

유/무기산 혼합용출제를 이용한 중금속(카드뮴, 구리) 오염토양 처리공법(soil washing/flushing) 개선에 대한 연구

이흥균 · 김동현 · 조영훈 · 도시현 · 이종열 · 공성호*

한양대학교 화학공학과

Improving Soil Washing/flushing Process using a Mixture of Organic/inorganic Extractant for Remediation of Cadmium (Cd) and Copper (Cu) Contaminated Soil

Hong-Kyun Lee · Dong-Hyun Kim · Young-Hoon Jo · Si-Hyun Do · Jong-Yeol Lee · Sung-Ho Kong*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

Abstract

The applicability of soil washing/flushing to treat a contaminated soil with cadmium (Cd) and copper (Cu) using a mixture of organic/inorganic extractant was evaluated in laboratory-scale batch and column tests. Citric acid was the effective extractant to remove Cd and Cu from the soil among various organic acids except EDTA. Carbonic acid was chosen as inorganic extractant which was not only low toxicity to environment, but also increasing soil permeability. Moreover, the optimum ratio of organic and inorganic extractant to remove Cd and Cu was 10 : 1, and this ratio of organic and inorganic extractant achieved removal efficiencies of Cd (46%) and Cu (39%), respectively. The increasing flow rate of extractant could explain the phenomena of soil packing when carbonic acid was used with organic extractant (i.e. EDTA and citric acid). Therefore, a mixture of organic extractant with inorganic extractant, especially carbonic acid, could resolve a problem of soil packing when this extractant was applied to a field application to remove Cd and Cu using in-situ soil flushing process.

Key words : Cadmium, Copper, Soil washing/flushing, Citric Acid, Carbonic acid

요 약 문

토양 세척/세정(soil washing/flushing)기법을 적용하여 카드뮴과 구리로 오염된 토양을 처리하기 위해 최적의 유기산 및 무기산 용출제 선정 실험을 batch 및 column test를 통하여 수행하였다. 널리 알려진 EDTA와 비교한 Citric acid는 저분자 유기산 용출제로 구리와 카드뮴의 제거효율이 EDTA를 제외한 다른 유기산 용출제에 비해 처리효율이 높았으며, 탄산은 독성이 가장 낮으면서 토양공극효과를 동시에 수반할 수 있는 무기산 용출제로 확인되었다. 최적의 유/무기산 혼합용출제는 citric acid와 탄산의 혼합 용출제였으며, 최적 농도비는 citric acid : 탄산 = 10 : 1이었다. 이때의 카드뮴과 구리의 제거효율은 각각 46%와 39% 이었다. 탄산은 공극 막힘 현상을 완화시키는 역할을 하는 것으로 확인되었으며, 이는 EDTA + 탄산과 citric acid + 탄산에서 용출제의 유량이 점차 증가하는 것을 확인하였다. 따라서, 유/무기산 혼합 용출제는 카드뮴 및 구리로 오염된 토양 처리를 위한 세정 복원기법의 실제현장 적용 시 발생하는 토양공극 막힘 현상을 개선시켜 줄 수 있다.

주제어 : 카드뮴, 구리, 토양 세척/세정기법, citric acid, 탄산

*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2008. 11. 5 심사일 : 2008. 11. 13 게재승인일 : 2009. 4. 15

질의 및 토의 : 2009. 6. 30 까지

1. 서 론

중금속 오염토양은 전 세계적으로 폐광산 지역 및 산업 지역에 광범위하게 산재해 있으며, 이러한 토양을 복원하는 일은 쉽지 않은 실정이다. 중금속 오염토양의 복원을 위한 다양한 in-situ 및 ex-situ 공법이 적용되고 있으며, 그 예로서 solidification/stabilization, flotation, soil washing/flushing, electroremediation, bioleaching, phytoremediation 등이 있다(Mulligan et al., 2001). 그 중 solidification/stabilization이 가장 보편적으로 중금속 처리에 적용되고 있으나, 이는 토양 속 중금속의 이동성만을 제한하는 기법으로서 근본적이 처리가 되지 않는다는 제한성을 가지고 있다. 최근 토양 세척/세정 기법이 중금속 오염 토양처리에 있어 각광을 받고 있으며, 토양 세척기법과 토양 세정기법은 공법상의 차이로 구분될 수 있다. 토양 세척기법의 경우, ex-situ기법으로서 오염토양을 굴착하여 지표에서 처리한 후 세척된 토양을 굴착한 곳에 재투입하는 공법이며, 토양 세정기법은 in-situ 기법으로 지중에 용출제를 직접 주입하며, soil vacuum extraction (SVE)과 연계하여 처리하는 기술이다.

토양 세척기법은 물리적 분리(physical separation)와 화학적 용출(chemical extraction)을 통하여 중금속을 오염토양으로부터 처리하는 기술로, 보편적으로 화학적 용출(chemical extraction)을 이용한 처리기법이라 알려져 있다(Dermont et al., 2008). 화학적 용출은 처리 효율적인 면에서나 비용적인 면에서 효과적이며, 무기산(염산, 질산, 인산, 붕산 등), 계면활성제, 또는 유기산(EDTA, NTA, citric acid, oxalic acid 등)을 주입하여 중금속을 용출하여 제거한다고 보고되었다(Manley and Evans, 1986; Tuin and Tels, 1990a; Tuin and Tels, 1990b; Tuin and Tels, 1990c; Banks et al., 1994; Burckhard et al., 1995; Reed et al., 1996; Isoyama and Wada, 2007). 그 중 EDTA는 중금속 용출에 가장 널리 사용되고 있는 착제(chelating agents)로 많은 연구자들에 의하여 높은 처리효율이 입증되었으나, 낮은 생물학적 분해도(biodegradability)로 인하여 사용이 제한적이라는 단점을 가지고 있다고 보고되었다(Bucheli-Witchel and Egli, 2001).

본 연구에서는 Wasay et al.(1998 a, b)등에 의해 보고된 착제(citrate, tartaric, oxalate) 및 그 이외의 유기산 착제 중 우리나라 토양에 대한 적용 가능성을 실험하고, 생태계에 영향을 최소화 할 수 있는 최적 유기산 착제를 선정하였다. 중금속 오염물질로는 구리와 카드뮴을 선정하였으며, 선정된 유기산 착제와 EDTA의 중금속의 처리

효율을 비교/평가하였다. 또한, 선정된 유기산 착제를 ex-situ 토양 세척기법 뿐만 아니라 in-situ 토양 세정기법에 적용하기 위하여 유기산/무기산 혼합 용출제의 적용을 검토하였는데, 그 이유는 유기산 착제만을 오염토양에 주입할 경우, 토양공극의 막힘 현상으로 중금속의 제거효율이 감소하는 현상이 빈번히 나타나기 때문이다. 실질적으로 이전실험의 연구결과(이종열 외, 2004)에 따르면, EDTA와 붕산 혼합용출제는 EDTA만 사용했을 때보다는 낮은 카드뮴 처리효율을 보였으나, 토양의 투수율을 높여주어 토양공극의 막힘 현상을 개선시켜주었다. 그러나, 사용된 EDTA의 낮은 생분해도는 그 대체물질의 개발 필요성을 제시해 주었다. 이러한 문제점을 해결하기위해 높은 생분해도를 갖는 최적의 유/무기산 혼합용출제를 선정하고, 이렇게 선정된 혼합용출제를 이용한 구리 및 카드뮴으로 오염된 토양의 처리효율을 평가하고, 그 결과를 토대로 column test를 통한 도입된 용출제의 배출유량을 측정함으로써 토양공극 막힘 현상의 완화정도를 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 시약으로 ethylenediaminetetraacetic (EDTA)는 Aldrich사 제품, citric acid 제조에 사용된 sodium citrate는 Aldrich사 제품, malonic acid는 Aldrich사 제품, tartaric acid는 Aldrich사 제품, acetic acid는 Kanto Chemical사 제품, succinic acid는 Shinyo Pure Chemical사 제품, oxalic acid 제조에 사용된 sodium oxalate는 Junsei사 제품을 사용하였다. 또한 인산(phosphoric acids (85%))은 Kanto Chemical사 제품, 붕산(boric acid)은 Aldrich사 제품, 질산(nitric acid)은 Junsei사 제품, 불산(hydrofluoric acid(48-51%))은 J.T. baker사 제품을 사용하였으며, 탄산은 Aldrich사의 sodium carbonate를 이용하여 제조·사용하였다. 실험에 사용된 모든 수용액은 AquaMax system(Young-Lin instrument co. Korea)를 이용하여 제조된 18 mΩ-cm deionized water를 사용하였다.

2.2. 실험절차

인공오염토양 제조를 위하여 오염되지 않은 토양을 자연건조 시킨 후, coarse 성분을 표준망체(No.4)를 이용하여 제거하였다. 실험에 사용된 토양의 조성 및 물리화학적 지표값을 Table 1 및 Table 2에 나타내었다. 토양의 균일한 오염을 위하여 cadmium chloride($CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$)

Table 1. Soil Characterization

Sample name	Soil Characteristic								
	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	Particle density (g cm ⁻¹)	pH	Organic matter (%)	CEC (meq/100g)
Lab-soil	5.25	0.54	1.91	2.23	<0.01	2.75	6.36	0.32	7.11

Table 2. Soil size distribution

Size (mm)	0.053 >	0.053~0.1	0.1~0.2	0.2~2	Total
Fraction (%)	4.4	5.4	10.8	79.4	100

와 copper sulfate(CuSO₄ · 5H₂O)을 증류수에 용해시켜 stock solution을 제조하여 투입하였으며, 일정한 간격으로 교반시킴과 동시에 자연 건조하였다. 제조된 인공오염토양의 초기농도는 구리와 카드뮴 각각 990 ± 10 mg/kg로 측정되었다.

모든 용출실험은 250 ml Erlenmeyer flask에 증류수로 오염된 토양 20 g과 제조된 용출제 100 ml를 투입하여 항온 진탕기에서 25°C, 150 rpm으로 설정하여 반응하였다. 반응은 용출제 주입 후, 24시간 동안 수행하였으며, control 실험은 용출제 대신 증류수만을 주입하여 진행하였다. 실제토양의 pH가 대략 5-7임을 감안하여 모든 용출제는 0.1 N KOH와 0.1 N HCl을 이용하여 pH 6으로 조정하였다.

선정된 유기산 용출제와 혼합된 무기산의 토양 막힘 완화 확인실험을 위한 column은 내경 4 cm, 높이 13 cm의 아크릴 소재로 제작하였다. Column내 토양은 약 205 ± 2 g의 토양으로 충전 하였으며, column의 상·하단은 토양의 유실을 방지하기 위하여 No. 40의 mesh를 부착하였다. 용출제는 토양에 주입 시 용액의 편류(channeling)현상의 방지를 위해 아래에서 위의 방향으로 Masterflux사의 정량펌프를 사용하여 일정한 유속으로 유입하였다. 용액의 주입은 pore volume(PV) 단위로 이루어졌으며, pore volume 계산식은 다음과 같다(Wasay et al., 2001).

$$f = \frac{V}{V + V_s} \quad (1)$$

- *f*: The total porosity
- *V* (mL): The volume of water added
- *V_s* (mL): The volume of soil particles

$$V_s = \frac{M}{\rho_s} \quad (2)$$

- *M* (g): The mass of dry soil

· ρ_s (g mL⁻¹): The density of soil particles

$$V_p = \frac{f}{100} \times \pi r^2 h$$

- *V_p* (cm³ or mL): The pore volume of the soil column
- *r* (cm): The radius of the column
- *h* (cm): The height of the soil column

2.3. 분석

모든 토양시료의 전처리 및 분석은 토양오염공정시험법(2007)에 의하여 수행되었으며, 카드뮴과 구리의 용출농도는 Perkin Elmer 사의 ICP-Atomic Emission Spectroscopy(ICP-AES)를 이용하여 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용출제 종류에 따른 카드뮴과 구리 제거

3.1.1. 카드뮴/구리 제거를 위한 최적의 유기산 용출제 선정 및 평가

우선, 다양한 유기산 용출제를 사용한 카드뮴(Cd) 제거에 대한 사전 실험을 수행하였다. 이때 사용된 유기산 용출제의 농도는 50 mM이었으며, 사용된 유기산 용출제는 EDTA, oxalic acid, citric acid, succinic acid, acetic acid, malonic acid, 그리고 tartaric acid였다. 그 결과, EDTA의 카드뮴 제거 효율은 94%로 가장 높은 처리효율을 나타내었고, citric acid는 87%, malonic acid는 65%, succinic acid는 57%의 제거효율을 나타내었으며 나머지 용출제는 50% 미만의 카드뮴 제거 효율을 나타내었는데, 그 중 oxalic acid는 가장 낮은 7%의 제거효율을 나타내었다. 따라서, 카드뮴 제거에 대한 EDTA를 대체할 수 있는 생분해도가 높은 최적의 유기산 용출제로써 citric acid를 선정하였고, 용출제 농도에 따른 카드뮴의 제거효율을 알아보기 위해 EDTA와 citric acid의 농도를 1 mM에서

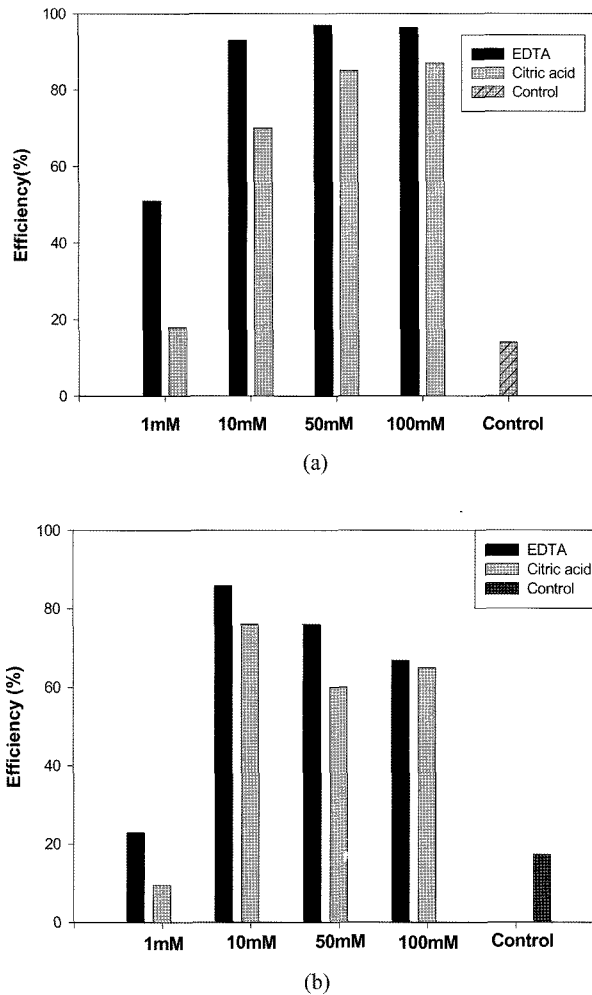


Fig. 1. The effect of organic extractant (EDTA and citric acid) concentration gradients to remove (a) Cadmium (Cd) and (b) Copper (Cu) at pH 6.

100 mM까지 변화시켜 제거효율을 측정하였다(Fig. 1(a)). 용출제의 농도에 따른 카드뮴 제거효율은 EDTA의 경우, 10 mM 이상에서 93~97% 이상의 높은 제거효율을 보였으며, citric acid의 경우, 10 mM에서 70%의 제거효율을, 50 mM 이상에서 약 85% 이상의 카드뮴 제거효율을 보였다.

Wu et al.(2003)은 다양한 중금속(Cu, Zn, Pb, 그리고 Cd)으로 오염된 토양 중 구리를 처리한 결과, EDTA를 사용했을 때, soil solution에서 구리의 농도가 가장 낮았으며, citric acid, oxalic acid, malic acid와 같은 저분자 유기산을 사용했을 때는 그 제거효율의 차이가 크지 않으며 EDTA를 사용했을 때보다 현저히 낮다는 실험결과를 발표하였다. 그러나 본 실험 결과, 높은 농도의 저분자 유기산 용출제를 사용했을 경우, EDTA의 구리 제거 효율에는 못미치지만, 50 mM 이상의 citric acid를 도입하면, 85% 이

상의 카드뮴 제거 효율을 얻을 수 있음이 확인되었다.

다양한 유기산 용출제(사용된 모든 용출제의 농도는 50 mM)를 이용한 구리 제거에 대한 사전 실험 결과, 가장 높은 제거 효율을 보인 용출제는 EDTA로 약 68%의 구리를 제거할 수 있었으며, oxalic acid는 64%, citric acid는 60%, malonic acid는 44%를 제거할 수 있었다. 나머지 다른 유기산(tartaric acid, succinic acid, acetic acid)의 경우에는 그 제거효율이 미비하여 그 적용성이 떨어짐을 보였다. 이러한 사전 실험 결과는 구리로 오염된 토양에 대해 EDTA를 대체할 수 있는 생분해도가 높은 유기산 용출제로 oxalic acid나 citric acid가 사용될 수 있음을 보여주었다. 그러나 oxalic acid의 경우, 카드뮴에 대한 미미한 제거효율(약 7%)을 보임으로써 oxalic acid가 카드뮴과 구리의 동시 처리를 위한 최적의 유기산 용출제로 선정될 수 없음을 알 수 있었으며, 따라서 용출제의 농도에 따른 구리 제거효율 실험은 카드뮴 제거효율 실험과 같이, EDTA와 citric acid로 선정하여 수행하였다.

이렇게 선정된 EDTA와 citric acid의 농도에 따른 구리 제거효율실험결과(Fig. 1(b)), EDTA는 10 mM에서 최고 효율인 86%를 보였고, 50 mM 이상의 농도에서는 용출제의 농도가 높아질수록 제거효율이 떨어지는 것을 확인하였다. 또한, citric acid의 경우, 10 mM에서 76%의 제거효율을 보이며, EDTA와 비슷하게 50 mM 이상의 농도에서는 농도가 높아질수록 제거효율이 떨어졌다.

사용된 유기산 용출제의 일정 농도 이상에서 그 제거효율이 일정하게 유지되는 카드뮴과는 달리 구리는 사용된 유기산 용출제의 농도가 증가할수록 그 제거효율이 감소함을 보였다. 본 실험실에서 수행되었던 저분자 유기산을 이용한 오염토양으로부터의 구리 제거 연구결과에 따르면, citric acid를 사용한 경우, 구리제거효율은 pH와 도입된 유기산의 농도에 영향을 받았다(이기철 외, 1998). 즉, citric acid의 낮은 농도(1 mM)에서는 pH가 증가할수록 구리 제거효율이 감소했으나, 10 mM 이상에서는 pH 5 이상의 약산성 및 중성의 영역에서 높은 제거 효율을 보였으며, 50 mM과 100 mM citric acid 농도에서의 가장 높은 제거효율은 거의 차이가 없거나 농도가 증가할수록 오히려 제거효율이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 다양한 종류로 형성되는 구리와 유기산 용출제의 복합체로 설명되어질 수 있다. Kabra et al.(2008)은 수용액상에서 구리의 처리를 위해 도입된 citric acid의 비에 따른 다양한 복합체에 대한 연구결과를 발표하였는데, 이 연구결과에 따르면, 도입된 citric acid의 농도에 따라서 다른 종류의 구리-유기산 복합체가 형성됨을 보였다. 흥미로운

점은, citric acid가 3배 이상 도입되었을 때, 구리-유기산 복합체가 다량 존재한다는 것과, citric acid가 없거나 구리와 같은 양이 도입되었을 때에는 $Cu_3(OH)_4^{2+}$ 와 같은 hydroxide와 결합한 물질이 구리-유기산 복합체보다 다량으로 존재한다는 것이다. 이러한 결과는 수용액상의 결과로 토양이 존재하는 본 실험에 직접적으로 적용될 수는 없으나, 이러한 복잡하고 다양한 복합체의 형성은 최적의 유기산 용출제 농도의 선정도 중요한 인자임을 보여준다.

결과적으로, 카드뮴과 구리로 오염된 토양에 적용된 EDTA는 착체형성 능력이 우수하여 카드뮴과 구리 용출에 효과적임을 알 수 있었으나, 낮은 생분해도로 인해 적절한 대체 용출제 선정의 필요성에 부합할 수 있는 저분자 유기산 용출제로 citric acid가 적합함을 알 수 있었다. 또한 용출제 농도에 따른 구리 제거효율 실험결과로부터 $990 \pm 10 \text{ mg/kg}$ 으로 오염된 구리 처리에 대한 적정 유기산 용출제의 농도는 10 mM임을 알 수 있었다.

3.1.2. 최적의 무기산 용출제 선정 및 평가

최적의 무기산 용출제를 선정하기위해, 앞선 실험에서 카드뮴과 구리의 제거효율이 높은 유기산 용출제(EDTA와 citric acid)에 다양한 무기산(인산, 붕산, 질산, 불산, 그리고 탄산)을 혼합하여 제거효율을 측정하였다. 무기산 용출제와 유기산 용출제의 농도는 10 mM(1 : 1)로 고정하였으며, 무기산의 혼합으로 인한 제거효율과 비교하기 위하여 유기산 용출제만을 적용했을 때의 카드뮴과 구리의 제거효율도 동시에 나타내었다.

카드뮴에 대한 무기산 용출제 혼합시의 제거효율결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 전반적으로 EDTA의 경우, 무기산 용출제의 종류에 관계없이 높은 카드뮴 제거효율을 보였으며, 인산을 적용한 경우, 그 처리효율이 가장 높았고 붕산을 적용한 경우 그 처리효율이 가장 낮았다. 특이한 점은, 붕산을 적용한 경우를 제외하고, 무기산 용출제의 종류에 관계없이 약 90% 정도의 제거효율을 나타내었다. 그러나 citric acid의 경우, 무기산 용출제를 혼합하였을 때, citric acid만을 사용했을 때보다 citric acid와 무기산을 혼합했을 때 카드뮴 제거효율이 감소하였다. Citric acid와 혼합된 무기산 용출제 중, 가장 높은 카드뮴 제거효율을 보인 무기산은 불산(제거효율 약 58%)이었으며, 인산(제거효율 약 53%)도 사용된 무기산 용출제 가운데 높은 제거효율을 보였다. 그러나 불산과 인산은 생물에 대한 독성이 매우 강하고, 특히 인산의 경우, 낮은 pH로 인하여 실제 토양환경에 적용하기 부적합할 것으로 사료되었다. 따라서 가장 적합한 무기산 용출제로 탄산이 적

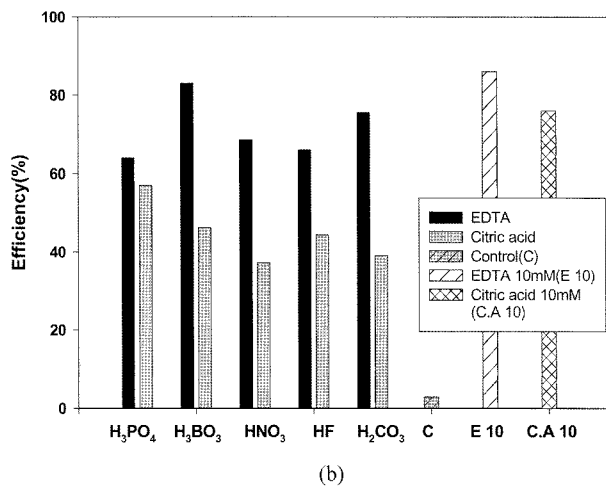
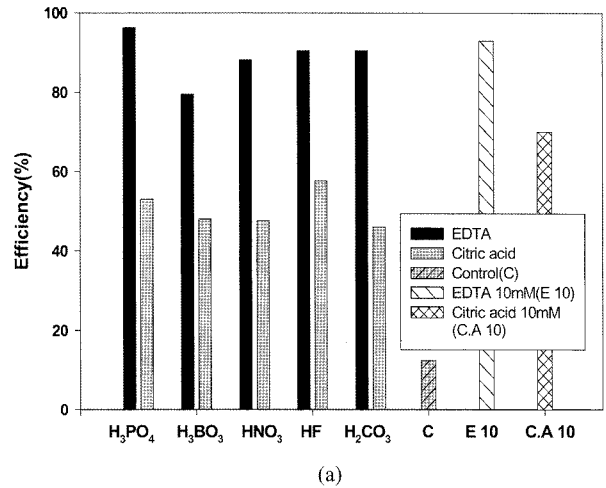


Fig. 2. The effect of mixing various inorganic acids with organic extractants (EDTA and citric acid) to remove (a) Cadmium (Cd) and (b) Copper (Cu) at pH 6 (organic acid: inorganic acid = 1 : 1).

용될 수 있음이 확인되었고, 탄산을 유기산 용출제(citric acid)와 혼합한 경우, 카드뮴의 제거 효율은 46%임이 확인되었다.

구리에 대한 무기산 용출제 혼합시의 제거효율결과는 Fig. 2(b)에 나타내었다. EDTA와 혼합했을 경우, 붕산을 사용했을 때 구리에 대한 높은 제거효율을 나타내었으며, 카드뮴의 결과와는 달리, EDTA를 무기산 용출제와 혼합 사용한 경우에도 대체적으로 구리에 대한 제거효율이 감소함을 알 수 있었다. 또한 citric acid를 무기산 용출제와 혼합한 경우, 구리의 제거효율이 감소하였는데, 이러한 결과는 citric acid를 이용한 카드뮴 제거 실험 결과와 일치하였다. 특이한 점은 구리에 대한 가장 높은 제거효율을 보인 무기산 용출제는 인산(제거 효율 57%)이었으며, 탄산을 사용한 경우, 그 제거효율이 39%로 확인되었다. 결

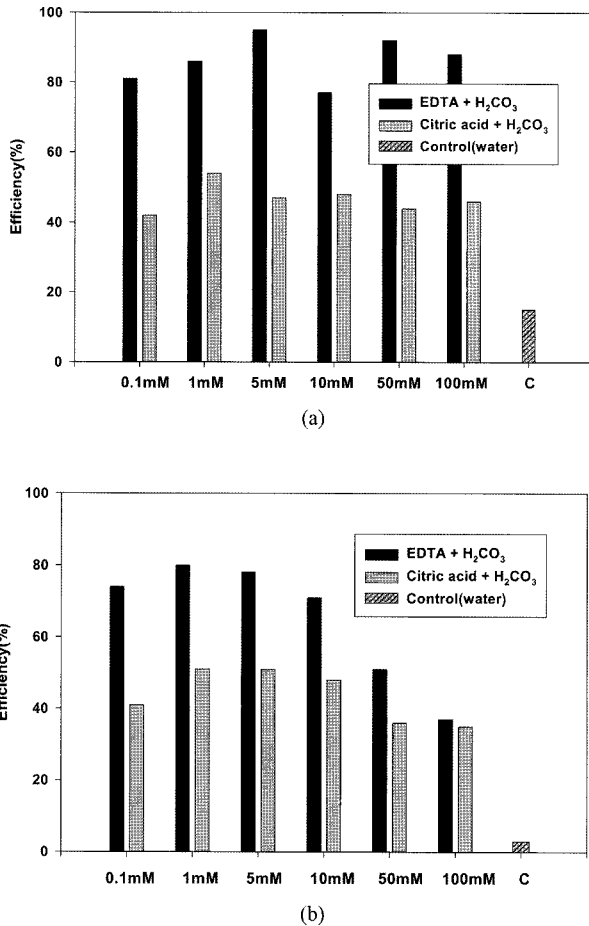


Fig. 3. The effect of H₂CO₃ concentration gradients mixed with organic extractants (EDTA and citric acid) to remove (a) Cadmium (Cd) and (b) Copper (Cu) at pH 6.

과적으로 낮은 독성 및 생태계에의 영향을 최소화 할 수 있는 최적의 카드뮴과 구리의 무기산 용출제는 탄산임을 알 수 있었다.

3.1.3. 유/무기산 혼합용출제의 최적 무기산 농도 도출 실험

앞선 실험에서 최적의 유기산 용출제와 무기산 용출제가 선정되었는데, 최적의 유기산 용출제는 citric acid였고, 최적의 무기산 용출제는 탄산이 선정되었다. 선정된 유기산/무기산 혼합 용출제의 무기산 용출제 농도변화의 영향을 알아보기 위해 무기산 용출제의 농도를 0.1 mM에서 100 mM까지 변화시켜 실험하였다.

우선, 카드뮴 제거에 대한 무기산 용출제(탄산) 농도의 영향을 알아보기 위해, 최적의 유기산으로 선정된 citric acid와 비교실험을 위해 선정된 EDTA를 다양한 농도의 무기산 용출제와 혼합하여 실험하였다(Fig. 3(a)). EDTA

와 혼합된 탄산의 카드뮴에 대한 제거 효율 실험 결과, EDTA와 탄산을 2 : 1(10 mM : 5 mM)로 도입했을 때, 가장 높은 95%의 제거효율을 보였으며 EDTA와 탄산의 비가 10 : 1(10 mM : 1 mM)의 경우에도 비교적 높은 86%의 제거효율을 보였다. Citric acid를 유기산 용출제로 사용한 경우에는, citric acid과 탄산을 10 : 1(10 mM : 1 mM)로 도입했을 때, 가장 높은 제거효율을 보였으며, 그 제거효율은 54%였다.

유/무기산 혼합용출제의 무기산 용출제의 농도변화에 따른 구리 제거효율 결과는 Fig. 3(b)에 나타내었다. 유기산과 탄산을 10 : 1(10 mM : 1 mM)로 도입했을 때, EDTA와 citric acid를 유기물 용출제로 사용한 두 경우 모두 가장 높은 구리 제거효율을 나타내었는데, EDTA와 탄산의 혼합용출제의 경우, 80%의 제거효율을, citric acid와 탄산의 혼합용출제의 경우는 51%의 제거효율을 나타내었다.

결과적으로, 유기산/무기산 혼합용출제를 사용하였을 때, 구리에 대한 제거효율은 카드뮴 제거효율에 비해 낮은 수치를 나타내었으며, 유기산만 도입하였을 때 유기산의 농도가 증가할수록 구리의 제거효율이 감소했던 것과 같이, 유/무기산 혼합 용출제를 이용한 구리제거효율도 도입된 탄산의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 도입된 탄산의 중금속과의 반응으로 인한 침전으로 제거효율이 감소하는 것으로 사려 된다. 또한 중금속의 제거효율은 도입되는 무기산에 의한 영향보다는 유기산에 의존함을 알 수 있었다. 또한 중금속(카드뮴/구리) 제거를 위한 유기산 용출제와 무기산 용출제의 최적 비는 EDTA : 탄산 = 10 : 1(10 mM : 1 mM)임을 알 수 있었다.

3.2. 혼합용출제의 무기산(탄산)의 효과 확인을 위한 column test

3.2.1. 토양 공극 막힘 현상 완화에 대한 무기산(탄산)의 영향

앞선 결과에서 유/무기산 용출제를 도입할 경우, 중금속의 제거에 영향을 미치는 주된 인자는 유기산임이 주어진 조건에서의 실험결과로 나타났다. 무기산의 토양 세정공정에서의 역할을 테스트하기위해 토양 공극 실험을 수행하였는데, 본 실험에 사용된 실제토양의 공극도(porosity)는 48.5%로 확인되었으며 계산되어진 토양 column의 pore volume은 73 ml이었다. EDTA 용출제와 EDTA-탄산의 혼합용출제를 column에 도입하였을 때, pore volume에 따른 용출제의 시간당 배출량 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 도입된 EDTA와 탄산의 몰비는 1 : 1(10 mM :

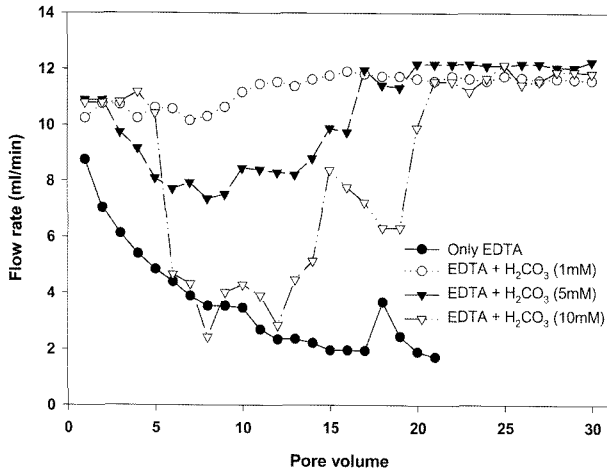


Fig. 4. Evaluation of flow rate by EDTA and EDTA + H₂CO₃ solution.

10 mM)에서 10 : 1(10 mM : 1 mM)까지 조절하였다. 10 mM EDTA 용출제를 단독으로 토양 column 내 주입하였을 경우, 용출 시작부터 점차적으로 유체의 통과 속도가 감소하기 시작하였으며, 20 pore volume 이후에는 토양공극의 막힘 현상이 심화되어 더 이상의 column을 통한 용출제의 주입이 불가능하였다. 17 pore volume 이후, 일시적인 유량이 증가함을 볼 수 있는데, 이는 용출제가 column을 통과하지 못함에 따라 발생하는 강한 압력으로 인해 column상부에 있는 clay나 silt 성분의 토양이 mesh의 미세한 격자사이를 통해 유실됨에 따라 일어나는 현상이 발생하여 일시적으로 유량이 증가하였으나, 이후 다시 토양의 막힘 현상이 심화됨을 알 수 있다. 반면에, EDTA-탄산 혼합용출제의 경우에는 EDTA 용출제 단독으로 용출하였을 때 보다 토양공극의 막힘 현상이 완화됨을 알 수 있었다. EDTA-탄산 1 mM의 경우 30 pore volume 이 지나도록 유량의 변화가 거의 일어나지 않았음을 확인할 수 있었으며, EDTA-탄산 용출제 5 mM의 경우에도 9 pore volume 까지는 유량의 감소현상을 보였으나 이 후 다시 유속이 증가하여 17 pore volume 부터는 일정한 유속을 유지할 수 있었다. 또한, EDTA-탄산 10 mM은 다른 EDTA-탄산 혼합용출제에 비해 투과도가 낮았으나 22 pore volume 이후에는 일정한 유속을 유지하였다. 따라서, 탄산을 첨가하여 사용한 용출제는 EDTA에 의한 토양공극의 막힘 현상을 완화시켜 지속적인 용출제의 유입이 가능함을 확인할 수 있었다.

Citric acid용액과 citric acid-탄산 혼합용출제에 의한 pore volume에 따른 시간당 용출제 배출량 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 10 mM citric acid는 11 pore volume까지는 용출액의 통과 속도가 비교적 일정하게 변화하였으

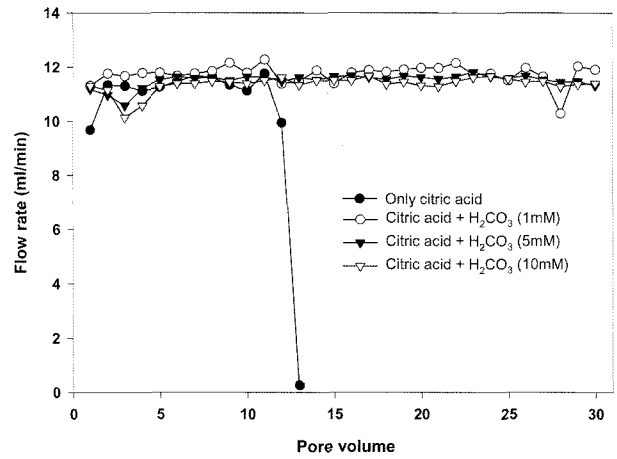


Fig. 5. Evaluation of flow rate by citric acid and citric acid + H₂CO₃ solution.

나, 12 pore volume 이후에는 용출제의 통과 속도가 급격히 감소하여 더 이상의 유입이 불가능함을 확인하였다. 그러나 citric acid와 탄산 혼합용출제는 30 pore volume 까지 거의 일정한 유량을 유지함을 확인할 수 있었다.

Francis et al.(1999)은 오염토양에 공존하는 Ca²⁺와 Mg²⁺가 유기산 용출제와 결합하여 생성되는 젤리 형태의 염을 형성하여 토양 내 공극을 막아 용출제의 이동을 저해한다고 발표하였다. 그러므로 Ca²⁺/Mg²⁺과 반응하여 침전물을 생성시키는 탄산의 도입은 토양 내 공극 막힘 현상을 완화시킬 수 있는 것으로 판단되었으며, 용해도곱상수(solubility product constant, K_{sp})를 비교한 결과, 탄산으로부터 생성되는 carbonate와 Ca²⁺/Mg²⁺과의 용해도곱상수가 carbonate(CO₃²⁻)와 카드뮴의 용해도곱상수보다 큰 값을 나타내었다. 따라서 본 실험에서 도입한 무기산인 탄산은 일반적으로 Ca²⁺/Mg²⁺과 반응하여 침전물을 쉽게 생성하므로 경쟁적으로 유기산 용출제와 결합하여 생성되는 젤리 형태의 염의 생성을 감소시켜 토양공극 막힘 현상을 완화시키는 것으로 사려 된다. 또한 유/무기산 혼합 용출제의 사용은 유기산 용출제만 사용하는 경우 초래되는 처리 후 낮은 pH 결과를 보정해 주어 처리 후 관리를 용이하게 할 것으로 판단되어 진다.

4. 결 론

본 연구에서는 구리와 카드뮴으로 오염된 토양을 복원하기 위한 방법으로 생태계에 영향을 최소화할 수 있는 유/무기산 혼합용출제를 선정/적용하였다. 다양한 유기산 용출제의 카드뮴/구리 제거효율 실험결과, 비교대상 용출제인 EDTA(10 mM)는 카드뮴에 대해 93%, 구리에 대해

86%의 제거효율을 보였으며, 저분자 유기산 용출제로 선정된 citric acid(10 mM)의 경우, 오염 토양에서 처리 시 카드뮴 70%, 구리 76% 제거효율을 보였다. 특이한 점은 도입된 citric acid의 농도가 50 mM 이상일 때, 구리의 제거효율이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 citric acid 농도에 따른 다양한 착화합물의 형성에 의한 것으로 설명되어 질 수 있었다. 토양 공극 막힘 현상을 완화시킬 수 있는 무기산 용출제로는 탄산이 선정되었으며, 비교대상인 EDTA와 탄산 혼합 용출제를 같은 비율로 도입하였을 때, 카드뮴과 구리의 제거효율은 72%와 51%로 나타났다. 또한, 저분자 유기산 용출제인 citric acid와 탄산의 도입 비가 10 : 1(10 mM : 1 mM)일 때, 카드뮴과 구리의 제거효율은 46%와 39%였다. 토양공극 막힘 효과에 대한 실험결과, EDTA나 citric acid와 같이 유기산 용출제만 사용하였을 때는, 각각 21과 12 pore volume에서 토양공극 막힘 현상에 의해 더 이상의 용출제를 column에 도입할 수 없었다. 그러나 탄산과 혼합하여 도입한 경우, 30 pore volume까지 시간당 배출되는 용출제의 유량이 일정하게 (약 12 ml/min) 유지됨으로써 토양 공극 막힘 효과가 탄산에 의해 완화됨을 확인하였다.

본 연구결과, 토양 세척/세정 복원기법을 실제 현장 적용 시, 환경에 미치는 영향을 최소화하면서 처리효율을 향상시킬 수 있는 용출제를 개발함으로써 특히 in-situ 토양 세정공법에 적용에 적합할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 대한민국 환경부 산하 한국환경산업기술원(KIET)의 차세대 핵심환경기술사업에 의한 지원으로 수행되었으며, 모든 중금속 시료는 서울대학교 기초과학공동기기원에서 분석되었습니다. 이에 본 연구에 도움을 주신 모든 분들께 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

이종열, 김용수, 권영호, 공성호, 박신영, 이창환, 성혜련, 2004, EDTA와 붕산 혼합용출제를 이용한 중금속으로 오염된 토양의 처리에 관한 연구(II): 카드뮴 및 크롬, 지하수토양환경, **9**(4), 8-14.

이기철, 강순기, 공성호, 1998, 저분자 유기산 세척을 이용한 오염토양으로부터의 Cu 제거에 관한 연구, 지하수토양환경, **5**(1), 30-36.

토양오염공정시험법, 2007, 환경부

Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation, *Eng. Geol.*, **60**, 193-207.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.

Manley, E.P. and Evans, L.J., 1986, Dissolution of feldspars by low molecular weight aliphatic and aromatic acid, *Soil Sci.*, **141**, 106-112.

Tuin, B.J.W. and Tels, M., 1990a, Extraction kinetics of six heavy metals from contaminated clay soils, *Environ. Technol.*, **11**, 541-554.

Tuin, B.J.W. and Tels, M., 1990b, Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning, *Environ. Technol.*, **11**, 935-948.

Tuin, B.J.W. and Tels, M., 1990c, Removing heavy metals from contaminated clay soil by extraction with hydrochloric acid, EDTA or hypochlorite solutions, *Environ. Technol.*, **11**, 1039-1052.

Banks, M.K., Waters, C.Y., and Schwab, A.P., 1994, Influence of organic acids on leaching of heavy metals from contaminated mine tailings, *J. Environ. Sci. Health*, **A29**, 1045-1056.

Burckhard, S.R., Schwab, A.P., and Banks, M.K., 1995, The effect of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings, *J. Hazard. Mater.*, **41**, 135-145.

Reed, B.E., Carriere, P.C., and Moore, R., 1996, Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂, *ASCE*, **122**, 48-50.

Isoyama, M. and Wada, I., 2007, Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 636-642.

Bucheli-Witschel, M. and Egli, T., 2001, Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids, *FEMS Microbiol. Rev.*, **25**, 69-106.

Wasay, S.A., Barrington, S., and Tokunaga, S., 1998a, Retention form of heavy metals in three polluted soils, *Journal of Soil Contamination*, **7**, 103-119.

Wasay, S.A., Barrington, S., and Tokunaga, S., 1998b, Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents *Environ. Technol.*, **19**, 369-380.

Wasay, S.A., Barrington, S., and Tokunaga, S., 2001, Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns, *Water, Air, and Soil Pollution*, **127**, 301-314.

Wu, L.H., Luo, Y.M., Chriette, P., and Wong, M.H., 2003, Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil

solution properties of a heavy metal polluted soil, *Chemosphere*, **50**, 819-822.

Kabra, K., Chaudhary, R., and Sawhney, R.L., 2008, Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): Speciation modeling of metal-citric acid complexes, *J. Hazard. Mater.*,

155, 424-432.

Francis, C.W., Timpson, M.E., and Wilson, J.H., 1999, Bench- and pilot-scale studies relating to the removal of uranium-contaminated soil using carbonate and citrate lixivants, *J. Hazard. Mater.*, **66**, 67-87.