

인산석고 유래 석회의 중금속 복합 오염토양 안정화 효과 평가

박병준¹, 이영돈², 정석순², 노수빈¹, 김다은¹, 김혁수^{1*}

Effect of Lime Derived from Phosphogypsum on Heavy Metal Immobilization and Uptake by Lettuce (*Lactuca sativa* L.) in Soil

Byung-Jun Park ¹, Young-Don Lee ², Seok-Soon Jeong ², Su-Bin Noh ¹, Da-Eun Kim ¹ and Hyuck-Soo Kim ^{1*}

¹강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부, ²강원대학교 농업생명과학연구원

¹Department of Biological Environment, College of Agriculture and Life Science, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea, ²Agriculture and Life Science Research Institute, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

* Correspondence: kimhs25@kangwon.ac.kr

Abstract: Phosphogypsum (PG) is a by-product from the phosphate fertilizer industry and it consists mainly of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with some impurities. The presence of these impurities in PG significantly limits its utilization and it can be stockpiled in large quantities. Therefore, it is imperative to seek a new pathway to utilize the PG. This study aimed to evaluate the chemical conversion process of hydrated lime derived from PG (HLP) and examine its effect on Cd and Pb immobilization and subsequent uptake by lettuce. The HLP was incorporated into a Cd and Pb-contaminated soil at four application rates (0, 0.5, 1 and 2% (w/w)) and soil HLP mixtures were examined using pot trials for cultivation of lettuce. The reaction for the chemical conversion process of PG was carried out in aqueous NaOH solution, resulting in HLP with its properties (Ca content, XRD pattern) similar to conventional hydrated lime. Furthermore, lettuce growth studies showed that HLP incorporation induced significant declines in the soil phytoavailable Cd and Pb pool as assessed via 1M NH_4NO_3 extraction, possibly due increases in soil pH. Consequently, the uptake of Cd and Pb by lettuce was significantly reduced as HLP application rate increased. Results demonstrated that HLP can be used as an eco-friendly alternative to conventional hydrated lime.

Keywords: Lime, Phosphogypsum, Resource circulation, Soil heavy metal, Immobilization

<https://doi.org/10.5338/KJEA.2024.43.42>

Korean J. Environ. Agric. 2024, 43, 426-434

Received: December 9, 2024
Revised: December 17, 2024
Accepted: December 19, 2024
Published: December 22, 2024

Online ISSN: 1233-4173
Print ISSN: 1225-3537



© The Korean Society of Environmental Agriculture 2024



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서론

토양 중금속 오염은 작물 내 유해 중금속의 생물학적 축적 가능성이 높기 때문에 인체 건강에 위험을 초래한다[1,2]. 이를 해결하기 위해 토양 세척 및 열처리 등 다양한 정화기술이 적용되지만, 이러한 정화기술은 토양의 물리·화학적 특성을 변화시켜 토양 건강성 및 작물 생산에 부정적인 영향을 미칠 수 있다[3]. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 토양 중금속 안정화 기술이 사용될 수 있는데,

이는 석회, 점토물질, 유기물 및 금속산화물 등을 사용하여 토양 내 중금속을 고정화하여 작물의 중금속 흡수량을 저감할 수 있는 기술이다. 중금속 안정화제로 주로 활용되는 석회는 토양의 pH를 조절하고, 토양 내 중금속의 이동성을 감소시키는 효과가 있다[1-6]. 한 예로 Kim et al.[4]의 연구에서는 pH 6.3의 Cd, Pb 복합오염토양에 농용석회를 1% 처리하여 pH를 7.3으로 높이고, 토양 pH 상승에 의해 Cd, Pb의 식물유효도(1M NH₄NO₃ 추출)가 80% 이상 감소한 연구 결과를 보고하였다.

하지만 석회는 생산과정 중 석회석을 고온으로 분해(CaCO₃ → CaO + CO₂)하는 과정에서 이산화탄소(CO₂)가 발생하여 주요 온실가스 배출원으로 작용하고 있으며[7-9], 석회석을 토양에 직접 적용할 경우에도 토양으로부터 온실가스의 발생량이 증가하는 연구 결과[10]를 통해 기후변화에 영향을 미치는 것으로 보고되었다. 따라서 석회 생산 과정 중 배출되는 온실가스를 감축하기 위해 다양한 기술이 연구되고 있으며[11-13], 그중 하나로 발전소, 비료 산업 등에서 발생하는 부산석고(CaSO₄ · 2H₂O)를 활용하여 석회를 생산하는 연구가 보고되었는데[14,15], 이들 부산물을 이용하면, 석회석의 채굴량을 줄이고, 원료로부터 발생하는 온실가스 배출 저감에도 많은 기여를 할 수 있다[14-17].

부산석고 중 하나인 인산석고(Phosphogypsum)는 인광석과 황산의 반응으로 인산을 제조하는 습식공정방식에 따라 생성되는 부산물이다[18]. 주요 성분은 일반 석고와 동일한 황산칼슘(CaSO₄ · 2H₂O)으로 우리나라에서 매년 100만 톤이 생성되지만, 재활용이 낮아 약 2천만 톤 이상이 적치되어 있으며[19], 저장 및 처리와 관련된 환경적인 문제를 극복하기 위한 방안들이 제시되고 있다[18,20]. 국내 농업 분야에서는 인산석고를 비료로 활용하고 있으며, 토양에 인산석고를 적정량 투입 시 교환성 칼슘 농도가 높아지고, 마늘과 양파 등의 작물의 질소, 황 칼슘의 흡수량이 증가한다[21,22]. 하지만 인산석고의 발생량을 고려할 때 인산석고의 다양한 활용 방안이 모색되어야 하며, 그중 하나로 인산석고가 함유하고 있는 칼슘을 활용하여 기존 온실가스를 배출하는 석회를 대체하는 방안을 들 수 있다. 그 예로 Mattila와 Zevenhoven[14]는 인산석고를 암모니아(NH₃), 이산화탄소와 반응시켜 탄산칼슘(CaCO₃)과 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)을 제조한 사례가 있으며, Chen et al.[15]은 NH₄Cl을 활용해 인산석고의 Ca를 추출하여 암모니아와 이산화탄소를 투여해 탄산칼슘을 생산하였다.

따라서 본 연구는 기존 석회 생산 과정에서 발생하는 이산화탄소 발생량을 감소시키고 인산석고를 효율적으로 활용하기 위해 NaOH를 이용한 알칼리 반응을 통해 인산석고 기반 소석회(Ca(OH)₂)를 제조하고, 이들 소석회의 토양 중금속 안정화 효율을 시판 소석회와 비교 평가하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용한 인산석고(Phosphogypsum; PG)는 전남 여수에 위치한 비료 제조사로부터 공급받았다. 인산석고와의 반응에 사용된 NaOH는 40% NaOH solution (Daejung chemical Co., Korea)을 사용하였고, 인산석고로 제조한 소석회의 토양 중금속 안정화 효율을 비교 평가하기 위해 시판 중인 소석회(95%, Daejung chemical Co., Korea)를 구입하여 사용하였다.

석회 제조 실험

공급받은 인산석고는 화학적 조성을 확인하기 위해 X선 형광 분석(X-ray Fluorescence, XRF)을 통해 구성 원소를 정성, 정량하였다. XRF를 통해 측정된 인산석고의 원소 조성은 Ca 29.4%, S 21.6%, O 45.5%로 나타났으며, 기타 F 1.7%와 Si 0.7%가 확인되었다(Table 1).

Table 1. The elemental composition of phosphogypsum, hydrated lime derived from phosphogypsum (HLP) and conventional hydrated lime (CHL) determined using X-ray fluorescence (XRF)

Material	Ca	S	Na	Si	F	Mg	P	Al	Fe	O	Others
(wt %)											
Phosphogypsum	29.4	21.7	0.3	0.7	1.8	0.1	0.2	0.1	0.1	45.5	0.1
HLP	65.3	0.9	0.8	1.0	1.1	0.1	0.5	0.1	0.2	29.8	0.2
CHL	64.5	0.1	0.2	0.6	-	3.8	-	0.4	0.4	29.7	0.3

인산석고와 NaOH 간 반응 [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$]은 화학적 평형을 이루는 물질의 화학종을 산출하는 모델, Visual MINTEQ (ver. 3.1)을 이용하여 수용액 내 pH 조건 변화에 따른 석고의 화학종 변화를 조사하였다. 이를 위해 Visual MINTEQ의 조건을 25°C 수용액 내 Na^+ 0.5 mol/L와 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.29 mol/L의 반응으로 설정하여 화학종 및 물질 수지를 산출하였고, pH 조건은 1~14로 설정하여 pH 변화에 따른 조성을 확인하였다.

인산석고의 화학적 특성을 바탕으로, 인산석고와 NaOH의 반응을 통한 소석회의 생성을 확인하기 위해 인산석고 8 g과 증류수 14 mL를 혼합한 뒤, 40% NaOH 용액을 1~10 mL까지 1 mL 단위로 가하며 반응 물질 상등액의 pH를 연속적으로 측정하였다. NaOH 투여에 의해 pH가 급격히 변하는 지점을 기준으로 하여 인산석고와 NaOH 혼합 비율을 선정하고, 선정 조건에서 30분간 반응 후 침전된 고체 물질을 취하여 증류수로 세척해 오븐에서 105°C로 건조한 물질을 제조 소석회(HLP) 시료로 사용하였다. 소석회의 제조 여부를 확인하기 위해 XRF 분석을 통해 HLP와 시판 소석회(CHL)의 구성 성분을 비교분석하였다. 제조한 HLP의 경우 X선 회절 분석을 통해 XRD 패턴을 분석하였으며, 기존 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 XRD peak와 비교하였다.

토양 중금속 안정화 효율 평가

토양 중금속 안정화 효율 평가 실험을 위해 토양은 강원도 태백시 원동에 위치한 폐광산 인근 밭 토양(0~30 cm)을 채취하였으며, 이화학적 특성 분석 결과는 Table 2와 같다. 대상 토양의 카드뮴(Cd), 납(Pb) 총함량은 각각 4.7, 2049 mg/kg으로 토양환경보전법 토양오염우려기준을 초과하였다.

Table 2. Physicochemical properties of the soil used in this study

Component	pH	EC	Cd	Pb	Organic matter	Ca	K	Mg	Na	CEC	Soil texture
		(dS/m)	--- (mg/kg) ---	(g/kg)	----- cmol(+)/kg -----					-	
Soil	6.0	0.39	4.7	2049	40.9	11.3	1.05	1.5	0.9	20.3	Sandy clay loam

작물 재배 실험은 채취한 토양을 풍건 후 와그너 포트(1/5000)에 5 kg 담고, 무처리구 외에 HLP와 CHL를 각각 0.5, 1, 2% (w/w)를 처리하였으며, 모든 처리구는 3반복으로 조성하였다. 이후 상추(*Lactuca sativa* L.) 모종을 이식하여, 성장상(25°C)에서 30일간 비료 처리 없이 재배하였다. 상추 수확 시 근권부 토양을 수집해 풍건 후 2 mm 체거름하여 농촌진흥청의 토양화학분석법에 준하여 토양 pH를 분석하고, 질산암모늄 용액을 이용한 토양 미량원소 추출법(DIN 19730)의 토양 내 식물유효태(1M NH_4NO_3 추출) 침출법에 따라 중금속(Cd, Pb) 함량을 ICP-OES (iCAP 6000 Series, Thermo Scientific, Cambridge, UK)로 분석하여 처리구 간 중금속 안정화 효율을 평가하였다. 채취한 상추는 지상부를 채취하여 건물중(60°C 건조)을 조사하고, 건조 시료를 질산으로 분해하여 중금속(Cd, Pb) 함량을 ICP-OES로 분석하였다.

통계분석

본 시험의 처리 간 통계적 유의성을 평가하기 위해 SAS 프로그램(SAS ver. 9.4, SAS Inc., USA)을 이용한 일원분산분석(One-way ANOVA)을 수행하였으며, 유의성 검정($p < 0.05$)을 위해 Tukey's honestly significant difference (HSD) 사후검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

인산석고의 화학종 변화

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 반응에서 pH 변화에 따른 수용액 내 화학종 구성 변화를 살펴본 결과 수용액 내 해리된 Ca^{2+} 에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 형성은 pH 12.4 이상부터 나타나는 것으로 보이며, 이후 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 형태가 감소하면서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되는 것으로 나타났다(Fig. 1). 이는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도 간 상호작용 특성에 의해 pH 12.5에서 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 용해도가 증가하면서 반응이 일어난 것으로 보인다 [23]. Ca^{2+} 이 용해되어 수용액에 존재하는 OH^- 와 결합해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 형성하

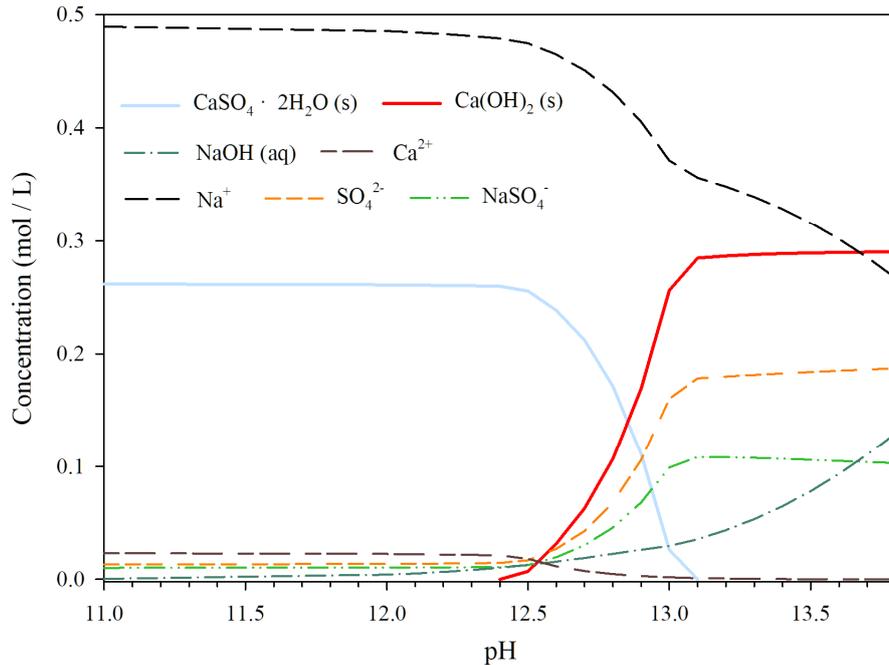


Fig. 1. Chemical speciation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in aqueous NaOH solution as a function of pH obtained by Visual MINTEQ 3.1 software.

는 것으로 보아 pH 13.1 이상의 조건에서 인산석고와 NaOH를 반응시켜 소석회를 제조할 수 있을 것으로 판단되며, pH 13.1 수준에서 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 98%가 Ca(OH)_2 로 전환되는 것으로 나타났다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 용해와 함께 증가한 SO_4^{2-} 는 용해된 상태로 존재하며, 수용액 내 Na^+ 와 반응해 Na_2SO_4 를 형성할 수 있을 것으로 보인다[16]. 반응 과정 중 발생하는 Na_2SO_4 의 경우 제지 및 유리의 제조에 활용 가능하며, 전기분해를 통해 NaOH, H_2SO_4 로 분리될 수 있다. 이를 본 연구에 활용된 NaOH를 대체 사용한다면, 공정 비용 절감에 기여할 수 있을 것으로 기대된다[17].

NaOH 투여량에 따른 반응 용액 pH 변화

본 연구에서 수집한 인산석고와 NaOH가 반응 시 나타나는 용액 내 pH의 변화를 확인한 결과 NaOH를 1~6 mL 투여했을 때는 용액의 pH가 13.2에서 유지되었지만 NaOH를 7 mL 처리 시에는 pH가 급격히 상승하였다(Fig. 2). 이는 앞선 Visual MINTEQ의 결과(Fig. 1)를 볼 때, pH 증가에 따라 인산석고의 용해도가 증가하고, 수용액에 용해된 Ca^{2+} 이 투여된 OH^- 와 반응하여 Ca(OH)_2 로 결합해 pH가 유지된 것으로 보인다. 이후 인산석고의 SO_4^{2-} 와 OH^- 의 치환반응으로 소석회로 전환이 완료된 상태에서 NaOH를 통해 투여된 OH^- 가 수용액에 남게 되어 pH가 상승된 것으로 보이며, 인산석고 8 g, 증류수 14 mL와 NaOH 7 mL 혼합을 반응 완료 지점으로 판단하였다.

소석회 생성 확인

앞서 선정된 인산석고와 NaOH 반응 적정 비율을 기반으로 제조한 반응물의 결정구조를 확인한 결과 NaOH 투입에 따라 인산석고의 XRD peak와는 다른 패턴을 보여주는 것을 확인할 수 있었으며, NaOH 4 mL 투입 시에는 인산석고와 관련된 패턴이 있었지만, NaOH를 7 mL 투입했을 때에는 소석회(Hydrated lime, Ca(OH)_2)의 고유 회절각(17.93° , 33.98° , 46.94° , 50.70°)과 유사한 결과를 나타냈다(Fig. 3)[24,25]. 따라서 인산석고 8 g, 증류수 14 mL, NaOH 7 mL 혼합을 통해 소석회로의 전환이 완료된 것을 확인할 수 있었다.

XRF 분석을 통해 각 원소별 조성을 확인한 결과(Table 1) 반응 전 29.4%였던 인산석고의 Ca 함량이 65.3%까지 증가하여 시판 소석회와 유사한 수준(64.5%)이었고, S 함량이 21.6%에서 0.9%로 감소하는 것으로 나타났다.

인산석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)의 SO_4^{2-} 와 OH^- 간의 치환이 원활하게 일어나 소석회로 전환되면서, SO_4^{2-} 가 반응 용액 내 용해되고 반응 과정 중 발생하는 Na^+ 와 SO_4^{2-} 는 세척과정 중 제거되어 S 함량이 감소하여 반응물 내 Ca의 함량이 증가한 것으로 판단된다.

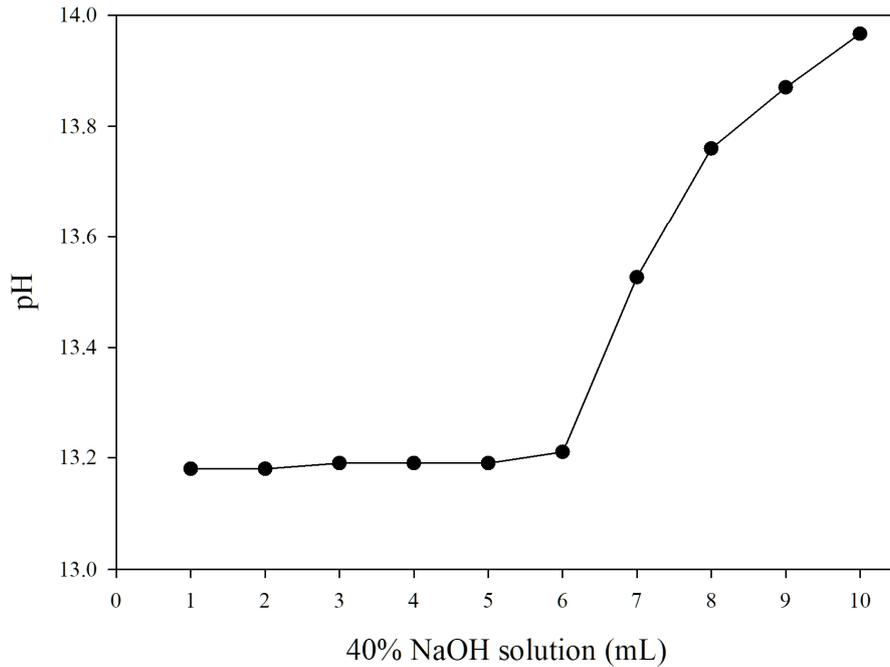


Fig. 2. Changes in phosphogypsum mixed solution pH after 40% NaOH addition.

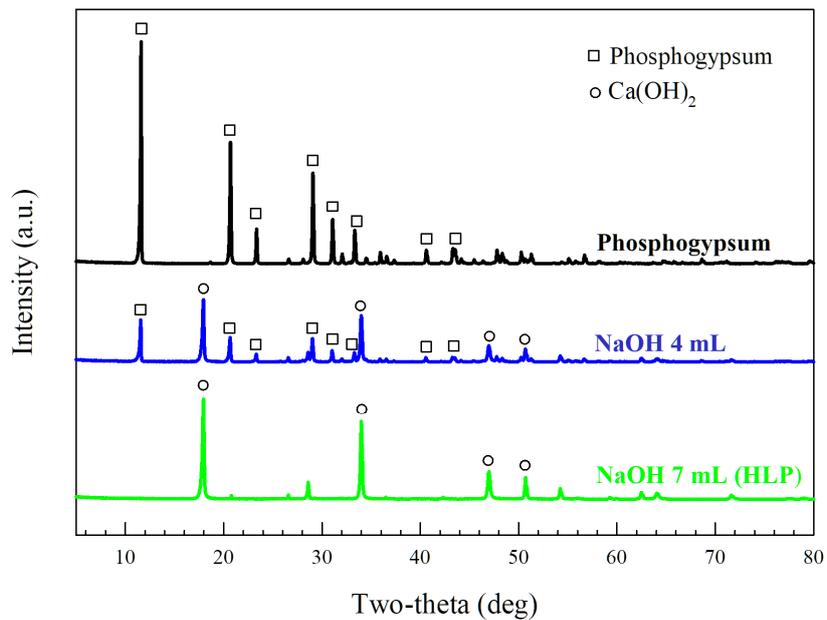


Fig. 3. The XRD pattern of phosphogypsum before and after NaOH addition (NaOH 4, 7 mL).

결과적으로 인산석고의 반응 후 물질의 결정구조 및 원소별 조성을 통해 시판 소석회와 유사한 Ca 함량의 소석회를 성공적으로 제조할 수 있었다. 인산석고를 이용해 제조한 소석회(HLP)를 사용하여 중금속 오염토양에 대한 안정화 효과 평가를 수행하였다.

토양 pH, 작물 생육 개선 및 중금속 안정화 효율 평가

중금속 오염 토양에 HLP와 CHL을 처리한 결과 상추 재배 후 토양의 pH는 처리량이 증가할수록 높아졌으며, HLP와 CHL을 각각 2% 처리 시 토양의 pH는 9.0, 9.5로 무처리구(pH 6.0) 대비 3.0, 3.5 상승하였다(Table 3). 재배한 상추의 건물중은 무처리구 대비 석회 처리구에서 모두 높아지는 경향을 보였지만, 석회 1%, 2% 처리구에 대해서 통계적 유의성이 나타나지 않았다. 석회의

Table 3. Effect of different lime treatment on soil pH and dry weight of lettuce

Treatment		pH	Dry weight of lettuce
			g/pot
Control		6.0 d ^{b)}	0.61 c
HLP ^{a)}	0.5%	7.6 c	1.72 a
	1%	8.5 b	1.03 bc
	2%	9.0 ab	0.89 bc
CHL	0.5%	8.4 b	1.30 ab
	1%	9.0 ab	0.83 bc
	2%	9.5 a	0.62 c

^{a)} HLP: hydrated lime derived from phosphogypsum, CHL: conventional hydrated lime.

^{b)} Means in each column with different letter indicate significant differences by Tukey's HSD ($p < 0.05$) among treatments.

사용량이 증가할수록 건물중이 낮아지는 경향을 나타냈는데, 이는 석회 처리에 의한 토양 pH가 식물 생육에 요구되는 적정 pH 범위를 벗어나 나타난 결과로 판단된다[26-28]. 하지만 HLP와 CHL 처리구 간에는 상추 건물중의 차이가 없는 것으로 나타났다.

상추 재배 토양의 식물유효태(1M NH₄NO₃ 추출) 중금속 함량은 석회 처리로 모두 감소한 것으로 나타났으며, HLP 및 CHL 2% 처리 시 무처리구 대비 유효태 Cd는 88%, 90% 감소하였고(Fig. 4), 유효태 Pb는 무처리구를 제외한 모든 처리구에서 불검출로 나타났다. 이는 토양의 pH가 중금속 식물유효태 함량에 가장 중요한 인자로, 토양 pH가 상승하면 중금속을 토양 교질에 흡착하거나, 침전시켜 중금속의 이동성을 감소시키기 때문으로 보여진다[29-33].

각 처리구별 상추의 중금속 함량은 석회 처리에 의해 감소하는 경향을 보였으며, 두 가지 형태의 소석회 저감 효과는 유사하게 나타났다(Fig. 5). 이는 HLP와 CHL의 처리에 따른 토양 pH 상승효과에 의해 토양의 중금속이 안정화되어 작물의 중금속 흡수량이 감소된 결과로 보여진다[26-33]. 실제 Hamid et al.[32]의 연구에서도 중금속 오염토양 내 소석회 처리 시 토양 pH가 상승하고, CaCl₂로 추출한 토양 Cd, Pb 함량이 각각 46%, 78% 감소하여 결국 작물로의 Cd, Pb 전이량이 각각 60%, 90% 감소된 결과를 나타냈다.

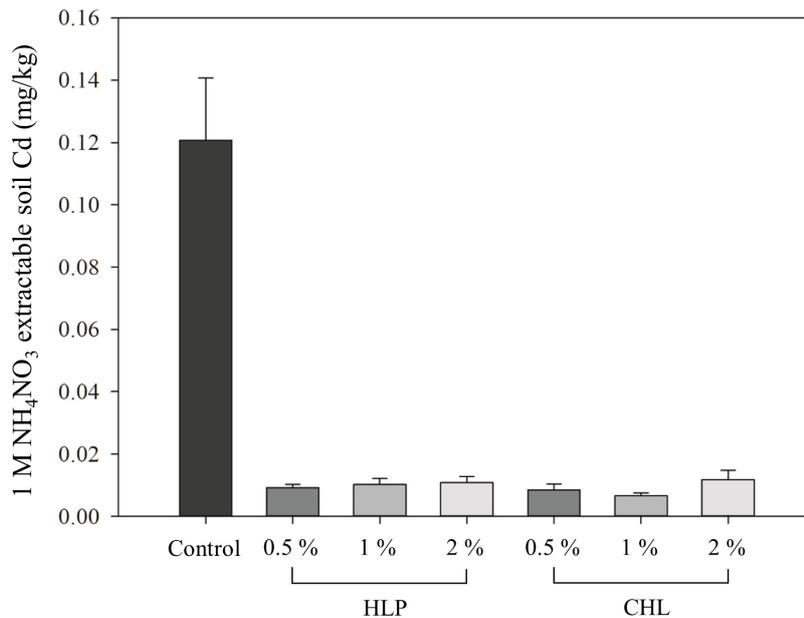


Fig. 4. 1M NH₄NO₃ extractable Cd concentration in soil after lettuce cultivation as affected by lime treatments.

HLP: hydrated lime derived from phosphogypsum; CHL: conventional hydrated lime.

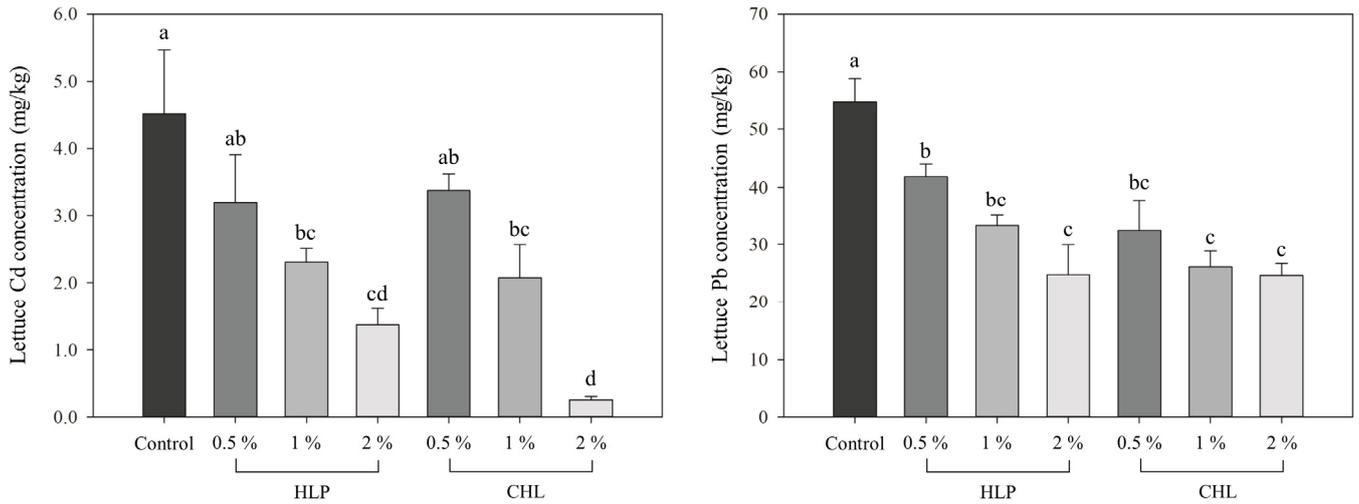


Fig. 5. Heavy metal concentrations in lettuce.

HLP: hydrated lime derived from phosphogypsum; CHL: conventional hydrated lime. Different letters indicate significant difference by Tukey's HSD ($p < 0.05$).

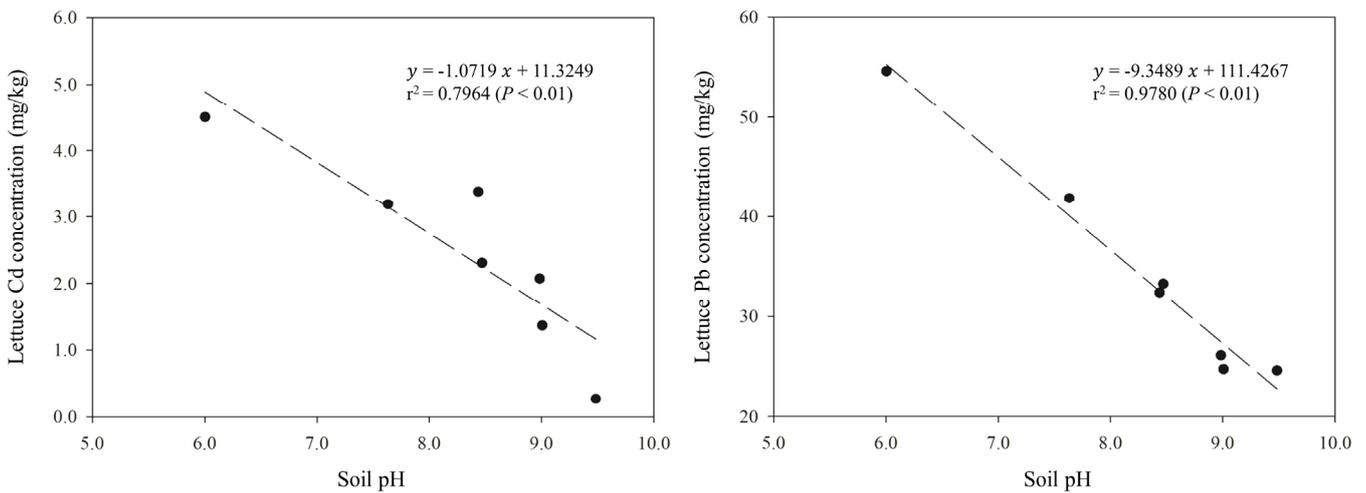


Fig. 6. Correlation between soil pH and heavy metal (Cd and Pb) concentration in lettuce.

본 연구에서도 토양의 pH와 상추의 중금속 함량 간 상관관계를 확인한 결과 유의한 음의 상관성을 보였다(Fig. 6)[30-33]. 결과적으로 본 연구에서 인산석고를 기반으로 제조한 HLP는 CHL과 비교 시 특성이 유사하고, 그에 따른 토양 중금속 안정화 효과 측면에서도 차이가 없는 것으로 나타나 농업 분야에서 농산물 안전성을 위한 안정화제로 활용 가능할 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 인산석고와 NaOH를 반응시켜 기존 시판 소석회의 XRD 패턴 및 Ca 함량이 유사한 인산석고 유래 소석회를 제조하였다. 인산석고 유래 소석회는 시판 소석회와 유사한 수준의 토양 pH 상승 및 토양 중금속 안정화 효과를 통해 작물의 중금속 흡수를 저감시켰다. 이러한 중금속의 유효도를 낮추는 토양 개량제의 활용은 중금속 오염 토양으로부터 재배된 작물의 인체 위해성을 낮추기 때문에 안전한 농산물생산, 지속가능한 농업에 기여할 수 있다. 또한 인산석고 유래 소석회가 농업 분야에 활용되면 자원순환과 함께 기존 석회 생산과정에서 발생하는 이산화탄소(CO₂)의 배출을 저감할 수 있을 것으로 기대된다. 결과적으로 본 연구 결과는 인산석고 유래 소석회가 시판 소석회를 대체할 수 있는 친환경적인 소재로 활용될 수 있음을 보여준다.

Data Availability: All data are available in the main text or in the Supplementary Information.

Author Contributions: Conceptualization, H.S.K., B.J.P.; methodology, S.S.J., Y.D.L.; data curation, S.B.N., D.E.K.; writing-original draft preparation, B.J.P.; writing-review and editing, H.S.K.; supervision, H.S.K.; funding acquisition, H.S.K.

Notes: The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments: This work was carried out with the support of “Cooperative Research Program for Agriculture Science and Technology Development (Project No. RS-2022-RD010368)” Rural Development Administration, Republic of Korea.

Additional Information:

Supplementary information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.5338/KJEA.2024.43.42>

Correspondence and requests for materials should be addressed to Hyuck-Soo Kim.

Peer review information Korean Journal of Environmental Agriculture thanks the anonymous reviewers for their contribution to the peer review of this work.

Reprints and permissions information is available at <http://www.korseaj.org>

References

1. Kim YH, Oh SJ, Kum D, Shin M, Kim D, Lee SS (2021) Efficiency of heavy metal stabilizers in various soils. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 40, 231-238. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2021.40.3.27>.
2. Cui H, Zhang W, Zhou J, Xu L, Zhang X, Zhang S, Zhou J (2018) Availability and vertical distribution of Cu, Cd, Ca, and P in soil as influenced by lime and apatite with different dosages: A 7-year field study. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 35143-35153. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3421-0>.
3. Hong YK, Kim JW, Lee SP, Yang JE, Kim SC (2020) Heavy metal remediation in soil with chemical amendments and its impact on activity of antioxidant enzymes in Lettuce (*Lactuca sativa*) and soil enzymes. *Applied Biological Chemistry*, 63, 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13765-020-00526-w>.
4. Kim KR, Park JS, Kim MS, Koo NI, Lee SH, Lee JS, Kim SC, Yang JE, Kim JG (2010) Changes in heavy metal phytoavailability by application of immobilizing agents and soil cover in the upland soil nearby abandoned mining area and subsequent metal uptake by red pepper. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 43, 864-871.
5. Islam MN, Taki G, Nguyen XP, Jo YT, Kim J, Park JH (2017) Heavy metal stabilization in contaminated soil by treatment with calcined cockle shell. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 7177-7183. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8330-5>.
6. Hong CO, Noh YD, Kim SY, Kim PJ (2014) Determining effect of oyster shell on cadmium extractability and mechanism of immobilization in arable soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 33, 245-253. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2014.33.4.245>.
7. Oates T (2000) Lime and limestone. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-53. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1209130507212019.a01.pub2>.
8. Shan Y, Liu Z, Guan D (2016) CO₂ emissions from China's lime industry. *Applied Energy*, 166, 245-252. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.091>.
9. GIR (Greenhouse Gas Inventory and Research Center of Korea) (2023) 2023 National Inventory Report. Cheongju, Korea.
10. Adnan M, Shah Z, Sharif M, Rahman H (2018) Liming induces carbon dioxide (CO₂) emission in PSB inoculated alkaline soil supplemented with different phosphorus sources. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 9501-9509. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1255-4>.
11. Jiang B, Xia D, Yu B, Xiong R, Ao W, Zhang P, Cong L (2019) An environment-friendly process for limestone calcination with CO₂ looping and recovery. *Journal of Cleaner Production*, 240, 118147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118147>.
12. Greco-Coppi M, Hofmann C, Ströhle J, Walter D, Epple B (2021) Efficient CO₂ capture from lime production by an indirectly heated carbonate looping process. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 112, 103430. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103430>.
13. Saldanha RB, da Rocha CG, Caicedo AML, Consoli NC (2021) Technical and environmental performance of eggshell lime for soil stabilization. *Construction and Building Materials*, 298, 123648. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123648>.
14. Mattila HP, Zevenhoven R (2015) Mineral carbonation of phosphogypsum waste for production of useful carbonate and sulfate salts. *Frontiers in Energy Research*, 3, 48. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00048>.
15. Chen Q, Ding W, Sun H, Peng T, Ma G (2020) Utilization of phosphogypsum to prepare high-purity CaCO₃ in the NH₄Cl-NH₄OH-CO₂

- system. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 8, 11649-11657. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03070>.
16. Mohammed F, Biswas WK, Yao H, Tadé M (2018) Sustainability assessment of symbiotic processes for the reuse of phosphogypsum. Journal of Cleaner Production, 188, 497-507. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.309>.
 17. Lu L, Tian T, Jin R, Ji Q, Zhou J (2024) Recovery of calcium and sulphur from phosphogypsum with zero by-product generation using a preparative vertical-flow electrophoresis system. Separation and Purification Technology, 331, 125579. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125579>.
 18. Tayibi H, Choura M, López FA, Alguacil FJ, López-Delgado A (2009) Environmental impact and management of phosphogypsum. Journal of environmental management, 90, 2377-2386. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007>.
 19. Kim WI, Yoon CW, Um NI, Choi HH, Kang YY, Jeon TW, Shin SK (2015) Leaching characteristics of phospho-gypsum for the expansion of recycling use. Journal of Korea Society of Waste Management, 32, 675-685. <https://doi.org/10.9786/kswm.2015.32.7.675>.
 20. Guan Q, Wang Z, Zhou F, Yu W, Yin Z, Zhang Z, Chi Ra, Zhou J (2024) The impurity removal and comprehensive utilization of phosphogypsum: A review. Materials, 17, 2067. <https://doi.org/10.3390/ma17092067>.
 21. Kim YN, Cho JY, Yoon YE, Choe HJ, Cheong MS, Kim KR, Lee YB (2021) Effects of phosphogypsum application on field soil properties and yield and quality of garlic (*Allium sativum* L.). Korean Journal of Environmental Agriculture, 40, 33-39. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2021.40.1.4>.
 22. Kim YN, Cho JY, Yoon YE, Choe HJ, Cheong MS, Lee M, Kim KR, Lee YB (2021) Influences of phosphogypsum application on soil property and yield and quality of onion (*Allium cepa* L.). Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 54, 141-150. <https://doi.org/10.7745/KJSSF.2021.54.2.141>.
 23. Peng XY, Wang YY, Chai LY, Shu YD (2009) Thermodynamic equilibrium of $\text{CaSO}_4\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, 249-252. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60260-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60260-5).
 24. Cao W, Yang Q (2014) Properties of a carbonated steel slag-slaked lime mixture. Journal of Materials in Civil Engineering, 27, 04014115. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001049](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001049).
 25. Martins FM, Martins JM, Ferracin LC, Cunha CJd (2007) Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. Journal of Hazardous Materials, 147, 610-617. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.057>.
 26. Pardo J, Mondaca P, Diez JLC, Ginocchio R, Villarroel CN, Neaman A (2018) Assessment of revegetation of an acidic metal(loid)-polluted soils six years after the incorporation of lime with and without compost. Geoderma, 331, 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.06.018>.
 27. Conesa HM, Wieser M, Studer B, Alcaraz MNG, Schulin R (2012) A critical assessment of soil amendments (slaked lime/acidic fertilizer) for the phytomanagement of moderately contaminated shooting range soils. Journal of Soils and Sediments, 12, 565-575. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0478-0>.
 28. Lee SG, Shim JH, Kwon SI, Lee YH, Kim SH (2022) Effects of lime treated fertilizer on lettuce growth and soil chemical properties. Journal of Agriculture and Life Science, 56, 187-191. <https://doi.org/10.14397/jals.2022.56.6.187>.
 29. Brown S, Christensen B, Lombi E, McLaughlin M, McGrath S, Colpaert J, Vangronsveld J (2005) An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn *in situ*. Environmental Pollution, 138, 34-45. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.020>.
 30. Lim JE, Ahmad M, Lee SS, Shope CL, Hashimoto Y, Kim KR, Usman ARA, Yang JE, Ok YS (2013) Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in contaminated soil. CLEAN – Soil, Air, Water, 41, 1235-1241. <https://doi.org/10.1002/clen.201200169>.
 31. Kim MG, Kim WI, Jeong GB, Park GL, Yun SG, Eom GC (2004) Effects of lime and humic acid on the cadmium availability and its uptake by rice in paddy soils. Korean Journal of Environmental Agriculture, 23, 28-33. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2004.23.1.028>.
 32. Hamid Y, Tang L, Hussain B, Usman M, Gurajala HK, Rashid MS, He Z, Yang X (2020) Efficiency of lime, biochar, Fe containing biochar and composite amendments for Cd and Pb immobilization in a co-contaminated alluvial soil. Environmental Pollution, 257, 113609. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113609>.
 33. Hong CO, Kim YG, Lee SM, Park HC, Kim KK, Son HJ, Cho JH, Kim PJ (2013) Liming effect on cadmium immobilization and phyto-availability in paddy soil affected by mining activity. Korean Journal of Environmental Agriculture, 32, 1-8. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2013.32.1.1>.