

연안어장 준설 퇴적물내 함유된 중금속 처리에 관한 연구

고성정* · 윤종휘** · 송영채** · 김동근* · 정호순*

* 한국해양수산연수원, ** 한국해양대학교

A Study on Removal of Heavy Metal from Contaminated Sediment via Bioleaching

Ko Seong-Jung* · Yun Jong-Hwui** · Song Young-Chae** · Kim Dong-Geun* · Chung Ho-Soon*

* Korea Institute of Maritime & Fisheries Technology, ** Korea Maritime University

Abstract : As it is known that the Korean coastal fishing areas are getting contaminated by heavy metals from the sediment, the authors conducted the experiments to treat the heavy metals with bioleaching process. As a result, it is found that (1) acidification for the leaching of heavy metals is effectively processed when adding more than 0.3% of sulfur and 0.1% of ferrous sulfate. and (2) copper is rapidly solubilized irrespective of addition of sulfur, while solubilization is not processed even if FeS is added., and (3) bioleaching with sulfur and FeSO₄ is possible method to effectively treat the heavy metals from the contaminated sediments.

Key Word : Heavy metal, Acidification, Solubilization, Bioleaching

1. 서 론

최근의 연구보고에 의하면 오염도가 심한 일부 연안 양식장의 경우 양식장으로서의 가치를 점차 상실해 가고 있어 시급한 대책이 필요한 것으로 알려지고 있다. 주로 오염도가 심한 연안지역의 정화를 위해 시행되는 준설은 오염된 해저 퇴적물을 제거함으로써 오염해역의 수질과 저질을 동시에 개선함을 목적으로 하며, 기르는 양식 산업을 보호하기 위한 가장 확실한 방법 중의 한가지로 평가되고 있다. 그러나 어장 준설 퇴적물은 경제성 등의 이유로 그 동안 특별한 처리 없이 해양투기 또는 육상매립 등의 방법으로 최종 처분하였으나, 해역의 오염도에 따라 준설 퇴적물에는 중금속과 분해성/난분해성 유기물질이 다량 함유되어 있을 수 있으며, 이 경우 2차 오염 문제를 유발할 가능성이 크다. 준설토에 함유된 중금속은 일반적으로 화학적 추출, 열처리, 고형화 등과 같은 물리화학적 방법에 의하여 처리하여 왔으나, 최근에는 생물침출에 의한 연구결과들이 보고되고 있다. 중금속의 생물침출은 기술이 단순하며, 경제적으로 중금속으로 오염된 준설토를 처리할 수 있는 기술이다. 중금속의 생물침출공정에서 금속용해는 *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* 및 *Thiobacillus thioparus* 등의 *chemolithotrophic bacteria*에 의해서 수행된다. 오염준설토로부터 중금속제거에 참여하는 특정 박테리아는 환원된 황화합물을 에너지원으로 하고 고농도의 수소이온 및 중금속환경에서 견딜 수 있

다. 이러한 생물침출공정에서 환원된 형태의 황화합물은 일반적으로 황산화균을 위한 기질로 첨가되며, 생물침출공정에서 산의 생성과 pH는 첨가되는 환원된 형태 황화합물의 종류 및 농도에 의해 영향을 받는다.

따라서, 본 연구에서는 연안어장 준설 퇴적물에 포함된 중금속을 효과적으로 처리하기 위한 생물침출공정에 있어서 에너지원으로서 FeS, S 및 FeSO₄ 주입에 따른 침출효율을 비교평가 하였으며, 최적의 주입량을 결정하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험방법

연안 어장 준설 퇴적물에 함유된 중금속의 효율적 생물침출을 위해 필요한 황의 종류 및 주입량을 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 실험을 위하여 1,000mL 부피의 유리용기에 12g의 준설토를 주입하고, 생물침출 박테리아인 *Thiobacilli*의 에너지원으로 FeS, S, FeSO₄를 황을 기준으로 각각 0.6(0.1%), 1.8(0.3%), 3(0.5%) 및 4.8g(0.8%)을 주입하였으며, 해수를 주입하여 총부피가 600mL가 되도록 하였다. 또한, 황화합물을 전혀 주입하지 않은 대조구도 함께 실험하였다. 준비된 용기는 30± 2 °C 암조건에서 180rpm으로 진탕배양하였다. 배양이 진행되는 동안 간헐적으로 유리용기 내용물을 채취하여 pH, ORP, SO₄-2, 중금속 등의 변화를 관측하였다.

2.2 분석방법

pH와 ORP는 전극법으로 측정하였으며, SO₄-2는 분광법으로 그리고 중금속은 아래 표에 제시한 EPA 3051 방법으로 전처리 후 AAS(AAS -920A)로 분석하였다. 중금속 용출도는 준설 퇴적물을 원심분리기에 10,000rpm에서 20분간 작동시킨 후 상등액을 0.45µm 에 여과시켜 AAS(Atomic absorption spectrophotometer)로 분석한다. 준설 퇴적물 내 잔류하고 있는 중금속 농도는 퇴적물 0.5g과 HNO₃ 10mL를 용기에 넣어 후 microwave (Q45 Enviroprep)를 아래에 제시한 조건에서 조사하여 전처리 한 후 AAS (AAs-9200A)로 분석한다.

Table 1. Summary of operational conditions for the Microwave (EPA 3051 method)

stage	power (max)	power (%)	Ramp (min)	pressure	Temperature (°C)	hold (min)
1	1200W	100	2:00	300	160	0:00
2	1200W	100	3:00	300	175	5:00

3. 실험결과

3.1 에너지원에 따른 pH 및 ORP의 변화

Fig. 1은 여러 가지 주입 에너지원에 따른 pH의 변화와 pH 감소 속도를 보여준다. 에너지원으로 S를 0.3% 이상 주입하였을 때 pH는 15일 동안 크게 감소함을 나타내었으며, pH의 감소속도는 약 15일 까지 거의 일정한 속도를 유지하면서 점차적으로 감소하였다. FeSO₄ 주입의 경우, 주입농도 0.1% 에서는 다소 차이는 보였지만 모든 농도 범위에서 실험시작 후 5일까지 급격하게 감소함을 알 수 있었고, FeSO₄ 0.8%에서 최종 pH가 약 1.6으로 가장 낮은 pH를 나타내었다. 또한 FeSO₄를 주입하였을 때는 S를 주입하였을 때와 달리 처음 5일 이내에 pH 약 2로 감소되었으며, pH 감소속도가 처음 5일 이내에서 매우 빠르게 나타났다. FeS를 주입하였을 때는 모든 농도범위에서 실험시작 약 15일 까지 pH의 변화가 미비하였으며, FeS 0.8%에서 최종 pH가 최저 7.1로 나타나 FeS 주입은 pH 변화에 영향을 주지 않는 것으로 평가되었다. 이것은 FeS를 주입하였을 때 산성화가 거의 일어나지 않았음을 보여주며, 생물침출 박테리아인 Thibacilli가 활동할 수 있는 조건이 형성 되지 않음을 의미한다.

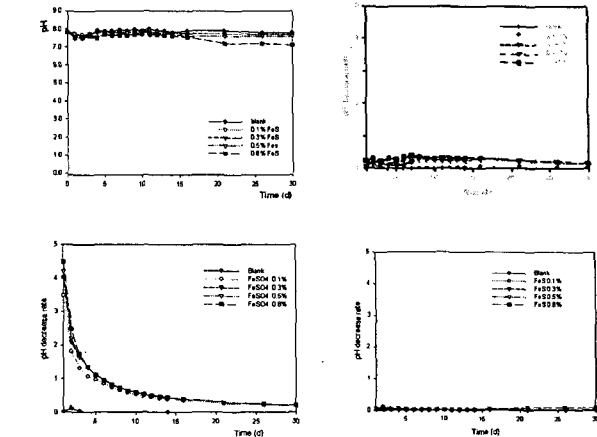
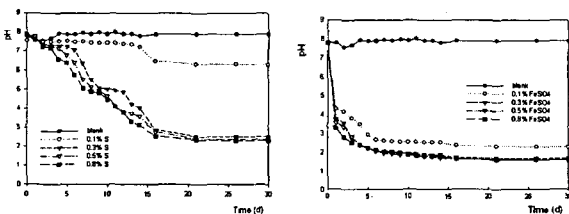


Fig. 1 pH and pH decrease rate of bioleaching batch tests for the kinds of energy source

ORP의 경우, S와 FeSO₄의 주입시 큰 폭으로 지속적인 증가를 보였으며, FeS 주입에서는 증가폭이 매우 미비한 것으로 평가되었다. 특히, FeSO₄를 주입하였을 때 ORP의 감소속도는 실험시작 후 7일까지 매우 빠르게 증가하였으며, 7일 이후부터는 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서, 중금속의 생물침출공정에 있어서 ORP와 pH 변화는 밀접한 상관관계가 있으며, pH가 급속하게 감소할 때 ORP가 급속하게 증가하여 산성화의 진행에 따른 확연한 차이가 보임을 알 수 있었다.

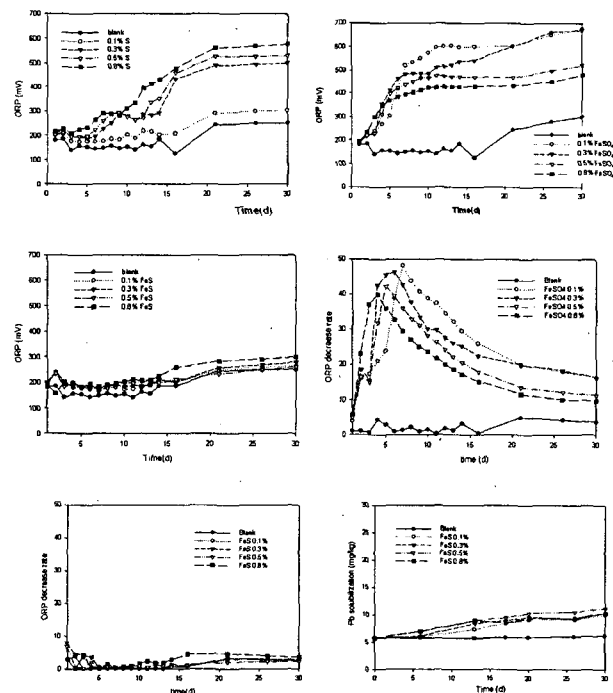


Fig. 2 ORP(mV) of bioleaching batch tests for the kinds of energy source

3.2 에너지원에 따른 중금속 용출량

주입 에너지원 및 주입량에 따른 중금속 용출율은 상등액과 준설 퇴적물 내에 잔류하는 Cu, Cd, Zn, Cr, Fe, Pb 등에 대해 비교평가 하였다. S를 주입하였을 경우(Fig. 3) Cu의 초기 용출속도가 매우 빠르고 최종 용출율이 모든 주입농도에서 약 87%이상으로 높았으나, Cr은 지체기가 매우 길고 최종 용출율이 모든 주입농도에서 약 22.6%로 미비하였다. Fe와 Pb은 실험시작 후 약 20일에서 중금속의 용출이 일어나 지체기가 매우 길었으나, 철의 경우 S 0.8%에서 최종농도 약 2,708mg/kg, Pb은 S 0.3% 이상에서 약 27-29mg/kg로 나타났다.

FeS를 주입하였을 경우 생물침출박테리아인 Thiobacilli의 에너지원으로 주입한 황에 의한 생물침출공정의 산성화 반응이 거의 진행되지 않아 모든 중금속의 침출이 매우 미비하였다.

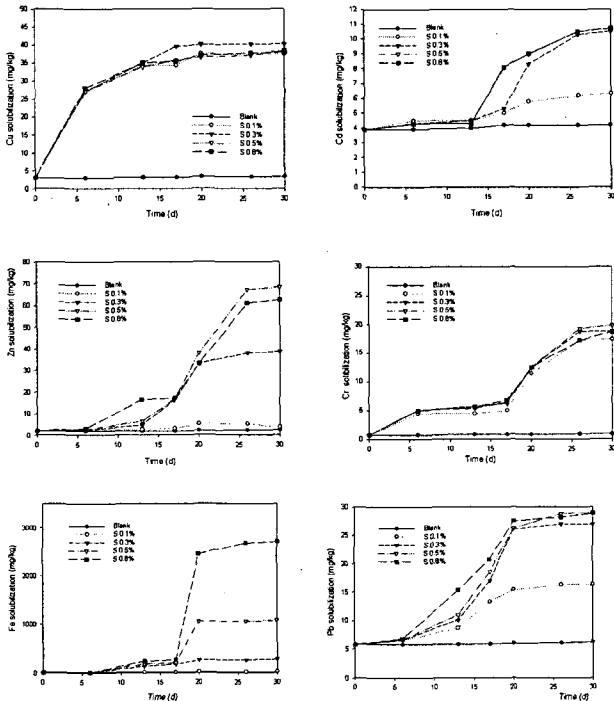


Fig. 3 Solubilization characteristic of heavy metals for the S(%)

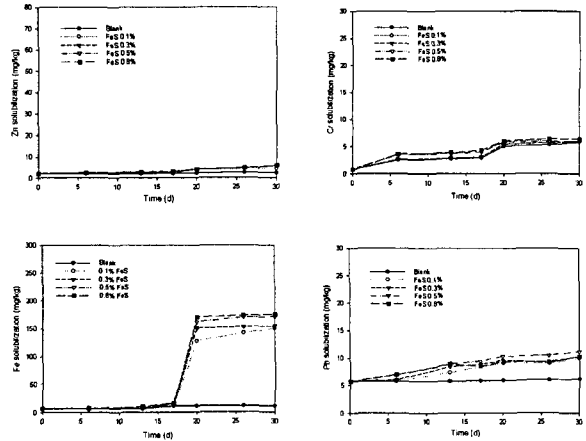
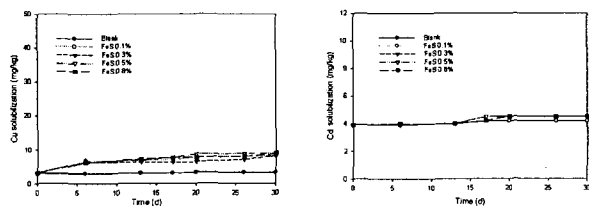
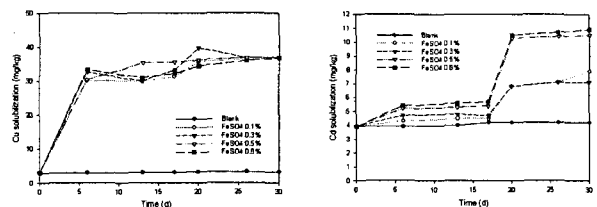


Fig. 4 Solubilization characteristic of heavy metals for the FeS(%)

각 에너지원 중 FeSO₄를 주입하였을 때, 앞에 제시된 결과와 같이, pH와 ORP로 평가된 산성화 조건이 활발히 일어나 각 중금속 종류에 대한 용출율이 가장 높았고, FeSO₄의 주입량이 높아질수록 용출량도 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 Cu의 경우 FeSO₄ 주입량 0.1% 이상에서 주입량에 상관없이 지체기 없이 급속히 진행되었으며, 최종 용출율은 81-84%에 달하였다. Cd, Zn 및 Fe의 경우 중금속의 용출이 실험시작 후 약 15일 이후부터 급격히 진행되었고, 특히, FeSO₄ 주입시 다른 에너지원을 주입하였을 때보다 Fe의 용출량이 현저하게 높았는데 이는 주입 FeSO₄의 Fe에 의한 영향도 있음으로 사료된다. Cd은 중금속 용출반응에 대한 지체기간이 다소 길었지만 FeSO₄ 0.5% 이상에서 약 89%이상의 용출율을 보여 가장 높게 평가되었다.

각 에너지원으로 비교해 볼때, Cd의 경우 S의 주입량이 0.8%인 경우 용출량은 약 10.5mg/kg을 나타내었으며 FeSO₄ 0.8%를 주입한 경우의 용출량과 비슷함을 알 수 있다. 이는 다른 중금속의 용출량에서도 알 수 있듯이 에너지원으로서 S와 FeSO₄를 첨가하였을 때 중금속별 용출 특성이 비슷함을 알 수 있었다. Cr과 Pb의 경우는 S와 FeSO₄ 주입시 모두 낮은 용출율을 나타내었으며, Cr의 경우는 결정격자에 존재하여 극한 강산성조건에서만 용출될 수 있다고 문헌에서 보고하고 있다. 그 이외의 중금속의 경우, 오염된 준설 퇴적물에서 대부분의 중금속의 용출은 만족스럽게 제거되었으며, 무독화 되었다.



참고문헌

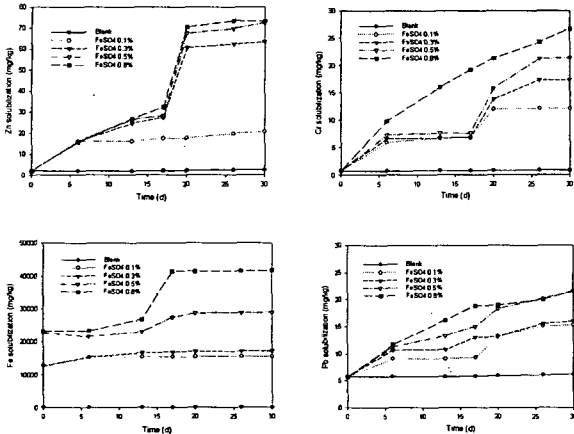


Fig. 5 Solubilization characteristic of heavy metals for the FeSO4(%)

4. 결론

본 연구에서 연안어장 준설 퇴적물에 포함된 중금속을 효과적으로 처리하기 위하여 생물침출박테리아인 Thibacilli의 에너지원으로서 FeS, S 및 FeSO4 주입에 따른 침출효율을 비교평가 하여, 최적의 주입량 결정을 위한 실험 결과는 다음과 같았다.

- (1) 연안 어장 준설 퇴적물의 중금속 침출 기술연구에서 생물침출 박테리아의 에너지원으로 유황 0.3%이상, FeSO4 0.1%이상을 첨가하였을 때 중금속 침출을 위한 산성화반응이 효과적으로 진행되었다.
- (2) 이때 FeSO4의 적정 주입량은 약 0.1~0.3%로 평가되었다.
- (3) 에너지원에 따른 중금속 용출반응은 유황을 사용한 경우 Cu는 유황 주입량에 관계없이 급격히 진행되었으며, Cd의 최종 용출율이 약 87%로 가장 높았고, FeSO4의 경우 Cu의 최종 용출율은 91~84%에 달하였으며, Cd이 약 89%로 가장 높게 평가되었다.
- (4) 반면, FeS를 주입한 경우는 주입량에 관계없이 산성화반응 및 중금속 용출반응이 거의 진행되지 않았다.
- (5) 준설퇴적물의 중금속 용출반응은 유황 또는 황산 제1철을 이용한 생물침출공정에 의해 오염된 준설토의 중금속을 효과적으로 처리 가능한 것으로 평가되었으며, 금속의 용출율은 Fe > Cu > Zn > Pb > Cr순이었다.

- [1] 국립수산과학원, 연안어장 환경평가 보고서, 해양수산부, 2002.
- [2] 김인규, 황토의 일반적 특성 및 산화철 함량 억제학회지 (2000), 제 30권 제 3호.
- [3] 김학균외 4명, 해양환경정보총람, 국립수산과학원, (2000) pp. 315.
- [4] 오염 토양의 생물학적 처리기술
http://www.kict.re.kr/webzine/TechInf/96/9609_1.htm
- [5] 이필용, 1997, 내만 양식장 퇴적물중의 유기물 농도분포 특성과 양식어장의 환경개선, 해양수산자원 배양에 관한 연구자 협의회 논문집II, 해외어업협력재단, pp 450-454.
- [6] 준설토 재활용을 위한 위해성 평가 및 지침서 작성 연구(최종보고서), 한국해양연구원, 2003.10.
- [7] Alexander, M., "Biodegradation and Bioremediation", Academic press, pp.248~266, (1994)
- [8] Detzner Heinz D., Schramm Wolfgang., Doring Ulrich and Bode Wolfgang.,(1998) New technology of mechanical treatment of dredged material from Hamburg harbor Water Science Technology 37 6-7 : 337-343.
- [9] Hamer Kay., Karius Volker.,(2002) Brick production with dredged harbor sediment. Waste Management 22 : 521-530.
- [10] Jones, Keith W., Feng Huan., Stern Eric A., Lodge James., Cesceri Nicholas L.,(2001) Dredged material decontamination demonstration for the port of New Your/ New Jersey Journal of Hardous Material 85 : 145-163.
- [11] Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B. F. (2001) An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediment. Journal Hazardous Materials 85 : 145-163.
- [12] Rienks Johan(1998) Comparision of results for chemical and thermal treatment of contaminated dredged sediment Water Science Technology 37 6-7 : 355-362.