

세척을 통한 중금속(Cd, Zn)으로 오염된 토양의 정화

백정선·현재혁·조미영·김수정

충남대학교 환경공학과

Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Washing Process

C. S. Paek · J. H. Hyun · M. Y. Cho · S. J. Kim

Dept. of Environ. Eng., Chungnam National University

ABSTRACT

Several chemical washing procedures were applied to Zn and Cd contaminated soil. Batch and column tests were performed to determine the metal extraction efficiency as a function of pH and concentration.

Washing efficiencies by water and NaOH are very low but those by HCl, EDTA and Oxalic acid are high. The most efficient washing occurs in case of using HCl because heavy metal is ionized easily at the condition of low pH.

EDTA and Oxalic acid are also effective to extract Zn and Cd because they have a high complexation affinity for heavy metals forming active surface complexes. More Zn is released than Cd is and release trend is increased as pH is decreased and concentration of washing solution is increased.

When heavy metal contaminated soil is remediated, HCl and EDTA are more effective to remove Zn than others are. Meanwhile HCl and Oxalic acid are more effective to remove Cd than others are.

Key words : Zinc, Cadmium, pH, complex, Washing solutions(water, HCl, NaOH, EDTA, Oxalic acid)

요약문

본 연구는 중금속(Zn, Cd)으로 오염된 토양을 여러 세척 용제(물, mineral acid, chelating agent, organic acid)를 가지고 탈착시켜 제거하는 실험으로 pH와 농도에 따라 회분식과 연속식 실험을 병행하였다.

물과 NaOH에 의한 세척 효과는 거의 없는 것으로 나타났으며 HCl, EDTA, Oxalic acid에 의한 세척 효과는 매우 높게 나타났다. HCl에 의한 세척효과가 가장 높은 이유는 낮은 pH에 의한 중금속의 이온화 현상에 의한 것으로 사료되며 EDTA, Oxalic acid의 효과가 높은 것은 용해도를 증가시켜 중금속 이온과 많은 착물을 형성하기 때문이다.

또한 Zn이 Cd보다 대체적으로 탈착율이 좋았으며 일반적으로 제거 경향은 pH가 낮을수록, 세척 용제의 농도가 높을수록 탈착율이 증가하였다. 중금속으로 오염된 토양 복원시 Zn의 세척 용제로는 HCl과 EDTA를, Cd의 세척 용제로는 HCl과 Oxalic acid를 가지고 세척을 함으로써 효과적으로 정화되는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 아연, 카드뮴, pH, 착염, 세척 용제(물, HCl, NaOH, EDTA, Oxalic acid)

1. 서론

토양 오염은 산업과 생산활동, 즉 인간의 활동에 의하여 만들어진 여러 가지 물질이 토양에 들어감으로써 그 성분이 변화되어 환경에 악영향을 미치는 것으로 원인물질은 유기물, 무기염류, 중금속류 그리고 합성화합물 등이 있다. 특히 카드뮴, 구리, 아연, 납, 비소 등의 중금속류는 분해되지 않아 거의 영구적으로 잔존하며 인간에게 유해한 오염물질로 작용하고 있다. 따라서 최근 산업활동에 의해 중금속으로 오염된 토양을 복원시키고 깨끗히 재생 시킴으로써 토양오염에 노출된 인간을 구하는데 많은 관심이 일고 있다.

카드뮴은 도로의 재료 및 자동차의 윤활유나 타이어에 함유되어 있어 도로 근방의 토양에 상대적으로 많이 집적되어 있으며 중독시 이따이이따이

병을 일으킨다. 증상으로는 구토, 두통, 호흡곤란 등을 일으키며 모든 중금속 중에서 수은과 함께 독성이 매우 높다. 아연은 금속도료와 합금의 주원료로 산, 알칼리에 쉽게 부식되며 농도가 5 mg/l 이상일 때 맛을 내고 색깔을 띠기 때문에 문제점이 있다. 반면에 동식물에 없어서는 안될 중요한 원소이기도 하다.

본 연구에서는 토양 중 중금속(Cd, Zn)을 제거하는 방법으로 물, mineral acid, chelating agent, organic acid 등에 의한 토양 세척 시 여러 영향 인자를 고려하여 적용시킴으로써 각종 중금속에 대해 가장 효과적인 세척 용제를 찾아 중금속으로 오염된 토양을 효과적으로 처리하는데 그 목적이 있다.

2. 방법 및 재료

2.1 방 법

토양 세척 실험은 자연 토양(# 40 × 60 mesh)에 인위적으로 중금속(Cd, Zn)을 오염시킨 후 여러 세척 용제(물, HCl, NaOH, EDTA, Oxalic acid 등)를 가지고 pH와 농도에 따라 회분식 실험과 연속식 실험을 병행하였다.

모든 실험은 상온에서 이루어졌으며 시료는 0.45 μm pore size 의 멤브린 필터로 고액 분리한 후 중금속(Cd, Zn)의 농도를 Standard Methods¹⁾에 따라 전처리를 시행한 후 AAS(Atomic Absorption Spectrometer)로 측정하였다.

2.2 재 료

토양은 대전 제 4공단 내의 지역에서 오염된 표토층을 채취하였으며 먼저 토양의 물리적인 성질을 알아보기 위해 기본 물성 실험²⁾(중금속 오염 농도, pH, 유기물 함량, 수분 함량, particle size distribution, CEC³⁾ 등)을 공해공정시험법에 따라 행하였으며 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

2.3 인위적 토양 흡착 실험

채취한 토양의 중금속 함유량이 매우 적어 중금속(Cd, Zn)을 인위적으로 오염시킨 후 토양 세척 실험을 행하였다. 먼저 중금속을 농도별(20, 50, 100 mg/l)로 일정량의 토양에 1 : 20, 1 : 100(w : v)으로 혼합한 후, 혼합된 토양을 100 ml seal vial에 넣어 25℃, 120 rpm으로 진탕시켜 회분식 흡착 실험을 행하였으며 이에 가장 높은 흡착율을 보인 것을 가지고 모든 탈착 실험을 행하였다.

2.4 토양 세척 실험⁴⁾

2.4.1 회분식 실험⁵⁾

Cd, Zn의 농도가 20 mg/l로 오염된 토양 5 g 을 100 ml의 세척 용제(물, HCl, NaOH, EDTA, Oxalic acid 등)가 들어 있는 각각의 seal vial에 넣고 25℃ 수욕상에서, 120 rpm의 속도로 72 시간 동안 진탕 실험을 행하였다.

세척 용제의 농도는 HCl, NaOH를 0.1 M로 정하고 EDTA, Oxalic acid를 0.01, 0.1 M로 정하여 농도에 따른 세척 효과를 비교 분석하였다.

시료는 시간상 변화를 관찰하기 위하여 1, 2, 3, 6, 12, 24, 48, 72 시간에 각각 탈착율을 비교하였으며 각 시간별 pH를 측정하여 pH의 영향에 대

Table 1. Physical properties of sample soil

| 물리적 성질 | | 측정치 |
|-------------------------------|-----------------------|--------|
| Cd(mg/kg) | | 0.1 이하 |
| Zn(mg/kg) | | 0.8 |
| pH | | 7.43 |
| 유기물 함량(%) | | 3.09 |
| 수분 함량(%) | | 9.07 |
| CEC(meq/100 g) | | 8.2 |
| particle size distribution(%) | sand(2 ~ 0.05 mm) | 90.47 |
| | silt(0.05 ~ 0.002 mm) | 4.08 |
| | clay(< 0.002) | 5.45 |

해서도 알아보았다.

2.4.2 연속식 실험⁶⁾

∅ 1 cm × H 15 cm의 컬럼에 오염된 토양 8 g을 충전시킨 후 각각의 세척 용제를 1.5 ml/min의 유량으로 주입시켰다. 토양 8 g을 이용하여 건조 밀도가 1.7 g/cm³가 되도록 다짐하였으며 컬럼의 Bed volume은 4.712cm³, HRT는 3.14 min으로 유지시켰다. 또한 고상과 액상의 반응이 다른 주위의 반응에 영향을 받지 않도록 NaNO₃를 이용하여 이온 강도를 0.05 M로 유지시켰다. 회분식 실험과 마찬가지로 시간별로 유출수를 채취하여 0.45 μm 멤브린 필터를 통과시켜 고액 분리한 후 AAS로 측정하여 오염물질의 탈착능을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인위적 토양 흡착 실험

중금속을 농도별(20, 50, 100 mg/l)로 일정량의 토양에 1 : 20, 1 : 100(w : v)으로 반응시켜 실험한 결과를 표 2에 나타내었다.

그 결과 Cd, Zn의 농도가 각각 20 mg/l인 중금속을 5 g : 100 ml에 흡착시켰을 때 가장 좋은 흡착율을 보이고 있으며 최대 흡착율은 각각 Zn이

89.68%, Cd가 85.96%를 보이고 있다.

또한 흡착 경향은 일반적으로 중금속의 농도가 감소할수록, 토양 : 용액의 비가 증가할 수록 높은 흡착율을 보이고 있다.

3.2 토양 세척 실험

3.2.1 회분식 실험

회분식 실험 결과 각각의 용제에 따른 Zn와 Cd의 탈착율을 표 3에 나타내었으며 세척 용제별 시간에 따른 pH 변화와 탈착의 결과를 그림 1, 2, 3에 각각 나타내어 비교하였다.

표 3에 나타난 바와 같이 Zn, Cd 모두 물, NaOH에 의한 탈착율은 거의 없는 것으로 나타났으며 HCl에 의한 탈착율이 Zn은 97.17%, Cd은 93.73%로 가장 높게 나타났다. 또한 EDTA와 Oxalic acid 역시 비교적 높은 탈착율을 보이고 있는데 Cd은 EDTA가 Oxalic acid보다, Zn은 Oxalic acid가 EDTA보다 상대적으로 높은 탈착율을 보이고 있다.

EDTA와 Oxalic acid의 농도별 탈착율은 농도가 높은 0.1 M EDTA, Oxalic acid가 0.01 M의 용액보다 높은 제거율을 보이고 있으며 대체적으로 모든 세척 용제를 비교하여 보았을 때 Cd보다는 Zn의 탈착율이 상대적으로 높게 나타났다.

Table 2. Heavy metal adsorption onto soil in different concentrations and mixture ratios

| 중금속 토양 : 용액 | Cd | | | | | |
|----------------|--------------|--------|---------|--------------|--------|---------|
| | 1 g : 100 ml | | | 5 g : 100 ml | | |
| 농도 | 20 ppm | 50 ppm | 100 ppm | 20 ppm | 50 ppm | 100 ppm |
| 흡착 정도(%) | 48.28 | 34.08 | 22.06 | 85.96 | 75.84 | 46.04 |
| 중금속 토양 : 용액 | Zn | | | | | |
| | 1 g : 100 ml | | | 5 g : 100 ml | | |
| 농도 | 20 ppm | 50 ppm | 100 ppm | 20 ppm | 50 ppm | 100 ppm |
| 흡착 정도(%) | 42.44 | 33.66 | 16.16 | 89.675 | 69.52 | 36.66 |

Table 3. Effect of soil washing with various washing solutions in batch test

| solution | 탈착율(%) | |
|--------------------|--------|-------|
| | Zn | Cd |
| 물 | 1.84 | 1.84 |
| 0.1 M HCl | 97.17 | 93.73 |
| 0.1 M NaOH | 0.31 | 0.14 |
| 0.1 M EDTA | 90.18 | 89.46 |
| 0.01 M EDTA | 83.87 | 84.1 |
| 0.1 M Oxalic Acid | 95.84 | 59.12 |
| 0.01 M Oxalic Acid | 85.6 | 54.67 |

그림 1은 세척 용제 중 물과 0.1 M HCl, 0.1 M NaOH를 가지고 세척한 결과를 나타내고 있다. 그 결과 Zn, Cd 모두 물과 NaOH에 의한 탈착율은 매우 낮았으나 HCl에 의한 탈착율은 매우 높게 나타났다.

HCl에 의한 탈착율이 매우 높은 이유는 낮은 pH에 의해 중금속이 쉽게 이온화되어 토양에서 용액으로 용출되어 나오기 때문이다. Zn, Cd 모두

초기 빠른 시간에 대부분의 양이 용출되었으며 두 개의 중금속 모두 12 시간 이후부터 거의 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 산을 이용하면 중금속으로 오염된 토양을 쉽게 처리할 수 있을 뿐 아니라 중금속이 포함된 leachate를 간단한 침전 방법으로 처리할 수 있는 장점이 있지만 강산의 사용으로 인한 다른 구성성분의 용해로 토양의 물리화학적 구조의 변화가 일어나며 토양의 산성화

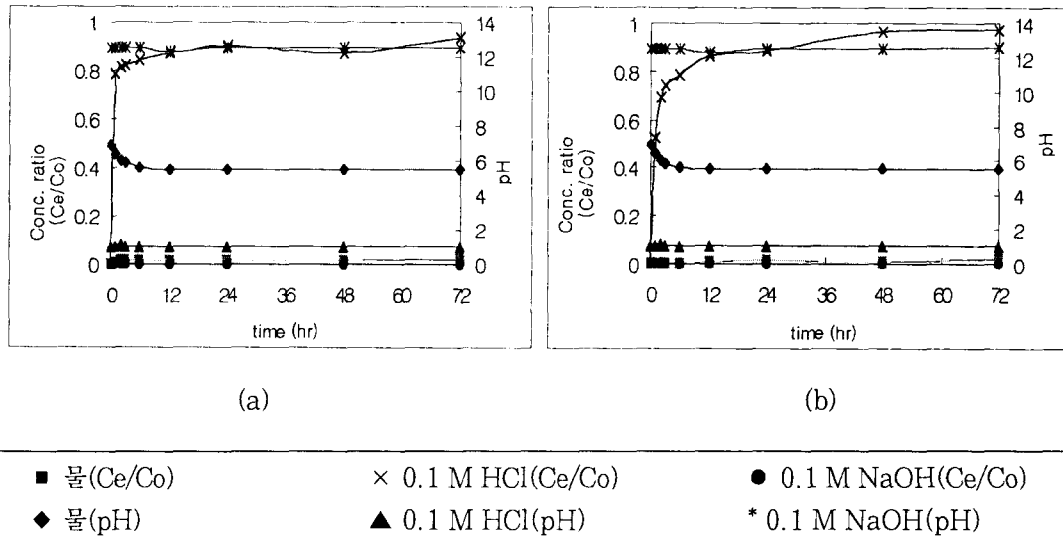


Fig. 1. Desorption of (a) zinc, and (b) cadmium with various washing solutions(water, NaOH and HCl) as a function of pH and time in batch test

문제도 발생하기 때문에 사용에 제약이 따른다.

시간이 경과하여도 pH는 초기 1.02에서 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며 Zn이 Cd보다 탈착율이 약간 높게 나타났다. 물과 NaOH는 두 개의 중금속에 거의 세척 효과가 없는 것으로 나타났고 pH의 변화는 물이 초기 6.92보다 5.52로 다소 감소하는 경향을 보이고 있으나 제거율에는 거의 영향을 미치지 못하고 있으며 NaOH 역시 12.5에서 거의 변화가 없는 것을 보이고 있다.

그림 2는 EDTA⁷⁾를 가지고 세척한 결과를 나타내고 있다. Zn, Cd 모두 높은 탈착율을 보이고 있는데 그 이유는 EDTA는 용해도를 증가시켜 중금속 오염물질에 높은 착물 형성을 이루기 때문이다. 즉, 토양으로부터 중금속 이온이 빠져나와 용액에서 EDTA와 많은 착물을 형성하기 때문에 비교적 높은 탈착율을 보이고 있다. EDTA 농도에 따른 탈착율을 비교해 본 결과 Zn, Cd 모두 0.1 M EDTA를 가지고 세척을 하였을 때 높은 제거율을

보이고 있으며 탈착율은 Zn이 90.18%, Cd이 89.46%로 거의 비슷한 결과를 보이고 있다. 따라서 EDTA의 농도가 높으면 높을수록 탈착율이 높은 것을 알 수 있다.

pH는 0.1 M EDTA가 초기 4.20에서 4.09로, 0.01 M EDTA가 초기 4.12에서 3.95로 약간 감소하는 경향을 보이고 있지만 경미한 감소로 인하여 pH에 의한 중금속 탈착율의 변화는 크게 없는 것으로 나타났다. 따라서 EDTA에 의한 중금속의 탈착은 pH에 의한 것보다 착물 형성에 따른 것으로 사료된다.

위에서 설명한 바와 같이 EDTA는 중금속 제거에 뛰어나며 pH 변화에 민감하지 않아 사용하기에 좋으나 chelate complex들이 수용액에서 아주 안정하기 때문에 leachate 처리가 어려운 단점이 있다.

그림 3은 Oxalic acid⁸⁾에 의한 중금속 세척 결과를 나타내고 있다. Oxalic acid 역시 EDTA와

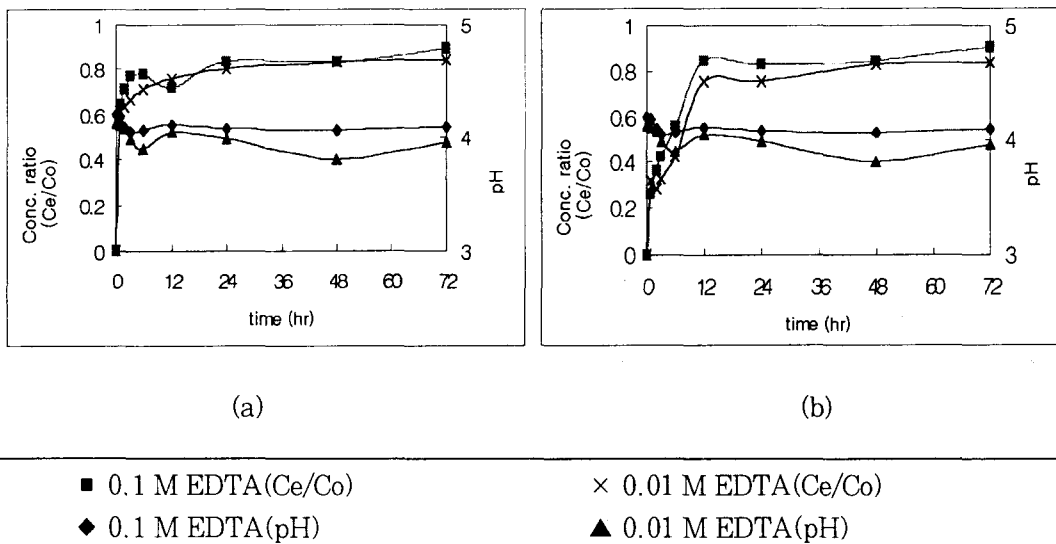


Fig. 2. Desorption of (a) zinc, and (b) cadmium using 0.1 M and 0.01 M EDTA as a function of pH and time in batch test

마찬가지로 중금속에 높은 착물을 형성하며 pH가 비교적 낮기 때문에 탈착율이 높은 것으로 사료된다. 두 개의 중금속 탈착율이 비슷한 EDTA와는 달리 Oxalic acid는 확연하게 Zn이 Cd보다 높은 탈착율을 보이고 있으며 Zn의 탈착율은 95.84%, Cd의 탈착율은 54.67%를 각각 나타내고 있다. 이것은 표 4를 보면 알 수 있듯이 Zn이 Cd보다 formation constant(Zn 3.40, Cd 2.73)가 상대적으로 커 Oxalic acid와 착물을 더 잘 형성하기 때문이다.

일반적으로 pH가 낮을수록, 용제의 농도가 증가할수록 높은 탈착율을 보이고 있다.

3.2.2 연속식 실험

연속식 실험 결과 각각의 용제에 따른 Zn와 Cd의 탈착율을 표 5에 나타내었으며 세척 용제별 시간에 따른 pH 변화와 탈착의 결과를 그림 4와 5에 각각 비교하여 나타내었다.

표 5를 살펴보면 모든 연속식 실험 결과는 회분식 실험의 결과와 같은 경향을 보이고 있으나 대체

Table 4. Equilibria relevant to the system(Martell and Smith¹¹, 1976, CRC, 1977)

| Metal | log formation constants for 1 : 1 complex(25 °C) | |
|-----------|--|------|
| | Oxalate | EDTA |
| Pb | 4.16 | 17.7 |
| Zn | 3.40 | 16.5 |
| Cd | 2.73 | 16.5 |
| Fe(III) | 7.60 | 26.5 |

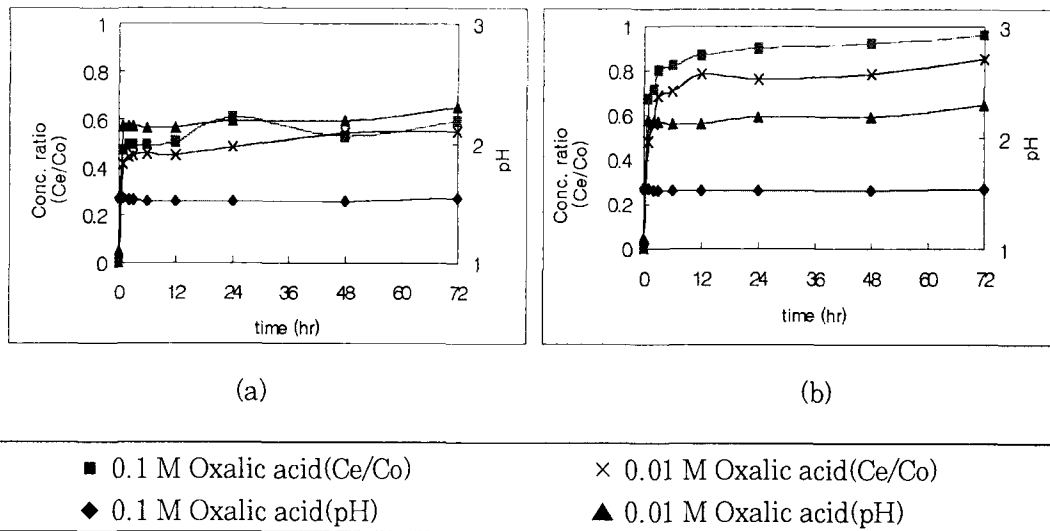


Fig. 3. Desorption of (a) zinc, and (b) cadmium using 0.1 M and 0.01 M Oxalic acid as a function of pH and time in batch test

적으로 탈착율은 회분식 실험보다 약간 감소하는 것을 볼 수 있다.

Zn, Cd 모두 물에 의한 탈착율은 거의 없는 것으로 나타났으며 HCl에 의한 탈착율은 Zn이 91.82%, Cd이 90.54%로 가장 높게 나타났다. EDTA와 Oxalic acid 역시 비교적 높은 탈착율을 보이고 있으며 회분식 실험과 마찬가지로 Cd은 EDTA가, Zn은 Oxalic acid가 상대적으로 높은 탈착율을 보이고 있다.

그림 4는 물과 0.1 M HCl에 의한 Zn와 Cd의

탈착율 결과를 나타내고 있다. HCl은 높은 탈착율을 보이고 있고 두 중금속 모두 초기에 빠른 탈착율을 보이고 있으나 물은 거의 탈착이 되지 않고 있다.

0.1 M HCl로 세척시 약 30 Bed Vol.에서 Cd은 85%, Zn은 75%의 탈착율을 보이고 있어 초기에 빠른 탈착을 볼 수 있으며 Cd, Zn 모두 약 100 Bed Vol. 이후에 탈착되는 양이 거의 없는 것으로 나타났다.

0.1 M HCl의 높은 탈착율은 회분식 결과와 같

Table 5. Effect of soil washing with various washing solutions in column test

| Agent | 탈착율(%) | |
|-------------------|--------|-------|
| | Zn | Cd |
| 물 | 1.24 | 0.92 |
| 0.1 M HCl | 91.82 | 90.54 |
| 0.1 M EDTA | 77.91 | 82.69 |
| 0.1 M Oxalic acid | 89.31 | 52.21 |

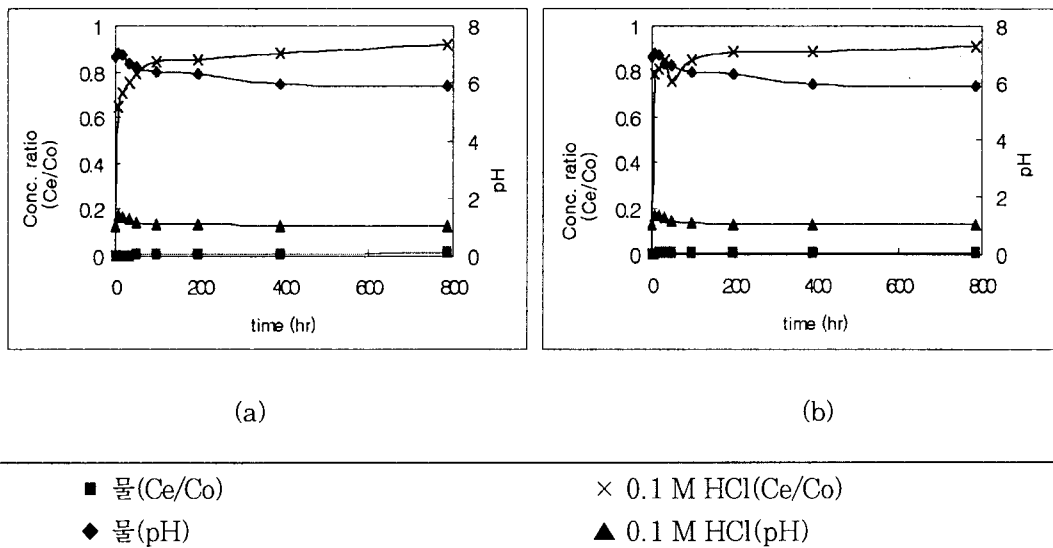


Fig. 4. Cumulative desorption of (a) zinc, and (b) cadmium using ionized water and 0.1 M HCl as a function of pH and time in column test

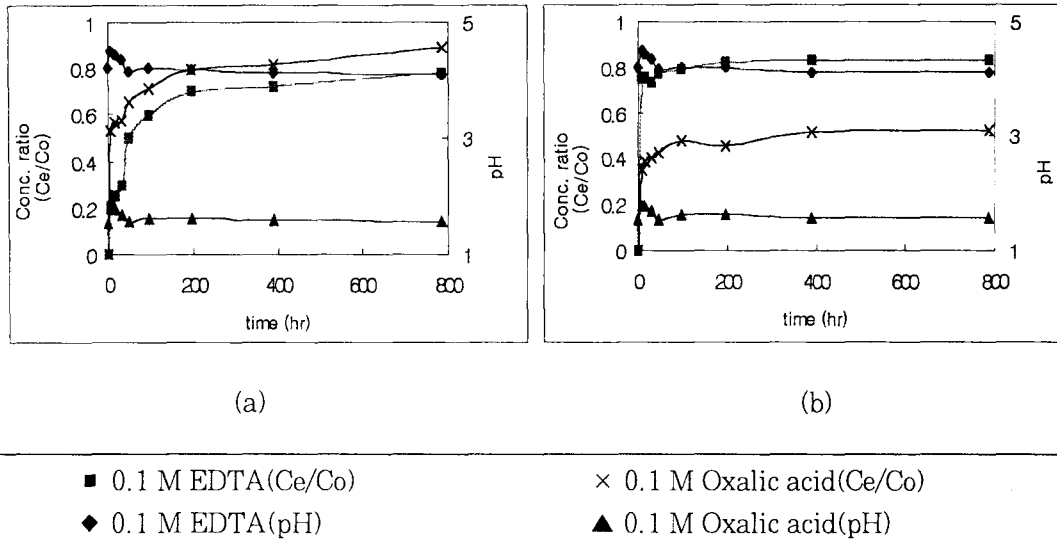


Fig. 5. Cumulative desorption of (a) zinc, and (b) cadmium using 0.1 M EDTA and 0.1 M Oxalic acid as a function of pH and time in column test

이 낮은 pH에 의한 중금속의 이온화 현상 때문이다. pH는 물과 HCl 모두 초기에 약간 증가했다가 시간이 지남에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다.

그림 5는 EDTA⁷⁾와 Oxalic acid⁸⁾에 의한 Zn와 Cd의 탈착을 결과이다. 0.1 M EDTA로 세척시 Cd은 약 30 Bed Vol.에서 75%, Zn은 50%의 탈착을 보이고 있어 Cd이 Zn보다 초기에 빠른 탈착을 보이고 있으며 또한 더 높은 탈착율을 보이고 있다. Cd은 약 30 Bed Vol. 이후에 거의 탈착되는 양이 없었고 Zn은 약 200 Bed Vol. 이후에 탈착되는 양이 거의 없어 Zn의 탈착 반응이 오랫동안 느리게 진행되는 것을 알 수 있다.

반면에 0.1 M Oxalic acid로 세척시 초기 30 Bed Vol.에서 Cd은 40%, Zn은 55%를 보이고 있어 EDTA와는 반대로 Zn가 Cd보다 높은 탈착율을 보이고 있으나 EDTA 보다는 완만한 탈착율을 보이고 있다. Zn은 약 200 Bed Vol.에서, Cd은 약 100 Bed Vol. 이후에 탈착되는 양이 거의 없는 것으로 나타났으며 pH의 변화는 다른 것과

마찬가지로 초기에 약간 증가하다가 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. EDTA와 Oxalic acid에 의한 탈착율이 비교적 높은 이유는 용해도를 증가시켜 중금속에 높은 착물을 형성하여 토양으로부터 중금속 이온이 많이 빠져나오기 때문이며 Zn은 Oxalic acid로 세척시, Cd은 EDTA로 세척시 높은 탈착율을 나타내었다.

4. 결 론

한편, 위의 모든 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 인위적 토양 흡착 실험시 Cd, Zn의 농도가 각각 20 mg/l인 중금속을 5 g : 100 ml에 흡착시켰을 때 가장 높은 흡착율을 보이고 있으며 최대 흡착율은 각각 Zn이 89.68%, Cd가 85.96%이다.
- (2) 토양 세척 실험 결과 물과 NaOH에 의한 탈착율은 거의 없는 것으로 나타났다.

- (3) HCl에 의한 토양 세척이 가장 높은 탈착율을 보이고 있는데 이것은 낮은 pH에 의한 중금속의 이온화 현상 때문이다.
- (4) EDTA와 Oxalic acid에 의한 탈착도 비교적 높았는데, 이는 착물 형성에 의해 용해도를 증가시켜 토양으로부터 중금속 이온이 많이 빠져나오기 때문이다.
- (5) 연속식, 회분식 실험 모두 Cd은 EDTA가 Oxalic acid보다, Zn은 Oxalic acid가 EDTA 보다 상대적으로 높은 탈착율을 보이고 있다.

이를 종합하여 보면 중금속으로 오염된 토양 복원시 Zn의 세척 용제로는 HCl과 EDTA가 효과적이며 Cd의 세척 용제로는 HCl, Oxalic acid가 효과적인 것으로 나타났다. 이를 활용하여 각각의 중금속을 세척시킨다면 오염된 토양을 좀더 효과적으로 정화시킬 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition(1995)
2. 동화기술, 폐기물·수질오염 공해공정시험방법(1995)
3. 농촌진흥청 농업기술 연구소, "토양화학 분석법 - 양이온 치환 용량 분석법"(1988)
4. Shuzo Tokunaga, "Soil Pollution : State-of the Art in Japan and Soil Washing Process", Clean Tech., Dec., 126 ~ 129(1996)
5. Judy Hessling, Barbara Bruce Locke, Michael Taylor, and Michael Sazbo, "Results of Treatment Evaluations of a Contaminated Synthetic Soil", JAPCA 39, 294 ~ 304(1989)
6. Allen P. Davis, "Washing of Zinc(II) from Contaminated Soil Column", Journal of Env. Eng., 174 ~ 185(1995)
7. Han-Cheng Chang, and Egon Matijevic, "Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 92, No.2, 479 ~ 488(1983)
8. H. A. Elliott and N. L. Shastri, "Extractive Decontamination of Metal-Polluted Soils Using Oxalate", Water, Air, and Soil Pollution, 335 ~ 346(1999)
9. A. E. Martell and R. M. Smith, Equilibria relevant to the system(1976)