

정의덕*, 원미숙, 윤장희, 강신원, '백우현'

기초과학지원연구소 부산분소, ¹경상대학교 화학과

1. 서 론

산업화에 따른 각종 유해물질의 무단 투기와 유출로 인해서 토양과 지하수가 오염되어져 오고 있다. 공장내부 및 지역, 도시 폐기물 처리 지역 및 휴·폐광산 지역의 중금속 농도는 일반적으로 자연 상태의 농도보다 몇 십배 높은 것으로 보고되고 있다. 미국의 경우 폐기물 처리지역에서 발생하는 오염원별 오염 물질의 배출기준 농도를 제한하고 있는 폐기물법(Solid Waste Disposal Act), RCRA(Resource Conservation and Recovery Act ; 자원보전개발법)이 있으며, '86년 SARA (Superfund Amendments and Reauthorization Act)가 시행된 뒤 Superfund법이 제정되어 과거 부적절하게 처리된 유해 폐기물 매립지와 유기 용제류 누출사고로 인한 토양 및 지하수 처리에 막대한 노력을 하고 있다.¹⁾ 오염 토양의 정화 기술 개발 분야로는 토양휘발추출(soil vapor extraction), 토양세척처리(soil washing treatment), 증기추출(steam extraction), 초임계추출(supercritical phase extraction), 화학적 산화법, 초임계산화법(supercritical waste oxidation), 열탈착처리법(thermal desorption treatment), 소각법(incineration treatment) 미생물 분해법(bioremediation) 및 고정화 등의 방법이 있다.^{2~8)} 각 기술마다 장단점이 있어 복합적인 방법을 사용해야 효과를 높일 수 있다. 선진국의 경우 상당한 연구 성과가 있으며 일부는 상용화 단계에 있다. 그외 전기적 토양 정화법(electrokinetic soil remediation)도 지금 상당히 활발히 연구되고 있는 것으로 보고되고 있다.^{9~11)}

우리 나라 광산의 경우 가행 광산은 석탄광 11개, 금속광 29개, 비금속광 357개로 총 397개소이며, 광석을 채굴하다 중단되거나 폐광되어 방치되는 휴/폐광산이 전국적으로 1,150 여개에 이르며 이 중 금속 광산의 경우 814개 정도인 것으로 파악되고 있다.¹²⁾ 이러한 휴·폐광산은 주변에 적치된 광미 및 폐석이 비산 및 호우시 유출 등으로 주변 환경을 오염시키고 있다. 중금속으로 오염된 주변 지역에서 재배된 농작물의 경우 중금속 함량은 자연 상태 식물의 함량에 비해 최고 10배 이상 높은 곳으로 나타나고 있다.

선진국에서는 중금속 오염 토양의 정화를 목적으로 여러 연구자들이 논문을 발표하고 있다.^{13,14)} 토양 세척법의 경우 다염기 유기산인 EDTA(ethylenediamine tetraacetic acid), citric acid, HEDPA(1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic acid), ADA(N-2(acetamido)iminodiacetic acid), PDA(pyridine-2,6-dicarboxylic acid) 등을 사용한 바 있다. 이들 유기산을 이용하여 인공 오염 토양, 전지 재생 공장 등의 토양을 이용하여 여러 가지 중금속의 제거 연구를 해 오고 있다.^{8, 15)} 본 연구에서는 중금속으로 오염된 토양의 정화를 위해 생분해도가 좋고 토양 및 자연계에 잔류가 적은 착물형성시약인 옥살산(oxalic acid) 사용하여 철을 채광하다 폐광된 인근 토양에서의 철 성분을 제거시켜 오염토양의 복원을 위한 가능성을 검토하고자 세척제의 pH 및 반응 시간의 변화, 세척제의 농도 및 혼합비, 추출 조건의 변화 및 중금속 회수와 세척제의 재사용을 위한 여러 조건을 파악하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료

시료는 기장시 인근에 위치한 철 폐광에서 채취한 토양을 3일간 풍건, 표준망체(2mm)를 사용해서 시료 입자를 고른 후 증류수로 세척하여 유기물을 제거하고 건조로에서 105℃에서 약 5시간동안 건조한 시료를 사용하였다. 시료의 화학적 특성은 X-선 형광 분석기(Philips PW 2400 ; XRF) 및 pH meter(Fisher Scientific pH meter 50)를 사용하였다. 세척제로 옥살산(oxalic acid), tartaric acid, succinic acid 및 malic acid를 사용하여 예비 실험한 결과 철 착물형성 능력 즉 세척력이 옥살산이 가장 우수하여 세척제로 선택하였다. 세척제로 사용된 옥살산(98%, Aldrich Co.)은 2차 증류수에 녹여 적절한 농도로 만들어 사용하였다.

2.2 오염토양 추출 실험

오염 토양의 추출 실험에서 세척제로 사용한 옥살산은 2차 증류수에 녹여 30mM, 50mM, 70mM 농도로 만들어 사용하였다. 세척제의 pH에 따른 중금속 추출 특성을 실험하였다. 추출 실험시 토양(g)과 세척제(mL)의 혼합비는 1:2.5, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20으로, 세척 시간은 30분, 1시간, 2시간 및 5시간으로 하여 세척 후 거름종이를 사용하여 거른 후 측정하였다. 또한 최적 추출조건에서 옥살산과 EDTA와의 오염 토양의 추출 특성 비교, 세척제의 3회 연속 추출에 대한 특성 실험 및 옥살산으로 추출 한 후 0.1N-HCl을 사용하여 오염토양 공정 시험법에 의한 연속 처리에 따른 금속 제거율에 대한 실험을 실시하였다.

2.3 중금속 분석

토양에서의 철 오염도는 토양 공정 시험법을 사용하여 0.1N-HCl 용액 50mL에 토양 10g을 취하여 항온 수평 진탕기에서 1시간 진탕한 다음 유도 결합 플라즈마 방출분광계(Thermo Jarrell Ash, IRIS ; ICP)를 사용하여 농도를 측정하였으며, 또한 microwave digestion(Milestone mega 200) 장치를 이용하여 전처리 시킨 후, ICP로 측정하여 비교 분석하였다. 세척제 처리 후 제거된 철 이온의 함량 역시 ICP를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 토양의 물리적 특성 및 성분 분석

철 폐광산 토양 시료의 용액 pH는²¹⁾ 1% 용액으로 만들어 측정한 결과 pH 3.49를 나타내었다 에 XRF를 이용하여 분석한 결과 일반 토양의 철 성분이 약 3-8% 인데 비하여 Fe₂O₃가 25.62% (Fe=17.92%)로 매우 높게 나타나 철의 오염이 심하다는 것을 알 수 있다. 토양에서의 철 오염도는 토양 공정 시험법에 따른 0.1N-HCl 용액 50mL에 토양 10g을 취하여 항온 수평 진탕기에서 1시간 진탕한 다음 용출된 결과를 측정한 결과 1,079ppm이었다. 또한 microwave digestion를 이용하여 0.25g 토양에 3.65% HCl 3mL와 40% HF 3mL를 처리하여 분해시킨 후 100mL로 묽힌 후, 함량을 측정하고 환산한 결과 3,242ppm으로 추출에 의한 방법보다 3배 이상 높은 측정치를 나타내었다.

3.2 pH 변화 및 반응시간에 따른 특성

세척제 용액의 pH에 따른 세척 효과를 알아보려고 오염 토양 5g에 옥살산 용액 50mM을 사용하여 1시간 동안 세척 후 용액의 농도를 측정하였다. 옥살산 원액의 pH는 1.27이었고 나머지는 NaOH 용액으로 pH를 조절하였다. pH를 조절하지 않은 옥살산 원액에서 1,750ppm으로 추출력이 가장 높은 것으로 나타났다. 이유는 강산성에서 금속 이온의 추출이 더 쉽게 됨을 알 수 있다. 이것은 토양공정시험법의 0.1N-HCl보다도 많은 값으로 세척력이 상당히 우수함을 알 수 있다. pH 4.5와 6에서는 착물 형성 즉 세척 효과가 현저히 떨어지는 현상이 나타나, 이후 실험에는 원액 자체의 용액을 사용하여 측정하였다. 위와 동일한 조건으로 세척제와 오염 토양의 반응 시간을 1시간, 2시간, 5시간으로 변화시키면서 실험하였다. 용액 속의 농도는 1,750ppm, 1,959ppm, 2,085ppm이었다. 반응시간은 금속 이온의 세척에 큰 영향이 없는 결과를 나타내어 1시간으로 고정하여 이후 실험을 진행하였다. 반응 후의 용액의 pH는 1.27에서 1.88, 2.01 및 2.08로 다소 높아지는 현상을 나타내었다.

3.3 옥살산의 농도와 혼합비에 따른 특성

토양세척시 혼합비는 사용하는 세척제 및 물의 사용 양을 결정하게 되므로 최적의 농도와 혼합비의 결정은 중요한 사항이다. 옥살산의 농도를 30mM(pH 1.51), 50mM(pH 1.27), 70mM(pH 1.13)로 변화시키고, 토양(g)과 세척제(mL)과의 혼합비를 달리하면서 1시간 동안 진탕 후 상등액의 농도를 측정한 결과, 옥살산의 혼합비에 무관하게 세척제의 농도가 증가함에 따라 세척 효율은 크게 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 유기 리간드의 농도가 증가하면 토양 속의 이동성과 리간드와의 결합 효율이 증가하기 때문이다. 혼합비가 1:2.5에서 1:5로 증가함에 따라 세척 효과가 증가하였지만 1:15 및 1:20으로 갈수록 추출 효과가 감소하는 것으로 나타나는 데 이에 대한 이유는 토양에 대한 세척제의 양이 많아짐에 따라 농도가 붙어서 생기는 현상이며, 1:5와 1:10의 혼합비에서 가장 좋은 세척 효과를 나타내었다. 한편 EDTA를 50mM 농도를 1:5의 혼합 비율로 동일한 실험을 한 결과 607ppm으로 oxalic acid의 1750ppm에 비해 훨씬 적은 세척 효과를 나타내었다. 본 실험에서 세척제의 혼합비가 커질수록 pH가 더욱 산성으로 변하고 1:20일 때 초기 옥살산 pH와 거의 비슷하였다.

3.4 금속 및 세척제의 회수

금속-리간드간의 결합으로 토양으로부터 용출된 용액에서 금속 회수 및 리간드 즉 세척제의 재사용을 위해 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용한 실험을 하였다.

Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 최적 주입양 및 pH 변화 현상을 파악하기 위한 실험으로 오염 토양 5g에 대해 1:5의 혼합비로 하여 50mM 옥살산 용액을 사용하여 추출한 후, Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 여액에 첨가하여 중금속 회수 실험을 하였다. 그 결과 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 중금속을 회수하는 실험의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 residual fraction이란 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주입하기 전의 여액에 존재하는 중금속 양에 대한 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 주입한 후의 잔존하는 중금속량의 비를 나타낸다. 철의 경우 최대한 불용화시켜 분리 회수에 소요되는 Na_2S 는 15g/L 정도였으며, pH는 9.8 부근이었다. 옥살

산으로 처리한 세척액의 옥살산으로 추출 후의 pH는 1.88이었으나 첨가량이 증가함에 따라 pH가 7 및 10으로 서서히 증가하여 pH 12까지 변화됨을 볼 수 있었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 대한 동일한 실험 결과 분리 회수에 소요되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 5g/L 정도였으며, pH는 7.63 부근이었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가함에 따라 농도가 5g/L일 때 pH가 7.63에서 그후 pH 12.5까지 급격히 변화되는 현상을 나타내었다. 실험한 두 가지 중 pH가 낮고, 적은 양이 소요되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 더욱 효과적임을 확인 할 수 있었다.

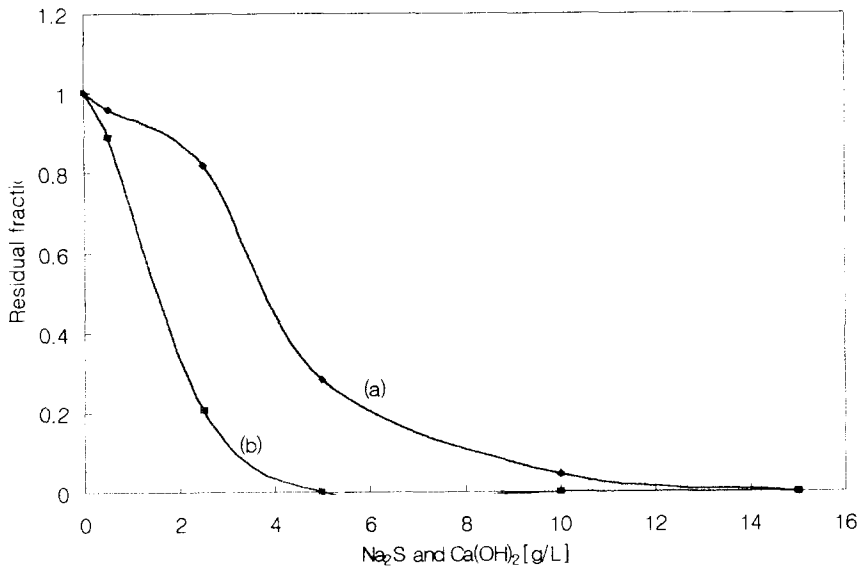


Fig. 1 Residual fraction vs. Na_2S (a) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b) concentration (Initial conc. of Fe = 1,670mg/L, oxalic acid 50mM, Shaking time = 2 hr).

4. 요약

옥살산 용액에 pH를 조절하지 않은 용액에서 1,750ppm 추출되어 0.1N-HCl 용액 보다는 세척력이 우수한 특성을 나타내었고 반응시간은 1시간 정도가 적절 하였다. 세척제의 농도 및 토양(g)과 세척제(mL)과의 혼합비를 달리하면서 상등액 농도를 측정 한 결과 50mM 옥살산에 1:5와 1:10의 혼합비에서 가장 좋은 세척 효과를 나타내었다. 세척제의 혼합비에 무관하게 세척제의 농도가 증가함에 따라 세척 효율은 크게 증가하는 특성을 나타내었다. 옥살산 및 EDTA를 3회 연속 사용하여 추출했을 경우 옥살산의 세척 효과가 EDTA보다 더욱 우수함을 볼 수 있었다. Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 중금속 회수 실험을 한 결과 최적의 회수 효율은 Na_2S 는 15g/L를 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 5g/L가 되도록 넣었을 때가 적절하였다.

참고문헌

Griffiths, R. A., 1995, Soil washing technology and practice, J. Haz. Mat., 40, 175-189.
 Fann, D., D. Pal, E. Lory, L. Karr, A. P. Mathews and P. A. Price, 1998, Hot air vapor extraction for remediation of petroleum contaminated sites, Proceeding of the eighth(1998) International Offshore and Polar Engineering Conference Montreal,

Canada, May 24-29, 313-321

Montero, G. A., K. B. Schnells and T. D. Giorgio, 1997, Supercritical fluid extraction of contaminated soil, *J. Environ. Sci. Health, A* 32(2), 481-495.

Barnett, M. O., L. A. Harris, R. R. Turner, R. J. Stevenson, T. J. Henson, R. C. Melton and D. P. Hoffman, 1997, Formation of mercuric sulfide in soil, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3037-3043.

Banerjee, D. K. and M. R. Gray, 1997, Analysis of hydrocarbon contaminated soil by thermal extraction gas chromatography, *Environ. Sci Technol*, 31 646-650.

Bolton, H., D. C. Girvin, A. E. Plymale, S. D. Harvey and D. J. Workman, 1996, Degradation of metal-nitritotriacetate complexes by *Chelatobacter heintzii*, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 931-938.

Mackay, A. A., Y. P. Chin, J. K. Macfarlane and P. P. Gschwend, 1996, Laboratory assessment of BTEX soil flushing, *Environ. Sci Technol*, 30 3223-3231.