

토양세척기법에 의한 중금속 오염토의 정화 Remediation of Heavy Metals from Contaminated Ground by Soil Washing Technique

장경수 · 강병희 · 김우태
인하대학교 토목공학과
ksjang12@kornet.net

Abstract

Washing technique using solubilization and surfactant as a extractant was studied by removing contaminants from the cohesive soil contaminated with heavy metal. For this purpose, the laboratory desorption batch tests were performed in the kaolinite contaminated with lead by using acetic acid as a solubilization and SDS as a anionic surfactant. In desorption batch tests, the effects of extractant concentration and mixing ratio were investigated and also the coupling effects of acetic acid added with surfactant were considered. Test results show that the removal efficiency of acetic acid as a extractant in the kaolinite contaminated with lead increased with increasing the concentration of acetic acid and the acetic acid was found to be more effective when adding CMC 2 or 3 of surfactant. Additionally, regardless of the initial concentration, the efficiency of lead removal from the contaminated soil increased with increasing shaking ratio.

Keywords : Soil washing, Cohesive soil, Heavy metal, Solubilization, Surfactant

1. 서론

경제규모의 성장과 다양한 산업 활동의 증가로 인하여 날로 환경이 오염되고 있으며 환경 보존의 문제가 큰 관심사로 부각되어지고 있다. 환경오염은 크게 수질, 대기, 토양오염의 문제로 분류할 수 있다. 이 중 토양오염은 수질오염이나 대기오염과는 달리 유동성이 적으며 육안으로 판별하기 쉽지 않아 깨끗한 토양처럼 보일 수 있다. 이러한 이유로 인해 사회적 인식 및 기술적 자립도가 낮은 실정이다.

토양을 오염시키는 유발물질로는 유기물, 무기물, 농약, 중금속 등이 있다. 특히 카드뮴, 구리, 비소, 수은, 납, 6가 크롬과 같은 중금속은 유기물이나 무기물과는 달리 토양에 유입되면 자연적으로 분해하는 시간이 길기 때문에 토양 내에 거의 반영구적으로 잔존하게 된다. 잔존된 중금속은 동식물의 먹이연쇄나 지하수의 이동 등 다양한 경로를 통해 인간에게 유해한 오염물질로 작용하고 있으므로 이에 대한 정화대책이 시급한 실정이다.

잔존된 중금속을 토양으로부터 제거하기 위한 정화기술로써 토양세척기술이 고려될 수 있다. 토양세척기술은 처리대상 오염물질에 따라 물, 산, 염기, 계면활성제 등을 선별 사용하여 토양입자로부터 오염물질을 분리 제거하는 기술이다. 물은 친수성 오염물질을, 계면활성제는

소수성 오염물질을, 산과 염기는 중금속을 용출 정화시키는데 주로 이용된다.

본 연구에서는 중금속으로 오염된 세립토 지반에서 오염토를 굴착 제거할 경우 오염물질을 제거하는 방안으로 세정용제인 용해제와 계면활성제를 사용하여 토양을 세척하는 방안을 연구하였다. 이를 위해 납으로 오염시킨 카올리나이트에 대해 용해제인 초산과 음이온성 계면활성제인 SDS를 사용하여 실내에서 회분식 탈착실험을 수행하였다. 회분식 탈착실험에서는 세정용제의 농도와 혼합비에 따른 탈착특성이 분석되었으며 초산에 계면활성제를 첨가하여 복합효과를 고려하였다.

2. 흡시료 및 시약

본 실험에서 사용된 흙은 국내산 상업용 카올리나이트로 X-선 회절분석기로 분석 확인한 결과 주된 구성광물은 석영이 포함된 카올리나이트이다. #200체(0.074mm) 통과량은 100%로 입자가 고운 미백색상태이며 실험시 항온건조기에서 105℃로 일정량이 될 때까지 건조시킨 후에 데시케이터에 보관하면서 실험재료로 사용하였다. 사용시료의 물리적 특성 및 화학적 조성은 표1과 표2와 같다.

실험시 오염물질로 이용한 시약은 수용성인 질산납을 사용하였으며 세정용액은 용해제인 초산과 음이온성 계면활성제인 SDS를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 일본 순정화학의 제품이며 순도 95%이상으로 분석시약급 이상으로 선정하였다. 사용시약의 화학적 특성은 표3과 같다.

세정제로 초산을 사용한 이유는 낮은 pH에 의해 중금속이 이온화되어 점토표면으로부터 용출이 용이하기 때문이며(Cline와 Reed, 1995) 계면활성제의 농도를 더 이상 표면장력을 낮추지 않고 교질을 형성하는 농도인 한계교질농도(critical micelle concentration, CMC)의 1배, 2배 및 3배로 하여 첨가한 이유는 일반적으로 CMC값 이상의 농도에서 용해도가 향상되기 때문이다(West와 Harwell, 1992).

Table 1. Physical properties of kaolinite

Specific gravity	Liquid limit (%)	Plastic limit (%)	Plasticity index	Specific surface area (cm ² /g)	pH	USCS	Maximum dry density (g/cm ³)	Optimum water content (%)	Coefficient of permeability (cm/sec)
2.62	42.9	25.8	17.1	351	6.5	CL	1.44	28.3	2.1 x 10 ⁻⁷

Table 2. Chemical composition of kaolinite

(unit: %)

SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	L.O.I*	Total
64.15	23.11	1.04	0.07	0.04	0.09	0.15	4.32	0.15	0.03	5.34	98.49

L.O.I*: Loss on Ignition

Table 3. Properties of the chemical reagent selected

Reagent	Nitrate lead	Acetic acid	SDS*
Molecular formula	Pb(NO ₃) ₂	C ₂ H ₄ O ₂	C ₁₂ H ₂₅ O ₄ SNa
Molecular weight(g/M)	331.21	60.05	288.4
Degree of purity(%)	99.3	99.5	95

SDS*: Sodium dodecyl sulfate

3. 실험방법

세정용제의 농도에 따른 납으로 오염된 카올리나이트의 탈착능에 미치는 영향을 알아보기 위해 혼합비는 10, pH는 6.5, 교반시간은 72시간인 조건하에서 100, 200 및 400mg/l의 농도로 오염시킨 카올리나이트에 대해 초산의 농도를 0.01, 0.5 및 0.1M 별로 탈착시험 후 가장 세정효율이 우수한 초산의 농도를 선정하여 다시 계면활성제를 CMC 1, 2 및 3배의 농도로 첨가하여 탈착실험하였다.

또한, 혼합비가 납으로 오염된 카올리나이트의 세정효율에 미치는 영향을 분석하기 위해 pH는 6.5, 교반시간은 72시간인 조건하에서 100, 200 및 400mg/l의 농도로 오염시킨 카올리나이트에 대해 가장 세정효율이 우수한 초산에 계면활성제를 첨가하여 혼합비가 각각 3, 6, 9 및 12로 되도록 하여 탈착실험하였다. 요약된 탈착시험 계획은 표4와 같다.

Table 4. Summary of desorption testing program

Tests	Initial concentration of Pb(mg/l)	pH	Extractant	Concentration	Shaking ratio (Vw/Ws)
Effect of extractant	100, 200, 400	6.5	acetic acid	0.01, 0.5, 0.1M	10
			acetic acid & surfactant	0.1M & CMC1	
				0.1M & CMC2	
				0.1M & CMC3	
Effect of shaking ratio	100, 200, 400	6.5	acetic acid & surfactant	0.1M & CMC2	3, 6, 9, 12

탈착실험 후 중금속의 농도분석은 표준시험법(APHA, AWWA and WEF, 1998)에 따라 원심분리기를 이용한 원심분리와 0.45 μ m pore size의 멤브레인 필터로 고액 분리하여 전처리를 시행한 후 AAS(atomic absorption spectrophotometer, model AA-Scan1, Thermo Jarrel Ash Co., 1993)을 사용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 세정용제의 농도에 따른 탈착능

세정용제의 농도변화가 납으로 오염된 카올리나이트의 탈착특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 초기농도가 100, 200 및 400mg/l으로 오염시킨 카올리나이트 시료에 대해 상등액을 제거 한 후 다시 초산의 농도를 0.01M(A0.01), 0.05M(A0.05) 및 0.1M(A0.1)로 다르게 하여 pH 6.5, 혼합비 10, 온도 25 $^{\circ}$ C 조건하에서 탈착실험을 수행하여 세정 후 카올리나이트에 흡착된 납의 양인 잔류농도와 초기오염농도와 최종잔류농도와의 비인 상대농도를 측정된 결과를 그림 1(a) 및 그림 1(b)에 도시하였다.

그림 1(a) 및 그림 1(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 초기오염농도에 관계없이 초산의 농도가 증가함에 따라 잔류농도와 상대농도는 감소하여 세정효율이 증가함을 알 수 있다.

또한, 계면활성제 첨가가 카올리나이트에 대한 납의 탈착특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 세정효율이 가장 우수한 초산 0.1M에 계면활성제의 농도를 CMC 1(A0.1S1), CMC2(A0.1S2) 및 CMC3(A0.1S3)배로 첨가한 경우 초산의 농도 0.1M에 계면활성제를 CMC 2배로 첨가하면 세정효율은 초산만 사용한 경우보다 더욱 더 증가함을 알 수 있다.

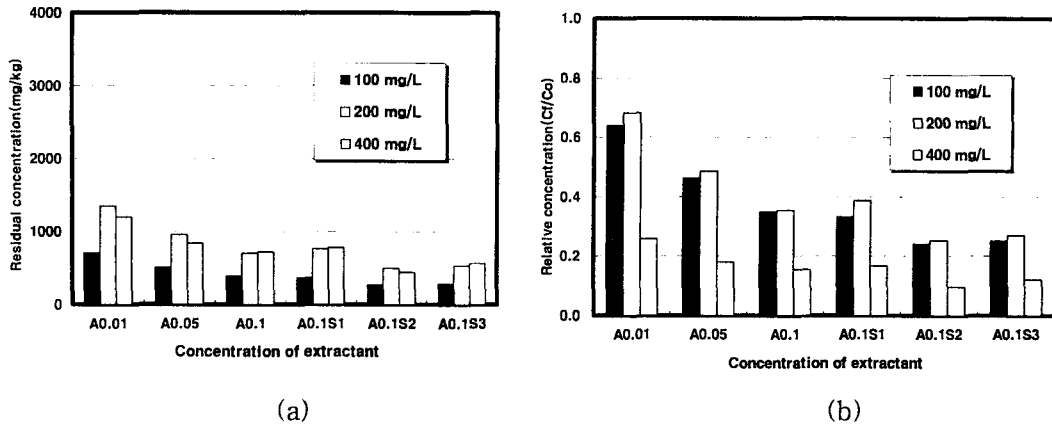


Fig 1. Desorption of lead with extractant as a contaminant level in kaolinite

4.2 혼합비에 따른 탈착능

혼합비가 낮으로 오염된 카올리나이트의 탈착특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 초기농도가 100, 200 및 400mg/l로 오염시킨 카올리나이트 시료에 대해 상등액을 제거 한 후 가장 세정효율이 우수한 초산의 농도 0.1M에 계면활성제를 CMC 2배로 첨가시켜 혼합비를 3, 6, 9 및 12로 다르게 하여 pH 6.5, 온도 25°C 조건하에서 탈착실험을 수행하여 잔류농도 및 상대농도를 측정된 결과를 그림 2(a) 및 그림 2(b)에 도시하였다.

그림 2(a) 및 그림 2(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 혼합비가 증가할수록 잔류농도와 상대농도가 감소하여 세정효율이 증가함을 알 수 있다. 따라서 혼합비를 목표정화수준 이내로 선정하여 사용할 수 있다.

즉, 본 실험에서 사용한 초기오염농도는 국내 토양환경보존법상 공장 또는 산업지역의 대책기준인 1000mg/kg 이상인 농도로 초산의 농도 0.1M에 계면활성제를 CMC 2배로 첨가시켜 세정효율을 측정된 경우 혼합비가 6이상에서 우려기준 400mg/kg 이내의 농도로 정화할 수 있음을 알 수 있다.

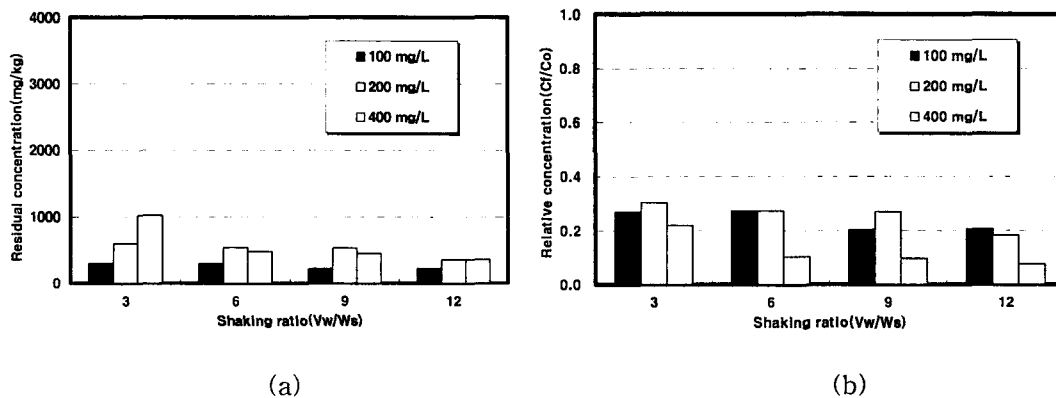


Fig 2. Desorption of lead with shaking ratio as a contaminant level in kaolinite

5. 결론

납으로 오염된 카올리나이트에 대해 세정용제로서 초산과 계면활성제를 사용하여 토양을 세척하는 방안을 연구하기 위해 초산의 주입농도, 계면활성제의 첨가농도 및 혼합비에 따른 회분식 탈착실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 납으로 오염된 카올리나이트에 세정용제로 초산을 사용한 경우 카올리나이트에 대한 납의 세정효과는 초산의 농도가 증가함에 따라 증가하며, 초산에 계면활성제를 CMC값의 2배를 첨가시킨 경우 세정효율을 더욱 더 향상시킬 수 있다.

2) 혼합비가 납으로 오염된 카올리나이트의 세정효과에 미치는 영향을 분석한 결과 혼합비가 증가할수록 잔류농도 및 상대농도가 감소하여 세정효율이 증가한다. 따라서 혼합비를 목표정화수준에 상응하도록 선정하여 사용할 수 있다.

참고문헌

1. APHA, AWWA, and WEF(1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, Washington DC, USA.
2. Ball, D. F.(1964), "Loss on Ignition as an Estimate of Organic Matter and Organic Carbon in Non Calcareous Soil", *Soil Science*, Vol. 15, pp. 84~92.
3. Cline, S. R., and Reed, B. E.(1995), "Lead Removal from Soils via Bench Scale Soil Washing Technique", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 121, No. 10, pp. 700~705.
4. Hiemenz, P. C., and Rajagopalan, R.(1997), *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Third Edition, Marcel Dekker, Inc., pp. 425~433.
5. Rump, H. H., and Krist, H.(1988), *Laboratory Manual for Examination of Water, Waste Water and Soil*, VCH Verlagsgesellschaft, p. 190.
6. Thermo Jarrell Ash Corporation(1993), *AA Methods Manual for Flame Operation*, pp. 9~79.
7. West, C. C., and Harwell, J. H.(1992), "Surfactant and Subsurface Remediation", *Environmental Science Technology*, Vol. 26, No. 12, pp. 2324~2330.