

폐금속광산 광미 및 주변 오염토양 세정에 관한 연구

이 동 호 · 박 옥 현

부산대학교 환경공학과

A study on the washing remediation of tailing waste and contaminated surrounding soil of a bandoned metal mines

Lee, Dong-Ho · Park, Oak-Hyun

Department of Environ. Eng., Pusan National University

ABSTRACT

This study has been carried out to examine the feasibility of washing technique for reducing the heavy metal contamination level of tailing wastes and agricultural soil surrounding abandoned metal mines. Some organic acids with low molecular weight were used as washing solution. Initial contamination levels of copper and lead for some soil samples were found to exceed the standard levels of countermeasure and concern, and those of cadmium to approach the standard level of countermeasure. Experimental results using sequential extraction method revealed that more than half of copper and lead existing in tailing wastes are adsorbed forms available for plants. There are some proportional relationships between metal concentrations determined by using 0.1N HCl solution and those determined by sequential extractions. Citric acid was turned out to be superior to oxalic acid and acetic acid with low molecular weight in washing above three metals. When citric acid is used for washing heavy metals from soil, it is desirable to operate at pH less than 5.5 for better washing effect. Metal removal effect by citric acid

solution has been proved to depend upon solution concentration and the mass ratio of solution to soil. Addition of SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) to citric acid improved the washing effect of cadmium among three metal most significantly, while copper removal did not change.

Washing technique using citric acid for removal of heavy metals from agricultural soil or tailing wastes is recognized to be an effective remediation method.

Key words : soil washing, tailing wastes, sequential extraction, citric acid washing remediation

요 약 문

토양세척 기법은 금속-리간드 착물형성을 촉진하여 오염토양으로부터 중금속을 제거하는 효과적인 방법으로 알려져 있다. 본 연구는 폐금속광산 광미와 그 후면 농경지토양의 중금속 오염도 저감에 대한 세척기법의 적용효과를 검토하기 위해 수행되었다. 실험에 사용된 일부시료에서 구리와 납의 오염도는 토양오염 우려기준 및 대책기준을 초과하였으며 또 다른 시료에서는 카드뮴이 대책기준에 근접하는 오염도를 보였다. 토양시료에 단계적 추출법을 적용하여 실험한 결과에 따르면 광미와 주변토양시료에 존재하는 중금속의 절반 이상이 식물이용가능성 있는 흡착된 형태로 존재함이 밝혀졌다. 또한 단계적 추출법으로 조사한 몇 가지 형태의 중금속 농도와 0.1N HCl 용출실험에서 구한 농도 사이에는 비례관계가 성립하였다. 유기산별 세척능력 비교실험에서 구연산은 위의 세 가지 중금속 모두에 대하여 초산이나 옥살산에 비해 월등한 세척효율을 나타내었다. 그리고, 구연산을 사용하여 토양으로부터 중금속을 세척할 때 세척액의 pH를 5.5이하로 하면 보다 나은 세척효율을 얻을 수 있었다. 구연산 세척법을 이용한 중금속 세척시 효율은 세척액 농도, (세척액/토양)혼합비, 그리고 세척액의 초기 pH에 의존하여 달라졌다. 구연산에 SDS를 같이 투입하여 세척하면 세 가지 중금속 중에서 카드뮴의 세척효율이 가장 크게 개선되었으며 구리 제거율은 변화되지 않았다.

이상에서 알 수 있듯이 구연산 세척기법은 광미와 중금속 오염토양으로부터의 중금속 제거에 적용 가능한 정화방법임이 확인되었다.

주제어 : 토양세척, 광미, 단계적 추출법, 구연산세정

1. 서 론

광산은 채광이 진행중인 경우에도 주변 환경에 악영향을 주지만 폐광되어 방치되면 주변하천 및 농경지를 오염시키는 원인이 되고 있다. 특히 폐금

속광산 주변에 적치된 광미는 광풍에 의해 비산되거나 호우 시 유출되어 주변토양을 중금속으로 오염시키고 있다. 실제로 환경부 자료에 따르면 폐금속광산 지역의 중금속 오염도는 다른 지역에 비해 3배정도 높게 나타난 것으로 조사되었다". 폐금속

광산 광미에 의한 피해 및 관리소홀에 따른 문제점에도 불구하고 광미처리기술에 관한 연구는 부진한 편이다. 일부 발표된 연구결과 보고서들도 근본적인 문제해결 관점에서 접근하지 못하고 단기적인 안목에서의 대안제시에 머무르는 것이 현실이다.

본 연구에서는 저분자 유기산을 이용한 세척법을 광미정화 기법으로 채용하는 문제에 대하여 검토하였다. 토양 세척시 중금속의 거동에 영향을 미치는 주요한 인자중의 하나는 금속과 토양입자 혹은 금속과 유기리간드 사이의 착물형성 메커니즘이다. 착물형성의 주요한 효과는 착물이 생성되면 중금속 이온의 용해도가 크게 증가된다는 사실이며 이러한 효과는 citric acid, EDTA, NTA등과 같은 강력한 착화제에서 분명하게 나타난다²⁹. 가장 효율적인 중금속 세척제의 하나로 알려진 EDTA를 사용하는 경우에는 세척액은 재사용하기 힘들고 건강에 위해를 미칠 염려가 있어서³¹ 저분자 유기산을 세척제로 사용하는 문제를 검토한 것이다. 저분자 유기산을 이용하여 폐금속광산 광미 및 주변의 중금속 오염토양을 정하는 문제를 검토함에 있어 (가) 토양 속 중금속의 존재 형태별로 선택적인 용출력을 가진 것으로 알려진 8가지 용액을 사용하여 단계적 추출을 함으로써 토양 중 중금속의 이동성 및 식물이용가능성 등 위해도를 확인하였다. (나) 세 가지 저분자 유기산을 사용하여 토양 중 중금속 종류에 따른 용출효율을 비교하고 그 결과에 따라 중금속종류별로 세척효율이 가장 우수한 유기산을 검토하고 이 실험 결과를 인위적으로 조성된 오염토양시료를 사용한 기왕의 실험결과와 비교 고찰하였다. (다) 유기산 농도, 세척액/토양 혼합비, 세척액의 초기 pH 등 여러 가지 세척조건을 변경하면서 세척실험을 수행하고 요구되는 세척효과수준을 만족하는 세척 조건을 검토하였다. 또한, 저분자 유기산 세척액에 음이온계 계면활성제의 일종인 SDS(; Sodium Dodecyl Sulfate)를 첨가제로 주입하여 각 중금속 제거율에 미치는 영향을 조사하

였다. 또한 (라) 위의 실험결과들을 종합하여 두 가지 이상 중금속으로 복합 오염된 광미 및 주변 오염토양에 대한 저분자 유기산 세척기법의 적용가능성을 검토하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시 료

2.1.1 채취지점 선정

광미의 경우에는 갱구의 위치와 광미의 적치 상황을 고려하여 시료 채취지점을 선정하였다. 중심이 되는 1개 지점과 주변 반경 방향 5~10m 거리에 1개 지점씩을 선정하였다. 농경지 시료는, 광미 적치 지점에서 하천을 따라 하류 방향에 위치하는 농경지 오염 상태를 조사하기 위해 갱구에 가장 가까운 논에서 채취하였다. 한 필지를 대표할 수 있는 토양시료를 채취하기 위해서 지그재그형으로 10개 지점을 선정하여 시료를 채취하고 균등량씩 혼합하여 대표시료를 확보하였다.

2.1.2 시료 채취 및 대표시료 준비

잡초나 유기물 등이 섞인 이물질 층을 제거한 후 삽을 이용하여 표토 층 시료를 채취하였다. 삽으로 한쪽 부분의 흙을 제거하고 토양단면이 드러난 다른 쪽의 흙을 약 0.5kg 채취해서 폴리에틸렌 봉지에 넣어 실험실로 수송하여 대표시료를 준비하고 중금속 분석실험을 실시하였다. 광미의 경우 깊이 별로 (0~10cm, 10~30cm 및 30~60cm, 60~100cm) 약 0.15kg씩을 채취하였다. 각 채취 지점에서 운반된 시료를 폴리에틸렌제 평평한 용기 위에 균일한 두께로 펼치고 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘 되게 하여 건조시킨 다음 8 mesh 표준체에 통과시킨 시료 각각을 약 200g씩 취하여 충분히 혼합해서 분석용 대표 시료로 사용하였다. 이와 같은 방법으로 구한 대표시료들의 물

Table 1. Physicochemical properties of soils .

sample ID	pH	size fraction, %			soil textural class	CEC, meq/100g	organic content, %	origin
		sand	silt	clay				
A	4.4	78.3	7.2	14.5	sandy loam	6.1	3.6	tailing waste
B	5.9	48.6	22.3	29.1	silty clay	8.9	11.3	cropland soil
C	6.7	78.9	9.0	12.1	sandy loam	16.2	4.1	tailing waste
D	3.9	73.3	13.9	12.8	sandy loam	10.9	9.2	tailing waste
E	7.1	81.2	8.7	10.1	sandy loam	6.1	3.0	tailing waste

리·화학적 특성을 실험하여 그 결과를 Table 1. 에 나타내었다.

2.2 실험 방법

2.2.1 단계적 추출 법

분석용 시료 0.5g을 50ml 원심분리관에 넣고 Miller등⁴⁾이 제시한 시약용액을 사용하여 단계적, 순차적으로 추출하였다. 구체적인 언급이 없는 경우에는 25℃조건에서, end-over-end shaker에서 30rpm으로 회전시켜 용출조작하였다. 용출 후 원심분리관에 옮겨 10,000rpm회전속도에서 20분 동안 원심 분리한 후 상등액 일부를 피펫을 사용하여 채취하고 AAS로 중금속 농도를 분석하였다. 나머지 상등액은 버리고 잔류물은 0.025M Ca(NO₃)₂로 세척하여 吸藏용액(occluded solution)을 제거한 후 그 다음 단계의 용출조작을 시행하는 과정을 반복하였다.

2.2.2 회분식 토양 세척 실험

(1) 세정제 선정 실험

토양시료 5g을 125ml 삼각플라스크에 넣고 여기

에 pH 5.6, 150mM 농도로 조제된 초산, 옥살산, 구연산 세척액 각 50ml을 넣은 후 250rpm의 속도로 24시간 진탕하였다. 진탕액을 원심 분리한 후 상등액을 취하여 중금속 농도를 AAS로 분석하였다.

(2) 세척액/토양 혼합비 및 세정액 농도 결정

건조토양 시료 5g에 농도25, 50, 100, 150mM의 citric acid 세척액 12.5, 25, 37.5, 50, 75, 100ml을 각각 넣고 orbital shaker 25℃에서 250rpm의 속도로 24시간 진탕하여 혼합용액 50ml을 원심 분리관에 넣고 3000rpm회전속도로 20분간 분리한 후 상등액의 중금속 농도를 분석하였다.

(3) 세척액 초기 pH가 세척효과에 미치는 영향 측정

건조된 토양 시료 5g을 125ml 삼각 플라스크에 옮기고 여기에 pH가 2.4, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0로 각기 다르게 조절된 세척액 50ml을 넣는다. 24시간 용출 후 용출액 50ml을 원심분리관에 옮기고 3000rpm회전속도로 20분간 분리한 후 상등액의 중금속농도를 측정하였다.

(4) 계면활성제 첨가가 세척효과에 미치는 영향 측정

Table 2. Standard conditions of AAS analysis .

metal	lamp	wave length (nm)	Slit Width (nm)	flame type	optimum range(mg/ l)	standard solution's concentrations(mg/ l)
Cd	HCL	228.8	0.5	air-acetylene	0.02-3	1, 2, 4
Cu	HCL	217.9	0.2	air-acetylene	0.2-60	1, 2, 5, 10, 20, 30
Pb	HCL	283.3	0.5	air-acetylene	0.5-50	1, 5, 10, 20, 40

저분자 유기산을 이용한 중금속 세척실험에서 납의 세척효율 향상에 효과가 있다고 알려진 음이온계 계면활성제인 SDS(; Sodium Dodecyl Sulfate)를 세정용액에 대한 중량 비 0.5, 2.0%(용액/토양 比)에 해당하는 양만큼 첨가하였다. 세척액은 citric acid를 혼합비 10 : 1로 적용하였으며 상온에서 24시간 진탕 후에 원심 분리하여 상등액의 중금속 농도를 측정하였다.

(5) 용출속도 측정

토양 시료 25g에 pH가 5.6이고 농도 150mM인 citric acid 500ml을 넣고 25시간 동안 진탕하였다. 진탕 시작 후 1, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150분 후에 상등액 10ml씩을 취하여 3000rpm회전속도로 20분간 원심분리하고 상등액의 중금속 농도를 측정하였다.

(6) 제거율 측정

중금속 제거율 계산이 필요한 경우에는 위의 각 실험단계에서 원심분리하고 남은 토양에 0.1N HCl 25ml을 넣고 진탕기에서 250rpm으로 1시간 진탕한 후 원심 분리하여 상등액의 중금속 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초기농도 수준

다섯 가지 토양 시료들에 대하여 0.1N HCl을 사용하여 중금속을 용출한 후 측정된 오염도는 Table 3.과 같다. A 토양시료의 구리와 납 오염도는 667.5 및 875.5mg/kg으로 각각 대책기준과 우려기준을 초과하였으며 카드뮴은 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. B토양시료의 구리와 납 오염도는 각각 178.8, 154.3mg/kg으로 역시 대책기준과 우려기준을 각각 초과하였다. A시료는 B시료를 채취한 농경지 상류에 위치하는 폐광산 광미를 채취한 것으로 A, B토양의 오염항목별 농도 분포를 볼 때 A 토양의 광미가 유출되어 B 토양의 오염도에 영향을 준 것으로 추정된다. 또한, E 토양의 카드뮴은 29.8mg/kg 농도를 나타내어 토양 오염 대책기준 30mg/kg5)과 거의 일치하는 오염도를 보였다.

이와 같이 높은 초기 오염도를 고려하여 토양

Table 3. Initial contamination levels of soil samples.

sample ID	contamination level, mg(metal)/kg(soil)		
	Cd	Cu	Pb
A	1.830	667.5	875.5
B	0.955	178.8	154.2
C	1.635	59.7	3.5
D	1.920	29.5	368.7
E	27.825	17.1	15.5

A, B, 및 E를 세척실험에 사용할 토양시료로 선정하였다. 또한, 각 항목별 오염도를 토양오염 대책기준의 30%이하 수준으로 줄이는 것을 세척목표로 설정하였다.

3.2 단계적 추출

오염토양 내 중금속의 화학적 존재형태 사이의 전이, 용출율, 이동성(mobility), 식물 이용 가능성(bioavailability) 등을 평가하기 위하여 5가지 토양시료에 대해 단계적 추출 법을 적용한 결과를 Table 3.2에 나타내었다. 토양 속 중금속을 흡착돼 있는 것과 구조적으로 결합돼 있는 것으로 나눌 때 중금속의 식물이용가능성은 흡착돼 있는 금속에 비해 결정되는 것으로 알려져 있다⁴⁾. Table 4.에서 보면 토양시료 A, B, C에 존재하는 카드뮴의 40% 정도가 치환가능한 형태이며 20%정도는 유기물에 결합된 형태인 것을 알 수 있다. E 토양의 경우 단계적 추출을 통해 측정된 흡착돼 있는 카드뮴 농도는 59.2mg/kg으로 0.1N HCl로 용해해서 측정된 27.8mg/kg의 2.1배에 달하는 것으로 나타났다. 공장 및 산업지역에서의 카드뮴 토양오염대책 기준이 30mg/kg임을 고려하면 E토양에 대해서는 정화가 필요한 것으로 판단된다. 또 구리의 경우 A, B, C, E 토양 중에 각각 존재하는 Cu의 48.7, 61.0, 43.3 및 48.6%가 산(acid)에 용해되는 형태였다. 납의 경우에는 A, B, E 토양 내 존재량의 거의 절반 정도가 산에 용해되는 형태인 것을 알 수 있었다. 흡착된 형태의 납 농도는 A, B 시료에서 각각 2268.8 및 272.6mg/kg으로 0.1N HCl에 용해해서 측정 한 농도 875.5, 154.1mg/kg보다 현저히 높게 나타났다.

농경지 토양 B에서 구조적으로 결합된 형태의 구리의 농도는 높지 않은데 비해 흡착돼있는 형태의 납과 구리 농도는 각각 272.6 및 144.9mg/kg으로 토양오염 우려기준과 대책기준을 각각 초과하

는 수준이었다. 우리나라 농경지의 납과 구리 평균 농도 5.3mg/kg과 3.9mg/kg(환경부, 1998)⁶⁾을 고려하면 B토양의 중금속 오염도는 매우 높아 외부 오염원에 기인한 것으로 보인다. 한편 A 및 E 토양은 흡착되어 있는 형태의 납, 구리, 카드뮴이 우려할 만한 수준에 있는 광미로서 주변 토양을 오염시킬 가능성을 가지고 있는 것으로 보인다.

3.3 추출 액을 달리하여 측정된 토양 중 중금속 농도사이의 관계

토양오염 공정시험방법⁷⁾에서는 토양 중 중금속 농도 측정방법으로 0.1N HCl 용액을 사용한 용출 시험방법을 제시하고 있다. 그러나 이 방법은 한 가지 용출액만을 사용하여 중금속 농도를 일률적으로 측정하는 방법이다. 따라서, 이 방법이 토양 내에 흡착 및 결합 등 여러 형태로 존재하며 각기 다른 거동특성을 보이는 중금속의 오염도를 측정하는 적절한 방법인가에 대한 검토가 요구된다. 이러한 필요에 따라 이 방법과 단계적 추출 법으로 측정된 농도 중 3단계인 산에 용해되는 형태(acid soluble form), 이동성 있는 중금속 형태로 알려진 흡착된 형태(adsorbed form), 그리고 총 중금속 농도(8 단계의 합) 사이의 관계를 알아보기 위해 Fig. 1을 제도하였다. Fig. 1은 구리에 대한 상관관계 분석 결과를 나타낸다. 이에 따르면 구리의 경우에 0.1N HCl로 용출하여 측정된 토양 중 구리 농도와 단계적 추출 법에 의하여 조사된 산에 용해되는 형태의 구리 농도사이에는 상관관계수 $r = 0.99$ (데이터수: 9개)였고, 결정계수 $r^2 = 0.987$ 이었다. 이때 (산에 용해되는 형태의 중금속 농도)/(0.1N HCl 용출 농도) 비는 0.60~1.36의 범위에 있으며 평균값은 1.12로 계산되었다. 또한 0.1N HCl를 써서 추출한 농도와 흡착된 형태의 구리농도사이의 상관관계수 $r = 0.99$ 로 나타났다. 이 때의 평균 비례계수는 1.37로 나타났다. 한편 0.1N HCl 용

Table 4. Sequential extraction results referred to soil and mine tailing.

sample ID	metal	total	existing type															
			adsorbed forms						structural metal forms									
			water soluble		exchange eable		acid soluble		Mn oxide occluded		organically bound		amorphous Fe oxide occluded		crystalline Fe oxide occluded		residual	
c	f	c	f	c	f	c	f	c	f	c	f	c	f	c	f	c	f	
A	Cd	10.3	0.5	4.5	4.1	39.4	1.1	10.6	0.3	2.4	2.1	20.0	0.6	6.2	0.3	2.5	1.5	14.5
		1712.0	34.7	2.0	23.1	1.4	833.6	48.7	39.9	2.3	16.3	1.0	200.3	11.7	136.4	8.0	427.5	25.0
		4003	50.1	1.3	52.3	1.3	2166.0	54.1	33.9	0.8	59.2	1.5	615.6	15.4	967.8	24.2	57.6	1.4
B	Cd	10.3	0.3	3.2	4.3	41.8	0.7	6.5	0.4	3.6	2.3	22.1	0.3	2.4	0.1	1.3	2.0	19.1
		198.4	3.2	1.6	20.5	10.3	121.1	61.0	11.8	6.0	12.0	6.0	8.5	4.3	10.6	5.3	10.6	5.4
		369.6	6.9	1.9	60.6	16.4	205.1	55.5	28.8	7.8	22.4	6.1	25.7	7.0	13.7	3.7	6.5	1.8
E	Cd	215.7	0.6	0.3	6.8	3.2	51.9	24.0	7.7	3.6	3.6	1.7	3.3	1.5	2.6	1.2	139.3	64.6
		1719.0	0.6	0.0	6.0	0.3	835.5	48.6	271.9	15.8	70.0	4.1	114.4	6.7	100.8	5.9	320.2	18.6
		6932.0	9.7	0.1	55.4	0.8	3254.0	46.9	1702.0	24.6	286.7	4.1	585.7	8.4	218.1	3.1	820.2	11.8

c : concentration, mg/kg f : fraction. %

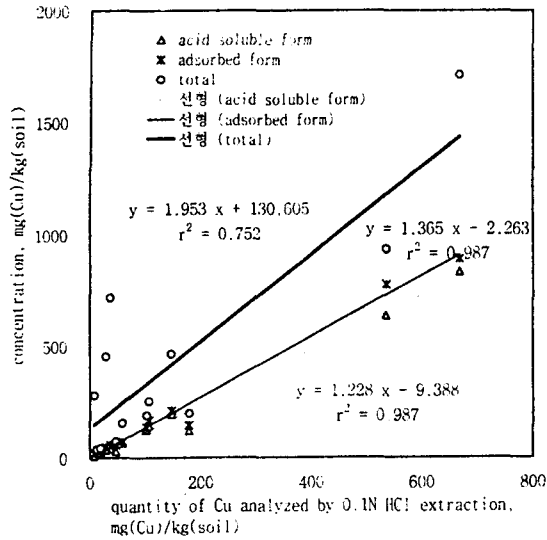


Fig. 1. Comparison of the quantities of copper extracted by using 0.1N HCl with those extracted by using sequential extraction reagents

출 농도와 총 중금속 농도사이의 상관관계는 $r = 0.87$ (데이터수: 9개)로서 앞의 두 경우에서보다는 낮은 값을 보이지만 이 경우에도 역시 두 농도 사이에는 상당한 상관관계가 있음을 알 수 있다.

납과 카드뮴의 경우에도 단계적 추출법으로 측정한 농도와 0.1N HCl로 추출해서 측정농도간 상관관계는 구리와 비슷한 경향을 나타낸다. 따라서, 본 실험에 따르면 0.1N HCl로 용출하여 측정

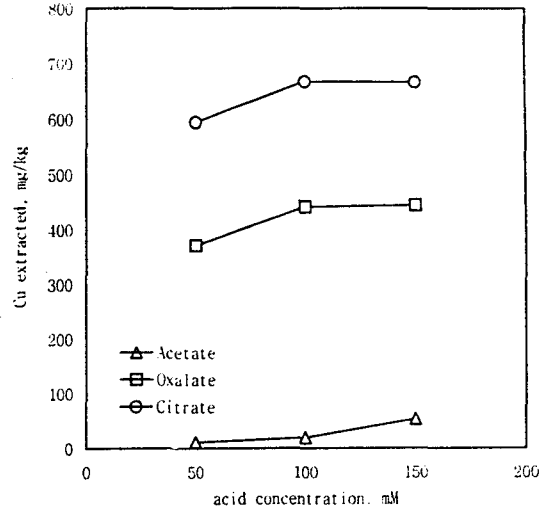


Fig. 2. Quantity of copper extracted by using three organic acids

한 중금속 농도는 토양 속에 흡착되어 존재하는 이 동성 중금속의 농도에 비례하고 또한, 두가지 농도 사이에는 서로 밀접한 상관관계를 나타내므로 이 방법이 토양 속 중금속의 위해도를 간접적으로 평가할 수 있는 적절한 방법으로 이해된다.

3.4 세척제별 세척능력 비교

초산, 옥살산, 구연산등 세 가지 저분자 유기산을 사용하여 토양 중 구리에 대한 세척능력을 비교

Table 5. Stability constants of reaction between organic acids and cations at conditions of 25 °C and 0.1 M ionic concentration (unless otherwise indicated).

organic acid	H ⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
acetic	4.56	1.83	2.15	1.93
succinic	5.20	2.60	2.80	2.72
oxalic	3.82	4.84	4.00a	3.89
citric	5.69	5.90	4.08b	3.15

a : at 25°C, 0.16 M, b : at 25°C, 2.0 M

하는 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2.에 나타내었다. 토양으로부터 용액으로 이동한 구리 양은 실험에 사용한 유기산의 종류에 따라 현저히 다르게 나타났다. 유기산별 세척능력 크기는 Citrate>Oxalate Acetate의 순서를 나타내었는바 이는 이미 알려진 바²⁾와 같다. 초산, 옥살산, 구연산과 Cu²⁺간의 안정도 상수는 Table 5에서 보는 바와 같이 각각 1.83, 4.84, 5.90으로 구연산에서 가장 높은 값을 나타내며²⁾, 이 값이 높으면 가용성 금속과 유기물간의 착물화 반응이 보다 잘 일어나 용액 중에 추출된 금속의 양이 증가된다. 따라서 금속-배위자 안정도 상수의 크기는 추출할 수 있는(extractable) 금속 순서와 동일한 순서를 갖는다²⁾. 카드뮴과 납의 경우에도 이들 유기산들 중 구연산의 세척능력이 가장 크게 나타났다.

3.5 유기산 농도 및 세척액/토양 혼합비가 중금속 제거효율에 미치는 영향

중금속 오염 토양 세척실험에서 용액중의 유기산 농도가 중금속 제거율에 미치는 영향을 알아보기 위해 구연산 농도 및 세척액/토양 혼합비(이후 '혼합비'라 한다)를 달리하여 실험한 결과를 Fig. 3.~Fig. 5.에 나타내었다.

Fig. 3은 구연산 농도를 증가시키면 토양 중 카드뮴 제거율은 증가함을 나타내고 있다. 구연산 농도 25mM일 경우 카드뮴 제거율은 혼합비에 영향을 받지 않았으며 54.4~57.6%로 거의 일정하였다. 동일한 혼합비에서 유기산 농도 증가에 따른 제거율 향상 정도는 100mM 이상에서는 현저하지 않은 것 같다. 특히 혼합비가 10:1 이상 되는 구간에서는 유기산 농도를 100mM에서 150mM로 증가시켜도 카드뮴 제거율은 크게 향상되지 않았다. 또한, 유기 리간드 농도는 일정하게 유지한 채 혼합비를 증가시키면 카드뮴 제거율은 증가하였으며 구연산 농도증가에 따른 제거율 증가폭은 혼합비 10:1 이상 구간에서 감소하는 것으로 나타났

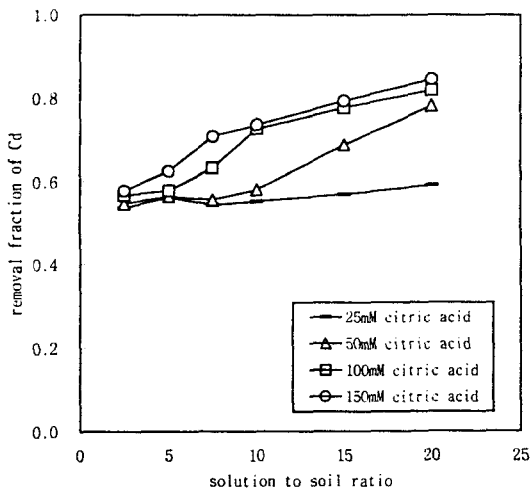


Fig. 3. Removal fraction of cadmium in case of using citric acid for initial concentration of 27.8mg(Cd)/kg(soil)

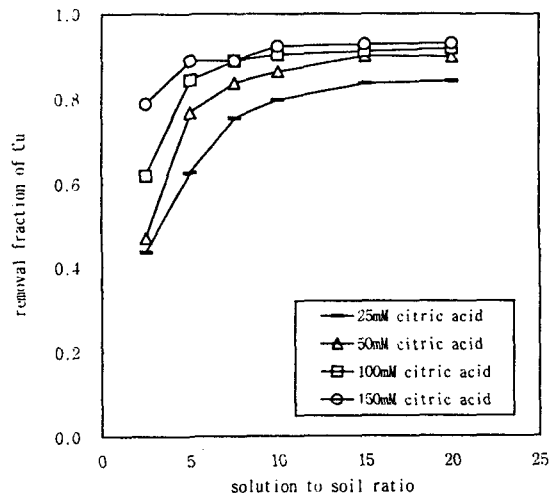


Fig. 4. Removal fraction of copper in case of using citric acid for initial concentration of 667.5mg(Cu)/kg(soil)

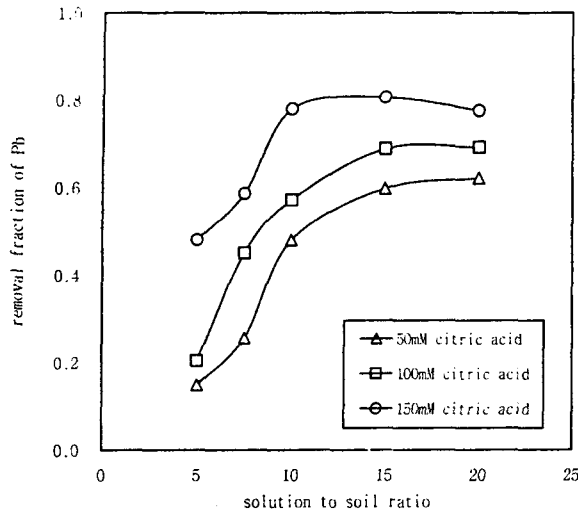


Fig. 5. Removal fraction of lead in case of using citric acid for sample A with initial concentration of 875.5mg(Pb)/kg(soil)

다. 즉 $Eff = 1 - \exp(-ARB)$ (여기서 R은 혼합비이고 A, B는 유기산 종류와 농도에 따라 달라지는 상수)의 관계가 성립되는 것 같다. 실제로 세척법을 이용하여 토양 정화사업을 실행할 때는 초기 시설비와 플랜트 운전비에서의 차이를 종합적으로 검토해서 결정해야 할 것이나 Fig. 3.은 카드뮴 27.8mg/kg으로 오염된 이 토양의 경우 구연산 농도 100mM, (세척액/토양)혼합비 10:1 조건에서 세척하는 것이 경제적인을 나타내고 있다.

토양 중 구리의 초기 농도가 비교적 고농도인 A 시료에 대하여 혼합비 및 구연산 농도를 다르게 적용하여 세척실험 한 결과를 Fig. 4.에 나타내었다. 구리 제거효율은 유기산 농도 및 혼합비 증대에 따라서 커짐을 알 수 있다. 동일한 혼합비에서 세척액 중 유기산 농도를 높이면 구리 및 납의 제거효율은 증가하였다. Fig. 4.와 Fig. 5.는 이 때의 제거효율 증가폭이 금속에 따라 달라짐을 나타내는

것 같다. 또한 혼합비 10:1 이상 구간에서는 세척액/토양 혼합비 증가에 따른 금속제거효율 향상효과가 그보다 작은 혼합비의 경우에 비해 아주 낮은 수준을 보였다. 따라서 혼합비를 10:1 이상으로 증가시키는 것은 바람직하지 못한 것 같다.

3.6 세척액 pH가 중금속 제거효율에 미치는 영향

구연산 세척액의 초기 pH를 달리하여 용출조작한 후 각 세척액 중의 중금속 농도를 측정하여 Table 6.에 나타내었다. 표에서 보면 납과 카드뮴은 pH 6.0 이상 조건에서 중금속 용출량이 급격하게 감소하는 경향을 보이지만 구리의 경우에는 급격한 변화는 나타나지 않았다.

또한, 납과 구리로 복합 오염된 A, B 토양 시료에 대하여 두 가지 중금속의 동시 제거를 목적으로 구연산 세척법을 적용할 때 바람직한 세척액 pH 영역을 결정하기 위해 세척액 pH에 따른 A 및 B 토양시료의 중금속 제거율을 각각 Fig. 6. 및 Fig. 7.에 나타내었다.

먼저, A 토양의 경우에는 pH 2.4~5.5 범위에서 150mM 구연산을 세척액/토양 혼합비 10:1로 적용하였을 때 납과 구리 두 중금속 모두의 오염도를 70~95% 저감할 수 있는 것으로 나타났다. 중금속 제거율이 높게 나타난 pH범위에서 납과 구리의 제거율을 비교해 보면 각 pH 값에서 구리가 납보다 항상 현저히 높게 나타났으며 그 차이는 약 20~30%였다. 한편, 납과 카드뮴은 pH 5.5이상에서 제거율이 급격하게 감소하였다. 이러한 감소 현상은 pH가 5.5이상으로 증가하면 금속이 수산기와 반응하여 토양표면에 침전하기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 구리의 경우에는 pH변화에 따른 제거율의 급격한 감소나 증가 현상이 없었다. 그 이유를 추정해 보면, Cu-citrate 착물의 안정도상수가 5.90으로 다른 착물에 비해 매우 높기 때문에 pH 변화에 민감하지 않은 것으로 보인다.

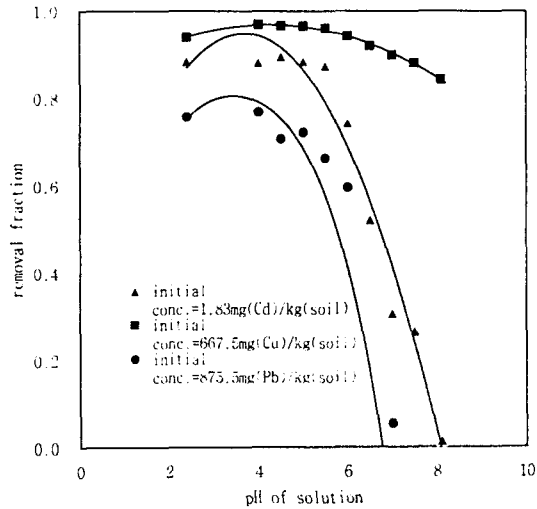


Fig. 6. Metal removal fraction according to pH of solution for washing soil A

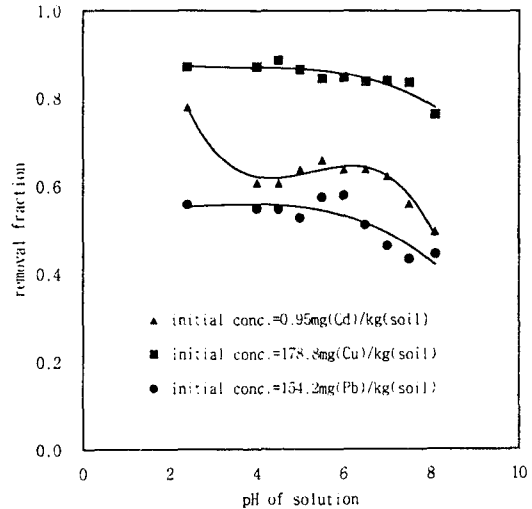


Fig. 7. Metal removal fraction according to pH of solution for soil B

Table 6. Metal concentrations in wastes solution according to initial pH of fresh solution, mg(metal)/kg(soil)

metal \ pH	2.4	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.1
Pb (soil A)	671.1	1156.0	1399.0	1624.0	1452.6	755.1	421.5	336.8	194.6	—
Cu (soil A)	581.0	687.0	682.6	697.8	678.8	777.5	841.5	720.6	599.7	—
Cd (soil E)	31.0	31.2	30.0	26.8	25.1	16.1	16.2	13.1	12.6	10.6

B토양에서는 Fig. 6.에서와 같은 급격한 제거율 감소현상은 나타나지 않았다. 따라서, 침전을 포함한 토양-세척액 간의 금속분배는 세척액의 초기 pH나 중금속 초기농도 등 단일인자에 영향을 받는 다기보다는 이러한 인자들 외에도 토양의 고유한 물리화학적 특성에 복합적으로 관련되어 있음을 알 수 있다. Fig. 6. 및 Fig. 7.을 비교해 보면 pH(5.5일 때, 납과 구리에 대하여 공통적으로 A 토양에서의 제거효율이 B토양에서의 제거효율보다

높게 나타났는데 이는 토양의 중금속 농도가 증가하면 토양-중금속 결합체의 평균 결합에너지 값은 반대로 떨어지기 때문인 것 같다⁹⁾.

3.7 SDS 첨가가 구연산을 사용한 중금속 세척에 미치는 영향

환경부보고¹⁰⁾에 따르면 구연산을 사용한 토양세척에서 납의 제거율 향상에 SDS(Sodium

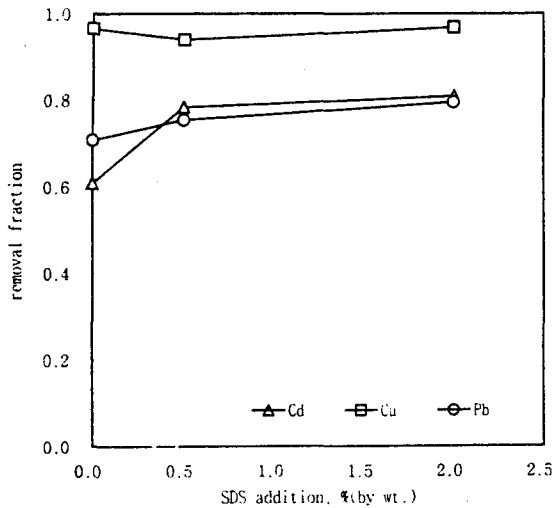


Fig. 8. Effect of SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) addition to citric acid on metal removal

Dodecyl Sulfate)첨가가 효과적이다. 이 첨가제를 세척 용액에 대한 중량 비로 0.5%와 2.0% 투입하여 진탕하고 SDS농도(%)에 따른 중금속 제거율 변화관계를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8.은 납뿐만 아니라 카드뮴 제거율도 SDS를 첨가하면 증가함을 나타내고 있다. 특히 카드뮴 제거율이 크게 개선되는 것으로 나타났으며 세척 용액 중 농도가 0.5% 되도록 SDS를 투입하면 카드뮴은 구연산만을 사용하였을 때 제거율 60.9%에서 17.5% 증가한 78.3% 제거율을 나타내었다.

카드뮴 제거를 위해 SDS를 0.5%이상 농도가 되도록 첨가할 필요는 없는 것 같다.

납의 경우에는 세척액 중 SDS농도 2.0%일 때 제거율이 79.4%로 SDS를 투입하지 않았을 때의 70.7%에 비해 약 9% 개선되는 것으로 나타났다. 구리의 경우에는 납, 카드뮴과는 달리 SDS투입에 따른 제거율 향상 효과는 나타나지 않았다. 그러나 구리는 구연산만을 사용한 세척실험에서 96.6%로 높은 제거율을 나타냈기 때문에 더 이상의 제거율을 기대하기 위해 첨가제 사용을 고려할 필요가 없는 것으로 판단된다.

3.8 이동성 중금속 제거 효과

150mM 구연산으로 세정한 토양에 대하여 단계적 추출 법을 적용하여 다시 세척실험하고 이동성 중금속 제거율을 조사하여 그 결과를 Table 7.에 나타내었다. 이 표에 따르면 A 토양 내 중금속 중 이동성 납과 구리의 79.7%와 79.3%가 각각 제거되었다. 또한, B 토양 중 이동성 있는 납, 구리 및 카드뮴은 모두 60%이상 제거된 것으로 나타났다. 따라서, 구연산 세척용액을 사용한 토양세척은 토양 내에 존재하는 이동성 중금속 농도를 저감시켜 실질적으로 토양정화 효과를 나타내는 방법임이 확인되었다.

3.9 동역학

Table 7. Sequential extraction results for soil samples before and after citric acid washing.

soil ID	metal	adsorbed metal forms, mg(metal)/kg(soil)		
		before washing	after washing	removal fraction, %
A	Pb	2268.8	461.7	79.7
	Cu	891.4	184.7	79.3
E	Pb	3318.6	1048.3	68.4
	Cu	842.1	317.0	62.4
	Cd	59.2	22.1	62.7

구연산을 이용한 토양 세척 실험에서 중금속 용출이 평형에 이르는 시간을 알아보기 위하여 용출 시작 후 각 시간별로 세척용액의 일부를 채취하여 중금속 농도를 측정함으로써 토양에 잔류하는 구리 양을 구한 결과를 Fig. 9.에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 진탕 시작 후 초기 40분동안 구리 용출이 납 및 카드뮴에 비해 현저히 빠르게 일어난다. 이 경계 시간은 진탕 강도, 세척액 농도, 단위중량 토양중의 중금속 초기함량 등에 따라 달라질 것으로 보인다.

즉, 기존 연구결과들⁹⁻¹³에서 밝혀진 바와 같이 토양으로부터 중금속의 제거는 초기에 빠르게 일어나며 70% 이상의 중금속 제거가 진탕 시작 후 1시간 안에 일어났다. 세척실험 시작 후 2.5시간 후에 準 평형이 이루어졌다고 보아지나 초기 1시간 동안 토양으로부터 제거된 카드뮴, 구리, 납량은 각각 전체 제거 양의 89.8%, 73.3%, 73.1%였다. 따라서 경제성을 고려한 세척조작시간은 약 1시간이 적절해 보인다. 세척에 의해 토양으로부터 중금속이 제거되는 반응을 고찰하기 위해 Fig. 9.를 제도

하였으며, Eq(1)의 반응차수 x 를 결정하기 위해 Fig. 10.을 제도하였다.

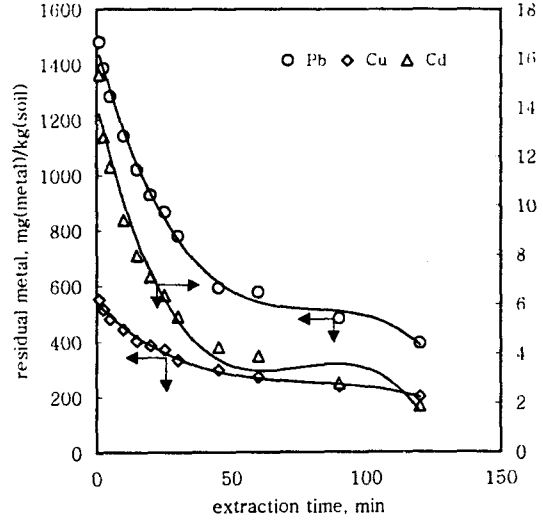


Fig. 9. Metal residual according to extraction time

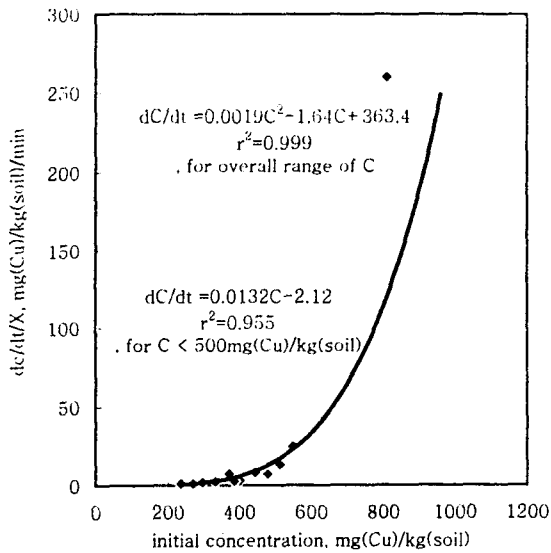


Fig. 10. Examination of reaction order for copper

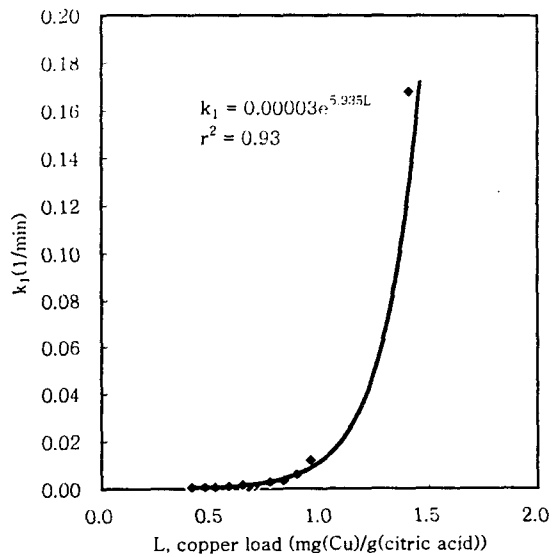


Fig. 11. Variation of reaction rate constant with copper load for first order reaction

$$dC/dt = -k_1 C^x \quad (1)$$

여기서 k_1 : 반응속도 상수
 x : 반응차수

Fig. 10.에서 나타낸 바와 같이 구연산을 사용한 중금속 용출은 반응 토양 중 초기 중금속 농도가 비교적 높을 경우에는 2차 반응이고 얼마 후 잔류농도가 낮을 경우에는 1차 반응이므로 잔류농도 C와 용출시간 t의 관계(Fig. 9)데이터를 써서 $\log C$ vs t 그림을 그리고 기울기 k_1 을 구하여 k_1 Vs metal load(mg(metal)/unit citric acid wt.)을 제도하면 Fig. 11.과 같다. 토양 중 중금속 농도가 대체로 낮은 경우의 1차 세척반응 시 속도상수 k_1 은 토양 중 잔류농도에 따라 지수 함수적으로 커짐을 알 수 있다.

4. 결 론

카드뮴, 구리, 납의 초기 농도가 각기 다른 광미 시료 및 농경지 토양시료에 대해 저분자 유기산을 사용한 세척정화 실험을 수행한 결과 다음 결론을 얻었다.

1. 초산, 옥살산, 구연산 등 세 가지 저분자 유기산들을 사용하는 경우 상대적 능력을 비교한 결과 세 가지 중금속 모두에 대하여 구연산의 세척능력이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이 세척능력 순위는 인위적으로 오염시킨 토양 시료들에 대한 검토결과와 동일하다.
2. 현장세척 시설을 계획하기 앞서 실험실에서 batch식 조사를 통해 최상의 정화를 위한 최적 세척제, (세척액/토양)혼합비 및 세척액 농도를 결정할 수 있으며, 저분자 유기산을 사용한 토양 세척시 중금속 제거율은 $\eta = 1 - \exp(-AR^B)$ (여기서 R: 혼합비, A, B: 세척액 농도에 따라 달라지는 상수)로 표현될 수 있다.

3. 납과 구리로 복합 오염된 광미는 구연산을 사용한 세척법을 적용하여 그 오염도를 원하는 수준까지 저감할 수 있으며 구연산의 초기 pH는 5.5이하로 조작하는 것이 높은 세척효과를 위해 바람직하다.
4. 구연산 세척액에 의한 세척조작이 끝난 정화된 토양에 대하여 단계적 추출법을 적용하여 이동성 중금속의 제거 효율을 조사한 결과 토양 내 이동성 중금속의 62%~80%가 구연산 세척법으로 제거된 것으로 나타났다. 따라서 이 정화법은 토양 중 이동가능성 있는 중금속을 제거하여 실질적인 토양정화 효과를 나타내는 방법임이 확인되었다.

참 고 문 헌

1. 환경부. 1997. 환경백서. 72-75
2. Sun Ki. Kang. 1994. The mobilization of heavy metals from contaminated soil using low molecular weight organic acids. Department of Chemical Engineering Oregon State University.
3. Brian E. Reed, Associate Member, ASCE, Patrick C. Carriere, and Roderic Moore. 1996. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCL, EDTA, and CaCl2. J. Environ. Eng. 122:48-50.
4. W.P. Miller, D. C. Martens, and L. W. Zelazny. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 50:598-601.
5. 환경부. 1999. 토양환경보전법. 별표2
6. 환경부. 1998. '97 토양측정망 운영결과. 7-8
7. 환경부. 1998. 토양오염공정시험방법. 122-135
8. R. Naidu and R. D. Harter. 1998. Effect of different organid ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. Soil. Sci. Soc. Am. J.62:644-650.

9. Steven R. Cline and Brian E. Reed. 1995. Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques. *J. Environ. Eng.* 121:700-705.
10. 환경부. 1995, 1996. 오염토양 정화기술개발 제1단계 1, 2차년도 연차보고서. 166-187
11. Tuin. B. J., and Tels, M. 1990. Extraction kinetics of six heavy metals from contaminated clay soils. *J. Environ. Technol.* 11:541-554.
12. Van Benschoten. J. E., Reed, B. E., Matsumoto, M. R., and McGarvey, P. J. 1991. Effects of iron oxides on soil washing a metal contaminated sandy soil. *Water Environ. and Technol.* 66:168-174.
13. Benjamin. M. M., and Leckie, J. O. 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid and interface Sci.* 79:209-221.