

중금속 오염 철도 토양의 세척에 의한 정화 타당성 연구

Feasibility study on soil washing to treat heavy metals-contaminated railway soil

백기태* · 신민철** · 현충호*** · 이재영**** · 강해숙*****

Kitae Baek* · Min-Chul Shin** · Chung-Ho Hyun*** · Jae-Young Lee**** · Hae-Sook Kang*****

ABSTRACT

The feasibility of soil washing was investigated in the laboratory to treat heavy metals-contaminated railway soil. Various organic acids including ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) and citric acid as well as inorganic acids such as hydrochloric acid (HCl) and phosphoric acid were tested to evaluate washing efficiency. Generally, inorganic acid showed higher removal efficiency compared to organic acids. Specially, EDTA, which are well known as most effective washing agent to remove heavy metals from soil, was not efficient to remove heavy metals in this study. Among washing agents tested in this study, HCl was most effective. The removal of Cd, Cu, and Pb was high, however, that for Zn and Ni was less than 30% with 0.5 M HCl. This difference comes from analytical methods (Korean Standard Test Method for Soil). Aqua regia was used to extract Zn and Ni, however 0.1 N HCl was used for other metals. As a result, simple washing technology is not effective, to treat railway contaminated soil with heavy metals.

국문요약

철도에서 유래한 중금속 오염 토양을 정화하기 위해 세척방법의 타당성을 연구하였다. 유기산과 무기산을 사용하여 중금속 세척효율을 비교한 결과 무기산이 유기산보다 우수한 효과를 나타내었다. 일반적으로 세척효율이 우수하다고 알려진 ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)는 본 오염 토양의 세척에는 효과적이지 않았다. 무기산 중에는 HCl이 제일 우수한 효과를 보였으나, 세척효율은 0.5 M에서도 30% 수준이었다. 특히 Zn와 Ni의 세척효율이 다른 중금속에 비해 낮았다. 이는 Zn 와 Ni의 토양오염공정시험방법 상의 분석법이 왕수 추출에 의한 전합량이기 때문에 더 낮은 것으로 사료된다. 다른 중금속은 비교적 높은 70% 이상의 세척효율을 얻을 수 있었다. 결과적으로 단순한 세척공법은 중금속 유래 철도 오염 토양을 처리하는데 적합하지 않다.

* 금오공과대학교 환경공학과, 회원

E-mail : kbaek@kumoh.ac.kr, TEL : (054) 478-7635 FAX : (054)478-7629

** 금오공과대학교 환경공학과

*** 금오공과대학교 환경공학과

**** 철도기술연구원 환경화재연구팀

***** 철도기술연구원 환경화재연구팀, 회원

1. 서론

삶의 질에 대한 관심이 고조되면서 전통적인 환경매체인 수질이나 대기에 대한 관심과 더불어 토양환경에 대한 관심이 고조되고 있다. 그러나 토양환경분야는 대기나 수질에 비해 오염의 확인이 어렵고 오염발생과 오염에 의한 피해가 나타나기까지의 시차로 인하여 상대적으로 덜 중요한 분야로 인식되어 왔다. 그러나 미국과 독일, 네덜란드 등 환경 선진국에서 토양환경분야에 대한 중요성이 부각되면서, 국내에서도 토양환경분야의 관심이 꾸준히 증가하고 있다. 이러한 관심에 발맞추어 1996년 국내에서도 토양환경보전법을 제정하여 시행하고 있다. 1996년 토양환경보전법 시행에 따라 국내에서는 다양한 오염토양 정화 사업이 진행되어 왔다. 국내 오염토양에 대한 정화의 대부분은 주유소나 군부대 주둔지와 같은 유류에 의한 오염토양의 정화가 주류를 이루고 있다. 정화사업 초기에는 수많은 시행착오를 겪었으나, 현재에는 대부분의 유류오염 토양에 대한 정화는 국내 기술로 진행되고 있으며, 기술 수준도 많이 향상되었다.

2000년대부터 폐광산과 같은 중금속 오염 토양으로 인한 문제가 지속적으로 제기되면서 중금속 오염 토양의 정화가 새로운 분야로 각광받고 있다. 유류오염 토양의 경우, 오염된 토양이 노출되면 육안으로 확인이 가능하나, 중금속 오염 토양은 취기나 색변화가 전혀없어 육안으로 확인이 불가능하다. 중금속으로 오염된 토양에서 중금속을 제거가 용이하지 않아 일반적으로 유류오염 토양보다 정화가 어려운 것으로 인식되고 있다. 국내에서 대부분의 오염토양정화 사업은 유류오염토양을 대상으로 시행되었으며, 중금속 오염 토양 정화사업은 극소수에 지나지 않는다.

KTX 개통과 더불어 철도는 국내 운송분야에서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 그 중요성은 날로 증가하고 있다. 100년의 철도역사는 철도분야의 발전을 보여주지만, 다른 한편 100년 동안 꾸준히 철도에 의한 토양오염이 일어났음을 의미하기도 한다. 철도분야에서 발생하는 토양오염은 연료유인 디젤, 엔진 및 분기기 등에 사용되는 윤활유와 같은 유류오염과 철로의 마모등에 의한 중금속 오염으로 나뉜다. 현재까지 진행된 대규모 철도오염토양 정화사업은 유류오염 토양을 대상으로 하였다. 철도에서 유류오염 토양은 생물학적 방법과 화학적 산화방법에 의해 정화를 하고 있다. 그러나 중금속 오염에 대해서는 오염정도의 파악조차 제대로 되어 있지 않다.

일반적으로 중금속 오염된 토양은 토양세척, 고형화/안정화, 동전기적 정화와 같은 방법으로 정화하고 있다. 선진국에서는 고형화/안정화 방법이 많이 사용되고 있으나, 국내에서는 토양오염공정시험방법상 Zn나 Ni은 고형화/안정화 법을 적용하더라도 정화가 인정받기 어려운 한계가 있어 연구단계에 머물고 있다. 국내에서 가장 많이 사용되는 중금속 오염토양의 정화방법은 토양세척법이다. 토양세척법은 오염된 토양을 굴착하여 입자분리를 하고 토양과 세척액을 혼합하여 토양으로부터 중금속을 세척액으로 이동시켜 제거하는 방법이다. 비교적 장치가 간단하고 효율이 높기 때문에 많이 사용되고 있다 [1-3].

본 연구에서는 철도부지에서 채취한 중금속 오염토양을 토양세척방법으로 처리할 때 다양한 세척제의 효과를 비교하고 이러한 결과를 바탕으로 토양세척법의 중금속 오염 철도 토양의 정화 타당성을 검토하고자 한다.

2. 본론

2.1. 실험재료 및 방법

연구에 사용된 오염 토양은 A지역 철도역에서 채취하였다. 채취된 토양을 상온에서 풍건하여 2 mm 체로 체결음하여 2 mm보다 작은 입경의 토양만 연구에 사용하였다. 토양세척 실험은 회분식으로 진행되었다. 250 ml 삼각프라스크에 오염토양 20 g과 세척액 100 ml을 넣고, 교반기에서 20°C, 150 rpm 조건으로 교반하였다. 시간에 따른 세척효과를 살펴보기 위하여 일정시간이 경과한 후 3000 rpm에서 10분간 원심분리하여 토양과 세척액을 분리하였다. 분리된 세척액을 원자흡광광도계 (AAS, Shimadzu 6300, Japan)를 이용하여 분석하였다.

세척액으로는 강산인 HCl(Junsei, Japan)과 H₃PO₄(Junsei, Japan), 유기산인 sodium citrate(Junsei, Japan)와 disodium ethylenediaminetetraacetate (Junsei, Japan)을 사용하였다. 일반적으로 HCl과 유기산은 대부분의 중금속 오염 토양에서 세척에 효과가 큰 것으로 알려져 있다.

2.2. 결과 및 토의

실험에 사용된 토양의 초기 중금속 농도는 Zn, Ni, Pb, Cu, Cd이 각각 273, 87, 34, 108, 0.114 mg/kg이었다. 오염정도는 모두 토양오염 우려기준의 나지역 기준치 이하였으나, 가지역 기준치를 상회하는 수준이었다. Zn, Ni, Cu의 오염도가 다른 중금속보다 높은 것으로 나타났고, Cd과 Pb는 배경농도와 유사한 수준으로 나타났다. 세척 실험은 Zn, Ni, Cu에 대한 제거효율 평가로 초점을 맞추었다.

세척제에 농도에 따른 세척효율을 평가하기 위하여 HCl 0.01 M에서 0.5 M까지 농도를 증가시키며 세척을 하였다. Citrate와 EDTA는 1.0 mM - 10.0 mM까지 농도를 변화시키며 세척효율을 평가하였다.

Fig. 1은 HCl에 의한 중금속의 세척효율을 보여준다. HCl은 다양한 중금속의 용출에 매우 효과적인 강산으로 알려져 있다. 본 연구에서도 유기산인 citrate나 EDTA보다 HCl의 세척능이 우수한 것으로 나타났다. 그러나 전체적인 제거율은 Zn가 약 35%, Ni이 약 45%를 보여 높지는 않았다. HCl에 농도에 의한 영향은 0.1M 이상에서는 비슷한 제거율을 보이기 때문에 0.1M 이상의 HCl을 사용하는 것은 비효율적인 것으로 사료된다.

Cu는 초기 농도가 108 mg/kg이나 추출된 양은 320 mg/kg이었다. Cu의 제거율이 100%를 초과한 것처럼 보이는 것은 현행 토양오염공정시험방법에서 Cu의 분석을 위해서는 0.1M HCl을 사용하나 본 연구에서는 0.1 M HCl보다 높은 농도의 HCl을 사용하였고 처리토양이 아닌 처리수를 분석하였기 때문으로 사료된다. 이러한 현상은 백 등의 HCl을 사용한 납 오염 토양의 세척 연구에서도 보고되었다 [3]. 이러한 농도 변화는 토양 중에 존재하는 중금속의 형태가 강산에 의해서 변형되어 보다 많이 용출되기 때문이다. 실제로 토양세척공정을 설계할 때 단순한 세척액에서의 농도를 이용하여 제거율을 유추하는 것은 저농도 산을 사용할 때는 유효하나, 0.1 N HCl 이상의 농도를 세척제로 사용할 때에는 잔류토양에서 중금속의 농도를 직접 측정 해야 정확한 정화 효율을 예측할 수 있다.

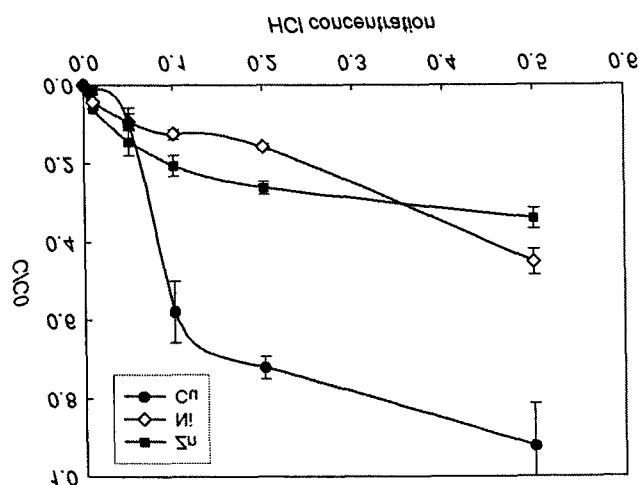


Fig. 1. Extraction efficiency of Zn, Ni and Cu using HCl

Citrate와 EDTA는 수 많은 세척논문에서 세척효율이 우수한 것으로 보고되었다 [1-2]. 그러나 본 연구에 사용된 철도유래 중금속 오염 토양에서는 Zn, Ni의 제거에 효과적이지 않았다(Fig. 2). 일반적으로 Citrate와 EDTA는 양이온과 복합체를 형성하여 수용액에서 용해도를 증가시킨다. 결국 수용액에서의 용해도 증가는 토양에서의 중금속 추출 증가로 이어져 전체적인 토양세척의 효율이 증가하게 된다. 이론적으로 보고된 EDTA와 Zn, Ni, Cu의 안정화 상수는 Ni>Zn 순이며, Citrate와의 안정화 상수는 Ni>Zn 순이다. 본 연구에서 사용된 오염 토양에서는 EDTA에 대해서는 Zn>Ni였으며, Ni에 대해서는 비슷한 값을 나타내었다. 2 mM 이상의 유기산에서 비슷한 효과를 나타내었다. 저농도의 EDTA와 Citrate가 사용되어 직접적인 비교는 어려우나, HCl에 비해 제거율은 현저히 감소한 것을 알 수 있다.

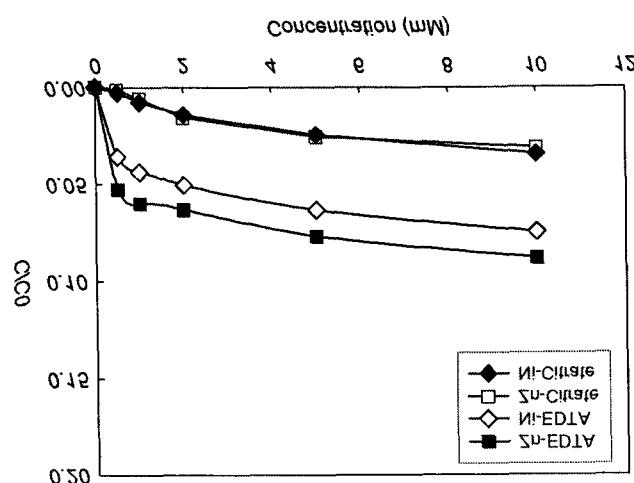


Fig. 2. Extraction efficiency of Ni and Zn using EDTA and Citrate

인산을 세척제로 사용하여 세척효율을 평가한 결과는 Fig. 3 - Fig. 5에 정리하였다. Zn, Ni, Cu 모두 30분 이내에 추출될 수 있는 대부분의 중금속이 추출되었다. 이러한 현상은 인산의

농도와는 무관하였다. 30분 이후에는 더 이상 추출이 진행되지 않고 평형을 유지함을 알 수 있다. 인산의 농도가 증가하면서 추출되는 중금속의 농도도 증가하였으며, 인산의 농도가 0.05 M에서 0.5 M로 10배 증가한 경우 Zn의 제거율은 8%에서 20%로 증가하였다(Fig. 3).

Ni의 제거율은 0.5M의 인산을 사용한 경우에도 Zn의 절반 정도인 10% 정도였으며, 인산 농도가 증가함에 따라 추출율이 증가하는 경향은 비슷하게 나타났다. Cu의 경우 인산에 의해 효과적으로 제거되었다. Fig. 5는 0.5M의 인산을 사용할 경우 대부분의 Cu를 추출할 수 있음을 보여준다.

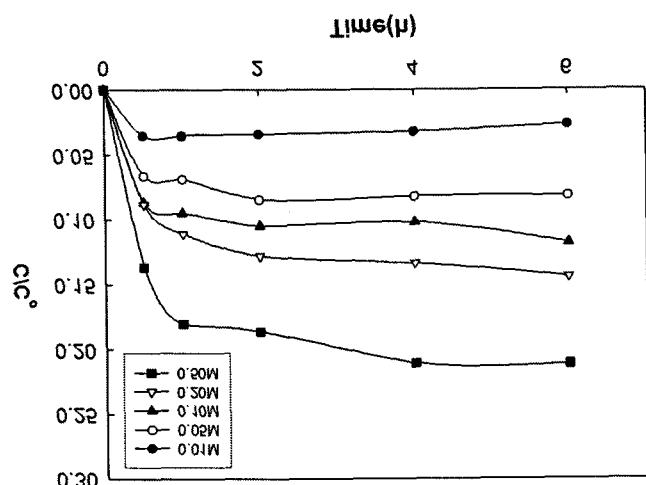


Fig. 3. Extraction efficiency of Zn using phosphoric acid

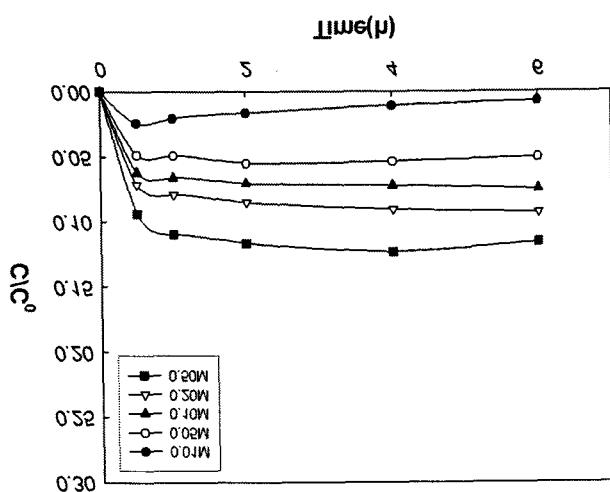


Fig. 4. Extraction efficiency of Ni using phosphoric acid

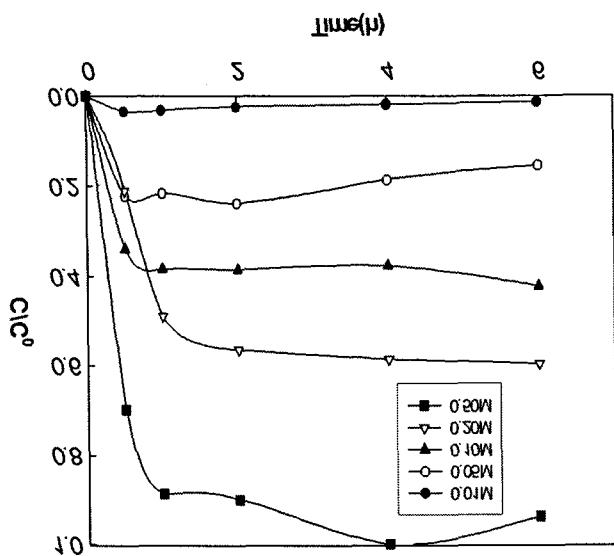


Fig. 5, Extraction efficiency of Cu using phosphoric acid

3. 결론

중금속으로 오염된 철도토양의 제거을 토양세척법에 의해 처리하고자 할 때 EDTA나 Citrate와 같은 유기산보다는 HCl이 효과적이다. HCl에 의한 중금속의 제거율은 Cu>Ni>Zn 순이었다. HCl과 같은 강산인 인산에 의한 중금속 추출은 HCl보다는 낮았으며, 그 순서는 Cu>Zn>Ni 순이었다. Zn와 Ni의 추출이 Cu보다 어려운 것으로 나타났다. 이는 현행 토양오염공정시험방법에서 Zn와 Ni은 왕수 추출에 의한 전함량 분석을 하고 있으나, Cu는 가용성분 분석으로 규제하고 있기 때문으로 사료된다. 즉 전함량으로 규제하는 물질은 토양세척에서도 그 효율이 상대적으로 낮은 것으로 사료된다. 따라서 중금속으로 오염된 철도 토양의 제거에서는 오염원의 특성과 현장 적용성 평가를 통해 세심한 설계가 필요하다고 하겠다.

4. 사사

본 연구는 철도기술연구원의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비 지원에 감사한다.

5. 참고문헌

- [1] L.H. Wu, Y.M. Lao, P. Christie, M.H. Wong, Effects of DTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil, Chemosphere 50 (2003) 819-822.
- [2] R.W. Peters, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, J. Hazard. Mater. 66 (1999) 151-210.
- [3] 백기태, 김도형, 서창일, 양중석, 이재영, 염산을 사용한 납오염 토양의 토양세척에 의한 정화, 지하수토양환경 12 (2007) 17-22