

## 중금속으로 오염된 토양 정화에 있어 폐 소뼈 첨가제의 영향

임정현 · 최명찬 · 문덕현<sup>1)</sup> · 김지형\*

고려대학교 건축사회환경공학부, <sup>1)</sup>해천 ETS

(2009년 12월 28일 접수; 2010년 1월 15일 수정; 2010년 2월 1일 채택)

## Stabilization of Heavy Metal Contaminated Soil Amended with Waste Cow Bone

Jung-Hyun Lim, Ming-Can Cui, Deok-Hyun Moon<sup>1)</sup>, Jee-Hyeong Kim\*

School of Civil, Environment and Architectural Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

<sup>1)</sup>Hea Chun ETS, Chungnam 355-938, Korea

(Manuscript received 28 December, 2009; revised 15 January, 2010; accepted 1 February, 2010)

### Abstract

A stabilization/solidification (S/S) process for lead (Pb) contaminated soils was evaluated using waste cow bone containing apatite like compounds. Soil samples obtained from firing range were treated with waste cow bone. The effectiveness of stabilization was evaluated based on the Korean Standard Leaching Test (KSLT) and soil pH. The leached concentration reduced with increased in dose of waste cow bone. Overall, the KSLT results showed that Pb concentration in soils are significantly affected by amount of waste cow bone. When soil amended with 20 % of waste cow bone, less than 0.1 mg/kg was leached, and soil pH was increased from 6.5 to 8.4. Same results were obtained when finer waste cow bone was applied. The reachable concentration of Pb in soil showed in inversely proportional to solid/liquid ratio. Aging periods indicate improving mix design was applied. Relatively high lead concentrations was observed at the first 1 days, however leaching profile are reduced significantly over time for all mix designs.

**Key Words :** Heavy metal, Contaminated soil, Waste cow bone, Mixing ratio, Water content curing period

### 1. 서론

공업, 광산, 군부대와 같은 곳에서 지속적으로 배출되고 있는 중금속은 낮은 농도에서도 높은 독성을 갖고 있기 때문에 환경에 큰 영향을 미치는 물질이다. 낮은 농업활동, 공업활동, 광산활동의 결과로 배출되는 중금속 중 가장 흔한 물질로 그 유해성은 이미 잘 알려

져 있다. 특히 Rony 등(1999)에 따르면 군부대 내 사격장은 납, 구리와 같은 중금속의 농도가 매우 높게 나오고 있는 것으로 보고되고 있다. 유 등(2008)에 따르면 사격장은 실탄이 피사체에 명중한 후 실탄의 납, 구리 성분을 지닌 파편이 피사체 주변에 튀어 주변을 오염시킬 뿐 아니라 시간이 지나면 그러한 중금속이 비나 지하수에 의해 주변 지역으로 이동하여 오염의 확산이 일어난다. 유류 오염토양과는 다르게 중금속은 화학적·생물학적으로 거의 분해가 되지 않기 때문에 오염지역 밖으로 제거하여 중금속을 용출하거나 토양 내에서 오염물이 용출되지 않게 하는 방법이 필요하

\*Corresponding Author : Jeehyeong Kim, School of Civil, Environment and Architectural Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea  
E-mail: hyeong@korea.ac.kr  
Phone: 02-929-8170

다. 그 중 중금속을 제거하여 용출하는 방법은 에너지 소비가 심하고 시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 반면 Dermatas(1994)은 화합물을 집어넣어 중금속 이온의 이동성을 감소시키는 방법은 경제적이고 효과적이라고 제안하고 있다. 안정화/고형화 기법은 1970년대 초에 고안된 기법으로 현재 유해 폐기물을 처리하는데 널리 이용되고 있는 기술이다. 이 기술은 1982~2005년 동안 미국의 Super fund Site에서 시행된 ex-situ 기법 중 34%가 사용된 가장 일반화 된 기술 중 하나이다. 과거의 연구에 따르면 토양 또는 수중의 납(Pb)이나 구리(Cu)과 같은 중금속이 인산염 이온과 반응하여 낮은 용해도를 갖는 물질을 형성해 결과적으로 중금속을 안정화시키는데 효과적인 것을 알 수 있다(Cotter-Howells 등, 1996). 또한 다른 연구자들에 의하면 중금속은 인산염 이온 뿐 아니라 칼슘 인산화물과 같은 금속 인산화물(metal phosphate)에 의해서도 낮은 용해도를 갖는 물질을 형성하는 것으로 알려져 있다. 그렇기 때문에 이에 관련된 많은 실험들이 진행되어 왔다. Cao 등(2002)과 Lin 등(2005)은 인회석을 이용해 토양 내 중금속을 제거하는 실험을 수행하였고, Deydier 등(2007)은 폐 소뼈와 유기물을 소각하고 남은 재료 수용액과 토양 내의 납을 제거하여 그 결과 pyromorphite  $[Pb_5(PO_4)_3OH]$  과 lead carbonate dehydrate  $(PbCO_3 \cdot 2H_2O)$ 가 새로 생성되었음을 발견하였다. 최근에는 수산화 아파타이트 성분을 지니고 있는 폐 소뼈를 이용한 연구가 진행되고 있다. Sneddon 등(2006)은 폐 소뼈와 납으로 오염시킨 토양을 교반하였을 때 용출되어 나오는 납의 농도가 매우 낮아졌다고 보고하였다.

본 논문에서는 폐 소뼈의 주입량, 폐 소뼈 입자 크기, 수분 함량 및 양생기간에 따른 토양 내 중금속 농도의 변화에 대해서 알아보았으며, 일정기간의 양생 후 어떤 불용성 광물질이 형성되었는지 파악함으로써 향후 현장적용을 위한 기초 자료를 도출하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

#### 2.1.1. 오염 토양

본 실험에 사용된 토양 샘플은 국내 모 군부대 내 사격장에서 채취한 납과 구리로 오염된 토양시료이다. 실험을 위해 7일 동안 상온에서 말린 후 2 mm 체를 사용하여 2 mm 이상인 토양은 제거하였다. 오염토양의 수분, 납, 구리, 수소이온농도(pH)는 토양오염공정시험기준에 의거하여 실험하였으며 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Chemical composition and characteristics of the heavy metal contaminated samples and regulatory

Sample	Total concentration (mg/kg)	KSLT concentration (mg/kg)	Korean Regulatory Limits (mg/kg)
Pb	6874.35	6306.48	100
pH	6.4		-

#### 2.1.2. 폐 소뼈 시료 준비

본 실험에 사용된 폐 소뼈는 음식점에서 사용 후 폐기되는 뼈를 수거하여 약 100 °C 물에서 2시간 동안 가열하여 유기물과 기타 불순물을 제거하였다. 세척된 뼈는 105 °C에서 2시간 동안 건조시켰다. 본 실험에 사용된 폐 소뼈의 입자크기는 0.2-0.425 mm, 0.425-0.6 mm, 0.8-1.0 mm 이었다. 폐 소뼈 내의 화학적 성분을 알아보기 위해 X선 형광 분석기 (X-ray Fluorescence Spectrometer/XRF-1700/SHIMADZU)를 이용하였으며 그 결과 CaO (34.81%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (25.63%)로 가장 많았고, 강열감량(Loss of Ignition)은 35.26% 이었으며 기타 화학적 성분은 Table 2에 나타내었다. 또한 X-선 회절장치 (X-Ray Diffract

**Table 2.** Chemical characteristics of waste cow bone

(unit: wt.%)

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I
cow bone	0.07	0.16	0.06	0.01	0.55	34.81	0.17	0.12	0.01	25.63	35.26

meter/X'Pert PRO/PHILLIPS)를 이용하여 광물질의 형태를 분석한 결과 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 폐 소뼈 내에는 아파타이트(apatite)의 일종인 수산화 아파타이트의 존재가 확인되었다.

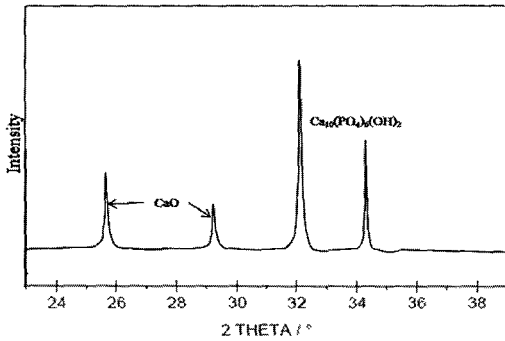


Fig. 1. XRD patterns of waste cow bone.

2.2. 실험 방법

본 연구는 폐 소뼈와 오염토양의 혼합비율, 폐 소뼈의 입자크기, 폐 소뼈와 오염토양 혼합 시 고액비의 영향을 보는 것으로 총 실험 세트는 Table 3 와 같이 정리하였다.

각각의 샘플들은 1 L 플라스틱 통에 넣고 400 g의 토양 시료(a)와 각 비율에 맞는 폐 소뼈(b)를 주입 후 총 무게에 해당하는 증류수를 고액비(c; c/a+b)를 넣은 후 200 rpm에서 2분간 교반하여 혼합된 시료는 밀

폐된 공간에서 총 28일간 양생하였으며 각각 1, 10, 28 일 후 시료를 꺼내 중금속 용출실험을 실시하였다. 중금속의 용출농도 및 수소이온 농도는 토양오염공정시험기준에 의거하여 측정하였다. 중금속 용출농도는 처리 된 토양 시료 10 g과 0.1 N HCl 용액 50 ml을 100 ml 삼각플라스크에 넣어 100 rpm에서 1 시간 동안 교반시킨 후 5B 여과지에 여과하여 유도결합플라즈마 원자발광분광기 (ICP-AES/138 Ultrace/Jobin Yvin)를 이용해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

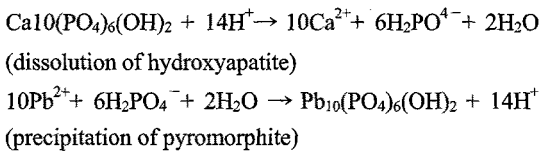
3.1. 뼈 주입량에 따른 안정화 효율 비교

폐 소뼈 주입량에 따른 토양 오염 공정시험법 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 폐 소뼈의 주입량이 증가함에 따라, 폐 소뼈의 입자 크기가 작아짐에 따라 중금속의 용출농도가 현저하게 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이것은 폐 소뼈에서 인산염의 용출량이 폐 소뼈의 양과 비례하며 따라서 토양 내 존재하는 중금속과 접촉하여 반응할 기회가 많아지기 때문인 것으로 판단된다. 주입량이 20 wt.%의 경우 양생기간 10일 만에 10 mg/kg 이하의 중금속이 용출된 것을 확인 할 수 있었으며 입자 크기에 따라 10.33 - 65.75 mg/kg의 납이 용출되어 한국 토양 기준을 만족할 수 있는 것으로 확인되었다. 20 wt.%의 폐 소뼈를 사용하면 단

Table 3. Test matrix for Pb-contaminated soil samples

Sample ID	Waste Bone (wt.%)	Particle Size (mm)	L:S ratio	Sample ID	Waste Bone (wt.%)	Particle Size	L:S ratio
SS01	-	-	0.1	SS16	10	0.425-0.6	0.2
SS02	20	0.2-0.425	0.1	SS17	10	0.8-1	0.2
SS03	20	0.425-0.6	0.1	SS18	5	0.2-0.425	0.2
SS04	20	0.8-1	0.1	SS19	5	0.425-0.6	0.2
SS05	10	0.2-0.425	0.1	SS20	5	0.8-1	0.2
SS06	10	0.425-0.6	0.1	SS21	-	-	0.3
SS07	10	0.8-1	0.1	SS22	20	0.2-0.425	0.3
SS08	5	0.2-0.425	0.1	SS23	20	0.425-0.6	0.3
SS09	5	0.425-0.6	0.1	SS24	20	0.8-1	0.3
SS10	5	0.8-1	0.1	SS25	10	0.2-0.425	0.3
SS11	-	-	0.2	SS26	10	0.425-0.6	0.3
SS12	20	0.2-0.425	0.2	SS27	10	0.8-1	0.3
SS13	20	0.425-0.6	0.2	SS28	5	0.2-0.425	0.3
SS14	20	0.8-1	0.2	SS29	5	0.425-0.6	0.3
SS15	10	0.2-0.425	0.2	SS30	5	0.8-1	0.3

시간 내에 매우 높은 효율을 확인 할 수 있었지만 폐 소뼈를 과량 사용할 경우 토양 내 인산염이 주변 수계로 흘러갈 수 있으며 따라서 부영양화의 우려가 있기 때문에 긴 시간에 걸친 안정성 실험 후 최소의 폐 소뼈를 주입하는 방법이 고려되어야 할 것으로 판단된다. 폐 소뼈를 사용하였을 때 중금속의 안정화 메커니즘은 아직 명확하게 밝혀진 것은 없으나 폐 소뼈의 주물질 중 하나인 수산화 아파타이트와 납과의 반응 메커니즘 용해/침전 반응과 이온 교환 반응을 통해 유추해 볼 수 있다. Zhang과 Ryan(1999)은 다음과 같이 제안하였다. 첫 번째 반응인 용해/침전 반응은 다음과 같다.



두 번째 메커니즘 이온 교환반응에 따르면 납이 우선 뼈의 표면에 부착하고  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Pb}^{2+}$  사이에 이온 교환이 일어난다는 이론이다. 반응식은 다음과 같다.

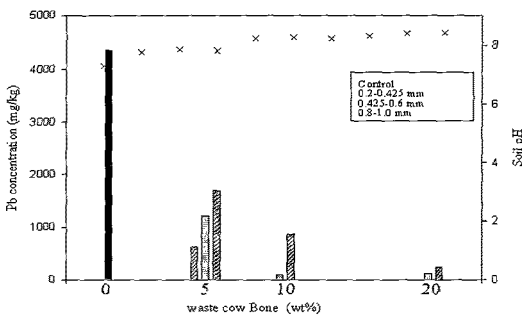
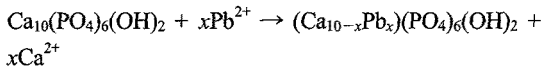


Fig. 2. Pb concentrations after 10 days curing period ([waste cow bone] = 10 wt.%, water content: 20 %).

주입한 폐 소뼈의 양과 입자크기가 토양의 pH에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 폐 소뼈를 주입하지 않은 토양의 pH가 7.3인데 반해 폐 소뼈의 주입비가 증가할수록 pH는 7.7-8.4로 증가함을 확인

하였다. 그러나 입자 크기에 따른 pH는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이론적으로 폐 소뼈 내 아파타이트가 용해되는 반응은 수소이온을 소비하는 반응인 반면 파이로모파이트(pyromorphite)의 형성은 수소이온이 생산되는 반응으로 화학양론적으로는 pH가 변하지 않는다. 그러나 반응이 끝난 후에도 폐 소뼈 내의 아파타이트의 용해가 계속 진행되기 때문에 pH는 지속적으로 증가하는 것으로 판단된다.

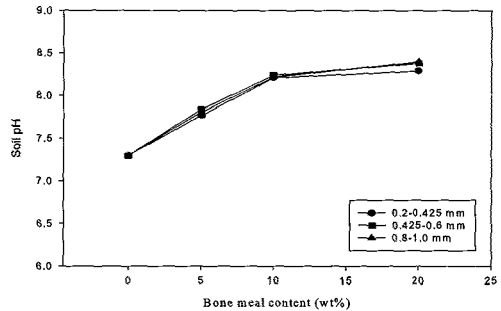


Fig. 3. Soil pH after 10 days curing period ([waste cow bone] = 10 wt.%, bone size = 0.425-0.6 mm, water content: 20 %).

### 3.2. 폐 소뼈 입자 크기의 영향

본 연구에서는 3가지 폐 소뼈 입자크기 (0.21-0.425 mm, 0.425-0.6 mm, 0.8-1 mm)를 사용하였고 그 실험 결과를 Table 4에 요약하여 나타내었다 ([폐 소뼈] = 10 wt.%, 고액비율 : 20 %, 양생 시간: 10 일). 그 결과 0.2-0.425 mm의 효율이 가장 큰 것으로 나타났으며 입자 크기가 커질수록 중금속(Pb)용출량이 커지는 것으로 나타났다. 이것은 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하여 토양 내의 납과 반응할 수 있는 면적이 넓어지기 때문인 것으로 판단된다.

Table 4. Effect of waste cow bone particle size on the removal of Pb ([waste cow bone] = 10 wt.%, water content: 20 %)

Particle size	Pb concentration (mg/kg)	
	1 day aging	10 day aging
0.2-0.425 mm	180.68	5.75
0.425-0.6 mm	385.53	102.55
0.8-1.0 mm	1692.96	867

3.3. 수분 함량에 따른 폐 소뼈 주입량

Fig. 4는 폐 소뼈를 10, 20 wt.%, 입자 크기 0.2-0.425 mm, 0.425-0.6 mm의 주입 조건에서 고액비율을 달리 하여 양생기간 10일 후 납의 용출농도를 나타낸 것이다. 본 연구의 목적은 다양한 조건에서 한국토양기준에 만족하게 하는데 있으므로 용출농도를 줄이기 위해 폐 소뼈의 양을 20 wt.%로 늘리는 실험과 양을 늘리고 작은 입자를 사용하는 두 가지 실험을 수행하였다. 그 결과 한국 토양기준을 만족시키기 위해서는 무게비 20 %와 입자 크기가 0.425 mm 미만인 폐 소뼈가 동시에 고려되어야 하는 것으로 판단된다.

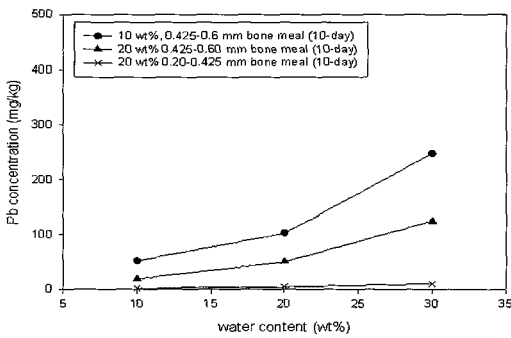
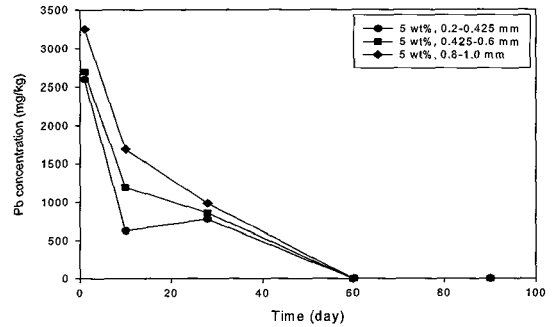


Fig. 4. Pb concentrations after 10 days curing period ([waste cow bone] = 10 wt.%, bne size = 0.425-0.6 mm).

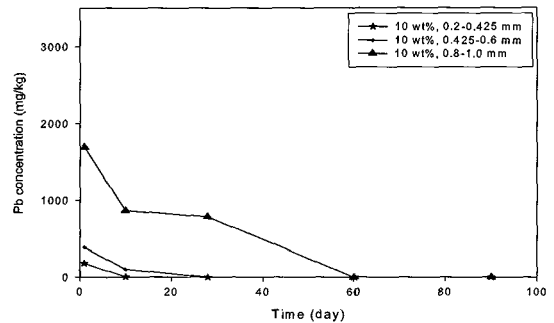
3.4. 양생시간에 따른 폐 소뼈 주입량

Fig. 5는 폐 소뼈의 무게비를 달리 하고 고액비율을 20 %로 한 조건에서 양생 기간에 따른 Pb의 안정화 특성을 도시화 한 것이다. 실험 결과 폐 소뼈의 주입비가 20 %인 경우 양생기간 약 28일 후 폐 소뼈의 입자 크기에 따라 0-39.97 mg/kg이 용출되어 한국 토양 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 폐 소뼈의 주입량이 10 wt.%의 경우 폐 소뼈의 입자 크기가 0.6 mm 이하인 경우 양생기간 28일 후 안정화가 확인되었으나 0.8-1.0 mm의 폐 소뼈를 주입한 경우는 양생기간 60 일 후에 용출량이 한국토양기준을 만족하는 것으로 나타났다. 폐 소뼈의 주입량이 5 wt.% 경우는 입자 크기에 관계없이 양생기간 60일 후 용출량이 1 mg/kg 이하로 나타났다. 또한 모든 실험에서 안정화가 확인된 이후 시간이 지나도 재용출이 일어나지 않는 것으로 나타났다. 양생시간에 따라 용출량이 감소하는 것

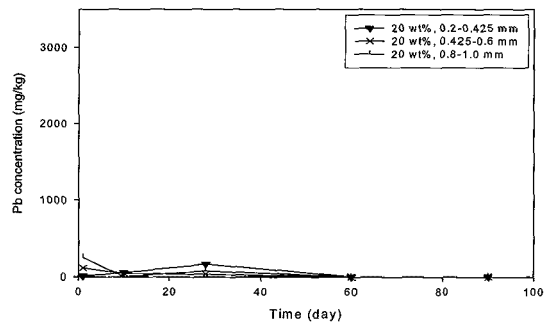
은 액상의 인산염과 달리 폐 소뼈에서 인산염이 용출되어 토양의 납과 반응하는데 시간이 필요하기 때문인 것으로 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Pb concentration depending on aging period, dose and size of waste cow bone (water content: 20 %) (a) 주입비 5 %, (b) 주입비 10 %, (c) 주입비 20 %.

#### 4. 결론

본 연구는 납 오염토양에 대해 폐자원인 폐 소뼈를 주입하여 납 안정화 효율을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

폐 소뼈 주입비와 입자 크기에 따라 용출량이 변하였고 입자 폐 소뼈를 주입하지 않은 때의 용출 농도가 약 5500 mg/kg인 경우와 비교하여 입자 크기가 0.425-0.6 mm인 폐 소뼈를 주입한 경우 주입비가 각각 5 wt.%, 10 wt.% 20 wt.% 일때의 효율은 54 %, 93 %, 99 % 였다.

양생시 주입하는 수분의 경우 10 %일 때 가장 낮은 농도의 납이 용출되었고 30 %일 때 가장 높은 농도의 납이 용출되었으며 이를 제어하기 위해 더 가는 입자 (0.2-0.425 mm)와 많은 양의 폐 소뼈가 필요한 것으로 판단된다.

양생기간이 길어짐에 따라 납 용출량은 현저하게 낮아져 주입비 5 %일 때 약 60일 후, 10 %일 때 입자 크기에 따라 28-60 일 후, 20 %일 때 약 28일 후의 용출량이 한국 기준에 충족하는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 2009년도 환경부 GAIA 프로젝트(G109-17003-0003-0)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

유경근, 김빈석, 이재천, 박성원, 정진기, 2008, 납 오염 토양정화를 위한 납의 침출 연구, *Applied Geochem.*, 12(1), 157-160.

- Cao, R. X., Ma, L. Q., Chen, M., Singh, S., Harris, W., 2002, Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site, *Environ. Sci. and Tech.*, 36, 5296-5304.
- Cotter-Howells, J. D., Caporn, S., 1996, Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates, *Applied Geochem.*, 11(1-2), 335-342.
- Dermatas, D., 1994, 'stabilization/Solidification of Lead Contaminated Soils: II. Flow Through Column Leaching' Restoration and Protection of the Environment II, Patra University Press, Greece, 165-172.
- Deydier, E., Guillet, R., Cren, S., Pereas, V., Mouchet, F., Gauthier, L., 2007, Evaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for in situ remediation of polluted aqueous solutions and soils: "Chemical and ecotoxicological studies", *J. Hazard Mater.*, 146(1), 945-953.
- Lin, C., Lian, J., Fang, H., 2005, Soil lead immobilization using phosphate rock, *Water, Air, & Soil Pollut.*, 161(1-4), 113-23.
- Rony, R., Nikolaos, P. N., Richard, P. L., 1999, Evaluation of Remedial Alternatives of Lead from Shooting Range Soil, *Environ. Engineering sci.*, 16(5), 403-414.
- Sneddon, I., Orueetxebarria, M., Hodson, M., Schofield, P., Valsami-Jones, E., 2006, Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: a leaching column study. *Environ. Pollut.*, 144(3), 816-825.
- Zhang, P., Ryan, J. A., 1999, Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite, *Environ. Sci. and Tech.*, 33(4), 618-624.