

액상인산염으로 처리된 납 오염토양 복원의 장기용출 특성

이의상^{1*}

Long-term Leaching Characteristics of Lead Contaminated Soils Treated with Soluble Phosphate

Eui-Sang Lee^{1*}

요약 본 연구는 인산염을 이용하여 오염토양 내 존재하는 납을 불용성 금속인산염으로 고정화시킨 후 자연 상태에서 장기간의 용출특성을 평가하고자 칼럼실험을 수행하였다. 장기용출 실험결과 용출용액 중 납은 거의 검출되지 않았으며 잔류인의 농도도 0.1 mg/L 이하로 나타났다. 이는 납 오염토양에 액상인산염을 주입하여 형성된 hydroxypyromorphite가 장기적으로 안정한 화합물이기 때문으로 사료된다. 장기용출실험 후 칼럼 내 납의 이동특성은 미반응 토양에서는 수직방향으로 이동하는 것으로 나타난 반면에 반응토양에서는 안정한 상태를 유지하고 있었다.

Abstract A long-term leaching column experiment was performed to evaluate the leachability of the stabilized lead-contaminated soil using soluble phosphate. The study shows that Pb in the leachate was little detected and the remaining PO₄-P concentration kept below 0.1 mg/L due to the formation of geochemically stable lead phosphate minerals from the reactions of labile soil Pb forms with the added soluble phosphate salt. After the experiment, there was no Pb migration from the top to the bottom of the stabilized soil column. But the Pb concentrations of the 12 soil samples from the control column decreased with the increase of the soil depth.

Key Words : lead, soluble phosphate, long-term leaching test, stabilization

1. 서론

국내에는 금속광산, 석탄광산 및 비금속광산이 총 2,500여개소의 크고 작은 광산들로 이루어져 있으며 이들 중에서 약 80%가 휴광 또는 폐광된 광산이지만 광해 방지사업이 추진된 20여 개의 금속광산과 일부 석탄광을 제외한 대부분의 광산들이 휴/폐광 이후 적절한 환경복구사업이 추진되지 않아 주변 생태계에 악영향을 미치고 있다. 특히 폐금속 광산에서는 과거 채광이나 선광·제련과정 등의 광산 활동으로 인하여 배출된 광산폐기물들(폐석, 광미, 광석광물, 광산폐수 등)이 광산주변에 그대로 방치되어 있어 집중 강우나 강풍에 의해 광산하부 농경지를 지속적으로 오염시키고 있다. 그 결과 오염된 토양에서 재배되고 있는 농작물의 성장에도 영향을 미쳐 궁극적으로는 이를 섭취하는 인간의 건강에 심각한 문제를 발생시키고 있다. 토양에 잔류, 축적되어 토양생태계를 파괴하는 중금속은 농작물의 성장을 저해시키기도 하

지만 이를 섭취한 인간의 경우 상대적으로 높은 중금속을 체내에 축적시켜 질병을 야기 시키거나 심한 경우 생명을 잃을 수도 있다.

중금속 오염토양을 복원하는 일반적인 기술(토양세척, 식물정화법 등)들은 처리비용이 비싸고 오염부지의 재사용 등이 용이하지 않는 문제점들을 내재하고 있는 반면에 최근에 거론되기 시작한 인산염을 이용하는 방법은 이와 같은 문제점을 해결할 수 있는 획기적인 중금속 오염토양 처리기술이다. 인산염 고정화기술은 납, 아연, 구리, 카드뮴 등과 같은 중금속으로 오염된 토양에 인산염을 첨가하여 불용성 금속인산염을 생성시켜 단시간 내에 중금속 용출을 급격히 저하시킬 수 있는 방법이다[1~8].

따라서 본 연구에서는 기존의 고상인산염에 비하여 다루기가 용이하고 처리효과가 뛰어난 액상인산염을 이용하여 오염토양 내 존재하는 납을 화학적으로 안정한 형태인 금속인산염으로 전환시킨 후 고정화 처리된 토양내 오염물질의 장기용출특성을 평가하기 위해 칼럼실험을 수행하였으며 그 결과를 실제 납 오염토양부지에 적용시키는데 그 목적이 있다.

¹상명대학교 토목환경공학부

*교신저자: 이의상(euisang@smu.ac.kr)

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

연구에 사용한 토양시료는 ○○지역 철도청 차량정비 기지의 납(1,760 mg/kg)으로 오염된 토양으로서 토양오염공정시험법에 따라 각 지점에서 채취한 시료를 잘 분쇄·혼합하여 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘 되게 헤쳐 놓고 풍건시킨 다음, 건조된 토양시료를 눈금 간격 2mm의 표준체에 통과시켜 2mm이상의 돌이나 식물뿌리를 걸어내어 풍건세토를 만들었다[9]. 이 시료를 사분법으로 균일하게 혼합하고 균등량을 취하여 분석용 시료로 하였다. 또한 납 오염토양을 고정화시키기 위하여 산성용액에 과인산석회(경기화학)를 녹여서 만든 액상인산염을 납 오염토양시료와 반응시킨 후 잔류하는 인 성분을 안정화시키기 위하여 알칼리용액을 주입하였다.

2.2 실험방법

황산과 질산의 비율 3:1로 제조한 인공강우에 의한 장기용출실험은 인산염을 사용하여 고정화시킨 오염토양 내 납의 이동성을 파악하고 인산염과 납이 반응하여 형성된 납인산염이 일반 자연 조건하에서 안정적인 상태를 그대로 유지할 수 있는지를 알아보기 위해 2달 이상의 장기간 동안 용출실험을 수행하였다. 칼럼실험에 사용된 칼럼장치의 구조는 그림 1과 같다.

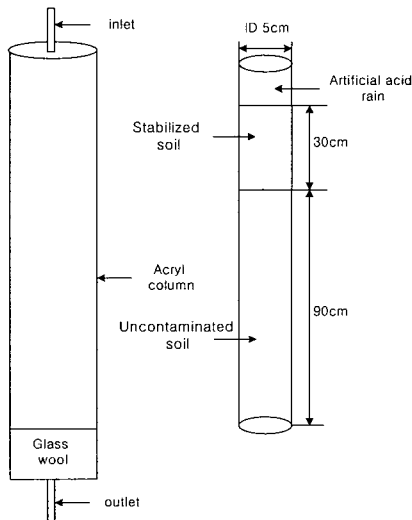


그림 1. 칼럼 구조

칼럼은 아크릴 재질로 2중 칼럼구조를 가지고 있으며 외부칼럼에는 산성비 모사액의 유입관과 유출관이 있고

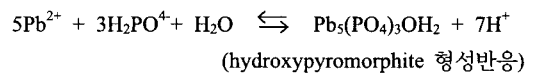
칼럼하단에는 용출액이 정상적으로 유출될 수 있도록 설계된 자갈층을 포함하고 있다. 내부칼럼에는 인의 이동거리가 90cm는 넘지 않을 것으로 판단되어 하부에 비오염 토양을 90cm 채웠고 중금속의 경우 일반적으로 표토층에 오염되어 있기 때문에 납과 인산염을 반응시킨 고정화 처리토양을 표토층(0~30cm)의 깊이만큼 거치하였다.

pH가 4.9인 산성비 모사용액을 정량펌프(MasterFlex, USA)를 이용하여 일정하게 칼럼에 공급한 다음 주기적으로 용출되어 나오는 시료 중의 pH, Pb, PO₄-P, SO₄²⁻, NO₃⁻ 농도를 측정하였다. 72일간의 실험이 끝난 후 토양 깊이에 따른 고정화제의 수직이동과 납의 칼럼 내 이동 특성을 분석하기 위해 칼럼을 10cm 간격으로 분해하여 토양공정시험법에 따라 토양시료 중의 pH, Pb, PO₄-P 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

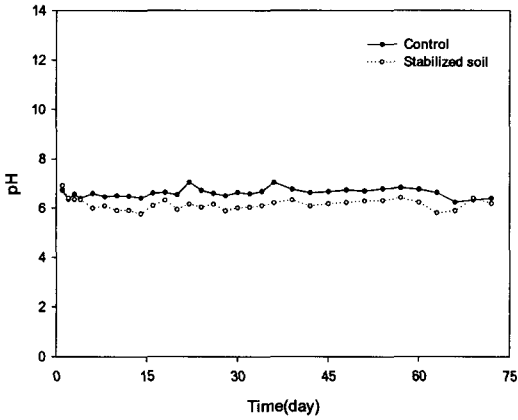
3.1 장기용출 특성

1760 mg/kg의 납으로 오염된 현장토양에 아래와 같은 이론적인 반응식[3]에 기초하여 인산염을 주입하였으며 고정화반응 후 생성된 납인산염(hydroxypyromorphite)의 불용성으로 인해 법적허용기준치(가 지역 우려기준 100 mg/kg)에 훨씬 못 미치는 1 mg/kg 이하의 납이 용출된 고정화처리 반응토가 준비되었다.

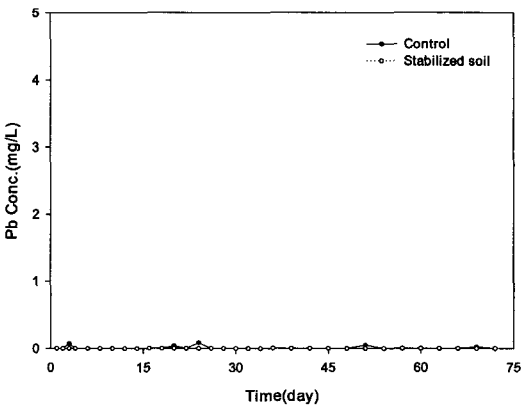


대조군(미반응 오염토양)과 준비된 고정화 반응토를 그림 1과 같은 각각의 칼럼에 채우고 72일간의 장기용출 실험을 실시하였다. 대조군(pH 8.9)과 고정화 반응토(pH 8.2)의 용출액 pH는 6.3~6.7을 나타내어 칼럼 하부에 거치된 비오염토양의 pH 6과 유사한 값을 보여주었고(그림 2(a)), 납의 경우 대조군과 고정화 반응토 모두에서 검출되지 않았으나 고정화 처리되지 않은 납 오염토양에서는 표 1의 결과로 미루어볼 때 장기용출실험이 더 오랫동안 지속되면 검출되어 수계에 악영향을 줄 것으로 보여진다(그림 2(b)). 잔류인은 대조군과 반응토양 모두 0.1 mg/L 이하로 검출되어 알칼리성 첨가제로 반응토의 잔류인성분도 효과적으로 안정화되었음을 확인하였고 과량의 인산염 적용시 잔류인의 수직이동으로 인한 지하수 부영양화와 같은 문제점이 나타나지 않았다(그림 2(c)). 산성비 모사액의 성분인 SO₄²⁻는 시간이 지남에 따라 전반적으로

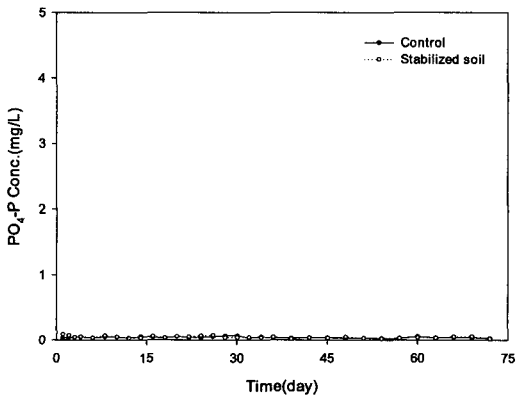
감소하는 경향이 나타나고 미반응 오염토양 칼럼에서 더 빠르게 진행되는데 이는 오염토양 내 존재하는 다량의 납 성분과 황이 결합하면서 나타난 결과로 판단되며(그림 2(d)), NO₃⁻는 초기농도와 거의 비슷한 수준의 농도를 나타내고 있어 토양 내 납 용출에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다(그림 2(e)).



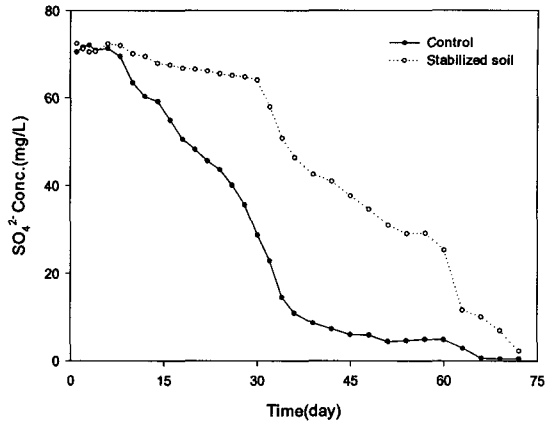
(a) pH 변화



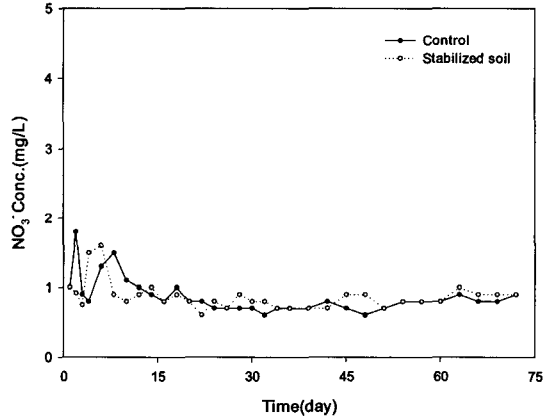
(b) Pb 농도변화



(c) PO₄-P 농도변화



(d) SO₄²⁻ 농도변화



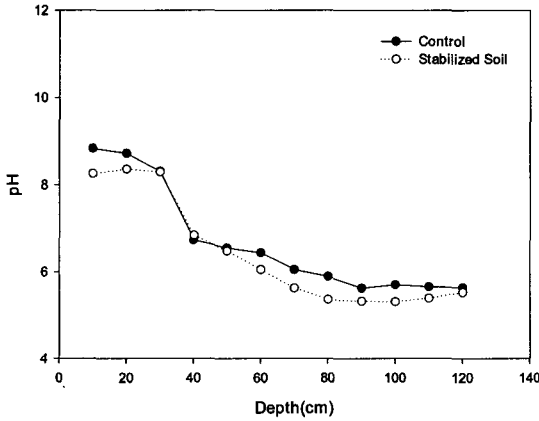
(e) NO₃⁻ 농도변화

그림 2. 장기용출 실험결과

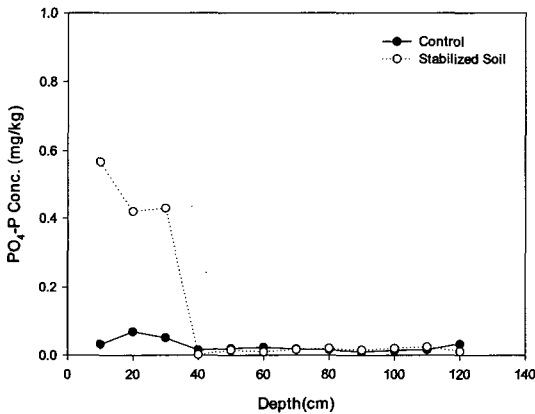
3.2 납 이동특성

두 달 이상의 장기용출실험 후 칼럼을 10cm 간격으로 분해하고 12개의 토양 깊이별 시료를 채취하여 납과 인산염인의 수직이동특성 및 토양의 장기안정성을 평가하였다. 토양 깊이에 따른 잔류인과 납의 이동특성은 그림 3과 표 1에 나타나있으며 토양층별 pH는 대조군과 반응토 모두 하부에 거치된 비오염토양에서 깊어질수록 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 실험기간 중 pH 4.9인 인공강우를 연속적으로 주입하였기 때문인 것으로 판단된다(그림 3(a)). 미반응 현장오염토인 대조군의 경우, 토양 표층부에서 초기오염농도 1,760 mg/kg에 비하여 감소한 1,738 mg/kg의 납이 검출되어 일정량의 납이 토양 하층부로 이동한 반면에(표 1), 고정화 처리된 오염토양에서는 장기용출실험의 초기 농도와 유사하게 납의 농도가 1 mg/kg 이하인 것으로 나타나 불용화처리된 납인산염이 자연상태에서 안정적임을 보여주었다. 토양 내 잔류인의 농도는 그림 3(b)에서와 같이 반응토의 경우 오염토양에

투입된 알칼리성 잔류인 안정화물질의 첨가로 인해 칼럼 하부의 비오염토양층에서 0.1 mg/kg 이하로 유지되었으며 이는 대조군이나 일반토양의 경우와 비슷하여 잔류인의 이동성은 나타나지 않음을 알 수 있었다.



(a) pH 변화



(b) PO₄-P 농도변화

그림 3. 토양 깊이에 따른 PO₄-P 농도 및 pH 변화

표 1. 토양 깊이에 따른 납 이동특성

Soil depth (cm)	Control (mg/kg)	Stabilized soil (mg/kg)
0~10	1,735.87	0.54
10~20	1,765.1	0.43
20~30	1,712.62	0.48
30~40	2.63	0.22
40~50	2.38	0
50~60	2.37	0
60~70	1.94	0
70~80	2.01	0
80~90	1.75	0
90~100	1.34	0
100~110	1.20	0
110~1120	0.84	0

4. 결론

본 연구는 ○○지역 철도청 차량정비기지의 납 현장 오염토양을 대상으로 액상인산염을 주입하여 납을 고정화시킨 오염토양에 대해서 장기용출실험을 수행하였으며, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 72일간의 실험기간 동안 고정화 반응토양의 경우 용출용액 내에서 납이 거의 검출되지 않는 것으로 나타났으며 잔류인도 0.1 mg/L 이하로 미반응 오염토양(대조군)과 유사한 결과를 보여주었다. 이는 오염토양에 액상인산염을 주입함으로써 납과의 고정화 반응으로 형성된 금속인산염이 장기적으로도 안정한 화합물이기 때문인 것으로 사료된다. 또한 액상인산염 적용시 잔류인의 이동으로 인한 지하수의 부영양화에 대한 우려도 적절한 첨가제의 투여로 해결될 수 있음을 확인하였다.
- 2) 장기용출실험 후 칼럼 내 납과 인산염인의 이동특성은 납의 경우 미반응 오염토양에서는 어느정도 수직방향으로 납이 이동하는 것으로 나타난 반면에 고정화 처리된 토양에서는 대부분 안정한 상태를 유지하고 있었다. 토양 내 인산염인의 경우도 칼럼 하부의 비오염토양층에서 대조군과 유사한 0.1 mg/kg 이하로 측정되어 앞에서 기술한 알칼리성 첨가제와의 안정화반응으로 과잉 액상인산염 투여로 인한 잔류인산염인의 이동성은 나타나지 않았다.

따라서 납 고정화 반응의 장기용출실험 결과로 미루어 볼 때, 이 기술의 장기적 안정성을 기대해도 좋을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] 백정선, 현재혁, 조미영, 김수정, “세척을 통한 중금속(Cd, Zn)으로 오염된 토양의 정화”, 한국토양환경학회지, Vol. 5, No. 1, pp. 45-54, 2000.
- [2] 조미영, 현재혁, 김원석, “Sequential Extraction을 이용한 중금속(납,구리)과 토양 결합 기작 연구”, 대한환경공학학회지, Vol. 4, No. 3, pp. 77-84, 1999.
- [3] Barthel, J. and Edward, S., "Chemical Stabilization of Heavy Metal", International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, Orlando, Florida 10-13 June, 2001.
- [4] Bricka, R. M., Williford, C. W. and Jones,

"Technology Assessment of Currently Available and Developmental Techniques for Heavy Metals-Contaminated Soil", L. W. Environmental Laboratory, 1993.

- [5] Howells, J. C. and Caporn, S., "Remediation of Contaminated Land by Formation of Heavy Metal Phosphates", Appl. Geochem. Vol. 11, pp. 335-342, 1996.
- [6] Jung, M. C., "Heavy Metal Contamination of Soils, Plants, Waters and Sediments in the Vicinity of Metalliferous Mines in Korea", Unpublished PhD thesis, University of London, 1995.
- [7] Ma, Q. Y., "Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn, on Pb Immobilization by Hydroxyapatite", Environ. Sic. Technol, Vol. 28, pp. 1219-1228, 1994.
- [8] Ma, Q. Y., Terry J. Logan and Samuel J. Traina, "Lead Immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks", Environ. Sci. Technol, Vol. 29, No. 4, pp. 1118-1126, 1995.
- [9] 환경부, "토양오염공정시험방법", 2002.

이 의 상(Eui-Sang Lee)

[종신회원]



- 1982년 2월 : 한양대학교 화학공학과 (공학사)
- 1989년 5월 : Oregon State University (공학석사)
- 1996년 3월 : Kansas State University (공학박사)
- 1996년 ~ 1999년 : 도로교통기술연구원 책임연구원
- 1999년 3월 ~ 현재 : 상명대학교 토목환경공학부 부교수

<관심분야>

폐기물관리, 토양지하수오염처리, 폐기물자원화