(사) 한 국 토 양 환 경 학 회
추 계 학 술 발 표 회 논 문 집
1999년 10월 29일 제주대학교

계면활성제 (SDS, Tween 80)와 HCl을 활용한 중금속 오염 토양의 복원

HCl, Surfactant (SDS, Tween 80) Enhanced Remediation of Contaminated Soil with Lead and Copper

조미영 · 현재혁 · 백정선

충남대학교 환경공학과

ABSTRACT

Soils collected from an agricultural field in Youngdong, Chungbuk province were intentionally contaminated with lead and copper. The efficiencies of soil washing with HCl, SDS and Tween 80 were investigated through the column mode experiments. Washing with 0.1 N HCl obtained the best result for lead and copper removal (95.04 %, 95.94 %). In case of SDS, lead and copper removal rate was such poor as 7.1 % and copper was 24.04 %, respectively. Meanwhile, washing of contaminated soil with Tween 80, did not show any significant removal effect. It was found that the washing efficiency was dependent on pH of washing agent.

key words : soil washing, surfactant, SDS, Tween80

Ⅰ. 서론

국내에서는 고농도의 오염물질에 의한 토양오염문제가 발생한 적이 없었으나 외국의 경우는 토양오염 문제가 심각하여 이를 해결하기 위한 많은 복원 방안이 연구 · 개발되었고 이미 현장에서 많은 방법들이 적용되고 있다.

토양의 복원 방안[1]은 다양하며 크게 복토, 저장, 안정화, 고형화, 토양세척 등으로 나눈다. 이러한 방법 중 토양 세척의 방법은 토양을 세척한 후 다시 재이용 할 수 있다[2]는 장점을 가지고 있어 널리 사용되고 있다. 토양 세척시 과거에는 물만을 이용하여 토양내의 오염물질을 씻어내기도[3] 하였으나 최근에는 이의 효율이 낮아서 물 외에 HCl, Oxalic acid, Citric acid, EDTA 등이 토양 세척제로[4] 사용되고 있다. 최근에는 각종 산업 분야에서 활발히 사용되며 유기오염물질로 오염된 토양을 세척하였을 때 높은 효율[5),6),7)]을 보인 계면 활성제를 중금속에 적용하여 토양세척제로 사용하고자 하는 연구[4]도 많이 이루어지고 있다.

본 실험에서는 여러 가지 토양 세척액 중 중금속에 대해 효율이 좋은 HCl과 음이온 계면활성제 SDS, 비이온 계면활성제 Tween 80을 선택하여 납과 구리로 오염된 토양의 복원 효율을 비교, 평가하였다.

Ⅱ. 실험 방법

1. 오염 토양

충북 영동의 밭흙을 자연 건조한 후 500 g을 직경 5 cm, 길이 40 cm의 컬럼에 넣고 납 30 mg/ℓ, 구리 15 mg/ℓ, pH 3 인 용액과 유량 1.5 mℓ/min으로 반응시켰다. 이온강도는 일반 지하수의 조건[8]을 고려하여 $NaNO_3$ 0.04 M로 조절하였고 납과 구리의 농도는 AAs (Atomic Absorption Spectrometry)로 측정하였다.

2. 토양 세척

납과 구리로 오염된 토양을 유량 2 mℓ/min으로 0.1 N HCl, 2,420 mg/ℓ SDS, 13 mg/ℓ Tween 80을 사용하여 세척하여 그 효율을 분석하였다.

Ⅲ. 결과

1. 토양 특성

공해 공정 시험방법[9]에 의해 토양 pH, 수분함량, 유기물 함량, 중금속 함량을 측정하였고 입도 분포[10]와 양이온 교환능력[11](CEC)을 측정하였다. 실험 결과는 표 1과 그림 1 에 나타내었다.

Table 1. Properties of agriculture soil

	pH	Moisture content (%)	Organic Matter Content (%)	CEC (meq/g)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Agricultural soil	6.1	16.46	5.02	9.4	1.37	1.95	ND*

ND* : Not Detectable

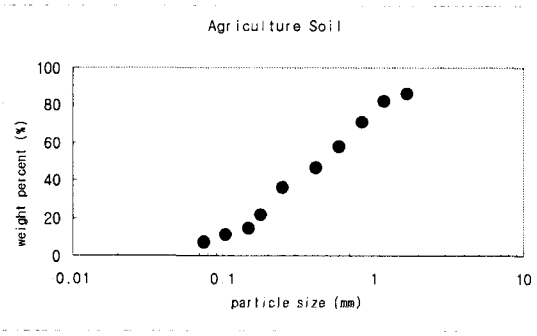

Fig. 1. Particle Size Distribution

pH는 중성이며 수분 함량은 16.46 %로 나타났다. 유기물 함량이 5.02 %로 비교적 높게 나타난 것은 대상 토양이 밭 흙이기 때문인 것으로 생각되며 CEC는 9.4 meq/g으로 분석되었다. 토양이 보유하고 있는 중금속의 농도는 매우 낮음을 표 2에서 알 수 있다.

입자 크기는 (그림 1) 통일 분류법에 의한 분류로 보면 굵은 모래가 13.8 %, 모래가 82.72 %, 점토가 3.43 %로 모래가 전체 중 96.52 %를 차지한 것으로 나타났다.

2. 연속식을 통한 중금속 오염

연속식 실험은 토양 세척제가 0.1 N HCl (컬럼 1)과 SDS (컬럼 2), Tween 80 (컬럼 3)

이기 때문에 컬럼 3개를 인위적으로 오염시켰으나 결과는 컬럼 1 (그림 2)만을 나타내었다. 연속식 실험 결과 구리가 먼저 토양에 포화되어 1.62 bed volume에서 0.88 mg/ℓ로 유출되기 시작하여 계속 농도가 증가함을 알 수 있다. 이때의 pH는 5.4로 나타나 낮은 pH에 의한 영향으로 판단된다. 납의 경우는 pH 변화에 큰 영향을 받지 않고 유입된 양의 대부분이 흡착되었다.

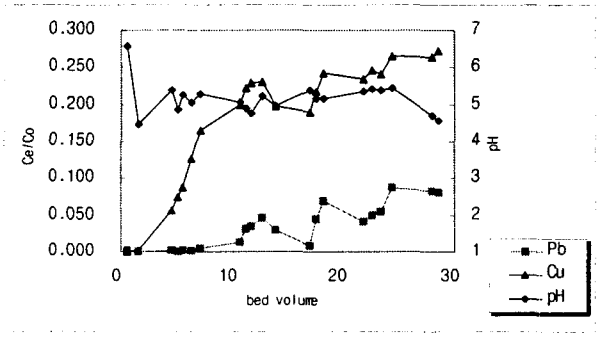

Fig. 2. Breakthrough Curve of Lead and Copper in soil

유출수의 농도와 유입수의 농도를 고려하여 mass balance를 세워 토양의 보유 중금속량을 계산하여 표 2로 나타내었다.

Table 2. Lead and copper concentration retained in soil

	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
Column 1	284.0	139.2
Column 2	310.8	108.9
Column 3	328.0	144.6

3. 토양 세척

가. 0.1 N HCl

납과 구리 모두 초기에 많은 양이 세척되어 나왔다. 0.7 bed volume에서 납은 473 mg/ℓ로 유출되었고 구리는 209.4 mg/ℓ로 유출되었다. 이때의 pH는 2.7로 나타나 HCl이 pH를 낮춰줌으로서 납과 구리를 이온화시켜 토양에서 빠져 나오게 한 것임을 알 수 있다.

나. SDS

HCl에 비하여 효율이 매우 낮게 나타났다. 납은 7.93 bed volume에서 최고 농도인 4.5 mg/ℓ로 유출되었으며 구리는 1.98 bed volume에서 5.92 mg/ℓ를 나타내었다. SDS의 경우는 HCl과 달리 구리가 납보다 조금 더 세척율이 증가된 경향을 보인다. 계면 활성제가 유기성 오염물질의 세척에 높은 효율을 보인다는 점과 농토의 유기물 함량이 비교적 높은 것, 구리가 유기물과 더 잘 결합한다[12]는 특성을 생각해보면 SDS의 구리 세척 기작을 예측 할 수 있으나 효율은 그리 높지 않다.

다. Tween 80

Tween 80의 경우는 거의 세척제로서의 효과가 없었다. 이렇게 Tween 80이 SDS보다도 더 효율이 낮은 이유는 Tween 80이 비이온 계면활성제로서 이온성을 띄지 않아 금속 이온과 어떠한 반응도 일으키지 않았기 때문인 것으로 생각되며 또한 자체 농도가 13 mg/ℓ로 낮아서 중금속 탈착을 유도하지 못한 것으로 생각된다.

Ⅳ. 고찰

세 가지 세정제의 효율을 표 3으로 정리하였다. HCl을 이용한 방법이 가장 높은 효율을 보여 납과 구리 모두 95 %이상의 제거율을 보였으나 계면활성제를 사용한 경우는 SDS에서 구리가 24.04 % 제거된 것에 비하여 납은 7.19 %로 나타났으며 Tween 80의 경우는 구리에서도 0.99 %로 나타났다. 즉 토양내의 중금속 세척은 pH를 감소시켜 중금속의 용해도를 증가시킴으로서 제거하는 것이 가장 바람직한 방향임을 보여주었다.

Table 3. Efficiencies of soil washing through HCl, SDS, Tween 80

	Pb (%)	Cu (%)
Column 1	95.04	95.94
Column 2	7.19	24.04
Column 3	0	0.99

참고 문헌

1. Shuzo Tokunaga, "Soil Pollution : State of the Art in Japan and Soil Washing Process", Clean Technology, 2 (2) (1996).
2. Prasad S. Yarlagadda, Mark R. Mastumoto, John E. Van Benschoten and Ajay Kathuria, "Characteristics of Heavy Metals in Contaminated Soils", Journal of Environmental engineering, 121 (4), pp 276 ~ 286, (1995).
3. B. Thirumalai Nivas, David A. Sabatini, Bor-Jier Shiau and Jeffrey H. Harwell, " Surfactant Enhanced Remediation of Subsurface Chromium Contamination" Water Research, 30 (3) pp 511 ~ 520 (1996).
4. Brian E. Reed, Patrick C. Carriere and Roderic Moore, " Flushing of Contaminated Soil Using HCl, EDTA, And $CaCl_2$", Journal of Environmental Engineering, 122 (1), pp 48 ~ 50 (1996).
5. S. Deshpande, B. J. Shiau, D. Wade, D. A. Sabatini and J. H. Harwell, "Surfactant selection for Enhancing Ex Situ Soil Washing", Water Research, 33 (2) pp 351 ~ 360, (1999).
6. Joseph D. Rouse, David A. Sabatini, R. Eric Brown, Jeffrey H. Harwell, "Evaluation of Ethoxylated Alkylsulfate Surfactants for use in subsurface remediation", Water Environmental Research, 68 (2), pp 162 ~ 168 (1996).
7. 고석오 "미셀과 흡착된 계면활성제로의 유기 오염물 흡수 : 토양/지하수내 유기 오염물 제거에 미치는 영향", 제 2회 토양 환경 복원에 관한 심포지엄, 중앙대 건설 환경 연구소 (1999).
8. Steven R. Cline and Brian E. Reed, "Lead Removal from Soils via Bench Scale Soil Washing Techniques", Journal of Environmental Engineering, 12 (10), pp 700 ~ 705 (1995).
9. 폐기물·수질오염 공해공정시험방법, 동화기술 (1995).
10. A. Klute, Methods of Soil Analysis - Physical and Mineralogical Methods, 2nd Edition.
11. 농촌 진흥청 농업기술 연구소, 토양화학 분석법 - 양이온 치환 용량 분석법 (1988).
12. Noyes Data Corporation, In Situ Treatment of Hazardous Waste Contaminated Soils, 2nd Edition (1991).