

폐자원을 이용한 사격장 토양내 중금속(Pb, Cu) 안정화 처리

Application of Waste Resources for the Stabilization of Heavy Metals (Pb, Cu) in Firing Range Soils

이근영 · 문덕현*[†] · 김경웅 · 정경훈*** · 김태성* · 김지형**** · 문경란** · 최수빈*
Keun-Young Lee · Deok Hyun Moon*[†] · Kyoung-Woong Kim · Kyung Hoon Cheong***
Tae-Sung Kim* · Jeehyeong Khim**** · Kyoung Ran Moon** · Su Bin Choi*

광주과학기술원 환경공학부 · *(주)해천이티에스 · **조선대학교 환경공학과
조선대학교 환경공학과 BK21 바이오가스기반수소생산사업팀 · *고려대학교 건축사회환경공학과
*School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology · *Haechun ETS Co., Ltd.*
***Department of Environmental Engineering, Chosun University*
****Department of Environmental Engineering and BK21 Team for Biohydrogen Production, Chosun University*
*****Department of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University*

(2010년 12월 14일 접수, 2011년 2월 18일 채택)

Abstract : In this study, a heavy metal stabilization treatment using waste resource stabilizing agents was utilized on army firing range soil contaminated with Pb and Cu. Both calcined oyster shells (COS; 5% w/w) and waste cow bone (WCB; 3% w/w) were applied for a wet-curing duration of 28 days. Following the stabilization treatment, the process efficiency was evaluated by various extraction methods for Pb and Cu. Neutral and weak acid extraction methods, such as water soluble extraction and SPLP, did not show positive results for heavy metal stabilization with very low leachability. On the other hand, TCLP and 0.1 N HCl extraction showed that the stabilizing agents significantly reduced the amount of the heavy metals leached from the soil, which strongly supports that the treatment efficiency is positively evaluated in acidic leaching conditions. Specifically, in the 0.1 N HCl extraction, the reduction efficiencies of Pb and Cu leaching were 99.9% and 83.9%, respectively. From the sequential extraction results, a difference between Pb and Cu stabilization was observed, which supports that Pb stabilization is more effective due to the formation of insoluble Pb complexes. This study demonstrates that the application of waste resources for the stabilization of heavy metals is feasible.

Key Words : Stabilization, Heavy Metal, Army Firing Range Soil, Calcined Oyster Shell, Waste Cow Bone

요약 : 본 연구는 Pb와 Cu로 오염된 사격장 토양을 대상으로 폐자원을 가공하여 만든 안정화제를 이용하여 안정화 처리를 수행하였다. 안정화제는 폐굴껍질을 소성하여 생석회로 가공한 Calcined oyster shells (COS)와 폐소뼈를 가공한 Waste cow bones (WCB)로 오염토 함량대비 각각 5%와 3%를 사용하여, 28일간 습윤양생한 후 각종 용출시험법을 통해 효율성을 평가 하였다. 증류수 용출 및 SPLP에서는 뚜렷한 안정화 효율이 관찰되지 않았는데, 이는 중성 또는 약산성 환경에서는 중금속의 용출량 자체가 많지 않기 때문으로 판단된다. 반면, TCLP 및 0.1 N HCl을 이용한 용출시험에서는 안정화 처리를 한 토양의 경우 중금속의 용출량이 확연하게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 특히, 0.1 N HCl 용출 결과에서 Pb 99.9%, Cu 83.9%의 매우 높은 용출량 저감효과를 보였고, 이는 비교적 강산성 용출환경에서는 중금속의 안정화 효과가 크게 나타남을 의미한다. 연속추출 결과를 통해 Pb와 Cu 간에 안정화 경향성의 차이는 Pb가 불용성 물질로의 변환과 안정화 효율이 더 탁월한 것으로 판단된다. 본 연구는 폐자원을 이용한 안정화제가 오염토양 처리에 활용 가능성을 증명하고 있고, 또한 폐기물로 취급되는 폐자원의 재사용 방안을 제시한다는 점에서도 큰 의미를 갖는다.

주제어 : 안정화, 중금속, 오염토양, 소성 굴껍질, 폐소뼈

1. 서론

유해 중금속은 유기오염물질과는 달리 분해되지 않고 생태환경 내에서 잔류하며, 특히 토양·지하수 등 오염매질의 특성에 기인한 지구화학적 반응에 의해 이동 및 분산되어 주변 생태계에 광역적이고 치명적인 환경문제를 일으킨다. 국내의 오염 분포는 공장 및 산업지역, 폐기물 매립·소각 지역, 금속광산 및 제련소지역, 기타 토지개발지역 등으로 매우 다양한 지역에서 발생하고 있어 사회적인 큰 문제로

부각되고 있다.¹⁾ 특히, 납 탄환을 사용하는 사격장 주변토양은 주성분인 납(Pb)을 비롯하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 안티모니(Sb) 등의 중금속에 심각하게 오염되는 것으로 알려져 있고, 국내의 경우 이에 대한 철저한 관리와 폐사격장 오염토양에 대한 조치가 부족한 실정이다.^{2,3)} 오랜 기간 동안 방치된 폐사격장의 경우 토양 내에 그대로 존재하는 탄환은 지속적인 오염원이 될 수 있다. 입자상의 탄환이나 그 파편들이 매우 다양한 풍화작용에 의해 용해되어 토양·지하수의 중금속 오염 및 주변 생물들의 중금속 중독을 야기

[†] Corresponding author E-mail: dmoon10@hotmail.com Tel: 062-230-7870 Fax: 062-230-6628

시킨다.⁴⁾ 그러므로 이러한 오염지역으로부터 중금속을 완전히 제거하거나 또는 중금속의 용출 및 확산을 제어 할 수 있는 방안 마련이 시급하며, 효과적이고 경제적인 기술의 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다.

중금속으로 오염된 사격장 토양을 복원하기 위한 기술들은 토양 세척법(soil washing), 토양 세정법(soil flushing), 전기동력학적 기법(electrokinetic process), 식물정화법(phytoremediation), 안정화/고형화기법(stabilization/solidification) 등으로 모두가 일반적인 중금속 오염토양 복원기술이라 할 수 있다.⁵⁾ 오염부지로부터 중금속을 분리·제거하는 기술들은 중금속의 위해성을 저감하는 확실한 방법이지만 하나, 중금속 침출액을 처리해야 하는 2차적인 공정이 필요하고, 토양 특성에 따라 효율성이 달라지는 특성을 보이므로 지속적인 연구 및 개발이 요구되고 있다.⁵⁾ 안정화/고형화기법은 중금속을 화학적으로 용해성 및 이동성을 가장 낮은 상태로 변화시켜 오염부지로부터 중금속의 확산을 감소시키는 기술이다.⁶⁾ 이 기법은 현장적용성과 경제성 측면에서 다른 기술들에 비해 큰 장점이 있으며, 고농도의 중금속 오염토양에 대해서도 상대적으로 짧은 공정기간을 갖는다. 이 때문에 2005년도까지 미국에서 시행된 superfund site project에서는 ex-situ 처리기술 전체의 34%가 안정화/고형화기법에 의해 처리되었고, 이 기술이 1970년대 이래로 오염물 처리에 가장 널리 쓰이는 것으로 알려져 있다.^{6,7)} 그러나 여전히 경제성과 효율성의 향상을 위한 연구가 필요하며, 또한 국내의 경우 다양한 오염부지에 대한 현장실증 연구가 요구되고 있다.

산성토양 및 산성폐수를 중화처리하는 연구들에서 굴껍질, 달걀껍질과 같이 방해석(calcite, CaCO₃)을 주성분으로 하는 폐자원을 활용하여 수행된 바 있고,^{8,9)} 또한 소성가공한 굴껍질 및 폐소뼈에 대한 중금속 오염토양의 안정화제로써의 활용 가능성이 연구되고 있다.^{10,11)} 굴껍질의 경우 소성을 통해 생석회(quicklime, CaO)로 변환되고, 이는 석회기반의 안정화제로써 일반 중금속뿐만 아니라 비소(As)의 안정화에도 효과를 보인다.¹²⁾ 또한 기존의 연구들을 통해 폐소뼈가 오염된 토양 내에서 중금속의 용출량을 감소시키는 것으로 알려져 있고, 이는 중금속이 폐소뼈로부터 발생한 인산염과 반응하여 금속 인산화합물(metal phosphate)을 만드는 것에 기인하는 것으로 보고되었다.¹¹⁾

본 연구에서는 중금속 오염이 심각한 군부대 사격장 토양을 대상으로 안정화 처리를 수행하였고, 특히 폐자원(폐굴껍질, 폐소뼈)을 가공·혼합하여 만든 안정화제를 이용하여 안정화효율을 평가하였다. 안정화처리 실험은 기 수행된 연구들을 통해 얻은 최적의 조건들을 적용하였고, 안정

화제를 투입하지 않은 대조구와 비교 평가하였으며, 각종 용출시험법에 의한 평가 결과를 중금속의 토양 내 존재형태와 함께 논의하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 오염토양

본 연구에 사용된 중금속 오염토양 시료는 부산에 소재한 군부대 내 사격장에서 채취하였고, 표층에서 약 30 cm 깊이의 토양을 채취하여 상온에서 풍건 후 10 mesh 체를 사용하여 자갈 및 이물질들을 제거하고 2 mm 미만의 토양만을 실험에 사용하였다. 토양 pH는 6.75로 중성이었으며, 입도분석 결과 토성은 모래성분(sand fraction)이 85% 이상인 양질사토(loamy sand)의 특성을 보였으며, 왕수분해법으로 대상토양 내 중금속 전함량을 분석한 결과, 국내 토양환경보전법의 1지역 우려기준(2009년 개정된 기준)과 비교하여 Pb와 Cu의 오염이 심각한 것으로 나타났다(Table 1). 따라서 본 연구에서는 Pb와 Cu를 안정화 처리대상 중금속으로 선정하였다.

2.2. 안정화제

안정화제로 사용된 폐굴껍질은 경남 통영지역에서 채취하였으며 굴 양식업 후 폐기되어 방치된 상태의 것을 사용하였다. 채취된 폐굴껍질은 이물질과 염분 제거를 위해 간단한 세척처리를 수행한 다음 함마밀(hammer mill)과 볼밀(ball mill)을 단계적으로 이용하여 분쇄 후 20 mesh 이하의 분말을 얻었다. 이 상태의 굴껍질은 주성분이 calcite (CaCO₃)로써 이 역시 중금속 안정화제로 사용될 수 있으나, 용해도 곱 상수가 낮고 반응성이 떨어지므로, 이를 다시 소성하여 CO₂를 제거한 후 주성분이 quicklime (CaO)로 이루어진 안정화제를 제작하였다. 소성반응식은 다음과 같다.

$$\Delta G_r^{\circ}(\text{Gibb's free energy of reaction}) = 177,100 - 158T \text{ (J/mol)}^{12)}$$

$$\text{The standard free energy of reaction} = 0, T = 848^{\circ}\text{C}$$



소성반응식을 통해 CaCO₃의 CaO 변환 적정온도는 848°C인 것으로 계산되었으나, 온도소실 등 외부적인 요인을 감안하여 소성온도는 900°C로 결정하였고, 앞서 준비한 분쇄된 굴껍질 분말을 900°C에서 2시간 동안 소성하였다. 이렇게 얻은 안정화제를 COS(Calcined Oyster Shells)라고 명명하였다.

Table 1. Heavy metal concentrations in target contaminated soil

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Korean Warning Standards for 1 area	25	4	150	200	300
Target soil	16.1±1.8	<0.1	588±15.6	11,678±622	197.3±10.1

폐소뼈는 음식점에서 사용 후 폐기되는 뼈를 수거하여 약 100°C 물에서 2시간 동안 가열하여 유기물과 기타 이물질 을 제거하였다. 세척된 뼈는 105°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 앞서 폐굴껍질의 전처리 과정과 동일하게 2차에 걸쳐 차례로 분쇄하여 20 mesh 체로 체질하여 안정화제로 사용하였고, WCB (Waste Cow Bone)로 명명하였다.

2.3. 안정화처리실험

Table 2는 안정화처리의 실험조건을 나타내고 있으며, 대상 오염토양과 폐자원을 가공하여 만든 안정화제를 혼합교반하고 수분을 첨가하여 반응을 진행시킨 후 경과를 관찰, 분석하였다. 오염토양 300 g에 대하여 5%의 COS와 3%의 WCB를 무게대비 함량으로 혼합 첨가하였으며, 첨가 후에는 충분한 교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 사용된 오염토양의 초기 함수율은 3.1%였으나, 안정화제 혼합교반 이후 20 wt%의 수분을 첨가하여 다시 교반하였다. 수분 첨가 후, 대기 중의 CO₂에 의한 탄산화의 영향을 최소화하고 수분함량을 유지시키기 위하여 밀봉상태로 실온에서 보관하여 28일의 습윤양생시간을 거친 후 시료를 각각 분취하여 풍건하였다. 본 연구에서는 기 수행된 연구들을 통해 얻은 최적의 조건들, 즉 안정화제 입자크기, 수분함량, 양생시간 등을 적용하였고 오염토양과 안정화제 혼합비율 역시 기존의 연구결과들을 바탕으로 선정되었다.^{10,11)} 안정화제를 투입하지 않은 대조구는 수분함량만 동일하게 하여 구성하였다.

2.4. 용출실험

실험 종료시점인 28일째 대조구(control)와 실험구(stabilization) 내의 토양시료를 채취하였고 상온에서 풍건 후 80 mesh 미만의 토양을 준비하여 각종 용출시험법을 수행하

Table 2. Experimental conditions for stabilization treatment

	Contaminated soil (g)	COS (g)	WCB (g)	Water content (%)
Control	300	-	-	20
Stabilization	300	15	9	20

였다. 증류수용출은 토양 0.5 g에 증류수(pH 7) 5 mL을 가한 다음 상온에서 18시간 동안 교반하였고, 수용성(water soluble) 함량으로 간주되었다. 이온교환성(exchangeable) 함량은 연속추출법(sequential extraction)의 1단계 용출방법을 그대로 적용하여 0.5 g 토양에 1 M MgCl₂ (pH 7) 용액 5 mL를 가하여 상온에서 1시간 동안 교반하였다. SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)와 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)는 미국에서 사용되는 중금속 오염도 측정 시험법이다. SPLP는 인공강우용출시험법으로 USEPA Method 1312를 바탕으로 고액비는 동일하게 유지한 채 총량만을 수정하여 사용하였고,¹³⁾ 토양 0.5 g에 pH를 4.2로(H₂SO₄와 HNO₃를 3:2로 혼합한 산용액으로) 맞춘 증류수를 10 mL 가하여 상온에서 18시간 동안 교반하였다. TCLP는 독성물질용출시험법으로 USEPA Method 1311를 바탕으로 고액비는 동일하게 유지한 채 총량만을 수정하여 사용하였고,¹⁴⁾ 토양 0.5 g에 아세트산을 이용하여 pH를 2.88로 맞춘 증류수 10 mL를 가하여 상온에서 18시간 동안 교반하였다. 0.1 N HCl 용출법(구토양오염공정시험법)을 이용한 시험법에서는 1 g 토양에 0.1 N HCl 5 mL를 가하고 상온에서 1시간 동안 교반하였고, 전함량 분석법은 왕수(aqua regia; HNO₃ 1 mL와 HCl 3 mL)를 토양 0.4 g에 가한 다음 70°C heating block에서 1시간 동안 가열하여 추출하였다.

오염토양 내에 존재하는 Pb와 Cu의 화학적 존재형태 차이를 비교하기 위해 대조구와 안정화처리 한 시료를 대상으로 Tessier 등¹⁵⁾이 제안한 연속추출법을 적용하고, 최종단계만을 앞서 설명한 왕수분해법으로 수정하여 사용하였다 (Table 3). 연속추출법에서 1단계는 이온교환형태, 2단계는 탄산염 또는 흡착형태, 3단계는 철·망간(수)산화물형태, 4단계는 유기물결합 또는 황화물형태, 5단계는 잔류형태로 구분된다.

모든 용출법 후 상등액은 0.45 µm 여과지(PTFE membrane filter, Whatman)로 거른 후 여과액을 유도결합플라즈마 원자발광분광기(ICP-OES, Optima 5300 DV, Perkin-Elmer Inc., USA)를 이용하여 분석하였다.

Table 3. Sequential extraction method used to examine chemical fractions of heavy metals in soil¹⁵⁾

Step (Target phase)	Extractant	Step Time
I. Exchangeable fraction	1 M MgCl ₂ , pH 7, 25 °C, continuous agitation	2 h
II. Carbonate and specifically adsorbed fraction	1 M NaOAc, pH 5 (adjusted with HOAc), 25 °C, continuous agitation	6 h
III. Fe-Mn (hydro)oxides	0.04 M hydroxyl-ammonium hydrochloride (NH ₂ OH HCl) in 25% HOAc, 95 °C, occasional agitation	7 h
IV. Organic matter and sulfide	0.02 M HNO ₃ and 30% H ₂ O ₂ (adjusted to pH 2), 85 °C, 2h, occasional agitation 30% H ₂ O ₂ (adjusted to pH 2) added, 85 °C, 3h, occasional agitation after cooling, 3.2 M ammonium acetate (NH ₄ OAc) in 20% (v/v) HNO ₃ added	6 h
V. Residual fraction*	HNO ₃ and HCl (1:3), 70 °C, occasional agitation	1 h

* The original extraction method for residual fraction (using HF, HClO₄, and HNO₃) was modified with aqua regia digestion using HNO₃ and HCl.

Table 4. Major chemical compositions of COS and WCB (wt%)

Stabilizer	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	SrO	La ₂ O ₃
COS	2.59	0.96	0.05	0.40	0.86	87.7	0.73	0.13	0.04	0.25	0.65	0.28	0.17	0.08
WCB	0.07	0.16	0.06	0.01	0.55	34.81	0.17	0.12	0.01	25.63	-	-	-	-

3. 결과 및 고찰

3.1. 안정화제 특성

폐자원을 가공하여 제작한 안정화제는 X선회절분석(XRD, X-ray diffraction)과 X선형광분석(XRF, X-ray Fluorescence)을 통해 구성성분이 분석되었다. Table 4는 XRF 분석결과로, 폐굴껍질의 경우는 소성 전의 CaCO₃가 소성 처리후 CaO로 변환되어 약 87.7%의 함량을 보이고 있다. 제작된 WCB의 경우 XRF 분석결과에서는 CaO와 P₂O₅가 각각 34.81%와 25.63%로 가장 많았고, XRD 분석결과를 통해 수산화아파타이트(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)가 존재하는 것으로 확인되었다.¹¹⁾

3.2. 안정화 효율평가

Fig. 1은 중성 pH 조건에서 수행된 증류수 용출과 1 M MgCl₂ 용액 용출 결과이다. 증류수에 의해 용출되는 수용성 농도는 Pb와 Cu 모두 안정화제를 투입한 실험구가 투입하지 않은 대조구보다 더 높은 것으로 나왔다. 이온교환성 농도의 경우 Mg²⁺에 의해 이온교환 가능한 Pb와 Cu의 농도를 나타내는 것인데, 두 중금속 중의 용출 결과가 상반되고 있다. Pb는 대조구에 비해 안정화처리를 수행한 이후 이 농도가 현저히 감소한 것으로 나왔고, 반면 Cu는 안정화처리를 수행한 실험구에서 오히려 높은 농도를 보였다.

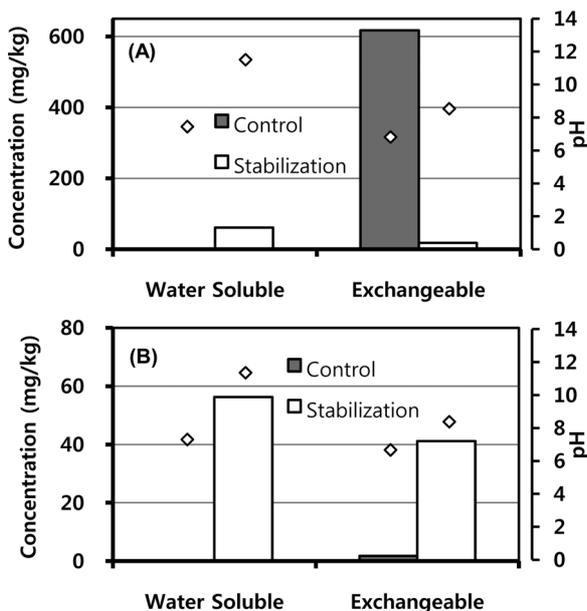


Fig. 1. Pb (A) and Cu (B) concentrations extracted by DI water (Water Soluble) and 1 M MgCl₂ (Exchangeable) from soil after control and stabilization experiments, and their pH values (◇) after extractions.

Fig. 2는 미국에서 사용되는 중금속 오염도 측정 시험법인 SPLP와 TCLP 결과와 용출 종료시점의 각각의 pH 값을 나타내고 있다. 중금속 종에 따른 경향의 차이는 보이지 않고 있으나, 두 용출시험법 결과의 경향은 상반되게 관찰되었다. 즉, SPLP의 경우 안정화처리 후 용출되는 중금속 농도가 증가하였으나, TCLP의 경우 대조구에 비해 안정화처리 후 용출 농도가 상당히 감소하였다. 이는 사용한 용출용액의 pH 차이에 기인하는 것으로 판단되며, SPLP의 경우 pH 4.2의 약산성 용액을 사용하므로, 실험에서 사용된 안정화제에 의해 pH가 상승하여 염기성 환경이 조성되고, 이러한 염기성 환경에서 용출이 가능한 소량의 중금속들이 용출되는 것으로 보인다. 반면 대조구에서는 토양의 완충 능력에 의해 용출용액의 pH가 다소 상승하여 중성에 가까우므로 중금속의 용출이 매우 적은 것으로 보인다. 증류수 용출 및 SPLP 결과를 종합해 볼 때, 안정화 처리의 뚜렷한 효율이 관찰되지 않았는데, 이는 중성 또는 약산성 환경에서는 중금속의 용출량 자체가 많지 않기 때문에 효율이 낮은 것으로 판단된다. 오히려 실험에 사용된 안정화제가 염기성 환경(pH 11~12)을 조성하면서 일부 중금속이 용출되는 결과를 보였으나, 이 역시 매우 낮은 농도 수준으로 특히 Pb의 경우 수용성 농도는 전함량 대비 0.5%, SPLP는 0.8% 수준에 불과하다. pH에 따른 토양으로부터의 중금속 용출특성을 고려해 볼 때 중성에서 가장 낮고 염기성에서 소량, 산성에서 최대 용출이 일어나는 것으로 알려져 있

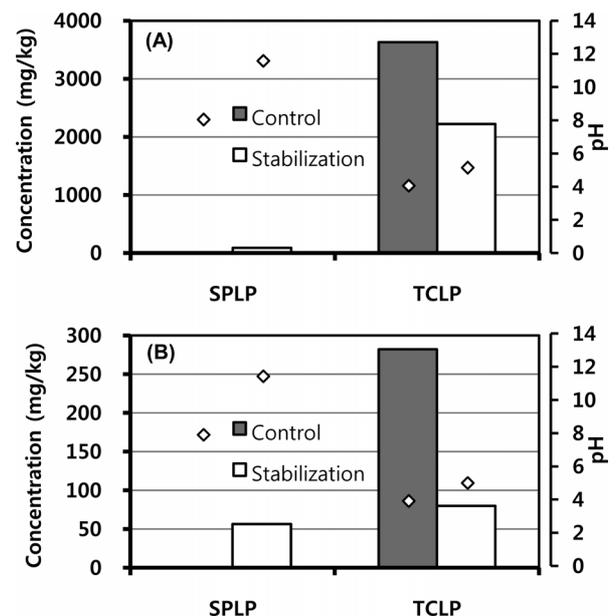


Fig. 2. Pb (A) and Cu (B) concentrations extracted by SPLP and TCLP from soil after control and stabilization experiments, and their pH values (◇) after extractions.

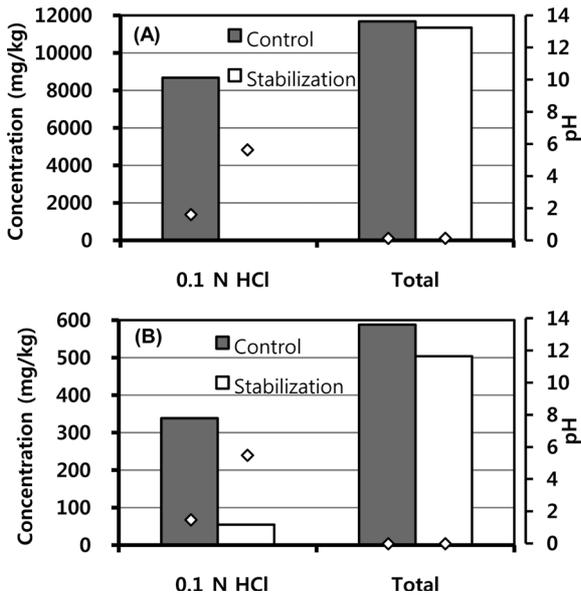


Fig. 3. Pb (A) and Cu (B) concentrations extracted by 0.1 N HCl and Aqua regia (Total) from soil after control and stabilization experiments, and their pH values (◇) after extractions.

다.¹⁶⁾ 반면, TCLP에서는 안정화 처리를 한 토양의 경우 대조구와 비교하여 중금속 용출량이 확연하게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이 용출실험에서는 안정화처리를 하지 않은 대조구와 비교하여 Pb의 경우 38.9%의 용출량 저감효과를 보였고, Cu의 경우는 71.7%의 저감효과를 보였다.

또한 0.1 N HCl 용출 결과에서는 Pb 99.9%, Cu 83.9%의 매우 뛰어난 용출량 저감효과를 보였다(Fig. 3). 대조구는 용출 후 pH가 1.86으로 강산성 환경이 지속되는 반면, 안정화처리를 한 토양은 안정화제의 중화반응에 의해 pH 5.66의 중성 조건을 보임으로써 중금속 용출이 최소가 되는 pH 영역이 유지되었다. 전함량 분석 결과에서 대조구에 비해 안정화처리 한 토양의 중금속 농도가 다소 낮게 나온 것은 안정화제 투입에 따른 희석효과에서 비롯된 것으로 판단된다. TCLP와 0.1 N HCl 용출과 같은 비교적 강산성 용액을 용출용액으로 사용하는 시험법의 경우 COS와 WCB의 혼합 안정화제가 오염토양의 안정화 처리에 효과적임을 증명하고 있다.

3.3. 중금속 존재형태 분석

총 5단계의 연속추출을 통해 Pb와 Cu의 토양 내 화학적 존재형태 분석을 실시하여, 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 연속추출법은 각기 다른 용출용액과 조건을 단계별로 적용하여 토양 내 중금속의 각 형태에 해당하는 농도를 분석하는 방법으로 매우 널리 사용되고 있으나, 매우 간접적인 분석 방법이므로 각 단계별로 존재상을 정확히 추출해 낸다고 확신하기 어려운 단점을 갖고 있다. 그러나, 중금속들이 토양 내에 결합하고 있는 결합강도, 상대적인 안정성 등에 대한 정보를 제공할 수 있다. 본 실험의 결과를 보면, 앞서 용출

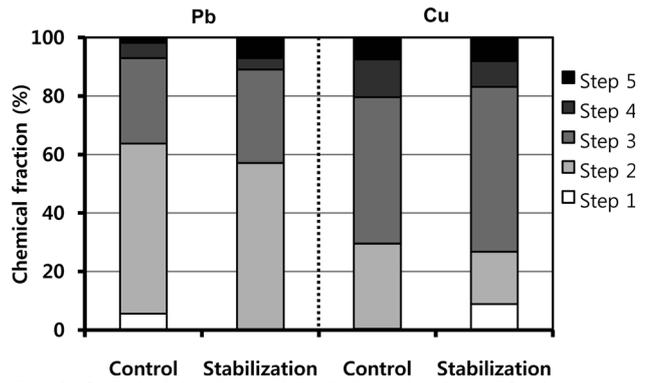


Fig. 4. Chemical fractions of Pb (left partition) and Cu (right partition) in soil after control and stabilization experiments.

시험법 결과에서 일부 발견된 것과 같이 Pb와 Cu 간에 경향성의 차이를 보이고 있다. Pb의 경우 대조구에서 발견되는 1단계가 안정화처리 후 토양에서는 확연하게 줄어든 것을 볼 수 있고, 이는 MgCl₂에 의해 용출되는 이온교환성 농도가 줄어든 것으로 앞서 제시한 결과와 일치한다. 뿐만 아니라, 강한 결합력을 갖는 상위 단계의 결과에서는 5단계의 비율이 안정화처리 후 다소 증가한 것이 관찰되었고, 이 역시 COS와 WCB가 안정화제로써 작용했기 때문으로 사료된다. 반면, Cu의 경우는 대조구에서 거의 검출되지 않은 1단계가 오히려 안정화처리 후 상당부분 발생한 것을 볼 수 있다. 상위 단계의 결과에서도 4단계의 비율은 감소되고 3단계의 비율은 소폭 증가한 양상을 보이고 있으므로 안정화 효과를 확신하기 어렵다. 기존의 연구들은 Pb의 경우 석회계열의 안정화제와 반응하였을 때 불용성의 물질로 변환되어 고정화가 일어남을 보고하고 있다.¹⁰⁾ 또한 페소씨의 주성분인 수산화아파타이트가 Pb와 반응하여 pyromorphite와 같은 물질로 침전하여 안정화될 수 있다.¹¹⁾ 본 안정화실험에서도 이러한 화학반응들이 복합적으로 작용하여 Pb의 안정화 효과에 기여한 것으로 보인다.

선행 연구에서는¹⁰⁾ 충분한 안정화 효율을 보이는 안정화제의 양이 15~20 wt% 수준으로 산정된 바 있는데, 본 실험에서는 투입된 COS와 WCB의 양이 오염토양 대비 8%임에도 불구하고 동일한 시간 내에 Pb가 안정화 된 것은 두 물질의 혼합사용에 대한 상승효과로 판단된다. 그러나, Cu는 안정화처리에도 불구하고 이동성이 높은 Cu가 불용성 물질로의 변환이 확실하게 일어나지는 않았고, pH 상승에 의해 이온교환성 농도가 다소 증가한 것으로 사료된다. 기존의 연구들에서도 복합중금속으로 오염된 토양의 안정화 처리시 pH 8 이상의 염기성환경에서 Cu의 이동성이 오히려 증가하여 안정화효율이 좋지 않을 수 있음이 보고된 바 있다.^{17,18)} 그 원인은 Cu의 용존유기물(dissolved organic matter, DOM)과의 반응을 통해 설명할 수 있는데, 유기물 함량이 높은 환경에서 이동성이 높은 Cu-DOC 화합물이 형성될 수 있는 것으로 알려져 있다.^{18,19)} 그럼에도 불구하고 TCLP와 0.1 N HCl 용출에서 Cu의 용출량이 현저히 감소한 것은 상위단계, 즉 연속추출 3~5단계의 Cu에 있어서

는 안정화 효과가 있는 것으로 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 실제 오염된 사격장 토양의 Pb와 Cu를 대상으로 안정화 처리를 수행하였고, 특히 폐자원을 가공하여 만든 안정화제(COS와 WCB)를 이용하여 안정화효율을 평가 하였다. 증류수 용출 및 SPLP에서는 뚜렷한 안정화 효율이 관찰되지 않았는데, 이는 중성 또는 약산성 환경에서는 증금속의 용출량 자체가 많지 않아서 효과를 보이지 않는 것으로 판단된다. 오히려 실험에 사용된 안정화제가 염기성 환경을 조성하면서 일부 증금속이 용출되는 결과를 보였으나, 이 역시 매우 낮은 농도 수준이다. 반면, TCLP 및 0.1 N HCl을 이용한 용출에서는 안정화 처리를 한 토양의 경우 증금속의 용출량이 확연하게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 비교적 강산성 용출환경에서는 증금속의 안정화 효과가 크게 나타남을 의미한다. 연속추출 결과를 통해 Pb와 Cu 간에 안정화 경향성의 차이를 확인하였는데, 상대적으로 Pb가 불용성 물질로의 변환과 안정화 효율이 더 탁월한 것으로 보인다.

본 연구는 폐자원을 이용한 안정화제가 오염토양 처리에 활용 가능성을 증명하고 있고, 또한 폐기물로 취급되는 폐자원의 재사용 방안을 제시한다는 점에서도 큰 의미를 갖는다.

KSEE

참고문헌

1. 환경부, "2006년도 토양 측정망 및 실태조사 결과," (2006).
2. 환경부, "2004년도 토양 측정망 및 실태조사 결과," (2004).
3. 환경부, "사격장(군, 민간)의 증금속 오염 토양복원을 위한 태양에너지를 이용한 환경친화형 복합 동전기 정화기술 개발," (2005).
4. Cao, X., Ma, L. Q., Chen, M., Hardison Jr., D. W. and Harris, W. G., "Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges," *J. Environ. Qual.*, **32**, 526~534(2003).
5. Sorvari, J., Antikainen, R. and Pyy, O., "Environmental con-

- tamination at Finnish shooting ranges - the scope of the problem and management options," *Sci. Total Environ.*, **366**, 21~31(2006).
6. Conner, J. R., *Chemical Fixation and Solidification of Hazard Wastes*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
7. USEPA, "Treatment technologies for site cleanup: annual status report (twelfth edition)," EPA-542-R-07-012(2007).
8. Kim, J. Y., Lee, B. T., Shin, K. H., Lee, K. Y., Kim, K. W., An, K. G., Park Y. S., Kim, J. Y. and Kwon, Y. H., "Ecological health assessment and remediation of the stream impacted by acid mine drainage of the Gwangyang mine area," *Environ. Monit. Assess.*, **129**, 79~85(2007).
9. 허목, 문종익, 최성문, 성낙창, 김부길, 김철, "하수슬러지와 굴껍질의 혼합첨가에 의한 산성토양 교정효과," *유기성자원학회지*, **9**(1), 66~70(2001).
10. 문덕현, 정경훈, 김태성, 김지형, 최수빈, 옥용식, 문옥란, "소성가공 굴껍질을 이용한 군부대 사격장내 고농도 납 오염토양의 안정화," *대한환경공학회지*, **32**(2), 185~192(2010).
11. 임정현, 최명찬, 문덕현, 김지형, "증금속으로 오염된 토양 정화에 있어 폐 소뼈 첨가제의 영향," *한국환경과학회지*, **19**(2), 255~260(2010).
12. 문덕현, 정경훈, 김태성, 김지형, 최수빈, 문옥란, 옥용식, "목재방부제(CCA) 오염토양의 소성가공 굴껍질을 이용한 비소 안정화," *한국환경농학회지*, **28**(4), 378~385(2009).
13. USEPA Method 1312, In SW-846 3rd ed, "Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods," (1994).
14. USEPA Method 1311, In SW-846 3rd ed, "Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods," (1992).
15. Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M., "Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals," *Anal. Chem.*, **51**, 844~851(1979).
16. Bruell, R., Nikolaidis, N. P. and Long, R. P., "Evaluation of remedial alternatives of lead from shooting range soil," *Environ. Eng. Sci.*, **16**, 403~414(1999).
17. Ciccu, R., Ghiani, M., Serci, A., Fadda, S., Pertti, R. and Zucca, A., "Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes," *Miner. Eng.*, **16**, 187~192(2003).
18. Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C., "Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review," *Waste Manag.*, **28**, 215~225(2008).
19. Spuller, C., Weigand, H. and Marb, C., "Trace metal stabilization in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity," *J. Hazard. Mater.*, **141**, 378~387(2007).