수산화칼슘과 황산제일철을 이용한 중금속 오염토양의 고화제 개질 Recomposition of Solidifying Agents for the Heavy Metal Contaminated Soil Using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and FeSO_4

이폴잎 · 최희철* · 이태진[†]

Pul-Eip Lee · Hee-Chul Choi* · Tae-Jin Lee[†]

서울과학기술대학교 환경공학과 · *한국환경복원기술

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science & Technology

*Korea Environmental Tech.

(Received July 24, 2018; Revised August 14, 2018; Accepted August 20, 2018)

Abstract : The heavy metals released by the mine waste of the domestic metal mines are discharged into the river or lake, causing a lot of social problems, and the surrounding farmland is also polluted by the heavy metals. In this study, solidification of the heavy metals in the soil was conducted by the recomposition of solidifying agents to minimize the adverse effects of the heavy metals on the water and soil environment. The solidifying agent consisted mainly of SiO_2 and CaO , and the various content of solidifying agent was used to estimate the optimum composition for the solidification of the heavy metals. In the case of heavy metals such as Cu, Cd and Pb, treatment efficiency was 69.57%, 99.98% and 99.82% when 1% of the solidifying agent and 5% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were added. In the case of Cr and As, removal efficiencies of 99% and 97.9% were obtained when 2% and 5% of ferrous sulfate were added, respectively. This results imply that the different content of solidifying agent should be applied depending on the type of heavy metal.

Key Words : Heavy Metal, Solidification, Stabilization, Iron Oxide, Toxicity

요약 : 노출된 광산폐기물에 의해 중금속들이 수계로 유출되어 많은 사회문제를 야기하고 있으며, 주변 농경지도 중금속에 의한 오염이 심각한 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고화제를 이용하여 토양에 중금속을 고화시킴으로써 수계 및 토양환경에 미치는 영향을 최소화하는 방안을 마련하고자 하였다. 본 연구에서는 SiO_2 와 CaO 를 주성분으로 하는 고화제를 사용하였으며, 고화제 성분함량을 변화시키며 적정 주입비율을 산정하여 보았다. 구리, 카드뮴, 그리고 납과 같은 2가 중금속의 경우 고화제 1%와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5%를 주입하였을 때 처리효율 69.5%, 99.9%, 99.8%로 나타났으며 크롬과 비소의 경우 추가로 FeSO_4 를 각각 2% 그리고 5%를 주입하였을 때 99.8%와 97.8%의 제거효율을 나타내었다. 이러한 결과는 중금속의 종류에 따라 고화제의 성분함량이 다르게 적용되어야 한다는 것을 보여준다.

주제어 : 중금속, 고형화 및 안정화, 산화철, 독성도

1. 서론

토양오염은 다른 환경오염과 달리 쉽게 눈에 보이지 않아 오염이 상당히 진행될 때까지 인식되기 어려운 특성이 있으며, 토양뿐만 아니라 지하수를 통하여 오염이 진행되어 사회적으로 큰 문제를 야기시키고 있다. 광산 활동으로 발생하는 광산폐기물은 현재까지 수계로의 유출이 가장 크며 국내 폐광산 주변 농경지 토양 오염조사 결과 중금속 오염 토양이 심각한 것으로 나타났다. 최근 광해방지사업으로 논밭 및 주택가에 비산되는 현상은 많이 줄어들었으나 문제를 원천적으로 해결하는 수준이 아닌 일시적인 저감효과만 보고 있는 실정이다.^{1,2)}

현재 국내의 중금속 등의 무기오염원으로 오염된 토양정화에 있어서 상용화 수준에 이른 토양세척공법은 세척의 물리적인 한계로 인해 정화대상을 주로 모래입자로 한정하고 있으며, 분리된 미세토양은 비표면적이 커 중금속 오염물질이 많이 붙어 있어서 오염농도가 상대적으로 높은 수치를 나타내고 있다. 이러한 오염농도가 높은 미세토를 단순히

탈수만 하여 매립지에 폐기물로 처리할 경우 매립지에서 중금속이 침출수로 유출될 가능성이 크고 매립지의 적층토 수분이 유입될 시 슬러지 상태로 변하여 불안한 매립상태로 유지되고, 2차 환경문제를 야기시킬 가능성이 있다.³⁾ 중금속으로 오염된 토양관리 방법 중에서 가장 널리 사용되는 방법은 토양으로부터 중금속을 고형화(Solidification) 및 안정화(Stabilization)하는 방법으로, 오염토양에 고화제를 투입하여 오염물질과의 결합을 통해 반응성을 저감시키는데 그 목적이 있으며 타 공법에 비해 비교적 비용이 저렴하다. 고형화의 원리를 살펴보면 토양의 pH를 증가시켜 양이온 중금속 성분들을 토양교질에 흡착시킴으로써 불용화 및 침전을 유도하는 방법⁴⁾과 고화제의 중금속 흡착력을 이용하여 토양의 중금속 성분을 고화시키는 재료로 자체의 넓은 비표면적과 많은 작용기를 가지는 물질을 포함시켜 고화시키는 방법이 있다. 이러한 특성을 가지는 고화제의 성분은 주로 인산염, 염기, 석회, 황화철, 적색토, 황산마그네슘, 제올라이트 그리고 철산화물 등이 보고된 바 있다.⁵⁾ 한편 안정화의 경우 물리적 안정화와 화학적 안정화로 구분할 수

[†] Corresponding author E-mail: leetj@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6614 Fax: 02-971-5776

있으며, 물리적 안정화는 일반적으로 고형화를 통한 투수성 감소와 유해물질을 고립시킴으로써 나타나는 공학적 성질의 향상 과정을 의미하며, 화학적 안정화는 유해물질의 용출을 방지시키기 위해 화학적으로 안정된 형태로 전환시켜 주는 과정으로 설명할 수 있다.

광산 인근지역 오염토양뿐만 아니라 오염된 준설토를 사업장 일반폐기물로 처리한다면 2차 오염은 필연적으로 발생되기 때문에 준설토 역시 오염토양과 같이 함유된 유해물질을 고형화하기 위해 시멘트, 석회, 점토, 제올라이트 등의 고화처리제를 이용한다.^{6,7)} 따라서 고화제의 적용은 대상에 따라 다양하게 사용될 수 있으며 고화제는 토양 특성, 오염 특성, 오염도, 오염종류에 따라 종류와 적용비율이 각각 다르게 결정될 수 있으며 석회석, 제강슬래그, 인회석 등의 안정화제를 사용한 다수의 연구가 진행된 바 있다.⁸⁻¹¹⁾ 그러나 기존 고화 처리 방법은 주변 환경변화(pH 등)에 따라 폐기물 성상의 용출 가능성이 증가하고, 고화되기까지 많은 시간이 소요되며, 크고 복잡한 장치와 에너지 요구량이 크다는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 주변 환경의 변화에도 중금속의 재용출이 거의 없고, 빠른 고화 반응이 일어나며, 고화열이 적어 안전한 작업이 가능한 환경친화적 고화제의 개발이 시급하다.

중금속 오염토양을 처리하기 위한 고화제의 개질의 성분은 다양하게 제시되고 있으나, 본 연구에서는 비교적 경제성이 확보되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 FeSO_4 를 중심으로 고화제의 개질을 진행하고자 하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우 토양 내 pH를 상승시킬 수 있어 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 와 같은 수산화물의 침전을 가속화시킬 수 있을 뿐 아니라 Hg_2CO_3 또는 PbCO_3 과 같은 탄산염의 형성에도 크게 기여할 수 있다. FeSO_4 의 경우 Fe 이온이 환원제 역할을 하여 불용성 물질인 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 의 생성과 FeSO_4 의 생성을 확인한 바 있다.^{12,13)}

따라서 본 연구에서는 중금속의 종류에 따라 고화제의 구성성분을 조절하여 각 성분의 최적 주입량을 산정하는 것을 목적으로 하였다. 최종적으로 제조된 고화제는 토양의 자연적 본성을 훼손하지 않아 친환경적이며, 강알칼리성 고화제와 달리 산성에서 재용출로 인한 독성도를 증가시키지 않을 뿐 아니라 시멘트나 석회질 계통의 고화제와는 달리 단단히 굳지 않으므로 복토재로 재활용 가능한 기준을 만족하도록 하였다. 이를 위해서 SiO_2 와 CaO 을 기반으로 하는 고화제(TSP)에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 FeSO_4 적정량을 주입하여 개질한 후 중금속(Cu , Cd , Pb , Cr , As)의 고정화율이 측정되었으며 고화 후 친환경성을 판단하기 위해 물벼룩을 이용한 생태독성을 측정하였다. 따라서 본 연구를 통한 실험결과는 중금속 오염토양의 정화를 위한 고화제의 실 현장 적용 시 참고할만한 충분한 정보를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 토양시료 및 중금속

실험에 사용된 토양은 Sigma-Aldrich사의 표준토양(Sand, white quartz 50-70mesh particle size)을 사용하였으며, 중금속을 임의로 오염시켜 실험을 진행하였다. 중금속 오염에 사용된 중금속의 종류는 현재 폐광산에 많이 오염되어 있다고 알려진 구리, 카드뮴, 납, 크롬 그리고 비소로 선정하였으며,¹⁴⁾ 토양오염에 사용된 중금속 시료는 중금속 표준용액(standard solution, KANTO) 1,000 ppm용액을 희석하여 사용하였다. 실험에 사용된 표준토양의 물리 화학적 성상은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

2.2. 고화제(TSP) 및 실험방법

Table 3에는 실험에 사용된 고화제(TSP)의 구성성분을 X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF, Thermo Fisher Scientific, USA)로 분석하였다.¹⁵⁾ SiO_2 와 CaO 이 주성분이었으며, 약간의 Fe_2O_3 가 함유되었고 고화제(TSP) 성분을 재구성하기 위해 시약급 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 과 FeSO_4 이 사용되었다.

Table 1. Size distribution of standard soil

Particle size distribution (μm)	Compound (%)
137.7	<0
245.8	<10
319.9	<50
400.8	<90
541.9	<100%

Table 2. Physico-chemical properties of standard soil

pH	EC (ds/m)	Bulk density (g/cm^3)	Moisture (%)
5.4	0.03	1.4	0.02~0.03

Table 3. Constituents of the solidifying agent and standard soil (unit : %)

Component	Solidifying agent	Standard soil
Na_2O	-	-
MgO	3.0	-
Al_2O_3	8.0	0.1
SiO_2	25.8	98.0
P_2O_5	0.2	-
SO_3	0.5	-
Cl	0.1	-
K_2O	0.3	1.0
CaO	57.0	-
TiO_2	0.5	-
MnO	0.1	-
Fe_2O_3	2.5	0.5
CuO	-	-
ZnO	0.1	-
SrO	-	-
ZrO_2	-	-
PbO	-	-
Ig	2.5	0.5
Total	100.6	100.1

중금속 오염실험의 경우 표준토양에 각각 중금속 표준용액을 첨가하여 오염시킨 후 유리막대로 섞어 수일간 건조 후에 사용하였다. 오염된 토양의 고화처리 시에는 각 실험의 주입비율에 맞추어 고화제 및 기타 고화보조제를 첨가하였으며, 그에 따른 토양시료 무게의 40%의 물을 넣어 유리막대로 섞은 후 수일간 건조 후에 실험에 사용하였다.

중금속 용출실험은 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)법을 사용하였으며 이는 Extraction Procedure Toxicity Test (EP Tox)법에서 규제하는 8가지 중금속과 6가지 유기물질 이외에 추가적으로 휘발성 및 반휘발성 유기물의 용출이 가능한 방법이다.¹⁶⁾ 토양 용출액 속의 중금속 함유량을 측정하기 위하여 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하였다.

생태독성의 시험방법은 시료를 희석한 시험수에 시험생물인 물벼룩을 넣고 24시간 후 물벼룩의 유영상태를 관찰하여 측정하였다. 생태독성값은 TU (Toxicity Unit)로 나타내는데 통계적 방법을 이용해 반수영향농도인 EC50을 구한 후 100을 EC50으로 나눈 값으로 측정되었으며 EC50의 단위는 %이다.¹⁷⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 고화제(TSP) 첨가에 의한 토양 내 중금속의 처리

고화제(TSP) 단독으로 처리하였을 때 중금속 오염토양의 고정화 효율을 알아보기 위하여 각각의 중금속으로 오염된 토양에 고화제(TSP)를 토양의 5% (w/w) 비율로 주입한 후 시간에 따른 용출량을 알아보았다(Fig. 1).

고화제(TSP)를 오염된 토양에 첨가한 시점과 고화제(TSP)를 넣은 후 14일 그리고 28일 경과한 시점에서 시간에 따

Fig. 1. Heavy metal release rate of the contaminated soil in the presence of the solidifying agent (5% w/w). Heavy metal analysis was conducted at 0, 14, and 28 days. (As concentration at 28 day was not shown on the graph because of experimental error).

른 중금속 용출량을 각각 비교하여 보았다. 토양을 강하게 굳히는 시멘트계 고화제와는 달리 오염토양에 본 고화제를 투입한 이후에도 토양 원래의 본성을 그대로 유지하고 있음을 육안으로 확인할 수 있었다. TCLP법에 의해 오염된 토양 용출액에서 중금속 함량을 확인하였을 때 납을 제외한 크롬, 구리, 비소 그리고 카드뮴의 경우 고정화율이 33.6%를 넘지 못하였으며 특히 크롬, 구리, 그리고 비소의 경우 고정화율이 15.0% 이내로 고화제로서의 역할을 충분히 수행하지 못함을 알 수 있었다. 크롬과 비소의 경우 14일차에서 오히려 중금속 용출량이 증가하는 경향을 보였다. 이는 일부 중금속의 경우 고정화가 충분히 진행되지 않음에 따라 흡착과 탈착이 매우 불안정하게 진행됨을 나타낸다고 판단되었다. 다른 중금속보다 중금속 용출량이 낮았는데 이는 납의 경우 자체적으로 토양에 흡착되는 특성이 있어 중금속 용출량이 다른 중금속에 비해 적게 나타난다고 기존의 연구에서도 보고된 바 있다.¹⁸⁻²⁰⁾

3.2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 첨가에 의한 고화제(TSP)의 개질

고화제(TSP)를 중금속 오염토양에 단독적으로 투입하였을 때 중금속 안정화는 그 처리효율이 낮고 시간에 따라 중금속 용출량이 증가 또는 감소하는 불안정한 경향이 있어 고화제(TSP)에 수산화칼슘을 추가하여 실험을 진행하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 은 pH를 상승하게 하고, pH가 올라가게 되면 음전하가 발생하여 이전보다 결합력이 높은 상태로 금속산화물을 형성하게 되어 고정화가 이루어진다고 보고된 바 있다.²¹⁾ 오염토양의 중금속 고정화율을 향상하기 위한 최적의 수산화칼슘의 주입량을 산정하기 위해 수산화칼슘의 비율을 각각 1%, 2%, 5%, 그리고 10% (w/w)로 첨가하여 실험하였다. 실험결과 고화제(TSP)에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 을 첨가하여 고화제를 개질한 후 중금속 오염토양에 투입하였을 때 중금속의 고정화율은 각각 다르게 나타났으며 그 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다.

구리, 카드뮴, 그리고 납의 경우 수산화칼슘의 주입비율이 1% 또는 2%이었을 때 처리효율이 일정하지 않고 흡착과 탈착이 불안정하였으며 평균처리효율은 각각 42.1%, 0%, 71.7%로 비교적 낮은 고정화율을 보였다. 고화제(TSP)에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입비율이 5% 또는 10%로 상향하였을 경우 오염토양의 중금속 용출량이 50 mg/kg 이하로 비교적 안정적으로 중금속을 고정할 수 있는 것으로 나타났다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 개질된 고화제를 투입한 후 28일이 지났을 경우 구리, 카드뮴 그리고 납의 최종 평균처리효율은 각각 69.6%, 99.9%, 99.8%로 나타났다. 한편 크롬의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입비율 5%에서는 16.1%, 10%에서는 60.5%로 중금속 용출량이 줄어드는 것으로 나타났다. 비소의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 농도에 상관없이 용출이 증가하는 것으로 나타나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입비율 10%일 때 처리효율 87.1%로 2가 중금속보다 상대적으로 낮은 처리효율을 나타냈다. 이는 크롬과 비소의 경우 pH가 올라가 음전하가 생성이 된다 하더라도 금속산화물을 형성하지 않아 처리효율이 증가하지 않는다는 기존의 연구결

Fig. 2. Heavy metal release rate of the contaminated soil in the presence of the solidifying agent (5% w/w) and Ca(OH)₂. Heavy metal analysis was conducted at 0, 14, and 28 days. (A:Cu, B:Cd, C:Pb, D:Cr, E:As).

과와 유사한 결과이다.²²⁾ 결론적으로 본 실험을 통해 크롬과 비소의 경우 Ca(OH)₂으로 개질된 고화제로 중금속을 토양에 고정화를 시키기에 적절하지 않았고, 2가 중금속(Cu, Cd, Pb)의 경우에는 고화제(TSP) 5%와 Ca(OH)₂ 5%를 오염토양에 혼합하였을 때가 최적의 고정화율을 얻을 수 있다고 판단되었다.

이전 실험의 결과를 바탕으로 고화제(TSP)의 개질을 최적화하기 위해 Ca(OH)₂의 주입비율을 5%로 고정하고 고화제(TSP)의 비율을 1%, 2%, 5%, 그리고 10%로 달리하여 같은 중금속 오염토양을 대상으로 실험을 진행하였다. 그 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 구리, 카드뮴, 납의 경우 고화제(TSP)를 중금속 오염 토양에 주입한 14일 이후 오염된 중금속의 종류에 따라 처리효율의 차이는 있었지만 Ca(OH)₂

와 혼합된 최적의 고화제(TSP)의 농도는 최소 1% 이상을 유지하였을 때 최소 80.8% 이상의 고형화율을 나타내었다. 특히, 카드뮴과 납의 경우 개질된 고화제를 주입한 후 28일차 용출량은 거의 검출되지 않은 것으로 관찰되었다. 따라서 구리, 카드뮴, 납의 오염토양의 고형화를 위한 고화제(TSP)의 최적 혼합비율은 1%로 판단하였다. 크롬의 경우에는 혼합된 고화제의 함량에 크게 상관없이 중금속 고정화율이 낮은 것으로 나타났다. 실험이 진행된 14일차와 28일차에 측정된 용출량이 개질된 고화제 주입 후 7일차에 측정된 용출량보다 높은 용출량이 관찰되었다. 이는 고화제(TSP)가 주입된 시점에서 고정화된 중금속이 시간이 경과되면서 결합력이 감소하여 토양에서 탈착되는 현상이 일어나는 것으로 판단되었다. 28일이 경과된 시점에서 용출량은 초기 용출량

Fig. 3. Heavy metal release rate of the contaminated soil in the presence of the solidifying agent and Ca(OH)_2 (5% w/w). Heavy metal analysis was conducted at 0, 14, and 28 days. (A:Cu, B:Cd, C:Pb, D:Cr, E:As).

과 거의 같은 농도로 측정되었다. 비소의 경우 크롬보다는 조금 더 높은 고형화율을 보여주었으나 크롬의 거동과 거의 같은 양상을 나타내었다. 7일차의 오염토양의 비소의 고형화율이 14일차와 28일차의 고형화율보다 높았으며 시간이 경과함에 따라 고형화는 불안정하게 되어 시간이 흐를수록 용출량이 증가하는 양상을 나타내었다. 위의 실험 결과를 종합해보면 구리, 카드뮴 납과 같은 2가 중금속의 경우 고화제(TSP)의 주입비율은 1% 이상을 유지하는 것이 바람직하나 다가의 이온성을 가지는 크롬과 비소는 고화제(TSP)와 Ca(OH)_2 만으로 개질된 고화제의 사용으로 중금속을 고정화하는 것이 어렵다고 판단되었다. 한편, 고화처리 전 중금속으로 오염된 토양의 pH는 5~6 이내였으며, 고화처리 후 중금속으로 오염된 토양은 고화제 함유량이 높을수록 pH가

높아져 수산화칼슘의 농도가 10%일 때 10.6의 pH를 나타내었다. 수산화칼슘의 첨가량이 5% 이상일 때부터 고화처리 효율이 높았던 구리, 카드뮴, 납의 경우 pH가 높아짐에 따라 일부 음전하와 중금속이 높은 결합력을 가지며 화합물을 형성한 것으로 보였으나, 18시간 동안 2.28의 pH로 토양을 용출시켰음에도 중금속 용출이 되지 않은 것으로 보아 다수가 고화제 흡착을 통해 처리된 것으로 판단된다.

3.3. Ca(OH)_2 와 FeSO_4 첨가에 의한 고화제(TSP)의 개질

Ca(OH)_2 으로 고화제(TSP)를 개질하였을 때 잘 처리되지 않았던 크롬과 비소의 경우 추가적으로 FeSO_4 를 첨가하여 고형화를 실험을 진행하였다.¹³⁾ 적정 Ca(OH)_2 로 혼합된 고화제에 FeSO_4 의 최적주입비율을 산정하기 위해 1%, 2%, 5%,

Fig. 4. Heavy metal release rate of the contaminated soil in the presence of the solidifying agent (1%), Ca(OH)₂ (5% w/w), and FeSO₄. Heavy metal analysis was conducted at 0, 7, 14, and 28 days. (A:Cr, B:As)

10%로 각각 주입량을 달리하여 실험을 진행하였다. 주입량에 따른 각각의 중금속의 용출특성을 Fig. 4에 나타내었다.

고화제(TSP)와 Ca(OH)₂와 FeSO₄를 추가하여 개질한 후 크롬 및 비소 오염토양에 적용하였다. 그 결과 크롬의 경우 FeSO₄의 비율에 상관없이 대체적으로 중금속 용출량이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. FeSO₄의 주입비율 1%의 경우 실험이 진행된 28일차까지 초기농도 대비 14.6%의 비교적 높은 용출량이 관찰되었으며, FeSO₄의 주입비율이 2% 이상 유지되었을 때 99.8% 이상의 고정화율을 확보할 수 있었다. 한편 비소의 경우 FeSO₄ 주입비율 1%에서는 개질된 고화제 주입 후 14일차까지 초기농도 대비 88.8%의 높은 중금속 용출량을 나타내었으며, FeSO₄ 주입비율 2%에서는 개질된 고화제 주입 후 14일차까지 초기농도 대비 34.6%의 중금속 용출량을 나타내었다. 이는 FeSO₄ 2% 이하의 첨가는 비소의 고정화에 적합하지 않는 것으로 판단되었다. 따라서 비소에 오염된 토양에 FeSO₄를 이용한 고화제의 개질은 97.8%의 고정화율을 보인 5% 이상의 FeSO₄의 첨가가 필요한 것으로 판단되었다. 이로써 크롬의 경우 FeSO₄과 반응함으로써 Fe²⁺가 환원제 역할을 하여 6가크롬을 3가크롬으로 환원시켜주고 그 3가크롬이 수산화기와 결합하여 불용성 물질인 Cr(OH)₃생산을 원활하게 한 것으로 판단된다. 한편, 비소의 경우 호기성 상태의 토양에서는 주로 AsO₄³⁻의 형태로 존재하는데 이때 Ca²⁺와 반응하여 CaAsO₄⁴⁻가 생성되고, Fe³⁺와 반응하여 강한 불용성 물질인 FeAsO₄로 반응하기 때문에 Fe이 많이 존재할수록 As의 처리효율이 증가한다고 보고된 바 있으며 본 연구결과에서도 같은 형식의 반응이 진행됨을 확인하였다.¹⁴⁾

3.4. 개질된 고화제의 고화처리 후 생태독성 평가

시멘트계 고화제와 달리 고형화 후에 단단히 굳어지는 형태가 아닌 고화제의 경우 중금속의 고화가 적절히 수행되었을 경우 오염토양을 복토 또는 객토제와 같은 용도로 재사용할 수 있다.¹⁴⁾ 그러나 중금속 오염토양의 고화 후 생태적으로 안정하게 처리되었음을 확인하기 위해 개질된 고화

Table 4. Ecotoxicity assessment of heavy metal contaminated soil by daphnia magna

Sample	Unit	Toxicity
Pb untreated	TU	4.0
Pb treated	TU	1.9
As untreated	TU	6.1
As treated	TU	2.0

*Initial concentration of Pb and As were 100 and 700 mg/kg soil respectively

제가 적용된 오염토양의 생태독성 평가를 실시하였다. 생태독성 평가는 물벼룩(Daphnia magna)이 사용되었으며 독성도는 Toxicity Unit (TU) 값으로 나타내었다. 물벼룩 생태독성 평가는 기존의 고화제와 수산화칼슘만으로도 안정적으로 처리가 된 2가 중금속 중에서 납을 채택하였으며, 철의 첨가로 안정적인 처리가 가능해진 크롬과 비소 중에서 비소를 채택하여 물벼룩 생태독성 평가를 수행하였다.

생태독성 평가에 사용된 시료는 고화제(TSP) 1%와 Ca(OH)₂와 FeSO₄ 각각 5%를 주입한 오염토양으로 실험을 수행하였을 때, 납의 경우 초기 TU값이 4.0에서 1.9로 나타났으며 비소의 경우 초기 TU값이 6.1에서 2.0으로 처리되었다 (Table 4). 따라서 고화처리 전 납과 비소 오염토양의 경우 폐수종말처리시설 및 하수처리시설의 생태독성 기준치를 훨씬 상회하는 수준에서, 고화처리 이후 모두 TU 2 이하로 생태독성 기준에 만족하는 결과가 나타났다. 따라서 중금속에 오염된 토양을 개질된 고화제를 이용하여 처리 시 안정적인 고정화와 동시에 생태적으로도 건강한 환경친화적 토양으로 전환이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 중금속 오염토양의 최적 처리효율을 알아보기 위하여 구리, 카드뮴, 납, 크롬, 그리고 비소로 각각 오염된 토양에 Ca(OH)₂와 FeSO₄의 주입비율을 달리하여 고화제를

개질한 후 용출실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 유추할 수 있었다.

1) 고화제(TSP)의 중금속 고화효율을 알아보기 위하여 고화제(TSP)를 오염토양의 5% (w/w) 비율로 주입하여 반응시킨 결과 시간이 지날수록 초기 용출량보다 더 높은 용출량이 관찰되었다. 이는 초기 중금속의 고정화가 시간이 경과할수록 그 결합력이 약해지며 용출량이 증가하는 것으로 판단되었다. 또한 납을 제외한 모든 중금속에서의 중금속 고화율은 33.6%를 넘지 못하여 고화제(TSP)만으로는 적절한 중금속의 고정화를 기대할 수 없었다.

2) SiO_2 와 CaO 을 주성분으로 하고 일부 Fe_2O_3 로 구성된 고화제(TSP)에 Ca(OH)_2 를 첨가하여 고화반응을 수행하였으며, 고화제(TSP) 5%와 Ca(OH)_2 5%를 주입하였을 때 구리, 카드뮴, 납과 같은 2가 중금속의 경우 고정화율이 94.2%를 상회하여 안정적인 중금속 처리를 위해서는 고화제(TSP)에 5% 이상의 Ca(OH)_2 가 첨가되어야 한다고 판단되었다. 또한 고화제(TSP)의 적정 주입량을 산정하기 위해 Ca(OH)_2 를 5%로 고정시키고 고화제(TSP)의 주입비율을 1%, 2%, 5%, 10%로 달리하여 실험하였을 때, 1% 이상의 고화제(TSP)가 투입될 경우 2가 중금속의 최종 처리효율은 80.8% 이상으로 나타나 2가 중금속의 경우 전체 토양 대비 고화제(TSP) 1%와 Ca(OH)_2 5%의 구성비율이 최적 구성비율인 것으로 나타났다.

3) 크롬과 비소의 경우 고화제(TSP)와 Ca(OH)_2 만으로는 지속적인 고화가 어려워 추가적으로 FeSO_4 를 첨가하여 실험을 수행하였으며, 크롬의 경우 FeSO_4 의 주입비율 2%일 때 처리효율 99.8% 이상, 비소의 경우 FeSO_4 의 주입비율 5%일 때 처리효율 97.8% 이상으로 2가 중금속 외의 다가중금속의 경우 전체 토양 대비 고화제(TSP) 1%와 Ca(OH)_2 5%에 추가적으로 FeSO_4 5%를 추가하여 고화반응을 수행하는 것이 적합하다고 판단되었다.

4) 본 연구에 개질된 고화제는 기존의 시멘트계 고화제와 달리 고형화 후 단단해지지 않고 기존의 흙의 물리적 본성을 유지하였으며 복토제나 객토제와 같이 다양한 곳에 재사용이 가능할 것으로 판단되었다. 또한 고화처리 후 납과 비소에 오염된 토양을 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용하여 생태독성 평가를 실시한 결과 생태독성 기준 이하인 TU 2 이하로 생태독성값이 도출되어 환경친화적 토양의 재활용이 충분히 가능하다고 판단하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2016년 중소기업청 산학협력기술개발사업의 지원으로 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Lee, M. J., Mun, K. J., Yoon, G. L., Eum, H. M. and Kim, Y. T., "Mechanical and germination characteristics of stabilized dredged Soil," *J. Korea Geo-Environ. Soc.*, **15**(3), 33~40(2014).
2. Kim, S., Kim, T. K., Jeong, J. H., Yang, C. H., Lee, J. H., Choi, W. Y., Kim, Y. D., Kim, S. J. and Seong, K. Y., "Characteristics of vegetation on soils having different salinity in recently reclaimed saemangeum region of Korea," *Korean J. Weed Sci.*, **32**(1), 1~9(2012).
3. Kim, T. S. and Kim, M. J., "Remediation of mine tailings contaminated with arsenic and heavy metals: Removal of arsenic by soil washing," *Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(8), 808~816(2008).
4. Zhao, X. L. and Masaihiko, S., "Amelioration of cadmium polluted paddy soils by porous hydrated calcium silicate," *Water. Air. Soil. Pollut.*, **183**(1-4), 309~315(2007).
5. Yun, S. W., Kim, H. J., Kim, K. W., In, H. J., Kim, K. J. and You C., "Treatment effect of steel refining slag as admixture of soil stabilizing cement of heavy metal contaminated stream sediment and mine tailings-contaminated soil," *J. Agric. Life Sci.*, **48**(2), 193~209(2014).
6. Yoon, G. L. and Kim, B. T., "Stabilizing capability of oyster shell binder for soft ground treatment," *Korean Geotech. Soc.*, **22**(11), 143~149(2006).
7. Kim, S. S., Kim, B. I., Han, S. J. and Shin, H. Y., "Strength characteristics of sight-weighted soils mixed with EPS and dredged soils," *J. Korean Soc. Railway*, **5**(2), 61~69(2002).
8. Nam, J. M. and Yun, J. M., "The improvement of surface layer using cement-hardening agents in dredged and reclaimed marine clay," *J. Ocean Eng. Technol.*, **18**(4), 46~51(2004).
9. Lee, Y. S., Cho, J. W., Yoo, J., Kim, S. H. and Chung, H. I., "Original Paper : The reactivity of by-product pozzolans and engineering properties of soil stabilization agent," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **22**(1), 17~26(2005).
10. Kim, Y. T. and Kang, H. S., "Mechanical properties of waste rir powder-added lightweight soil," *J. Korean Soc. Civil Eng.*, **28**(4C), 247~253(2008).
11. Kim, Y. S., Yu, G. M. and Mun, K. J., "Strength characteristics of solidified soil with hardening agents made of industrial by-products," *J. Korea Geo-Environ. Soc.*, **13**(6), 19~26(2012).
12. Amita, J., Klaus P. R. and Richard H. L., "Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(8), 1179~1184(1999).
13. Hartley, W., Edwards R. and Lepp, N. W., "Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests." *Environ. Pollut.* **131**(3), 495~504(2004).
14. Son, J. H., Roh, H., Lee, S. Y., Kim, S. K. Kim, G. H., Park, J. K. Yang, J. K. and Chang, Y. Y., "Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils with abandoned mine with steel slag and CaO," *J. Soil Groundw. Environ.*, **14**(6),

- 78~86(2009).
15. Kim, Y. T., Kim, H. J. and Kwon, Y. K., "Compressive strength characteristics of cement mixing lightweight soil for recycling of dredged soil in nakdong river estuary," *J. Korean Soc. Ocean Eng.*, **20**(1), 7~15(2006).
 16. Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), part of test methods for evaluating solid waste, physical/chemical Methods 1311, US EPA, pp. 1~35(1992).
 17. Ministry of environment, Ecotoxicity management guidebook, ECO2016-ED02-19, pp. 23~27(2016).
 18. Lee, M. H., Choi, S. I., Lee, J. Y., Lee, G. G. and Park, J. W., Soil and groundwater environment, Dongwha-Tech., p. 294(2006).
 19. Lim, J. E., Kim, K. R., Lee, S. S., Kwon, O. K., Yang, J. E. and Ok, Y. S., "Stabilization of as (arsenic(V) or roxarsone) contaminated soils using zerovalent iron and basic oxygen furnace Slag," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(6), 631~638 (2010).
 20. Lim, J. E., Sang, S. L. and Ok, Y. S., "Efficiency of poultry manure biochar for stabilization of metals in contaminated Soil," *J. Appl. Biol. Chem.*, **58**(1), 39~50(2015).
 21. Lee, J. S., Ilm, B. S., Myeong, H. H., Park, J. W. and Kim, H. S., "Soil environment analysis and habitat of halophyte for restoration in the salt marshes of southern and western coasts of Korea," *Korean J. Plant Res.*, **22**(1), 102~110(2009).
 22. Yang, J. K., Yu, M. R. and Lee, S. M., "Application of iron sand as adsorbent for the removal of heavy metal," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(11), 1180~1185(2005).