

# 인산염을 이용한 납오염 토양의 고정화 (Immobilization of Pb-contaminated Soils using Phosphate)

박준형, 곽문용\*, 신원식\*

금오공과대학교 환경공학과, \*경북대학교 환경공학과 (wshin@kun.ac.kr)

## <요약문>

본 연구에서는 인산염을 이용하여 납으로 오염된 Clay 사격장과 인위적으로 오염시킨 자연토양의 중금속의 고정화 실험을 수행하였다. 인산염 고정화제로는 DAP (diammonium phosphate)를 사용하였다. DAP를 투입한 중금속 오염토양을 고정화 실험과 TCLP로 용출 하였을 때, 99% 정도 고정화되었다. 인산염 투입량이 증가할수록 고정화 효율은 증가하는 것으로 나타났으며, 최적 인투입량은 128 mmol as P/kg인 것으로 나타났다. DAP 투입량이 증가할수록 토양의 pH는 증가하는 것으로 나타났으며, 토양의 초기 pH 변화에 따라 고정화 효율은 크게 변하지 않은 것으로 나타났으나, pH가 높을수록 고정화 효율은 작은폭으로 증가하는 것으로 나타났다.

**Key Words** : Immobilization, Phosphate, DAP, Lead, Sequential Extraction

## 1. 서론

중금속에 의한 토양오염은 폐광지역이나 특정 산업활동 지역에서 보고되고 있으며, 1996년 1월부터 시행된 토양환경보전법에서 중금속 오염토양에 대한 복원을 의무화함으로써 현재 중금속 오염토양 복원기술력이 미약한 국내현실을 감안 할 때 적용성이 높은 중금속 오염토양 복원기술개발이 시급한 실정이다. 납과 같은 중금속 오염토양의 처리는 안정화 후 매립에 의존하고 있으며, 그밖에 토양세척과 같은 물리 화학적 방법 등이 적용되고 있는 것으로 알려져 있다. 중금속은 유기 화합물과는 달리 무해한 물질로 분해가 어려우므로 대부분의 기술은 흡착 또는 침전에 의한 오염 매질로 분리 또는 고정화에 의한 토양으로부터의 용출억제 등에 주력하고 있다. 최근 들어 미국 등에서 최종 폐기물의 침출 특성에 대한 규제가 강화되면서 고형화와 안정화 등은 오염물질의 최종처리를 위한 기술로 향 후 그 중요성과 기능이 더욱 증가할 것으로 보여 진다. 그 중 고정화, 안정화는 오염물의 용해도나 유동성을 제한하여, 환경에 미치는 영향을 최소화하는 기술로 일반적으로 첨가제를 이용하며, 화학적 반응을 수반한다. 현재까지의 연구 결과 납은 용해성 인산과 화학결합으로 매우 안정한 불용성 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구는 납으로 오염된 clay 사격장 토양과 인공오염 토양에 인산염비료를 첨가하여 토양내에 존재하는 중금속을 효과적으로 고정화시키기 위한 연구를 수행하였다.

## 2. 본론

### 2.1 시료 및 재료

본 연구에 사용된 시료는 대구광역시에 위치한 ○○ Clay 사격장(3.54 mmol as Pb/kg Soil)토양과 대구광역시 달성군 다사읍 야산에서 채취한 오염되지 않은 토양(이하 자연토)에 PbCl<sub>2</sub> (Shinyo Chemical Co. assay 98%) 17 mmol as Pb/kg로 오염시켜 사용하였으며, 인산염의 공급원으로는 경제성을 고려하여 상업용 비료인 DAP(Diammonium phosphate, 4mmol as P/kg 비료)를 사용하여 실험을 수행하였다.

### 2.2 중금속 고정화 효율 평가

중금속 고정화 효율은 Sequential Extraction(Tessier et al., 1979), Aqua regia(La. et al, 2000), 0.1N-HCl 추출(토양오염 공정시험법), TCLP (EPA Method)등에 따라 평가하였으며, 모든 시료는 2,000 rpm에서 20분간 원심 분리하여 상등액을 Cellulose Nitrate Membrane Filter(Whatman, 0.2 $\mu$ m)에 filtering 하여 AAs(Varian, AA-250)로서 중금속농도를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 DAP 투입량에 따른 납의 고정화 효율 평가

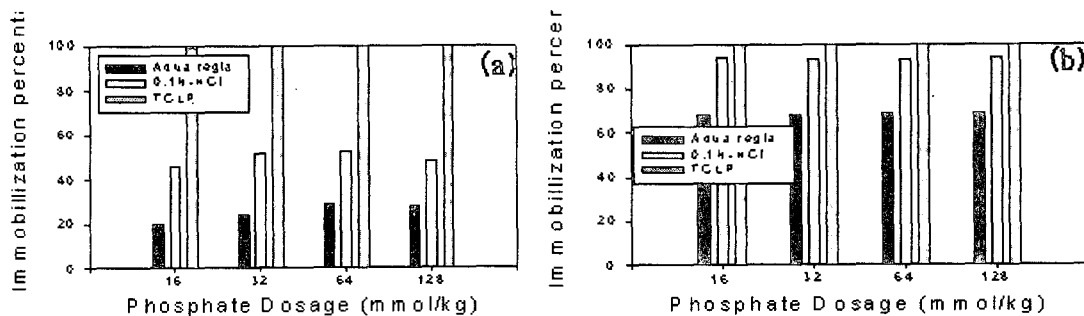


그림 1. 납으로 오염된 토양에 DAP 투입에 의한 고정화효율 평가

(a) Natural Soil (17 mmol as Pb/kg), (b) 사격장 토양 (3.54 mmol as Pb/kg)

그림 1은 토양시료에 DAP(Diammonium phosphate, 4mmol as P/kg 비료)투여량을 변화시켜 고정화 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. DAP를 16 mmol as P/kg에서 128 mmol as P/kg까지 투입하여 고정화 시킨 후 Aqua Regia, 0.1N-HCl, TCLP (EPA Method)로 추출하여 고정화율을 평가하였다. 자연토(17mmol as Pb/kg)에 Aqua Regia, 0.1N-HCl, TCLP를 이용하여 고정화율을 평가한 결과 인산염을 128 mmol as P/kg를 투여 하였을 경우 각각 28% (4.59mmol/kg), 65%(10.67 mmol as Pb/kg), 99%(16.24 mmol as Pb/kg)로 고정화효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 사격장 토양의 경우 Aqua regia, 0.1N-HCl, TCLP를 이용하여 고정화 실험을 수행한 결과 인투입 농도에 따른 고정화율은 유사하게 나타났으며, 각각의 효율은 69%(2.44 mmol as Pb/kg), 93%(3.29 mmol as Pb/kg), 99%(3.51 mmol as Pb/kg)인 것으로 나타났다.

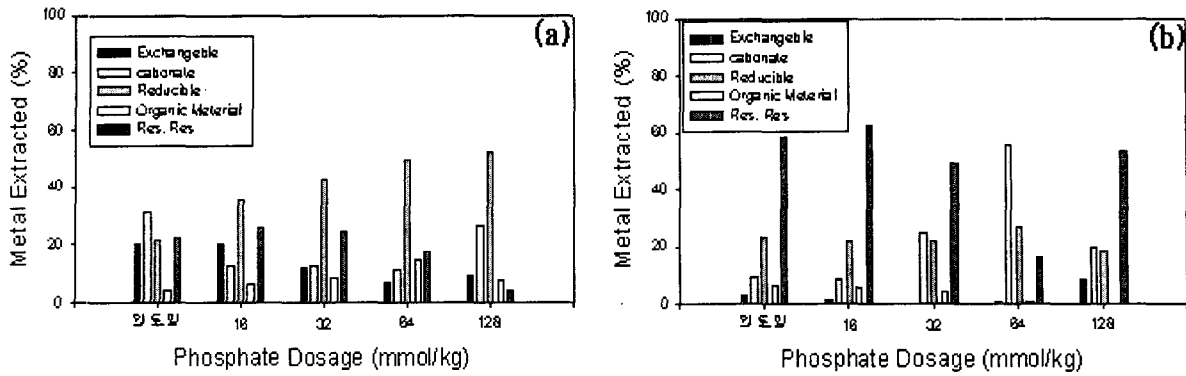


그림 2. DAP에 의한 납오염 토양의 고정화 후 Sequential extraction  
 (a) Natural Soil (17 mmol as Pb/Kg), (b) 사격장 토양 (3.54 mmol as Pb/kg)

그림 2는 납으로 오염된 Clay 사격장과 자연토에 납이 결합된 기작과 DAP를 투입하였을 경우 납의 분포현황을 나타낸 그림이다. 그림에서 자연토의 경우 연속 추출 결과 DAP를 투입량이 증가할수록 Exchangeable 형태의 납의 용출이 감소하였으며, Reducible (Fe and Mn)에 결합된 납의 용출량이 증가하는 것으로 나타났다. Organic material에 결합된 납의 추출이 점차적으로 소량 증가하는 것으로 나타났다, Residual Residue 형태 납의 추출이 감소하는 것으로 나타났다. 사격장 토양의 경우 Organic Material에 결합된 형태에서 납의 용출량이 감소하는 것으로 나타났으며, Reducible (Fe and Mn)에 결합된 납의 용출량은 증가하는 것으로 나타났다.

표 1. DAP 투입에 따른 납의 연속추출의 각 단계별 농도

	인투여량 mmol as P/kg	Total	Target form (mmol as Pb/Kg)				
			Exchangeable	Carbonate	Reducible	Organic Material Residual Residue	
자연토	원토양	17.53	3.58	5.54	3.83	0.70	3.87
	16	13.50	2.73	1.67	4.78	0.81	3.50
	32	12.68	1.52	1.62	5.39	1.02	3.13
	64	10.75	0.77	1.22	5.29	1.60	1.86
	128	2.90	0.27	0.76	1.52	0.23	0.12
사격장	원토양	5.99	0.51	1.19	1.09	0.01	3.18
	16	3.59	0.11	0.32	0.83	0.21	2.07
	32	2.71	0.04	0.227	0.59	0.14	1.70
	64	2.08	0.06	0.508	0.45	0.09	1.01
	128	0.74	0.06	0.408	0.19	0.006	0.12

표 1에서 나타낸 바와같이 DAP 투입량이 증가할수록 각 단계에서 추출되는 납의 양이 감소하는 것을 알 수 있으며, DAP량이 증가할수록 hydroxypyromorphite와 같은 불용성의 mineral이 증가하여 용출되는 납의 양이 감소하는 것으로 사료된다.

### 3.2 토양의 pH 변화에 따른 납의 고정화

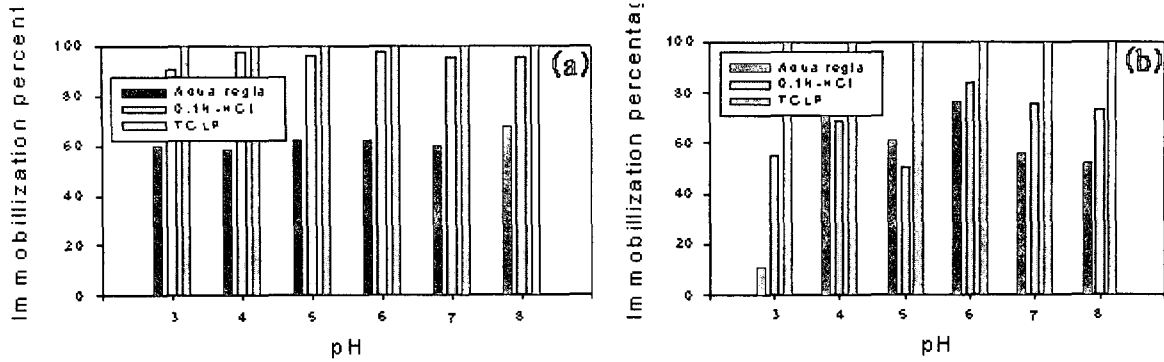


그림 3. 납으로 오염된 토양에 pH변화에 의한 고정화 평가

(a) Natural Soil (17 mmol as Pb/Kg), (b) 사격장 토양 (3.54mmol as Pb/kg)

그림 3은 pH 변화가 납으로 오염된 자연토와 사격장 토양의 DAP투여에 의한 중금속 고정화에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 고정화 실험 수행 후, Aqua Regia, 0.1N-HCl, TCLP에 의해 고정화효율을 평가한 결과, pH 6에서 고정화 효율이 각각 62% (10mmol as Pb/Kg), 97% (15.92mmol as Pb/kg), 99% (16.25 mmol as Pb/kg)로 나타났다. 납으로 오염된 사격장 토양에 고정화 실험을 수행 후 Aqua Regia, 0.1N-HCl, TCLP (EPA Method)로 추출하여 고정화율을 평가한 결과, pH 6에서 고정화 효율이 각각 76% (2.69mmol as Pb/Kg), 84% (2.98mmol as Pb/kg), 99% (3.51 mmol as Pb/kg)로 나타났다.

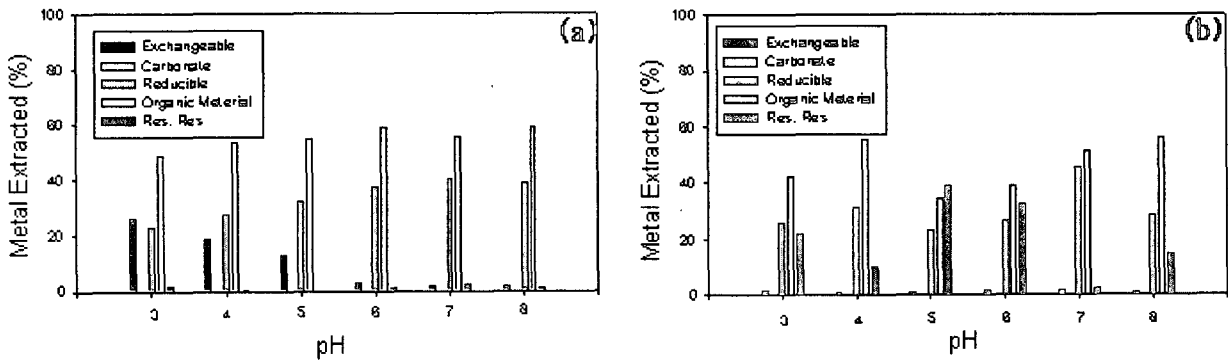


그림 4. pH 변화가 납으로 오염된 토양의 고정화에 미치는 영향

(a) Natural Soil (17 mmol as Pb/Kg), (b) 사격장 토양 (3.54 mmol as Pb/kg)

그림 4와 표 2에서 나타낸 바와같이 자연토양에서는 pH가 높아질수록 Exchangeable 형태 납의 추출이 감소되는 것으로 나타났으며, Reducible과 Organic Material과 결합된 납의 추출이 증가하는 것으로 나타났다. Carbonate와 결합된 납은 추출되지 않는 것으로 나타났다. 사격장 토양에서는 모든 범위의 pH에서 Exchangeable 형태 납의 추출이 매우 작은 것으로 나타났으며, Reducible(Fe and Mn)에 결합되는 납의 추출이 소폭 증가하는 것으로 나타났다.

표 2. pH 변화에 따른 납의 연속추출의 각 단계별 농도

	pH	Total	Target form (mmol as Pb/Kg)				Residual Residue
			Exchangeable	Carbonate	Reducible	Organic Material	
자연토	3	4.99	1.32	0	1.16	2.44	0.08
	4	4.52	0.84	0	1.24	2.41	0.03
	5	4.12	0.55	0	1.32	2.25	0.002
	6	3.62	0.11	0	1.36	2.12	0.03
	7	3.47	0.06	0	1.37	1.93	0.08
	8	3.39	0.05	0	1.32	1.99	0.03
사격장	3	2.16	0.029	0.173	0.562	0.915	0.479
	4	1.93	0.022	0.050	0.593	1.074	0.188
	5	2.11	0.023	0.047	0.491	0.728	0.822
	6	1.87	0.023	0.04	0.502	0.734	0.612
	7	1.53	0.018	0	0.698	0.787	0.029
	8	1.46	0.012	0	0.415	0.823	0.214

토양의 pH가 높을수록 연속추출 각 단계에서 추출되는 납의 양이 소폭으로 감소하는 것을 알 수 있으며, 인산염의 투입량이 많을수록 고정화 효율이 높은 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

- 1) DAP 투입량이 증가할수록 pH가 높아질수록 오염토양의 고정화 반응이 증가하여 불용성의 hydroxypyromorphite를 형성하였고, 고정화 효율도 증가하여 90%이상을 나타내었다.
- 2) 연속추출 결과 DAP 투입량이 증가할수록 자연상태에서 쉽게 침출되는 Exchangeable 형태의 납의 분포율과 양이 감소하였으며, 고정화 효율도 증가한 것으로 나타났다.
- 4) 연속추출 결과 DAP 투입량이 증가할수록 Carbonate에 결합된 납의 분포율이 감소하였으며, 거의 용출되지 않는 것으로 나타났다. 즉, Carbonate에 결합된 납은 인산염과 쉽게 결합하여 안정화, 고정화 되는 우선순위가 높다고 사료된다.
- 3) 연속추출 결과 DAP 투입량이 증가하거나 pH가 변하여도 Reducible에 결합된 납의 분포율과 용출량의 변화율이 낮거나 용출량이 증가하는 것으로 나타났으나, TCLP에 의한 고정화 평가에서는 고정화 효율이 95% 이상으로 나타났다. 즉, Reducible에 결합된 납은 Fe나 Mn에 강하게 결합되어 자연상태에서 쉽게 탈착되지 않으며, 인산염과 결합하여 안정화, 고정화 되는 우선순위가 낮다고 사료된다.

#### 사사

본 연구는 산자부 “한-호 국제협력기술개발사업”의 일환으로 수행되고 있으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. P. Theodoratos, N. Papassiopi, A. Xenidis, Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metal in contaminated soils from lavrion, *Journal of Hazardous Materials*, B94, 135-146, 2002
2. G. M. Hettiarachchi, G. M. Pierzynski, M. D. Ransom, In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide, *Environ. Sci. Technol.* 34, 4614-4619, 2000
3. R. Melamed, X. Cao, M. Chen, L. Q. Ma, Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application, *The Science of the Total Environment*, 305, 117-127, 2003
4. 강정우, 최태범, 선용호, 장윤영, Phosphate를 이용한 중금속 오염토양의 안정화, *대한환경공학회 논문집*, 25(5), 554-559, 2003