

인산염 비료 및 레드머드를 이용한 중금속 오염 광미의 안정화

강신현¹ · 안준영¹ · 황경엽¹ · 서정윤¹ · 김재곤² · 송호철³ · 임수빈⁴ · 황인성^{1*}

¹부산대학교 사회환경시스템공학과

²한국지질자원연구원 지구환경연구본부

³세종대학교 환경에너지융합학과

⁴경성대학교 환경공학과

Stabilization of Heavy Metal-Contaminated Mine Tailings Using Phosphate Fertilizers and Red Mud

Sin-Hyun Kang¹ · Jun-Young Ahn¹ · Kyung-Yup Hwang¹ · Jeong-Yun Seo¹ · Jae Gon Kim²
Hocheol Song³ · Soo-Bin Yim⁴ · Inseong Hwang^{1*}

¹Department of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University

²Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

³Department of Environment and Energy, Sejong University

⁴Department of Environmental Engineering, Kyungsoong University

ABSTRACT

The objectives of this study were to investigate the efficiencies of the stabilizers such as mono-potassium phosphate (MKP), phosphate fertilizer and red mud in treating the mine tailings contaminated with heavy metals and to characterize the changes in fractionations of the heavy metals during the stabilization. The TCLP results showed that the stabilization efficiencies of Cd, Pb and Zn increased with the increase in the stabilizer dosage and the reaction times. MKP showed the highest efficiencies for the heavy metals stabilization among the stabilizers tested. When the mine tailings were amended with MKP, the TCLP concentrations of Cd, Pb and Zn were reduced by 79~97%, 61~84%, and 89~99%, respectively. When the composite stabilizers, MKP/phosphate fertilizer or MKP/red mud, were used, the stabilization efficiencies were lower than when MKP was used as a single stabilizer. The sequential extraction results showed that carbonates fraction of Cd and Zn increased generally. Especially, when red mud was used, carbonates fraction of Cd and Zn increased 5 and 18 times, respectively. In the case of Pb, the treatment with MKP increased residual fraction by 10 times. The results showed that MKP was the most effective in stabilizing the heavy metals (Cd, Pb and Zn) to improve the efficacy of the composite binders.

Keywords : Stabilization, Heavy metal, Mine tailings, Phosphate fertilizer, Red mud

1. 서 론

최근 환경부에서 전국 110개 폐금속광산 주변지역의 토양 및 수질 오염을 조사한 결과 95%인 105개 광산에서 니켈, 비소, 아연, 카드뮴, 납 등의 항목이 토양 및 수질 기준을 초과한 것으로 나타났으며 특히 61개 광산은 토양 오염대책기준을 초과하여 오염정도가 심각한 것으로 보고

되었다(환경부, 2010). 폐금속광산 주변지역에서 성장하는 작물은 비오염지역에서 자란 작물에 비하여 많은 양의 중금속을 포함하고 있으며 다양한 변형과 먹이사슬 경로를 통해 동물 및 인체에 농축되는 환경문제를 초래할 수 있다(Alloway et al., 1990; Jackson et al., 1990; Jung, 1995).

토양 내 중금속의 이동성과 용해도는 토양의 pH, 산화

*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

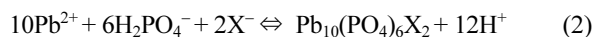
원고접수일 : 2011. 7. 1 심사일 : 2011. 8. 25 게재승인일 : 2011. 8. 25

질의 및 토의 : 2011. 12. 31 까지

환원전위, 양이온교환능(Cation Exchange Capacity; CEC) 등의 다양한 환경조건에 영향을 받는다. 특히 토양의 pH는 직간접적으로 중금속의 용해/침전, 환원/산화, 흡착/탈착 반응에 큰 영향을 미치는 인자로서 중금속의 생이용성(bioavailability)과 밀접한 관계가 있다(Naidu et al., 1997; Krebs et al., 1998). 토양의 pH가 증가하면 토양표면의 음전하 밀도가 증가하여 대부분 양전하를 띠고 있는 중금속을 흡착하게 되어 토양 내 중금속의 이동성과 용해도를 감소시키며, 이는 중금속의 식물유효성을 떨어뜨리는 역할을 하게 된다(Alloway et al., 1990; Naidu and Harter, 1998).

중금속으로 오염된 토양을 처리하는 방법으로 토양 세척법, 토양 세정법, 동전기법, 고형화/안정화법 등이 존재하고 있으나, 광산지역의 경우 오염 특성과 위치적인 문제 등으로 인해 적용할 수 있는 처리방법이 제한적이다. 이러한 광산 지역의 경우 안정화제와 오염물질의 물리화학적 반응을 통해 오염물질의 용해도, 유동성 또는 독성을 최소화 할 수 있는 형태로 변환시킬수 있는 in-situ 중금속 처리 기술인 안정화법이 효과적인 것으로 평가되어 진다(정명채, 2005; Yukselen and Alpaslan, 2001).

안정화법은 대상 중금속의 종류에 따라 다양한 물질이 사용될 수 있으며, 대표적으로 인산염계, 금속 산화물계, 산업부산물계 물질 등이 안정화제로 중금속 안정화에 적용되고 있다. 이러한 다양한 안정화제 중 인산염계 및 금속 산화물계 물질은 카드뮴, 납, 아연의 안정화에 효과적인 것으로 연구되었다(Kumpiene et al., 2008). 인산염계 물질로 인광석, apatite, 인산, three super phosphate(TSP), sodium/potassium phosphate 등이 있으며, Cao et al. (2004)의 연구에서는 인산염계 물질이 이온교환, 착화합물 형성, 침전, 치환의 복합적인 반응을 통해 중금속의 안정화가 이루어 진다고 보고하였다. 특히 아래의 반응식과 같이 산성 조건에서 인산염과 중금속의 용해/침전반응에 의해 생성되는 pyromorphite($Pb_{10}(PO_4)_6X_2$; $X = OH^-, Cl^-, F^-$)와 같은 물질은 용해도와 생이용성(bioavailability)이 낮은 것으로 알려져 있다(Hettiarachchi et al., 2001; Scheckel and Ryan, 2003).



대표적인 금속 산화물계 물질로는 철산화물 등이 있으며, 금속 산화물이 중금속과 반응을 통해 불용성 물질을 형성하여 안정화 시키는 것으로 알려져 있다(Leupin and Hug, 2005). 특히 알루미늄 제련과정 중 생성되는 산업부

산물인 레드머드는 Fe_2O_3 과 Al_2O_3 를 다량 포함하고 있으며, 이를 이용한 중금속 안정화에 관한 연구가 다수 수행되어졌다. Brunori et al.(2005)은 레드머드를 안정화제로 사용하여 중금속 안정화 실험한 결과 카드뮴과 아연의 경우 99% 이상 안정화되었다고 보고하고 있으며, 배재흠김정식(1998)은 레드머드의 강한 알칼리성분으로 인해 카드뮴, 납, 아연의 안정화효율이 높게 나타났다고 보고하고 있다. 이와 같이 레드머드는 카드뮴, 납, 아연의 안정화에 효과적이며, 레드머드에 존재하는 Al, Fe 산화물과의 공침 또는 산화물 내부에 존재하는 ligand와의 착화합물(specific inner-sphere complex)형성에 의해 중금속을 안정화시키는 것으로 알려져 있다(Brown et al., 2005; Ciccu et al., 2003; Lombi et al., 2002; Sontona et al., 2006).

중금속으로 오염된 토양의 안정화 처리 후 용출법과 연속추출법을 사용하여 안정화 성능 및 중금속의 존재형태의 변화를 평가할 수 있다. 용출법 중 중금속의 이동성 등을 평가하기위해 사용되는 TCLP는 안정화 성능을 평가하기 위해 많이 사용되어지고 있다. 연속추출법 중 Tessier et al.(1979)가 제안한 연속추출방법은 중금속의 존재형태를 파악하기 위해 많이 사용되어지고 있으며 exchangeable, carbonates, Fe&Mn 산화물, organic, residual의 5가지 형태로 분류하고 있다. Exchangeable 형태는 결합력이 약하여 교란이나 pH 변화에 의해 쉽게 탈착, 이동될 수 있어 토양 내 중금속의 이동성에 가장 큰 영향을 미칠 수 있다. Carbonates 형태는 토양의 pH가 낮아지면 쉽게 용출될 수 있으며, 나 토양의 pH가 낮은 조건으로 변화지 않는다면 exchangeable 형태보다 다소 안정한 형태라 할 수 있다. Fe&Mn 산화물 형태는 혐기성 상태로 될 때 환원작용에 의해 용출이 일어날 가능성이 있지만 금속 산화물 격자 내부에 흡착되어 있는 음이온과 공유 또는 배위결합화합물(inner sphere complex)을 형성하고 있는 경우 환원조건으로 변하더라도 용출이 일어나지 않을 수 있으며, organic 형태는 호기성 상태에서 유기물의 분해시 용출이 일어날 수 있으나 혐기성 상태가 유지된다면 안정한 형태를 유지할 수 있는 것으로 알려져 있다. Residual 형태는 자연환경에서 거의 용출이 되지 않으나 제한적으로 풍화 및 분해(decomposition) 등에 의해서 용출이 일어날 수 있다(Kim et al., 2005; 2006).

본 연구에서는 복합 중금속으로 오염된 광미를 이용한 안정화제 선별실험을 통해 높은 안정화 효율을 보인 mono-potassium phosphate(MKP), 천연인회석비료, 레드머드를 안정화제로 선정하였다. 선정된 안정화제를 단일

Table 1. Characteristics of the mine tailings

	pH	CEC (meq/100 g)	Concentration (mg/kg)		
			Cd	Pb	Zn
A광산	6.1	25.2	62.4	341	-
B광산	3.4	25.2	113	26.3	2,581

Table 2. Characteristics of the stabilizers

	MKP	Phosphate Fertilizer (PF)	Red Mud (RM)	
pH	4.3	9.6	11.5	
Water content (%)	0.20	0.019	1.31	
Organic matter (%)	-	0.36	7.16	
CEC (meq/100 g)	-	0.31	0.50	
Cd (mg/kg)	-	0.13	0.43	
Pb (mg/kg)	-	2.97	31.7	
Zn (mg/kg)	-	9.17	4.77	
Chemical phase (%)	CaO	-	70.9	7.01
	SiO ₂	-	15.2	9.85
	Fe ₂ O ₃	-	1.23	41.03
	Al ₂ O ₃	-	-	21.8
	P ₂ O ₅	52	0.62	-
	K ₂ O	-	0.35	0.16
	MgO	34	3.72	0.27
	Others	14	7.98	19.88

및 혼합하여 안정화 실험을 수행하였으며, 첨가량과 반응 시간에 따른 안정화 효율 및 안정화 전후의 중금속 존재 형태를 용출실험과 연속추출법을 통해 파악하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 광미

본 연구에 사용된 광미는 중금속으로 오염된 A광산과 B광산에서 채취하였으며 풍건시킨 후 2 mm 이하의 입경을 가진 광미를 분류하여 실험에 사용하였다. 광미의 pH(ORION 5 STAR, Thermo)는 토양공정시험법에 준하여 측정하였으며 CEC(cation exchange capacity)는 EPA method 9081을 따랐다. 광미의 중금속 농도는 혼합산(HNO₃, HClO₄, HF)을 이용하여 추출하여 ICP-AES(OPTIMA 2100DV, Perkin Elmer)로 분석하였다. 광미의 pH, CEC, 중금속 농도는 Table 1에 나타내었다. 여기서 A광산의 광미는 안정화제 선별실험에 사용하였으며, B광산의 광미는 안정화 실험에 사용하였다. A광산과 B광산의 광미 pH는 각각 6.1, 3.4로 약산성 및 산성 토양에

해당되었으며, 광미의 CEC는 25.2 meq/100 g으로 점토의 76~100 meq/100 g보다는 낮은 값을 나타내었다. 중금속 분석결과 A광산과 B광산의 광미는 각각 납과 아연의 오염도가 상대적으로 높게 나타났다.

2.1.2. 안정화제

본 연구에서는 선별실험을 통해 선정된 Mono-Potassium Phosphate(MKP; KH₂PO₄), 천연인회석비료(Phosphate Fertilizer, PF), 레드머드(Red Mud; RM)를 안정화제로 사용하였으며, 수용성인 MKP를 제외한 안정화제는 150 μm 체를 통과한 것을 사용하였다. 안정화제의 물리·화학적 특성을 Table 2에 나타내었으며, 안정화제의 CEC는 낮게 나타났다. MKP와 천연인회석 비료는 중금속 농도가 B광산의 광미보다 상대적으로 낮게 나타났으나 레드머드의 경우 납 농도(31.7 mg/kg)는 광미의 농도보다 높게 나타났다. XRF 분석결과 MKP는 P₂O₅(52%)와 K₂O(34%), 천연인회석비료는 CaO(70.9%)와 SiO(15.2%), 레드머드는 Fe₂O₃(41.03%)와 Al₂O₃(21.8%)의 구성성분이 높게 나타났다.

2.2. 안정화 실험

2.2.1. 안정화제 선별실험

A광산의 광미 5.0 g에 각각 1.0 g의 레드머드, Fly ash, MKP, 석회석, 천연인회석비료를 혼합한 후 3.0 mL의 물을 첨가하여 1일 동안 rotator를 이용하여 30 rpm으로 교반하였다. 반응 7일후 5단계 연속추출 중 1·2·3단계까지 추출하여 0.45 µm membrane filter로 여과한 후 2% HNO₃로 진정(quenching)하고 ICP-AES로 중금속 농도를 분석하여 안정화를 평가하였다.

2.2.2. 단일 및 혼합 안정화제를 이용한 중금속 안정화 실험

B광산의 광미 40 g에 단일 안정화제(MKP, 천연인회석비료, 레드머드)와 혼합 안정화제(MKP/천연인회석비료, MKP/레드머드를 1:1 비율로 혼합)를 광미의 질량대비 10, 20, 40% 첨가하여 200 mL 유리병에 담에 tumbler에서 15 rpm으로 1일동안 교반하였다. 여기에 40 mL의 증류수를 첨가하여 tumbler에서 15 rpm으로 1일동안 교반한 후 수분의 증발을 막기 위해 밀봉하여 보관하였다. 샘플링 시간(2, 7, 14일)에 따라 추출하여 안정화 효율을 평가하였다.

2.3. 안정화 평가

2.3.1. 용출실험

단일 및 혼합 안정화제로 처리한 광미의 안정화 효율을 평가하기 위해 반응 시간이 2, 7, 14일 경과한 샘플에 대하여 TCLP(EPA Method 1311, USEPA)를 사용하였다. TCLP법은 pH에 따라 Table 3에 제시한 용매를 사용하여

샘플과 용매를 1:20으로 혼합하여 30 ± 2 rpm에서 18시간 교반하였다. 교반된 샘플은 3000 rpm에서 원심분리한 후 0.45 µm membrane filter로 여과하고 2% HNO₃로 진정하여 ICP-AES로 분석하였다

2.3.2. 연속추출

단일 및 혼합 안정화제로 안정화 처리 전후의 광미 내 중금속 존재형태의 변화를 파악하기위하여 안정화제를 광미의 무게 대비 20% 첨가한 후 14일 반응이 경과한 샘플에 대해 연속추출을 수행하였다. 본 실험에 사용한 연속추출은 Tessier 등(1979)이 고안한 방법을 수정하여 사용하였으며 Table 4에 나타내었다. 추출된 샘플은 3000 rpm에서 원심분리한 후 0.45 µm membrane filter로 여과하고 2% HNO₃로 진정(quenching)하여 ICP-AES로 분석하였다

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 안정화제 선별실험

본 실험에서는 최근 국내외에서 연구되어 중금속 안정화에 효과가 있다고 알려진 안정화제를 1차적으로 선별하고자 하였으며, 시험대상으로는 석회, 인산염계 개량제인 MKP와 천연인회석비료, 산업부산물인 레드머드와 Fly ash를 사용하였다. Tessier가 제안한 중금속의 존재형태 중 exchangeable과 carbonates 형태는 중성이나 약산성에서 쉽게 용출될 수 있는 부분이다. Fe&Mn 산화물 형태는 혐기성 상태로 될 때 환원작용에 의해 용출될 수 있으나 이 존재형태는 전 단계 추출에서 carbonates 형태가 완전

Table 3. Procedures for TCLP extraction

	Soil pH	Extraction methods
Fluid #1	< 5.0	증류수 500 mL에 glacial acetic acid 5.7 mL 가하고 1 N NaOH 64.3 mL를 가한 후 1 L로 함 (pH 4.93 ± 0.05)
Fluid #2	> 5.0	증류수에 glacial acetic acid 5.7 mL 가하여 1 L로 함 (pH 2.88 ± 0.05)

Table 4. Steps for sequential extraction procedure (SEP)

Step	Extractant	Target
Fraction I	• 시료 1 g을 pH 7로 조절된 1 M MgCl ₂ 20 mL에 첨가하여 2시간동안 교반하여 추출	Exchangeable
Fraction II	• pH 5로 조절된 1 M NaOAc를 20 mL 첨가하여 6시간 동안 교반하여 추출 (23 ± 2°C)	Carbonates
Fraction III	• pH 2로 조절된 0.04 M NH ₂ OH · HCl과 25% HOAc 혼합용액을 20 mL 첨가하여 추출 (77°C)	Fe & Mn oxide
Fraction IV	• 85°C에서 0.02 M HNO ₃ 3 mL와 30% H ₂ O ₂ 8 mL를 첨가하여 2시간 동안 교반시키면서 추출 • 추출된 샘플을 냉각시킨 후 3.2 M NH ₄ OAc를 10 mL를 첨가하여 30분 동안 교반하여 추출	Organic
Fraction V	• HClO ₄ 2.5 mL와 HF 5 mL를 각각 첨가하여 흰색연기가 발생하지 않을 때까지 110°C에서 가열한 후 2% HNO ₃ 로 추출	Residual

Table 5. The amounts of Cd and Pb leached from the sequential extraction(1~3 steps) of the initial screening samples

		Control	Fly ash	Lime	PF	RM	MKP
Cd (mg/kg)	Exchangable	2.35	2.40	0.08	2.03	1.80	1.75
	Carbonates	16.5	1.58	2.08	0.33	0.35	0.13
	Fe & Mn oxide	6.45	0.80	3.80	0.40	1.30	2.15
	Total	25.3	4.78	5.96	2.76	3.45	4.03
Pb (mg/kg)	Exchangable	0	0	0	0	0	0
	Carbonates	58.5	5.73	5.45	0.30	0	0
	Fe & Mn oxide	189	224	206	99.4	167	16.2
	Total	247.5	229.73	211.45	99.7	167	16.2
pH		5.61	7.40	12.45	7.18	7.31	6.25

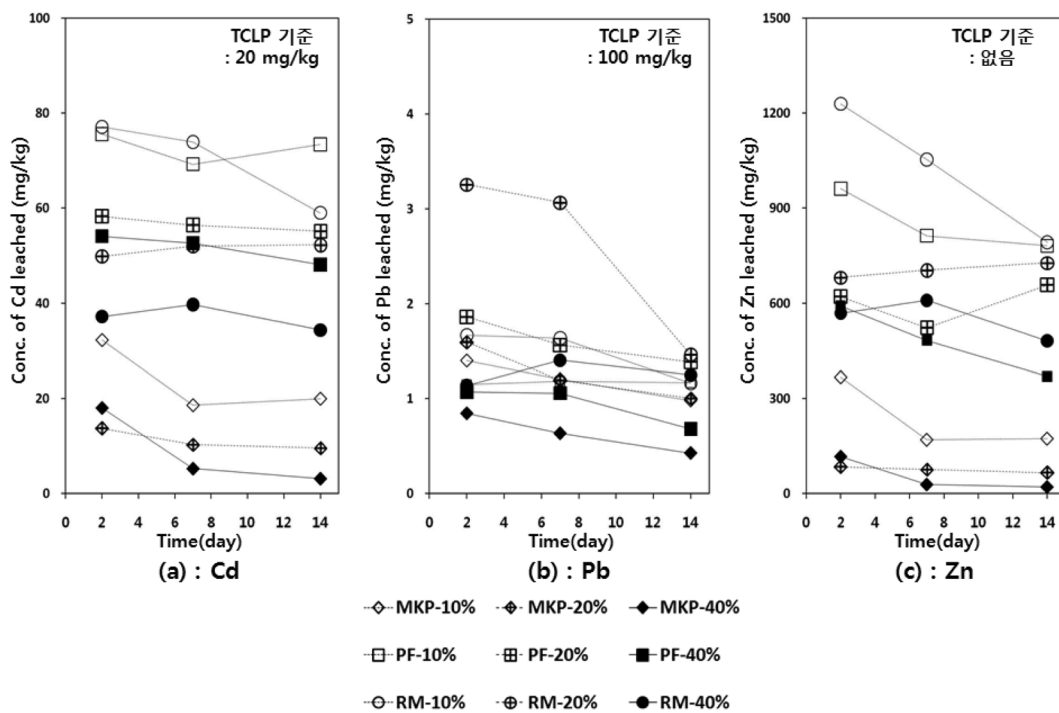


Fig. 1. Concentrations of Cd, Pb, and Zn leached from the stabilized mine tailings (TCLP test).

히 용출되지 않았을 경우 높게 검출되며, 전 용출단계에서 철과 망간성분이 용출되었다면 이 형태는 낮게 검출된다(Anju and Banerjee, 2010). 따라서 생이용성(bioavailability)이 높다가 판단되는 연속추출 중 1·2·3단계까지의 추출을 통해 안정화제의 성능을 평가하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 추출된 총 중금속의 양으로 안정화제 성능을 평가한 결과 카드뮴의 경우 천연인회석비료 > 레드머드 > MKP > Fly ash > 석회석, 납의 경우 MKP > 천연인회석비료 > 레드머드 > 석회석 > Fly ash 순으로 높은 안정화 효율을 보였다. 선별실험을 통해 카드뮴과 납에 대해 상대적으로 높은 안정화 효율을 보인 MKP, 천연인회석비료, 레드머드를 본 연구를 통해 개발

하고자하는 안정화제로 선정하였다.

3.2. 단일 안정화제를 이용한 중금속 오염 광미의 안정화

3.2.1. TCLP를 이용한 Cd, Pb, Zn의 안정화 성능 평가

안정화제에 의한 광미의 중금속 안정화 성능을 평가하기 위해 중금속 오염 광미에 각각의 안정화제를 광미 무게 대비 10, 20, 40% 첨가한 후 2, 7, 14일 경과한 시료에 대해 TCLP법으로 용출실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 안정화제 첨가량과 반응시간이 증가할수록 카드뮴, 납, 아연의 용출농도는 감소하는 경향을 보였으며 특히 안정화제로 MKP를 첨가하였을 때 중금속의 용출농도가 가장 낮았다. 안정화 처리 14일 경과

Table 6. Final pH values of the stabilized mine tailings

	MKP	PF	RM	MKP + PF	MKP + RM
10%	4.23	6.07	6.49	5.45	5.76
20%	4.67	6.70	7.72	6.45	6.45
40%	4.96	6.63	7.46	7.72	6.94

후 pH는 Table 6에 나타내었는데, 각 안정화제의 첨가량이 증가할수록 최종 pH는 증가하는 경향을 보였다.

카드뮴의 경우 안정화제를 첨가하지 않은 광미에서는 94.02 mg/kg이 용출되었으며 이는 TCLP 기준인 20 mg/kg을 초과하는 값이다. 안정화 처리 14일 경과 후 용출된 카드뮴의 농도는 MKP > 레드머드 > 천연인회석비료 순으로 높았다. MKP를 광미 대비 10, 20, 40% 첨가하였을 때 용출농도가 각각 19.9, 9.57, 3.14 mg/kg으로 TCLP 기준(20 mg/kg) 이하로 나타났지만 천연인회석비료와 레드머드를 첨가하였을 때는 용출농도가 기준보다 높았다(Fig. 1(a)). 납의 경우 안정화제를 첨가하지 않은 광미에서는 2.58 mg/kg이 용출되었으며 이는 TCLP 기준(100 mg/kg)보다 낮은 값이다. 안정화 처리 14일 경과 후 용출된 납의 농도는 MKP > 천연인회석비료 > 레드머드 순으로 높았다. MKP를 광미 대비 10, 20, 40% 첨가하였을 때 용출농도가 각각 0.98, 1.0, 0.43 mg/kg이었으며, 안정화제를 첨가하지 않은 광미 대비 납의 용출농도는 각각 62, 61, 84% 감소하였다(Fig. 1(b)). 아연의 경우 안정화제를 첨가하지 않은 광미에서는 1558 mg/kg이 용출되었다. 안정화 처리 14일 경과 후 용출된 아연의 농도는 MKP > 천연인회석비료 > 레드머드 순으로 높았다(Fig. 1(c)). MKP를 10, 20, 40% 첨가하였을 때 아연의 용출농도가 각각 173, 65.5, 20.1 mg/kg이 용출되었으며, 안정화제를 첨가하지 않은 광미 대비 납의 용출농도는 각각 89, 96, 99% 감소하는 것으로 나타났다.

용출 실험을 통해 카드뮴, 납, 아연에 대한 안정화 효율을 살펴본 결과 MKP > 천연인회석비료 > 레드머드 순으로 나타났다. 선별실험 결과와 상이한 것은 각각 실험에 사용한 광미의 중금속 존재형태가 다르기 때문인 것으로 판단된다. 가장 높은 안정화 효율을 나타낸 MKP의 중금속 안정화 정도는 아연 > 카드뮴 > 납 순으로 나타났다. 토양의 pH, CEC(Cation Exchange capacity), 유기물 함량 등은 중금속 안정화에 영향을 미친다. 본연구 결과와 상이하게 황안나 외(2007)는 인산염(KH₂PO₄)을 이용하여 카드뮴, 납, 아연을 인위적으로 오염시킨 토양을 안정화 처리한 결과 납 > 카드뮴 > 아연 순으로 안정화 효율이 높았다고 보고하였으며 이는 오염 토양의 특성 및 중금속의

존재형태의 차이 때문인 것으로 판단된다. 또한 반응 14일 후의 pH는 MKP를 첨가하였을 때 4.23~4.96으로 천연인회석비료와 레드머드를 첨가 시 각각 6.07~6.67, 6.49~7.72인 것에 비해 상대적으로 낮은 pH를 보여 미생물, 동식물의 성장 등의 환경적인 측면을 고려해 볼 때 단점으로 작용할 수 있다고 판단된다(Table 6).

3.2.2. 연속추출을 이용한 Cd, Pb, Zn의 안정화 성능 평가

MKP, 천연인회석비료, 레드머드의 첨가에 따른 카드뮴, 납, 아연의 존재형태 변화를 파악하기 위해 광미의 무게 대비 20%의 안정화제를 각각 첨가하여 14일 동안 안정화 처리 후 연속추출법을 통해 존재형태 변화를 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 (a)와 (c)에 나타난 바와 같이 카드뮴과 아연은 안정화 처리 후 exchangeable 형태가 감소하고 carbonates 형태가 증가하였으며 특히 레드머드를 첨가하였을 때 carbonates 형태의 증가가 우세하였다. Carbonates 형태는 산성조건에서 용출이 가능한 형태로 안정화 정도가 높다고 할 수 없으나 급격한 pH 변화나 낮은 pH로 자연환경이 변하지 않을 경우 식물이 흡수하기 어려운 형태이다(Maiz et al., 1997; 2000). 안정화제 첨가에 따라 산성영역의 광미 pH가 약산성 또는 중성영역으로 증가하였으므로 carbonates 형태로의 전환도 중금속 안정화에 상당 부분 기여할 수 있을 것으로 추측된다. 납의 경우 안정화 처리 후 가장 안정적인 존재형태인 residuals 형태가 증가하였으며 특히 MKP를 첨가하였을 때 residuals 형태의 증가가 우세하였다.

카드뮴에 대한 결과를 자세히 살펴보면(Fig. 2(a)), 안정화 처리를 하지 않은 광미의 경우 자연 상태에서 쉽게 용출 가능한 exchangeable 형태가 62%를 차지하였다. MKP, 천연인회석 비료, 레드머드로 안정화 처리 후 exchangeable 형태는 감소하여 각각 47, 44, 20%의 비중을 보였으며 carbonates와 Fe&Mn 산화물 형태가 증가하였다. 특히 carbonates 형태는 MKP, 천연인회석 비료, 레드머드를 첨가하였을 때 각각 25, 41, 50%로 존재하고 있었으며 이는 안정화 처리를 하지 않은 광미의

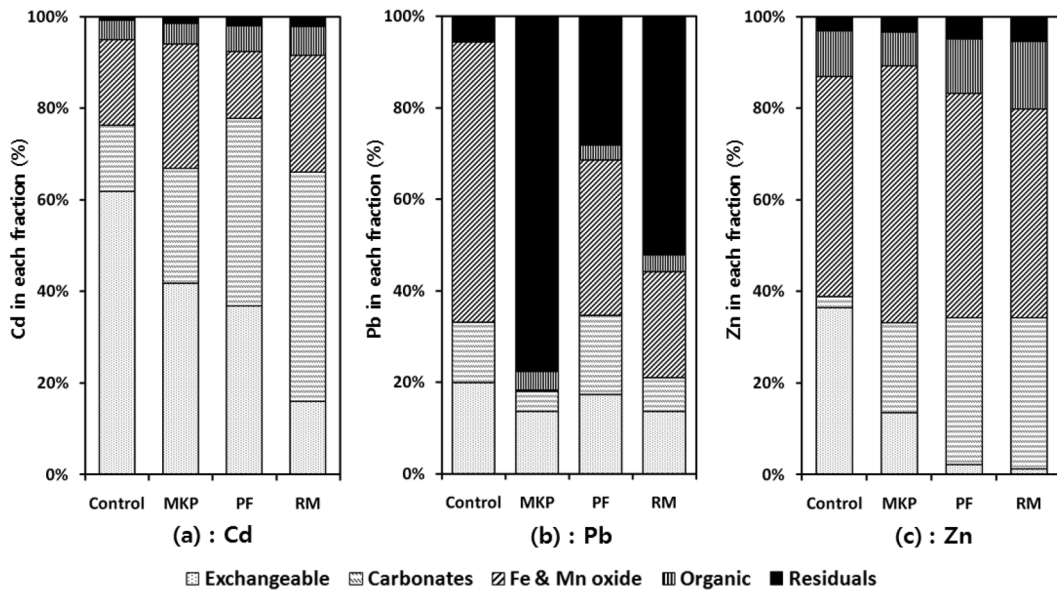


Fig. 2. Changes in the fractionations of the heavy metals in the stabilized mine tailings when the 20% stabilizer was used.

carbonates 형태(14%)보다 각각 1.7, 2.8, 3.5배 증가를 나타낸다.

납에 대한 결과를 살펴보면, 안정화 처리를 하지 않은 광미의 경우 Fe&Mn 산화물 형태가 61%로 가장 높은 비중을 나타내었으며, 가장 안정화된 형태인 residuals 형태는 1.8%의 비율이었다. MKP, 천연인회석 비료, 레드머드로 안정화 처리 후 residuals 형태는 각각 약 78, 28, 52%로 존재하고 있었으며 광미의 residuals 형태(5.6%)보다 각각 약 14, 5, 9배 증가하였다.

아연에 대한 결과를 살펴보면, 안정화 처리를 하지 않은 광미의 경우 exchangeable과 Fe&Mn 산화물 형태가 각각 37, 48%로 높은 비율로 존재하였다. MKP, 천연인회석 비료, 레드머드로 안정화 처리 후 carbonates 형태가 각각 약 20, 32, 33%로 존재하고 있었으며 광미의 carbonates 형태(2.4%)보다 각각 약 8, 13, 14배 높은 비율이었다.

카드뮴과 아연의 경우 안정화 처리 후 carbonates 형태의 증가가 우세하였으며 이는 대기로부터 공급된 CO₂의 용존 및 물에 녹아 있던 CO₃²⁻와 금속이온의 탄산염화 또는 토양 및 안정화제에 의한 단순 흡착 및 착화합물 형성에 의한 가능성이 높다. 홍창호·김필주(2004)의 연구에서는 소석회(Ca(OH)₂)과 인산(KH₂PO₄)를 안정화제로 첨가하였을 경우 토양 표면의 음전하도가 상승하여 카드뮴이온이 토양고질에 흡착되어 안정화된다고 보고하고 있으며, 이는 본 연구에서 Ca성분을 다량 함유한 천연인회

석비료와 KH₂PO₄의 화학식을 가진 MKP를 안정화제로 사용한 결과와 유사하였다. 납의 경우 안정화 처리 후 residuals 형태의 증가가 우세하였다. MKP를 첨가하였을 경우의 주된 반응기작은 MKP내의 PO₄³⁻이온과 납이온이 용해/침전 및 치환 반응하여 용해도가 낮은 금속인산염(Pb₃(PO₄)₂, Pb₅(PO₄)₃X(X: Cl, OH, F))의 형성이라 판단된다. 박준형(2005)은 인산염계 물질을 이용하여 납을 안정화한 후 XRD분석을 통해 Pb₅(PO₄)₃OH를 확인하였으며 이는 본 연구에서 MKP를 첨가하였을 때 납의 residuals 형태가 증가한 결과와 같다. 천연인회석비료의 경우 천연인회석비료에 함유되어 있는 Ca, Mg, Fe 산화물과 치환반응이나 공침되어 증가한 것으로 판단된다. 또한 레드머드의 경우 레드머드내 존재하는 Al, Fe 산화물과의 공침 또는 산화물 내부에 존재하는 ligand와의 착화합물(specific inner-sphere complex)형성에 의한 것이라 판단된다(Lombi et al., 2003; Santona et al., 2006).

3.3. 혼합 안정화제를 이용한 중금속 오염 광미의 안정화

3.3.1. TCLP를 이용한 Cd, Pb, Zn의 안정화 성능 평가

토양의 pH는 직간접적으로 중금속의 용해(dissolution)/침전(precipitation), 환원/산화, 흡착/탈착 반응에 영향을 미치는 중요한 인자이다(Naidu et al., 1998; Krebs et al., 1998). 산성조건에서는 중금속의 이동성이 증가하여 중금속의 생이용성(bioavailability)을 증가시킬 수 있으며, 작물의 생장에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 단일 안정

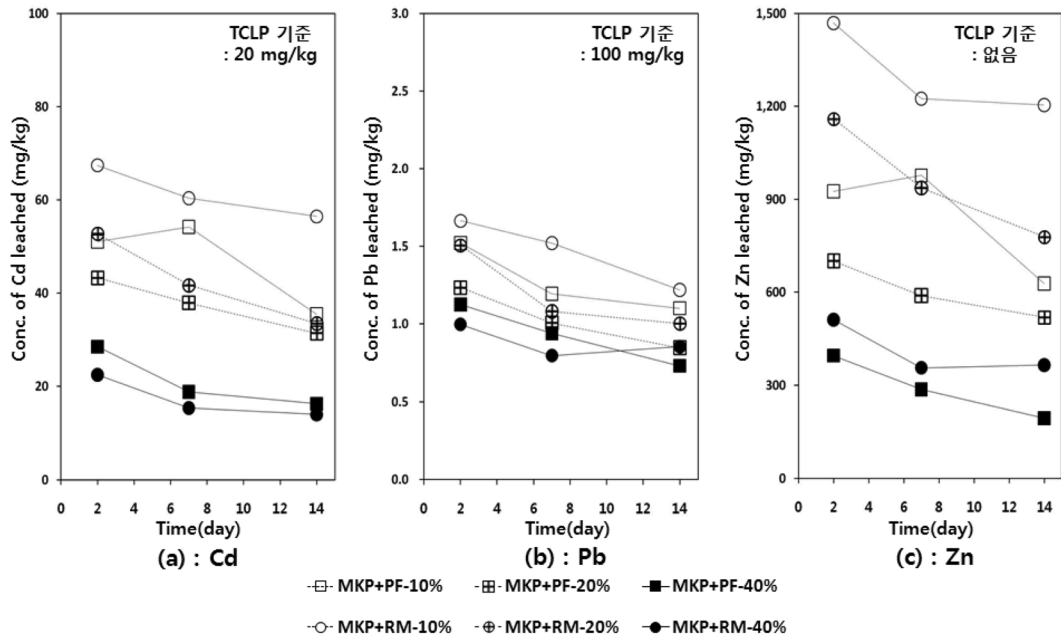


Fig. 3. Concentrations of Cd, Pb, and Zn leached from the mine tailings treated by the composite stabilizers (TCLP test).

화제를 이용한 중금속의 안정화 실험 결과 MKP를 첨가하였을 때 가장 높은 안정화 효율을 나타내었으나 안정화 처리 후 pH는 4.23~4.96으로 산성조건이었다. 안정화 처리 후 높은 pH를 나타낸 천연인회석비료와 레드머드를 MKP와 혼합하여 혼합 안정화제(MKP/천연인회석비료, MKP/레드머드)의 안정화 성능을 평가하고자 하였다.

혼합 안정화제로 안정화 처리 후 TCLP법으로 용출시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 단일 안정화제를 첨가하였을 경우와 동일하게 혼합 안정화제의 첨가량과 반응시간이 증가함에 따라 중금속의 용출농도가 감소하는 경향을 보였다. 카드뮴의 경우 MKP/천연인회석비료와 MKP/레드머드를 40% 첨가하였을 때 용출농도가 각각 16.3, 14.0 mg/kg으로 TCLP 기준을 만족하였지만 10, 20% 첨가하였을 때는 TCLP기준 보다 높게 나타났다. MKP/천연인회석비료와 MKP/레드머드를 20% 첨가한 경우 카드뮴의 용출농도는 각각 31.4, 33.53 mg/kg으로 MKP를 20% 첨가한 경우(9.57 mg/kg)보다 용출농도가 3배 이상 높게 나타났다. 납은 혼합 안정화제를 첨가하였을 때 MKP를 단일 첨가한 경우와 비슷한 용출농도를 나타내었다. 아연은 MKP를 단일 첨가한 경우 보다 혼합 안정화제를 첨가하였을 때 용출농도가 높게 나타났다. MKP/천연인회석비료와 MKP/레드머드를 20% 첨가하였을 경우 아연의 용출농도는 각각 519, 779 mg/kg으로 MKP를 20% 첨가한 경우(65.5 mg/kg)보다 각각 8, 12배

높은 용출농도를 나타내었다.

용출 실험을 통한 혼합 안정화제의 중금속 안정화 효율은 납의 경우 MKP를 단일 첨가하였을 때와 유사하였으나, 카드뮴과 아연의 경우 MKP를 단일 첨가한 경우보다 낮았다. 혼합 안정화제로 안정화 처리 14일 후 pH는 5.45~7.72으로 MKP를 단일 첨가하였을 때 보다 1.31~2.26 상승하였다(Table 6). 혼합 안정화제를 첨가하였을 때 MKP를 단일 첨가한 경우 보다 중금속 안정화 효율은 다소 낮으나 안정화 처리 후 pH가 상승하므로 미생물, 동식물의 성장 등의 환경적인 측면을 고려해 볼 때 장점으로 작용할 수 있다고 판단된다.

3.3.2. 연속추출을 이용한 Cd, Pb, Zn의 안정화 성능 평가

혼합 안정화제 적용시 pH 변화에 따른 카드뮴, 납, 아연의 존재형태 변화를 파악하기 위해 광미 무게 대비 혼합 안정화제를 20% 첨가하여 14일 동안 안정화 처리 후 연속추출법을 통해 존재형태 변화를 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

중금속의 존재형태변화를 MKP를 단일 첨가한 경우와 비교한 결과 카드뮴과 아연의 경우에는 MKP/천연인회석비료를 첨가하였을 때 carbonates 형태가 증가하였으며, 납의 경우에는 MKP/레드머드를 첨가하였을 때는 residuals 형태가 다소 증가하였다.

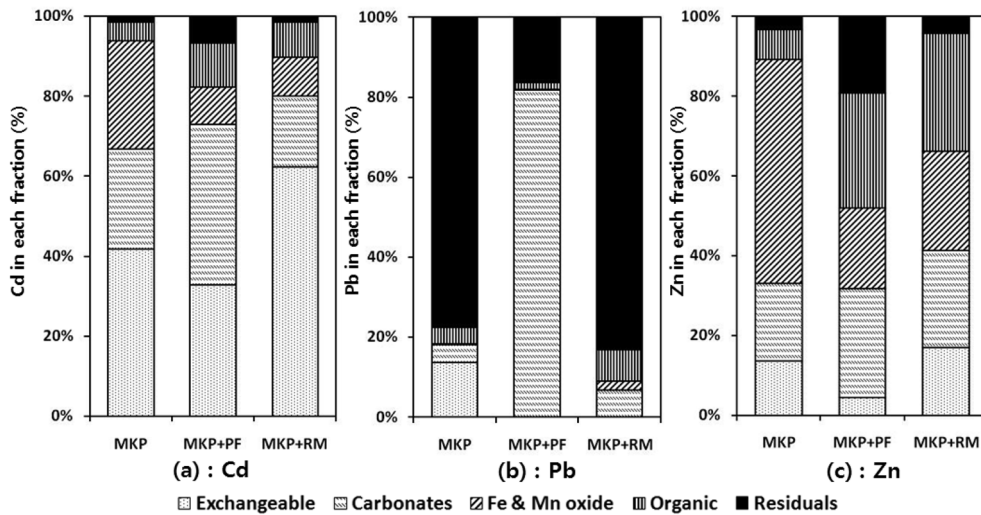


Fig. 4. Changes in the fractionations of the heavy metals in the stabilized mine tailings when the 20% composite stabilizer was used.

카드뮴에 대한 결과를 살펴보면(Fig. 4(a)), MKP/천연인회석비료를 첨가하였을 경우 MKP를 첨가하였을 때 보다 exchangeable 형태는 감소하였고 carbonates, organic, residuals 형태가 각각 1.6, 2.4, 4.4배 증가하였다. MKP/레드머드를 첨가하였을 경우 자연 상태에서 쉽게 용출이 가능한 exchangeable 형태가 62%로 존재하고 있으며 이는 MKP를 첨가하였을 때 보다 exchangeable 형태가 1.5배 정도 높은 비율로 존재하고 있어 안정화 성능이 낮은 것으로 판단된다.

납에 대한 결과를 살펴보면(Fig. 4(b)), MKP/천연인회석비료를 첨가하였을 경우 MKP를 첨가하였을 때 보다 carbonates 형태의 비율이 높게 나타났으나 이온교환, 용해/침전반응에 의한 Pb의 안정화보다는 흡착에 의한 안정화가 일어나는 것으로 판단된다. MKP/레드머드를 첨가한 경우 MKP를 첨가하였을 때 보다 exchangeable 형태가 감소하여 0.4%로 존재하였으며 residuals 형태가 다소 증가하여 83%로 존재하였다.

아연에 대한 결과를 살펴보면(Fig. 4(c)), MKP/천연인회석비료를 첨가하였을 경우 MKP를 첨가하였을 때 보다 exchangeable과 Fe&Mn 산화물 형태가 감소하고 carbonates, organic, residuals 형태가 각각 1.4, 3.9, 5.7 배 증가하였다. MKP/레드머드를 첨가한 경우 MKP를 첨가하였을 때 보다 exchangeable 형태가 다소 증가하였으며 organic 형태가 4배 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 일차적인 선별 실험을 통해 mono-

potassium phosphate(MKP), 천연인회석비료, 레드머드를 중금속으로 오염된 광미의 처리에 적합한 안정화제로 선정하였다. 그리고, 카드뮴, 납, 아연으로 복합 오염된 광미에 대해 선정된 안정화제를 단일 또는 혼합 안정화 처리를 한 후 중금속의 안정화 효율 및 안정화 처리 전후의 존재형태 변화를 평가하였다.

1) 단일 및 혼합 안정화제로 안정화 처리 후 용출 실험을 통해 안정화 효율을 평가한 결과, 각각의 안정화제의 첨가량 및 반응시간이 증가할수록 카드뮴, 납, 아연의 용출농도는 감소하였다. 안정화 효율 측면에서는 단일 안정화제 중 MKP를 첨가하였을 때 카드뮴, 납, 아연의 용출농도는 79~97%, 61~84%, 89~99% 감소하여 가장 높은 나타내었다. 혼합 안정화제(MKP/천연인회석비료, MKP/레드머드를 첨가하였을 때 중금속 안정화 효율은 MKP를 첨가하였을 경우보다 다소 낮았으나 최종 pH는 5.45~7.72로 MKP 첨가 시 4.23~4.96인 것에 비해 상승하여 안정화 처리 후 미생물, 동식물의 성장 등의 환경적인 측면에서 장점으로 작용할 수 있다고 판단된다.

2) 단일 및 혼합 안정화제로 안정화 처리 후 연속추출을 통해 중금속의 존재형태 변화를 평가한 결과, 쉽게 용출 가능한 exchangeable 형태가 감소하고 카드뮴과 아연은 carbonates 형태, 납은 residuals 형태의 비율이 증가하였다. 단일 안정화제 중 레드머드를 첨가하였을 때 안정화 처리 후 카드뮴과 아연의 carbonates 형태의 증가가 우세하였으며, MKP를 첨가하였을 때는 안정화 처리 후 납의 residuals 형태의 증가가 우세하였다. 혼합 안정화제 중 MKP/천연인회석비료를 첨가하였을 때 카드뮴과 아연의 carbonates 형태, MKP/레드머드를 첨가하였을 때는

납의 residuals 형태의 비율이 MKP를 단일 첨가한 경우보다 상대적으로 높게 존재하였다.

3) 본 연구 결과 카드뮴, 납, 아연으로 복합 오염된 광미의 안정화 성능은 MKP를 첨가하였을 때 가장 높게 나타났다으나 안정화 처리 후 pH를 고려해 보면 혼합 안정화제가 복합 오염된 광미에 적합한 안정화제로 판단된다.

사 사

이 논문은 2010년 한국지질자원연구원 “기관고유사업(11-3411)”과 2010년 국토해양부 「건설기술혁신사업」인 자연과 함께하는 하천복원기술개발연구단(ECORIVER21)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

박준형, 2005, 인산염계 화합물과 개질점토를 이용한 중금속 오염토양의 고정화, 석사학위논문, 금오공과대학교.

배재흠, 김정식, 1998, 유독성 산업 폐수 처리를 위한 적니의 이용연구, 대한환경공학회지, **20**(4), 543-556.

정명채, 2005, 휴폐광 금속광산의 환경오염 평가와 관리방안, 한국환경정책평가연구원 제6차 토양지하수환경포럼, 한국환경정책평가연구원.

홍창호, 김필주, 2004, 광산지역 농경지 토양내 카드뮴의 화학적 안정화, 농업생명과학연구지, **38**(4), 65-72.

환경부, 2010, 정책보도자료 - '09년 폐금속광산 주변지역 토양·수질 오염도조사 결과.

황안나, 이승민, 김지형, 2007, 중금속으로 오염된 토양의 고정화 영향인자에 관한 연구, 지하수토양환경, **12**(4), 72-77.

Alloway, B.J., Jackson, A.P., and Morgan, H., 1990, The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources, *Sci. Tot. Environ.*, **91**, 223-236.

Anju, M. and Bamerjee, D.K., 2010, Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings, *Chemosphere*, **78**(11), 1393-1402.

Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J., and Vangronsveld, J., 2005, An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ, *Environmental Pollution*, **138**, 34-45.

Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V., and Torricelli, L., 2005, Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, *J. Hazard. Mater.*, **1**, 55-63.

Cao X., Ma L. Q., Rhue D. R., and Appel C.S., 2004, Mechanism of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock,

Environmental Pollution, **131**, 435-444.

Ciccu, R., Ghiani, M., Serici, A., Fadda, S., Peretti, R., and Zucca, A., 2003, Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering*, **16**, 187-192.

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.

Jackson, P.J., Unkefer, P.J., Delhaize, E., and Robinson, N.J., 1990, Mechanisms of trace metal tolerance in plant. In Katterman F.(eds), *Environmental injury to plants*, Academic press Inc., New York, USA, p. 231-255.

Jung, M.C., 1995, Environmental contamination of heavy metals in soils, plants, water and sediments in the vicinity of metaliferous mine in Korea, PhD thesis, Univ. of London.

Leupin, O.X. and Hug, S.J., 2005, Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron, *Water Research*, **39**(9), 1729-1740.

Lombi, E., Zhao, F.-J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., and McGrath, S.P., 2002, In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment, *Environmental Pollution*, **118**(3), 435-443.

Lombi, E., Hamon, R.E., McGrath, S.P., and McLaughlin, M.J., 2003, Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 979-984.

Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R., and Millan, E., 2000, Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis, *Environ. Pollution*, **110**, 3-9.

Maiz, I., Esnaola, M.V., and Millan, E., 1997, Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure, *The Science of the Total Environment*, **206**, 107-115.

Naidu, R., Kookana, R.S., Summer, M.E., Harter, R.D., and Tiller, K.G., 1997, Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review, *J. Environ. Qual.*, **26**, 602-617.

Naidu, R. and Harter, R.D., 1998, Effect of different organic ligands on cadmium sorption and extractability from soils, *Soil Sci. Soc.*, **62**, 644-650.

Kim, H.J., Yang, J., Park, B.K., Kong, S.H., Lee, J.Y., and Jun S.H., 2005, Assessment of water pollution by discharge of abandoned mines, *Korean Society of Soil and Ground Water*, **10**(5), 32-43.

Kim, H.J., Yang, J.E., Park, J.H., Kong, S.H., Lee, J.Y., and Jun S.H., 2006, Neutralization of the abandoned coal mine overbur-

den using lime wastes, *Korea Society of Waste Management*, annual Meetings.

Krebs, R., Bupta, S.K., Furrer, G, and Schulin, R., 1998, Solubility and uptake of metals withh and without liming of sludge amended soils, *J. Environ. Qual.*, **27**, 18-23.

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

Santona, L., Csstaldi, P., and Melis, P., 2006, Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals,

Journal of Hazardous Materials, **B136**, 324-329.

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.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate tracemetals, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.

Yukselen, M.A. and Alpaslan, B.J., 2001, Leaching of metals from soil contaminated by mining activities, *Journal of Hazardous Materials*, **87**, 289-300.