

비소와 중금속으로 오염된 광미의 토양세척 후 잔류 중금속의 안정화 처리 Stabilization of Residual Heavy Metals after Soil Washing of Mine Tailings Contaminated with Arsenic and Heavy Metals

임미희 · 김명진*[†]
Mihee Lim · Myoung-Jin Kim*[†]

산업통상자원부 국가기술표준원 국제표준과

*한국해양대학교 해양과학기술전문대학원 해양과학기술융합학과·공과대학 환경공학과

International Standards Division, Korean Agency for Technology and Standards

*Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology, School of Ocean Science and Technology

Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Korea Maritime and Ocean University

(2013년 8월 8일 접수, 2014년 1월 10일 채택)

Abstract : In this study, the residual heavy metals in the mine tailings, primarily treated by soil washing, were stabilized using phosphate salts. The concentrations of residual contaminants in the washed mine tailings were As (1,861 mg/kg), Cd (20 mg/kg), Cu (56 mg/kg), Pb (2,149 mg/kg), and Zn (633 mg/kg). They were stabilized with CaHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, and hydroxyapatite at 0.1 wt%, 1 wt%, and 10 wt% for 1, 3, 5, 7, and 14 days. It was found that 1 wt% Ca(H₂PO₄)₂·H₂O was optimum in our experiments, but the stabilization duration did not affect the efficiency. After stabilization with 1 wt% Ca(H₂PO₄)₂·H₂O for 1 day, the concentrations of arsenic and heavy metals, As (0.328 mg/L), Cd (0.250 mg/L), Cu (0.143 mg/L), Pb (0.359 mg/L), and Zn (2.622 mg/L), in TCLP leachate were below the RCRA-TCLP limits, which meant the contaminants in the treated mine tailings were stably immobilized.

Key Words : Stabilization, Mine Tailings, Heavy Metal, Arsenic, Soil Washing

요약 : 본 연구에서는 토양세척기법으로 1차 처리한 광미에 제거되지 않고 남아있는 중금속을 인산염을 이용해서 안정화하였다. 광미에 잔류하는 오염물질 농도는 As (1,861 mg/kg), Cd (20 mg/kg), Cu (56 mg/kg), Pb (2,149 mg/kg), Zn (633 mg/kg)이었다. 안정화제로는 CaHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, hydroxyapatite를 사용하였고, 안정화제의 첨가량은 0.1 wt%, 1 wt%, 10 wt%, 안정화 기간은 1, 3, 5, 7, 14일로 조절하였다. 세 가지 안정화제 모두 효율이 높았지만, 그 중에서 Ca(H₂PO₄)₂·H₂O의 효율이 가장 높았고 첨가량은 1 wt%가 적당했다. 안정화 기간에 따른 효율차이는 크지 않았다. 1 wt% Ca(H₂PO₄)₂·H₂O를 사용해서 1일 동안 안정화처리를 한 경우, TCLP 용출액의 비소와 중금속 농도는 As (0.328 mg/L), Cd (0.250 mg/L), Cu (0.143 mg/L), Pb (0.359 mg/L), Zn (2.622 mg/L)로 모두 각각의 RCRA-TCLP 기준치 이하로 나타나 안정성이 있는 것으로 평가되었다.

주제어 : 안정화, 광미, 중금속, 비소, 토양세척

1. 서론

폐광산 주변의 비소와 중금속으로 오염된 토양에서는 식물의 성장이 둔화되고 산성비 또는 토양 유기물에 의한 중금속 유출로 지하수가 오염되는 문제가 있다. 과거 몇 십년 동안 국내외에서 비소와 중금속으로 인한 토양오염 문제를 해결하기 위해 새롭고 혁신적인 여러 가지 기술이 연구되어 왔다. 그러나 많은 노력에도 불구하고 유기오염물질과는 달리 중금속은 비휘발성이고 분해 불가능하기 때문에 여러 가지 제약이 따랐다. 또한 각 중금속은 독특한 물리화학적 특성을 가지며 토양에서의 거동특성이 다르고, 특히 비소와 기타 중금속의 특성은 매우 다르므로 동시 처리에 어려움이 많았다. 비소와 중금속 오염토양을 제대로 정화하기 위해서는 오염정도를 정확히 파악하고, 이에 대한 지화학적 특성을 이해하며, 오염물질의 거동을 예측하는 연구가 선행되고, 이를 바탕으로 적절한 처리방법이 선택되어야만 한다.

지금까지 국내외에서 비소와 중금속 오염토양에 시도되었거나 성공한 기술은 차수벽 설치 및 복토, 고형화/안정화, 토양세척, 식물정화기법 등이다. 이 중에서 토양세척은 오염물질을 제거하기 위해 물리화학적으로 토양을 씻어내는 방법이다.¹⁻³⁾ 그리고 안정화는 고형화/안정화기법의 한 부분으로써 인산염이나 알칼리제와 같은 안정화제를 사용하여 오염물질을 화학적으로 안정한 물질로 만들어 오염물질의 이동성과 생물이용가능성을 감소시키는 토양정화기법이다. 오염토양의 Cd, Cu, Pb, Zn 등과 같은 중금속은 인산염이나 알칼리제를 이용해서 효과적으로 불용화할 수 있다.⁴⁻⁶⁾ 그러나 oxyanion (Cr₂O₇²⁻, AsO₄³⁻)이나 용해도가 낮은 수산화물 형태로 존재하지 않는 금속(예, Hg)에 대해서는 이 방법이 유용하지 않다.⁷⁾

비소와 중금속으로 동시에 오염된 토양을 토양세척과 안정화방법으로 처리하는 연구가 일부 진행되었다.^{8,9)} 토양세척은 처리할 토양의 부피를 줄이고 가장 유동적인 부분(la-

[†] Corresponding author E-mail: kimmj@kmou.ac.kr Tel: 051-410-4433 Fax: 051-410-4433

bile fraction)을 제거해서 오염물질의 유동성을 감소시키는 효과가 있다. 그리고 연속해서 화학적인 불용화 처리를 하면 적은 양의 불용화제를 가지고도 잔류하는 유동성 금속을 불용화할 수 있다. Tokunaga⁸⁾는 As, Cu, Pb, Sb, Se, Zn으로 오염된 토양을 염산, 황산, 인산, 질산, sodium citrate, sodium tartrate, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 등을 가지고 토양세척한 다음, 잔류하는 Pb를 FeCl₃와 CaCl₂를 가지고 효과적으로 안정화했다. 이 때 토양세척이 Cu, Mn, Pb, Zn를 제거하는데 매우 효과적이었으나 As, Sb, Se에 대해서는 별로 효과가 없었다. 그러나 토양세척 후에 잔류하는 As가 용출될 염려는 없었다. 또한 Xenidis⁹⁾는 As와 Pb으로 오염된 토양을 처리하기 위해 Ca(H₂PO₄)₂와 FeSO₄를 안정화제로 사용했다. Ca(H₂PO₄)₂만 단독으로 사용하면 Pb은 불용화되었지만 As의 용출이 크게 증가했다. 반면에 두 가지를 동시에 사용하면 As와 Pb이 모두 효과적으로 불용화되었다. 그러나 두 가지를 동시에 사용하면 토양의 pH가 낮아지고, Cd과 Zn이 용출되는 문제가 발생했다.

본 연구에서는 고농도의 비소와 중금속으로 동시에 오염된 폐광산 광미 중의 비소를 먼저 토양세척기법을 이용해서 제거하고 광미에 남아있는 중금속의 후처리로서 안정화기술을 적용하였다. 일반적으로 비소는 중금속에 비해 안정화하기가 어려우므로 토양세척을 통해 최대한 제거했고, 이 과정에서 일부 중금속도 제거되었다. 본 연구에서는 토양세척기법으로 1차 처리한 광미에 제거되지 않고 남아있는 중금속을 효과적으로 불용화하는 최적의 안정화제 종류 및 농도, 안정화 기간을 알아보았다. 옥살산으로 세척한 광미에 남아있는 중금속을 처리하기 위해 안정화 실험을 하였다. 안정화제로는 높은 효율이 증명된 CaHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, hydroxyapatite를 사용하였고, 중금속으로 오염된 광미에서 가장 흔히 발견되는 Cd, Cu, Pb, Zn을 처리대상물질로 정하

였다. 안정화반응의 생성물인 금속-인산화합물(metal-phosphate compound)은 실질적으로 거의 용해되지 않고 Table 1에서 보는 바와 같이 K_{sp} 값이 극히 작다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 광미의 물리화학적 특성

광미시료는 경북 봉화군 봉성면 우곡리에 소재한 진곡광산 주변에서 채취하였다. 광미의 주요광물 성분, pH, 전기전도도, LOI, CEC, pH_{PZC} 등을 측정하였으며, 자세한 측정방법을 이전에 발표한 논문에서 설명하였다.³⁾ 광미 중 총 비소 및 중금속 함량 분석에는 HNO₃/H₂O₂/HCl을 이용한 강산 분해방법(EPA method 6010)을 이용하였다.^{16,17)}

2.2. 광미 안정화

광미 안정화실험에 앞서 토양세척을 통해 비소와 중금속을 최대한 제거하는 연구가 본 연구실에서 이전에 진행되었다.³⁾ 본 안정화실험을 위해서 광미를 다음과 같이 준비하였다. 광미와 0.25M 옥살산을 1 : 20 (g : mL) 비율로 혼합해서 180 rpm, 25°C에서 90분 동안 교반한 다음, 여과해서 초순수로 씻었다. 세척한 광미를 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 약 5일 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거했다.

세 가지 인산염[CaHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, hydroxyapatite]을 안정화제로 사용하였다. 옥살산으로 세척한 후 건조한 광미와 초순수를 1 : 1 (g : mL) 비율로 혼합한 후 각각의 안정화제를 넣어 실온(20±3°C)에서 정해진 시간 동안 반응시켰다. 안정화제의 첨가량은 각각 0.1 wt%, 1 wt%, 10 wt%, 안정화 기간은 1, 3, 5, 7, 14일로 다양하게 조절하였다. 안정화 효율을 US EPA Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)를 이용하여 평가하였다.¹⁸⁾

이 연구는 비소와 중금속으로 오염된 광미를 먼저 토양세척한 후 연속적으로 안정화하는 복합처리방식으로 진행되었다. 토양세척이 중금속의 안정화에 미치는 영향을 알아보기 위해 두 종류의 시료(토양세척을 하지 않은 광미, 0.25 M 옥살산으로 세척한 광미)를 각각 준비하여 다음과 같이 안정화했다. 각각의 광미와 물을 1 : 1 (g : mL) 비율로 혼합한 후 0.1 wt% CaHPO₄ 안정화제를 첨가하여 실온(20±3°C)에서 7일 동안 반응시켰다. 안정화반응이 완료된 두 가지 시료에 대해 TCLP test를 수행하였다. 옥살산으로 토양세척한 후 CaHPO₄를 가지고 안정화한 광미의 XRD 분석을 수행하였다.

2.3. 안정성 평가

안정화처리가 완료된 시료로부터 비소와 중금속이 용출되는 정도를 TCLP test를 통해 알아보았다. EPA의 TCLP 용출 시험법은 안정화된 금속이 물이나 산과 접촉했을 때의 용출효과를 모사한 것으로 처리된 오염물의 장기간의 안정성

Table 1. K_{sp} of various metal-phosphate minerals

Reaction	Log K _{sp}	Reference
Cd ₃ (PO ₄) ₂ = 3Cd ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	-32.60	10
Cu ₃ (PO ₄) ₂ = 3Cu ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	-36.85	10
Pb ₃ (PO ₄) ₂ = 3Pb ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	-44.36	11
Zn ₃ (PO ₄) ₂ = 3Zn ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	-27.11	10
PbHPO ₄ = Pb ²⁺ + HPO ₄ ²⁻	-11.45	12
Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH = 5Pb ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + OH ⁻	-76.79	12
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2OH·4H ₂ O = 3Zn ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻ + 4H ₂ O	-35.40	13
Zn ₅ (PO ₄) ₃ OH = 5Zn ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + OH ⁻	-63.10	14
Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH + H ⁺ = 5Pb ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + H ₂ O	-62.80	10
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl = 5Pb ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + Cl ⁻	-84.43	10
Cd ₅ (PO ₄) ₃ OH + H ⁺ = 5Cd ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + H ₂ O	-42.49	15
Cd ₅ (PO ₄) ₃ Cl = 5Cd ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + Cl ⁻	-49.66	10
Zn ₅ (PO ₄) ₃ OH + H ⁺ = 5Zn ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + H ₂ O	-49.10	14
Zn ₅ (PO ₄) ₃ Cl = 5Zn ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + Cl ⁻	-37.53	15
Cu ₅ (PO ₄) ₃ OH + H ⁺ = 5Cu ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + H ₂ O	-51.62	14
Cu ₅ (PO ₄) ₃ Cl = 5Cu ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + Cl ⁻	-53.96	15

Table 2. TCLP extraction fluid

Extraction fluid	
pH < 5.0	#1 : Add 5.7 mL glacial CH ₃ CH ₂ OOH to 500 mL of reagent water, add 64.3 mL of 1N NaOH, and dilute to a volume of 1 liter. When correctly prepared, the pH of this fluid will be 4.93±0.05.
pH > 5.0	#2 : Dilute 5.7 mL glacial CH ₃ CH ₂ OOH with reagent water to a volume of 1 liter. When correctly prepared, the pH of this fluid will be 2.88±0.05.

Table 3. RCRA regulatory standards

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
RCRA regulatory standard (mg/L)	5.0	1.0	-	5.0	-

을 알아보는 것이다. EPA method 1311에 따라 시료 5 g에 증류수 96.5 mL를 넣고 5분간 교반한 후 pH를 측정하였다. 측정 pH 값이 5.0 이하일 경우에는 Table 2의 #1 용액을 사용하고, 만약 pH 값이 5.0 이상인 경우에는 1N HCl을 3.5 mL 넣은 후 유리접시로 덮어 50°C로 가열하여 그 온도를 10분간 유지하였다. 용액이 실온까지 식으면 다시 pH를 측정하여 pH가 5.0 이하이면 #1 용액을 사용하고, pH가 5.0 이상인 경우에는 #2 용액을 사용하였다(Table 2).¹⁸⁾

각 조건에 맞게 용매를 선정한 후, 안정화처리가 완료된 광미시료 2 g과 용매 40 mL를 섞어서 30 ± 2 rpm, 25°C에서 18시간 동안 교반시켰다. 진탕액을 원심분리하고 여과(0.45 μm membrane filter)해서 여과액에 0.2% HNO₃를 첨가한 후 AAS를 이용하여 비소와 중금속 농도를 측정하였다. 만일 TCLP 용출액의 비소와 중금속 농도가 Table 3에 있는 EPA Resource Conservation and Recovery Act regulatory standard (RCRA-TCLP limit)보다 낮으면 오염물질이 효과적으로 불용화되었으며 장기적으로 안정함을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광미의 물리화학적 특성

실험에 사용한 광미의 물리화학적 특성을 Table 4에 나타내었다. 광미의 주요광물 성분은 quartz, chlorite, kaolinite, jarosite, muscovite, pyrite이었다. 광미의 pH는 4.91이고, pH_{pzc}는 5.05~5.62이었다. Table 5에는 토양세척 전·후 광미에 존재하는 비소와 중금속의 총합량을 나타내었다. 토양세척에 의한 As (69.9%), Cd (79.2%), Cu (60.4%), Zn (64.3%)의 제거효율은 매우 높았으나, Pb (22.0%)의 제거효율은 낮았다. 토양세척 후 광미에 잔류하는 오염물질 중 Pb (2,149 mg/kg)의 함량이 가장 높았고, 그 다음이 As (1,861 mg/kg), Zn (633 mg/kg) 순서였다. As는 토양세척 전 총합량이 6,181 mg/kg으로 매우 높았기 때문에 토양세척에 의한 제거효율이 높았음에도 불구하고 잔류하는 As 함량이 여전히 높았다.

토양세척 전 광미내 As의 화학적 결합형태별 분포를 총 6 단계로 이루어진 연속추출법을 이용하여 알아본 결과, resi-

Table 4. Physical and chemical properties of mine tailings

Property	Unit	Value
Soil size		
Clay (< 2 μm)	%	1.1
Silt (< 53 μm)	%	14.6
Sand (< 2 mm)	%	79.1
Gravel (> 2 mm)	%	5.2
Major minerals ^{a)}		Qz, Ch, Ka, Ja, Mu, Py
pH ^{b)}		4.91
Conductivity ^{b)}	μS/cm	1499
LOI ^{c)}	%	1.59
CEC	cmol/kg	2.63
pHpzc		5.05-5.62

^{a)} Qz: quartz, Ch: chlorite, Ka: kaolinite, Ja: jarosite, Mu: muscovite, Py: pyrite

^{b)} Measured in supernatant of soil suspension (soil : solution = 1 : 10 by mass)

^{c)} Loss On Ignition

Table 5. Total concentrations of arsenic and heavy metals in mine tailings before and after soil washing with 0.25 M oxalic acid (1 : 20 = g : mL)

Contaminant	Concentration before soil washing (mg/kg)	Concentration after soil washing (mg/kg)	Removal (%)
As	6,181	1,861	69.9
Cd	96	20	79.2
Cu	140	56	60.4
Pb	2,755	2,149	22.0
Zn	1,773	633	64.3

dual fraction (step 6)으로 존재하는 비율이 약 53%로 매우 높았다.³⁾ 0.25 M 옥살산으로 토양세척하면 30.1%의 As만 세척광미에 잔류하므로 잔류 As는 모두 residual fraction이라고 할 수 있다. 그리고 Cd, Cu, Zn도 토양세척에 의해 60.4~79.2%가 제거되어 잔류하는 중금속은 대부분 이동성이 없는 안정한 상태라고 볼 수 있으므로 잔류 As 및 중금속 (Cu, Cd, Zn)의 용출 가능성이 낮다고 사료된다. 그러나 Pb은 토양세척에 의해 22%만 제거되고 나머지 78%가 세척광미에 잔류할 뿐만 아니라 잔류농도가 높기 때문에 주변 환경이 변화함에 따라 용출될 가능성이 매우 높아질 수 있다.

3.2. 광미 안정화

본 연구에서는 0.25 M 옥살산으로 세척한 광미를 CaHPO₄, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, hydroxyapatite를 이용해서 각각 안정화하고, TCLP 용출시험법을 통해 비소와 중금속의 안정성을 평가하였다. Table 6은 세척한 광미에 각 안정화제를 농도별, 기간별로 적용하여 안정화시킨 다음 측정된 광미의 pH 결과이다. 0.25 M 옥살산을 이용해서 광미를 토양세척하면 pH가 1.1 정도로 낮아지는데, 안정화반응을 통해 pH가 상당히 높아졌다. 대부분의 경우 안정화된 광미의 pH가 4 이상이었

Table 6. pHs of mine tailings after stabilization with CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and hydroxyapatite at three different concentrations of stabilizers for 1~14 days

Aging (day)	CaHPO_4			$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			Hydroxyapatite		
	0.1 wt%	1 wt%	10 wt%	0.1 wt%	1 wt%	10 wt%	0.1 wt%	1 wt%	10 wt%
1	4.32	4.45	5.84	4.11	3.74	3.18	4.21	4.31	5.14
3	4.08	4.30	5.82	4.09	3.68	3.19	4.18	4.26	5.07
5	4.18	4.37	5.72	4.08	4.02	3.44	4.11	4.18	4.81
7	4.33	4.60	5.91	4.39	4.15	3.61	4.35	4.44	5.91
14	4.17	4.31	5.72	4.15	4.33	3.28	4.10	4.20	4.92

고, 10 wt% CaHPO_4 와 10 wt% hydroxyapatite를 사용한 경우에는 pH가 5 이상까지 올라갔다. 이는 오염지역에서 채취한 광미시료의 pH인 4.91보다도 오히려 높은 값이다. 이 정

도의 pH는 대부분의 침엽수 및 참나무류, 단풍나무류, 피나무류 등의 식물이 서식 가능한 영역으로서 자연계로 회귀될 수 있는 최소 기준치를 만족했다는 것을 의미한다.¹⁹⁾ 따라서 옥살산으로 세척한 광미를 CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hydroxyapatite와 같은 안정화제로 처리할 경우, 추가적인 pH 조절 없이 처리한 광미를 바로 자연으로 복귀시킬 수 있을 것으로 사료된다.

세척한 광미에 각 안정화제를 농도별, 기간별로 적용해서 안정화한 후 측정된 TCLP 용출액의 비소와 중금속 농도를 Fig. 1에 나타내었다. 세 가지 안정화제 모두 비소와 중금속의 안정화에 효과가 있었지만, 안정화제의 종류 및 농도에 따라 효율의 차이가 있었다. 그러나 안정화 기간에 따른 효율차이는 크지 않았다. 세 가지 안정화제 중에서 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 동일한 농도와 안정화 기간에 대해 중금속의 유동성을 가

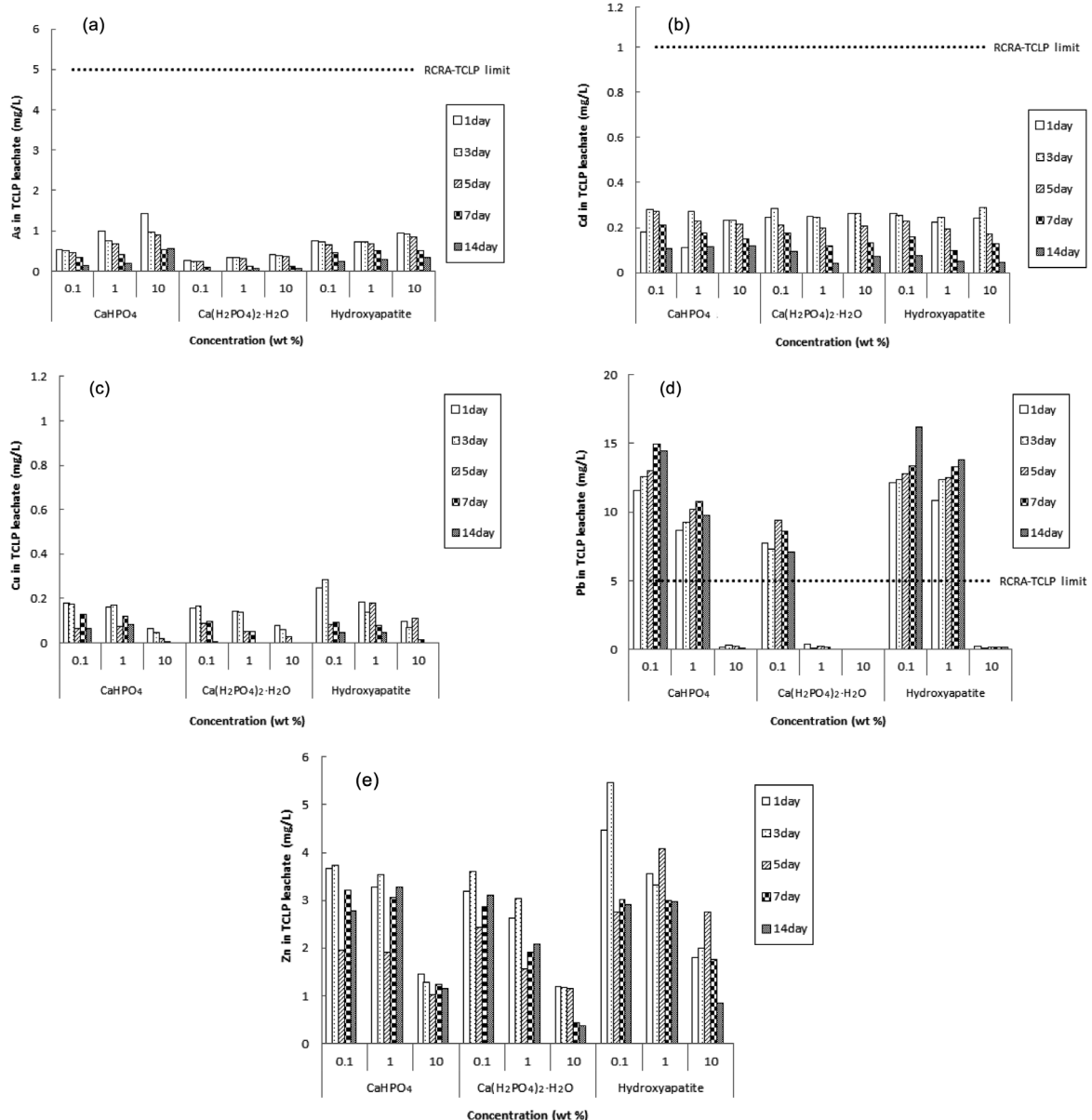


Fig. 1. Concentrations of arsenic and heavy metals in TCLP leachate after stabilization of the washed mine tailings.

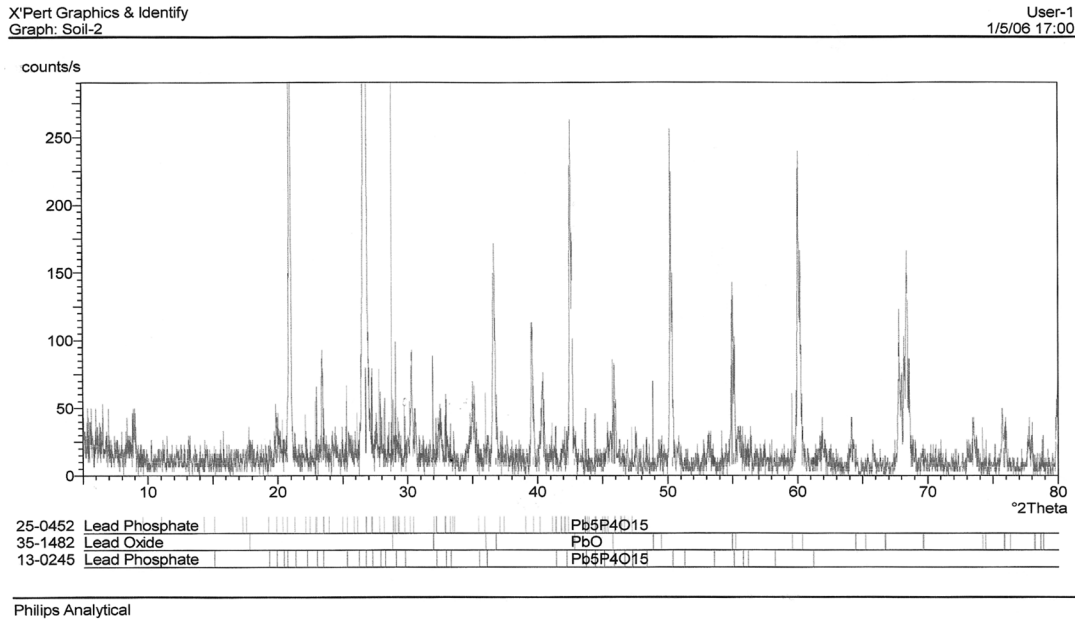


Fig. 2. XRD diagram of mine tailings after stabilization using CaHPO_4 .

장 효과적으로 감소시켰다. 예를 들면 1 wt% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용해서 1일 동안 안정화처리를 한 경우, TCLP 용출액의 비소와 중금속의 농도는 As (0.328 mg/L), Cd (0.250 mg/L), Cu (0.143 mg/L), Pb (0.359 mg/L), Zn (2.622 mg/L)로 모두 각각의 RCRA-TCLP 기준치 이하로 나타나 안정성이 있는 것으로 평가되었다. 반면에 CaHPO_4 와 hydroxyapatite는 각 안정화제의 첨가량이 1 wt%이면 TCLP 용출액의 Pb 농도가 기준치 이상이었고, 안정화제 첨가량이 10 wt%일 때 기준치 이하를 나타내어 안정성이 보장되었다. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 중금속의 불용화에 매우 효과적일 뿐만 아니라 값이 저렴하고 용해도가 높은 장점도 있다. Wang²⁰⁾은 현장연구에서 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 값이 저렴하고 용해도가 더 높기 때문에 CaHPO_4 를 대체할 수 있다고 보고한 바 있다.

옥살산으로 광미를 세척한 후 남아있는 중금속을 CaHPO_4 로 7일간 안정화시킨 광미의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. Lead phosphate 화합물의 존재는 확인되었지만 다른 중금속의 안정화반응 생성물은 확인되지 않았다. 현재 상태에서는 광미 내 중금속에 비해 점토광물의 비율이 현저히 높기 때문에 중금속 화합물의 피크가 검출되기 어렵지만 점토광물의 피크를 제거한다면 안정화반응 생성물을 확인할 수 있을 것으로 본다.

안정화반응 결과를 각 오염물질별로 정리하면 다음과 같다.

3.2.1. As

Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 인산염 안정화제의 첨가량이 증가하면 TCLP 용출액의 As 농도도 증가하였다. 비소와 중금속으로 오염된 토양을 인산염으로 처리하면 Cd, Pb, Zn과 같은 중금속의 불용화에는 매우 효과가 좋지만 As의 용출을 증가시킨다는 여러 연구결과가 있었다.^{4,21,22)} 인(P)과 비소(As)는 주기율표의 5A족에 속하고 그들의 oxyanion인

phosphate (PO_4^{3-})와 arsenate (AsO_4^{3-})는 화학적인 구조와 반응성이 매우 유사하기 때문에 안정화반응 과정에서 phosphate와 토양에 흡착된 arsenate가 교환되어 As의 유동성을 증가시킬 수 있다.^{23,24)} 본 연구에서와 같이 중금속을 인산염으로 안정화하기 전에 As를 토양세척에 의해 미리 제거하는 것은 상당히 바람직하다고 할 수 있다.

Tokunaga²⁵⁾는 As(V)로 오염된 토양을 강산을 포함한 강한 세척제로 세척한 다음, 잔류하는 As를 LaCl_3 , CeCl_3 , FeCl_3 , CaCl_2 , La_2O_3 , $\text{Ce}(\text{OH})_4$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 가지고 안정화했다. 사용한 모든 염과 산화물은 As의 안정화에 매우 효과적이었다. 그러나 유동적인 As (labile arsenic)의 함량이 높은 토양을 처리할 때는 토양세척 후 연속적으로 안정화하는 이점이 있겠지만, 본 연구에서와 같이 As의 residual fraction 함량이 높은 경우에는 토양세척만으로도 As 처리에 충분하다고 사료된다.

3.2.2. Cd

세 가지 안정화제를 이용해서 실험한 모든 조건에서 TCLP 용출액의 Cd 농도가 0.3 mg/L 이하로 RCRA-TCLP 기준치인 1 mg/L보다 훨씬 낮았다(Fig. 1(b)). 세척광미에 잔류하는 Cd는 매우 안정한 상태로 존재하기 때문에 안정화조건에 따른 유동성 변화가 거의 없다고 사료된다.

3.2.3. Cu

현재 Cu에 대한 TCLP 용출액의 기준치는 설정되어 있지 않다. 본 실험에서 세 가지 안정화제의 대부분 조건에서 TCLP 용출액의 Cu 농도는 0.2 mg/L 이하이었다(Fig. 1(c)). Cd과 마찬가지로 세척광미에 잔류하는 Cu는 매우 안정한 상태로 존재하기 때문에 안정화조건에 따른 유동성 변화가 거의 없다고 사료된다.

3.2.4. Pb

옥살산에 의한 토양세척에서는 Pb의 제거효율이 22%로 낮았지만, 인산염 안정화제로 처리하면 Pb의 유동성이 크게 감소했다(Fig. 1(d)). 안정화제 농도 증가에 따른 유동성 감소율이 여러 중금속 중 가장 컸다. Pb의 불용화를 위한 최적의 안정화제는 1 wt% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이지만 CaHPO_4 와 hydroxyapatite 또한 첨가량이 10 wt%로 증가하면 TCLP 용출액의 Pb 농도가 0.115-0.243 mg/L로 나타나 Pb를 안정적으로 불용화함을 알 수 있었다. 적정량의 안정화제가 사용되면 Pb는 안정화반응에 의해 Pb-phosphate 화합물을 생성하고, Table 1에 나타낸 바와 같이 이들의 용해도와 생물이용가능성이 아주 낮아 환경에서의 유해성이 거의 없게 된다.^{4,9,26)}

토양세척 후 광미에 잔류하는 Pb의 총 함량이 2,149 mg/kg으로 매우 높기 때문에 안정화제의 첨가량이 적으면 TCLP 용출액의 Pb 농도가 기준치인 5.0 mg/L를 초과하는 경우가 있었다. 그러나 안정화제의 첨가량을 늘려 10 wt%로 한 경우에는 실험에 사용한 세 가지 안정화제에 대해 기준치를 만족하였다. 만일 저농도의 Pb 오염토양을 처리한다면 이보다 훨씬 적은 첨가량에 의해서도 우수한 용출억제효과를 나타낼 것이다.

Pb으로 오염된 토양을 처리하는데 있어서 토양세척이 연속되는 안정화에 미치는 영향에 대해 의견이 분분하다. 예를 들면, Isoyama⁶⁾는 Pb으로 오염시킨 토양을 먼저 염산과 염화칼슘 용액으로 차례로 토양세척해서 Pb를 제거하고, 잔류하는 Pb 중에서 물에 용해될 가능성이 있는 Pb를 방해석(calcite) 또는 석회를 가지고 안정화해서 장기간의 안정성을 얻었다. 그러나 토양세척이 오히려 Pb의 안정화를 방해한다는 연구결과도 있었다.²⁷⁾

본 연구에서는 오염된 토양을 산으로 세척한 후 인산염으로 안정화하는 방법을 사용했다. 산세척의 목적이 As 제거였지만 일부 중금속도 함께 제거되면서 Pb의 유동성이 다소 증가했다. 그러나 최종적으로는 안정화에 의해 Pb이 불용화되기 때문에 처리한 광미에서 Pb의 안정성은 보장되리라고 사료된다(Fig. 1(d), Table 7).

3.2.5. Zn

현재 Zn에 대한 TCLP 용출액의 기준치는 설정되어있지 않다. 안정화제로 0.1 wt% hydroxyapatite를 사용한 경우를 제외하고는 모든 안정화실험에서 TCLP 용출액의 Zn 농도가 5 mg/L 이하이었다(Fig. 1(e)). 토양세척한 광미의 Zn 총 함량이 633 mg/kg으로 높은 것을 감안하면 Zn이 상당히 효과적으로 안정화되었다고 볼 수 있다.

Table 7. Concentrations of arsenic and heavy metals in TCLP leachate after stabilization of mine tailings with or without soil washing

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Without soil washing (mg/L)	0.45	0.08	0.11	0.29	11.81
With soil washing (mg/L)	0.29	0.06	0.24	9.20	5.98

Zhang²⁷⁾은 오염토양을 처리하기 위해 토양세척과 안정화를 연속적으로 수행한 결과, Pb, Zn의 경우에는 토양세척이 오히려 안정화를 방해하는 결과를 얻었다. 그들은 여러 가지 중금속으로 오염된 토양을 EDTA를 이용해서 토양세척한 후 NaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{FeSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 가지고 안정화하는 연구를 했다. 그 결과, Cu, Cr 경우에는 EDTA로 토양세척한 것이 불용화를 좀더 용이하게 했으나, Pb, Zn에 대해서는 토양세척 후에 안정화효율이 훨씬 낮았다. 특히 Zn의 경우에는 토양세척이 Zn의 유동성을 크게 증가시키기 때문에 토양세척 없이 안정화하는 것이 훨씬 더 효과적이라고 보고했다. 그러나 본 연구에서는 일부 다른 결과가 나타났다(Table 7).

3.2.6. 토양세척이 안정화에 미치는 영향

Table 7은 광미의 토양세척 유·무가 안정화에 미치는 영향을 알아본 결과이다. 광미를 옥살산으로 토양세척하지 않고 바로 안정화한 경우와 토양세척 후에 안정화한 경우에 대해 TCLP 용출액의 비소와 중금속의 농도를 비교하였다. As, Cd, Cu의 경우는 토양세척 유무가 안정화에 거의 영향을 미치지 않았으며, 이것은 그들이 광미에 유동적인(labile) 형태로 많이 존재함을 간접적으로 보여준다. 한편 Pb은 토양세척 후에 안정화하면 토양세척을 하지 않았을 때보다 오히려 안정화효율이 크게 감소했으며, 이것은 토양세척에 의해 Pb의 유동성이 크게 증가했기 때문이다. Zn의 경우에는 토양세척에 의해 유동적인 Zn이 대부분 제거되었기 때문에 토양세척을 했을 때 안정화 효율이 더 증가했다고 사료된다.

4. 결론

광미를 옥살산으로 세척하여 비소와 일부 중금속을 제거한 후, 연속적으로 안정화하여 잔류 중금속을 처리하는 것은 매우 효과적이었다. 연구결과는 서로 특성이 다른 비소와 중금속으로 동시에 오염된 토양은 비소에 적합한 처리방법(예, 토양세척)과 중금속에 적합한 처리방법(예, 인산염에 의한 안정화)을 복합적으로 사용했을 때 가장 높은 효과를 거둘 수 있음을 보여주었다. 안정화처리가 완료된 광미는 TCLP 용출액의 비소와 중금속 농도가 기준치 이하이었고, pH가 4 이상으로 증가하여 복원된 토양을 다른 처리 없이 자연계로 되돌릴 수 있음을 확인하였다. 세 가지 안정화제 모두 효율이 높았지만, 그 중에서 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 가장 안정화 효율이 높고, 용해도가 높고, 반응이 빠르고, 경제적이기 때문에 최적의 안정화제로 결정되었고, 첨가량은 1 wt%가 적당했다. 향후 본 연구실에서 개발한, 옥살산을 이용한 토양세척과 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 이용한 안정화처리를 연속적으로 적용해서 비소와 중금속으로 동시에 오염된 토양을 효과적으로 정화할 수 있기를 기대한다.

사 사

본 연구는 한국학술진흥재단 우수여성과학자도약연구지원사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

Reference

- Fedje, K. K., Yillin, L. and Stromvall, A. M., "Remediation of metal polluted hotspot areas through enhanced soil washing-Evaluation of leaching methods," *J. Environ. Manage.*, **128**, 489~496(2013).
- Pociecha, M. and Lestan, D., "Recycling of EDTA solution after soil washing of Pb, Zn, Cd and As contaminated soil," *Chemosphere*, **86**, 843~846(2012).
- Kim, T. and Kim, M. J., "Remediation of mine tailings contaminated with arsenic and heavy metals: removal of arsenic by soil washing," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(8), 808~816(2008).
- Basta, N. T. and McGowen, S. L., "Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil," *Environ. Pollut.*, **127**, 73~82(2004).
- Guo, G., Zhou, Q. and Ma, L. Q., "Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils : A review," *Environ. Monit. Assess.*, **116**, 513~528(2006).
- Isoyama, M. and Wada, S., "Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil," *J. Hazard. Mater.*, **143**, 636~642(2007).
- Wuana, R. A. and Okieimen, F. E., "Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation," *ISRN Ecol.*, doi:10.5402/2011/402647(2011).
- Tokunaga, S., Park, S. W. and Ulmanu, M., "Extraction behavior of metallic contaminants and soil constituents from contaminated soils," *Environ. Technol.*, **26**, 673~682(2005).
- Xenidis, A., Stouraiti, C. and Papassiopi, N., "Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron," *J. Hazard. Mater.*, **177**, 929~937(2010).
- Viellard, P. and Tardy, Y., "Thermochemical properties of phosphates," In: Nriagu, J. O., Moore P. B., editors. Phosphate minerals, Berlin: Springer-Verlag, pp. 171~198(1984).
- Rickard, D. T. and Nriagu, J. O., "Aqueous chemistry of lead," In: Nriagu, J. O., editor. The biochemistry of lead in the environment, Amsterdam: Elsevier/North-Holland biomedical press, pp. 219~284(1978).
- Lindsay, W., "Chemical equilibria in soils," John Wiley & Sons Inc., New York(1979).
- Kuo, S., "Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium, or calcium by a hydrous ferric oxide," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 1412~1419(1986).
- Nriagu, J. O., "Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments," Ch. 10. In : Nriagu, J. O. and Moore, P. B(Eds.), Phosphate Minerals. Springer-Verlag, Berlin, pp. 318~329(1984).
- Nriagu, J. O., "Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments," *Can. J. Earth Sci.*, **13**, 717~736(1976).
- Keith, L. H., "Compilation of EPAs Sampling and Analysis Methods," pp. 99~100(1998).
- Kim, M. J., Ahn, K. H. and Jung, Y., "Distribution of inorganic arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea," *Chemosphere*, **49**, 307~312(2002).
- U. S. Environmental Protection Agency, "Office of solid waste and emergency response, Test methods for evaluating solid waste, SW-846, Method 1311, toxicity characteristic leaching procedure," Rev.1, Washington, DC, USA(1996).
- Forestry Research Institute, "Tree Encyclopedia Korea," (1987).
- Wang, Y. M., Chen, T. C., Yeh, K. J. and Shue, M. F., "Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site," *J. Hazard. Mater.*, **B88**, 63~74(2001).
- Impellitteri, C., "Effect of pH and phosphate on metal distribution with emphasis on As speciation and mobilization in soils from a lead smelting site," *Sci. Total Environ.*, **345**, 175~190(2005).
- Dermatas, D., Cao, X., Tsaneva, V., Shen, G. and Grubb, D. G., "Fate and behavior of metal (loid) contaminants in an organic-matter rich shooting range soil: implications for remediation," *Water Air Soil Pollut.*, **6**, 143~155(2006).
- Liu, F., De Cristofaro, A. and Violante, A., "Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite," *Soil Sci.*, **166**, 197~208(2001).
- Violante, A. and Pigna, M., "Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1788~1796(2002).
- Tokunaga, S. and Hakuta, T., "Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil," *Chemosphere*, **46**, 31~38(2002).
- Crannell, B. S., Eighmy, T. T., Krzanowski, J. E., Eusden Jr, J. d., Shaw, E. L. and Francis, C. A., "Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate," *Waste Manage.*, **20**, 135~148(2000).
- Zhang, W., Tong, L., Yuan, Y., Liu, Z., Huang, H., Tan, F., and Qui, R., "Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil," *J. Hazard. Mater.*, **178**, 578~587(2010).