

## 중금속 오염 토양 정화를 위한 습식자력선별법 사용 시 최적 토양분산 조건

전철민<sup>1</sup> · 박정식<sup>2</sup> · 박숙현<sup>1</sup> · 김재곤<sup>1\*</sup> · 남인현<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 지구환경연구본부, <sup>2</sup>한국광해관리공단

### Optimum Condition of Soil Dispersion for Remediating Heavy Metal-Contaminated Soils using Wet Magnetic Separation

Chul-Min Chon<sup>1</sup>, Jeong Sik Park<sup>2</sup>, SookHyun Park<sup>1</sup>, Jae Gon Kim<sup>1\*</sup> and In-Hyun Nam

<sup>1</sup>Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

<sup>2</sup>Korea Mine Reclamation Corporation

Soil dispersion and heavy metal leaching with two heavy metal-contaminated soils were studied to derive the optimal dispersion condition in the course of developing the remedial technology using magnetic separation. The dispersion solutions of pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate and sodium dodecylsulfate (SDS) at 1 - 200 mM and the pH of solutions was adjusted to be 9 - 12 with NaOH. The clay content of suspension as an indicator of dispersion rate and the heavy metal concentration of the solution were tested at the different pHs and concentrations of the dispersion solution during the experiment. The dispersion rate increased with increasing the pH and dispersion agent concentration of the solution. The dispersion efficiency of the agents showed as follows: pyrophosphate > hexametaphosphate > SDS > orthophosphate. Arsenic leaching was sharply increased at 50 mM of phosphates and 100 mM of SDS. The adsorption of OH<sup>-</sup>, phosphates and dodecylsulfate on the surface of Fe- and Mn-oxides and soil organic matter and the broken edge of clay mineral might decrease the surface charge and might increase the repulsion force among soil particles. The competition between arsenic and OH<sup>-</sup>, phosphates and dodecylsulfate for the adsorption site of soil particles might induce the arsenic leaching. The dispersion and heavy metal leaching data indicate that pH 11 and 10 mM pyrophosphate is the optimum dispersion solution for maximizing dispersion and minimizing heavy metal leaching.

**Key words** : soil dispersion, dispersant, heavy metal leaching, magnetic separation technology, soil remediation technology

본 연구에서는 자력선별 토양정화기술 공정에 적합한 토양의 최적 분산 조건을 도출하기 위하여 토성이 다른 중금속 오염토양 2종의 시료(US, JIK)를 대상으로 분산특성 및 중금속 용출 특성을 파악하였다. 분산제로는 인산염(pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate), 계면활성제(sodium dodecyl sulfate, SDS)가 사용되었으며, pH = 9~12와 농도변화(1~200 mM)에 따른 토양입자의 분산특성 및 중금속 함량을 파악하고, 효율적인 분산조건을 도출하였다. 분산용액의 pH변화에 따른 토양분산 특성은 입도변화 결과를 통하여 파악할 수 있는데, 분산용액의 pH가 12에 가까워질수록 현탁액의 점토함량이 증가하였다. 이는 pH가 상승함에 따라 PZC(point of zero charge)이상의 pH가 유지되면서 점토입자들이 분산된 상태로 유지된 것으로 여겨진다. 농도변화에 따른 토양분산 실험 결과, 농도가 증가함에 따라서 높은 점토함량을 나타내었는데, 이는 산화철, 산화망간의 PZC보다 높은 분산용액의 pH조건과 분산제의 흡착에 기인한 것으로 판단된다. 토양입자의 분산에 따른 중금속 용출은 pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate는 50 mM 이상의 농도에서, SDS의 경우 100 mM이상의 농도에서 비소 용출량이 일정하게 나타났다. 또한, 분산용액의 pH가 증가함에 따라 비소 용출량도 증가하였다. 인산염은 비소와 유사한 화학구조를 지니고 있어 토양입자표면에서 흡착경쟁을 하여 비소의 탈착을 유발하고, 계면활성제는 토양입자표면에 흡착하여 비소가 탈착되는 것으로 파악된다. 분산용액에 따른 분산효과는 pyrophosphate > hexametaphosphate > SDS > orthophosphate의 순으로 나타났다. 결과적으로 분산효율 및 비소용출량을 고려한 최적의 토양분산용액 조건은 pH 11, 10 mM

\*Corresponding author: jgkim@kigam.re.kr

pyrophosphate로 판단된다. 이러한 결과들은 고구배 자력선별 기술을 이용한 토양정화 공정을 최적화하는데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

**주요어** : 토양분산, 분산제, 중금속용출, 토양정화기술, 자력선별기술

## 1. 서 론

토양은 광물과 유기물이 약 50%와 가스 및 수분이 약 50%로 구성된 혼합체이다. 사질토양을 제외한 대부분의 토양은 여러 종류의 물질로 이루어진 입단(aggregate)을 형성하여 존재한다. 입단은 토양 내 모래, 미사, 점토 입자들이 서로 응집되어 뭉쳐진 상태를 의미하며, 물리, 화학, 생물학적 과정에 의해 형성된다. 토양의 입단화는 양이온에 의하여 입자가 뭉쳐지는 응집현상에 유기물과 산화광물이 첨가되면서 안정한 형태로 변하는 것이다(Kim *et al.*, 2006). 토양 분산은 입단에서 브릿징 역할을 하거나 조립질 입자표면에 침전된 광물을 분산시켜 개별 입자로 존재하는 것을 말한다. 입단의 형성으로 인해 실트 혹은 사질로 분류된 토양 입자들이 분산을 일으키게 되면 점토입자가 증가하게 된다(Arduino *et al.*, 1989; Pinheiro and Schwertmann, 1996; Bartoli *et al.*, 1991).

토양을 구성하는 광물의 표면은 광물의 종류와 결정 구조에 따른 영구전하(Permanent charge)와 주변 환경에 따라 변화하는 가변전하(pH dependent charge)로 구분된다. 영구전하는 광물이 형성될 때 결정구조 내 원자가가 다른 원소들 사이에 치환작용으로 나타나는 것으로  $Al^{3+}$ 이  $Si^{4+}$ 를,  $Ca^{2+}$  혹은  $Mg^{2+}$ 가  $Al^{3+}$ 를 치환하는 경우 결정구조 내 전하 불균형을 초래하여 광물의 표면이 음전하를 띠게 한다. 광물 표면의 가변전하는 산성 환경에서 광물표면에  $H^+$ 가  $OH^-$ 보다 많이 흡착하여 양전하를 띠고 염기성 환경에서는 광물표면에  $OH^-$ 가  $H^+$ 보다 많이 흡착하여 음전하를 띠게 된다. 이 때 특정 pH에서 광물 표면의 가변전하가 0이 될 때를 영전위점(point of zero charge, PZC)라고 한다. PZC는 광물의 종류에 따라 다르게 나타나며 토양을 구성하고 있는 대부분 광물의 PZC는 pH 11이하로 알려져 있다(Spark, 2003; Heike and Bradl, 2004; Lee *et al.*, 2009).

토양의 산화철과 산화망간은 1차광물의 풍화작용에 의하여 생성된 2차 광물이 주를 이룬다. 일반적으로 산화철광물의 PZC는 pH 7~9로 알려져 있다. 따라서 평균적으로 약산성을 띠는 일반토양에서는 표면전하가 양전하를 띠고 있다. 1차광물의 풍화과정에서 생성된

철, 망간이 토양공극수로 용출되어 산화광물형태로 침전되는데, 이 때 규산염광물의 표면 및 입자사이에 침전한다. 특히 입자사이에 침전된 산화철과 산화망간은 토양 입자사이에서 브릿징 역할을 하여 단단한 입단을 형성시킨다(Bronick and Lal, 2005; Colombo *et al.*, 1991).

일반적으로 토양은 영구음전하를 나타내는 광물의 함량이 상대적으로 높아 토양의 총 표면전하는 음전하를 나타내는 경우가 많다. 일반적인 토양에서 표면전하가 양전하를 띠는 산화철과 산화망간은 정전기력에 의한 브릿징 작용을 통하여 표면음전하를 가지는 광물, 유기물을 응집시키는 역할을 한다. 이러한 토양 광물은 PZC 이상의 pH 조건에서는 가변전하 광물표면이 음전하를 띠게 되고, 입자간의 척력이 작용하여 입자들의 분산이 발생하게 된다. 표면전하를 가지는 입자는 수용액에서 표면의 전체전하가 0이 되도록 반대 전하를 가지는 이온을 흡착한다. 이 때 전자전하, 이온의 전하 및 수용액의 농도에 따라 흡착층의 두께가 결정된다. 흡착층의 구조와 두께는 일반적으로 확산이중층(diffuse double layer)으로 설명되며 층의 두께는 이온의 전하와 농도가 낮을수록 두꺼워지고, 흡착층의 두께가 두꺼울수록 입자는 수용액에서 쉽게 분산이 일어난다(Spark, 2003; Heike and Bradl, 2004; Nguyen *et al.*, 2009; Jang *et al.*, 2007; Lagaly, 1989). 토양에서 다가의 전하(multi charge)를 가지는 양이온인  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 는 수화반지름이 큰  $Na^+$ 에 비해 확산이중층의 두께가 작으며 음전하를 가지는 입자들을 응집시키는 경향이 강하다. 토양 입자의 분산과 응집특성은 1가 양이온과 2가 양이온의 비율인 sodium adsorption ratio(SAR)로 표현되는데, 용존이온의 농도가 동일할 경우 SAR 값이 높을수록(1가 양이온 비율이 높을수록) 토양입자는 높은 분산특성을 나타낸다(Spark, 2003; Mohamed *et al.*, 2006; Phillip and Brian, 2004).

토양 내 가변전하를 띠는 광물표면에 인산염(phosphate)과 같은 음이온을 흡착시키면 인산염은 광물표면에 내부착물(inner sphere complex)을 형성하여 음전하를 띠게 한다. 따라서 입자간의 정전기적 척력에 의해 토양의 분산이 발생하게 된다. 또한 인산염의 흡착이 많이 될수록 수화반지름이 큰  $Na^+$  흡착이 증가함

에 따라 확산이중층의 두께가 두꺼워져 분산효과가 발생하게 된다(Lee *et al.*, 2009; Teo *et al.*, 2009; Kavitha *et al.*, 2003). 음이온성 계면활성제는 액체에 용해되어 토양 광물에 흡착하여 계면에너지를 감소시켜 입자의 분산작용을 발생시킨다. 낮은 농도에서 계면활성제는 토양 입자표면에 나란히 흡착되지만, 일정 농도 이상이 되면 계면활성제의 친수성부분이 용액을 향하고 소수성 부분은 광물표면에 흡착하게 된다. 특히 critical micelle concentration (CMC) 이상의 농도에서는 토양입자를 완전히 둘러싸서 안정한 형태를 형성하게 된다. 계면활성제의 표면흡착은 토양표면의 전하와 소수성을 변화시킨다. 특히 음이온성 계면활성제의 토양입자 흡착은 토양입자의 표면전하를 음전하로 변화시키고, 토양의 소수성을 증가시킨다. 음이온성 계면활성제에 의한 토양입자 표면의 음전하화는 토양 입자의 분산을 유도한다. 특히, CMC 이상의 농도에서는 안정한 현탁액을 유지할 수 있다(Gunister *et al.*, 2004; Schott and Kazella, 1967).

토양의 분산 특성은 순수 지질학 및 지질공학 분야의 퇴적물 및 토양의 입도 분석에 중요한 인자일 뿐만 아니라, 중금속 오염 토양의 토양세척이나 자력선별 등의 물리화학적 오염토양정화기술의 주요 공정에 알아야 할 기본적인 필수적인 요소이다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 토양분산제로서 무기계의 인산염과 토양세척법에 많이 사용되는 유기계의 음이온성 계면활성제를 분산용액으로 사용하여 토성이 다른 중금속 오염 토양의 분산 및 중금속 용출 특성을 파악하고, 중금속 용출을 최소화 하면서 자력선별 토양정화기술 공정에 적합한 토양의 최적 분산 조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 연구방법

연구대상 토양 시료로 울산광역시 북구 달천광산 주변지역의 대리암 기원의 토양(US)과 강원도 삼척시 제2연화광산 광미 풍화 토양(JIK)을 채취하여 60°C 전자로에서 24시간 건조한 뒤 2 mm 표준채로 채질(sieving)하여 폴리에틸렌 봉지에 담아 보관하였다. 토양 pH와 전기전도도(electric conductivity, EC)는 토양 4 g과 증류수 40 mL(1:10)를 반응시키고 6 시간 동안 진탕시킨 후 상등액의 pH와 EC를 pH EC meter(D-25, Horiba. Ltd.)로 측정하였다. 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 고농도(1 N)의 양이온(Ca)으로 토양과 교반시켜 기존 토양에 흡착된 이온을 제거 한 후 다른 고농도의 양이온(Mg)을 흡착

시켜서 처음 흡착된 양이온의 양을 측정하여 계산하였다(Jackson, 1956). 작열감량분석(loss on ignition, LOD)은 토양시료의 흡착수를 제외시킨 온도(105°C)의 무게에서 550°C로 가열하여 얻은 무게의 차이로 계산하였다. 토양시료의 광물조성을 알아보기 위하여 건조된 시료를 200 mesh 이하 입도로 분쇄하였으며, X선 회절분석기(D/MAX 2200, Rigaku)를 이용하여 5-75°, 2θ 구간에서 0.01° step 간격으로 step당 1초의 조건으로 분석을 수행하였다.

Dithionite-citrate-bicarbonate(DCB) 용액을 추출용액으로 사용하여 토양의 철, 망간 산화물 및 중금속 함량을 분석하였다(Mehra and Jackson, 1960). DCB 추출 상등액은 ICP-AES(유도결합플라즈마분광분석기, Ultima 2C, Horiba)를 이용하여 Fe, Mn, As, Cd, Cu, Pb, Zn의 함량을 측정하였다. 측정된 Fe, Mn의 함량을 이용하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>의 함량 백분율을 계산하였다. 또한, 토양 내 존재하는 중금속의 양을 파악하기 위해 0.1 N HCl, 1N HCl, 왕수를 이용하여 추출한 후 분석하였다. 0.1N HCl과 1N HCl 추출은 시료 5 g과 25 mL의 해당 추출 용액을 넣고 각각 1시간과 30분간 교반시킨 후 원심분리 하여 상등액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과시킨 후 농질산을 소량 첨가하여 보관하였다. 왕수 추출은 시료 1.5 g에 왕수 14 mL (HCl 10.5 mL + HNO<sub>3</sub> 3.5 mL)를 넣어 16시간 동안 방치한 후, 온도 90°C에서 2시간동안 가열한 후 상온에서 냉각한 다음 원심분리하여 상등액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과시킨 후 보관하였다. 준비된 모든 추출 후 용액은 ICP-AES를 이용하여 분석하였다.

토양 내 수용성 양이온 및 음이온 분석을 위해 시료 4 g과 증류수 40 mL(1 : 10)를 6시간 동안 진탕시킨 후 원심분리하여 상등액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과시킨 후 음이온 분석용 시료는 4°C 이하에서 냉장 보관하고, 양이온 분석용 시료는 소량의 농질산을 첨가하여 보관하였다. 음이온 분석은 이온크로마토그래피(Dionex DX-120)를 이용하여 분석하였고, 양이온 분석은 ICP-AES를 이용하여 실시하였다.

분산 실험을 위하여 증류수, 인산염, 계면활성제를 이용해 농도 및 pH 별로 분산용액을 제조하였다. 증류수에 염산(HCl)과 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 수용액의 pH를 9~12로 조절하여 분산용액 제조하였다. Sodium pyrophosphate decahydrate(Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, pyrophosphate)를 이용하여 1~100mM의 분산용액을 제조하고, sodium hexametaphosphate([NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub>], hexametaphosphate), sodium dihydrogen phosphate

dihydrate( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , orthophosphate)와 음이온성 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate( $\text{Na-HC}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH}_2\text{OSO}_3$ , SDS)를 이용하여 1~200 mM의 분산용액을 제조하였다. 또한 각각의 인산염 용액을 10 mM로 제조한 후 NaOH를 이용하여 pyrophosphate는 pH를 11~12로 조절하고, hexametaphosphate와 orthophosphate의 pH는 9~12로 조절하여 분산용액을 제조하였다. SDS 용액은 50 mM로 제조하여 NaOH를 이용하여 pH를 9~12로 조절하여 분산용액을 제조하였다. 토양 50 g과 분산용액 200 mL를 토양 교반기(soil mixer)로 5분간 교반하고 현탁액을 1 L 메스실린더에 넣고 분산용액으로 전체 부피가 1 L가 되도록 부피를 조절한 후 30°C로 유지된 항온수조에서 교반하였다. 교반 후 즉시 토양비중계(soil hydrometer)를 이용하여 현탁액의 비중을 측정하여 현탁액 내의 모래, 미사, 점토 입도의 함량을 계산하였다(NIAST, 2007). 또한 120분의 값을 측정 후 현탁액의 상부에서 125 mL를 채취하여 원심분리하고 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과시킨 후 용액의 pH와 EC를 측정하고 ICP-AES를 이용해 중금속 함량을 분석하였다.

인산염 이온의 등온흡착특성을 파악하기 위해 pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate

를 이용해 회분식(batch)실험을 실시하였다. 인산염 용액의 초기농도는 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 4, 6, 8, 10 mM로 제조한 다음 NaOH를 이용하여 인산염 용액의 pH를 12로 조절하였다. 토양시료 1 g과 인산염용액 20 mL를 원심분리튜브에 넣고 4시간 동안 교반 한 뒤 원심분리하고 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과시킨 후 ICP-AES를 이용하여 인의 함량을 분석하였다.

### 3. 연구결과 및 토의

#### 3.1. 시료의 이화학적 특성 및 중금속 함량과 존재 형태

울산지역시료(US)와 삼척지역시료(JIK)의 화학적 특성 및 중금속 함량을 Table 1과 Table 2에 제시하였다. X-선회절분석을 통하여 파악된 US의 주 토양구성 광물은 카올린, 적철석, 석영이며, JIK의 주 토양구성 광물은 석영, 휘석, 각섬석, 운모, 자철석, 황철석, 석고, 녹니석으로 파악되었다. US시료는 토양 pH가 5.5, EC가 10.38  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 산성 및 일반적인 밭토양의 EC와 비슷한 값을 나타낸 반면, JIK는 pH 3.9의 산성을 나타내고, 전기전도도는 765.5  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 밭토양에 비해 높은 값을 나타내고 있다(NIAST, 2005). JIK는

**Table 1.** Chemical characteristics and concentrations of DCB extractable cations and water soluble cations and anions of the soil samples

Sample	pH	EC <sup>a)</sup> $\mu\text{S cm}^{-1}$	CEC <sup>b)</sup> $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$	DCB <sup>d)</sup> extractable		water soluble cation and anion									
				I.L. <sup>c)</sup> wt. %	Fe wt. %	Mn wt. %	Ca	Mg	Na	K	F	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>
US	5.5	10.4	7.6	5.1	10.6	0.16	8.5	3.0	14.8	2.0	nd	7.0	21.0	21.0	3.0
JIK	3.9	765.5	7.1	2.1	6.6	0.34	180.5	12.1	6.6	16.7	60.0	12.0	67.0	445.0	2.0

<sup>a)</sup>Electric conductivity;

<sup>b)</sup>Cation exchange capacity;

<sup>c)</sup>Ignition loss;

<sup>d)</sup>Dithionite-citrate-bicarbonate

**Table 2.** Concentrations of heavy metal of the soil samples determined from various extraction methods

Sample	Extraction method	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
		mg kg <sup>-1</sup>								
US	0.1N HCl	19.4	17.2	1.5	BDL	4.6	BDL	19.8	BDL	3.4
	1N HCl	309	37.8	66.5	BDL	8.5	BDL	40.1	BDL	6.3
	aqua regia	92344	1480	2689	57.1	236	307	164	159	321
JIK	0.1N HCl	1094	198	BDL	BDL	60.6	BDL	54.6	BDL	127
	1N HCl	11000	1098	64.0	9.5	120	BDL	243	BDL	307
	aqua regia	84728	3600	1131	60.0	295	BDL	638	BDL	978

\*BDL = below detection limit

황철석과 같은 황화광물이 산화환경에서 강우 등의 물과 반응하여 수산화물과 황산을 형성하는 산화적 풍화과정으로 인해 생성된 수소이온의 영향으로 낮은 토양 pH 조건에서 칼슘, 마그네슘 등의 양이온과 불소 및 황산염 등의 음이온이 용출되면서 전기전도도가 상대적으로 높게 나타난 것으로 판단된다. 양이온교환능은 US시료의 경우 7.6cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, JIK 시료의 경우 7.1cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>로 유사한 값을 나타내고 있으며, 작열감량은 JIK가 2.1%로 US 시료의 5.1%에 비해 낮게 나타났다. 이는 광미가 풍화되어 생성된 JIK가 US 시료에 비해 유기물 함량이 적기 때문인 것으로 판단되며, 양이온교환능의 경우 시료 간의 광물조성과 뚜렷한 특징을 파악할 수 없었다. US 및 JIK의 산화철과 산화망간의 함량을 살펴보면, 각각 10.6 %, 6.6 %로 높은 산화철 함량을 지니고, 0.16 %, 0.34 %의 산화망간 함량을 나타내는데, 주 구성광물로 적철석을 포함하고 있는 US의 산화철 함량이 높은 것이 특징이다.

US 시료와 JIK 시료의 왕수추출 철 함량은 각각 92,344 mg kg<sup>-1</sup>와 87,728 mg kg<sup>-1</sup>로 유사한 함량인 반면, 0.1 N HCl 및 1 N HCl로 추출한 철 함량은 JIK의 경우 각각 1,093 mg kg<sup>-1</sup>, 11,000 mg kg<sup>-1</sup>로 US의 19.4 mg kg<sup>-1</sup>, 309 mg kg<sup>-1</sup>보다 높은 비율이 용출되었다(Table 2). 왕수추출의 망간 함량은 US시료는 1480 mg kg<sup>-1</sup>로 나타나지만 JIK 시료의 경우 6759 mg kg<sup>-1</sup>로 높게 나타났다. 0.1 N HCl 및 1 N HCl로 추출한 망간의 함량은 JIK가 198 mg kg<sup>-1</sup>, 1097 mg kg<sup>-1</sup>으로 US 시료의 17.2 mg kg<sup>-1</sup>, 37.8 mg kg<sup>-1</sup>보다 높은 비율이 용출된 것을 알 수 있다. X선 회절분석 결과, US는 주 구성광물로 적철석 형태의 산화철 광물상으로 뚜렷이 관찰되는 반면에, JIK는 결정질의 산화철 및 산화망간과 같은 광물을 인지할 수 없었다. 약산에 의해 용출된 철-망간 함량이 JIK에서 높게 나타난다는 것은 상대적으로 불안정한 형태의 이차산화광물상으로 존재하며 낮은 pH의 토양환경에 접할 경우 철-망간 함량과 정의 상관관계를 가질 수 있는 중금속들이 더 많이 용출될 수 있음을 의미한다(Chon *et al.*, 2008, 2011).

추출한 토양의 중금속 함량을 '가'지역의 토양오염 우려기준 및 토양오염대책기준과 비교하였다(Ministry of Environment, 2002). 비소는 US 및 JIK가 각각 66.5 mg kg<sup>-1</sup>, 64.0 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염대책기준(15 mg kg<sup>-1</sup>)을 초과하였다. JIK는 구리가 60.6 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염우려기준(50 mg kg<sup>-1</sup>)을 초과하고, 납은 54.6 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염우려기준(100 mg kg<sup>-1</sup>) 미

만으로 나타났다. US 시료에서는 구리, 납 각각 4.6 mg kg<sup>-1</sup>, 19.8 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염우려기준 미만으로 나타났다. US시료는 니켈이 158 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염대책기준(100 mg kg<sup>-1</sup>)을 초과하여 검출되었고, 아연이 321 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염우려기준(300 mg kg<sup>-1</sup>)을 초과하여 나타났다. JIK는 아연이 978 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염대책기준(800 mg kg<sup>-1</sup>)을 초과하여 나타났다. 두 시료 모두 왕수추출법으로 추출되는 안정한 형태의 중금속 함량이 상대적으로 약산인 0.1 N HCl 및 1 N HCl 추출법에 의한 결과보다 높은 함량을 보여주었다. 0.1 N HCl 추출법에 의한 납 함량 결과를 제외한 모든 중금속원소는 모두 철, 망간 추출결과와 마찬가지로 JIK에서 왕수에 비해 상대적으로 약한 산인 0.1 N HCl 및 1 N HCl 추출되는 비율이 높은 것으로 파악되었다. US의 철, 망간, 중금속 원소들이 토양에 비교적 안정된 잔류상 형태로 존재하고 있고, JIK의 중금속 원소들이 상대적으로 더 쉽게 용출될 수 있는 형태로 존재함을 암시한다.

**3.2. 분산용액의 농도변화에 따른 토양 분산 결과**

습식자력선별법의 토양정화 적용을 위한 최적 분산 조건의 도출을 위하여 대표적인 토양분산제로서 무기계의 인산염과 토양세척법에 많이 사용되는 유기계의 음이온성 계면활성제를 분산용액으로 사용하여 토양 분산 특성을 도출하였다. 분산용액의 종류, 농도변화, pH에 따른 시료의 분산특성을 분석하였으며 그 결과를 Table 3과 Table 4에 제시하였다.

**Pyrophosphate에 의한 토양 분산 :** US는 증류수와 반응했을 때 점토 함량은 0% 이었으나 pyrophosphate의 농도가 증가하면서 점토 함량도 함께 증가하는 경향을 보이고 10 mM에서 66%까지 점토 함량이 증가하였다. 모래, 미사의 함량은 증류수와 반응에서는 각각 50%의 함량을 나타냈지만 pyrophosphate의 농도가 증가함에 따라 감소하여 10 mM의 농도에서 모래 23%, 미사 10%로 나타났다. 10mM 이상의 농도에서는 모래, 미사, 점토 함량이 10mM과 유사한 입도 분포를 나타내었다. JIK는 증류수를 분산용액으로 사용하였을 때 점토함량이 2%로 나타났지만 pyrophosphate의 농도가 증가하면서 10 mM에서 점토 함량이 7%로 증가하였다. 10 mM에서의 모래 함량은 77%, 미사 함량은 16%로 증류수와 반응했을 때 모래 72%, 미사 22%에 비해 모래의 함량은 소폭 증가하였지만 미사의 함량은 감소하였다. 10 mM 이상의 농도에서는 모래, 미사, 점토 함량이 10 mM과 유사한 입도분포를

**Table 3.** Particle size fractions of the soil suspensions dispersed under different initial conditions, using different solutes and concentrations

Dispersant	Concentration mM	US sample			JIK sample			
		Sand	Silt	Clay	Sand	Silt	Clay	
		-----%-----			-----%-----			
Deionized water	0	50	50	0	77	22	2	
	1	33	20	47	75	23	2	
	2	33	11	56	73	25	2	
	5	23	15	62	76	20	4	
	Pyrophosphate	10	23	10	67	77	16	7
		20	30	11	59	77	18	5
		50	22	15	63	76	16	8
		100	32	15	53	82	14	4
Hexameta- phosphate	1	59	31	10	76	21	3	
	2	52	25	23	75	22	3	
	5	40	14	46	73	22	5	
	10	27	8	65	75	20	5	
	20	25	10	65	78	18	4	
	50	28	6	66	75	19	6	
	100	24	11	65	78	16	6	
	200	29	7	64	77	15	8	
Orthophosphate	1	52	42	6	75	25	0	
	2	46	50	4	76	24	0	
	5	44	55	1	78	22	0	
	10	36	60	4	78	20	2	
	20	38	62	0	78	21	1	
	50	29	50	21	76	19	5	
	100	31	37	32	76	22	2	
	200	36	52	12	77	19	4	
SDS*	1	57	41	2	71	27	2	
	2	57	40	3	71	27	2	
	5	56	33	11	72	24	4	
	10	47	23	30	71	21	8	
	20	40	11	49	72	21	7	
	50	29	10	61	77	17	6	
	100	38	10	52	78	18	4	
	200	37	15	48	76	18	6	

\*SDS=sodium dodecylsulfate

보인다(Fig. 1). Pyrophosphate는 초기 pH가 9.9~10.4로 농도가 높아질수록 pH가 증가하였고, 농도에 따른 EC는 403~16220  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 의 범위로 다른 분산용액보다 변화폭이 크게 나타났다. US, JIK 시료 모두 10 mM에서 높은 점토 함량이 나타났다. 이때의 분산용액의 pH 및 EC는 US는 pH 9.6, EC 2340  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 나타나고, JIK는 pH 9.1, EC 2785  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 나타났다. US, JIK 시료 모두 산화철, 산화망간 함량이 높아 산화철, 산화망간이 입단 형성에 크게 기여를 하였을 것으로 판단된다. 따라서 분산용액이 산화

철, 산화망간 PZC 보다 높은 pH와 phosphate의 흡착에 의해 분산이 발생한 것으로 판단된다.

**Hexametaphosphate에 의한 토양 분산** : US는 hexametaphosphate의 농도가 증가함에 따라 점토 함량도 함께 증가하여 10 mM의 농도에서 65%의 점토 함량을 나타내었다. 또한 10 mM 농도에서 모래 27%, 미사 8%의 함량으로 감소하였다. 10 mM 이상의 농도에서는 모래, 미사, 점토 함량이 10 mM과 유사한 입도분포가 나타났다. JIK는 hexametaphosphate의 농도가 증가하면서 점토 함량이 증가하여 200 mM

**Table 4.** Variations of pH and EC after the reaction of dispersion solution and soil samples

Dispersant	Concentration mM	Initial		Reacted with US sample		Reacted with JIK sample		
		pH	EC $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	EC $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	EC $\mu\text{S cm}^{-1}$	
Deionized water	0	6.6	0.5	7.5	11	3.9	766	
	1	9.9	403	7.9	22	5.8	916	
	2	10.0	706	8.6	447	6.2	906	
	5	10.2	1514	9.4	1140	8.2	1599	
	Pyrophosphate	10	10.3	2720	9.6	2340	9.1	2785
		20	10.3	4780	9.8	4510	9.2	4920
		50	10.4	9640	9.9	9550	9.4	9775
100		10.3	16220	10.0	16215	9.6	16460	
Hexameta- phosphate	1	6.5	75	6.8	72	3.7	767	
	2	6.6	132	6.9	61	3.7	832	
	5	6.9	287	7.0	245	3.7	910	
	10	7.0	512	7.1	472	4.0	1069	
	20	7.0	890	6.8	836	4.9	1439	
	50	6.7	1930	6.7	1915	5.7	2650	
	100	6.6	3420	6.6	3465	6.0	4395	
	200	6.5	6100	6.5	6225	6.1	7220	
Orthophosphate	1	5.4	152	5.7	64	3.5	970	
	2	5.1	145	5.5	121	3.5	993	
	5	4.9	357	5.2	309	3.5	1180	
	10	4.8	662	5.2	621	3.5	1474	
	20	4.7	1368	4.9	1212	3.5	2040	
	50	4.5	2950	4.8	2880	3.8	3625	
	100	4.5	5480	4.7	5470	4.0	6155	
200	4.4	9960	4.6	9905	4.1	10585		
SDS*	1	7.3	122	5.9	63	3.8	797	
	2	7.0	158	5.8	116	3.8	876	
	5	7.1	323	5.8	237	3.8	930	
	10	7.3	485	6.1	429	3.9	1078	
	20	7.9	775	6.3	687	4.1	1461	
	50	8.3	1547	6.6	1413	4.5	2305	
	100	8.2	2660	7.3	2590	5.4	3295	
	200	8.0	5350	7.4	5325	5.9	6035	

\*SDS=sodium dodecylsulfate

의 농도에서 8%로 가장 높은 점토 함량을 나타내었다. 10 mM 이상의 농도에서는 점토 함량이 6% 내외로 유지되는 경향을 보인다(Fig. 1). 모래의 경우 hexametaphosphate의 농도와 상관없이 76% 내외의 함량을 유지하고, 미사의 함량은 hexametaphosphate의 농도가 200 mM 일 때 가장 낮은 15%의 함량을 나타내었다. Hexametaphosphate의 초기 pH는 hexametaphosphate의 농도가 증가함에 따라 6.5~7.0으로 나타났다. EC는 hexametaphosphate의 농도가 증가함에 따라 75~6100  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 증가하였다. 10 mM에서 US 시료와 반응한 분산용액의 pH는 7.1 EC는 472

$\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 나타나고, JIK 시료와 반응한 분산용액의 pH는 4.0, EC는 1069  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 나타났다. US는 10 mM에서 분산용액이 토양입자를 분산시켜 그 이상의 농도에서도 EC가 높지 않아 토양입자들이 다시 응집되는 현상이 발생하지 않고 분산이 유지된 것으로 판단되고, JIK 시료의 경우 10 mM에서 pH가 낮아 분산이 완전히 발생하지 못하였지만, 200 mM의 농도에서 pH가 6.1로 상승하여 분산이 발생한 것으로 판단된다.

**Orthophosphate에 의한 토양 분산 :** US 시료의 점토 함량은 orthophosphate의 농도에 따라 불규칙적이

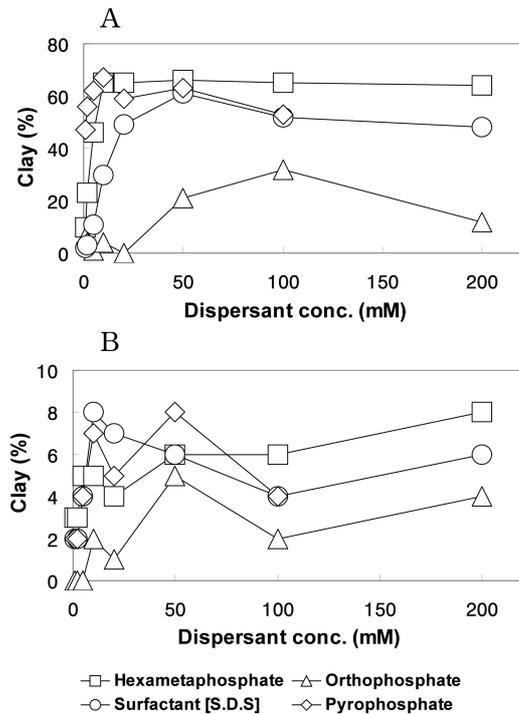


Fig. 1. Relationship between the concentration of dispersion solution and clay content(A : US soil, B : JIK soil).

고 100 mM에서 32%의 가장 높게 나타났다. 모래 함량은 orthophosphate의 농도가 1 mM에서 52%를 보였지만 100 mM에서 31%로 감소하였으며, 미사 함량은 1 mM에서 42%를 나타내고 20 mM에서 62%의 함량을 나타내며 증가하였다. 20 mM 이후에는 점토함량이 증가하면서 미사함량이 감소하였다. JIK는 orthophosphate의 농도가 50 mM 일 때 5%로 가장 높은 점토함량을 나타내었다(Fig. 1). 모래함량은 76% 내외로 orthophosphate의 농도와 관계없이 일정하고, 미사함량은 orthophosphate 농도가 1 mM에서 25%의 함량을 나타내고 50 mM에서 19%로 감소하였다. Orthophosphate는 농도가 증가 할 수록 초기 pH는 감소하여 1 mM에서 pH가 5.4였지만, 200 mM의 농도에서 pH가 4.4로 낮아졌다. EC는 152~9960  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 나타났다. US와 JIK 모두 pyrophosphate와 hexametaphosphate와 다른 양상으로서 점토에서 농도에 따른 분산이 불규칙하며 점토 함량이 가장 적게 나타났다. 그러나 orthophosphate 농도가 증가 할수록 모래의 함량 감소에 따라 미사의 함량이 증가한다. US 시료와 반응한 orthophosphate의 pH는 분산용액의 농

도가 증가할수록 pH가 낮아져서 200 mM 반응 후의 pH는 4.6으로 나타났고, JIK는 200 mM 반응 후의 pH가 4.1이었다. 이는 낮은 pH의 분산용액으로 인해 인산염의 흡착으로 분산되었던 점토 입자들이 다시 응집되면서 미사의 함량이 증가한 것으로 판단된다. 특히 US에서 전반적인 점토 입도의 감소가 뚜렷하게 나타나는데, 이는 주구성 점토광물인 카올린이 orthophosphate 분산용액의 낮은 pH 조건에서 재응집된 결과로 판단된다.

**SDS에 의한 토양 분산** : US는 SDS의 농도가 50 mM일 때 점토 함량이 61%로 가장 높은 함량을 나타내었고, 모래의 함량은 1 mM에서 57%의 함량을 보이지만 50 mM에서 29%로 감소하였고, 미사의 함량은 1 mM에서 41%의 함량을 나타내고, 50 mM에서 10%로 감소하였다. JIK는 SDS가 10 mM 일 때 점토 함량이 8%로 나타나고 10 mM 이상의 농도에서는 10 mM 이하의 함량과 유사한 입도분포를 보였다(Fig. 1). 미사의 함량은 1 mM에서 27%를 나타내고 50 mM에서 17%로 감소하였다. SDS는 초기 pH가 농도에 따라 7.3~8.0으로 나타나고, EC는 122~5350  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 나타났다. 50 mM의 농도에서 US 시료와 반응한 분산용액의 pH는 6.6, EC는 1413  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 나타났다. 50 mM 이상의 농도에서는 US의 점토함량이 감소하고 모래, 미사함량이 증가하였다. 또한 JIK 시료의 경우 10 mM에서 점토함량이 최대로 나타나고, 10 mM보다 높은 농도에서 모래, 미사의 함량이 증가하는 경향을 보인다.

### 3.3. 분산용액의 pH 변화에 따른 토양 분산 결과

토양광물의 표면전하 중 가변전하는 토양광물의 PZC 이하의 pH에서는 양전하를 나타내고, PZC 이상의 pH에서는 음전하를 나타낸다. 표면전하가 음전하를 띠는 경우 입자간의 정전기적 척력에 의해 입자들의 분산이 발생하게 된다. 분산용액의 pH를 조절하여 입도변화를 파악하였다(Table 5, Table 6).

**pH 9~12 NaOH 용액** : US는 pH 9~11의 분산용액에서 점토 함량이 0%로 나타나고, 모래와 미사의 함량이 50% 내외로 유지되었다. pH = 12에서 점토 함량이 52%로 증가하면서 모래의 함량은 35%로 감소하였고, 미사의 함량은 13%로 급격히 감소하였다(Fig. 2). 토양과 pH = 12 분산용액과 반응 후의 pH가 10.9로 나타났다. 카올린이 주구성 점토광물로 구성된 US는 pH가 토양입자의 PZC 이상으로 상승하면서 토양입자의 분산이 발생한 것으로 판단된다. 반면에 JIK는

**Table 5.** Particle size fractions of the soil suspensions dispersed under different initial pH conditions, using different solutes

Dispersant (concentration)	Initial pH	US sample			JIK sample		
		Sand	Silt	Clay	Sand	Silt	Clay
		-----%-----			-----%-----		
Deionized water	9	44	56	0	73	25	2
	10	50	50	0	76	22	2
	11	48	52	0	76	22	2
	12	35	13	52	72	26	2
Pyrophosphate (10 mM)	11	29	12	59	80	17	3
	12	27	11	62	80	17	3
Hexameta- phosphate (10 mM)	9	27	11	62	75	20	5
	10	33	10	57	74	20	6
	11	29	8	63	72	19	9
Orthophosphate (10 mM)	12	27	11	62	75	19	6
	9	25	57	18	76	24	0
	10	22	47	31	76	24	0
SDS (50 mM)	11	24	48	28	71	29	0
	12	22	12	66	68	26	6
	9	41	10	49	80	18	2
SDS (50 mM)	10	33	12	55	80	18	2
	11	33	10	57	80	16	4
	12	26	15	59	80	16	4

**Table 6.** Variation of pH and EC after the reaction of dispersion solutions and soil samples

Dispersant (concentration)	Initial solution		After reaction with US sample		After reaction with JIK sample	
	pH	EC μS cm <sup>-1</sup>	pH	EC μS cm <sup>-1</sup>	pH	EC μS cm <sup>-1</sup>
Deionized water	9	5.8	5.4	13.6	3.8	879.0
	10	9.0	5.8	12.5	3.9	836.5
	11	58.3	6.7	30.6	4.3	861.0
	12	497.0	10.9	239.5	7.3	1020.0
Pyrophosphate (10 mM)	11	2710	9.7	2335	9.1	2700
	12	3330	10.9	2595	9.9	2915
Hexameta- phosphate (10 mM)	9	524	7.9	466	4.9	1046
	10	533	7.9	471	5.1	1044
	11	588	8.3	497	5.7	1085
	12	1332	10.7	732	8.4	1297
Orthophosphate (10 mM)	9	1587	8.0	684	7.1	1685
	10	1613	8.1	1386	7.2	1723
	11	1708	8.4	1429	7.4	1774
	12	2860	11.4	1051	10.3	2290
SDS (50 mM)	9	1474	7.1	1392	4.9	2010
	10	1479	7.2	1358	5.0	2000
	11	1625	8.5	1451	7.3	2075
	12	3400	11.8	2265	10.9	2465

분산용액의 pH변화에 따른 입도변화가 관찰되지 않았다. 이는 토양과 반응 후의 분산용액 pH가 3.8~7.3으로 낮게 나타나 토양 광물의 PZC 이상의 pH를 유지

하지 못하였기 때문인 것으로 판단된다.

**인산염 용액** : US는 10 mM에서 점토 함량이 높게 나타난 pyrophosphate 및 hexametaphosphate의 pH

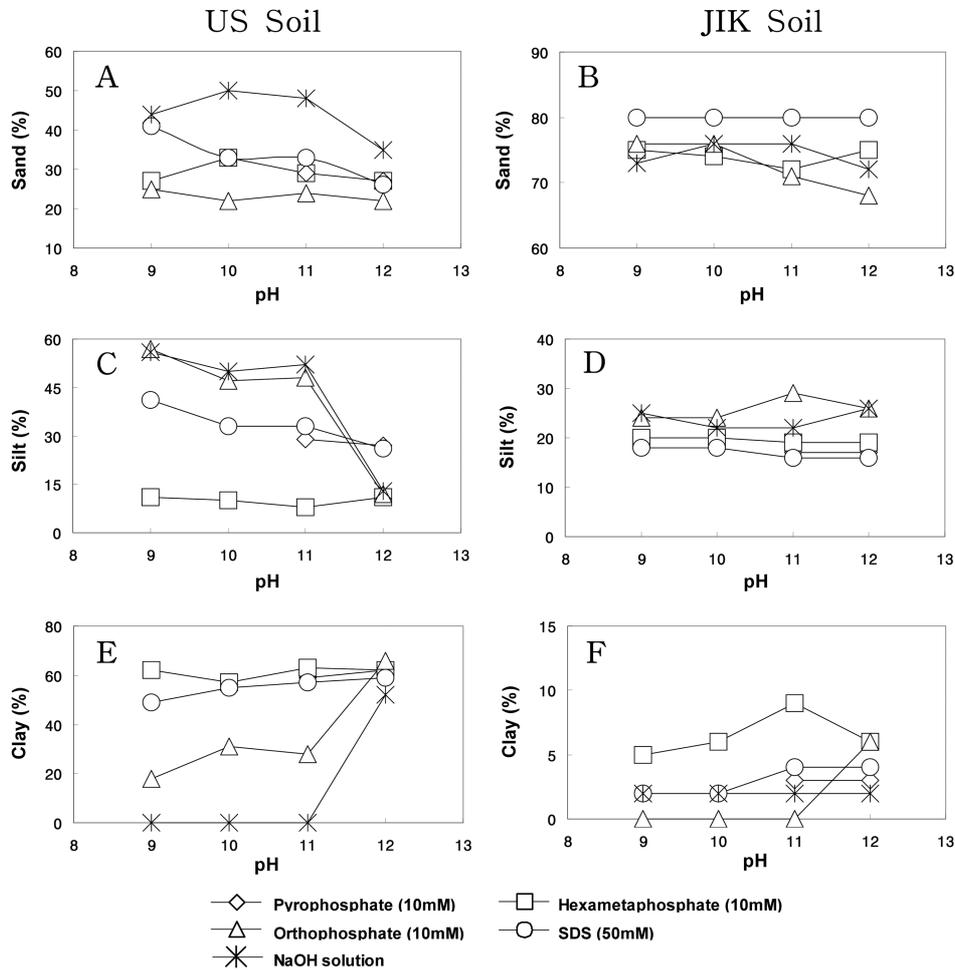


Fig. 2. Relationships between the dispersion solution pH and fraction of sand, silt and clay (A, B : pyrophosphate, C, D : hexametaphosphate, E, F : orthophosphate).

변화에 따른 점토 함량은 60% 내외, 모래 함량은 30% 내외, 미사의 함량은 10% 내외로 10 mM에서의 입도분포와 유사한 경향을 나타내고 있다. Orthophosphate의 경우 pH가 증가함에 따라 모래의 함량은 23% 내외로 큰 변화가 나타나지 않았지만, 미사의 함량은 57%에서 12%로 감소하였다. 또한 점토함량은 pH = 9에서는 18%로 낮게 나타났지만, pH = 12에서는 66%로 급격히 증가하였다(Fig. 2). JIK는 pH 변화에 따른 pyrophosphate에 의한 토양 입도는 모래 80%, 미사 17%, 점토 3%로 변화가 없었다. Hexametaphosphate의 경우 pH가 증가함에 따라 점토 함량이 증가하여 pH = 11에서는 9%의 점토 함량을 나타내었다. Orthophosphate는 pH 11까지는 입도의 변화가 거의 없었지만, pH 12에서 점토 함량이 6%로 증가하였다

(Fig. 2). US, JIK 시료 모두 orthophosphate는 pH 12에서 점토 함량이 급격히 증가하였다. 이는 인산염 흡착에 의해 분산이 발생한 점토 입자들이 분산용액의 낮은 pH로 인해 재응집 되었다가 pH가 상승하여 토양광물의 PZC 이상의 pH가 유지되면서 점토 입자들이 분산된 상태로 유지된 것으로 판단된다.

SDS : US는 SDS 농도가 50 mM 일 때 pH 변화에 따른 점토 함량은 pH = 9 일 때 49%에서 pH 12에서 59%로 증가하였다. 미사의 함량은 pH = 11까지 10% 내외의 값을 유지하다 pH 12에서 15%로 증가하였다. 모래의 함량은 pH = 9 일 때 42%, pH = 12 일 때 26%로 pH가 증가하면서 함량이 감소한 것으로 나타났다(Fig. 2). JIK는 SDS pH 변화에 따른 입도가 모래 80%, 미사 16~18%, 점토 2~4%로 유

사한 경향을 나타내었다(Fig. 2). 분산용액의 pH가 토양광물의 PZC 이상이 유지되면서 SDS의 micelle이 안정한 상태로 유지되어 점토 함량이 증가한 것으로 판단된다.

3.4. 인산염의 종류에 따른 등온흡착특성

인산염의 종류에 따른 흡착특성을 파악하기 위해, pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate의 흡착실험을 실시하고 등온흡착곡선과 최대흡착량을 도출 하였다. US, JIK 시료에 대한 pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate의 흡착은 모두 Langmuir equation을 따르는 L-type을 가지는 것으로 나타났다(Sparks, 2003). Langmuir equation은 평형농도가 낮을 경우 급격히 증가하다 평형농도가 높아질 경우 완만해지는 것으로 식 (1)로 나타낼 수 있다. US

시료와 JIK 시료와 반응한 인산염의 흡착특성과 Langmuir equation의 상관관계를 파악한 결과 높은 상관관계( $R^2$ )를 나타내었다(Fig. 3, Table 7).

$$q = \frac{kCb}{1+kC} \tag{1}$$

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b} \tag{2}$$

q = amount of adsorption per unit mass of absorbent

b = maximum value of adsorption

C = equilibrium concentration of adsorbate in solution

k = a constant relating bonding energy of the adsorbent for the adsorbate

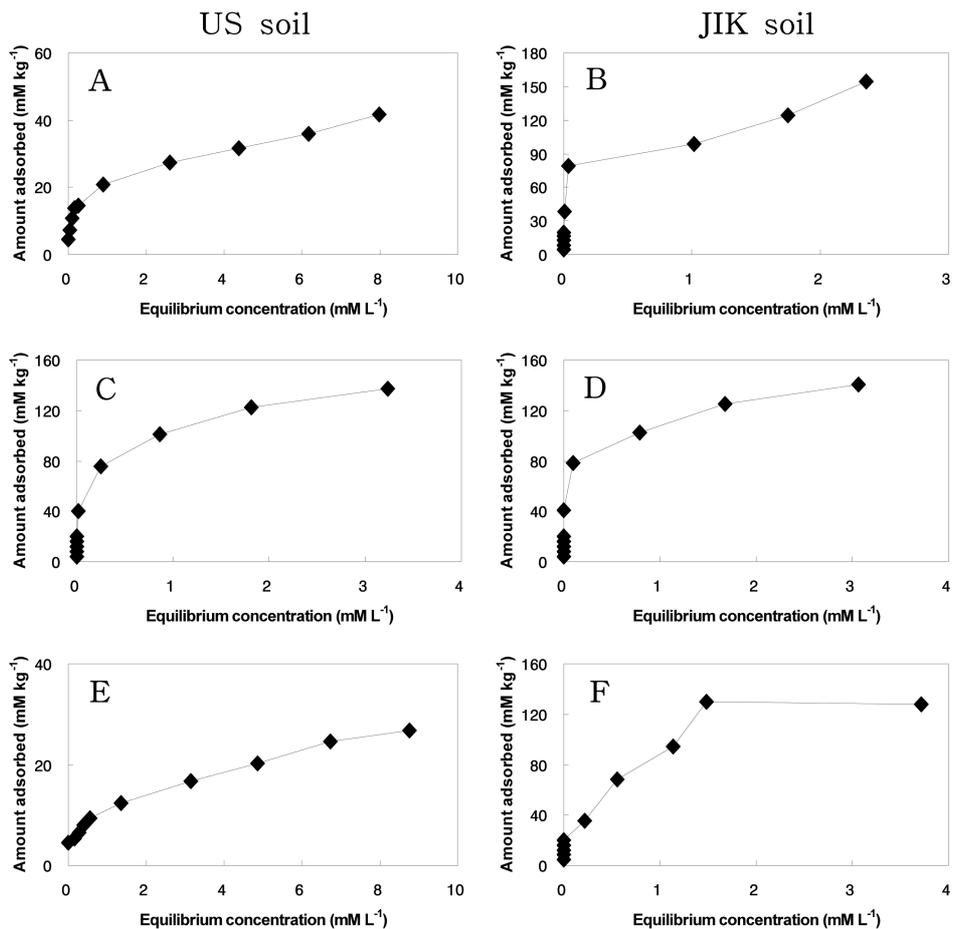


Fig. 3. Adsorption isotherm of phosphate adsorption by the soils. (A, B : pyrophosphate, C, D : hexametaphosphate, E, F : orthophosphate)

**Table 7.** Coefficient of correlation ( $R^2$ ) and amount of maximum adsorbed phosphate by the soil samples determined with Langmuir equation

Sample	Phosphate	Coefficient of correlation ( $R^2$ )	Maximum amount of adsorbed adsorption ( $\text{mM kg}^{-1}$ )
US	Pyrophosphate	0.9728	39.8
	Hexametaphosphate	0.9894	133.3
	Orthophosphate	0.9584	27.7
JIK	Pyrophosphate	0.9657	138.9
	Hexametaphosphate	0.9909	137.0
	Orthophosphate	0.9598	129.9

Langmuir equation을 변형하여 식 (2)로 나타낼 수 있으며 이 때 C와 C/q에 관한 그래프로 표현할 수 있다. 식 (2)에 의해 기울기를 산출 할 수 있으며, 기울기의 역수는 최대흡착량으로 표현될 수 있다. US 및 JIK와 pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate의 최대흡착량을 Table 7에 제시하였다.

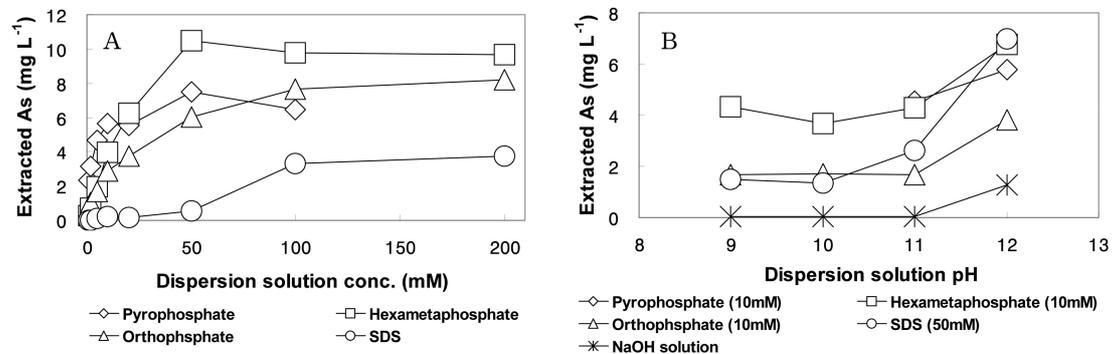
US의 최대흡착량은 pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate에 대하여 각각  $39.8 \text{ mM kg}^{-1}$ ,  $133.3 \text{ mM kg}^{-1}$ ,  $27.7 \text{ mM kg}^{-1}$  로, JIK는  $138.9 \text{ mM kg}^{-1}$ ,  $137.0 \text{ mM kg}^{-1}$ ,  $129.9 \text{ mM kg}^{-1}$  로 계산되었다. US는 hexametaphosphate의 최대흡착량이  $133.3 \text{ mM kg}^{-1}$ 로 타 인산염에 비해 3-4배 높게 나타났으며, JIK의 최대흡착량은  $129.9\text{-}138.9 \text{ mM kg}^{-1}$  범위로 US의 hexametaphosphate에 대한 최대흡착량과 유사하며 인산염 종류별 편차가 크지 않았다. 흡착평형모형은 대부분 L-type으로서 흡착제(sorbent)와 흡착질(sorbate) 간의 강한 인력이 존재하고 있음을 의미하며, 특별히 JIK 시료의 경우 더욱 가파른 L-type 모형으로서 상대적으로 저농도에서 토양입자와 인산염 간의 흡착능이 더 크다는 것을 알 수 있다. 적철석과 카올린 광물을 주구성광물로 포함하고 있는 US 시료에서 Hexametaphosphate의 최대흡착량은 다른 인산염

에 비하여 매우 크게 나타나는데 이러한 높은 흡착능은 산화철과 카올린 광물에 대한 강한 흡착능과 유관한 것으로 판단된다(Hazel, 1942; Castellini, 2005).

**3.5. 토양 분산에 따른 중금속 용출 결과**

인산염 및 SDS가 토양에 흡착되어 분산되는 과정에서 일부 중금속 이온이 표면흡착경쟁으로 인해 용출될 수 있다. 따라서 분산용액의 농도와 pH 변화에 따른 중금속 용출특성을 살펴보았다(Fig. 4).

US 시료에서 비소의 용출량은 pyrophosphate의 경우  $1 \text{ mM}$ 의 농도에서  $2.3 \text{ mg L}^{-1}$ 으로 나타났고 pyrophosphate 농도가 증가함에 따라 비소의 용출량은 증가하여  $50 \text{ mM}$ 에서  $7.5 \text{ mg L}^{-1}$ 으로 나타났다. Hexametaphosphate는 초기에  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$ 으로 pyrophosphate보다 낮은 비소용출량을 보였지만,  $50 \text{ mM}$ 에서  $10.5 \text{ mg L}^{-1}$ 으로 pyrophosphate보다 높은 비소용출량을 나타내었다. Orthophosphate의 경우 비소용출량은  $1 \text{ mM}$ 에서  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$ 였고,  $200 \text{ mM}$ 에서  $8.2 \text{ mg L}^{-1}$ 으로 증가하였다. 인산염의 종류에 따라 용출량은 차이가 있지만,  $50 \text{ mM}$  이상의 농도에서는 비소의 용출량이 일정하게 나타남을 알 수 있다(Fig. 4). SDS의 경우 인산염보다 비소용출량이 상대적으로 낮게 나타



**Fig. 4.** Extracted As concentrations from US soil with different concentrations of dispersion solution (A) and pH (B).

났다. 1 mM에서는 비소가 용출되지 않았으나, 200 mM에서는 3.7 mg L<sup>-1</sup>으로 용출되었다.

US 시료에서 10 mM pyrophosphate는 pH가 11에서 12로 증가함에 따라 비소 용출량이 4.6 mg L<sup>-1</sup>에서 5.8 mg L<sup>-1</sup>으로 증가하였다. 또한 10 mM hexametaphosphate는 pH 9~11로 증가할 때의 비소용출량은 4.3 mg L<sup>-1</sup>으로 변화가 없었지만, pH가 12로 증가함에 따라 6.8 mg L<sup>-1</sup>으로 비소용출량이 증가하였다. 10 mM orthophosphate는 pH 9~11에서는 1.7 mg L<sup>-1</sup>의 비소용출량을 보이고 pH = 12에서 3.8 mg L<sup>-1</sup>으로 비소용출량이 증가하였다. 50 mM SDS는 pH가 증가하면서 비소용출량이 pH = 9 에서 1.5 mg L<sup>-1</sup>을 나타내지만 pH = 12에서는 7 mg L<sup>-1</sup>으로 증가하였다. JIK 시료에서는 분산용액의 농도 및 pH 변화에 따른 중금속 용출은 관찰 되지 않았다.

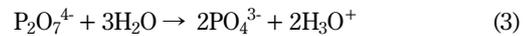
3.6. 토양 특성에 따른 토양 분산의 특징과 그 의미

US 시료에서 주 구성광물로 인지된 카올린과 적철석 등은 표면전하의 차이에 의해 card-house 형태 (edge-face), band-like 형태 (face-face) 등의 결합 형태로 존재한다. 토양의 분산은 토양광물 표면에 음이온인 phosphate와 SDS가 흡착을 함에 따라 토양 표면의 surface charge의 음전하가 증가함에 따라 정전기적 척력에 의해 토양 입자들이 분산된 것으로 판단된다. 또한 산화철, 산화망간의 PZC 이하의 pH에서 산화철, 산화망간은 양전하를 띠고 있어서 음전하를 띠는 광물 사이에서 브릿징 역할을 하여 광물의 결합을 돕는다. 하지만 산화철, 산화망간이 PZC 이상의 pH에서는 음전하를 띠게 됨으로 정전기적 척력에 의하여 분산이 발생하게 된다. 즉 광물의 표면전하는 수용액의 pH 상승에 따라 PZC 이상의 pH를 띄게 되면 광물의 edge와 face 및 산화철, 산화망간의 표면전하가 음전하를 띄게 되면서 분산이 나타난 것으로 판단된다(Lagaly, 1989; Papo *et al.*, 2002).

인산염은 내부착물(inner sphere complex)형태로 비 표면적이 넓은 비정질의 산화철, 산화망간 및 aluminum silicate의 broken edge와 반응성이 높아 흡착이 잘 일어나고, 또한 Ca 이온과 결합하여 calcium phosphate를 형성하여 침전하는 성질이 있다(Sei *et al.*, 2002; Rhoton and Bigham, 2005; Borggaard *et al.*, 2005; Giesler *et al.*, 2005). US 시료와 JIK 시료의 인산염의 최대흡착량을 살펴보면 pyrophosphate, orthophosphate의 경우 JIK 시료에서 더 높은 인산염 최대흡착량을 나타내고 있다. 두 시료의 특성을 비교

하여 보면, US는 연속추출결과 reducible(비정질 산화철, 산화망간)형태가 0%로 나타나지 않았지만 JIK 시료의 경우 reducible형태가 14%가 나타나는 것으로 보아, JIK 시료에 비정질 산화철, 산화망간의 함량이 US 시료보다 높은 것을 알 수 있다. 또한 수용성 이온을 살펴보면 Ca이온의 함량이 높은 것을 볼 수 있다. 따라서 인산염과 비정질 산화철, 산화망간의 반응 및 Ca와 반응에 의한 calcium phosphate의 침전으로 JIK 시료에서 최대흡착량이 높게 나타나는 것으로 판단된다.

Pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate의 농도에 따른 분산효과를 비교하여 보면 10 mM pyrophosphate에서 가장 높은 분산이 나타났다. 식 (3)에 따르면 pyrophosphate 1 M이 물에 녹으면 orthophosphate 2 M이 생성되고, orthophosphate 형태로 흡착이 발생함에 따라 orthophosphate 보다 더 많은 흡착을 일으키게 된다. Pyrophosphate는 10.3의 높은 pH로 인해 PZC 이상의 pH를 유지하기 쉬워 더 높은 분산이 발생한 것으로 판단된다. Hexametaphosphate의 경우 pyrophosphate와 유사한 분산 효과가 나타났다. Hexametaphosphate의 경우 aluminum silicate에 orthophosphate보다 흡착력이 높아 분산이 발생한 것으로 판단된다(Altundogan and Tumen, 2001).



인산염은 비소와 유사한 화학적 구조를 지니고 있어 토양 입자 표면에서 흡착경쟁을 하며, 토양입자로부터 비소의 탈착을 유발하는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2007; Ladeira *et al.*, 2004). 따라서 토양 입자 표면에 인산염 또는 SDS가 흡착하게 되면 비소는 탈착된다. US 시료에서 주구성광물인 카올린 및 산화철 표면에 인산염이 흡착됨에 따라 산화철 표면에 흡착되어 있던 비소가 탈착되어 분산용액으로 용출된 것으로 판단된다. 토양에 흡착된 인산염의 양에 따른 비소 용출량을 파악한 결과 인산염의 흡착량이 증가함에 따라 비소의 용출량이 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다(Fig. 5). 따라서 US 시료 내 비소의 경우 인산염이 토양 표면에 흡착하면서 표면흡착경쟁에 의해 용출된 것으로 판단된다. SDS는 음이온성 계면활성제로 토양 표면에 흡착하여 micelle을 형성하면서 비소가 탈착되는 것으로 판단된다. 또한 pH가 높아짐에 따라 비소는 탈착되어 분산용액으로 용출되어 비소의 용출량이 증가하는 것으로 판단된다. 한편, JIK는 인산염 흡착에 따른 비소용출이 발생하지 않았다. JIK 시료 내 존재

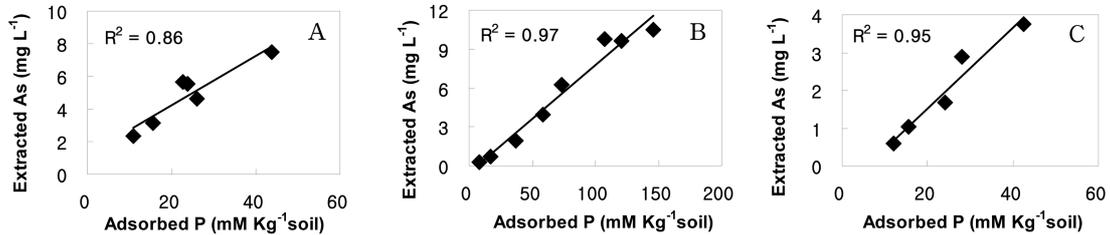


Fig. 5. Relationships between the adsorbed phosphate and extrated arsenic of the US soil sample. (A : pyrophosphate, B : hexametaphosphate, C : orthophosphate)

Table 8. Solubility product constant of phosphate compounds

Compound	Formula	$K_{sp}$ (25°C)
Aluminium phosphate	$AlPO_4$	$9.84 \times 10^{-21}$
Cadmium phosphate	$Cd_3(PO_4)_2$	$2.53 \times 10^{-33}$
Calcium phosphate	$Ca_3(PO_4)_2$	$2.07 \times 10^{-33}$
Copper(II) phosphate	$Cu_3(PO_4)_2$	$1.40 \times 10^{-37}$
Iron(III) phosphate	$FePO_4$	$1.30 \times 10^{-22}$
Magnesium phosphate	$Mg_3(PO_4)_2$	$1.04 \times 10^{-24}$
Nickel(II) phosphate	$Ni_3(PO_4)_2$	$4.74 \times 10^{-32}$
Zinc phosphate	$Zn_3(PO_4)_2$	$9.0 \times 10^{-33}$

하는 비소는 산화철, 산화망간에 흡착된 형태가 아닌 황화광물 및 산화철과 공침된 형태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

US 시료 및 JIK 시료에는 비소 외 카드뮴, 크롬, 구리, 니켈, 납, 아연의 중금속을 함유하고 있지만, 이들 원소는 토양 분산과정에서 용출되지 않았다. 그 이유는 분산용액의 pH가 높아져 토양입자에 대한 흡착이 증가한 것으로 판단된다. Table 8에서 보는 바와 같이 인산염은 중금속과 화합물 생성하고, 상대적으로 낮은 용해도의 생성화합물은 침전하기 때문에 중금속이 용출되지 않은 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

분산용액의 농도변화에 따른 토양 분산특성은 pyrophosphate, hexametaphosphate는 10 mM의 농도에서 가장 높은 점토 함량을 나타내고, orthophosphate는 100 mM, SDS는 50 mM에서 가장 높은 점토 함량을 나타내었다. 또한 분산용액 pH 변화에 따른 토양 분산특성은 분산용액의 pH가 12에 가까워질수록 점토 함량이 증가하였다. 이는 분산용액이 산화철, 산화망간 PZC보다 높은 pH와 분산용액의 흡착에 의해 분산이 발생한 것으로 판단된다.

Pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate

의 등온흡착곡선은 L-type으로, 인산염의 종류와 토양 시료의 특성에 따라 최대 흡착량은 다르게 나타났다.

토양입자의 분산에 따른 중금속 용출 특성은 pyrophosphate, hexametaphosphate, orthophosphate는 50 mM 이상의 농도에서는 비소의 용출량이 일정하게 나타난다. SDS의 경우 100 mM이상의 농도에서는 비소의 용출량이 일정하게 나타난다. 분산용액의 pH가 증가함에 따라 비소의 용출량도 증가하였다. 이는 인산염 같은 경우에 인산염은 비소와 유사한 구조를 지니고 있어 토양입자표면에서 흡착경쟁을 하게 됨으로써 인산염이 흡착하게 되면 비소는 탈착되는 것이고, SDS는 토양표면에 micelle을 형성하게 됨으로써 비소가 탈착되는 것으로 판단된다.

분산용액(인산염, SDS) 종류에 따른 분산은 pyrophosphate > hexametaphosphate > SDS > orthophosphate의 순으로 높게 나타나고, pH는 12로 조절하였을 때 분산이 증가하였다.

비소를 적게 용출시키고, 분산효율이 높은 분산용액은 pH = 11, 10 mM pyrophosphate 조건으로 나타났다. 이는 우선적으로 분산용액 종류에 따른 분산능력이 제일 높고, 농도에서는 10 mM 이상의 농도에서 모래, 미사, 점토함량이 10 mM과 유사한 입도분포를 보였으며, pH에 따른 EC값을 고려하여 pH = 11이 최적 조건으로 판단된다. 이러한 결과들은 고구배 자력선별 기술을 이용한 토양정화 공정을 최적화하는데 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

#### 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 주요사업인 ‘광산 개발에 따른 지질환경재해 확산제어 기술 개발’ 과제와 환경부 토양지하수 오염방지기술개발사업인 ‘고구배 자력분리를 이용한 중금속 오염토양복원기술 개발’ 과제의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Alhammadi, M.S. and Miller, D.M. (2006) Effect of ionic strength and sodium adsorption ratio on the flocculation/dispersion of two surface soils from eastern arkansas. *Soil Science*, v.171, p.960-967.
- Arduino, E., Barberis, E. and Boero, V. (1989) Iron oxides and particle aggregation in B horizons of some Italian soils. *Geoderma*, v.45, p.319-329
- Bartoli, F., Burtin, G. and Herbillon, A.J. (1991) Disaggregation and clay dispersion of oxisols: Na resin, a recommended methodology. *Geoderma*, v.49, p.301-317.
- Bradl, H.B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.277, p.1-18.
- Bronick, C.J. and Lal R. (2005) Soil structure and management: a review. *Geoderma*, v.124, p.3-22.
- Chon, C.-H., Park, J.S., Kim, J.G. and Lee, Y.S. (2010) Relationship between physicochemical properties, heavy metal contents and magnetic susceptibility of soils. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, v.23, p.281-295.
- Chon, C.-M., Kim, J.G., Lee, G.H. and Kim, T.H. (2008) Influence of extractable soil manganese on oxidation capacity of different soils in Korea. *Environmental Geology*, v.55, p.763-773.
- Colombo, C. and Torrent, J. (1991) Relationships between aggregation and iron oxides in terra rossa soils from southern Italy. *Catena*, v.18, p.51-59.
- Castellini, E., Lusvardi, G., Malavasi, G. and Menabue, L. (2005) Thermodynamic aspects of the adsorption of hexametaphosphate on kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.*, v.15, p.322-329.
- Gunister, E., Isci, S., Alemdar, A. and Gungor, N. (2004) Effect of sodium dodecyl sulfate on flow and electrokinetic properties of Na-activated bentonite dispersions. *Bull. Mater. Sci.*, v.27, p.317-322.
- Hazel, F. (1942) The effect of small concentrations of hexametaphosphate on iron oxide surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, v.46, p.516-524
- Jackson, M.L. (1956) Soil chemical analysis-advanced course. Pub. by the author, Dept. of Soils, Univ. of Wisconsin, Madison, WI, USA.
- Jang, M., Hwang, J.S. and Choi, S.I. (2007) Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediating arsenic-contaminated soils in abandoned iron-ore mines. *Chemosphere*, v.66, p.8-17.
- Kim, K.H., Kim, K.Y., Kim, J.G., Sa, T.M., Suh, J.S., Sohn, B.K., Yang, J.E., Eom, K.C., Lee, S.E., Jung, K.Y., Chung, D.Y., Jeong, Y.T., Chung, J.B. and Hyun, H.N. (2006) *Soil Science*. Hyangmunsa, 471p.
- Lagaly, G. (1989) Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, v.4, p.105-123.
- Lee, S.E., Hong, C.W., Kim, Y.H., Park, C.W., Seo, M.C., Ok, Y.S., Zhang, Y.S., Jung, W.K., Jeong, C.Y., Hyun, S.H. and Hong, S.G. (2006) *Soil chemistry*. Korea J. Soil Sci. Fert., v.42, p.53-101.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* v.7, p.317-327.
- Ministry of Environment (2002) Report of detailed survey for soil contamination. Korea.
- Nguyen, M. N., Dultz, S., Kasbohm, J. and Le, D. (2009) Clay dispersion and its relation to surface charge in a paddy soil of the red river delta, Vietnam. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, v.172, p.477-486.
- NIAS (2005) Establishment of operating system for agricultural and environmental information network. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.
- NIAS (2007) Methods of soil chemical analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.
- Pinheiro-Dick, D. and Schwertmann, U. (1996) Microaggregates from oxisols and Inceptisols: dispersion through selective dissolutions and physicochemical treatments. *Geoderma*, v.74, p.49-63.
- Schott, H. and Kazella, I. J. (1967) Interaction of an anionic surfactant with hydrous ferric oxide sol. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.44, p.416-419.
- Sparks, D.L. (2003) *Environmental soil chemistry*. Elsevier Science, California, 370p.
- Subramaniam, K., Vithayaveroj, V., Yiacoymi, S. and Tsouris C. (2003) Copper uptake by silica and iron oxide under high surface coverage conditions: surface charge and sorption equilibrium modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.268, p.12-22.
- Teo, J., Liew, W.K., and Leong, Y.K. (2009) Clay, phosphate adsorption, dispersion, and rheology. *Water Air Soil Pollut*, v.9, p.403-407.
- Ward, P.A.III. and Carter, B.J. (2004) Dispersion of saline and non-saline natric mollisols and alfisols. *Soil Science*, v.169, p.554-566.