



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

폐굴껍질과 가축똥을 이용한
납, 구리로 오염된 사격장
오염토양의 안정화



2010년 2월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

환경공학과

최 수 빈

공학석사 학위논문

폐굴껍질과 가축똥을 이용한
납, 구리로 오염된 사격장
오염토양의 안정화

지도교수 김 일 규

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2010년 2월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

환경공학과

최 수 빈

최수빈의 공학석사 학위논문을 인준함

2010년 2월



주 심 공학박사 김 상 단 (인)

위 원 공학박사 강 임 석 (인)

위 원 공학박사 김 일 규 (인)

【목 차】

Abstract

I. 서	론	1	
1.	연구배경	1	
2.	연구목적	3	
II.	이론적 배경	5	
1.	Solidification/stabilization 공법	5	
2.	Solidification/stabilization 메커니즘	8	
III.	연구방법	11	
1.	실험대상토양	11	
2.	S/S Agents 제작	14	
3.	실험방법	19	
4.	분석방법	21	
IV.	실험결과 및 고찰	24	
1.	폐굴껍질 안정화제의 적용결과	24	
2.	혼합 안정화제 적용에 따른 효율변화	30	
3.	TCLP 분석결과	33	
4.	Sequential Extraction 분석결과	34	
5.	SEM-EDS, XRD 분석결과	36	
V.	결	론	40

【표 목 차】

Table 1. Pyromorphite와 기타 광물질의 용해도적	10
Table 2. Site-C 시료의 중금속 오염 농도와 '가' 지역 우려 기준	12
Table 3. Site-C 시료의 입도분포	12
Table 4. XRF를 이용한 C-Site 오염토, NOS, POS, ABB 분석 결과 (mass%)	18
Table 5. Mix proportions of designed matrices (wt%)	19
Table 6. Mix proportions of designed matrices (wt%)	20
Table 7. 0.1N HCl leachability of Lead	24
Table 8. 0.1N HCl leachability of Copper	24
Table 9. pH of Treatment Sample(T) and 0.1N HCl Extraction(E)	25
Table 10. 0.1N HCl leachability of Lead	30
Table 11. 0.1N HCl leachability of Copper	30
Table 12. pH of Treatment Sample(T) and 0.1N HCl Extraction(E)	31
Table 13. Leached concentration & Extraction pH (TCLP)	33
Table 14. Control, P15, N15의 연속추출 분석 결과	35

【그 립 목 차】

Fig. 1. 미국 수퍼펀드 지역 정화기술 적용 현황 (1982~2002)	6
Fig. 2. 미국 수퍼펀드 지역 정화기술 적용 현황 (2002~2005)	7
Fig. 3. 사격장에서 발견된 폐탄환의 형태 및 SEM-EDS 분석결과	13
Fig. 4. NOS, POS의 SEM, XRD 분석 결과	16
Fig. 5. ABB의 SEM, SEM-EDS 분석 결과	17
Fig. 6. NOS, POS 투여량에 따른 Pb 용출 농도와 추출 pH의 변화	27
Fig. 7. NOS, POS 투여량에 따른 Cu 용출 농도와 추출 pH의 변화	27
Fig. 8. NOS, POS 투여량에 따른 Pb 용출 농도와 추출 pH의 변화 (20mesh)	28
Fig. 9. NOS, POS 투여량에 따른 Cu 용출 농도와 추출 pH의 변화 (20mesh)	28
Fig. 10. Pb의 용출농도 변화 그래프	29
Fig. 11. 투여량에 따른 Cu 용출 농도와 추출 pH의 변화	32
Fig. 12. 투여량에 따른 Pb 용출 농도와 추출 pH의 변화	32
Fig. 13. Control, P15, N15의 연속추출 분석 결과	35
Fig. 14. SEM-mapping 분석 시 관찰된 Pb 함유 고형물 (P15)	36
Fig. 15. SEM-mapping 분석 시 관찰된 Pb 함유 고형물과 EDS 분석 결과	37
Fig. 16. XRD 분석 결과 (N15, P15)	38

<참고문헌>	42
--------------	----

**Stabilization/Solidification of Pb, Cu contaminated army firing range soil
using waste oyster shells and livestock bones**

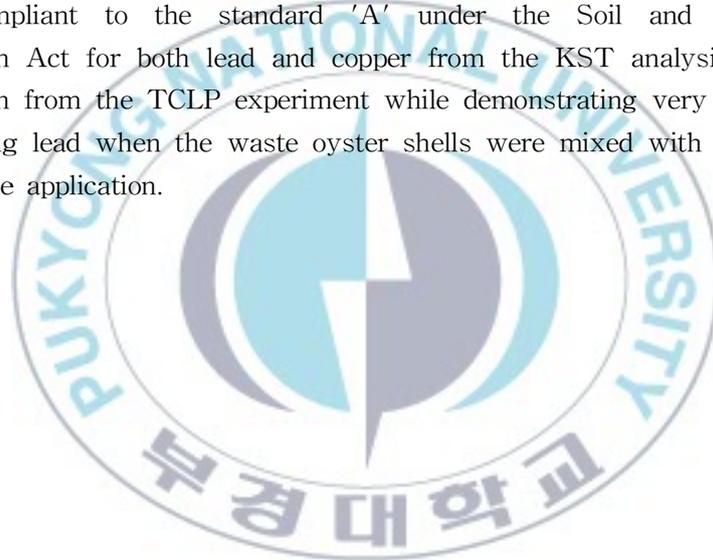
Su-bin Choi

*Department of Environmental Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University*

Abstract

The soil is one of the important elements in the ecosystem, which the life originates from and lives in. The environment has been dramatically degraded with the accelerated industrialization from the mid 20th century and the soil environment has also been polluted in various channels including the mining and refining activities or military facilities, etc. Although there are over 1,400 shooting ranges where the pollution has been intensified with a lot of copper and lead every year, it is true that surveys or measures on them are lacking. Considering such realities, this study applied the solidification/stabilization engineering methods to the soil directly taken from the shooting ranges of military bases in Busan, and then analyzed their efficiency and mechanism. Although the solidification/stabilization engineering methods are widely used over the world due to their economy and applicability, their actual use in our country is lacking. The highest concentration of both lead and copper in the soil taken from the shooting ranges was 8,106mg/kg and 286mg/kg respectively under 0.1N HCl extraction. This study carried out the experiment by processing the waste oyster shells and livestock bones that have been processed with wastes by the solidification/stabilization agent. The waste oyster shells were filtered with a 10 mesh sieve through a crusher and calcined for two hours at 900°C. As a result of the XRD analysis, main

elements in the waste oyster shell before and after calcination were CaCO_3 and CaO , while main elements in the live stock bone were P and Ca from the XRF analysis. The main mechanism to stabilize lead and copper is known to be the physical sealing with the creation of hardening response materials such as CSH and CAH, the formation of precipitation in a very low K_{sp} value through the molecular bonding or sorption, etc. Although any bonding substance could not be identified in the XRD analysis due to the low detection limit, many crystals, which could be assumed as the precipitation containing heavy metals could be observed through the SEM-EDS analysis. As a result of the experiment, the application of stabilizers using the waste oyster shell showed values compliant to the standard 'A' under the Soil and Environment Preservation Act for both lead and copper from the KST analysis with good results even from the TCLP experiment while demonstrating very good results in stabilizing lead when the waste oyster shells were mixed with the livestock bones in the application.



I. 서 론

1. 연구배경

토양은 생명의 근원이자 생활의 터전으로 공기 및 물과 더불어 인간을 포함한 동, 식물의 생존기반이 되는 생태계의 주요 구성요소이다. 20세기 중반부터 산업화가 가속화됨에 따라 환경이 급속도로 악화되고 있으며, 토양환경 역시 광산 · 제련활동, 군사시설, 화학물질 제조, 각종 폐기물 매립, 농약 · 비료의 남용 등 다양한 경로로 오염되고 있다^{1),2)}. 특히 토양환경은 복합적이고 만성적이며, 개선 및 복원이 어렵다는 특성이 있다. 토양의 오염은 흡입이나 접촉을 통한 직접적인 피해와 토양 생물과 지하수를 오염시켜 인간에게 피해를 주는 간접적인 피해를 동시에 입히며, 급성적인 피해보다는 오랜 기간 누적되어 피해를 일으키는 만성적인 영향을 준다. 그리고 토양오염은 대부분의 환경오염처럼 한번 오염되면 그 개선이 매우 어려우며 특히 오염의 정화에 있어서 대기오염이나 수질오염에 비해 훨씬 더 긴 시간과 경제적 투자를 필요로 한다. 이런 토양오염 문제에 대한 심각성을 인식하고 유럽을 비롯한 환경 선진국에서는 이미 각종 규제 및 관계법령을 정비하여 토양의 오염을 방지하고, 오염된 부지에 대해서는 수많은 실험을 통한 다양한 정화공법을 적용하여 처리하였고 토양정화기술에 대해 많은 노하우를 가지고 있다. 우리나라에서도 1995년 토양환경보전법이 처음 제정되었고 2009년에 이르기까지 계속 법령정비가 이루어지고 있다. 법제정 초기에는 주로 석유류 제조 및 저장시설, 유독물질 저장시설 등과 같은 유기화합물질에 대한 검사 및 정화에 초점을 맞추고 있었으나, 최근 들어 점차 그 범위를 확대하여 휴 · 폐 광산, 군부대 주변 등에 발생되는 중금속 오염문제에 대해서도 관심을 가지고 이에 대한 적극적인 대처 방안을 강구하고 있다. 중금속은 용해성과 이동성이 낮으므로 일단 토양에

유입되면 장기간 잔존한다. 또한 토양에서 용출된 중금속은 식물에 축적되고, 먹이사슬을 통하여 직·간접적으로 사람이나 가축에 피해를 줄 수 있다. 우리나라의 중금속 오염은 주로 군부대 사격장이나 금속광산의 채광, 선광 및 제련과정 등에서 발생하는 광물찌꺼기의 유실과 산성광산배수의 유출 등에 의해 발생한다. 폐광으로 인한 중금속 오염피해가 많이 알려진 것과 달리 국내 1,400여개에 달하는 군부대 사격장의 중금속 오염에 대한 인식은 미흡한 실정이다. 납성분이 다량 함유된 탄환을 사용하는 사격장 주변토양이 납오염으로 심각한 상태에 있는데도 그동안 특별한 관리규정이 미비하고 관리자들의 토양오염에 대한 대처가 부족한 실정일 뿐만 아니라 토양오염의 현황 파악조차 잘 이루어져 있지 않고, 군부대 특성 상 일부 조사된 사격장에 대한 결과도 거의 공개가 되고 있지 않고 있다. 현재 우리나라에는 15개의 사격 경기장과 17개의 레저용 사격장, 1,300여개의 군부대 사격장 및 미군부대에서 사용하는 95개의 훈련용 사격장이 있는 것으로 조사되고 있다³⁾. 1996년 국방부와 환경부가 공동으로 14개 부대 19개 사격장에 대한 오염도 조사를 실시한 결과 모든 사격장에서 납, 크롬, 구리 등 중금속 오염이 확인되었다고 보고되었고, 1998년 대구시 보건환경연구원에서 일반 사격장인 대구시 봉무사격장을 대상으로 한 오염도 조사에서 납에 의한 오염이 매우 심각하여 1999년 폐쇄된 바 있다³⁾. 미국에서도 약 3,000여개에 달하는 사격장을 통해 발생하는 납, 구리 오염의 심각성을 인식하고 Solidification/Stabilization, Phytoremediation 등의 정화공법을 이용해 대상 부지를 정화하고 있을 뿐만 아니라 친환경적이고 오염이 적은 탄환 개발도 진행 중이다. 일반적으로 사격장에서 가장 많이 자연계로 유출되는 오염물질은 탄두 및 뇌관에 사용되는 중금속과 화약물질이다⁴⁾. 버려진 탄피와 탄약은 암을 유발하는 납, 안티몬, 아연, 구리 등의 중금속 및 TNT, RDX 등이 포함되어 있으며, 이중 TNT와 RDX는 미국 환경청이 정한 C급 발암물질이다⁵⁾. 사격장 토양오염을 야기하는 중금속은 사용하는 포탄 탄두의 재질과 종류에 따라 다르다⁶⁾. 소총사격장에서는 총탄내부 충전 물질인 납이 거의 모든 종류의 소구경탄과 기폭제에 다량 함유되어 있어, 탄

약폐기지역의 토양·지하수오염 및 주변 생물들의 납중독은 심각한 수준이며, 화약물질이 검출되지 않는 반면, 대규모 포사격장에서는 중금속과 화약류의 복합오염이 일반적이다⁷⁾.

본 연구에서는 군부대에서 채취한 고농도의 오염토를 고형화/안정화(Solidification/Stabilization, 이하 S/S) 공법을 적용하여 복원하는 Lab-Scale의 실험을 수행하였다. 특히 일반적으로 알려진 S/S Agent인 포틀랜드 시멘트, lime, Phosphate rock, 제올라이트 등이 아닌 폐굴겉질, 가축똥 등 천연폐자원을 이용하여 연구를 진행하였다.

2. 연구목적

중금속으로 오염된 토양을 처리하는 기술은 식물정화기법, 토양세척법, 동전기법, 열탈착법, 고형화/안정화법 등이 있다⁸⁾. 식물정화기법은 친환경적이고 처리비용이 비교적 저렴하다는 장점이 있으나, 복원하는데 많은 시간을 필요로 하고 처리효율이 상대적으로 낮으며, 고농도로 오염된 지역에는 적용하기 어렵다는 단점이 있다. 토양세척기법은 오염토양내에 중금속을 높은 효율로 제거할 수 있으나 과도한 정화비용이 소요되고 부지의 활용성을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 독성 부산물이 생성되는 등 부작용이 있다. 동전기법은 친환경적이거나 투수성, 휴믹질 비율 등 제약조건이 많아 현장에서 적용하기 어려운 부분이 있다. 고형화/안정화는 경제적이고 모든 토성에 대한 적용성이 뛰어나나 시공 후 용도에 따라 모니터링을 실시하여 안정성을 평가해야 하는 경우도 있다. 이렇게 각각의 기술은 장, 단점이 뚜렷하게 나타나며 시공 대상부지의 특성과 용도에 따라 최적의 기법을 이용하는 것이 일반적이다. 하지만 국내에서는 대부분 토양세척법으로 처리하고 있으며 고형화/안정화 법은 많은 장점에도 불구하고 폐광지역 등 몇몇 사이트에서만 사용되고 있다. 해외의 사례에서 보다시피 고형화/안정화 법을

이용한 중금속 오염토양 복원 기법은 많은 사례들을 바탕으로 대규모 복원 현장에 계속적으로 이용되고 있으나 국내에서는 2010년 1월 1일부터 시행되는 토양환경보전법의 개정으로 앞으로 S/S에 대한 연구가 계속 둔화될 것으로 예상된다. 하지만 광해관리공단을 통해 이루어지는 폐광에 대한 S/S공법 적용은 계속될 것이고, 특히 환경기술산업은 국내에 국한된 것이 아니므로 S/S에 대한 꾸준한 연구가 이뤄진다면 Apatite II의 예에서 보듯이 경쟁력있는 Agent를 개발하고 거기에 대한 명확한 매커니즘 규명이 더해진다면 해외 시장에서도 충분히 통할 수 있다고 보여진다. 그리고 국내에서도 위해성평가에 대한 구체적인 법령이 재정되고 일반화 된다면 효율적인 S/S공법이 많은 부분 적용될 것이다.

본 연구에서는 천연폐자원인 폐굴껍질을 가공하여 S/S agent를 생산하였다. 우리나라에서 발생하는 굴 껍질은 연간 36만톤 정도로 이 중 16만톤은 잘게 분쇄하여 산성토지를 개량하는 비료로 사용되거나, 채묘 활용(14만여톤), 매립(3만여톤)으로 처리되며, 나머지 3만여톤은 야적상태로 해안지방에 방치되어 있으며⁹⁾, 이렇게 방치된 굴껍질은 침출수 발생, 연안어장의 훼손, 보건위생상 악영향 등 다양한 환경문제를 일으키고 있다. 폐굴껍질과 함께 적용한 가축똥을 이용한 안정화 실험도 병행하였다. 가축똥은 소의 경우 매년 200만두가 도축이 되며 그 중 똥의 함량은 약 13만톤이고¹⁰⁾, 돼지의 경우 매년 900만두가 도축이 되며 그 중 똥의 함량은 약 6만톤에 이른다¹¹⁾. 소와 돼지의 똥은 폐기물로 처리되고 있으므로, 폐굴껍질과 가축똥을 이용하여 효율적인 S/S Agent를 생산 할 수 있다면 오염토양복원과 폐기물재활용을 동시에 구현 할 수 있으며, 생산 비용에 따라 충분한 부가가치를 생산할 수 있을 것으로 사료된다.

II. 이론적 배경

1. Solidification/Stabilization 공법

오염토양 정화기술 중 S/S공법은 물리화학적 처리방법이다. 고형화(Solidification)는 대상 매체로부터 오염물질(주로 중금속)의 용출을 물리적으로 차단하여 유동성을 감소시키고, 조작성 용이하도록 물리적 특성을 변화시키는 공정이며, 안정화(Stabilization)는 대상 물질과 이를 구성하는 유독물질을 환경으로부터의 이동속도와 독성의 정도를 감소시킨 상태로 전환하기 위하여 첨가제를 적용하는 공정, 즉 유해폐기물 중 유해물질을 분해하거나 무해화하여 독성을 제거하는 공정이다. 고형화 및 안정화는 처리공정 상 동시에 진행되나, 본 연구에서는 고형화를 최소화하고 안정화를 극대화하여 토양의 특성을 유지한 상태로 오염물질을 안정화시키는 것을 목표로 하였다. 환경오염의 방지를 위한 S/S처리는 유해 폐기물이나 오염토양 중에 함유된 중금속 등이 환경중의 매체를 통하여 지하수나 토양 등을 오염시키지 않도록 무해화시키거나 용출이 어려운 형태로 변화시키는 것이며, 결합제와 첨가제에 따라 다양한 연구가 이뤄지고 있다. S/S공정의 대표적인 무기 결합제는 Portland Cement였으나 경제성 문제로 인해 최근에는 cement kiln dust, fl익이나sh등 저렴한 여러 가지의 S/S agent가 연구되고 있다¹²⁾. 국내에서는 아직 토양환경보전법이 일률적으로 적용되고 위해성평가 기법 등이 기초단계라 S/S공법에 대한 적용 사례가 일부 광산 지역지역을 제외하면 거의 없으나, 미국에서는 중금속으로 오염된 토양정화기술에 가장 많이 쓰이는 기법이다¹³⁾. 미국 내 S/S기법의 적용 사례를 보면 863개의 수퍼펀드 지역 프로젝트의 약 24%가 1982년부터 2002년까지 S/S기법에 의해 처리되었으며, Ex-site로 처리된 499개의 수퍼펀드 지역

프로젝트 중 157개에 대해 S/S기법이 적용되었다.¹⁴⁾ 최근의 미국 슈퍼펀드 지역 프로젝트의 처리 동향을 보면 2002년부터 2005년까지 Ex-site로 처리된 50개 지역 중 40%인 20개 지역을 S/S기법으로 처리하였다. 특히 1982년부터 2005년까지 수행된 전체 977개의 슈퍼펀드 프로젝트 중 금속이나 메탈로이드를 처리한 229개의 지역의 약 79%가 S/S기법을 사용하였다.¹⁵⁾

슈퍼펀드 정화기술 적용 현황(1982~2002)

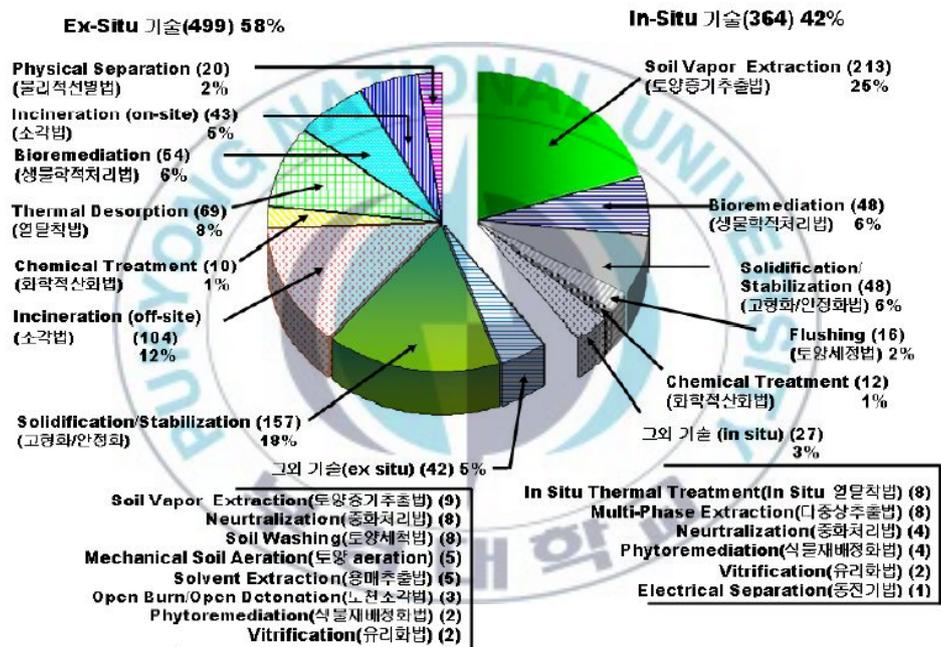


Fig. 1. 미국 슈퍼펀드 지역 정화기술 적용 현황 (1982~2002)¹⁴⁾

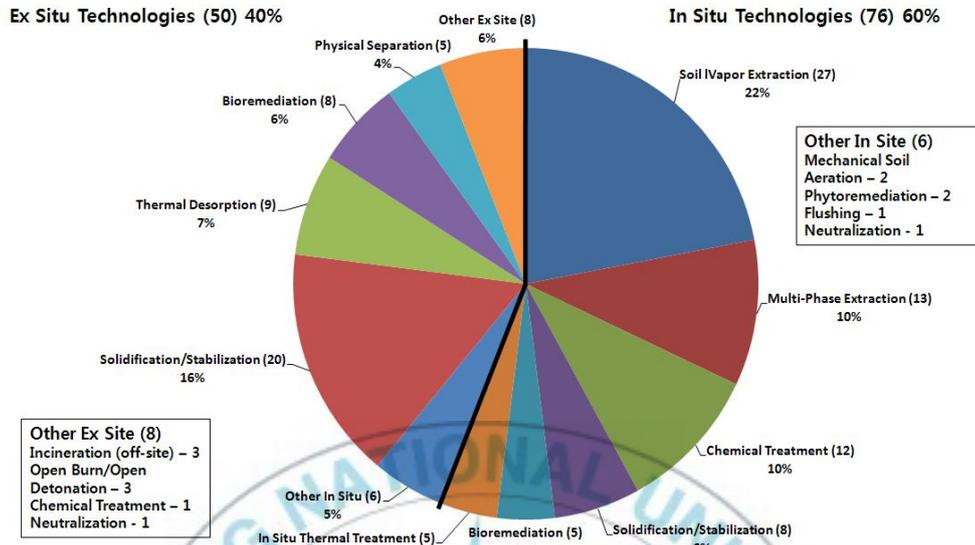


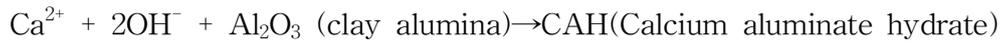
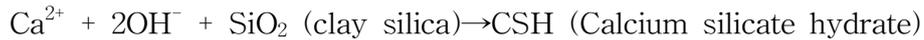
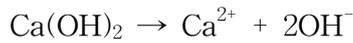
Fig. 2. 미국 슈퍼펀드 지역 정화기술 적용 현황 (2002~2005)¹⁵⁾

2. S/S Mechanism

중금속으로 오염된 토양에서 중금속의 생물유효도가 높으면 인체에 큰 위험을 준다. 중금속 오염토양의 주된 노출경로로는 오염된 토양의 섭취, 오염된 지하수의 섭취, 오염토양의 피부접촉, 비산된 먼지를 통한 흡수, 오염된 농작물 섭취 등을 들 수 있다. 그 중 오염지역에서 중금속에 대한 주된 노출경로는 오염된 농경지에서 재배한 농작물의 섭취와 지하수 섭취이다.¹⁶⁾ 안정화제를 이용하여 안정화 할 경우 토양 내 중금속은 일정한 메커니즘에 따라 생물유효도와 이동성이 감소된다. S/S에 이용되는 안정화제는 시멘트, 석회, fly ash, 점토, 제올라이트, 제강슬래그 등의 무기접합제와 아스팔트, 레자, 에폭시, 폴리에스테르 등의 유기접합제가 있으며 각각의 안정화제마다 조금씩 다른 메커니즘이 적용된다. 일반적으로 알려진 S/S의 주요한 메커니즘은 크게 세 가지로 이루어진다. 우선, 유해물질을 불용성 고형물로 만드는 것을 들 수 있다. 산화환원 조건에 크게 영향을 받지 않는 중금속에 인산기를 공급하여, 중금속과 화학적 결합을 이루는 매우 안정한 인회석 계통의 광물인 Pyromorphite 등의 광물을 형성하거나, As 오염토양에 Ca를 공급하여 불용성의 Ca-As 침전물을 생성하는 작용이 대표적인 불용성 고형물 생성 반응이다.¹⁷⁾ 다음은 물리화학적 봉합을 들 수 있다. 화학적으로는 S/S반응을 통해 생성되는 CAHs, CSHs 등의 경화반응물질 중 일부가 중금속으로 치환되거나 결합되어 불용성을 가지며, 물리화적으로는 유해물질을 경화반응물질을 통해 고상의 형태로 봉합하는 형태는 말한다. 마지막으로 점토 및 경화 반응물질에 대한 흡착을 들 수 있다.¹⁸⁾

본 연구에 이용된 폐굴껍질과 가축똥을 이용한 안정화제는 석회와 인산에 의한 안정화 메커니즘이 적용되는 것으로 XRF를 통한 구성성분 분석 결과 확인되었다. 토양과 석회의 기본적인 화학 반응은 다음과 같이 요약

할 수 있다.¹⁹⁾

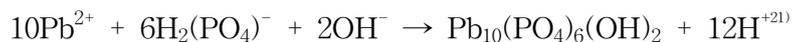


where : C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃ and H = H₂O

실험에 이용된 안정화제는 CaO계열이고 XRF분석 결과를 통해 대상 토양에 충분한 Si, Al source가 있다는 것을 확인하였으므로 다음과 같은 시멘트 수화 반응도 기대 할 수 있다²⁰⁾.



인산에 의한 안정화 메커니즘 중 Pyromorphite 생성 반응은 다음과 같다.



Pyromorphite의 용해도적(K_{sp})은 10⁻⁸⁰정도로 pH 2~12 범위, 고온, 지진 등의 환경에서도 매우 높은 안전성과 내구성을 보이는 것으로 알려져 있다. 안정화 결과로 생성되는 몇 가지 Pyromorphite와 기타 광물질의 용해도적을 Table. 1 에 나타내었다²²⁾.

Table 1. Pyromorphite와 기타 광물질의 용해도적¹⁷⁾

Mineral	Chemical Formula	Log Ksp
Cerussite	PbCO ₃	-12.8
Fluoropyromorphite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ F	-76.8
Hydroxypyromorphite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH	-82.3
Chloropyromorphite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-84.4
Hinsdalite	PbAl ₃ P(PO ₄)(OH) ₆ SO ₄	-99.1
Plumbogummite	PbAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ H ₂ O	-99.3
Corkite	Pb(Fe ³⁺) ₃ (PO ₄)(OH) ₆ SO ₄	-112.6
Zinc phosphate(Charcoal grey)	Zn ₃ (PO ₄) ₂	-35.3
Cadmium phosphate	Cd ₃ (PO ₄) ₂	-32.6
Quartz	SiO ₂	-4.0
Salt	NaCl	0.0

본 연구에서는 단일 메커니즘의 효율과 복합 메커니즘의 유효성을 알기 위해 천연폐자원을 이용한 석회와 인 계열의 안정화와 석회, 인 혼합 안정화에 대한 실험을 실시하였다.

III. 연구방법

1. 실험대상 토양

실험의 대상이 되는 토양은 부산지역에 위치한 군부대 사격장의 사료와 피탄지 부근의 표토(0~30cm)에서 채취하였으며, 자갈 및 이물질을 제거하기 위하여 실온에서 풍건 후 10mesh 체질을 하였다. 채취 후 체질한 토양은 Site-C로 명명하였으며, 중금속 오염 농도와 물리화학적 특성을 Table 2, Table 3에 각각 나타내었다. 국내의 토양환경보전법은 땅의 사용용도에 따라 나누어지는데, 전, 답, 과수원, 목장용지, 임야, 학교용지, 하천, 수도용지, 공원, 체육용지, 유원지, 종교용지 및 사적지 등은 '가'지역으로, 공장용지, 도로, 철도용지 및 잡종지는 '나'지역으로 구분된다. 사격장이나 폐광산 지역은 일반적으로 임야, 전, 답 지역이 대부분이므로 본 연구에서는 주로 농사, 주거 지역인 '가' 기준을 고려하여 진행하였다. Site-C 토양은 납과 구리의 토양공정시험법²³⁾(0.1N HCl Extraction)에 따른 분석결과가 '가'지역 우려기준(Pb 100mg/kg, Cu 50mg/kg)에 비해 훨씬 높은 수치(Pb 8,106mg/kg, Cu 285mg/kg)를 나타내었고, 납, 구리 이외의 중금속 용출량은 허용 기준치 이내였다. 전함량 분석결과는 Pb 29,682mg/kg, Cu 1,273mg/kg 으로 나타났으며, 입도분포 분석 결과, 토성은 대부분 Sand로 구성되어 있었고, 토양공정시험법에 따른 토양의 pH는 6.89로 중성으로 측정되었다. 그리고 사격장 부지의 체거름 작업 시 발견된 탄환 조각에 대한 SEM-EDS 분석을 실시한 결과 대부분 납과 구리로 이뤄진 것으로 나타났으며, 사격장 부지의 오염은 폐탄환의 풍화를 통해 발생한다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 발견된 폐탄환의 형태와 SEM-EDS분석 결과는 Fig. 3, Fig. 4 와 같다.

Table 2. Site-C 시료의 중금속 오염 농도와 '가' 지역 우려 기준

	Cd	Cu	As	Pb	Zn	Ni
'가' 지역	1.5	50	6	100	300	40
Site-C	0.18±	285±	ND	8,106±	21.2±	1.26±
	0.016	40		163	1.7	0.38

※ Average ± Standard deviation for triplicate analyses.

Table 3. Site-C 시료의 입도분포

입도 분포	Particle Diameter (um)	<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
			9.85284	119.86	415.845	766.62
	Clay (%)	Silt (%)		Sand (%)		
	2.87	12.28		85.07		

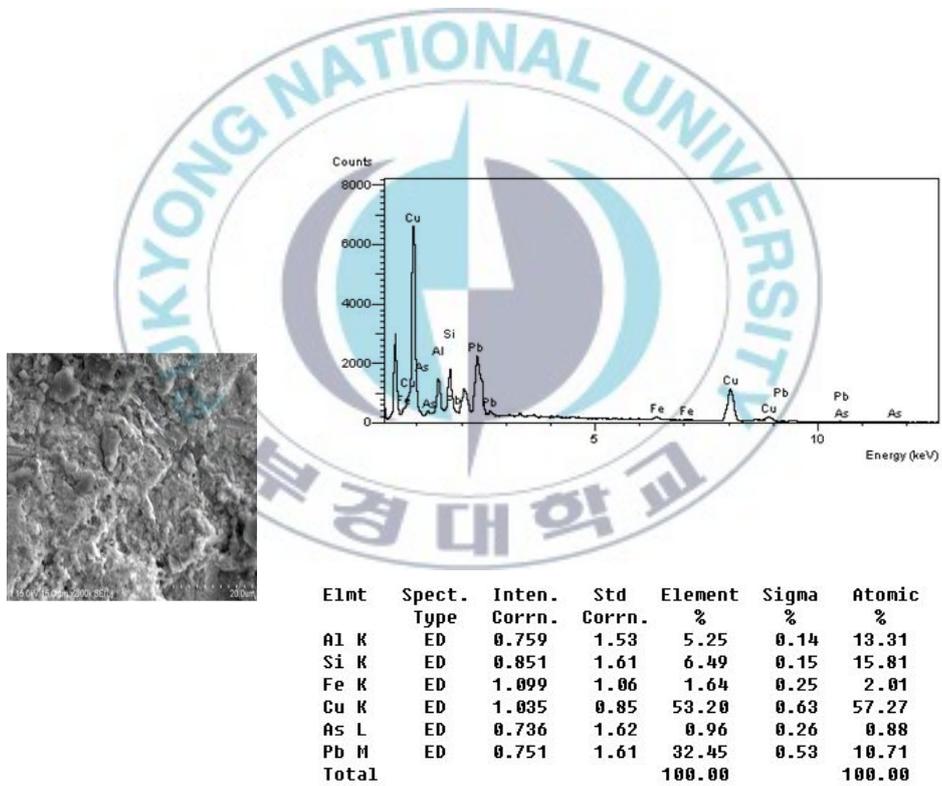


Fig. 3. 사격장에서 발견된 폐탄환의 형태 및 SEM-EDS 분석 결과

2. S/S Agents 제작

안정화제로 사용된 폐굴껍질은 경남 통영지역에서 채취하였으며 굴 양식업 후 폐기되어 배출된 상태로 방치되어 있었다. 채취된 폐굴껍질은 이물질과 염분 제거를 위해 간단한 세척처리를 수행한 다음 Hammer-Mill과 Ball-Mill을 이용하여 10mesh 이하로 분쇄하였고, 이 과정을 통해 제작된 안정화제를 NOS(Non-treatment Oyster Shell) 라고 명명하였다. NOS는 XRD를 이용한 분석으로 대부분의 성분이 CaCO_3 라는 것을 알 수 있었다. Calcium Carbonate는 중금속 안정화제로 쓰이고 있으나, 용해도곱 상수가 낮고 반응성이 떨어지므로, NOS의 소성을 통해 CO_2 를 제거하고, 주 성분이 CaO 로 이루어진 안정화제를 제작하였다.

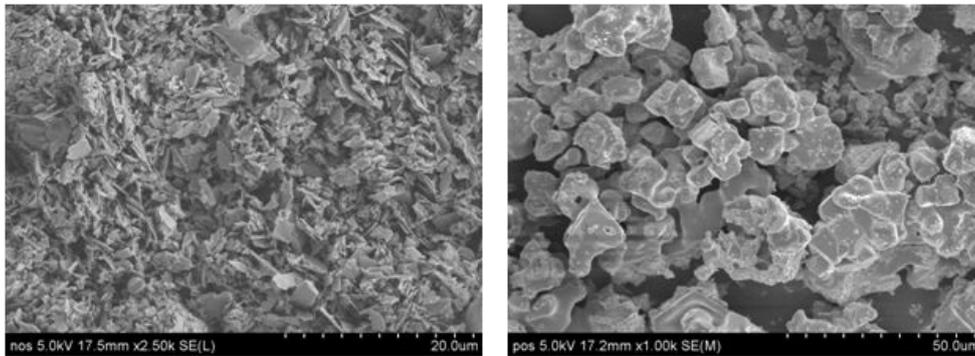
$$\Delta G^{\circ}_r = 177,100 - 158T \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = 0 \text{ }^{24)}$$

The standard free energy of reaction =0, T = 848°C



Gibb's free energy식은 $G=H-TS$ 로 표시할 수 있다. 여기서 H는 엔탈피(enthalpy), T는 열역학적 온도, S는 엔트로피(entropy)인데 일정한 온도와 압력에 놓인 계에서 기브스의 자유에너지 변화량(ΔG)은 계와 주위의 전체 엔트로피 변화에 비례한다. 즉 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 이다. 자발적 변화는 전체 엔트로피의 증가를 수반한다²⁵⁾. 그러므로 이 식에 의하면 일정한 온도와 압력에서 일어나는 자발적 변화는 계에서 기브스의 자유에너지가 줄어드는 현상이 나타난다. 그러므로 계에서 기브스의 자유에너지 변화를 통해 계가 자발적인 변화를 일으킬 수 있는지의 여부를 알 수 있다. ΔG 가 0이 되는 지점에서 반응이 발생하므로 CaCO_3 에서 CaO 로 변환되는 적정온도는 84

8°C로 계산되었으나 소성로의 오차와 기타 손실 등을 감안하여 소성온도를 900°C로 결정하였고, 이를 바탕으로 NOS를 900°C에서 2시간동안 소성한 안정화제를 POS(Pretreatment Oyster Shell) 라고 명명하였다. 제작된 굴 껍질 안정화제의 SEM 및 XRD분석 결과는 Fig. 4에서, XRF분석을 통한 Site-C, NOS, POS의 화학적 조성은 Table 3에서 각각 나타내었다. XRD, XRF분석을 통해 CaCO_3 에서 CaO 로 소성 전, 후의 안정화제 성분변화가 잘 이루어진 것을 확인 할 수 있었다. Table 3에서 LOI(Loss on ignition)는 ASTM D5142-02a에 따라 750°C에서 수행되었다. 안정화제 혼합 실험을 위해 폐굴껍질과 함께 가축뼈를 이용한 안정화제를 함께 이용하였다. 가축뼈를 이용한 안정화제는 식당 등에서 폐기물로 배출되는 가축뼈를 100°C 2시간에서 끓여 유기물을 제거하고 세척한 다음, 105°C에서 2시간 건조시킨 후 분쇄 과정을 거치고 20mesh 체거름을 하여 제작되었다. 가축뼈를 이용한 안정화제의 이후 표기는 ABB(Agent Based Bone)로 하였으며 XRF분석 결과는 Table 3에, SEM과 SEM-EDS 분석결과는 Fig. 5에 각각 나타내었다. ABB의 주성분은 CaO 와 P_2O_5 로 이루어져 있으므로, Ca와 P를 통한 안정화를 동시에 기대 할 수 있다.



NOS

POS

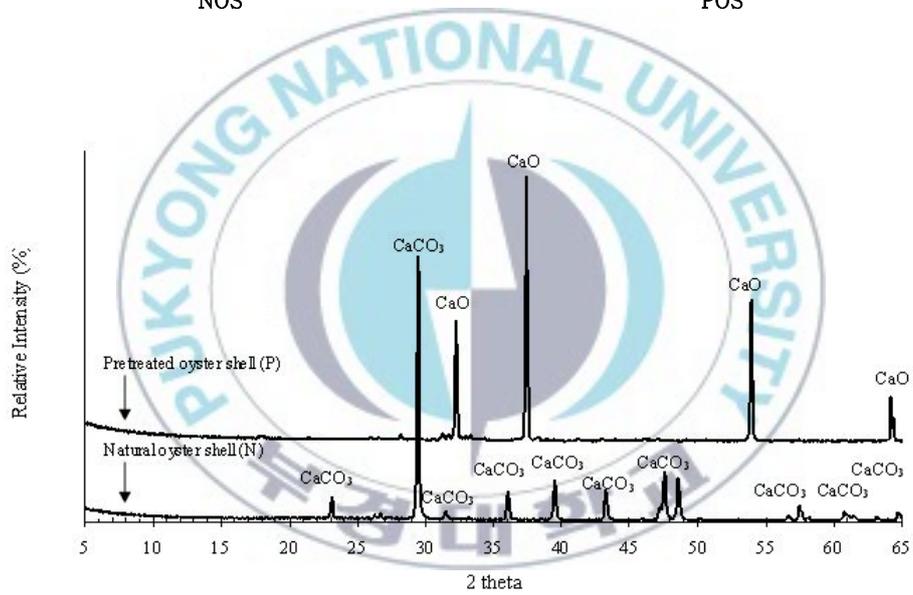


Fig. 4. NOS, POS의 SEM, XRD 분석 결과

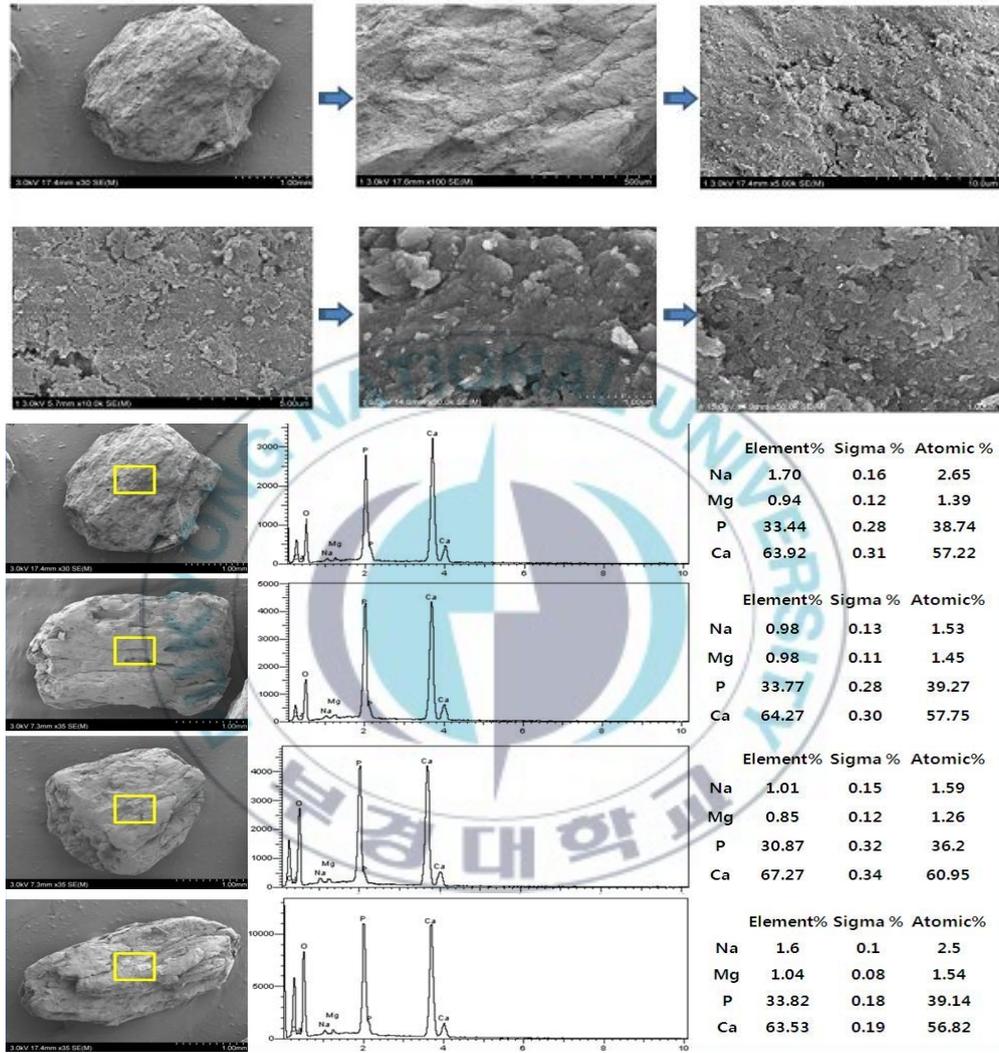


Fig. 5. ABB의 SEM, SEM-EDS 분석 결과

Table 4.

XRF를 이용한 C-Site 오염토, NOS, POS, ABB 분석 결과 (mass%)

Chemical Composition	C-Site	NOS	POS	ABB
SiO ₂	62.35	3.5053	2.5908	0.07
Al ₂ O ₃	18.6866	1.3594	0.9585	0.16
Na ₂ O	0.6855	0.8574	0.7317	0.17
MgO	0.5463	0.7059	0.8579	0.55
P ₂ O ₅	0.04	0.2816	0.2486	25.63
SO ₃	0.0572	0.6884	0.6548	-
Cl	0.00667	0.3952	0.2809	-
K ₂ O	6.731	0.266	0.1347	0.12
CaO	0.4462	88.0697	87.6876	34.81
TiO ₂	0.39566	0.07438	0.05	0.06
MnO	0.08457	0.04447	0.0432	0.01
Fe ₂ O ₃	3.871	0.5253	0.4033	0.01
CuO	0.0824	-	-	-
ZnO	0.04977	0.00816	0.00522	-
Ga ₂ O ₃	0.0265	-	-	-
Rb ₂ O	0.0256	-	-	-
SrO	0.0137	0.1932	0.171	-
ZrO ₂	0.0147	-	-	-
BaO	0.0924	-	-	-
PbO	1.106	-	-	-
Br	-	0.00718	0.00209	-
La ₂ O ₃	-	0.074	0.0788	-
LOI*	4.66	2.9	5.1	35.26

* Loss on ignition

3. 실험방법

일반적인 고형화, 안정화 방법과 같이 오염토양과 지정된 안정화제를 혼합교반하고 수분을 첨가하여 반응을 진행시키며 경과를 관찰, 분석하였다. 사용된 안정화제의 종류와 양에 따른 효율을 측정하기 위해 준비된 오염토양시료 Site-C에 NOS 안정화제 5, 10, 15, 20%, POS 안정화제 5, 10, 15, 20%를 무게대비 함량으로 각각 첨가하였으며 첨가 후에는 충분한 혼합교반을 통해 균질한 상태가 될 수 있도록 하였다. 토양시료 Site-C에 수분을 첨가하여 습윤상태를 관찰한 결과 무게대비 20% 이상의 수분을 첨가하였을 때 완전습윤상태를 보였으므로, 오염토양, 안정화제 혼합시료에 20wt% 만큼 수분을 첨가하여 혼합교반을 수행하였다. 안정화제의 입경에 따른 안정화 효율을 관찰하기 위해 20mesh로 체질한 NOS, POS를 각각 5%, 10% 첨가하여 같은 방법으로 실험하였다. 폐굴껍질 안정화제 적용 실험에 대한 Matrix는 Table 5.와 같다.

Table 5. Mix proportions of designed matrices (wt%)

	NOS	POS	Water	Remark
Con	0	0	20	
N5	5	-	20	
N10	10	-	20	
N15	15	-	20	
N20	20	-	20	
P5	-	5	20	
P10	-	10	20	
P15	-	15	20	
P20	-	20	20	
N5M20	5	-	20	20mesh NOS
N10M20	10	-	20	20mesh NOS
P5M20	-	5	20	20mesh POS
P10M20	-	10	20	20mesh POS

가축똥을 이용한 안정화제와 혼합 안정화제 적용 실험의 수행 방법은 역시 폐굴껍질 안정화제 단독 적용과 동일한 방식으로 실시되었다. 대조를 위해 ABB와 POS를 각각 5, 10, 15, 20%로 단독 투여하였고, 혼합 안정화제 실험의 경우 ABB 투여량을 10%로 고정한 후, 10mesh POS의 투여량을 각각 5%, 10%, 15%, 20%의 비율로 혼합 투여하였다. 혼합 안정화제 적용 실험의 수행 방법에 대한 Matrix는 Table 6와 같다.

Table 6. Mix proportions of designed matrices (wt%)

	ABB	POS	Water	Remark
Con	0	0	20	Control
P5-2	-	5	20	
P10-2	-	10	20	
P15-2	-	15	20	
P20-2	-	20	20	
B5	5	0	20	20mesh ABB
B10	10	0	20	20mesh ABB
B15	15	0	20	20mesh ABB
B20	20	0	20	20mesh ABB
P0B10	10	-	20	
P5B10	10	5	20	혼합 안정화제
P10B10	10	10	20	혼합 안정화제
P15B10	10	15	30	혼합 안정화제
P15B10	10	15	30	혼합 안정화제

수분 첨가 후, 대기 중의 CO₂에 의한 탄산화의 영향을 최소화하기 위해 밀봉상태로 실온에서 보관하였으며 1일, 28일의 양생시간 (Aging time)을 거친 후 처리시료를 각각 분취하여 풍건하였다.

4. 분석방법

본 연구에서는 안정화의 효율을 평가하기 위한 용출법으로 토양공정시험법에 따른 토양 내 납, 구리의 검출방법인 0.1N HCl Extraction을 사용하였고 분석은 ICP-MS로 실시하였다. 그리고 결과가 우수한 시료를 선정하여 Sequential Extraction, TCLP Test를 각각 수행하였다. Sequential Extraction은 0.4g의 토양을 15mL tube에 주입 후 0.05M (NH₄)₂SO₄ 용액 10mL 주입하고 shaking incubator에서 20℃에서 4시간동안 교반한 후 원심분리(5~10min, 2000rpm)한 후 상등액을 0.45 μ m filter로 여과한 여액을 분석하여 Exchangeable형태를 측정하고, 추출 후 남은 시료에 0.05M (NH₄)H₂PO₄ 용액 10mL 주입 후 shaking incubator에서 20℃에서 16시간 동안 교반한 후 원심분리하고 상등액을 0.45 μ m filter로 여과한 여액을 분석하여 Carbonate형태를 분석한다. 그리고 그 후 남은 시료에 0.2M (NH₄)-oxalate buffer 용액(pH3.25) 10mL을 주입하고 shaking incubator 20℃에서 4시간동안 교반한 후 원심분리한 다음 상등액을 0.45 μ m filter로 여과한 여액과 다시 남은 시료에 0.2M (NH₄)-oxalate buffer 용액 (pH3.25) 5mL을 주입하고 20℃ 어두운 곳에서 10분 교반한 후 원심분리한 후 상등액을 0.45 μ m filter로 여과한 다음 이 두 용액에 의해 추출된 농도의 합을 Reducible형태로 측정한다. 추출 후 남은 시료에 0.2M (NH₄)-oxalate buffer과 0.1M ascorbic acid가 혼합된 용액(pH3.25) 10mL을 주입하고 heatin block 96 \pm 3℃에서 30분 동안 진탕한 후 원심분리하고 상등액을 0.45 μ m filter로 여과한 여액과 남은 시료에 0.2M (NH₄)-oxalate buffer 용액 (pH3.25) 5mL을 주입하고 shaking incubator에서 20℃ 어두운 곳에서 10분 교반한 후 원심분리 한 상등액을 0.45 μ m filter로 여과한 여액의 농도의 합을 Organic형태로 결정하고, 마지막으로 남은 시료에 3mL의 염산과 1mL의 질산 용액을 주입한 후 heatin block 70℃에서 1시간 동안 진탕한

후 원심분리한 상등액을 0.45 μ m filter로 여과한 여액을 분석하여 Residual 형태를 결정한다. 그리고 회수율을 평가하기 위해 0.4g의 시료에 3mL의 염산과 1mL의 질산 용액을 주입하고 70 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 진탕한 후 원심 분리, 상등액을 0.45 μ m filter로 여과하고 이전 실험에서 측정된 Exchangeable, Carbonate, Reducible, Organic, Residual 형태의 농도 총합과 비교하여 회수율을 결정한다(W.W.Wenzel et al, 2001). TCLP는 Toxicity Characteristic leaching procedure의 약자로 시료를 최대 9.5mm로 분쇄한 후 회분(batch)형태로 실험이 이루어진다. 실험 전에 액체물질을 고상에서 분리시킨 후, 액상:고상비가 20:1인 ZHE(Zero headspace extraction)에 담긴 폐기물에 용출액(leaching solution)을 가한다. 그리고 이 시료를 회전진탕기에서 18시간 동안 30rpm으로 진탕한 후 여과하여 얻은 액으로 오염물질의 농도를 측정한다.²⁶⁾ 본 연구에서는 중금속 존재형태의 변화를 관찰하기 위해 Sequential Extraction을, 그리고 중금속 용출량 평가를 위해 TCLP Test를 각각 수행하였다. 또한 안정화 메커니즘을 확인하기 위해 분석한 처리시료 중 기준에 적합한 시료를 중심으로 XRD(X-Ray Diffractometer), SEM(Scanning Electron Microscope)-EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 실시하였다. X-선이 어떤 각도로 결정표면에 부딪칠 때, 표면의 원자층에 의해 X-선이 산란되며 산란되지 않은 부분의 X-선은 원자의 다음층으로 침투하는데, 그 일부 X-선은 다시 산란된다. 일정한 간격으로 놓여 있는 결정중심에서 생기는 이런 산란의 종합적인 효과가 X-선의 회절이며 입사하는 X-선이 Bragg법칙을 만족할 때 얻어지는 X-선 회절상으로 시료의 성분분석 및 결정구조를 분석하는 기기로 화학, 기계, 환경 등 많은 공학의 많은 분야에서 쓰이고 있다. SEM은 주사전자현미경의 영어 약어로 전자선이 시료면 위를 주사(scanning)할 때 시료에서 발생하는 여러 가지 신호 중 그 발생확률이 가장 많은 이차전자(secondary electron) 또는 반사전자(back scattered electron)를 검출하는 것으로 대상 시료를 관찰하는 기기를 말한다. EDS는 SEM에 부착되는 형태로 사용되어지며 일정 범위의 파장대를 샘플에 주사

할 경우, 각 원소마다 일정한 파장값에서 에너지를 나타내게 되고 그 에너지를 분석하여 SEM에 나타나는 대상 입자의 구성 원소를 알 수 있는 기기이다. 본 실험에서는 폐굴껍질을 이용한 안정화에서도 Pb, Cu등의 중금속이 이미 연구되어진 메커니즘과 같은 원리로 안정화가 진행되는지 관찰하기 위해 해당 기기를 이용하여 분석을 실시하였다.



IV. 실험결과 및 고찰

1. 폐굴껍질 안정화제 적용결과

폐굴껍질 안정화제의 투입량과 입경을 변화시켜 실험한 시료에 대해 토양공정시험법을 적용하여 0.1N HCl Extraction으로 추출하고 Pb, Cu에 대해 분석한 결과는 Table 7, 8과 같다.

Table 7. 0.1N HCl leachability of Lead

	1 day	28 day		1 day	28 day
Con	9,213	8,684	P15	29	47
N5	3,409	4,406	P20	53	3
N10	763	1,539	N5M20	2095	2987
N15	1023	375	N10M20	493	932
N20	718	140	P5M20	4	540
P5	1,759	378	P10M20	49	135
P10	ND	204			

Table 8. 0.1N HCl leachability of Copper

	1 day	28 day		1 day	28 day
Con	283	379	P15	2	12
N5	65.5	59	P20	2.1	13
N10	23	31	N5M20	120.1	130.5
N15	18.2	9	N10M20	44.6	39
N20	13.8	6	P5M20	2.7	8
P5	3.9	12	P10M20	5.6	2.1
P10	2.4	10			

※ Average ± Standard deviation for triplicate analyses.

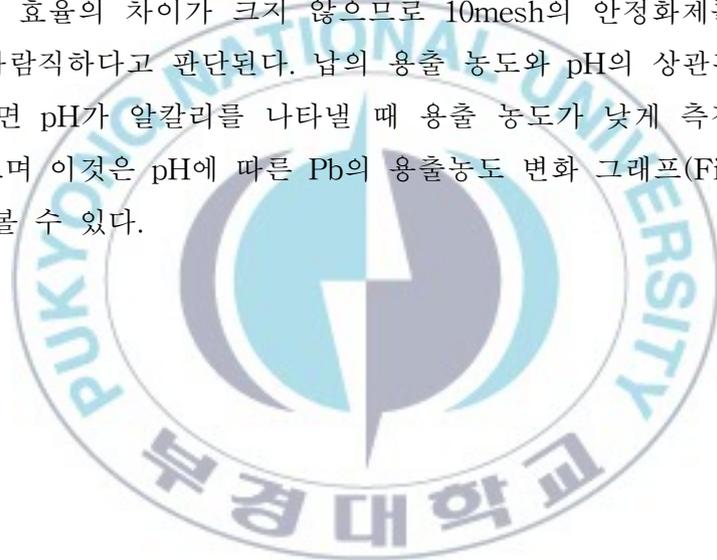
폐굴껍질로 만든 안정화제인 NOS와 POS의 첨가량이 증가함에 따라 용출되는 납과 구리의 농도가 감소하는 경향을 보였으며, Calcite가 주성분인 NOS에 비해 POS의 효율이 더 높은 것을 알 수 있었다. 입경에 따른 안정화 효율을 분석하기 위해 만든 M20 시료의 결과치를 비교해본 결과 차이가 크지 않으나 대체적으로 M20의 입경에서 더 나은 분석결과를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 중금속 오염시료의 특성상 균질한 오염이 나타나지 않으므로 본 연구에서는 양생시간에 따른 경향성은 볼 수 없었으나, 차후 3개월, 1년 정도의 기간을 두고 시간에 따른 용출량 변화를 관찰할 예정이다. 오염토양 대비 POS 15% 이상 첨가한 P15, P20에서 토양환경보전법에 따른 '가' 지역 우려기준인 Pb 100mg/kg, Cu 50mg/kg을 만족하는 것으로 나타났다.

토양공정시험법에 따른 처리시료와 0.1N HCl Extract의 pH는 Table 9과 같다.

Table 9. pH of Treatment Sample(T) and 0.1N HCl Extraction(E)

	1 day		28 day	
	T	E	T	E
Con	6.89	1.39	6.48	1.32
N5	7.10	1.64	6.59	3.60
N10	6.99	3.65	6.65	4.80
N15	8.01	4.75	6.80	5.57
N20	8.60	4.94	6.89	6.04
P5	11.92	4.71	11.19	5.62
P10	11.88	11.67	11.54	11.72
P15	12.3	12.29	11.46	11.59
P20	11.97	12.34	11.84	12.17
N5M20	7.01	4.29	8.14	3.59
N10M20	7.45	5.41	7.86	4.76
P5M20	11.72	11.46	11.56	5.27
P10M20	11.72	12.29	11.70	7.22

주성분이 Calcite인 NOS를 첨가한 시료는 물과 반응성이 거의 없으므로 중성에 가까운 pH로 측정되나, 주성분이 CaO인 POS를 첨가한 시료는 생석회의 수화반응으로 인해 높은 pH가 나타난다. 입경이 낮은 M20계열의 시료군에서 더 높은 수치의 pH가 측정되었으며, 이것은 입경이 작은 시료가 비표면적이 더 넓고 그로인해 더 원활한 수화작용이 일어났기 때문인 것으로 판단되며 실제로 0.1N HCl Extraction으로 용출 평가 시 입경이 작은 경우에 더 좋은 효율을 나타냈다. 그러나 20mesh 단위의 안정화제를 제작할 경우 10mesh 단위의 안정화제에 비해 많은 비용이 소요되는데 비해, 안정화 효율의 차이가 크지 않으므로 10mesh의 안정화제를 이용하는 것이 더 바람직하다고 판단된다. 납의 용출 농도와 pH의 상관관계(Fig. 6)를 살펴보면 pH가 알칼리를 나타낼 때 용출 농도가 낮게 측정되는 것을 볼 수 있으며 이것은 pH에 따른 Pb의 용출농도 변화 그래프(Fig. 10)와 일치한다고 볼 수 있다.



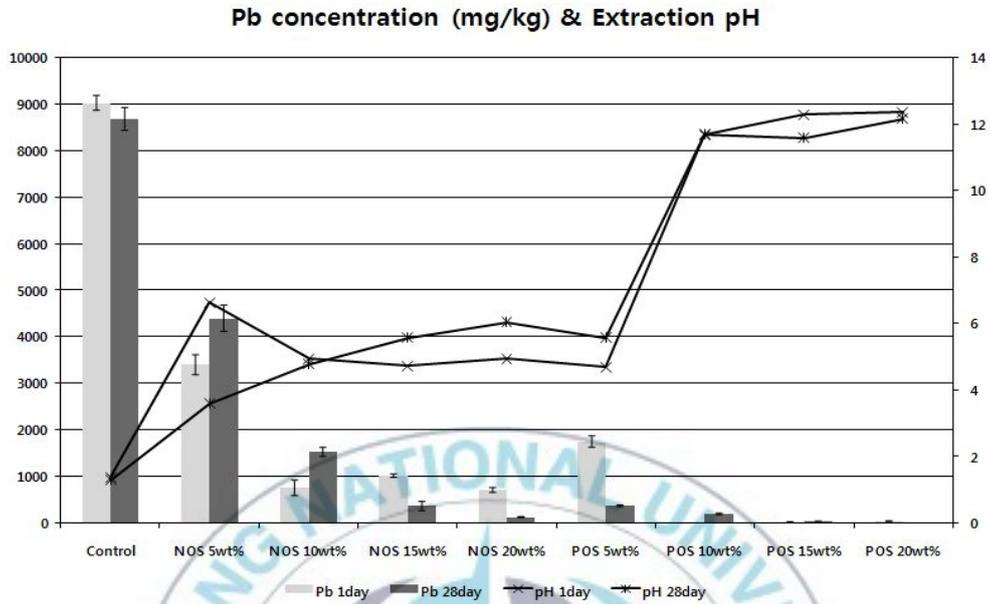


Fig. 6. NOS, POS 투입량에 따른 Pb 용출 농도와 추출 pH의 변화

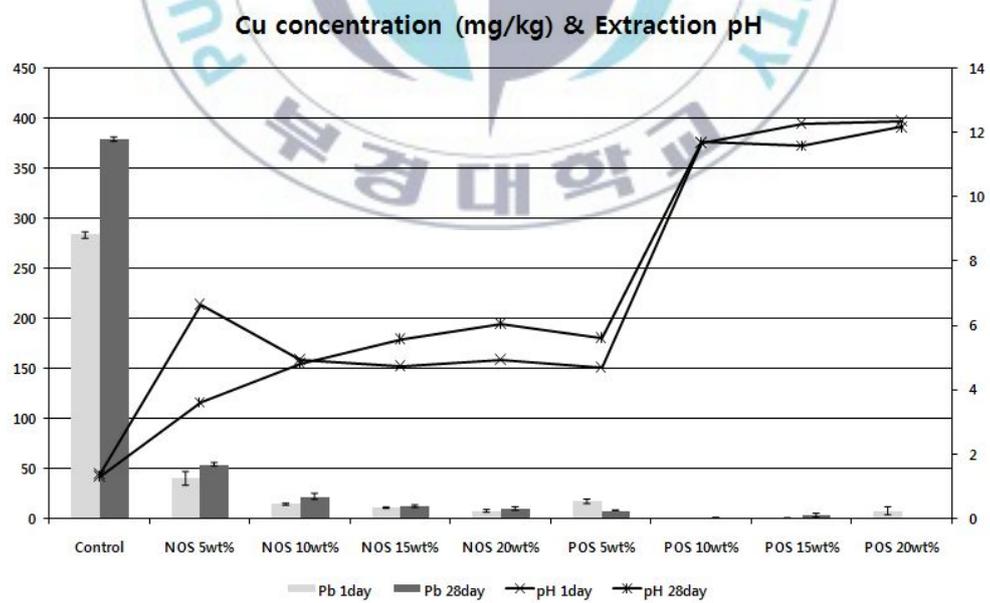


Fig. 7. NOS, POS 투입량에 따른 Cu 용출 농도와 추출 pH의 변화

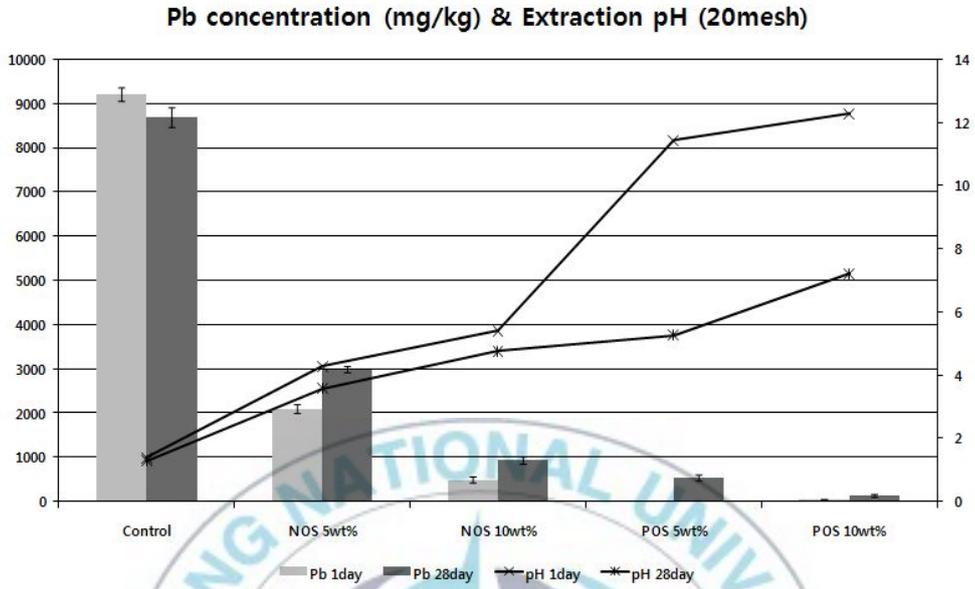


Fig. 8. NOS, POS 투여량에 따른 Pb 용출 농도와 추출 pH의 변화 (20mesh)

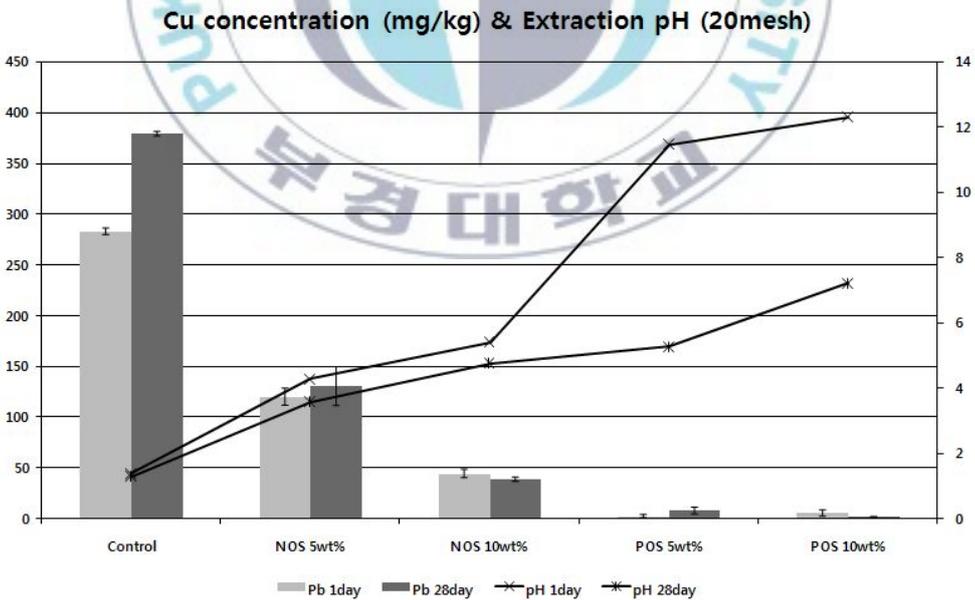


Fig. 9. NOS, POS 투여량에 따른 Cu 용출 농도와 추출 pH의 변화 (20mesh)

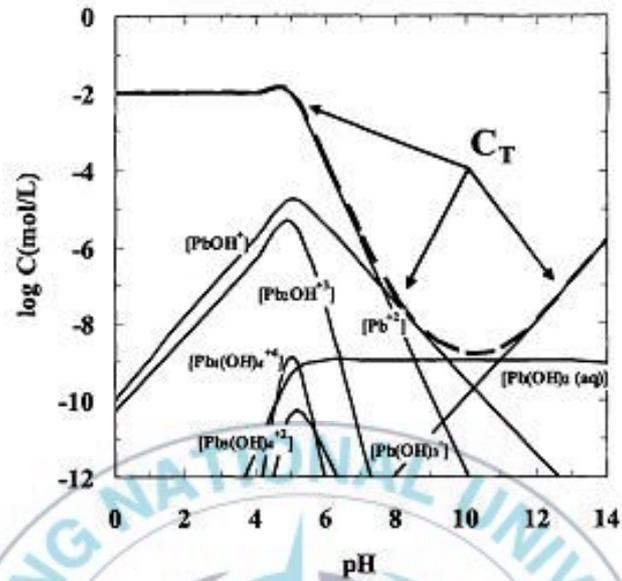


Fig. 10. Pb의 용출농도 변화 그래프 (MINTEQA2)

2. 혼합 안정화제 적용에 따른 효율변화

폐굴껍질, 가축똥 안정화제의 단독 투입량과 폐굴껍질, 가축똥 혼합 안정화제의 투입량을 변화시켜 실험한 시료에 대해 토양공정시험법을 적용하여 0.1N HCl Extraction으로 추출하고 Pb, Cu에 대해 분석한 결과는 Table 10, 11과 같다.

Table 10. 0.1N HCl leachability of Lead

	1 day	28 day		1 day	28 day
Con	6049	7638	B15	26	29
P5-2	41	76	B20	8	13
P10-2	20	63	P5B10	0	6
P15-2	27	115	P10B10	5.74	6
P20-2	38	107	P15B10	3.54	6
B5	1970	119	P15B10	2.64	6
B10	11	31			

Table 11. 0.1N HCl leachability of Copper

	1 day	28 day		1 day	28 day
Con	250	244	B15	51	29
P5-2	3.9	12	B20	43	13
P10-2	2.4	10	P5B10	2.9	19
P15-2	2	12	P10B10	16	20
P20-2	2.1	13	P15B10	10.7	22
B5	187	119	P15B10	10.6	29
B10	40	31			

※ Average ± Standard deviation for triplicate analyses.

가축뻘 안정화제인 ABB의 경우 10% 이상 첨가 시 매우 좋은 효율을 나타냈다. XRF 분석 결과 가축뻘 안정화제의 주성분은 Ca와 P로 나타났으므로, 가축뻘 안정화제 적용 시 Ca와 P에 의한 안정화 효과를 동시에 얻을 수 있는 것으로 보인다. 특히 구리에 비해 납에서 좋은 효율을 나타내었는데, 이것은 납의 안정화에 있어서 Ca를 통한 안정화와 더불어 앞서 제시한 Pyromorphite 생성에 의해 불용화 메커니즘이 동시에 작용한 것으로 예상된다. 같은 원리로 가축뻘, 폐굴껍질 혼합 안정화제 적용의 경우 납의 용출 저감 효율이 단독 사용에 비해 매우 우수하였으며 구리의 경우 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 토양공정시험법에 따른 처리시료와 0.1N HCl Extract의 pH는 Table 12에 나타내었다.

Table 12.
pH of Treatment Sample(T) and 0.1N HCl Extraction(E)

	1 day		28 day	
	T	E	T	E
Con	6.61	1.63	6.68	1.68
P5-2	11.41	6.82	11.08	6.88
P10-2	11.80	12.31	11.34	11.56
P15-2	11.92	12.40	11.49	12.02
P20-2	12.01	12.41	11.62	12.07
B5	7.51	2.28	8.17	2.64
B10	7.21	3.92	8.15	3.45
B15	7.03	3.86	8.09	3.87
B20	6.96	4.2	8.46	4.23
P5B10	11.12	7.48	11.91	6.54
P10B10	11.29	11.73	12.28	6.86
P15B10	11.48	12.47	12.31	7.16
P15B10	11.57	12.5	12.42	10.42

가축뻘 안정화제 투여 시료의 경우 pH의 상승폭이 크지 않았음에도 납의 안정화의 효율이 비교적 좋았으나, 구리의 경우에는 소성 굴껍질을 이용한 POS 안정화제 사용 시료에 비해 낮은 효율을 보였다. 소성 굴껍질을

적용했을 때에는 단독 적용에서와 마찬가지로 pH의 변화가 매우 컸으나, 대체적으로 시간의 흐름에 따라 낮아지는 경향을 보였다.

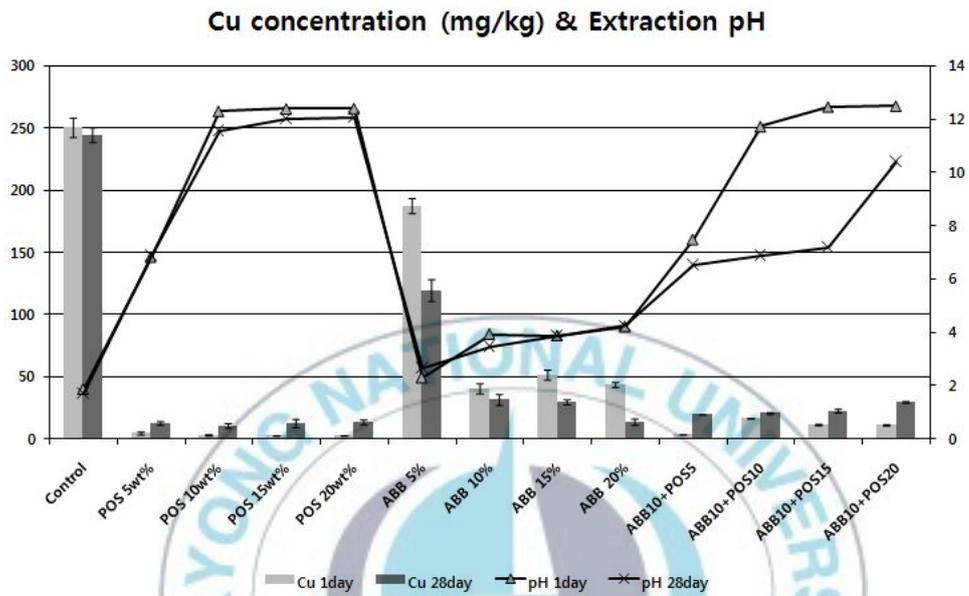


Fig. 11. 투여량에 따른 Cu 용출 농도와 추출 pH의 변화

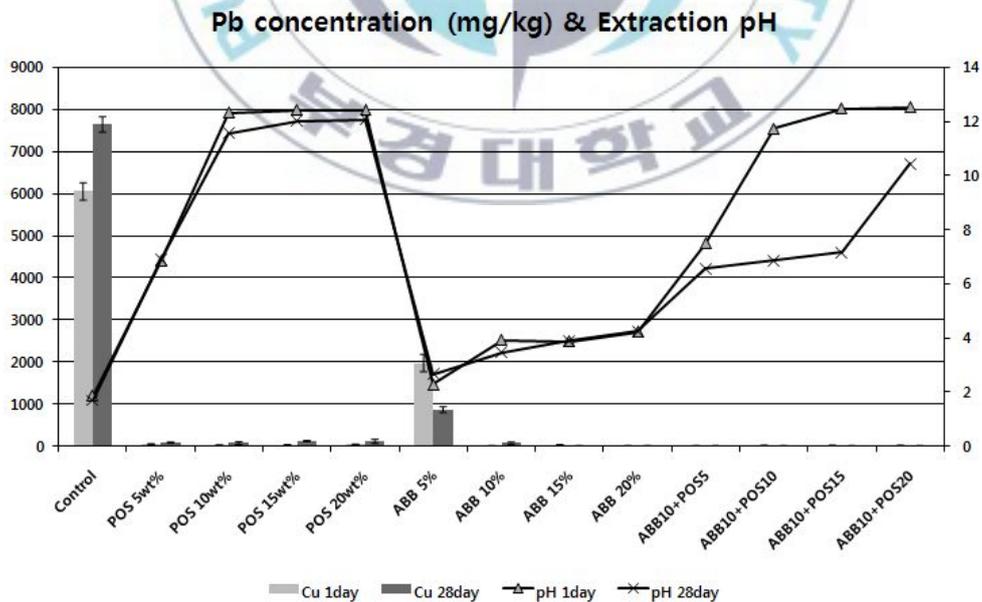


Fig. 12. 투여량에 따른 Pb 용출 농도와 추출 pH의 변화

3. TCLP 분석 결과

Table 13. Leached concentration & Extraction pH (TCLP)

(mg/l)	Extraction pH	Pb		Cu	
		1 day	28 day	1 day	28 day
Blank	3.88	647	527	8.04	8.27
NOS 10%	5.03	220	198	4.30	4.95
POS 10%	6.18	17.5	0.97	0.35	0.34
POS 20%	11.2	33.7	27.7	0.06	0.23
POS 25%	12.33	60.9	29.4	0.06	0.22

시료의 pH가 5이상이므로 pH 2.88의 용출액을 이용하여 실험을 진행하였다. 실험결과는 Table 13과 같았고 구리와 납 모두 POS 10% 첨가에서 기준치(5mg/L) 이내로 나타났으며 구리는 초과첨가에 대해서 큰 변화가 없으나, 납은 양쪽성 원소이므로 POS 첨가량이 20%를 초과하여 pH가 강염기로 변환되면 용출량이 늘어나는 경향을 보인다.

4. Sequential Extraction

중금속은 존재형태에 따라 노출경로에 포함 여부가 결정지어지므로 그 농도만큼 존재형태의 규명도 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 사격장 원오염토, NOS 15% 처리토, POS 15% 처리토를 Tessier (1979)가 제시한 방법에 따라 exchangeable, carbonate, reducible, organic, residual type의 5단계로 분석하였다. Exchangeable type은 미립자 표면에 흡착된 중금속으로 중금속이 점토 등의 표면에 전기적으로 흡착된 것으로 그 결합력이 약하며 입자의 교란이나 pH 변화에 의해 쉽게 탈착, 이동 될 수 있는 부분이다. carbonate type은 탄산염의 형태로 존재하는 중금속으로 수층에서 pH가 낮아지면 용출이 된다. reducible type은 금속 산화물과 공침된 중금속으로 점토 표면에 철이나 망간 산화물과 공침되어 있는 부분으로 혐기성 상태로 될 때 용출이 일어날 가능성이 크다. Organic type은 유기물에 흡착된 중금속 또는 유기물 분해에 의해 유화물로 존재하는 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의 분해 시 용출이 일어날 가능성이 크다. Residual type은 광물의 결정 구조 속에 존재하는 중금속으로 자연적 환경에서는 거의 용출이 되지 않으나 풍화 및 분해 등에 의해서 용출될 가능성이 있다(Salomons et al., 1994). 실험 방법은 이전 2.3. 분석방법에서 제시하였으며, 분석 결과는 Table 14, Fig. 13.에 나타내었다. 폐굴껍질 안정화 적용 시 exchangeable 형태의 중금속은 거의 존재하지 않았으며, 특히 POS 15% 적용의 경우 exchangeable 형태의 중금속이 존재하지 않는 것으로 조사되었다. 폐굴껍질의 Ca 성분으로 인해 carbonate type의 비율이 높아졌으며, reducible, organic type의 비율은 큰 차이가 없었고, residual type이 약간 증가한 것으로 나타났다.

Table 14. Control, P15, N15의 연속추출 분석 결과

	Site-C	NOS 15% 첨가 시료	POS 15% 첨가 시료
Exchangeable Conc.(ppm)	1,088	513	0
Carbonate Conc.(ppm)	1,496	1,989	2,906
Reducible Conc.(ppm)	6,020	5,743	6,110
Organic Conc.(ppm)	6,897	8,566	6,870
Residual Conc.(ppm)	9,048	7,283	10,636
Sum Conc.(ppm)	24,549	24,094	26,522

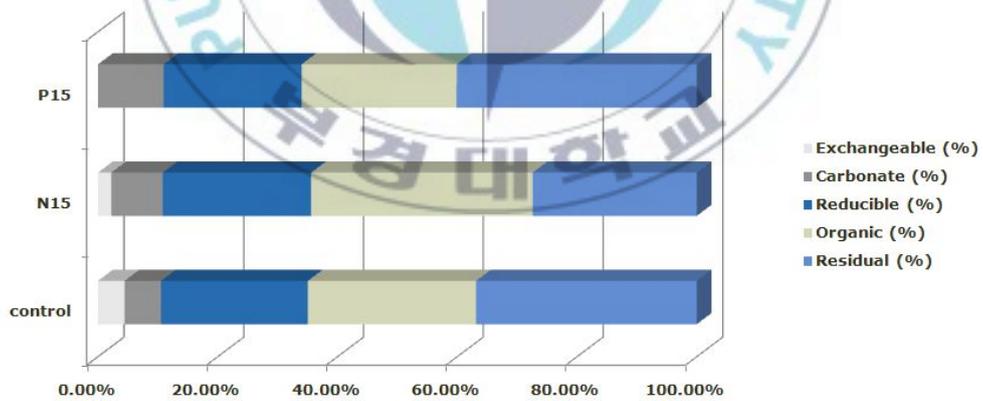


Fig. 13. Control, P15, N15의 연속추출 분석 결과

5. SEM-EDS 및 XRD 분석결과

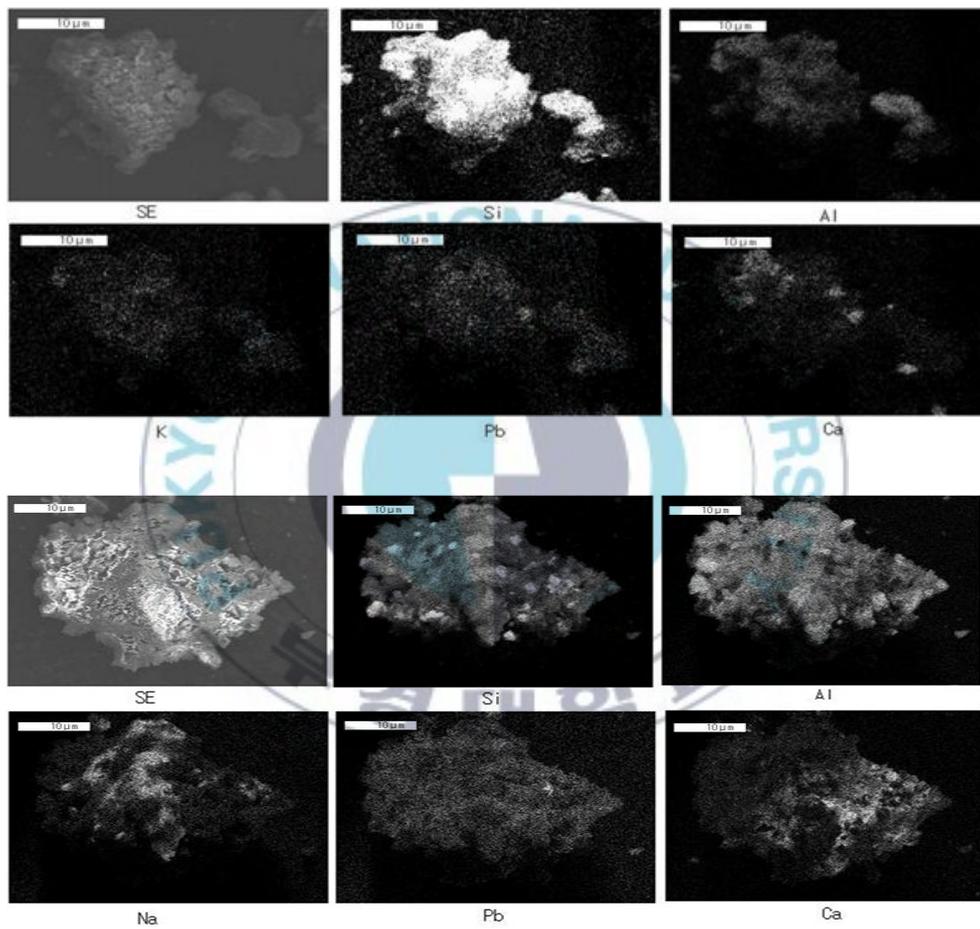


Fig. 14. SEM-mapping 분석 시 관찰된 Pb 함유 고형물 (P15)

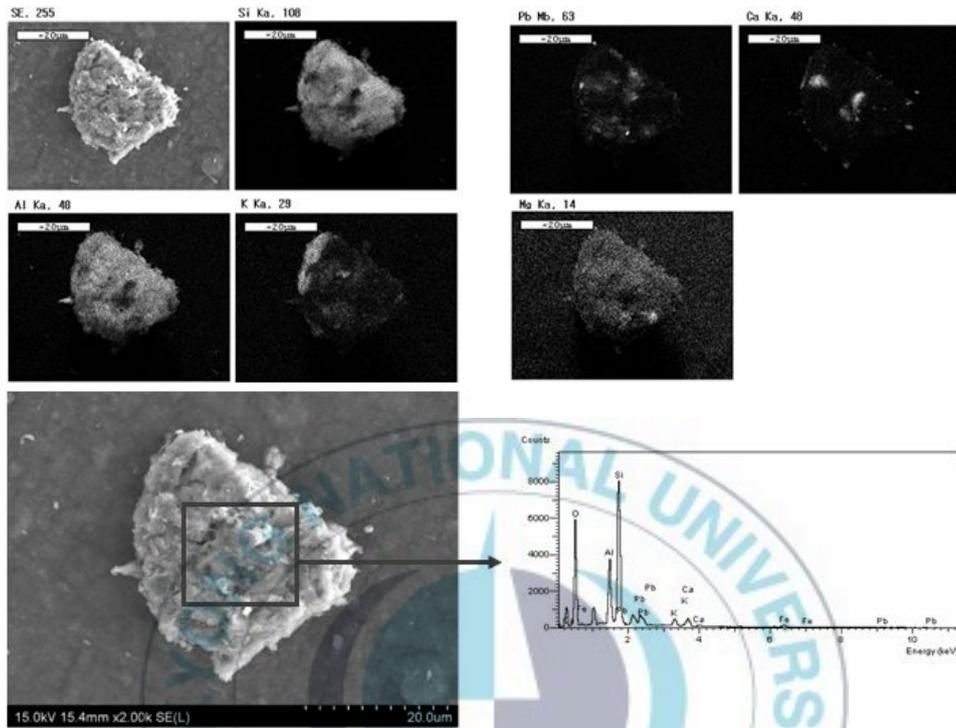


Fig. 15. SEM-mapping 분석 시 관찰된 Pb 함유 고형물과 EDS 분석 결과 (P15)

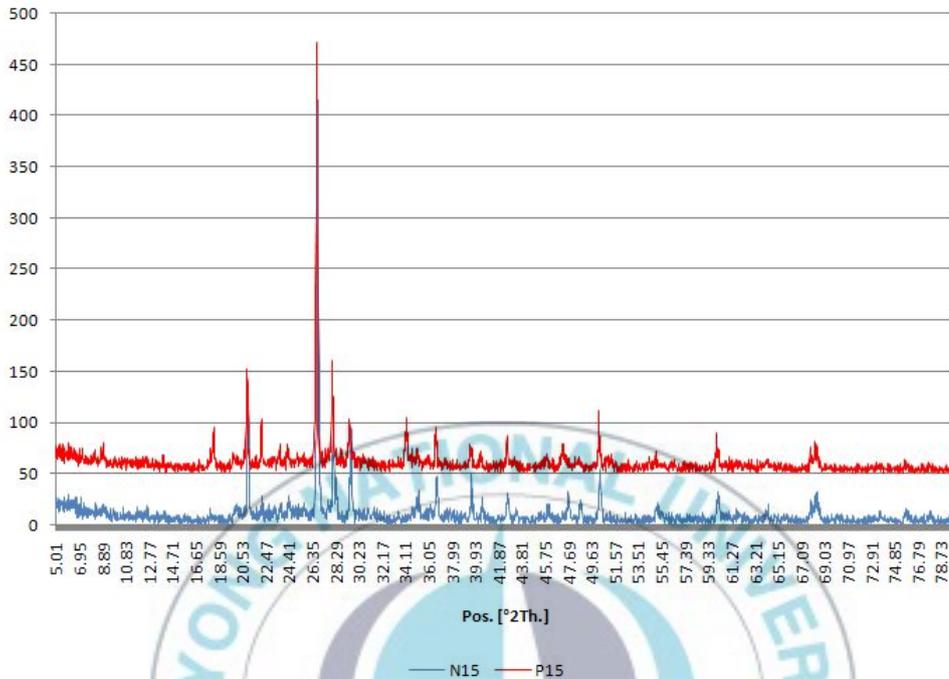


Fig. 16. XRD 분석 결과 (N15, P15)

SEM 사진에 나타난 고형물을 EDS로 분석한 결과 Pb를 함유한 결정구조를 이루는 것을 알 수 있었다. (Fig. 14, 15) 결정화물은 Pb-Ca-Al-Si, Pb-Si-Al 등 다양한 결합 구조를 보이며, 이것은 물리적 포집, 경화반응물질에 중금속이 화학적으로 결합한 안정화, Pb와 Ca의 치환을 통해 Pb-AHs, Pb-SHs 등 중금속 고정화 물질의 생성 등 다양한 메커니즘으로 안정화가 진행되었다는 것을 보여준다. 그러나 토양 내 납의 농도가 XRD의 Detection Limit 이하 이므로 XRD 분석에서는 납이 검출되지 않았고, 특히 XRD에서 CAHs, CSHs 등 경화반응물질도 검출되지 않았는데, XRD의 검출한계를 초과할 만큼 충분 결정화에 충분한 소스를 공급할만한 유효 Al, Si가 부족하거나, Gel형태로 존재하는 경화반응물질이 아직 충분한 양생기간을 거치지 못해서 Peak가 나타나지 않은 것으로 예측된다(Fig. 16).

다만 SEM-EDX의 결정구조를 토대로 토양 내 납이 CAH, CSH 등 경화 반응물질에 물리, 화학적으로 결합, 치환 등을 통해 안정화 상태로 존재하며 구리 역시 비슷한 메커니즘으로 안정화되었다는 것을 추측 할 수 있다.



V. 결 론

폐굴겉질을 분쇄하여 만든 안정화제 NOS와 POS를 900℃에서 소성하여 제작한 안정화제 POS는 납으로 오염된 토양의 안정화에 좋은 결과를 나타냈다. 특히 주성분이 Calcite인 NOS에 비해, 주성분이 CaO인 POS가 안정화에 매우 효율적이었다. 10mesh에 비해 20mesh의 입경에서 더 좋은 결과를 나타내었으나 그 차이가 미미하므로 현장성을 고려하여 10mesh 입경을 사용하는 것이 타당하다고 보여진다. POS를 단독으로 적용하였을 경우 오염토양 대비 POS 15%, 20% 첨가 시 0.1N HCl Extraction으로 추출하여 납을 분석하였을 때 각각 47mg/kg(28day), 3mg/kg (28day)으로 분석되었으며 이것은 원오염토의 용출시험 값인 8,106mg/kg에 비해 각각 99.5%, 99.94% 저감된 수치로 토양환경보전법의 '가' 지역 우려기준인 100mg/kg을 만족시킨다. 구리의 경우에도 오염토양 대비 POS 15%, 20% 첨가 시 0.1N HCl Extraction으로 추출하여 분석 시 각각 12mg/kg(28day), 13mg/kg(28day)으로 분석되었으며 이것은 원오염토의 용출시험 값인 379mg/kg에 비해 각각 96.8%, 96.6% 저감된 수치로 토양환경보전법의 '가' 지역 우려기준인 50mg/kg을 만족시킨다.

가축똥을 가공하여 만든 안정화제 ABB를 적용하였을 때, 역시 10% 이상 첨가하였을 때, 납과 구리의 '가' 지역 우려기준을 충분히 만족시켰고, 특히 납의 안정화에서 POS에 비해 좋은 효율을 나타내었는데, 그것은 가축똥의 주성분인 P를 통한 Pyromorphite 생성을 통한 안정화 메커니즘으로 인한 것으로 예측된다. POS와 ABB를 혼합적용 하였을 때, POS, ABB 단독 적용에 비해 더 좋은 효율을 보였으며 이것은 소성으로 인해 CaO로 변환된 폐굴겉질로 인한 안정화 메커니즘과 가축똥의 인산을 통한 Pyromorphite

생성 메커니즘이 동시에 작용하여 나타난 결과로 예상된다. 전체적으로 납과 구리의 저감된 수치는 CAHs, CSHs와 같은 경화반응물질로 인한 Inclusion, Precipitation 생성, 경화반응물질이나 고형물에 흡착, Pyromorphite 생성 등의 영향으로 인한 것으로 보여진다. 실제로 SEM-EDS를 통해 분석한 결과 Pb를 함유한 Ca-Al-O, Ca-Si-O 기반의 고형물이 발견되었으며, 이것은 중금속이 경화반응물질에 직접 결합하거나, 치환을 통해 Pb-AHs, Pb-SHs 등으로 변환되어 형성된 것으로 예측된다. Cu를 함유한 크리스탈은 발견 할 수 없었는데 이것은 대상토양의 Cu농도가 Pb에 비해 현저히 낮기 때문으로 예상되며, 문헌 조사, 슬러리 실험 등을 통해 고농도 Cu오염토양, 광미 등의 안정화 시료에서는 SEM-EDS 분석 결과 Cu 함유 결정화물이 형성된다는 것을 알 수 있었다. XRD를 통한 분석 결과 SEM-EDS를 통해 관찰된 경화반응물질과 중금속 고정화 결정체는 발견되지 않았는데, 양생시간이 짧아 아직 Gel 형태의 경화반응물질이 결정화하지 않았으므로, XRD의 검출한계만큼 결정화 물질이 생성되지 않은 것으로 예상된다. 사격장 토양의 고형화/안정화에 대해 천연폐자원을 이용한 Agents 적용은 현재 이용되고 있는 포틀랜드 시멘트나 제품화된 석회를 충분히 대체할 수 있을 것으로 보여진다.

<참 고 문 헌>

- 1) Houaton, S.L. and Fredlund, D.G., "Unsaturated soil engineering practice," Geotech. Special publication, No. 68, 7~9 (1997)
- 2) 현대환경연구소, 환경이슈, 오염토양 정화기술의 동향과 당면과제, 환경VIP Report, Vol. 43,(2000)
- 3) 환경부, "사격장(군, 민간)의 중금속 오염 토양복원을 위한 태양에너지를 이용한 환경친화형 복합 동전기 정화기술 개발", pp.40~63 (2005)
- 4) Jenkins, T. F., Walssh, M. E., Thorne, P. G., Miyares, P.H., Ranney, T. A., Grant, C. L. and Esparza, J. R., "Site characterization for explosives contamination at military firing range area impact area. U.S. Army Corps of Engineers," Waterways Experiment Station IRRP-98-3(1998)
- 5) USEPA., "Drinking water standards and health advisories," EPA 822-B-00-001(2000)
- 6) 박석효, 배범한, 김민경, 장윤영, "국내 소규모군사격장 복합오염물질(화약물질 및 중금속)의 분포 및 거동," 한국물환경학회지, **24**(5), 523~532(2008)
- 7) 국방부, "사격장 토양오염조사 및 오염확산 방지대책 연구," (2002)
- 8) Peters, R.W., "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils," J.Hazard. Mater. 66. 151~210.
- 9) 경상대 해양산업연구소 (2004)
- 10) 국립축산과학원 (2004)
- 11) 한국농촌경제연구원 (2004)
- 12) Moon, D.H., Wazne, M., Yoon, I. H. and Grubb, D.G., "Assessment of cement kiln dust(CKD) for stabilization/solidification(S/S) of arsenic contaminated soils, J. Hazard. Mater., v.159, n.2-3, p. 512~518 (2008)
- 13) Conner, J.R., "Chemical Fixation and Solidification of Hazard Wastes, Van

Nostrand Reinhold", New York. p. 692. (1990)

14) USEPA, Treatment technologies for site cleanup: annual status report (eleventh edition), EPA-542-R-03-009. (2004)

15) USEPA, Treatment technologies for site cleanup: annual status report (twelfth edition), EPA-542-R-07-012. (2007)

16) Yang, J.E., H.J. Skousen, Y.S. Ok, K.Y. Yoo, and H.J. Kim., "Reclamation of abandoned Coal Mine Waste in Korea using Lime Cake By-Products" Mine Water and the Environment 25, p. 227~232 (2006)

17) Moon, D.H., Dermatas, D. and Menounou, N., "Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils", Science of the Total Environment. V.330,n.1-3, p. 171-185 (2004)

18) Dermatas, D., Moon, D.H., Menounou, N., Meng, X. and Hires, R. "An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test." J. Hazard. Mater. B116, 25-38 (2004)

19) Dermatas, D. and Meng, X., "Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils", Enging. Geol., v.70,n.3, p.377~394 (2003)

20) Cote, P., "Contaminant leaching from cement-based waste forms under acidic conditions" Ph.D. Dissertation, McMaster University (1986)

21) Scheckel, K.G., Ryan, J. A., Allen, D. and Lescano, N.V., "Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: Method limitations. Science of the Total Environment, V.350, n.1-3, p. 261-272 (2005)

22) 어영식, "인산염을 이용한 중금속 오염토양의 고정화 기술에 관한 연구" 광운대학교 (2006)

23) MOE "The Korea Standard Test (KST) Methods for soils. Korean Ministry of Environment, Gwachun, Kyunggi, p. 225 (2002)

24) Gilchrist, J.D. "Extraction metallurgy (3rd ed.). Oxford: Pergamon Press.

p. 145 (1989)

25) <http://en.wikipedia.org/wiki/Entropy>

26) 향문사, 토양환경공학 (2007)

