

EDTA와 붕산 혼합용출제를 이용한 중금속으로 오염된 토양의 처리에 관한 연구(II): 카드뮴 및 크롬

이종열¹ · 김용수² · 권영호³ · 공성호^{4*} · 박신영³ · 이창환³ · 성혜련⁴

¹이름다운환경건설(주), ²이알엠코리아(주), ³한라건설(주) 기술연구소, ⁴한양대학교 화학공학과

A Study of Heavy Metal-Contaminated Soil Remediation with a EDTA and Boric acid Composite(II): Cd and Cr

Jong-Yeol Lee¹ · Yong-Soo Kim² · Young-Ho Kwon³ · Sung-Ho Kong^{4*} ·
Shin-Young Park³ · Chang-Hwan Lee³ · Hae-Ryun Sung⁴

¹Beautiful Environmental Construction Co. Ltd.

²ERM KOREA LIMITED

³Halla Engineering & Construction Corp.

⁴Department of Chemical Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

To investigate the optimal operation factors in applying *Soil Flushing Process*, which use EDTA and boric acid composite as a flushing reagent, to the Cd(cadmium) and Cr(chromium) contaminated sites, Cd and Cr remediation rate was investigated at various experimental conditions; as EDTA concentration was increased from 0.001M to 0.1M, Cd remediation rate was increased from 73.2% to 98.5%; as boric acid concentration was increased from 0.001M to 0.1M, Cr remediation rate was increased from 59.2% to 99.0%. In the experiments using 0.005M of EDTA and 0.005M of boric acid composite as a flushing reagent at different pH regimes, Cd remediation rate was decreased from 92.4% to 80.9% as the pH was increased from 3 to 7. But Cr remediation rate was more effective (70.4%) at pH 5 compared to the other pHs. Furthermore, at pH 5, Cd and Cr remediation rate was investigated at different molecular ratio of [EDTA]/[Boric acid]; the optimized [EDTA]/[Boric acid] ratio was 0.01M/0.1M for Cd contaminated site and, as the concentration of boric acid was increased over 0.1M, Cr remediation rate was also increased. So the similar results were shown in the experiments using real contaminated soils which were sampled from a mining and a industrial area.

Key words : Chromium, Cadmium, EDTA, Boric acid, Soil flushing

요 약 문

카드뮴과 크롬으로 오염된 토양에 EDTA 와 붕산 혼합용출제를 주입하는 토양수세법(Soil flushing)을 적용 시 최적 운전조건을 결정하기 위해서 여러 가지 반응조건에서 카드뮴과 크롬의 제거효율을 측정하였다. 카드뮴의 제거효율은 EDTA 농도가 0.001M에서 0.1M로 증가하면서 73.2%에서 98.5%로 25.3%증가하였으며, 크롬의 제거효율은 붕산의 농도가 0.001M에서 0.1M로 증가하면서 59.2%에서 100%로 40.8%가 증가하였다. 서로 다른 특성을 갖고 있는 카드뮴과 크롬 오염토양에 pH가 3,5,7로 조정된 0.005M EDTA 와 0.005M 붕산 혼합용출제를 주입하여 제거효율을 측정한 결과 카드뮴의 제거효율은 pH가 3에서 7로 증가함에 따라 92.4%에서 80.9%로 감소하였으며, 크롬의 제거효율은 pH 5에서 70.4%로 가장 높았다. pH 5에서 EDTA&붕산 혼합용출제의 농도비를 변화시키면서 카드뮴의 제거효율을 측정한 결과 [EDTA]:[붕산] = 0.01M:0.1M에서 가장 효율적이며, 크롬의 제거효율은 [붕산]의 주입농도가 0.1M

*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2004. 2. 11 게재승인일 : 2004. 12. 10

질의 및 토의 : 2005. 2. 28 까지

이상일 때 가장 효율적인 것으로 조사되었다. 광산지역과 산업지역에서 채취한 실제오염토양에 적용한 실험에서도 비슷한 결과를 얻었다.

주제어 : 크롬, 카드뮴, EDTA, 붕산, 토양수세법

1. 서 론

일반적으로 유기성 오염물질은 토양미생물에 의해 분해되거나 식물에 의해 흡수, 강우 등에 의한 용탈, 화학적인 산화 등으로 일정기간이 경과된 후에 토양 중에서 없어진다. 그러나 중금속과 같은 난분해성 물질은 자연적으로 제거되지 않을 뿐만 아니라 토양 속에 잠재해 있다가 식물이나 지하수를 통해 인체와 동식물에 섭취되어 독성을 나타낼 수 있다. 따라서 1996년 구리, 납 등 11개 항목을 토양오염물질로 지정한 “토양환경보전법”이 제정되었으며 그 내용은 다음과 같다(Table 1).

중금속 중에서 카드뮴과 납은 광산지역에서 대부분 발견될 수 있으며, 6가 크롬은 대부분의 산업지역에서 발견될 수 있는 독성이 매우 강한 유독물질로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 카드뮴, 납, 6가 크롬 등으로 오염된 토양에 동시에 적용이 가능한 복원기술을 개발하고자 하였다. 중금속으로 오염된 토양의 복원기술 중 토양수세법은 처리 효율면에서나 비용면에서 효과적이기 때문에 널리 사용되는 복원공법으로써 무기산 (질산, 인산, 붕산 등), 계면활성제, 또는 유기산 (EDTA, NTA, 시트릭산, 옥살산 등)을 주입하여 중금속을 제거하는 기술이다¹⁻³⁾. 특히, 유기산은 다른 용출제와 비교해서 중금속 제거효율이 높은 것으로 알려져 있으나, 유기산만을 오염토양에 주입

할 경우 토양공극이 막힘에 따라 중금속의 제거효율이 감소하는 것으로 조사되었다. 유기산만을 주입 시 발생할 수 있는 이러한 문제점들을 개선하고자 앞선 연구에서는 EDTA 및 붕산의 혼합용출제를 주입하여 용출제의 투과 속도를 증가시킴으로써 오염토양으로부터 납의 제거효율을 증가시켰다. 따라서 본 연구에서는 카드뮴과 크롬으로 오염된 토양에 EDTA 및 붕산의 혼합용출제를 주입하여 카드뮴과 크롬의 제거효율을 측정함으로써 그 적용가능성을 평가하였으며, 최적의 운전조건을 조사하였다.

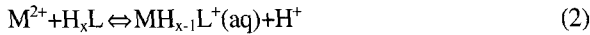
2. 이론적 배경

토양수세법을 이용한 중금속 오염토양 처리기술에서 사용 가능한 저분자량 유기산으로는 아세트산, 시트릭산, 옥살산 등이 있으며, 고분자량 유기산으로는 Nitrilotriacetic Acid (NTA), Ethylenediamine Tetraacetic Acid (EDTA) 등이 있다. 특별히 EDTA는 중금속과 강력하게 결합하며, 생성된 착물의 용해도가 높기 때문에 오염토양으로부터 중금속의 제거에 효율적인 것으로 알려져 있다⁴⁾. 인체에 강한 독성을 나타내는 대부분의 중금속(M^{2+})은 EDTA (H_4L)와 공유결합 또는 배위결합을 통해서 복합체($MH_{x-1}L^+$)를 형성하게 되는데 아래 식 (1)과 (2)는 토양표면에 흡착된 중금속의 탈착과정을 나타내고 있다.

Table 1. Heavy metal standard of Soil Environment Conservation Law

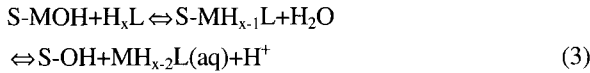
항목	토양오염 우려기준(mg/kg)		토양오염 대책기준(mg/kg)	
	가 지역	나 지역	가 지역	나 지역
카드뮴	1.5	12	4	30
구리	50	200	125	500
비소	6	20	15	40
수은	4	16	10	40
납	100	400	300	1,000
6가크롬	4	12	10	30
유기인 화합물	10	30	-	-
PCB	-	12	-	30
시안	2	120	5	300
페놀	4	80	10	50
BTEX	-	80	-	200
TPH	-	2,000	-	5,000

가 지역: 지적법 제5조 제1항의 규정에 의한 전·답·과수원·목장용지·임야·학교용지·하천·수도용지·공원·체육용지·유원지·종교용지 및 사적지.
나 지역: 지적법 제5조 제1항의 규정에 의한 공장용지·도로·철도용지 및 잡종지.



(S: 토양표면, M: 2가 금속, A: 용액내 존재하는 금속)

이러한 반응을 통해서 형성된 (MH_{x-1}L⁺)착체는 지하수내 용해도가 높기 때문에 오염토양으로부터 쉽게 제거되어질 수 있다. 둘째로 중금속의 탈착과정은 중금속이 금속 수화물을 구성하는 것으로 설명될 수 있다(식 (3)).



이러한 반응은 주로 EDTA에 포함되어 있는 카르복실기 (R-COOH)에 의해서 유도되어진다. 아래 Fig. 1은 EDTA와 중금속의 결합형태를 나타내고 있다.

그러나 이와 같은 중금속과 EDTA 착물은 토양 및 지하수의 산화·환원조건에 따라서 침전되거나, 토양표면에 흡착될 수 있기 때문에, 잠재적으로 토양공극을 막음으로써 용출제의 투과속도를 감소시킬 수 있다⁵⁾. 그러나 무기산을 EDTA와 혼합하여 주입할 경우 토양표면의 특성을 변화시켜 중금속과 EDTA 착물의 재흡착을 방지함으로써 토양공극의 막힘현상을 완화시킬 수 있으며, 흡착되어있는 중금속의 액상에서의 탈착속도를 증가시켜 중금속과 EDTA 착물의 생성율을 증가시키기 때문에 중금속의 제거효율이 증가될 것으로 판단된다.

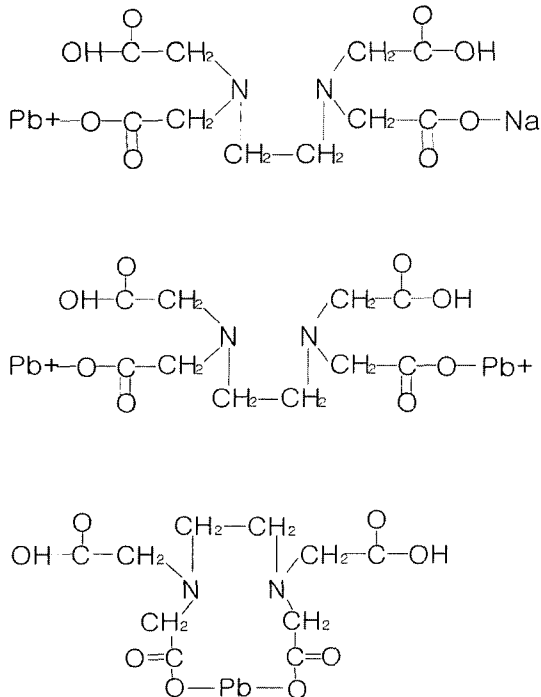


Fig. 1. Complexation of EDTA and heavy metals.

3. 실험방법 및 분석

3.1. 시약 및 오염토양의 조제

제거대상 중금속은 국내 폐광산 지역 및 주변지역에서 많이 발견되는 카드뮴 (Yakuri pure chemicals 98.5%)과 크롬 (Yakuri pure chemicals 98.5%)을 선정하였으며, 용출제로 EDTA (Aldrich 99%)와 붕산(Yakuri pure chemicals co. ltd. 99.5%)의 혼합액을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 증류수는 Milli-Q 정수기(저항치<18Ω)로부터 얻어진 것을 사용하였다.

인공 오염토양의 제조는 0.0198M의 카드뮴과 크롬 용액 2L를 3 kg의 토양과 섞은 후, 공기중에서 약 2일간 충분히 건조시켰다. 건조된 토양은 다시 표준망체로 통과시켜 폴리에틸렌 병에 담아 냉장보관하였다. 조제된 오염토양의 총 오염량은 ICP(Jobin Yvon 138 Ultrace, JV Industrial Corporation) 로 분석을 하였다.

3.2. 회분식 실험에서 중금속 오염토양으로부터 카드뮴과 크롬의 제거

200 ml 용량의 삼각플라스크에 세척액 50 ml와 인공오염 토양 10 g을 혼합한 후 항온 교반기 (G24 Environmental Incubator Shaker, New Brunswick Scientific Corporation Inc.)를 이용해 250rpm, 25°C로 24시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 토양수의 pH를 기록하고 상등수 30 ml를 취해서 원심분리기(HA-1000-3 한일과학상사)를 이용하여 4,000rpm으로 30분 동안 원심분리 시켰다. 원심분리 후 공극크기가 0.45 μm이하인 멤브레인 필터로 여과하여 여과수를 ICP로 분석하였다.

3.3. 컬럼실험을 통한 용출제의 최적 주입조건 확립

토양수세법의 하향식 주입시스템을 모사하기 위해서 내경 5.4 cm, 높이 25.0 cm의 아크릴 컬럼을 제작하였다. 하단부에는 오염토양의 유실을 막기 위해서 철망을 설치하였으며, 컬럼 하부에서 용출제의 흐름을 원활하게 하기 위해서 철망 위에 직경 2mm~4mm의 주문진 표준사를 5 cm 깊이로 설치하였다. 50 g의 오염토양을 컬럼에 충전한 후 상단부에는 용출제의 원활한 주입을 위해서 2mm~4mm 크기의 주문진 표준사를 5 cm 깊이로 충전하였다. 하단부에서 유출되는 용출제를 40 ml 단위로 채취하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 ICP분석을 실시하였다.

3.4. 실제오염토양에서 적용한 현장적용성 평가

토양수세법의 하향식 주입시스템을 모사하기 위해서 내

경 30 cm, 높이 100 cm의 스테인레스 컬럼을 제작하였다. 하단부에는 오염토양의 유실을 막기 위해서 철망을 설치하였으며, 컬럼 하부에서 용출제의 흐름을 원활하게 하기 위해서 철망 위에 직경 2 mm~4 mm 크기의 주문진 표준사를 10 cm깊이로 설치하였다. 오염현장에서 채취한 카드뮴과 크롬으로 오염된 토양 20 kg을 컬럼에 충전한 후, 상단부에는 2 mm~4 mm 크기의 주문진 표준사를 10 cm깊이로 설치하였다. 하단부에서 유출되는 용출제는 40 ml 단위로 채취하여 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과한 후 ICP로 분석하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 토양의 특성조사

인공오염토양을 제조하기 위해서 토양을 충분히 건조시킨 후 No.8~No.27 표준망체를 사용하여 입자별 크기를 분류하였다. 그 결과 74.9% 모래(2.0mm~0.05mm)와 25.1% 실트 및 점토로 구성되어 있는 로움토양으로 조사되었다. 또한, 토양의 중금속 배경값을 알아보기 위해서 토양 내 중금속의 종류와 농도를 분석한 결과 카드뮴의 농도는 <0.02 mg/kg였으며, 크롬의 농도는 <0.1 mg/kg이었다.

4.2. 배치실험을 통한 오염토양으로부터 카드뮴과 크롬의 제거효율 측정

4.2.1. EDTA와 붕산의 농도구배에 따른 카드뮴과 크롬의 제거효율 측정

EDTA와 붕산의 주입농도에 변화를 두어 카드뮴과 크롬의 제거효율을 측정함으로써, 카드뮴과 크롬으로 오염된 토양에서의 EDTA 및 붕산 혼합용출제의 적용가능성을 평가하고자 하였다(Fig. 2, Fig. 3). 오염토양내 중금속의 초기농도를 측정하기 위해서 Triple acid (붕산, 염산, 질산)로 추출한 결과 카드뮴의 초기농도는 $153.5 \times 10^{-3} \text{mg/kg}$ 이었으며, 크롬의 초기농도는 $202.8 \times 10^{-3} \text{mg/kg}$ 로 조사되었다. EDTA와 붕산용액을 A1(0.001M), A2(0.01M), A3(0.1M)로 농도변화를 두어서 카드뮴의 제거효율을 측정한 결과, EDTA의 농도가 0.001M에서 0.1M로 증가함에 따라 제거효율이 73.2%에서 98.5%로 25.3% 증가하였다. 또한 붕산만을 주입한 경우에도 카드뮴 제거효율이 0.7%에서 1.4%로 증가하였으나 전체적으로는 제거효율은 매우 낮았다.

크롬의 제거효율을 측정한 결과, EDTA의 농도를 0.001M에서 0.1M로 증가시킴에 따라 크롬의 제거효율은

63.0%에서 70.6%로 커다란 변화가 없었다. 그러나 붕산의 농도를 0.001M에서 0.1M로 증가시켰을 때 크롬의 제거효율은 59.2%에서 99.0%로 증가되면서 39.8% 증가하였다.

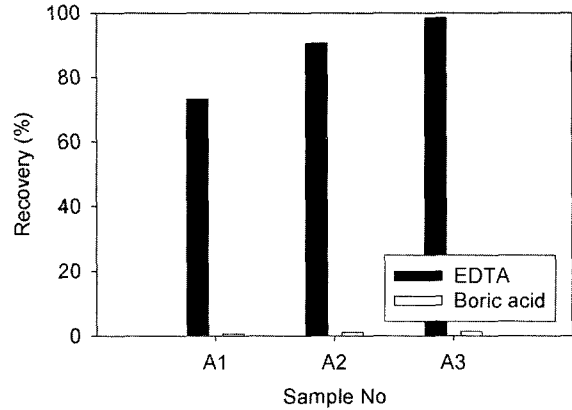


Fig. 2. Removal (%) of Cd versus EDTA & boric acid concentration.

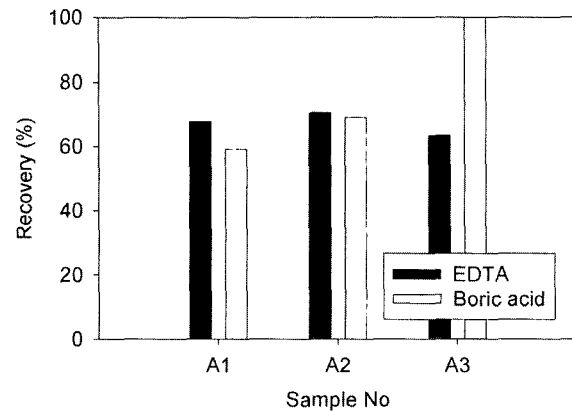


Fig. 3. Removal (%) of Cr versus EDTA & boric acid concentration.

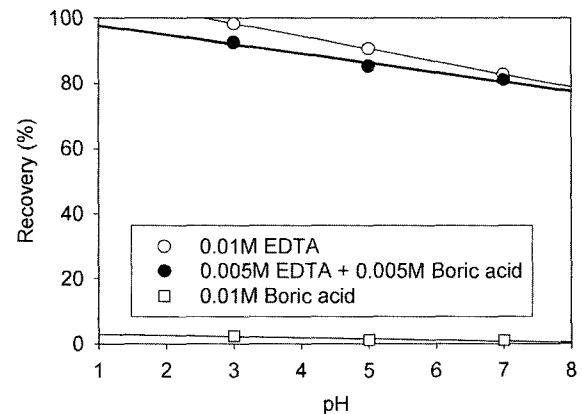


Fig. 4. Removal (%) of Cd versus pH.

이러한 결과는 카드뮴의 제거효율이 EDTA의 농도에 비례한 반면, 크롬의 제거효율은 붕산의 농도에 비례함을 나타낸다. 이처럼 카드뮴과 크롬은 서로 다른 특성을 갖고 있기 때문에 EDTA 및 붕산 혼합용출제 주입 시 최적의 반응조건이 다를 수 있다. 따라서 카드뮴과 크롬의 최적 반응조건을 찾고자 pH의 영향을 조사하였으며, [EDTA]/[붕산]의 농도변화에 따른 제거효율을 측정함으로써 최적 반응조건을 조사하였다.

4.2.2. pH 변화에 따른 카드뮴과 크롬의 제거효율

0.01M의 EDTA용액을 사용하여 pH변화에 따른 카드뮴 제거효율을 측정된 결과 pH가 3에서 7로 증가하면서 제거효율은 98.2%에서 82.6%로 15.6% 감소하였다(Fig. 4). 이는 pH7이하에서 대부분의 카드뮴이 이온상태로 존재하거나 용존상태의 EDTA 및 카드뮴 착물로 존재하는 반면, pH가 7이상으로 증가하면 카드뮴수산화물로 침전되기 때문으로 판단된다. 0.01M의 붕산을 주입할 경우 카드뮴의 제거효율은 2.4%에서 1.0%로 약 1.4%가 감소하였으나, 제거효율이 매우 낮았다. 0.005M의 EDTA와 0.005M의 붕산 혼합용출제의 pH변화에 따른 카드뮴 제거효율을 측정된 결과 pH가 3에서 7로 증가하면서 제거효율이 92.4%에서 80.9%로 감소하였다. 따라서 EDTA 및 붕산 혼합용출제를 카드뮴 오염토양에 주입시 pH를 7이하로 조정할 경우 카드뮴 제거효율이 증가할 것으로 판단된다.

pH변화에 따른 크롬 제거효율을 측정된 결과 0.01M의 EDTA만을 주입한 경우 pH가 3에서 7로 증가함에 따라 제거효율은 64.9%에서 78.4%로 13.5%가 증가하였으나, 0.01M의 붕산만을 주입한 경우에는 71.2%에서 50.6%로 약 20.6%가 감소하였다(Fig. 5). 특히 0.05M의 EDTA와 0.05M의 붕산 혼합용출제를 주입한 경우 제거효율은 61.4%~70.4%였으며, pH5에서의 제거효율이 pH3과 pH7에서의 제거효율 보다 10%가 높았다.

이처럼 크롬은 EDTA 및 붕산 혼합용출제의 최적 pH가 5인 반면, 카드뮴은 pH가 7이하로 감소함에 따라서 제거효율이 증가하였다. 그러나 일반적으로 토양은 pH완충작용을 하기 때문에 인위적으로 pH3이하로 낮추기가 어려우며, 대부분의 토양 pH가 5~6인 점을 고려하여 EDTA-붕산 혼합용출제의 적정 pH를 5로 선정하였다.

4.3. 컬럼실험에서 EDTA 및 붕산 혼합용출제의 농도비 변화에 따른 제거효율 평가

오염토양으로부터 EDTA 및 붕산 혼합용출제의 최적 혼합비율을 결정하고자 [EDTA]/[붕산]의 비를 S1(0.01M/

0.025M), S2(0.01M/0.075M), S3(0.01M/0.1M), S4(0.01M/0.125M), S5(0.01M/0.4M)로 변화를 두어서 카드뮴과 크롬의 제거효율을 측정하였다. 혼합용출제의 주입속도는 0.6ml/min으로 고정하였으며, pH는 5로 조정하였다(Fig. 6, Fig. 7).

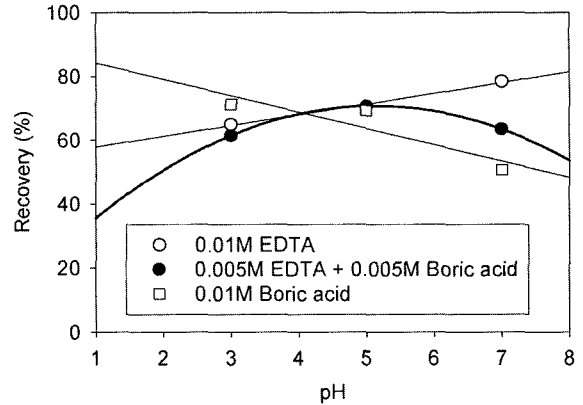


Fig. 5. Removal(%) of Cr versus pH.

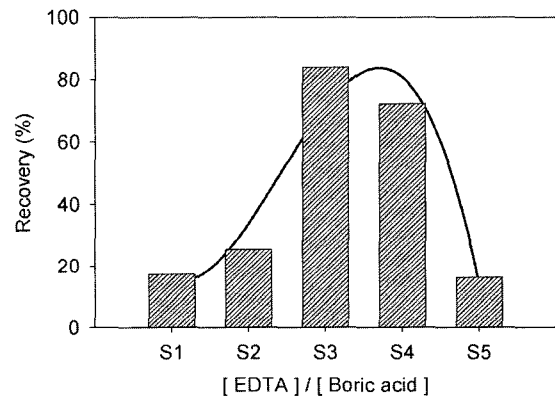


Fig. 6. Removal(%) of Cd versus [EDTA]/[boric acid] composite concentration.

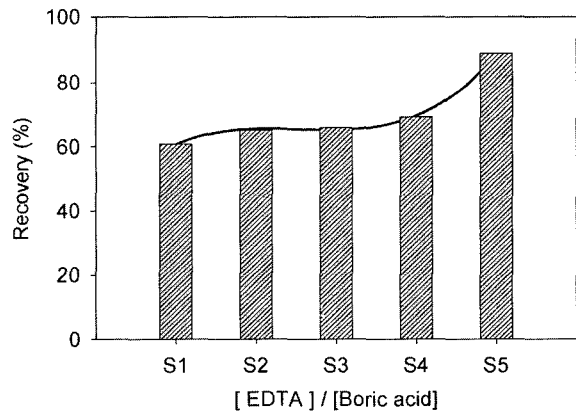


Fig. 7. Removal(%) of Cr versus [EDTA]/[boric acid] composite concentration.

[EDTA]/[붕산]의 농도비를 변화시키면서 카드뮴의 제거 효율을 측정한 결과 0.01M의 EDTA에 붕산의 주입농도를 0.025M에서 0.1M로 증가시킬 경우 제거효율이 18%에서 84%로 64% 증가되었다. 그러나 붕산의 주입농도가 0.1M에서 0.4M로 증가될 경우에는 제거효율이 84%에서 19%로 65%가 감소하였다. 이는 카드뮴의 제거효율에서 붕산의 영향이 미미함을 나타내고 있는 Fig. 2의 배치실험 결과와 상반되는 결과라 할 수 있다. 따라서 [EDTA]/[붕산]의 농도비 변화에 따른 컬럼실험에서 투수율 변화를 측정하였으며, 투수율이 카드뮴 제거효율에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 2에 나타난 것처럼 EDTA만을 주입할 경우, EDTA의 주입농도를 0.01M에서 0.03M로 증가시켰을 때 투수율은 $4.68 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 에서 $4.41 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 로 감소하였으며, 이러한 결과는 실제 오염토양에 EDTA를 주입 시 토양공극이 막힘에 따라 용출제의 투수율이 급격하게 감소할 수 있음을 나타내는 결과이다. EDTA 및 붕산 혼합용출제에서 붕산의 농도변화에 따른 용출제의 투과계수 변화를 측정한 결과, 붕산의 농도가 0M에서 0.1M로 증가함에 따라 투과율은 $4.68 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 에서 $6.98 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 로 49.1% 증가하였다. 이는 EDTA에 붕산을 혼합할 경우 토양공극의 막힘현상이 완화됨으로써 카드뮴의 제거효율이 증가될 수 있음을 나타내는 결과이다. 그러나 붕산의 주입량이 0.1M에서 0.4M로 증가될 경우 투수율은 $6.98 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 에서 $7.80 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 로 증가하였지만, 카드뮴의 제거효율은 84%에서 19%로 약 65%가 감소하였다. 따라서 EDTA 및 붕산 혼합용출제를 적용 시 최적의 농도비는 [EDTA]:[붕산]=0.01M:0.1M로 조사되었다. 이처럼 오염토양에 EDTA만을 주입할 경우 카드뮴의 탈착효율은 증가되지만 동시에 투수율이 감소하기 때문에 붕산을 첨가하여 투수율을 증가시키으로써 카드뮴 제거효율을 높게 유지시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 투수율이 $6.98 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 이하인 실트 또는 점토에서는 붕산의 주

입농도를 증가시키으로써 투수율을 증가시켜야 하며, 투수율이 10^{-4}cm/sec 이상인 모래에서는 EDTA의 주입농도를 증가시키으로써 카드뮴을 보다 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 3에서 붕산만을 주입할 경우 붕산의 농도가 0.001M에서 0.1M로 증가함에 따라 크롬의 제거효율은 59.2%에서 99%로 39.8% 증가하였으며, Fig. 7의 컬럼실험에서도 붕산의 농도가 0.025M에서 0.4M로 증가할 경우 크롬의 제거효율이 60.7%에서 88.7%로 증가하였다. 이처럼 오염토양으로부터 크롬을 제거하기 위해서 EDTA 및 붕산 혼합용출제를 주입할 경우 최적의 농도비는 0.01M의 EDTA에 대해서 붕산의 주입농도가 0.1M 이상인 경우 제거효율이 최적인 것으로 조사되었다. 따라서 크롬과 함께 카드뮴으로 오염된 토양을 동시에 처리할 경우 [EDTA]/[붕산]농도비를 [0.01M]/[0.1M]로 조정함으로써 전체적으로 높은 제거효율이 기대될 수 있을 것으로 판단된다.

4.3. EDTA 및 붕산을 적용한 실제 오염토양의 중금속 제거효율 평가

국내 OO시에 위치하고 있는 OO광산에서 채취한 오염토양과 OO공단에서 채취한 오염토양에 EDTA 및 붕산 혼합용출제를 주입하여 카드뮴과 크롬의 제거효율을 측정하였다. 오염토양의 중금속 배경값을 알아보기 위해서 용출시험을 실시한 결과 오염토양내 카드뮴의 농도는 49.6 mg/kg로 조사되었으며, 크롬의 농도는 16 mg/kg로 조사되었다. 이는 국내 토양오염 '나'지역 우려기준값을 초과하는 수치이다. 오염토양에 대한 채분석을 통해서 입도 분석을 실시한 결과 OO광산에서 채취한 오염토양은 70.1% 모래(2mm~0.05mm)와 29.9% 실트 및 점토로 구성되어있었으며, OO공단에서 채취한 오염토양은 72.9% 모래(2mm~0.05mm)와 28.1% 실트 및 점토로 구성되어 있는 로움토양으로 조사되었다. 컬럼실험에서 혼합액의 주입속도는 5ml/min으로 고정하였으며, [EDTA]/[붕산]의 농도비를 0.01M/0.025M, 0.01M/0.1M, 0.01M/0.4M로 변화를 두어서 제거되는 카드뮴과 크롬의 농도를 측정하였다. Fig. 8과 Fig. 9는 혼합용출제 주입 시 Pore volume(컬럼을 통과한 용출액 부피 ml/컬럼 내 토양공극 부피 ml)에 따른 카드뮴과 크롬의 추출효율을 나타내고 있다.

카드뮴의 제거효율은 [EDTA]/[붕산]의 몰비 0.01M/0.025M, 0.01M/0.1M, 0.01M/0.4M에서 28%, 37%, 34%였으며, 크롬의 제거효율은 30%, 32%, 58%로 조사되었다. 이러한 연구결과를 통해서 EDTA 및 붕산의 혼합용출제를 카드뮴으로 오염된 토양에 적용 시 최적의

Table 2. Permeability of different [EDTA]/[boric acid] composites in soil matrix

[EDTA] / [boric acid]	Permeability (cm/sec)
0.03M / 0M	$4.41 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$
0.01M / 0M	$4.68 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$
0.01M / 0.025M	$5.12 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$
0.01M / 0.075M	$6.35 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$
0.01M / 0.100M	$6.98 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$
0.01M / 0.125M	$7.30 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$
0.01M / 0.400M	$7.80 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$

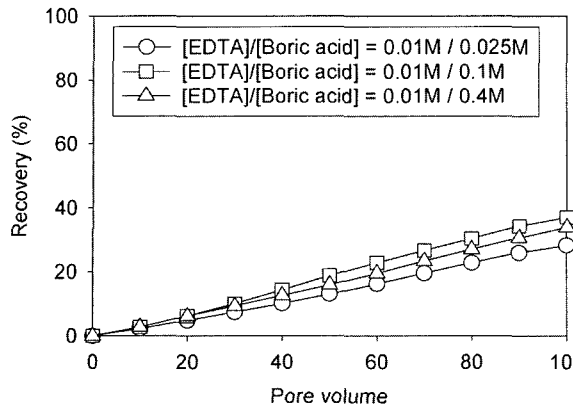


Fig. 8. Removal(%) of Cd on column test.

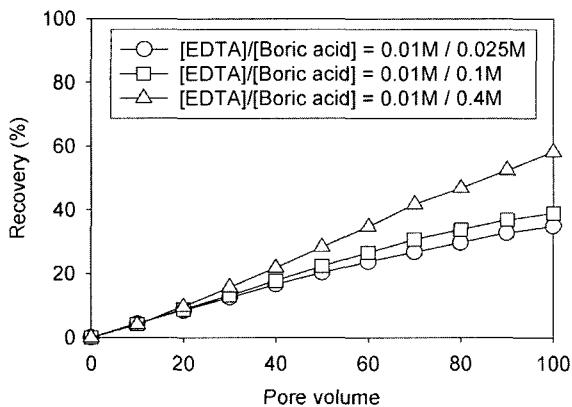


Fig. 9. Removal(%) of Cr on column test.

[EDTA]/[붕산] 농도비는 0.01M/0.1M로 조사되었으며, 크롬으로 오염된 토양에 적용할 경우에는 [붕산]의 농도를 0.1M이상 증가시킬 경우 크롬의 제거효율이 증가하는 것으로 조사되었다. 따라서 카드뮴과 크롬으로 동시에 오염된 토양에 EDTA 및 붕산의 혼합용출제를 주입 시 최적의 [EDTA]/[붕산]농도비는 0.01M/0.1M로 판단된다.

5. 결 론

카드뮴과 크롬으로 오염된 토양을 효과적으로 정화할 수 있는 토양수세법의 개발을 목표로 효율적인 중금속 세척제로 EDTA 및 붕산 혼합용출제의 적용가능성 및 최적의 운전조건을 조사하였다. 기존의 유기산을 적용하는 토양수세법은 토양주입 시 토양 공극이 막힘에 따라 중금속 제거효율이 급격하게 감소할 수 있는 단점이 있는 반면, EDTA 및 붕산 혼합용출제는 토양공극의 막힘현상을 충

분히 완화시킴으로써 세척제의 주입속도를 높게 유지시킬 수 있었다. EDTA 및 붕산 혼합용출제를 오염토양에 주입 시 카드뮴의 제거효율은 pH 5에서 [EDTA]:[붕산] = 0.01M:0.1M인 경우 가장 높았으며, 이는 EDTA에 의한 카드뮴의 탈착속도 증가와 붕산에 의해서 투수를 증가에 의한 영향으로 판단된다. 또한 크롬의 탈착은 EDTA와 붕산의 주입농도에 영향을 받으며, 0.01M의 EDTA주입 시 최적의 붕산 주입농도는 0.1M이상으로 조사되었다. 따라서 크롬과 함께 카드뮴으로 오염된 토양을 동시에 처리할 경우 [EDTA]/[붕산] 농도비를 [0.01M]/[0.1M]로 조정함으로써 전체적으로 높은 제거효율이 기대될 수 있을 것으로 판단된다. 실제 오염토양을 채취하여 적용가능성을 조사한 결과 인공오염토양을 이용한 컬럼 실험결과와 유사한 경향성을 발견하였다. 이러한 결과는 EDTA 및 붕산 혼합용출제가 다른 여러 가지 중금속으로 오염된 토양에서 적용성이 높음을 나타내는 결과이며, 추후 여러 가지 중금속 오염토양에서의 적용성 평가 및 최적의 운전조건에 대한 지속적인 연구가 진행될 예정이다.

사 사

이 논문은 2003년도 이룸다운환경건설(주), 한라건설(주), 한양대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- Gismera, M.J., and Lacal, J., "Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures", *Environmental Pollution*, **127**, pp. 175-182 (2004).
- Kaasalainen, M., and Yli-Halla, M., "Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils", *Environmental Pollution*, **126**, pp. 225-233 (2003).
- Barona, A., Aranguiz, I., and Elias, A., "Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures", *Environmental Pollution*, **113**, pp. 79-85 (2001).
- Boyle, J.R., Voigt, G.K., and Sawhney, B.L., "Chemical Weathering of Biotite by Organic Acids", *Journal of Soil Science*, **117**(1), pp. 42-45 (1974).
- Abumaizar, R.J., and Smith, E.H., "Heavy metal contaminants removal by soil washing". *Journal of Hazardous Materials*, pp. 71-86 (1999).