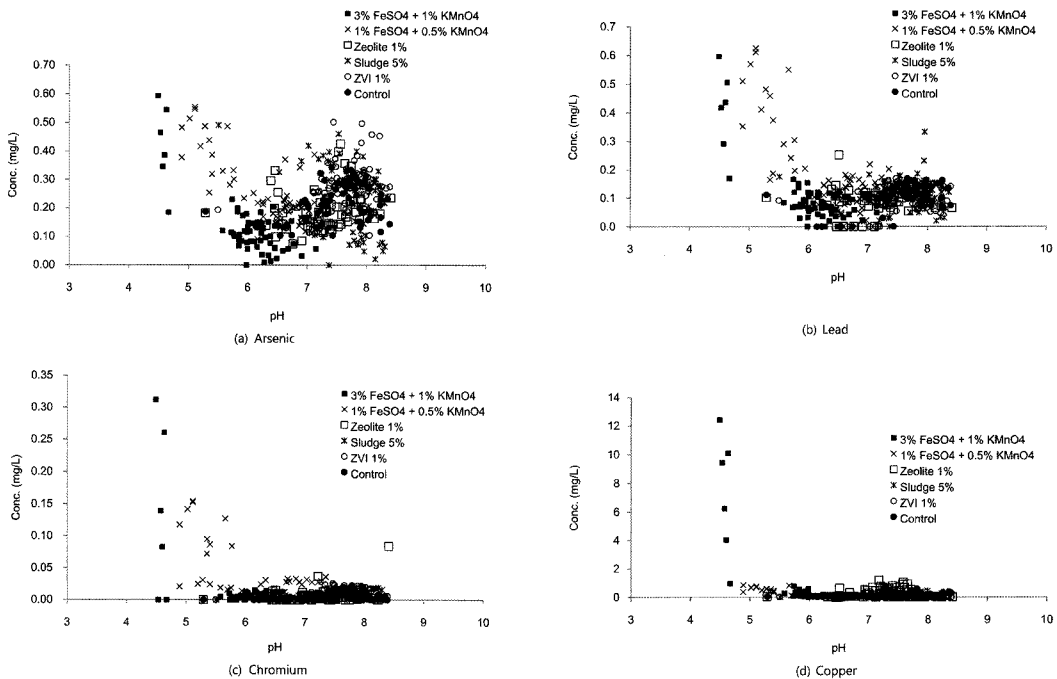


Fig. 7. Concentration variations of the metals leached from saturated column test set on pH



#### 4. 결 론

65일간의 컬럼시험을 통해 일반적으로  $\text{FeSO}_4$  3% +  $\text{KMnO}_4$  1% 혼합제제 > 지올라이트 > 슬러지의 순서로 효율이 좋은 것으로 관찰된다. 특히  $\text{FeSO}_4$  +  $\text{KMnO}_4$  혼합 제제는 시험에 사용된 토양의 주 오염물질인 비소의 용출 억제에 효율적이었다. 반면 슬러지와 영가철은 구리 제거에 효율적으로 나타난다. 그러나 위의 일반적인 순서는 원소에 따라 효율이 차별적으로 나타나며 적절한 혼합과 보완이 필요하다.

면적이 넓은 농경지를 대상으로 하는 안정화제는 효과와 함께 경제성이 고려되어야 한다. 영가철의 경우 경제적 측면만 경쟁력을 가진다면 좋은 혼합용 안정화 제재로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 광산에서 발생한 슬러지 역시 pH 완충 능력이 뛰어나 중금속 용출 억제에 효율적이며 자체 중금속 함유량과 위해성을 바탕으로 혼합제제 사용이 결정될 수 있을 것이다.

안정화 제제는 운전조건 또한 중요한 요소이다. 즉, 입자상 또는 액상의 차이, 접촉시간 및 투여방법 그리고 복토나 객토가 동시에 이루어지는 지 여부에 따라 크게 효율이 차이가 난다. 본 연구는 안정화제를 투입 후 물로 일정 시간 이상을 포화시키거나 포화와 건조를 반복하는 등의 작업이 안정화제의 화학적 결합력을 증가시키는 결과를 보인다.

본 연구는 또한 과거 토양 안정화 관련 연구에서와 같이 특정 원소를 대상으로 한 특정 안정화제가 아닌 다원소로 오염된 실제 현장에 적용할 수 있는 여러가지 안정화제를 동시에 적용하여 효율을 비교하였다. 효율 비교결과를 통해 한가지가 아니라 원소에 따른 반응성을 고려하여 2개 이상의 혼합제재로 적용할 것을 제안하며  $\text{FeSO}_4$  +  $\text{KMnO}_4$ 에 석회 또는 석회석을 소량 혼합한 조합을 가루 형태가 아닌 액상으로 주입하는 것이 가장 좋은 효율을 보일 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 2007년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 석탄합리화사업단, 2005, 휴 · 폐금속광산 정밀실태조사 연구, p. 371.
- 이은기, 최상일, 2007, 인산염을 이용한 휴 · 폐광산 주변 중금속 오염토양의 안정화처리에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회지, **12**(6), 100-106.
- Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B., and Yang, Y., 2009, Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 555-564.
- Cotin, M., Mondini, C., Leia, L., and Nobili, M.D., 2007, Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr)oxides by redox cycles, *Geoderma*, **140**, 164-175.
- Lehr, J. H., 2004, Wiley's remediation technologies handbook, Wiley-Interscience, NJ, p. 1271.
- Kumpience, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Larerkvist, A., and Maurice, C., 2006, Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil, *Environmental Pollution*, **144**, 62-69.
- Kumpience, J., Larerkvist, A., and Maurice, C., 2008, Stabilization of as, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - a review, *Waste Management*, **28**, 215-225.
- Lee, M., Lee, Y., Yang, M., Kim, J., and Wang, S., 2008, Lime (CaO) and Limestone (CaCO<sub>3</sub>) treatment as the stabilization process for contaminated farmland soil around abandoned mine, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **41**(2), 201-210.
- Mahabadi, A.A., Hajabbasi, M.A., Khademi, H., and Kazemian, H., 2007, Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite, *Geoderma*, **137**, 388-393.
- Vithanage, M., Senevirathna, W., Chandrajith, R., and Weerasooriya, R., 2007, Arsenic binding mechanisms on natural red earth: a potential substrate for pollution control, *Science of the Total environment*, **379**, 244-248.
- Yang, Li., Donahoe, R.J., and Redwine, J.C., 2007, In-situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: an experimental study, *Science of the Total environment*, **387**, 28-41.