

중금속으로 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구

이지희 · 정동철 · 정경영 · 최상일
광운대학교 환경공학과 신기술 연구소

1. 서 론

토양세척기법은 적절한 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유해 유기오염물질 및 중금속을 분리시켜 처리하는 기법으로, 적용방식에 따라 *in-situ* 토양세척기법 (*in-situ* soil flushing)과 *ex-situ* 토양세척기법(*ex-situ* soil washing)으로 대별할 수 있다.¹⁾

세척제로는 물, 계면활성제(surfactant), 산, 염기, 착염물질(chelating agent) 등이 일반적으로 사용된다. 세척용액과 오염된 토양이 접촉하게 되면 오염물질은 세척용액과의 물리·화학적 작용에 의하여 토양으로부터 세정용액으로 이동하게 되어 세척 유출수(contaminated elutriate)가 생성되므로[USEPA, 1985], 2차오염을 방지하기 위해서는 이에 대한 적절한 처리가 필요하다.

본 연구에서는 정화대상 중금속별로 세척효율이 양호하다고 판단되는 세정제들을 선별 적용하면서 회분식 토양세척 실험으로 운전조건에 따른 정화효율을 평가하고 회분식 토양세척 실험을 기초로 하여 pilot scale 토양세척 실험의 최적 운전조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

(1) 세정제 선정

강순기(1994)는 4가지 저분자 유기산(acetic acid, citric acid, oxalic acid, succinic acid)을 사용하여 실험한 결과, 납의 경우에는 citric acid가 좋고 oxalic acid와 succinic acid는 구리와 아연의 용출에 적합하다고 하였다.²⁾

따라서 본 실험의 세정제로 납에는 citric acid를 사용하였고 아연에는 oxalic acid를 적용하였다. 구리의 경우 citric acid와 oxalic acid중 어떠한 것이 보다 양호한 효율을 나타내는지 알아보기 위하여 구리 500mg/kg dry soil로 오염된 토양이 25g씩 들어 있는 삼각 플라스크에 citric acid(50mM)와 oxalic acid(50mM) 125mL를 각각 넣고 24시간 동안 진탕한 결과, 용출 효율이 거의 같았으나 citric acid쪽이 다소 양호하여 구리에 대해서는 citric acid를 적용하였다. 세정용액에 용출된 중금속의 농도는 AAS를 이용하여 분석하였으며, EPA Method 3050을 이용하여 토양에 존재하는 초기 및 최종 중금속의 양을 측정하였다.

(2) 회분식 토양세척 실험

중금속 용출 kinetic에서 구리 500mg/kg dry soil, 납 1,000mg/kg dry soil, 아연 500mg/kg dry soil에 대해 세정용액은 구리와 납이 citric acid 50mM, 아연은 oxalic acid 30mM로 하고 진탕비(토양중량 : 세정용액 부피)는 1:5(50g의 오염토양과 250mL의 세정용액)로 하여 상온에서 24시간 동안 shaker를 이용하여 진탕하였다.

효율적인 토양세척을 위해서는 세정용액의 농도와 진탕비 결정 실험으로 농도와 진탕비를 결정해야 한다. 구리 500mg/kg dry soil 및 납 1,000mg/kg dry soil에 대하여 세정용액은 최대 농도를 100mM로 하여 10, 30, 50, 100mM의 4가지 수준을 적용하였으며, 진탕비는 1:3, 1:4, 1:5, 1:6의 4가지 경우를 적용하였다. 100mL 플라스크에 토양 10g씩을 넣고 적량의 세정용액을 주입한 후, 상온에서 24시간 동안 shaker를 이용하여 진탕하였다.

(3) 계면활성제 첨가가 중금속 용출에 미치는 영향

구리 500mg/kg dry soil 및 납 1,000mg/kg dry soil에 대하여 앞의 실험에 의해 결정된 세정용액의 농도 및 진탕비 등을 적용하면서 계면활성제를 추가로 주입할 때 세척효율의 향상 여부를 검토하였다. 앞의 실험에서와 같이 세정용액만을 주입하였을 때의 세척효율, 계면활성제만 주입하였을 때의 세척효율, 유기산과 계면활성제를 같이 주입하였을 때의 세척효율을 각기 비교하였다.

계면활성제만 사용한 실험에서는 경향성을 알아보기 위하여 계면활성제를 순수한 물에 대해 중량비로 0.25, 0.5, 0.75, 1%를, 유기산과 계면활성제를 함께 사용한 실험에서는 계면활성제를 세정용액에 대해 중량비로 0.5, 1, 2%에 해당하는 양만큼 주입하였다. 구리와 납에 대하여 세정용액은 50mM citric acid, 진탕비는 1:5를 적용하였으며, 상온에서 24시간 동안 진탕하였다.

(4) Pilot Scale 토양세척 실험

Pilot scale 실험에서는 구리와 납을 대상 오염물질로 하고, 세정용액에 의해 용출된 중금속을 측정함으로써 회분식 토양세척 실험에서 얻어진 결과를 검증하고자 하였다. Pilot scale 토양세척조를 이용하였으며, 오염 중금속 및 세정용액의 농도는 납 1,000mg/kg dry soil이며 citric acid 50mM로 하였다.

진탕비 1:5(3kg의 오염토양과 15L의 세정용액)를 적용하였다. 20시간 동안 토양세척조 내에서 교반시키면서 시간에 따른 변화 추이를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 회분식 토양세척 실험 결과

중금속 용출 kinetic을 알아보기 위한 실험 결과, 납의 경우 Fig 1에서 볼 수 있듯이 초기 2시간 이내에 대부분의 중금속이 빠른 속도로 용출됨을 알 수 있었다. 이는 초기 단계 이후 부터는 회분식 반응조내의 농도구배가 점차 작아지면서 중금속의 용출에 대한 영향력이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다.³⁾ 평형에 도달하였을 때의 제거효율은 구리, 납, 아연의 경우 각각 대략 79, 72, 72%를 나타내었으며, 이를 근거로 하여 이후 실험에서는 반응시간을 최소 2시간 이상으로 하였다.

토양세척시 세정용액의 농도와 진탕비를 결정하기 위한 실험 결과, 구리는 Fig 2에서 볼 수 있듯이 진탕비가 커질수록 용출효율이 다소 증가된다. 동일 진탕비에 대해서는 세정용액의 농도가 증가될수록 세척효율도 향상되나, 구리와 납의 경우 50mM이나 100mM의 세척효율 변화 폭이 매우 적은 것으로 미루어 보아 50mM이 적절한 세정용액의 농도 수준이라고 볼 수 있다. 납은 Fig 3에서 볼 수 있듯이 구리에 비해 진탕비의 증가에 따른 용출효율의 향상 정도가 크다는 것을 알 수 있다. 목표 정화수준을 70% 정도로 보았을 때, 납의 경우 citric acid 50mM에 진탕비 1:5를 적용할 때의 72%와 citric acid 100mM에 진탕비 1:4를 적용할 때의 76%가 적합함을 알 수 있었다. 세정제의 투입량을 2배로 증가시키는 것보다는 물을 조금 더 사용하는 것이 경제성에 부합되리라 사료되기 때문에 citric acid 50mM에 진탕비 1:5를 최적의 토양세척 조건으로 결정하게 되었다.

(2) 계면활성제 첨가가 중금속 용출에 미치는 영향

구리 500mg/kg dry soil로 오염된 토양에 citric acid 50mM 세정용액을 진탕비 1:5로 적용시 계면활성제를 첨가함에 따른 영향을 살펴보면, 단지 OA-5를 1~2%(중량비)로 적용하는 경우 세척효율이 최대 15% 정도 상승됨을 알 수 있었다(citric acid만 적용하는 경우의 세척효율 79%에서 OA-5 2% 첨가시 세척효율 93%로 증가).

납 1,000mg/kg dry soil로 오염된 토양에 citric acid 50mM 세정용액을 진탕비 1:5로 적용시 계면활성제를 첨가함에 따른 영향을 살펴보면, 구리의 경우에는 달리 계면활성제의 종류에 따른 영향이 뚜렷함을 알 수 있었다. 바이온계 계면활성제인 sophorolipid, OA-5, SFT-83가 첨가됨에 따라 납에 대한 세척효율이 오히려 저하되는 현상이 나타났으나, 음이온계 계면활성제인 SDS는 1~2%(중량비) 첨가되는 경우 세척효율이 최대 20% 정도 향상됨을 알 수 있었다(citric acid만 적용하는 경우의 세척효율 72%에서 SDS 2% 첨가시 세척효율 92%로 증가).

이러한 결과로 미루어 보면, 구리 500mg/kg dry soil로 오염된 토양이나 납 1,000mg/kg dry soil로 오염된 토양을 citric acid 50mM 진탕비 1:5로 세척하는 경우, 세척효율을 향상시켜 주기 위하여 계면활성제를 이용하고자 한다면 구리의 경우 OA-5를 1~2%, 납의 경우 SDS를 1~2% 정도 첨가시키는 것이 바람직하다.

(3) Pilot Scale 실험

납 1,000mg/kg dry soil로 오염시킨 토양을 가지고 pilot scale 토양세척조를 이용하여 토양세척을 실시한 결과, 회분식 실험에서의 중금속 제거효율 70~80%보다 낮은 50~60%의 효율을 나타냈다. 이같이 pilot scale 실험에서 제거효율이 낮아지게 된 것은 첫번째로는 온도에 의한 영향으로 25℃ 상온에서 실행되었던 회분식 세척실험에서와는 달리 pilot scale 실험이 이루어진 시기가 늦가을에서 초겨울 사이였기 때문에 외부온도가 10℃ 내외인 관계로 회분식 실험에서 보다 낮아 유기산이 중금속 용출에 최대의 효율을 발휘하지 못한 것으로 판단된다. 두번째로는 반응기의 내부 일부가 강철 재질로 제작되었기 때문에 대상 중금속과 경쟁반응이 일어난 것으로 사료된다. 토양내에서 흡착이 일어나는 경우, 서로 다른 양이온 금속이 흡착 site에서 경쟁하면서 흡착되기 때문에 하나의 금속이 흡착될 때보다 적은 양이 흡착되며 탈착에서도 마찬가지로 경우가 적용된다.⁴⁾

본 실험에서는 납의 경우 1차 토양세척시 50% 정도의 세척효율을 보였으며, 세척효율을 70% 이상으로 높이기 위하여 2차 세척을 실시한 결과 78%까지 제거할 수 있었다. 이것은 1차 토양세척시 보다 18% 정도 더 세척된 것으로 나머지 20% 정도는 2차 세척 후에도 제거되지 않고 잔류하고 있었다.

4. 결 론

1) 토양내 중금속 제거를 위한 효율적이고 경제적인 방법으로 저분자 유기산에 의한 토양세척이 적합하며 본 연구에서는 저분자 유기산으로 구리와 납의 제거를 위해서는 citric acid가 선정되었고, 아연의 경우에는 oxalic acid가 선정되었다.

2) 구리와 납의 경우에는 citric acid 50mM, 아연의 경우에는 oxalic acid 30mM로 용출 kinetics 실험을 한 결과, 구리, 납, 아연에 대해 각각 79%, 72%, 72%의 제거효율을 나타내었고 2시간 이내에 대부분의 중금속이 용출되었다.

3) 세정용액의 농도와 진탕비를 결정하기 위한 실험에서는 구리 500mg/kg dry soil, 납 1,000mg/kg dry soil로 오염된 토양에 대해서 효율적인 측면에서나 경제적인 측면에서 모두 citric acid 50mM, 진탕비 1:5가 적합하다고 판단되었다.

4) 계면활성제 첨가가 중금속 용출에 미치는 영향에 대한 검토결과, 구리 500mg/kg dry soil로 오염된 토양이나 납 1,000mg/kg dry soil로 오염된 토양을 citric acid 50mM 진탕비 1:5로 세정하는 경우 세척효율을 제고시켜 주기 위하여는 구리의 경우 OA-5를 1~2%(최대 세척효율 93%), 납의 경우 SDS를 1~2%(최대 세척효율 92%)정도 첨가시키는 것이 바람직하다.

5) Pilot scale 토양세척조를 이용하여 1차 토양세척을 실시한 결과, 회분식 실험에서의 중금속

제거효율 70~80%보다 낮은 50~60%의 세척효율을 나타냈다. 이와 같이 pilot scale 실험에서 제거효율이 낮아지게 된 것은 온도와 토양세척조의 재질 등에 기인하는 것으로 생각되며, 세척효율을 70% 이상으로 높이기 위하여 2차 세척을 실시한 결과 78%까지 제거할 수 있었다.

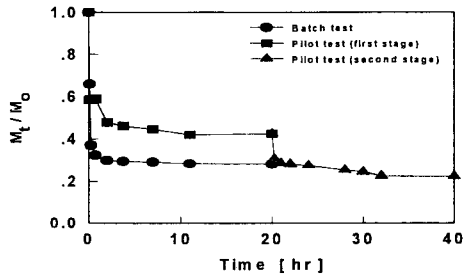


Fig 1. M_t/M_o vs. Time

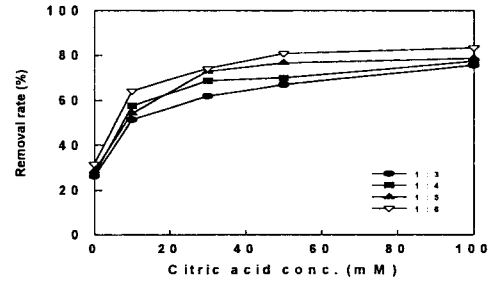


Fig 2. Cu Removal Rate vs. Citric Acid Concentration

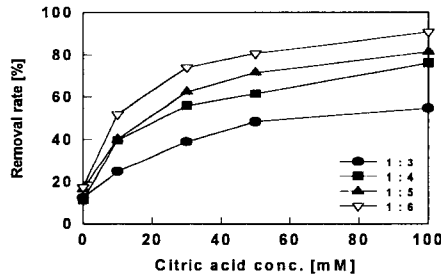


Fig 3. Pb Removal Rate vs. Citric Acid Concentration

참 고 문 헌

- 1) U.S. Environmental Protection Agency (1990), Handbook on In Situ Treatment of Hazardous Waste-Contaminated Soils, EPA/540/2-90/002, Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, USEPA, Cincinnati, OH
- 2) 강순기 (1994), The Mobilization of Heavy Metals from Contaminated Soil Using Low Molecular Weight Organic Acids, Ph. D. Thesis, Oregon State University.
- 3) Cline, S. R., and Reed, B. E. (1995), Lead Removal from Soils via Bench-Scale Soil Washing Techniques, J. Env. Eng., **121**(10): 700-705.
- 4) 정덕영 (1996), 3개의 다른 토양에서의 카드뮴과 마그네슘의 경쟁적 상호 작용, 토양환경학회, vol(1), 81-88.