

반변천 상류 주변 토양의 중금속 이온 흡착제거 특성

Adsorptive Removal Properties of Heavy Metal Ions By Soils from the Upper Banbyun Stream

김연정¹⁾ · 황해연²⁾ · 김윤회²⁾ · 류상훈³⁾ · 백승철⁴⁾ · 서울원[†]Kim, Youn Jung · Hwang, Haeyeon · Kim, Yunhoi · Ryu, Sanghoon
Baek, Seungcheol · Seo, Eulwon

ABSTRACT : This study carried out to investigate the removal capacity of heavy metals such as Cu (II), Zn (II) and Cd (II) dissolved in aqueous solution in the soils collected from Hyeon-Dong (HD), San-seong (SS), Keum-chon (KC) and Keum-Hac (KH) located in the upper Banbyun stream. The pH of all the soils was weak alkali such as 8.8 - 9.2. According to the analysis of chemical composition of the soils, the amount of SiO₂, Al₂O₃ and CaO were similar in all tested soils. However, the amount of K₂O, Fe₂O₃ and MgO were different from each soil. The XRD measurement with these soils showed that quartz and feldspar were presented in all tested soils, and the distribution of kaoline, illite, montmorillonite, vermiculite and calcite were different from each soil. The results of the removal capacity of heavy metals indicated that all the soils had more than 98% of the removal efficiency of Cu (II), Zn (II) and Cd (II), and among the heavy metals, Cu (II) was removed the most effectively. These results suggested that the soils collected from the upper Banbyun stream have the high removal capacity of heavy metals, and these soils could be used for the banking a river around the abandoned mine area, containing the higher concentrations of heavy metals than the usual stream.

Keywords : Imha reservoir, Heavy metal ion, Soil components, Removal capacity

요 지 : 본 연구는 반변천 상류에 위치한 현동, 산성, 금촌 그리고 금학 지역의 토양을 이용하여 물속에 존재하는 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II)과 같은 중금속 이온의 제거능을 조사하였다. 조사 지역에서 채취한 토양의 pH는 8.8~9.2로서 약알칼리성을 나타냈으며, 토양의 화학적 구성 성분 중 SiO₂, Al₂O₃ 및 K₂O는 양적으로 비슷한 분포를 보였으나, Na₂O, TiO₂, Fe₂O₃, CaO 및 MgO는 토양마다 약간의 차이를 나타냈다. 이 지역의 토양을 XRD로 측정 결과, 석영과 장석은 공통된 광물질로 확인되었으나, 카올린, 일라이트, 몬모릴로나이트, 버뮤클라이트 및 칼사이트는 토양에 따라 다소의 정성적 차이를 나타냈다. 또한 이들 지역의 토양을 사용하여 중금속 제거 실험을 한 결과 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II)의 제거 효율은 98% 이상으로 나타났으며, 특히 다른 중금속에 비하여 Cu(II)의 제거율이 가장 높게 나타났다. 이러한 결과로 보아 본 조사지역의 토양을 폐광과 같은 중금속 상시 유출 지역의 제방 및 복토재로 활용할 경우 폐광 유출수내 중금속을 보다 효율적으로 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

주요어 : 임하호, 중금속이온, 토양성분, 제거능

1. 서 론

최근 수질오염에 의한 환경문제가 심각한 가운데 가장 큰 비중을 차지하는 중금속은 생활하수를 비롯하여 폐광산, 농업하수 및 각종 산업 활동을 통하여 발생되고 있다. 이러한 중금속이 토양이나 하천 및 지하수로 유입되면 수중 생태계를 파괴시키고, 인간의 건강과 생활환경에 커다란 피해를 끼치고 있다. 특히 수중 생태계나 인간에 나쁜 영향을 주는 중금속이 우리 몸속에 유입되면 쉽게 배출이 되지 않고 주로 간, 지방 및 뼈 속에 농축된다(이경호, 2002). 특히 구리(Cu)는 구토와 같은 급성위장 증세를 유발하고, 크롬(Cr)

은 피부궤양, 간 기능 및 소화기 장애의 원인이 되며, 아연(Zn)은 두통, 현기증, 경련 등의 신경 증상을 유발시킨다.

물속의 중금속 처리 방법은 수산화 침전법, 이온교환법, 분리막법, 활성탄 흡착법, 전기화학적 처리법, 기포 분리법, 증발 회수법 및 생체 흡착법 등이 있다. 수산화 침전법은 슬러지의 다량 발생으로 인한 2차 처리의 문제점과 처리 비용이 높은 단점이 있으며, 이온교환법은 Na, K, Mg, Ca 등과 같은 경금속이 존재 할 때 효율이 낮아지는 단점이 있다(조석호 등, 2004). 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 최근에는 제강 전로 슬래그를 이용한 중금속 흡착특성 연구(조석호 등, 2004), 복토재로 활용할 수 있는 굴껍

1) 비회원, 안동대학교 화학과 대학원

2) 비회원, 안동대학교 생명과학과 대학원

3) 비회원, 안동대학교 공동실험실습관 연구원

4) 정회원, 안동대학교 토목공학과 교수

† 비회원, 안동대학교 생명과학과 교수(E-mail : ewseo@andong.ac.kr)

질(김문평 등, 1997), 연탄재(김규연 등, 1994), 석탄회(유정근 등, 1997) 및 활성화 수피(박창진 등, 2004) 등의 각종 산업부산물을 이용한 흡착제의 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 Iron-Coated Sand를 이용하여 휴·폐광산 지역에서 발생하는 산성수와 산성비에 의해 용출되어 토양 및 지하수에 유입되는 여러 중금속 이온들의 이동 및 확산에 의해 광범위하게 오염된 수자원의 복원을 위한 방안이 연구되고 있다(정의덕 등, 1999). 그러나 이와 같은 원료 자체가 산업 폐기물이어서 중금속 흡착 효과는 있으나 폐기물로 인한 2차 오염원의 위험성이 잠재되어 있어 산업화의 어려움도 있다.

본 연구에서는 환경 친화적인 황토성 토양을 소재로 한 중금속 제거제에 관한 연구를 하였다. 특히 임하호의 탁수 원인으로 알려진 반변천 상류 일원의 토양을 이용하여 중금속 제거제로서의 이용가치에 대한 효용성을 분석하고, 이를 이용한 가치를 살펴보았다. 이들 지역에 분포하고 있는 토양은 황토 성분의 일종으로서 황토는 분산성과 그 결과로부터 생기는 계면 활성은 물과 화학물질의 흡착, 이온교환, 팽창 수축 및 응집 등의 작용으로 수중에 존재하는 중금속과의 흡착이 가능하다고 알려져 있다(정두영, 1981). 황토는 국내에서 쉽게 구할 수 있으며 인체에 무해하여 여러 용도로 활용되고 있으나, 지역별 황토에 대한 성분 분석과 여러 중금속 이온들과의 흡착 또는 제거에 대한 체계적인 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 X-선 회절분석기(X-Ray Diffractometer : XRD)와 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 반변천 상류지역 토양의 물리·화학적 특성을 조사하였다. 또한 채취된 토양을 중금속 용액에 접촉 하여 접촉 시간에 따른 중금속 이온 제거량, pH 및 conductivity의 변화를 통해 중금속 이온 흡착제거 특성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 실험에 사용한 토양은 반변천 상류에 위치한 영양의 현동, 산성, 금촌 및 금학의 절개지에서 채취한 토양을 대상으로 하였다(그림 1). 시료 채취 방법은 절개지 중앙부 1m × 1m 반경의 5개 지점에서 채취하였다. 각 지역에서 채취한 토양은 3.5~8 mesh 체를 사용하여 입자를 선별하여 1차 증류수로 세척 후 건조로에서 105°C에서 8시간 건조하였고, 이 시료를 데시케이트에 보관하면서 실험 재료로 사용하였다.



그림 1. 반변천 상류 주변의 토양 시료 채취 지점

2.2 토양 시료의 물리·화학적 특성 분석

토양시료의 pH는 시료 1g을 증류수 100ml에 30분간 교반시킨 후 측정하였다. 토양 시료의 화학적 구성 원소 분석은 EDS를 사용하였으며, 구조적 특성 및 구성하고 있는 광물의 특성은 XRD를 사용하여 전압 40kV, 전류 30mA, scan speed 0.5°/min, step 0.025, CuKα 선을 사용하였다.

2.3 실험 방법

실험용 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II) 중금속 용액은 중금속 표준용액(Kanto) 1,000mg/L를 3차 증류수에 5mg/L로 희석 후, 혼합 용액으로 사용하였다. 제거실험은 5mg/L로 희석된 혼합 용액 1L에 시료 50g을 사용하였으며, 100rpm으로 교반하면서 일정 시간별로 상등액을 취하여 중금속을 분석하였다. 채취된 상등액은 GF/C 유리 섬유여지로 필터 후 측정하였으며, 각 중금속 이온의 제거율은 AAS(Varian, Spectra A-220FS)를 사용하여 분석하였다. 또한 pH 변화 및 conductivity에 따른 중금속 제거의 상관관계 분석은 산성 지역 시료를 이용하여 Zeta-potential Analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 토양의 물리·화학적 특성 분석

지역별 토양의 pH는 8.8 이상의 알칼리성 토양으로서 대부분 미사나 점토 크기의 세립질 입자로 구성 된 층상구조를 가진 퇴적암으로서 지각을 구성하는 암석의 약 70%

표 1. 지역별 토양의 pH

시료 채취 지역	pH
현 동	9.2
산 성	8.9
금 촌	8.8
금 학	8.8

표 2. 지역별 토양의 화학적 구성성분

지역명	화학조성(%)							
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
현 동	2.47	2.68	14.55	50.93	5.79	10.23	0.87	12.49
산 성	1.87	3.06	14.06	47.71	6.08	5.82	0.84	20.46
금 촌	2.30	3.10	14.52	52.23	6.25	3.48	1.32	16.81
금 학	2.80	5.12	13.93	57.15	3.89	1.03	1.56	14.52

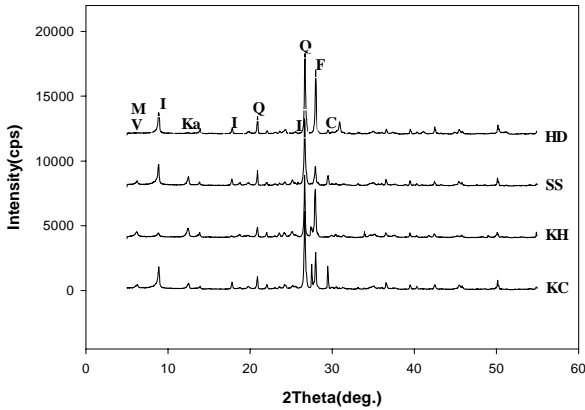


그림 2. 지역별 토양의 XRD 회절패턴

Q: Quartz, F: Feldspar, V: Vermiculite, C: Calcite, I: Illite, M: Montmorillonite, Ka: Kaolin, HD: 현동, SS: 산성, KH: 금학, KC: 금촌

를 차지하는 세일로 구성되어 있다(표 1). 특히 이 지역 세일의 특징은 30% 이상의 점토광물과 상당한 양의 석영으로 구성되어 있다. 또한 미량의 탄산염광물, 장석류, 산화철광물을 포함하고 있으며, 적철석이나 갈철석이 포함되어 붉은색 및 자색을 띠고 있다.

본 연구에 사용한 시료는 외관상 붉은색과 진한 회색이었으며, 각 시료 원소의 조성 분석을 위한 EDS 실험 결과에 의하면 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, TiO₂ 및 Fe₂O₃는 대부분 큰 차이를 나타내지 않았으나, K₂O, CaO 및 MgO는 지역별로 다소 차이를 보이고 있다(표 2). XRD 측정 결과를 살펴보면 quartz와 feldspar는 모든 조사 지점에서 다량 관찰되었으며, 현동, 산성 및 금촌 지역에서 채취한 토양에서는 알칼리성 광물인 calcite가 관찰되었다(서울원 등, 2006)(그림 2). 본 시료들의 구성 성분들은 국내에 분포하고 있는 황토에서 나타나는 전형적인 구성요소로서 다른 지역의 황토 성분들과 달리 3.02 Å에서 관찰되는 calcite가 많이 분포하였다.

3.2 중금속 제거특성

3.2.1 접촉 시간에 따른 제거 특성

지역별 토양의 접촉 시간에 따른 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II) 이온들의 제거 특성을 파악하기 위하여 초기 중금속 농도가 5mg/L 인 용액 1L 에 각 지역에서 채취한 토양 시료들

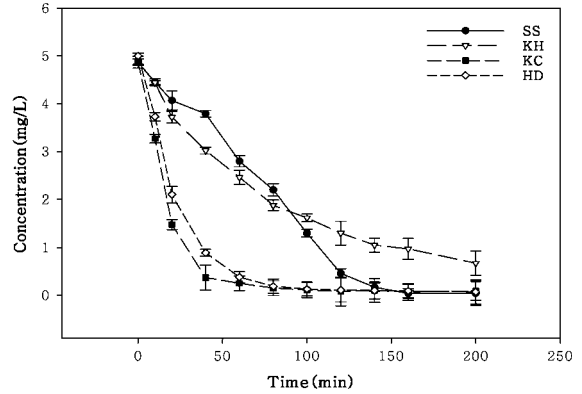


그림 3. 지역별 토양과 접촉 시간에 따른 Cu(II) 제거 효과(n=3)

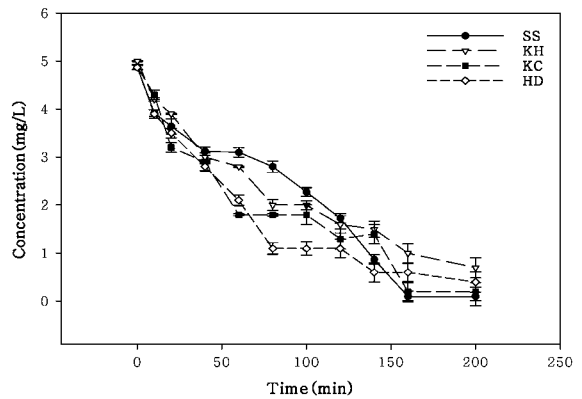


그림 4. 지역별 토양과 접촉 시간에 따른 Zn(II) 제거 효과(n=3)

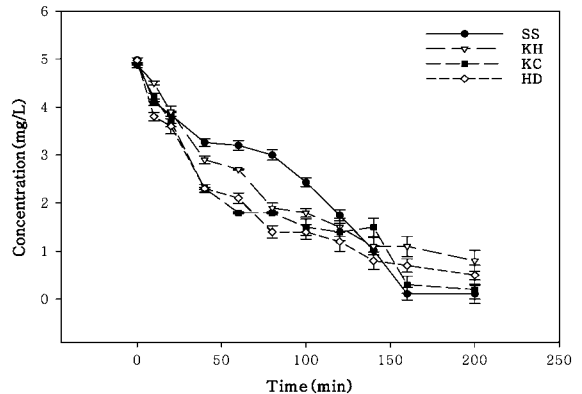


그림 5. 지역별 토양과 접촉 시간에 따른 Cd(II) 제거 효과(n=3)

50g씩 넣고 접촉 시간을 10분, 20분, 40분, 60분, 80분, 100분, 120분, 140분, 160분 및 200분 간격으로 측정 하였다(그림 3, 그림 4, 그림 5).

Cu(II)의 경우, 금촌과 현동 지역 토양에서 40분간 반응에서 82.2~92.5% 제거율을 보인 후 다소 완만한 제거 경향을 나타냈다. 산성과 금학 지역의 토양은 시간의 변화에 관계없이 일정한 속도로 제거되었으며, 또한 140분 반응에서 모든 시료에서 98% 이상의 Cu(II) 제거율을 나타냈다. 최종 200분 반응에서 산성지역의 토양이 99.2%로 가장 높은 제거율을 나타냈으며, 금촌 지역 시료는 86.3%로 가장 낮은 제거율을 나타냈다.

Zn(II)의 경우, 금촌과 현동 지역 토양에서 60분 반응에서 56.9~63.2% 제거율을 보이며, 다소 완만한 제거 경향을 보였다. 또한 산성과 금학 지역 토양은 시간의 변화에 관계없이 일정한 속도로 제거되었다. 140분 반응에서 모든 시료에서 70%~87.7% 이상의 Zn(II) 제거율을 나타냈다. 또한 최종 200분 반응에서 산성 토양이 98%로 가장 높은 제거율을 보였으며, 금촌 지역 토양은 86%로 가장 낮은 제거율을 나타냈다.

Cd(II)의 경우, 금촌과 현동 지역 토양에서 60분 반응에서 57.9~63%의 제거율을 보였으며, 다소 완만한 제거 경향을 보였다. 또한 산성과 금학 지역 토양은 시간의 변화에 관계없이 일정한 속도로 제거되었다. 140분 반응에서 모든 토양에서 69.2%~84%의 Cd(II) 제거율을 나타냈다. 또한 최종 200분 반응에서 산성 지역 토양이 98%로 가장 높은 제거율을 나타냈으며, 금촌 지역 토양이 83.6%로 가장 낮은 제거율을 나타냈다.

본 실험 결과는 시간의 경과에 따라 일정한 속도로 중금속들이 제거되는 경향을 나타냈다. 또한 모든 지역 토양의 중금속 제거율에서는 Cu(II)의 제거율이 가장 크게 나타났으며, Zn(II)과 Cd(II)의 제거율은 Cu(II)에 비하여 다소 떨어지는 경향을 나타냈다. 이러한 연구 결과는 활성탄, 폐슬러지 및 황토를 이용한 흡착 실험 결과와 유사한 결과를 나타냈다(이경호, 2002; 조석호 등, 2004). 또한 활성탄, 석탄회, 연탄재, 황토 등의 중금속 흡착 제거의 경우 초기 60분 이내에 흡착 평형 상태에 도달하여 대부분의 중금속을 흡착하는 결과를 보였으나(김규연 등, 1994; 유정근 등, 1997; 이경호, 2002; 조석호 등, 2004), 본 연구에서는 200분경과 시점에 대부분의 중금속이 제거 되는 결과를 나타냈다. 이와 같은 원인은 흡착실험의 경우 1mm 이하의 입자를 실험에 사용하였으나, 본 실험에서는 3~5mm의 시료 입자를 사용하였으므로 접촉 시간에 따른 상대적인 반응 비표면적이 적었기 때문으로 판단된다.

3.2.2 pH와 conductivity 변화에 따른 특성

중금속 제거율이 가장 크게 나타난 산성 지역 시료에 대하여 중금속 제거에 따른 pH와 conductivity 변화 특성

을 관찰하였다. Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II) 이온들의 제거 특성을 파악하기 위하여 초기 금속 이온 농도가 5mg/L 인 용액 1L 에 각 지역에서 채취한 토양 시료를 50g을 넣고 300분간 실험하였다. 그 결과 pH 상승에 따라 conductivity는 감소한 이후 다시 증가하여 평형을 유지하였다(그림 6). 이와 같은 특성은 초기에 용액내의 중금속들이 시료에 흡착되거나 시료로부터 용출된 음이온들과 결합하여 침전됨으로서 나타나는 일시적인 현상으로서 용액 내 이온들이 감소하여 나타나는 현상으로 판단된다. 토양과 접촉 시간이 경과함에 따라 토양에 중금속들이 흡착되는 현상들이 평형을 이루고 시료로부터 용출된 음이온들과 중금속들이 결합하여 침전되고 있다. 그러므로 초기 반응 20분 시점에서 pH가 급상승함에 따라 conductivity는 떨어지며, 반응 40분 이후부터는 pH가 지속적으로 상승함에도 불구하고 conductivity는 평형 상태를 유지하고 있다.

pH 변화에 따른 중금속들의 제거능을 살펴보면 pH가 상승함에 따라 제거효율이 증가 하였다(그림 7). 또한 Cu(II)의 경우 pH 4.5에서부터 급격한 제거 효율을 나타냈으며, pH 7 이상에서 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II)에서 98% 이상의 높은 제거 효율을 나타냈다. 이러한 결과는 pH 증가에 따

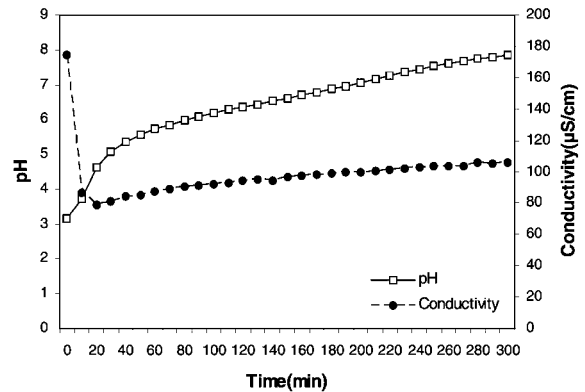


그림 6. 산성 지역 토양이 중금속 용액과 반응 시 시간에 따른 pH와 conductivity 변화

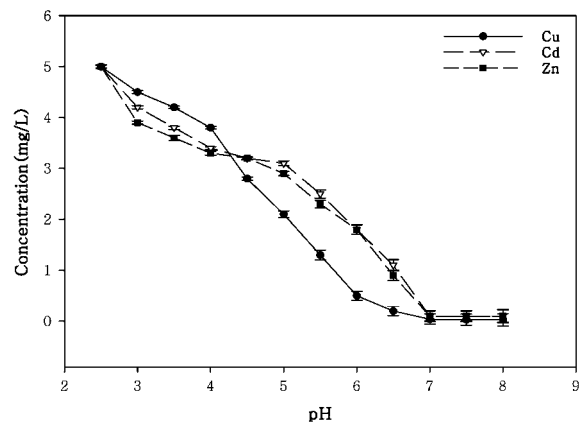


그림 7. 산성지역 토양을 이용한 pH 상승에 따른 중금속 제거 효과

른 중금속 이온의 수산화 침전에 의한 현상으로 생각되며, 본 실험에서 반변천 일대 토양이 물속에서 pH를 상승 시키는 반응을 유도함으로써 이로 인한 수중의 중금속들이 흡착 및 수산화 침전 반응을 형성하여 중금속 제거가 이루어진 것으로 판단된다. 그러므로 이와 같은 알칼리성 토양을 이용하여 산성을 띠는 폐광산의 유출수 처리에 활용하면 폐광산의 산성화되어진 침출수를 알칼리화시켜 중금속을 흡착 및 침전시키는 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

반변천 상류지역인 현동, 산성, 금촌 및 금학지역에서 채취한 황토의 물리·화학적 특성과 중금속 이온 제거량, pH 및 conductivity 변화에 따른 중금속 이온 흡착제거 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 반변천 상류 일대 대부분의 토양은 세일암으로 알칼리성 토양으로 이루어져 있으며, 현동, 산성 및 금촌 지역에서는 다른 지역의 황토 성분들과 달리 3.02Å에서 관찰되어지는 알칼리성 광물인 calcite가 많이 분포하는 것이 특징적으로 나타났다.
- (2) 각 토양 시료를 이용하여 접촉시간에 따른 중금속 제거특성을 조사한 결과 접촉시간 200분 경과에서 금촌 지역 시료를 제외하고 98% 이상의 높은 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II) 제거 효율을 나타냈다. 또한 모든 지역 토양의 중금속 제거율에서는 Cu(II)의 제거율이 가장 크게 나타났으며, Zn(II)과 Cd(II)의 제거율은 Cu(II)에 비하여 다소 떨어지는 경향을 나타냈다.
- (3) 중금속 제거율이 크게 나타난 산성지역 시료에 대한 중금속 제거에 따른 pH와 conductivity 변화 특성을 조사한 결과 pH가 상승함에 따라 제거 효율이 증가하였다. pH 7 이상에서 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II)의 98% 이상 높은 제거 효율이 나타나는 것은 pH 증가에 따른 중금속 이온의 수산화 침전에 의한 현상으로 판단된다.

- (4) 따라서 임하호 일대의 반변천 토양을 이용할 경우 산성을 띠는 중금속 용액과의 접촉만으로도 수산화 침전 반응을 유도하여 중금속을 제거할 수 있다고 판단된다. 향후 반변천 상류 토양에서 제거할 수 있는 중금속에 대한 연구가 수반될 경우 폐광과 같은 중금속 상시 유출 지역의 제방 및 복토재로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 김규연, 이동훈, 김동민(1994), 복토재로서 연탄재와 토양의 중금속 흡착능에 관한 기초연구, *대한환경공학회지*, Vol.16, No. 2, pp. 207~212.
2. 김문평, 한종대(1997), 굴 껍질을 복토재로 활용하기 위한 중금속과 유기물의 흡착능에 관한 연구, *대한환경공학회지*, Vol. 19, No. 1, pp. 97~110.
3. 박창진, 양재의, 유경열, 장용선, 김원일(2004), 활성화 수피를 이용한 중금속 흡착제 개발, *한국환경농학회지*, Vol. 23, No. 4, pp. 240~244.
4. 서울원, 김연정, 황해연, 김현택, 백승철, 김종식(2006), 반변천 상류지역 토양성분의 유입이 임하호 탁도에 미치는 영향, *한국지반환경공학회논문집*, Vol. 7, No. 4, pp. 35~41.
5. 유정근, 홍성창, 김인기, 고경민, 이시진(1997), 석탄회의 중금속 흡착제거 특성에 관한 연구, *대한환경공학회지*, Vol. 19, No. 5, pp. 651~660.
6. 이경호(2002), 수중 속에 존재하는 중금속에 대한 활성탄과 황토의 흡착거동, *한국환경분석학회지*, Vol. 5, No. 2, pp. 123~130.
7. 정두영(1981), 황토구조 특성에 관한 미시적 연구, *전북대학교 공학연구원*, Vol. 11, pp. 177~185.
8. 정의덕, 김호성, 박경원, 백우현(1999), 황토의 물리적 특성 및 수용액중의 중금속 이온의 흡착 특성에 관한 연구, *한국환경과학회지*, Vol. 8, No. 4, pp. 491~496.
9. 정준영, 장운영, 양재규(2004), Iron Coated Sand를 이용한 중금속 이온의 흡착제거에 관한 연구, 대한상하수도학회, *대한물환경학회 2004 공동 추계학술 발표회 논문집*, pp. 4~7.
10. 조석호, 안대명, 이창한, 김성수, 안갑환(2004), 폐슬러지를 이용한 중금속 생체흡착의 흡착평형, *대한환경공학회 2004 춘계학술연구발표회 논문집*, pp. 1100~1103.
11. 조용말, 오광중, 김두원, 현중수, 조경식(1993), 제강 전로 Slag의 중금속 흡착특성 연구, *대한환경공학회 93년 환경종합 학술대회 논문집*, pp. 349~350.

(접수일: 2006. 12. 8 심사일: 2006. 12. 12 심사완료일: 2007. 1. 24)