

중금속에 의해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구

정동철 · 이지희 · 최상일

광운대학교 환경공학과

Application of Soil Washing Technology to the Soil Contaminated by Heavy Metals

Dong-Chul Cheong, Jee-Hee Lee, Sang-il Choi

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

A series of batch and lab-scale pilot tests were conducted to optimize the design parameters for the application of soil washing techniques to the soil contaminated by heavy metals. Cu, Pb, and Zn were selected as target heavy metals. The concentrations of Cu, Pb, and Zn were 500mg/kg dry soil, 1,000mg/kg dry soil, and 500mg/kg dry soil, respectively. Citric acid and oxalic acid were used for the extractants. In the batch tests, the extraction efficiencies for Cu, Pb, and Zn were 79%, 72%, 72%, respectively. The proper extractant concentration and dilution ratio(weight/volume) for Cu and Pb were turned to be citric acid 50mM and 1:5, respectively. The extraction efficiencies were enhanced with the addition of 1~2% OA-5 or SDS. From pilot scale tests for Pb, first stage and second stage of soil washing resulted in the extraction efficiency of 59% and 78%, respectively.

Key word : heavy metal, soil washing, extractant, surfactant

요 약 문

중금속에 의해 오염된 토양에 대해 토양세척기법을 적용하기 위한 최적의 조건을 도출하고자 회분식 및 실험실 규모의 파이롯트 실험을 수행하였다. 대상 중금속으로는 구리, 납, 아연을 선정하였고 각 중

금속의 농도는 구리 500mg/kg dry soil, 납 1,000mg/kg dry soil, 아연 500mg/kg dry soil로 결정하였다. 세정제로는 유기산 중 citric acid와 oxalic acid를 선정하였다. 회분식 실험 결과, 구리, 납, 아연의 세정효율은 각각 79%, 72%, 72%로 나타났으며, 구리와 납에 대한 세정제의 농도와 진탕비는 citric acid 50mM과 1:5(중량/체적비)가 최적조건으로 판명되었고, 계면활성제 OA-5 및 SDS 1~2%를 첨가함으로써 세정효율을 향상시킬 수 있었다. 파이롯트 규모 실험에서는 납으로 오염된 토양에 대하여 1차 토양세척시 59%의 세정효율을 얻었으며, 2차 토양세척으로 78%까지 세척할 수 있었다.

주제어 : 중금속, 토양세척, 세정제, 계면활성제

1. 서론

현재 국내에서 가행중인 광산 및 휴·폐광산의 경우 중금속을 다량으로 함유하고 있는 광미 등의 관리 부실과 부적절한 처리 등으로 인하여 주변 토양이 중금속으로 오염되어 있거나 되어가고 있는 실정이다. 중금속으로 오염된 토양이 문제시 되는 이유는 광미 등으로 부터 유출되는 침출수로 인하여 주변 하천과 지하수가 지속적으로 오염되는 등 주변 환경에 2차 오염을 유발시키고, 토양내에서 분해가 쉽게 되지 않으므로 자연적으로 정화되기 어려울 뿐만 아니라, 토양내에 다량으로 축적되어 있는 중금속은 동·식물의 생장에 영향을 주며, 이를 장기간 섭취하는 경우 인간의 체내에 과다한 중금속이 축적되어 심각한 건강장애를 일으키는데 있다. 따라서 중금속으로 오염된 토양은 신속히 정화되어야 한다.

토양이 비휘발성 물질, 생물학적 난분해성 물질, 중금속 등으로 오염되어 있는 경우에는 이러한 오염물질들을 제거하는데 적합한 정화기술로써 오염토양을 물리·화학적으로 처리하는 토양세척기법이 널리 사용되고 있다. 토양세척기법은 처리대상 오염물질에 따라 적절한 세척제(물, 계면활성제, 산, 염기, 착염물질 등)를 선별 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해 유기오염물질이나 중금속 등을 액상으로 변화시켜 토양

입자로 부터 분리·처리하는 기법으로 물은 친수성 오염물질을, 계면활성제는 소수성 오염물질을, 산, 염기, 착염물질은 중금속을 용출·정화시키는데 주로 이용된다. 또한 토양세척기법은 앞서 제시된 물질들 뿐만 아니라 휘발성 물질 및 생분해 가능한 물질들도 세척작용으로 인하여 동시에 부수적으로 제거할 수 있으므로 현장 적용성이 큰 정화 기법의 하나로 인식되고 있으나¹⁾, 국내에서는 토양세척기법에 대한 연구가 극히 초보적이며 미미한 실정이다.

본 연구에서는 일련의 회분식 및 파이롯트 규모의 토양세척 실험을 통하여 정화대상 중금속 별로 세정효율이 양호하다고 판단되는 세정제를 적용하여 운전조건에 따른 정화효율을 검토함으로써 토양세척기법을 적용하기 위한 최적의 조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 사용토양

본 실험에서 사용된 토양은 서울특별시 도봉구에 위치한 녹천역 부근의 야산에서 채취하였고, 균일한 입경의 토양만을 사용하기 위하여 채취한 토양중 #4체(4.75mm)를 통과하는 토양만을 이용하여 실험하였다. 사용된 토양의 pH, 양이온치환용량(cation exchange capacity, CEC), 유기

물질 함량 등 전반적인 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. The characteristics of the soil

Property	Measurement
pH	4.4
Particle Density	2.48 g/cm ³
Bulk Density	1.43 g/cm ³
Organic Content	1.6%
Effective Size	0.18 mm
Uniformity Coefficient	8.89
Cation Exchange Capacity	4.08 meq/100g

2.2 대상 중금속의 선정 및 오염토양의 시료 제조

실험대상 중금속으로는 전 세계에 걸쳐 토양으로의 연간 유출량이 가장 큰 물질들로 알려진 구리, 납, 아연을 선정하였고, 오염 공시토양의 조제를 위해서 구리는 CuSO₄ · 5H₂O, 납은 Pb(NO₃)₂, 아연은 ZnSO₄ · 7H₂O의 형태를 이용하였다. 중금속 오염농도는 토양환경보전법상 대책기준인 구리 500mg/kg dry soil, 납 1,000mg/kg dry soil로 결정하였고, 아연에 대한 기준은 없지만 구리와 같은 500mg/kg dry soil로 결정하였다.

중금속에 의해 오염된 토양시료는 oven-dry시킨 건조토양에 정량의 중금속 혼합용액을 넣고 회전 혼합장치를 이용하여 충분히 교반한 후 1주일동안 풍건시켜 제조하였다.

2.3 세정제 선정

이길철 등(1993)에 의하면, 중금속의 용출에 EDTA가 탁월한 효과가 있다고 하였고²⁾, 강순기(1994)는 4가지 저분자 유기산(acetic acid, citric acid, oxalic acid, succinic acid)을 사용하여 실험한 결과 citric acid는 납의 용출에 적합하고

oxalic acid와 succinic acid는 구리와 아연의 용출에 적합하다고 하였으며³⁾, 최상일(1995)은 납과 구리의 용출에는 citric acid, 아연의 경우에는 oxalic acid가 적합하다고 하였다⁴⁾.

EDTA와 같은 세정제는 세정효율면에서는 월등하지만 중금속과 매우 안정된 착화합물을 형성하기 때문에 중금속의 분리와 EDTA의 회수에 어려움이 따른다. 따라서 본 실험에서는 분리 및 회수면에서 EDTA보다 상대적으로 이점이 있는 저분자 유기산중 기존의 연구결과를 토대로 납에는 citric acid를, 아연에는 oxalic acid를 세정제로 선정하였다. 구리의 경우는 적합한 세정제에 대해 기존의 연구가 상반된 결과(citric acid 또는 oxalic acid)를 보이므로, citric acid와 oxalic acid중 어느 것이 보다 양호한 효율을 보이는지 알아보기 위해 구리 500mg/kg dry soil로 오염된 토양이 25g씩 들어 있는 삼각 플라스크에 citric acid(50mM)와 oxalic acid(50mM) 125mL를 각각 넣고 24시간 동안 진탕한 결과, 용출 효율이 거의 같았으나 citric acid쪽이 다소 양호하여 구리에 대해서는 citric acid를 선정하였다. 세정용액에 의해 용출된 중금속의 농도는 AAS(Atomic Absorption Flame Emission Spectrometer, Model No.: AA-6401-F, Shimadzu Co.)를 사용하여 분석하였으며 USEPA Method 3050(1986)을 이용하여 초기 및 세척후 최종 토양에 존재하는 중금속의 양을 측정하였다.

2.4 회분식 토양세척 실험

2.4.1 중금속 용출 kinetics

토양세정에 필요한 운전인자를 도출하고 시스템의 설계와 효율적인 운전을 위하여 세정용액에 의한 중금속의 용출이 평형에 도달하는 시간을 알아보았다. 구리 500mg/kg dry soil,

납 1,000mg/kg dry soil, 아연 500mg/kg dry soil에 대해 세정용액은 구리와 납은 citric acid 50mM, 아연은 oxalic acid 30mM로 하고 진탕비(토양중량 : 세정용액 부피)는 1:5(50g의 오염토양과 250mL의 세정용액)로 하여 상온에서 24시간 동안 shaker를 이용하여 진탕하였다.

2.4.2 세정용액의 농도와 진탕비 결정

효율적인 토양세척을 위해서는 최적의 세정용액 농도와 진탕비를 결정해야 한다. 구리 500mg/kg dry soil 및 납 1,000mg/kg dry soil에 대하여 세정용액의 농도는 최대 농도를 100mM로 하여 10, 30, 50, 100mM의 4가지 수준을 적용하였으며, 진탕비는 1:3, 1:4, 1:5, 1:6의 4가지 경우를 적용하였다. 100mL 플라스크에 토양 10g씩을 넣고 적량의 세정용액을 주입한 후, 상온에서 24시간 동안 shaker를 이용하여 진탕하였다.

2.4.3 계면활성제 첨가가 중금속 용출에 미치는 영향

구리 500mg/kg dry soil 및 납 1,000mg/kg dry soil에 대하여 2.4.2의 실험에 의해 결정된 최적의 세정용액 농도와 진탕비 등을 적용하면서 계면활성제를 추가로 주입할 때 세정효율의 향상 여부를 검토하였다. 본 실험에 사용된 계면활성제로는 비이온계 계면활성제인 OA-5와 SFT-83, 생물계면활성제인 sophorolipid, 음이온계 계면활성제인 SDS를 적용하였다. 본 실험에서는 유기산만을 주입하였을 때의 세정효율, 계면활성제만 주입하였을 때의 세정효율, 유기산과 계면활성제를 같이 주입하였을 때의 세정효율을 각각 비교하였다. 계면활성제만 사용한 실험에서는 경향성을 알아보기 위하여 계면활성제를 순수한 물에 대해 중량비로 0.25, 0.5, 0.75, 1%를, 유기산과 계면활성제를 함께 사용한 실험에서는 계

면활성제를 세정용액에 대해 중량비로 0.5, 1, 2%에 해당하는 양만큼 주입하였다(Table 2).

Table 2. Summary of extractants applied and surfactant concentrations

	Extractant	Concentration
Surfactant	OA-5 SFT-83 sophorolipid SDS	0.25, 0.5, 0.75, 1% (by weight)
Organic acid + Surfactant	citric acid + OA-5 / SFT-83 / sophorolipid / SDS	0.5, 1, 2% (by weight)

2.5 파이롯트 규모 토양세척 실험

파이롯트 규모 토양세척 실험에서는 납을 대상 오염물질로 하였으며, 중금속 오염농도는 회분식 토양세척 실험과 마찬가지로 납 1,000mg/kg dry soil로 하였다. 세정용액의 농도 및 진탕비는 회분식 토양세척 실험에서 얻은 최적의 조건을 적용함으로써 회분식 토양세척 실험에서 얻은 결과를 검증하고자 하였다. 토양세척 실험은 20시간 동안 토양세척조내에서 교반시키면서 시간에 따른 변화 추이를 관찰하였다. 파이롯트 규모 토양세척 장치는 Fig. 1과 같이 연속적으로 운전할 수 있도록 설계·제작되었다.

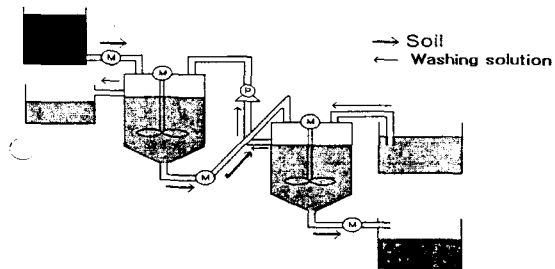


Fig. 1. The schematic diagram of pilot scale experimental apparatus

3. 결과 및 고찰

3.1 회분식 토양세척 실험

3.1.1 중금속 용출 kinetics

중금속 용출에 있어서 시간에 따른 추이를 관찰해 본 결과, Fig. 2에 보인 것과 같이 초기 2시간 이내에 대부분의 중금속이 빠른 속도로 용출됨을 알 수 있었다. 이는 초기 단계 이후 부터는 회분식 반응조내의 농도구배가 점차 작아지면서 중금속의 용출에 대한 영향력이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다⁹⁾. 평형에 도달하였을 때의 제거효율은 구리, 납, 아연의 경우 각각 79, 72, 72%를 나타냈으며, 이를 근거로 하여 이후 실험에서는 반응시간을 최소 2시간 이상으로 하였다.

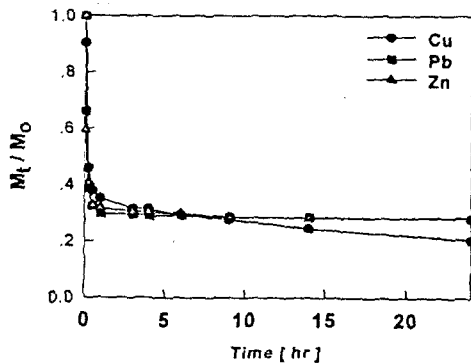


Fig. 2. M_t/M₀ vs. time
(Cu 500mg/kg dry soil, Pb 1,000mg/kg dry soil, Zn 500mg/kg dry soil, citric acid = 50mM(Cu, Pb), oxalic acid = 30mM(Zn), dilution ratio = 1:5, temperature = 25°C)

3.1.2 세정용액의 농도와 진탕비 결정

토양세척시 진탕비를 크게 한다는 것은 많은 양의 물과 세정제가 소요되므로, 목표 정화 수준까지 세척하는데 필요한 최적의 세정용액 농도와 진탕비를 결정하는 것이 무엇보다 중요하다.

토양환경보전법에서는 정화작업을 실시해야 하는 오염농도의 40%(60% 정화)정도를 우려기

준으로 설정하고 있어, 본 실험에서는 목표 정화 수준을 이보다 약간 높은 70% 정도로 잠정 설정하였다.

토양세척시 세정용액의 농도와 진탕비를 결정하기 위해서 농도를 10, 30, 50, 100mM로 정하고 진탕비를 1:3, 1:4, 1:5, 1:6으로 변화시키며 실험한 결과, Fig. 3 및 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 동일 진탕비에 대해서는 세정용액의 농도가 증가될수록 세정효율도 향상되나, 목표 정화수준을 70% 정도로 보았을 때, 납의 경우 citric acid 50mM에 진탕비 1:5를 적용할 때의 72%와 citric acid 100mM에 진탕비 1:4를 적용할 때의 76%가 적합함을 알 수 있다. 그러나, 세정제의 투입량을 2배로 증가시키는 것보다는 물을 조금 더 사용하는 것이 경제성에 부합되리라 판단되어 citric acid 50mM에 진탕비 1:5를 적용할 때를 납 1,000mg/kg dry soil로 오염시킨 토양에 대한 최적의 토양세척 조건으로 결정하였다. 마찬가지로 구리의 경우도 citric acid 50mM에 진탕비 1:5를 적용할 때를 구리 500mg/kg dry soil로 오염시킨 토양에 대한 최적의 토양세척 조건으로 결정하였다.

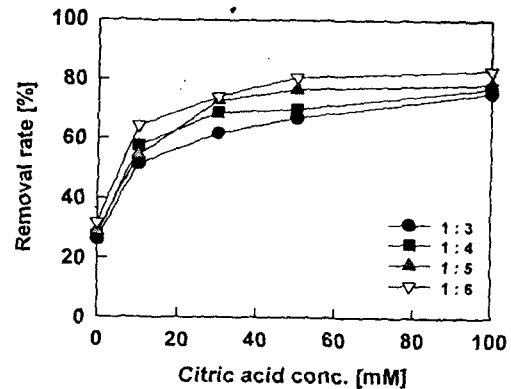


Fig. 3. Cu removal rate vs. citric acid concentration
(Cu 500mg/kg dry soil, dilution ratio = 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, shaking time = 24 hr, temperature = 25°C)

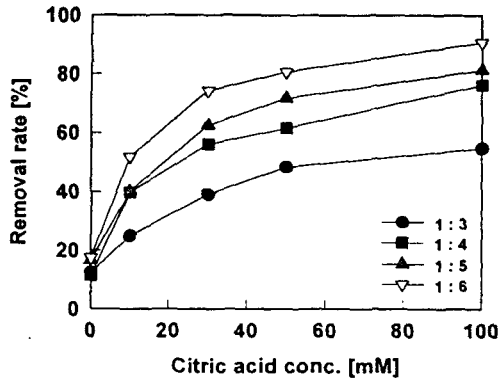


Fig. 4. Pb removal rate vs. citric acid concentration (Pb 1,000mg/kg dry soil, dilution ratio = 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, shaking time = 24 hr, temperature = 25°C)

3.1.3 계면활성제 첨가가 중금속 용출에 미치는 영향

구리 500mg/kg dry soil 및 납 1,000mg/kg dry soil로 오염시킨 토양에 3.1.2의 실험결과에 의해 최적의 토양세척 조건(세정용액의 농도 citric acid 50mM, 진탕비 1:5)을 적용하는 경우 계면활성제 첨가에 따른 세정효율의 영향을 살펴보았다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 구리의 경우는 다소

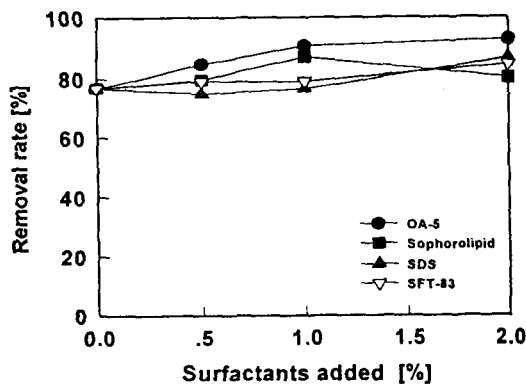


Fig. 5. Cu removal rate vs. surfactants added (Cu 500mg/kg dry soil, citric acid = 50mM, dilution ratio = 1:5, shaking time = 24 hr, temperature = 25°C)

차이는 있으나 SFT-83, sophorolipid, SDS는 2% (중량비)까지 첨가되어도 세정효율에는 그다지 차이가 없음을 알 수 있으며, 단지 OA-5를 1~2%(중량비)로 적용하는 경우 세정효율이 최대 14% 정도 상승됨을 알 수 있었다(citric acid만 적용하는 경우의 세정효율 79%에서 OA-5 2% 첨가시 세정효율 93%로 증가).

납의 경우(Fig. 6)는 구리의 경우와는 달리 계면활성제의 종류에 따른 영향이 뚜렷함을 알 수 있다. 비이온계 계면활성제인 sophorolipid, OA-5, SFT-83은 첨가됨에 따라 납에 대한 세정효율이 거의 같거나 오히려 저하되는 현상이 나타났으나, 음이온계 계면활성제인 SDS는 1~2%(중량비) 첨가되는 경우 세정효율이 최대 20% 정도 향상됨을 알 수 있었다(citric acid만 적용하는 경우의 세정효율 72%에서 SDS 2% 첨가시 세정효율 92%로 증가).

참고적으로 구리에 대하여 세정제인 citric acid를 전혀 첨가하지 않고 순수한 물에 계면활성제만 혼합하여 적용한 결과(Fig. 7), 1%(중량비)까지 계면활성제를 증가시켜도 순수한 물만 적용하였을 때의 낮은 세정효율에서 그다지 변

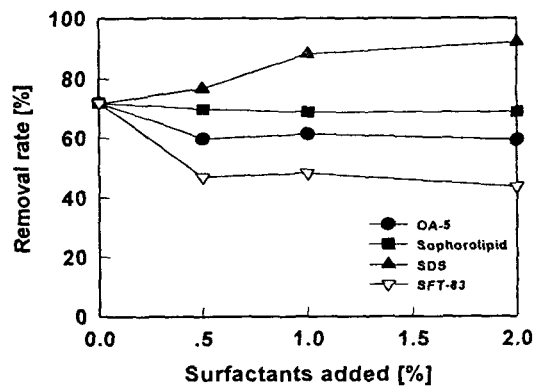


Fig. 6. Pb removal rate vs. surfactants added (Pb 1,000mg/kg dry soil, citric acid = 50mM, dilution ratio = 1:5, shaking time = 24 hr, temperature = 25°C)

화가 없거나 오히려 감소되는 경향을 나타냈다. 납에 대해서도 거의 같은 현상을 찾아 볼 수 있었다(Fig. 8).

따라서, 구리 500mg/kg dry soil로 오염시킨 토양이나 납 1,000mg/kg dry soil로 오염시킨 토양을 citric acid 50mM 진탕비 1:5로 세척하는 경우, 세정효율을 향상시키기 위하여 계면활성제를 이용하고자 하면 구리의 경우 OA-5를 1~2%, 납의 경우 SDS를 1~2% 정도 첨가시키는 것이 좋으리라 판단되었다.

3.2 파이롯트 규모 토양세척 실험

납 1,000mg/kg dry soil로 오염시킨 토양을 이용하여 1차 토양세척을 실시한 결과, 회분식 실험에서의 중금속 제거효율 70~80%보다 낮은 50~60%의 세정효율을 나타냈으며, 세정효율을 70% 이상으로 높이기 위하여 2차 세척을 실시한 결과 78%까지 제거할 수 있었다. 이것은 1차 토양세척시 보다 18% 정도 더 세척된 것으로 나머지 20% 정도는 2차 세척 후에도 제거되지 않고 잔류하고 있는 것으로 나타났다(Fig. 9). 이와 같

이 파이롯트 규모 실험에서 1차 토양세척시 제거효율이 낮아지게 된 주요 원인으로서는 상온에서 실시되었던 회분식 토양세척 실험에 비하여 파이롯트 규모 토양세척 실험은 늦가을에서 초겨울 사이에 행해져 세척조내의 온도를 상온으로 유지하려고 노력하였으나 수온이 낮아져 유기산이 중금속 용출에 최대의 효율을 발휘하지 못한 것으로 생각되며 또한 세척조의 내부 일부가 강철 재질로 제작되어 있어 대상 중금속과 경쟁반응이 일어났기 때문인 것으로 판단된다⁶⁾.

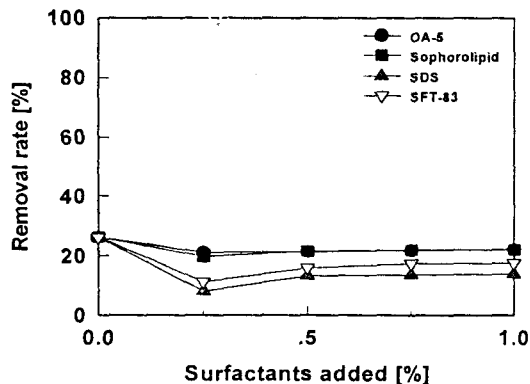


Fig. 7. Cu removal rate vs. surfactants added (Cu 500mg/kg dry soil, distilled water, dilution ratio = 1:5, shaking time = 24 hr, temperature = 25°C)

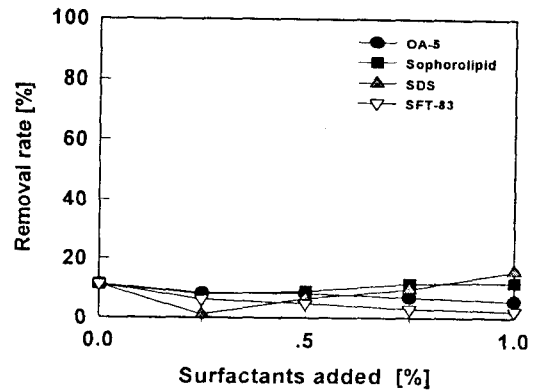


Fig. 8. Pb removal rate vs. surfactants added (Pb 1,000mg/kg dry soil, distilled water, dilution ratio=1:5, shaking time = 24hr, temperature = 25°C)

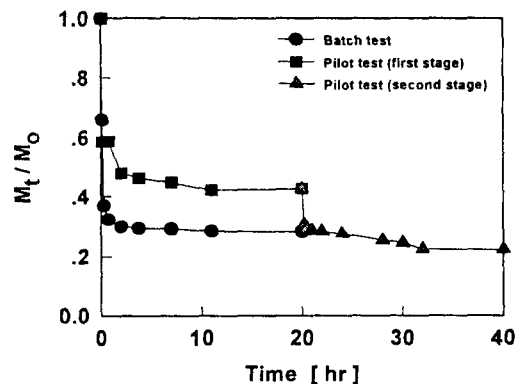


Fig. 9. Mt/Mo vs. time (Pb 1,000mg/kg dry soil, citric acid = 50mM, dilution ratio = 1:5, shaking time for each stage = 20 hr, temperature for batch test = 10°C)

4. 결론

- 1) 구리, 납, 아연에 대해 중금속 용출 kinetics 실험을 한 결과, 2시간 이내에 평형상태에 도달하며 이때의 제거효율은 구리, 납, 아연에 대해 각각 79%, 72%, 72% 이었다.
- 2) 구리 500mg/kg dry soil, 납 1,000mg/kg dry soil로 오염시킨 토양에 대해 세정용액의 농도와 진탕비를 결정하기 위한 회분식 토양세척 실험 결과, 효율적·경제적인 측면에서 구리와 납은 모두 citric acid 50mM에 진탕비 1:5를 적용할 때가 최적의 토양세척 조건으로 판명되었다.
- 3) 구리 500mg/kg dry soil 및 납 1,000mg/kg dry soil로 오염시킨 토양에 대해 citric acid 50mM에 진탕비 1:5를 적용하여 세척하는 경우, 세정효율을 향상시키기 위해 계면활성제를 첨가하고자 하면 구리의 경우 OA-5를 1~2%, 납의 경우 SDS를 1~2% 정도 첨가하는 것이 바람직하다고 판단되었다.
- 4) 파이롯트 규모 토양세척조를 이용하여 1차 토양세척을 실시한 결과, 회분식 실험에서의 중금속 제거효율 70~80%보다 낮은 50~60%의 세정효율을 보였고, 세정효율을 70% 이상으로 높이기 위하여 2차 세척을 실시한 결과 78%의 세정효율을 보였다. 1차 토양세척시의 세정효율이 회분식 토양세척 실험보다 낮아지게 된 것은 온도 조건과 토양세척조의 재질 등에 기인하는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 국가 선도기술 개발사업인 G-7 project의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) West, C. C. and J. F. Harwell (1992), Surfactant and Subsurface Remediation, *Environ. Sci. Technol.*, 26(12): 2324-2330.
- 2) 이길철, 이홍재, 이민효, 김성수, 김동호, 김용훈, 윤정기 (1993), 오염토양의 정화 방법에 관한 연구(II), 국립환경연구원보, 제15권, 303-314.
- 3) 장순기 (1994), The Mobilization of Heavy Metals from Contaminated Soil Using Low Molecular Weight Organic Acids, Ph. D. Thesis, Oregon State University.
- 4) 최상일 (1995), "In-situ 토양세척기법을 이용한 오염토양 정화기술의 적용성 실험 I", 삼성건설(주) 기술연구소 보고서.
- 5) Cline, S. R., and Reed, B. E. (1995), Lead Removal from Soils via Bench-Scale Soil Washing Techniques, *J. Env. Eng.*, 121(10): 700-705.
- 6) 정덕영 (1996), 3개의 다른 토양에서의 카드뮴과 마그네슘의 경쟁적 상호작용, 토양환경학회, Vol(1), 81-88.