Journal of Environmental Science International
26(8); 955~966; August 2017

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
https://doi.org/10.5322/JESI.2017.26.8.955

ORIGINAL ARTICLE

중금속류 오염 토양 처리를 위한 복합 고화제(lime, DAP, 래들 슬래그) 성능 평가

최지연 · 신원식*

경북대학교 건설환경에너지공학부

Evaluation of the Performance of Multi-binders (lime, DAP and ladle slag) in Treating Metal(loid)s-contaminated Soils

Jiyeon Choi, Won Sik Shin*

School of Architecture, Civil, Environmental and Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

Abstract

Amendment of multi-binders was employed for the immobilization of metal(loid)s in field-contaminated soils to reduce the leaching potential. The effect of different types of multi-binders (lime/diammonium phosphate, diammonium phosphate/ladle slag and lime/ladle slag) on the solidification/ stabilization of metal(loid)s (Pb, Zn, Cu and As) from the smelter soil and mine tailing soil were investigated. The amended soils were evaluated by measuring Toxicity Characterization Leaching Procedure (TCLP) leaching concentration of metal(loid)s. The results show that the leaching concentration of metal(loid)s decreased with the immobilization using multi-binders. In terms of TCLP extraction, the mixed binder was effective in the order of lime/ladle slag > diammonium phosphate/ladle slag > lime/diammonium phosphate. When the mixed binder amendment (0.15 g lime+0.15 g ladle slag for 1g smelter soil and 0.05 g lime+0.1 g ladle slag for 1 g mine tailing soil, respectively) was used, the leaching concentration of metal(loid)s decreased by 90%. However, As leaching concentration increased with diammonium phosphate/lime and diammonium phosphate/ladle slag amendment competitive anion exchange between arsenic ion and phosphate ion from diammonium phosphate. The Standard, Measurements and Testing programme (SM&T) analysis indicated that fraction 1 (F1, exchangeable fraction) decreased, while fraction 4 (F4, residual fraction) increased. The increased immobilization efficiency was attributed to the increase in the F4 of the SM&T extraction. From this work, it was possible to suggest that both arsenic and heavy metals can be simultaneously immobilized by the amendment of multi-binder such as lime/ladle slag.

Key words : Solidification/stabilization, Smelter soil, Mine tailing soil, Ladle slag, Lime, Diammonium phosphate, Metal(loid)s, Multi-binders

Received 8 June, 2017; **Revised** 18 July, 2017;
Accepted 19 July, 2017
***Corresponding author**: Won Sik Shin, School of Architecture, Civil, Environmental and Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea
Phone : +82-53-950-7584
E-mail : wshin@mail.knu.ac.kr

본 논문은 2011년도 경북대학교의 석사 학위논문의 축약본입니다.

ⓒ The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
ⓒⓒ This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

2014년 토양오염실태조사 결과 전국 2,460개 토양오염측정망 지점 중 65개 지점에서 토양오염우려기준을 초과하였고, 기준 초과 항목은 8가지(Ni, As, Cd, Zn, Pb, Cu, TPH, F)로 조사되었다. 토양오염우려기준을 초과한 65개 지점 중 21개 지점이 토양오염대책기준을 초과하였으며, 우려기준 초과 지역 중에서 산업단지 및 공장지역이 12개(18%) 지점으로 나타났다(Ministry of Environment, 2016). 2015년 한국광해관리공단의 조사에 따르면 국내에서 개발된 광산의 수는 5,396개이며 그 중 87%에 달하는 4,681개소가 폐광산이었다. 광산의 폐석, 광물찌꺼기, 광산배수로 인한 주변 토양, 지하수, 수질오염이 발생하고 있으며, 2015년 기준 총 4,942건의 광해가 발생한 것으로 보고되었다(Mine Reclamation Corp., 2016). 이와 같이 산업단지 입주 사업장의 중금속류 물질 사용과 폐광산 광해물질 관리 문제로 인한 토양오염 발생 가능성이 높고 오염 분포지역이 광범위하게 나타날 것으로 예상되어 이들 지역 오염토양의 효과적인 처리기술에 대한 요구가 증대되고 있다.

중금속 오염토양 내 존재하는 중금속류의 처리를 위해 많은 연구가 진행되고 있으며 이에 따라 다양한 정화방법들이 제시되었다(Yang and Lee, 2007). 이러한 정화방법들 중 기존에는 유기산, 킬레이트제(chelating agent) 등과 같은 다양한 용매를 이용한 토양세척법이 주로 수행되었으나 처리시 약품의 소모가 많으며, 세척폐액 내에 존재하는 다량의 중금속류의 2차 처리에 많은 비용이 소요될 수 있으며, 오염원의 종류 및 존재형태에 따라 제한적이라는 단점이 있다. 최근에는 2차 오염방지, 효율성, 경제성 등을 고려한 고형화/안정화 방법(Solidification/Stabilization, S/S)이 주목받고 있다(Kim et al., 2010). 고형화/안정화 공법은 중금속을 화학적으로 안정화하는 방식으로 현장 내 처리가 가능하여 외부 반출이나 굴토로 인한 2차 오염을 방지할 수 있으며, 토양 내에서의 이동성, 생물학적 이용성(bioavailability)과 용출가능성을 저감시킴으로써 중금속의 유해성을 저감시킬 수 있는 토양오염 복원공법이다(Lee, 2006; Kim et al., 2012).

토양 내 중금속류의 고형화/안정화를 위한 고화제로는 인회석, 인광석, 인산염 등의 인산염계 물질(He et al., 2013; Zhao et al., 2014; Falamaki et al., 2016), 철산화물(Warren et al., 2003)과 망간산화물(Garcia et al., 2004) 등의 금속산화물계 물질, 슬래그(Lee et al., 2010; Lim et al., 2010; Grubb et al., 2011), 굴폐각(Moon et al., 2011) 등과 같은 산업부산물 등이 연구되고 있다. 최근에는 고형화/안정화 효율을 향상시키기 위해 여러 고화제를 혼합한 복합 고화제를 적용하는 사례가 증가하고 있다(Wang et al., 2001; Lee and Jeon, 2010). 이처럼 고형화/안정화법은 대상 중금속의 종류에 따라 다양한 물질을 사용할 수 있으며, 토양의 중금속을 효율적으로 고형화/안정화하기 위해서는 대상 토양의 오염 특성에 따른 고화제의 선정과 배합이 중요하다(Kumpiene et al., 2008).

따라서 본 연구에서는 다양한 중금속류(Pb, Zn, Cu, As)로 오염된 제련소 및 광산 인근 토양의 적절한 처리를 위한 고형화/안정화 기술에 대한 연구로써 lime과 diammonium phosphate (DAP), 그리고 래들 슬래그를 혼합한 복합 고화제를 이용한 중금속류 오염 토양의 고형화/안정화 효율을 평가하는 회분식 실험을 수행하였다. 칼슘계 화합물인 lime은 포졸란 반응을 통해 중금속을 고화할 수 있으며, 인산염계 화합물인 DAP는 금속-인산염 침전을 통해 중금속을 고화할 수 있는 대표적인 고화제라고 할 수 있다. 또한, 산업부산물인 래들 슬래그는 산화칼슘의 함량이 매우 높아 시멘트와 유사한 수화반응을 기대할 수 있으며, 세가지 물질 모두 단일 고정화제로서의 성능이 검증된 바 본 연구에서 고화제로 선정하여 복합 고화제를 개발하고자 한다. 복합 고화제 첨가에 따른 중금속류의 고형화/안정화 효율 평가는 Toxicity Characterization Leaching Procedure (TCLP 법)을 통해 평가되었으며, 연속추출(SM&T, The Standard, Measurements and Testing programme of European Union, formerly BCR)을 통하여 토양 및 고화제 혼합비에 따른 반응기작을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 충청남도 서천군 ○○읍 ○○제련소

Table 1. Physicochemical characteristics of soils used

		Smelter soil	Mine tailing soil
pH		5.70	5.20
Elemental analysis	Total carbon (wt %)	0.69	1.04
	Hydrogen (wt %)	0.15	0.90
	Nitrogen (wt %)	0.79	0.67
Organic carbon content (wt %)		0.44	0.67
CEC (meq/100 g)		11.95	9.41
pH_{PZC}		7.50	7.40
Soil texture	Silt content (%)	26.19	55.50
	Clay content (%)	13.48	5.30
	Sand content (%)	60.33	39.10

에서 채취한 토양(제련소 토양)과 경상북도 영양군 ○○광산에서 채취한 토양(광미)을 대상으로 하였다. 채취한 토양은 일주일간 자연건조 후 균일하게 혼합하고, 2 mm (10 mesh) 체로 체거름하여 이물질이 섞이지 않게 플라스틱 밀폐용기에 담아 실온에서 보관 후 실험에 사용하였다. 중금속류의 고화제로는 lime (CaO, 생석회, 백광소재(주), 68%), DAP ($(NH_4)_2HPO_4$, Fluka, 98%), 래들 슬래그(ladle slag, POSCO)를 선정(Kim, 2011), 이를 혼합하여 복합 고화제로 사용하였고, 212 ㎛ (70 mesh) 체로 체질하여 플라스틱 밀폐용기에 보관하며 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 토양시료 및 고화제의 물리화학적 특성 분석

실험에 사용된 토양의 물리화학적 특성을 파악하기 위한 실험을 수행하였으며(Kim, 2011), 토성(soil texture) 분석을 제외한 항목은 2 mm (10 mesh) 체로 체거름된 토양을 대상으로 분석하였다. pH (Ministry

Table 2. XRF analysis results of the binders

	Binder		
	Lime	Ladle slag	DAP
MgO	0.88	2.82	1.51
Al_2O_3	0.28	22.50	2.00
SiO_2	0.82	11.11	1.49
P_2O_5	N.D.[a]	0.05	75.10
SO_3	0.14	0.82	12.31
K_2O	0.08	0.15	0.86
CaO	97.15	57.87	2.87
TiO_2	N.D.	0.24	N.D.
MnO	N.D.	1.42	0.25
$FeSO_3$	0.52	2.95	3.54
SrO	0.13	0.08	N.D.
ZnO	N.D.	N.D.	0.07
Sum	100	100	100

[a]Not detected

Table 3. Metal(loid)s concentrations in the soils

Metal(loid)s	*aqua regia* microwave digestion (mg/kg)		TCLP (mg/kg)		Criteria[a] (mg/kg)
	Smelter soil	Mine tailing soil	Smelter soil	Mine tailing soil	
Pb	122,200	6,908	513	515	100
Zn	1,285	7,664	443	1,564	NA[b]
Cu	7,583	1,990	2,974	137	NA
As	67,968	1,352	555	67	100

[a]USEPA-regulated acceptance level
[b]Not available

of Environment, 2013), CEC (Cation Exchange Capacity, USEPA, 1986), 원소분석(Flash 2000, ThermoFisher, Italy), 유기탄소 함량(organic carbon content) (Allison, 1960), 영전하점(point of zero charge, pH_{PZC}, Appel et al., 2003) 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 2에는 형광 X선 분석기(Phiplips, PW2400, Netherland)로 분석한 X-ray fluorescence analysis (XRF) 분석결과를 나타내었으며, USEPA Method 3501A의 *aqua regia* (USEPA, 2007)에 의해 분석한 토양내 중금속 전함량 농도와 TCLP법(USEPA, 1992)으로 추출한 토양내 중금속 농도 결과를 Table 3에 나타내었다.

2.2.2. 고형화/안정화 및 중금속 용출 실험

중금속류 오염 토양의 고형화/안정화 효율을 평가하기 위해 lime, DAP, 래들 슬래그를 고화제로 lime + DAP, DAP + 래들 슬래그, lime + 래들 슬래그로 혼합하여 사용하였다. 고형화/안정화 실험은 토양시료 1 g에 고화제를 각각의 무게배합비에 따라 혼합·투입하고 수분함량이 50%가 되도록 조정하여 vortex mixer (Minishaker MS1, IKA, Germany)로 균일하게 혼합한 후, 1일 동안 양생시켜 수행하였다.

중금속 안정화능을 평가하기 위하여 TCLP 법을 이용하였다. TCLP 법은 USEPA SW-846 method 1311에 따라 수행되었으며, 토양시료 1 g에 TCLP 용출액 20 mL를 넣어 상온에서 200 rpm으로 18시간동안 교반하여 용출하였다. 용출 후, 3,000 rpm에서 20분 동안 원심분리한 후, 분리된 상등액은 0.45 ㎛ 멤브레인 필터(cellulous nitrate, Whatman, Φ=25 mm)로 여과한 후, ICP-OES (Perkin Elmer Co., 2100DV, USA)를 이용하여 수용액상의 중금속류 농도를 측정하였다. 이때 토양 시료의 pH 값에 따라 다른 종류의 용출액을 사용하였는데, 본 연구에서는 제련소 토양과 광미 모두 pH 5 이상으로 조사되어 0.1 M 아세트산 용액을 사용하여 pH를 2.88±0.05로 조절하였다.

고형화/안정화 후 복합 고화제와 토양 내 중금속류의 결합기작은 4단계 연속추출법인 SM&T를 이용하여 평가하였다(Zemberyova et al., 2006). 각 단계에 대한 자세한 실험 방법은 다음과 같다. 양이온 교환에 의한 흡착으로 무기 탄소와의 결합으로 이루어지는 F1 (exchangeable fraction)은 1 g의 토양에 0.11 M의 CH_3COOH 용액 40 mL를 넣어 상온에서 16시간 동안 교반하여 용출한다. Metal oxide (iron/manganese oxyhydroxides)와의 결합으로 이루어지는 F2 (reducible fraction)는 2 M의 HNO_3 25 mL가 포함된 0.5 M의 $NH_2OH{\cdot}HCl$ 용액 40 mL를 넣어 상온에서 16시간 동안 교반하여 용출한다. 토양내 존재하는 biomass, humic substance, sulfur와의 결합으로 이루어지는 F3 (oxidizable fraction)은 H_2O_2 10 mL를 넣고(pH 2~3), 상온에서 1시간 동안 반응 후, H_2O_2 10 mL를 주입하고 85℃에서 1시간 동안 가열하고, 1 M $NH_4CH_3CO_2$ 50 mL를 넣어(pH 2) 상온에서 16시간 동안 교반하여 용출한다. 마지막으로 F4 (residual fraction)는 *aqua regia* 법으로 용출한다. 각 단계에서 용출 후, 3,000 rpm에서 20분 동안 원심분리 후, 분리된 상등액은 TCLP 용출액과 동일하게 전처리하여 중금속류 농도를 측정한다. 각 단계별 용출이 끝난 뒤, 시료가 들어있는 바이알에 초순수 10 mL를 넣고 15분간 교반하여 이전 분율의 용출액을 세척하는 과정을 실시하였

으며, 모든 용출실험은 2회 반복 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중금속류 오염 토양과 고화제의 특성평가

제련소 토양과 광미의 물리화학적 특성 분석결과는 Table 1에 나타내었다. Table 2의 XRF 분석 결과에 따르면 lime은 SiO_2와 Al_2O_3의 함량은 1% 미만으로 거의 없었으나 CaO의 함량이 97%로 높게 나타났다. 래들 슬래그는 SiO_2의 함량 11.1%, Al_2O_3의 함량 22.5%로 높게 나타났으며, 이 인자들은 포졸란 반응으로 인한 중금속류 고정화 기작에 주요한 역할을 수행한다(Shi et al., 2000). DAP는 주 성분인 P_2O_5 (75.1%)를 제외하고, SiO_2와 Al_2O_3의 함량은 lime과 마찬가지로 낮게 나타났다.

각 토양시료를 *aqua regia* 법을 통한 전량추출 결과 제련소 토양과 광미 모두 납, 아연, 구리, 비소가 용출되었다. 제련소 토양의 경우 납(122,200 mg/kg)과 비소(67,968 mg/kg), 광미의 경우 납(6,908 mg/kg), 아연(7,664 mg/kg), 비소(1,352 mg/kg)가 특히 높게 검출되었다. TCLP 법에 의한 용출실험 결과, 두 토양 모두 크롬은 검출되지 않았으며, 제련소 토양은 구리(2,974 mg/kg) > 비소(555 mg/kg) > 납(513 mg/kg) > 아연(443 mg/kg)의 순으로 검출되었으며, 납과 비소가 USEPA의 TCLP 용출 규제기준을 초과하는 것으로 나타났다. 광미는 아연(1,564 mg/kg) > 납(515 mg/kg) > 구리(137 mg/kg) > 비소(67 mg/kg) 순으로 용출되었으며, 납이 TCLP 용출 규제기준을 초과하는 것으로 나타났다(Table 3 참조).

3.2. Lime/DAP 복합 고화제를 이용한 고형화/ 안정화 효율 평가

Lime과 DAP를 혼합하여 고형화/안정화한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Lime/DAP 복합 고화제를 투입한 후 제련소 토양과 광미를 TCLP 법으로 용출한 결과 DAP의 투입량이 증가할수록 비소를 제외한 모든 중금속류의 용출 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 제련소 토양의 경우 0.15 g의 lime과 0.15 g의 DAP를 혼합하여 투입시 중금속류의 용출량이 납은 82%, 아연은 83%, 구리는 82%로 각각 감소하여 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타났다(Fig. 1a). 광미의 경우 0.05 g의 lime과 0.01 g의 DAP를 혼합하여 투입시 중금속류의 용출량이 납은 93%, 아연은 48%, 구리는 80% 감소하여 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타났다(Fig. 1b).

Lime에 물을 가하면 수화반응이 발생하여 pH를 증가시키고, 알칼리 상태 하에서 토양내 중금속은 OH-와 결합하여 $Ca(OH)_2$, C-S-H gel (식(1)), C-A-H gel (식(2))를 형성하는 포졸란(pozzolan) 반응이나 중금속 탄산염 침전을 통하여 중금속을 고형화/안정화한다고 보고된 바 있다(Brallier et al., 1996; Lee et al., 2004; Kostarelso et al., 2006; Moon et al., 2010).

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + 0.5H_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.5H_2O \quad (1)$$

$$4Ca(OH)_2 + AlO_2 + 9H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O \quad (2)$$

DAP를 투입할 경우 인산염계 화합물이 토양내 중금속과 반응하여 광물흡착 및 침전 등 중금속의 처리를 가능하게 한다고 알려져 있으며(Basta and McGowen, 2004; Cao et al., 2009), Conesa et al. (2010)에 따르면 KH_2PO_4를 이용하여 사격장 토양 처리시 구리, 납, 니켈의 용출량이 감소하였다고 보고된 바 있다. 인산염계 고화제(DAP)를 이용하여 중금속류를 고정화할 경우 토양내 흡착되어 있는 비소가 물리화학적으로 유사한 인산염과 경쟁 탈착됨에 따라 비소의 용출량이 증가한다고 하였다(Chrysochoou et al., 2007; Lim et al., 2013). 그러나 본 연구에서는 lime과 DAP를 혼합하여 사용하였을 경우 비소를 포함한 모든 중금속류의 용출 농도가 감소하는 것으로 나타났는데 이는 DAP에 의한 비소의 용출이 lime의 포졸란 반응으로 의해 상당부분 억제되기 때문으로 판단된다. 그러나 DAP의 함량이 증가할수록 비소 용출농도가 다시 증가하는 결과가 나타나 lime과 DAP를 혼합 고화제로 적용할 경우 DAP 함량은 오염토양 대비 15% 미만으로 투입하는 것이 효과적이다.

3.3. DAP/래들 슬래그 복합 고화제를 이용한 고형화/ 안정화 효율 평가

DAP와 래들 슬래그를 혼합한 결과를 Fig. 2에

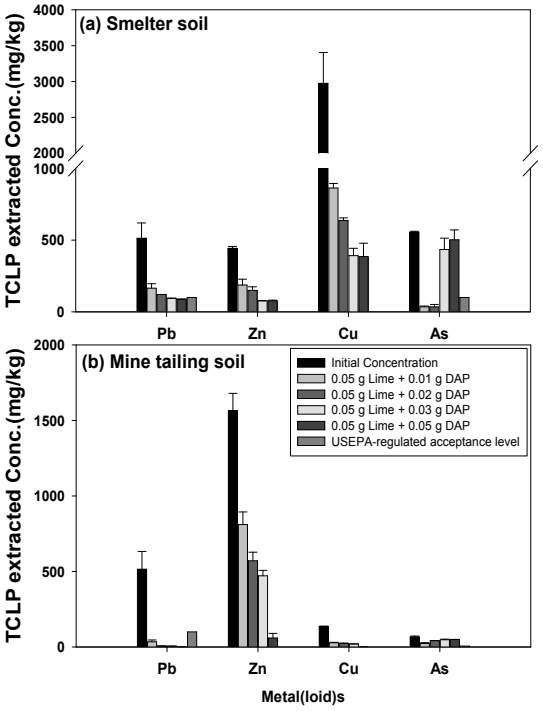

Fig. 1. TCLP leaching concentrations of metal(loid)s in soil after amendment as Lime/DAP binders at 1 day of curing (water content = 50%) : (a) smelter soil, (b) mine tailing soil.

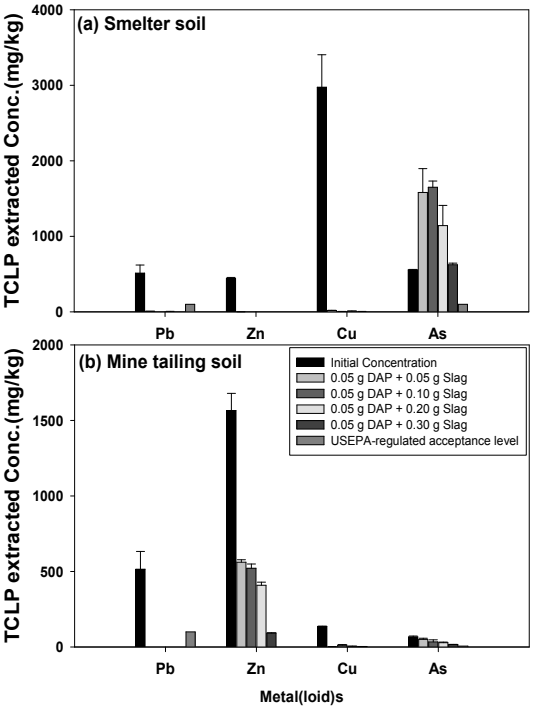

Fig. 2. TCLP leaching concentrations of metal(loid)s in soil after amendment as DAP/Ladle slag binders at 1 day of curing (water content = 50%) : (a) smelter soil, (b) mine tailing soil.

나타내었다. 래들 슬래그는 강한 알칼리 유발물질로 산화칼슘의 함량이 매우 높아 시멘트와 유사한 C-S-H gel을 형성하는 수화반응을 일으켜 토양 내 중금속을 고형화/안정화시키고(Rha et al., 2000; Kim et al., 2005), 래들 슬래그 내 존재하는 가용성 CaO에 의해 오염 토양 내 알칼리도 증가로 인한 양이온 중금속의 흡착(Kostarelos et al., 2006)에 의해 중금속의 용출을 억제된다.

제련소 토양과 광미를 DAP/래들 슬래그 복합 고화제로 고형화/안정화한 결과 래들 슬래그의 투입량이 증가할수록 제련소 토양의 경우에는 비소를 제외한 모든 중금속류의 TCLP 용출 농도가 감소하였으나 광미의 경우에는 모든 중금속류의 TCLP 용출 농도가 감소하였다. Fig. 2a를 보면, 제련소 토양의 경우 0.15 g의 DAP와 0.15 g의 래들 슬래그를 혼합하여 투입시 중금속류의 용출량이 아연은 100%, 납은 99%, 구리는 82% 감소하여 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타났고, Fig. 2b를 보면, 광미의 경우 0.05 g의 DAP와 0.05 g의 래들 슬래그를 혼합하여 투입시 중금속류의 용출량이 납은 100%, 아연은 64%, 구리는 98% 감소하여 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 것으로 나타났다. 그러나 제련소 토양의 경우 고형화/안정화 후 비소의 TCLP 용출 농도가 증가한 것은 DAP에 의한 것으로 보여지며, 비소 공침효과가 높은 Ca, Fe, Al, Mg 산화물 함량이 86% 이상 함유되어 있는 래들 슬래그의 투입량이 증가함에 따라 비소 용출 농도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 복합 고화제 함량이 오염토양 대비 45%일 경우에도 TCLP 용출 기준을 만족하지 못함에 따라 DAP/래들 슬래그 복합 고화제에 의한 비소 용출 저감 효과는 기대하기 어려울

것으로 판단된다.

3.4. Lime/래들 슬래그 복합 고화제를 이용한 고형화/안정화 효율 평가

Lime과 래들 슬래그의 복합 고화제를 사용한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Lime/래들 슬래그 복합 고화제를 투입한 후 TCLP 법으로 용출한 결과 제련소 토양의 경우에는 비소를 포함한 모든 중금속류의 용출 농도가 감소하는 것으로 나타났으며, 0.15 g의 lime과 0.15 g의 래들 슬래그를 혼합하여 투입시 중금속류의 용출량이 납은 99%, 아연과 구리는 100%, 비소는 94% 감소하여 TCLP 용출 규제기준을 만족하였다(Fig. 3a). 또한, 모든 중금속류 항목에서 90% 이상의 높은 처리 효율을 나타내는 것으로 나타나 제련소 토양의 중금속류의 고형화/안정화에 가장 적합한 조합이라고 판단된다. 그러나 광미의 경우 납의 용출량이 일부 조건에서 증가하였으며, 납을 제외한 중금속류의 용출 농도는 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 3b). 납의 경우 lime과 slag를 함께 첨가하여 고정화할 때 pH가 높아질수록 용출 농도가 증가하는 사례가 있으며(Kogbara and Al-Tabbaa, 2011), 고정화 후 광미내 납의 TCLP 용출 농도가 높게 나타났다. Son et al. (2009)은 철강 슬래그와 lime을 이용한 중금속으로 오염된 폐광산 인근 토양의 안정화에 있어 이와 유사한 현상을 보고하였는데 이는 고형화 후 TCLP 용출 실험시 낮은 pH의 추출액(pH 2.88)을 사용함에 따라 화학적 변화를 일으키기 쉬운 납이 산화철 표면에 의해 처리되지 못하고 용출되거나 토양내 알칼리도 상승효과를 억제시키기 때문으로 설명하였다. 따라서 본 연구에서는 TCLP 추출법만으로 고형화 효율을 평가하는데 한계가 있다고 판단하여 SM&T 추출을 병행하여 고형화 효율을 평가하였다. 토양은 다양한 유기물, 무기물, 미네랄 등의 혼합체로써 다양한 물리화학적 기작이 발생할 수 있어 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

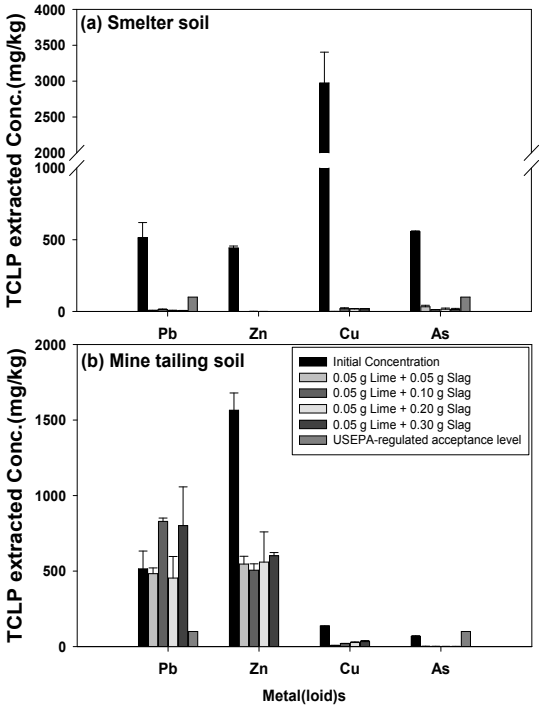

Fig. 3. TCLP leaching concentrations of metal(loid)s in soil after amendment as Lime/Ladle slag binders at 1 day of curing (water content = 50%) : (a) smelter soil, (b) mine tailing soil.

3.5. SM&T법에 의한 고형화/안정화 전·후 중금속 용출 특성 비교

토양 내 중금속은 제거하기가 쉽지 않고 유기물과 달리 화학 반응에 의해 분해되지 않으며 존재 형태가 달라지기 때문에 고형화/안정화 처리 전/후의 토양 내 중금속류의 존재 형태와 결합 형태를 확인하는 것이 매우 중요하다(Burrows and Peters, 2013). 본 연구에서는 제련소 토양과 광미에 대하여 TCLP 용출 규제기준을 만족하는 최적 조건에서의 복합 고화제 투입 후 SM&T를 통해 토양 내 중금속류의 결합단계(특성)별로 중금속류를 추출한 결과를 Fig. 4(제련소 토양)와 5(광미)에 나타내었다. 제련소 토양을 대상으로 한 고형화/안정화 전·후 토양에 대하여 SM&T 용출실험을 수행한 결과 3가지 종류의 복합 고화제 모두 납을 제외한 중금속류(아연, 구리, 비소)에서 치환 및 탄산염 결합 부분(exchangeable fraction)인 F1과 철/망간 산화물 결합 부분(reducible fraction)인 F2 비율은 감소하고 유기물 결합 부분(oxidizable fraction)인 F3과 잔류태 결합 부분(residual fraction)인 F4 비율은 증가하였다. F3과 F4 비율의 증가는 lime, 래들 슬래그와 중금속류의 포졸란 반응에 의한 결합, 이온교환과

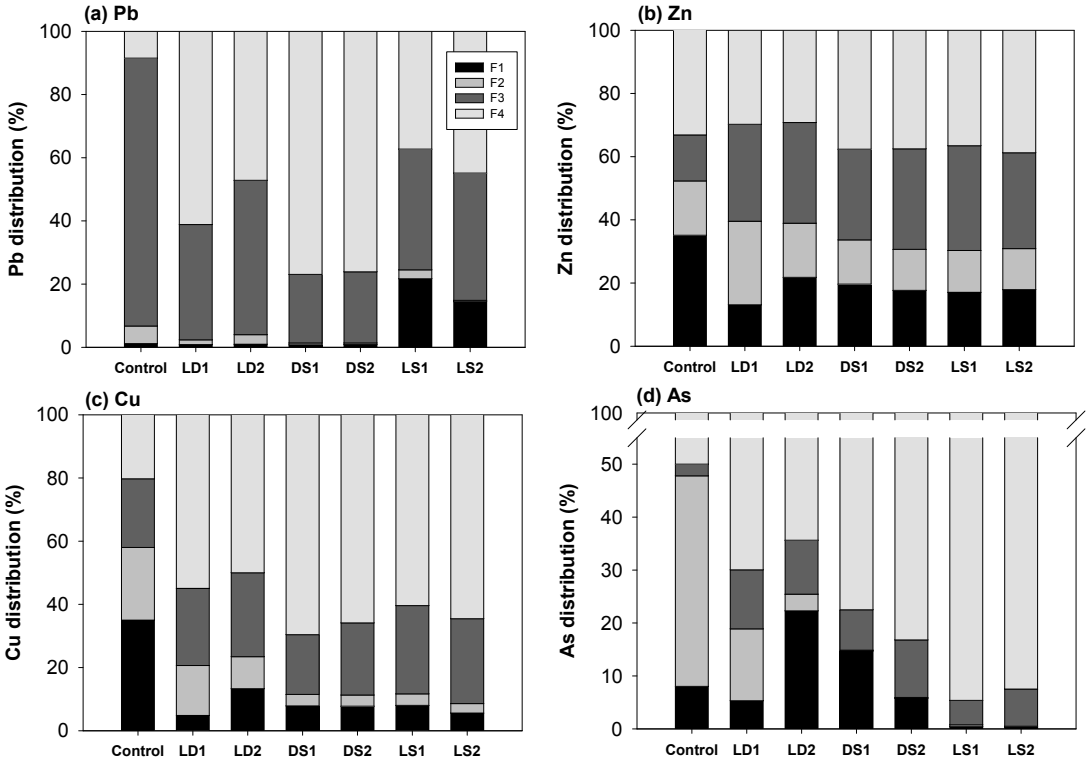

Fig. 4. Effect of binders amendment on the SM&T fraction of metal(loid)s in the contaminated smelter soil (Control: Initial concentration, LD1: 0.15 g lime + 0.10 g DAP, LD2: 0.15 g lime + 0.30 g DAP, DS1: 0.15 g DAP+ 0.10 g ladle slag, DS2: 0.15 g DAP + 0.30 g ladle slag, LS1: 0.15 g lime + 0.10 g ladle slag, LS2: 0.15 g lime + 0.30 g ladle slag).

침전 반응에 의한 불용성 물질의 형성, 흡착 등에 의한 보다 강하게 결합(Basta and McGowen, 2004; Ownby et al., 2005)하였기 때문 또는 DAP에 의해 금속-인산염 형태로 안정화된 결과로 볼 수 있다(Jeong and NamKoong, 2013). 납의 경우 lime과 래들 슬래그를 복합 고화제로 사용한 경우 F1 비율이 증가하였으나 F4 비율이 감소하는 것으로 나타났다. 광미를 대상으로 한 고형화/안정화 실험 결과 실험에 사용된 3가지 종류의 복합 고화제에서 모든 중금속류의 F1 비율이 감소하고 F3과 F4의 비율이 증가하는 결과를 알 수 있었다.

Lime/DAP 복합 고화제를 주입하여 고형화/안정화한 광미의 SM&T 납 용출 결과 F1과 F2 비율의 합이 증가하고 F3과 F4 비율의 합이 감소하는 결과가 나타나 슬래그가 첨가됨에 따라 납이 쉽게 용출이 가능한 exchangeable 단계(F1)로 이동함에 따라 다른 중금속류에 비해 쉽게 용출되어 납의 TCLP 용출 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 제련소 토양의 납에서 동일한 경향이 나타나지 않은 것은 제련소 토양의 생물학적 이용이 가능한 부분(bioavailable fraction)으로 알려진 F1과 F2 비율의 합(Bade et al., 2012)이 6.7%로 광미의 F1과 F2 비율의 합(22.0%)보다 작아 쉽게 용출될 수 있는 부분이 적었기 때문으로 판단되었다. 제련소 토양 내 비소는 lime/DAP, DAP/래들 슬래그를 각각 혼합하여 이용한 고형화/안정화 반응 후 DAP의 함량이 높을 경우 F1에서 용출이 증가하는 것으로

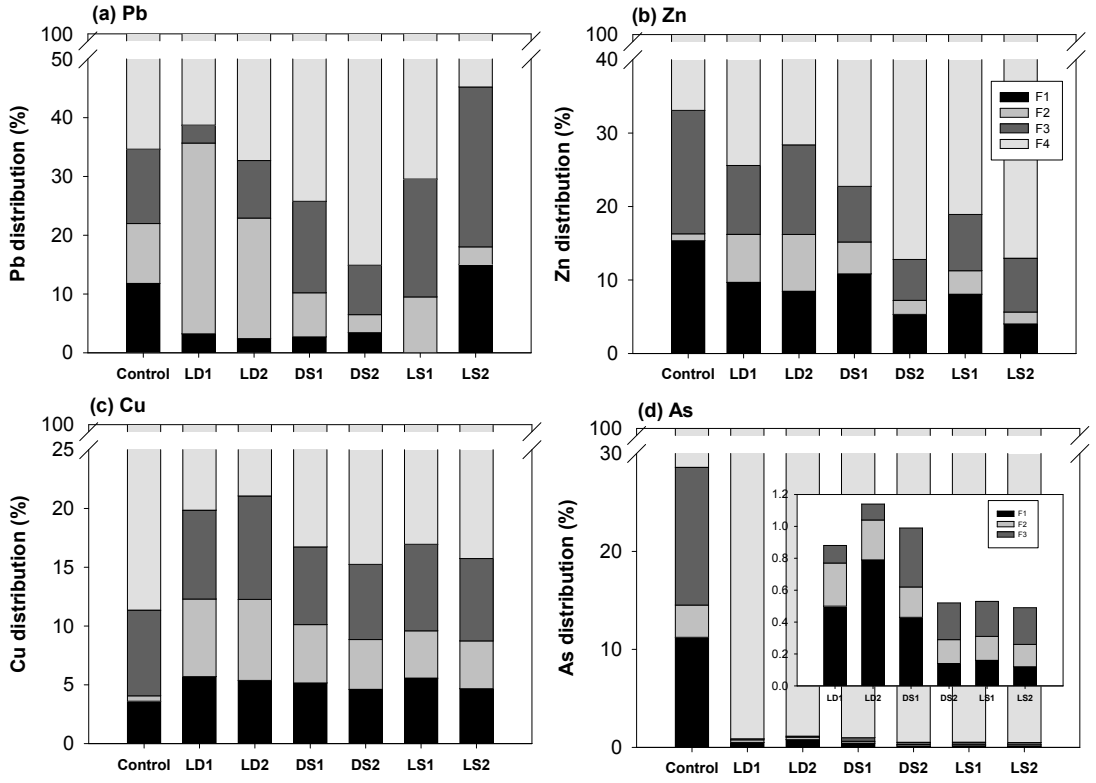

Fig. 5. Effect of binders amendment on the SM&T fraction of metal(loid)s in the contaminated mine tailing soil (Control: Initial concentration, LD1: 0.15 g lime + 0.10 g DAP, LD2: 0.15 g lime + 0.30 g DAP, DS1: 0.15 g DAP+ 0.10 g ladle slag, DS2: 0.15 g DAP + 0.30 g ladle slag, LS1: 0.15 g lime + 0.10 g ladle slag, LS2: 0.15 g lime + 0.30 g ladle slag).

나타나 복합 고화제의 DAP로 인해 비소와 물리화학적으로 유사한 인산염이 토양 내 흡착되어 있던 비소와 경쟁함에 따라 비소의 용출량과 생물학적 이용이 가능한 부분(bioavailable fraction)이 증가하여 용출량이 증가하는 결과를 뒷받침하는 것으로 나타났다 (Chrysochoou et al., 2007; Lim et al., 2013). 반면, 광미내 비소는 3가지 복합 고화제 모두 납, 아연, 구리 등과 같은 경향을 보이며 강한 결합력을 가지는 F4가 증가하는 것으로 나타나, 복합 고화제에 의해 안정적으로 고형화/안정화가 이루어졌다.

4. 결 론

본 연구에서 중금속류 오염 토양의 중금속류를 고형화/안정화시키기 위하여 3가지 종류의 복합 고화제를 이용하였으며, TCLP를 통한 중금속 안정화능, SM&T를 통한 결합기작 평가 등을 이용하여 효율을 평가하였다. 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

3가지 종류의 복합 고화제를 비교하였을 때, lime/래들 슬래그 복합 고화제가 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 각 토양별로는 제련소 토양의 경우 lime/래들 슬래그 투입량 0.3 g ((0.15 g lime + 0.15 g 래들 슬래그)/1 g 제련소 토양), 광미의 경우 DAP/래들 슬래그 투입량 0.15 g((0.05 g DAP + 0.1 g 래들 슬래그)/1 g 광미)이 최적 비율로 나타났으며 TCLP 용출 기준을 만족하였다. 또한, SM&T 용출 결과를 보면 고형화/안정화 후 중금속류의 F1(exchangeable)의 비율은 감소

하고, F4(residual)의 비율이 증가하여 중금속류 용출 저감에 효과적인 것으로 판단된다.

Lime/DAP, DAP/래들 슬래그 복합 고화제를 이용할 경우 DAP로 인한 비소의 용출농도 증가로 인해 비소 용출저감 효과를 기대하기 어려웠으며, lime/래들 슬래그 복합 고화제의 경우 제련소 토양에서는 모든 중금속류에서 용출저감 효과를 나타내었으나 광미에서 납의 TCLP 용출 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 따라서, 동일한 고화제를 사용하였을 때에도 대상 토양(제련소 토양, 광미 토양)에 따라 중금속의 존재 형태가 다르기 때문에 고형화/안정화 반응기작이 달라 동일한 처리 효율을 기대할 수는 없으며, 이에 대한 추가적인 물리화학적 매커니즘에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 토양·지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA (Geo-Advanced Innovative Action) Project (2015000550003)의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 본 논문에서의 XRF 분석은 한국기초과학지원연구원(KBSI) 대구센터의 도움을 받아 이루어졌습니다.

REFERENCES

Allison, L. E., 1960, Wet-combustion apparatus and procedure for organic and inorganic carbon in soil, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24, 36-40.

Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., 2003, Kenelley E., Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, Geoderma, 113, 77-93.

Bade, R., Oh, S., Shin, W. S., 2012, Assessment of metal bioavailability in smelter-contaminated soil before and after lime amendment, Ecotoxicol. Environ. Saf., 80, 299-307.

Basta, N. T., McGowen, S. L., 2004, Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil, Environ. Pollut., 127, 73-82.

Brallier, S., Harrison, R. B., Henry, C. L., Dongsen, X., 1996, Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously, Water, Air, Soil Pollut., 86, 195-206.

Burrows, J. E., Peters, S. C., 2013, Metal mobility due to storm events on an impacted hillslope in Palmerton, PA, Appl. Geochem., 31, 52-59.

Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B., Yang, Y., 2009, Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid, J. Hazard. Mater., 164, 555-564.

Chrysochoou, M., Dermatas, D., Grubb, D. G., 2007, Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate, J. Hazard. Mater., 144, 1-14.

Conesa, H. M., Wieser, M., Gasser, M., Hockmann, K., Evangelou, M. W. H., Studer, B., Schulin, R., 2010, Effects of three amendments on extractability and fractionation of Pb, Cu, Ni and Sb in two shooting range soils, J. Hazard. Mater., 181, 845-850.

Falamaki, A., Tavallali, H., Eskandari, M., Farahmand, S. R., 2016, Immobilizing some heavy metals by mixing contaminated soils with phosphate admixtures, Int. J. Civil Eng., 14, 75-81.

Garcia, M. A., Chimenos, J. M., Fernandez, A. I., Miralles, L., Segarra, M., Espiell, F., 2004, Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils, Chemosphere, 56, 481-491.

Grubb, D. G., Wazne, M., Jagupilla, S. C., Malasavage, N. E., 2011, Beneficial use of steel slag fines to immobilize arsenite and arsenate: slag characterization and metal thresholding studies, J. Hazard. Toxic Radioact. Waste, 15, 130-150.

He, M., Shi, H., Zhao, X., Yu, Y., Qu, B., 2013, Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite, Procedia Environ. Sci., 18, 657-665.

Jeong, T.-H., NamKoong, W., 2012, Effect of steel slag addition on immobilization of heavy metal-contaminated soil with phosphate, J. Korean Soc. Environ. Eng., 29, 769-776.

Kim, C. E., 2011, Immobilization of heavy metals in contaminated sites using ladle slag, M.D., Kyungpook National University, Daegu, Korea.

Kim, E. H., Cho, J. K., Yim, S., 2005, Digested sewage sludge solidification by converter sludge for landfill

cover, Chemosphere, 59, 387-395.

Kim, K. R., Park, J. S., Kim, M. S., Koo, N., Lee, S. H., Lee, J. S., Kim, S. C., Yang, J. E., Kim, J. G., 2010, Changes in heavy metal phytoavailability by application of immobilizing agents and soil cover in the upland soil nearby abandoned mining area and subsequent metal uptake by red pepper, Korean J. Soil Sci. Fert., 43, 864-871.

Kim, M. S., Koo, N., Kim, J. G., Yang, J. E., Lee, J. S., Bak, G. I., 2012, Effects of soil amendments on the early growth and heavy metal accumulation of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* Jusl. in heavy metalcontaminated soil, Korean. J. Soil Sci. Fert., 45, 961-967.

Kogbara, R. B., Al-Tabbaa, A., 2011, Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-activated slag stabilised/solidified contaminated soil, Sci. Total Environ., 409, 2325-2335.

Kostarelos, K., Reale, D., Dermatas, D., Rao, E., Moon, D. H., 2006, Optimum dose of lime and fly ash for treatment of hexavalent chromium–contaminated soil, Water, Air, Soil Pollut., 6, 171-189.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments–A Review, Waste Manag., 28, 215-225.

Lee, M. H., Jeon, J. H., 2010, Study for the stabilization of arsenic in the farmland soil by using steel making slag and limestone, Econ. Environ. Geol., 43, 305-314.

Lee, S., 2006, Geochemistry and parting of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea, Geoderma, 135, 26-37.

Lee, T. M., Lai, H. Y., Chen, Z. S., 2004, Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils, Chemosphere, 57, 1459-1471.

Lim, J. E., Ahmad, M., Usman, A. R., Lee, S. S., Jeon, W. T., Oh, S. E., Ok, Y. S., 2013, Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil, Environ. Earth Sci., 69, 11-20.

Lim, J. E., Kim, K. R., Lee, S. S., Kwon, O. K., Yang, J. E., Ok, Y. S., 2010, Stabilization of As (arsenic(V) or roxarsone) contaminated soils using zerovalent iron and basic oxygen furnace slag, J. Korean Soc. Environ. Eng., 32, 631-638.

Melamed, R., Cao, X., Chen, M., Ma, L. Q., 2003, Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application, Sci. Total Environ., 305, 117-127.

Mine Reclamation Corp., 2016, Yearbook of MIRECO statistics. 2015, Seoul.

Ministry of Environment, 2013, Korean ministry of environment standard, Sejong, Korea.

Ministry of Environment, 2016, Soil monitoring network and soil pollution survey result of 2014, Sejong, Korea.

Moon, D. H., Kim, K. Y., Yoon, I. H., Grubb, D. G., Shin, D. Y., Cheong, K. H., 2011, Stabilization of arsenic-contaminated mine tailings using natural and calcined oyster shells, Environ. Earth Sci., 64, 597-605.

Moon, D. H., Oh, D.-Y., Lee, S. J., Park, J.-H., 2010, Stabilization of as contaminated soils using a combination of hydrated lime, portland cement, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and NaOH, Korean J. Environ. Agric., 28, 47-53.

Ownby, D. R., Galvan, K. A., Lydy, M. J., 2005, Lead and zinc bioavailability to Eisenia fetida after phosphorus amendment to repository soils, Environ. Pollut., 136, 315-321.

Rha, C. Y., Kang, S. K., Kim, C. E., 2000, Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions, J. Hazard. Mater., 73, 255-267.

Son, J. H., Roh, H., Lee, S. Y., Kim, G. H., Park, J. K., Yang, J. K., Chang, Y. Y., 2009, Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils near abandoned mine with steel slag and CaO, J. Soil Groundw. Environ., 14, 78-86.

USEPA, Method 1311: Toxicity characteristic leaching procedure, In: test methods for the evaluation of solid waste: Laboratory manual physical chemical methods. SW-846, Office of Solid Waste, Washington, DC, 1992.

USEPA, Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, In: test methods for the evaluation of solid waste: Laboratory manual physical chemical methods. SW-846, Office of Solid Waste, Washington, DC, 2007.

USEPA, Method 9081: Cation-exchange capacity

(sodium acetate), In: Test methods for the evaluation of solid waste: Laboratory manual physical chemical methods. SW-846, Office of Solid Waste, Washington, DC, 1986.

Wang, Y. M., Chen, T. C., Yeh, K. J., Shue, M. F., 2001, Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site, J. Hazard. Mater., 88, 63-74.

Warren, G. P., Alloway, B. J., Lepp, N. W., Singh, B., Bochereau, F. J., Penny, C., 2003, Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides, Sci. Total Environ., 311, 19-33.

Yang, J. W., Lee, Y. J., 2007, Status of soil remediation and technology development in Korea, Korean Chem. Eng. Res., 45, 311-318.

Zemberyova, M., Bartekova, J., Hagarova, I., 2006, The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins, Talanta, 70, 973-978.

Zhao, H., Levi, C. G., Wadley, H. N. G., 2014, Molten silicate interactions with thermal barrier coatings, Surf. Coat. Tech., 251, 74-86.