

EDTA와 붕산 혼합용출제를 이용한 중금속으로 오염된 토양의 처리에 관한 연구(I): 납

이종열¹ · 김용수² · 권영호³ · 공성호^{4*} · 박신영³ · 이창환³ · 성혜련⁴
¹아름다운환경건설(주), ²이알엠코리아(주), ³한라건설(주), ⁴한양대학교 화학공학과

A Study of Heavy Metal-Contaminated Soil Remediation with a EDTA and Boric acid Composite(I): Pb

Jong-Yeol Lee¹ · Yong-Soo Kim² · Young-Ho Kwon³ · Sung-Ho Kong^{4*} ·
Shin-Young Park³ · Chang-Hwan Lee³ · Hae-Ryun Sung⁴

¹Beautiful Environmental Construction Co. Ltd.

²ERM KOREA LIMITED

³Halla Engineering & Construction Corp.

⁴Department of Chemical Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

To choose a organic acid and in-organic acid composite which is the most effective in soil-flushing process cleaning lead-contaminated sites, lead removal rates were investigated in the experiments with some organic acids; 0.01M of EDTA showed the highest lead-extraction rate (69.4%) compared to the other organic acids. Furthermore, the lead removal rates were measured with 0.01M of EDTA and 0.1M of in-organic acid ; a EDTA and boric acid composite showed the highest lead-extraction rate (68.8%) at pH5 compared to the other composites. As the concentration of boric acid was increased from 0.1M to 0.4M in a 0.01M of EDTA and boric acid composite, lead removal rate was decreased from 68% to 45%. But as the concentration of EDTA was increased from 0.01M to 0.04M in a EDTA and 0.1M of boric acid composite, permeability was decreased from 6.98×10^{-4} cm/sec (0.01M of EDTA) to 5.99×10^{-4} cm/sec (0.04M of EDTA). However, permeability was increased from 4.41×10^{-4} cm/sec (0.03M of EDTA) to 6.26×10^{-4} cm/sec (0.03M of EDTA and 0.1M of boric acid composite), indicating EDTA could increase lead dissolution/extraction rate and decrease permeability. In this system, lead remediation rate is the function of lead dissolution rate from soils and permeability of the composite into soils, and the optimized [EDTA]/[Boric acid] ratio is [0.01M]/[0.1M].

Key words : Lead, EDTA, Boric acid, Soil flushing, Extraction reagent

요 약 문

납으로 오염된 토양을 정화하는 방법인 토양수세기법에 가장 효율적인 용출제를 선정하기 위해서 여러 가지 유기산의 납 제거효율을 측정된 결과 0.01M의 EDTA 주입 시 납 제거효율은 69.4%로 같은 농도의 다른 유기산과 비교해서 가장 높은 효율을 보였다. 또한 0.01M의 EDTA에 0.1M의 여러 가지 무기산을 혼합한 후 납 제거효율을 비교한 결과 EDTA 와 붕산 혼합용출제가 pH5에서 68.8%로 가장 높았다. EDTA 와 붕산 혼합용출제의 경우 0.01 M의 EDTA에 붕산의 주입농도를 0.1M에서 0.4M로 증가시킬 경우 납의 탈착/제거율은 68%에서 45%로 감소하였다. 그러나 0.1M의 붕산에 EDTA의 주입농도를 0.01M에서 0.04M로 증가시킬 경우 투수율은 6.98×10^{-4} cm/sec에서 5.99×10^{-4} cm/sec로 감소하였다. 이처럼 EDTA는 납의 탈착/제거율을 증가시키는 반면 투수율을 감소시키는 단점이 있다. 그러나 0.03M EDTA에 0.1M 붕산을 첨가한 경우 EDTA만을 주입한 경우와 비교해서 투수율이 4.41×10^{-4} cm/sec에

*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2004. 2. 11 게재승인일 : 2004. 12. 10

질의 및 토의 : 2005. 2. 28 까지

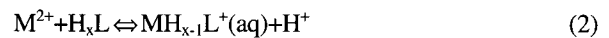
서 $6.26 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 로 약 30% 증가되었다. 실제 중금속 오염토양에서 납의 제거효율은 납의 탈착/제거율과 오염토양 내 용출제의 투수율의 함수로 정의할 수 있으며, 최적의 [EDTA]/[붕산] 물비는 [0.01M]/[0.1M]로 조사되었다.

주제어 : 납, EDTA, 붕산, 토양수세기법, 용출제

1. 서 론

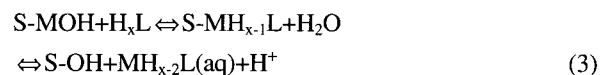
산업이 급속하게 발달함에 따라 다양한 유독성물질들이 배출되고 있으며, 자연생태계에 심각한 오염원으로 작용하고 있다. 특별히 지질학적 풍화작용, 광산 및 제련활동, 산업활동 뿐만 아니라 휴폐광산 갱내폐수, 광미, 폐석 등에 의한 중금속 오염이 사회적인 문제로 대두되고 있다. 이러한 중금속들은 자연적으로 분해되지 않을 뿐만 아니라 토양 속에 잠재해 있다가 식물이나 지하수를 통해 인체와 동식물에 섭취되어 독성을 나타낼 수 있다. 따라서 1996년 구리, 납 등 11개 항목을 토양오염물질로 지정한 "토양환경보전법"이 제정되었으며 중금속 배출 및 처리가 관리되기 시작하였다. 또한 휴폐광산의 토양오염 실태에 대한 기존의 연구결과[사흥광산 (황호송, 전효택 1995)¹⁾, 달성광산 (정명채 1996)²⁾, 삼보광산(김상현, 전효택 1993)³⁾, 광양광산(박천영, 1995)⁴⁾]에 의하면 광산지역의 주된 토양오염원은 광산 활동 중에 채굴된 광미이며, 이들 광미로부터 중금속이 비에 의해서 용출되거나, 바람에 의해 비산 되어 주변의 수계와 토양이 오염되고 있다. 이러한 실정에도 국내 중금속 오염토양의 처리현황은 아직 뚜렷한 처리실적이 보고되지 않고 있으며, 그 처리방법도 토양 고형화·안정화, 굴착 후 매립, 복토 등의 단순한 오염 확산 방지기술이 대부분이다. 이러한 처리방법들은 경제성뿐만 아니라 불완전한 처리로 인해 향후 재처리 필요성이 있기 때문에, 경제적이며 효과적인 오염토양 복원기술 개발의 필요성이 요구되고 있다. 이와 같은 필요성에 의해 고전적 양수처리법(Pump and Treatment)을 응용하여 토양 굴착 없이 적절한 세척제를 사용, 중금속을 제거해내는 토양수세기법의 실제 적용을 위해 그 전 단계로써 배치실험과 컬럼실험을 수행하였다. 앞서 다른 연구에서 사용된 용출제로는 무기산 용출제, 유기산 용출제, 음이온 계면활성제 등이 있으며, 유기산을 적용한 토양수세기법은 상대적으로 중금속 제거효율이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 유기산을 실제오염토양에 적용할 경우 토양공극이 막힘에 따라 중금속의 제거효율이 감소하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 유기산과 무기산 혼합용출제를 적용하여 토양공극의 막힘 현상을 완화시키고자 하였으며, 실제 중금속(납) 오염토양에 적용함으로써 최적의 운전조건을 선정하고자 하였다.

토양에 존재하는 휴믹산, 펠빅산, 아미노산, 그리고 유기인산과 같은 물질은 중금속과 결합력이 강하고, 생성된 착물(Complex)의 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 토양에 잔류하기가 쉬우며, 지하수의 주된 오염원으로 존재하게 된다. 반면 아세트산, 시트릭산, 옥살산 등의 저분자량 유기산이나 EDTA (Ethylenediamine Tetraacetic Acid)등의 고 분자량 유기산은 용해도가 높기 때문에 토양에 잔류하는 중금속과 결합 후 쉽게 제거될 수 있다⁵⁾. 특별히 EDTA는 다른 유기산과 비교해서 중금속과 결합력이 강하며, 생성된 착물의 용해도가 높기 때문에 중금속의 제거효율이 가장 높은 것으로 알려져 있다. 오염토양에 EDTA주입 시 중금속이 제거되는 현상은 첫째로, EDTA(H_xL)와 중금속(M^{2+})이 착물($MH_{x-1}L^+$)을 형성하는 것으로 설명될 수 있다.



(S: 토양표면, M: 2가 금속, A: 용액내 존재하는 금속)

둘째로 중금속이 금속 수화물을 구성하는 것으로 설명될 수 있다.



식(1)~식(3)의 반응에서 $[H^+]$ 이온은 토양표면에 친화도가 높고, 유기산의 특성에 변화를 주기 때문에 중금속의 제거효율에 많은 영향을 줄 수 있다. 또한 식(1)과 식(2)의 중금속[M]과 유기산 $[H_xL]$ 반응의 총괄 안정화 상수는 $K=[MH_{x-1}L^+][H^+]/[M^{2+}][H_xL]$ 이며, Log K값이 큰 유기산일수록 중금속 제거효율이 높을 수 있음을 나타내고 있다⁶⁾. 따라서 오염토양 내 중금속 제거효율을 높이기 위해서는 중금속과의 결합력이 높은 카르복실기(R-COOH), 수산기(R-OH), 탄산기(R-CO)를 함유하는 유기산의 선택이 요구되며, 용출제의 적절한 pH조절이 요구된다.

앞서 설명한 유기산의 중금속 탈착반응의 반응기작과는 달리 오염토양에 무기산을 주입하면 수소이온농도가 증가함에 따라 지하수와 토양입자의 계면에서 에너지 준위차가 감소하게 되며, 따라서 흡착된 중금속은 쉽게 지하수상으로 탈착하게 된다. 탈착된 중금속은 지하수상에 존재하는 유기산과 착물을 형성하게 된다. 이렇게 생성된 유기산 과

중금속 착물은 지하수의 산화·환원상태에 따라서 침전되거나 토양표면에 재 흡착됨으로써 토양공극 막힘 현상의 원인으로 작용할 수 있으며, 앞선 많은 연구에서는 토양공극의 막힘 현상에 따른 용출제의 투과율 감소로 중금속의 제거효율이 감소될 수 있음을 지적하고 있다⁷⁾. 본 연구에서는 기존의 유기산만을 주입하는 토양수세기법의 가장 큰 단점인 토양공극의 막힘현상을 완화시킴으로써 중금속 오염토양의 복원효율을 상승시키기 위해서 유기산에 무기산을 혼합시킨 새로운 형태의 용출제를 개발하고 현장적용성을 조사하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 시약 및 오염토양의 제조

국내 폐광산 지역 및 주변지역에서 많이 발견되는 납(Yakuri pure chemicals 98.5%)을 대상 중금속으로 선정하였으며, 유기산으로는 EDTA(Aldrich 99%), 시트릭산(Showa chemicals 98%), 말론산(Aldrich 99%), 타르타르산(Yakuri pure chemicals 98.5%)을 사용하였다. 그리고 무기산으로는 염산(덕산화학 35%), 질산(Junsei 60~61%), 붕산(Yakuri pure chemicals 99.5%)을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 증류수는 Milli-Q 정수기(저항치<18Ω)로부터 얻어진 것을 사용하였다. 인공 오염토양의 제조는 0.0198M의 납 용액 2L를 3kg의 토양과 섞은 후, 암실에서 약 2일간 충분히 건조시켰다. 건조된 토양은 No. 8~No. 27 표준망체를 통과시킨 후 폴리에틸렌 병에 담아 냉장보관하였다. 제작된 오염토양의 총 오염량은 ICP(Jobin Yvon 138 ULTRACE, JV Industrial Corporation)로 분석을 하였다.

2.2. 배치실험

200 ml용량의 삼각프라스크에 세척액 50 ml와 인공오염 토양 10 g을 혼합한 후 항온-교반기(G24 Environmental Incubator Shaker, New Brunswick Scientific Cor. Inc.)를 이용해 25°C에서 250rpm으로 24시간동안 교반하였다. 용출제의 pH는 0.1N의 수산화나트륨 용액을 이용하여 pH5로 조절하였으며, 반응이 진행되는 동안 지속적으로 pH를 조정하였다. 교반이 끝난 후 상등수 30 ml를 취해서 원심분리기(HA-1000-3 한일과학상사)를 이용하여 4,000rpm으로 30분 동안 원심분리 시킨 후 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 ICP로 분석하였다.

2.3. 실험실규모 컬럼실험

토양수세기법의 하향식 주입시스템을 모사하기 위해서

내경 5.4 cm, 높이 25 cm의 아크릴 컬럼을 제작하였다. 하단부에는 오염토양의 유실을 막기 위해서 철망을 설치하였으며, 컬럼 하부의 흐름을 원활하게 하기 위해서 철망 위에 직경 2 mm~4 mm 크기의 주문진 표준사를 5 cm깊이로 설치하였다. 50 g의 오염토양을 컬럼에 충전한 후 상단부에는 세척제의 원활한 주입을 위해서 2 mm~4 mm 크기의 주문진 표준사를 5 cm깊이로 설치하였다. 하단부에서 유출되는 용출제를 10 Pore Volume 단위로 채취하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 ICP분석을 실시하였다.

2.4. 현장적용을 위한 실제오염토양의 현장규모 컬럼실험

토양수세기법의 하향식 주입시스템을 모사하기 위해서 내경 30 cm, 높이 100 cm 스테인레스 스틸 재질의 원통형 컬럼을 제작하였다. 하단부에는 오염토양의 유실을 막기 위해서 철망을 설치하였으며, 컬럼 하부의 흐름을 원활하게 하기 위해서 철망 위에 직경 2 mm~4 mm 크기의 주문진 표준사를 10 cm깊이로 설치하였다. 오염현장에서 채취한 납으로 오염된 토양 20 kg을 컬럼에 충전한 후 상단부에는 세척제의 원활한 주입을 위해서 2 mm~4 mm 크기의 주문진 표준사를 10 cm깊이로 설치하였다. 하단부에서 유출되는 용출제는 40 ml 단위로 채취하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 ICP분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 특성조사

자연토양의 특성을 조사하기 위하여 토양을 충분히 건조시킨 후 No. 8~No. 27 표준망체를 사용하여 입자별 크기를 분류하였다. 그 결과 74.9% 모래(2 mm~0.05 mm)와 25.1% 실트 및 점토로 구성되어있는 로옴토양으로 조사되었다. 아래 Table 1은 실험에 사용된 토양의 물리·화학적 인 성질을 나타내고 있다.

또한, 토양의 중금속 배경값을 알아보기 위해서 토양 내 중금속의 종류와 농도를 분석하였다. 분석결과 카드뮴(<0.02 mg/kg), 구리(2.60 mg/kg), 비소(0.24 mg/kg), 수은(<0.005 mg/kg), 납(5.18 mg/kg), 6가 크롬(<0.1 mg/kg), 아연(5.34 mg/kg), 니켈(0.90 mg/kg), 불소(6.05 mg/kg), 시안(<0.1 mg/kg), 페놀류(<0.1 mg/kg), TCE(<0.1 mg/kg), PCE(<0.1 mg/kg), pH(5.8)의 결과 값을 얻었다. 특별히 납의 농도는 5.18 mg/kg으로 매우 낮았으며, 본 실험에 간섭을 미치지 않을 것으로 판단되었다.

3.2. 배치실험을 통한 여러 가지 유기산을 이용한 납의 제

거효율 평가

납으로 오염된 토양을 토양수세기법을 적용하여 처리 시 가장 효율적인 용출제를 선정하기 위해서 여러 가지 유기산을 이용하여 납의 제거효율을 측정하였다. 먼저 오염토양 내 납의 초기농도를 측정하기 위해서 Triple acid (HF, HCl, HNO₃)를 이용하여 납을 추출한 결과 약 959 mg/kg의 초기값을 얻었다. 또한 증류수를 이용하여 납의 제거효율을 측정한 결과 1.7 mg/kg로 매우 낮은 농도의 납이 제거되었다. 아래 Table 2는 여러 가지 유기산을 이용한 경우 납의 제거효율을 나타내고 있다.

Table 2의 분석결과를 통해서 EDTA가 다른 여러 유기산과 비교해서 납의 제거효율이 상대적으로 높음을 알 수

있다. 0.1M의 시트릭산, 말론산, 타르타르산을 주입할 경우 납의 제거효율은 49.9%, 14.3%, 34.3%로 낮은 반면, EDTA는 0.01M을 주입하여도 납의 제거효율은 69.4%로 매우 높았다. 이러한 연구결과는 실제 오염현장에 EDTA를 주입할 경우 다른 유기산보다 열배 낮은 농도로 주입하여도 중금속 제거효율이 높기 때문에 경제성 확보 및 친환경적 기술개발이란 점에서 보다 효율적일 수 있음을 나타내는 결과이다. 따라서 납의 제거효율이 가장 높은 EDTA를 선정하였으며, 오염토양 내 용출제의 부하량을 최소화하기 위해서 EDTA의 농도는 0.01M로 선정하였다.

그러나 EDTA를 실제 오염현장에 적용할 경우 토양공극이 막힘에 따라 중금속의 제거효율이 급격하게 감소하

Table 1. Physical and chemical property of lead contamination soil

Analysis item	Result	Analysis item	Result	
Sand(%)	74.9	K ⁺	0.20	
Silty, Clay (%)	25.1	Exchangble cation (cmol+/kg)	Mg ²⁺	0.30
			Ca ²⁺	20.11
			Na ⁺	0.10
			Cl ⁻	0.08
Organic material (%)	0.9	Soluble anion (cmol+/kg)	NO ³⁻	0.03
Cation exchange (cmole/kg)	6.5		PO ₄ ³⁻	0.01
			SO ₂ ²⁻	0.50
		Bicarbonate carbon (%)	0.2	Soluble cation (cmol+/kg)
Ammonia nitrogen (mg/kg)	10.2		Mg ⁺	0.06
			Ca ²⁺	1.04
			Na ²⁺	0.08

Table 2. Lead recovery(%) with various organic acids

Organic acids	Organic acid concentration	Lead concentration in effluent (mg/kg)	Lead recovery(%)
EDTA	0.1M	929.8mg/kg	91.9%
	0.01M	702.3mg/kg	69.4%
	0.001M	240.7mg/kg	23.8%
Citric Acid	0.1M	504.8mg/kg	49.9%
Malonic Acid	0.01M	144.5mg/kg	14.3%
Tartaric Acid	0.001M	347.3mg/kg	34.3%

Table 3. Lead removal(%) with a EDTA and in-organic acid composite

EDTA inorganic acid	[EDTA] : [inorganic acid]	Lead concentration in effluent (mg/kg)	Lead removal (%)
EDTA : HNO ₃	0.01M : 0.1M	585.8mg/kg	57.9%
EDTA : H ₃ BO ₃	0.01M : 0.1M	696.1mg/kg	68.8%
EDTA : H ₂ PO ₄	0.01M : 0.1M	<585.8mg/kg	<57.9%
EDTA : HCl	0.01M : 0.1M	<585.8mg/kg	<57.9%
EDTA	0.01M	702.3mg/kg	69.4%

는 단점이 있다. 따라서 EDTA에 여러 가지 무기산을 혼합하여 용출제의 투수율을 높게 유지시키고자 하였다. 일반적으로 무기산은 오염토양으로부터 중금속의 탈착효율을 증가시키며, 탈착된 중금속과 EDTA와의 결합을 쉽게 유도해줌으로써 중금속의 제거효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 또한 생성된 착물의 토양표면에서의 재흡착을 방지함으로써 토양공극의 막힘 현상을 방지할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 납의 제거효율이 높은 EDTA에 여러 종류 무기산을 혼합하여 여러 종류 혼합용출제를 제조한 후 납의 제거효율을 측정하였다(Table 3).

0.01M의 EDTA와 0.1M의 여러 가지 무기산 (질산, 인산, 붕산, 염산)을 동시에 주입하여 납의 용출효율을 측정 한 결과 0.01M EDTA 와 0.1M 붕산 혼합 용출제를 주입 시 68.8%로 가장 높은 납 제거효율을 얻었다. 그러나 EDTA만을 주입한 경우 납의 제거효율 69.4%와 비교해서 제거효율이 다소 감소함을 확인하였다. 따라서 EDTA 와 붕산 혼합용출제를 현장 적용 시 최적의 농도 구성비를 알아보고자 EDTA의 농도를 0.01M로 고정 한 후, 붕산의 농도를 0.1M~0.4M로 변화를 두어서 납의 추출효율을 측정하였다. 아래 Fig. 1은 [EDTA]/[붕산]의 농도 변화에 따른 납의 추출효율(%)을 나타내고 있다.

Fig. 1에 나타난 것처럼 [EDTA]/[붕산]의 농도비가 0.01M/0.1M인 경우 납의 제거효율은 0.01M의 EDTA만을 주입한 경우와 유사한 반면, 붕산의 주입량이 0.1M이 상으로 증가될 경우 납의 제거효율은 감소하였다. 이러한 실험결과는 실제토양에 0.01M의 EDTA를 주입 시 혼합되는 붕산의 농도가 0.1M 이상이 될 경우 납의 제거효율

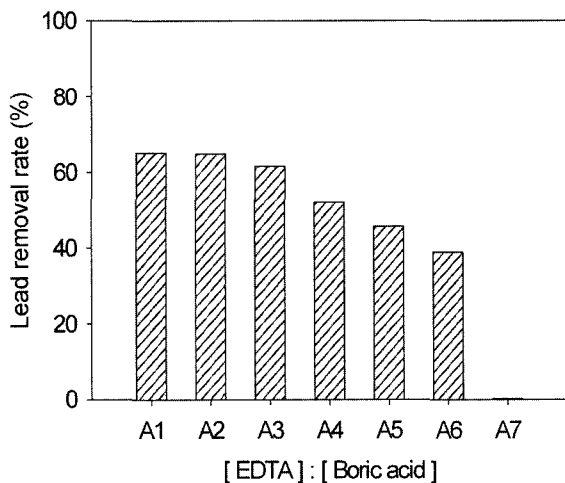


Fig. 1. Lead removal rates(%) with varying concentration of boric acid. [A1(0.01M/0.0M), A2(0.01M/0.1M), A3(0.01M/0.2M), A4(0.01M/0.25M), A5(0.01M/0.3M), A6(0.01M/0.4M), A7(0M/0.1M)].

이 감소될 수 있음을 나타내는 결과이다.

3.3. 컬럼 시험을 통한 EDTA 와 붕산 혼합용출제의 중금속 제거효율 평가

3.3.1. 컬럼 내 EDTA 와 붕산 혼합 용출제의 투수율 측정결과

실제오염현장에 용출제로 EDTA용액만을 주입 시 토양 공극의 막힘 현상으로 용출제의 주입이 원활하지 못하기 때문에 원활한 용출제의 주입이 유도될 수 없기때문에 중금속의 제거효율이 급격하게 감소하게 된다. 따라서 본 실험에서는 0.01M EDTA에 혼합되는 붕산의 농도를 변화를 두어서 투수율을 측정함으로써 붕산이 투수율에 미치는 영향을 평가하였다(Fig. 2). 컬럼 내 증류수의 투수율은 $8.9 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 로 측정되었으며, EDTA와 붕산의 농도 변화에 따른 투수율을 아래 Table 4에 나타내었다.

오염토양 내 0.1M의 붕산을 주입 시 투수율은 $8.82 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 로 측정되었으며, 증류수의 투수율($8.9 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$)과 유사한 값을 나타내고 있다. 0.03M의 EDTA에

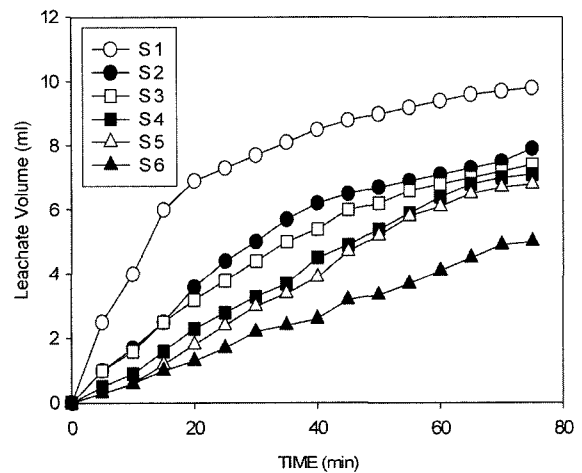


Fig. 2. Effluent volume versus time at different molecular ratio of [EDTA]to [boric acid]; S1(Distilled deionized water), S2(0.01M/0.1M), S3(0.02M/0.1M), S4(0.03M/0.1M), S5(0.04M/0.1M), S6 (0.03M/0M).

Table 4. Permeability of lead contaminated soils at different molecular ratio of [EDTA] to [boric acid]

[EDTA]/[boric acid]	Permeability (cm/sec)
0.00M / 0.1M	$8.82 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$
0.01M / 0.1M	$6.98 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$
0.02M / 0.1M	$6.51 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$
0.03M / 0.1M	$6.26 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$
0.04M / 0.1M	$5.99 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$
0.03M / 0.0M	$4.41 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$

0.1M의 붕산을 첨가한 경우와 0.03M EDTA만을 주입한 경우의 투수율을 비교할 때 붕산을 첨가함으로써 투수율이 $4.41 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 에서 $6.26 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 로 30% 증가되었다. 또한 0.1M의 붕산에 EDTA의 주입농도를 0.01M에서 0.04M로 증가시킴에 따라 투수율은 $6.98 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 에서 $5.99 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ 로 약 14% 감소하였다. 이러한 실험결과는 오염토양에 EDTA 용액을 주입 시 토양공극의 막힘 현상 때문에 용출제의 투수율이 저하됨을 나타내며, 붕산을 혼합하여 주입함으로써 토양공극의 막힘 현상이 완화됨을 나타낸다.

따라서 아래 3.3.2절에서는 EDTA와 붕산 혼합용출제의 농도비 변화에 따른 납 제거효율을 컬럼실험을 통해서 측정함으로써, 혼합용출제의 투과율이 납의 제거효율에 미치는 영향을 조사하였으며, 최적의 혼합비율을 알아보고자 하였다.

3.3.2. 컬럼실험을 통한 EDTA와 붕산 혼합용출제의 납 제거효율

EDTA와 붕산의 최적 혼합비율을 결정하고자 컬럼실험을 통한 납 제거효율을 측정하였다. 컬럼실험에서 혼합용출제의 주입속도는 0.6 ml/min으로 고정하였으며, [EDTA]/[붕산]의 몰농도 비를 0.01M/0.025M, 0.01M/0.06M, 0.01M/0.1M, 0.01M/0.15M로 변화를 두면서 제거되는 납의 농도를 측정하였다. 먼저 컬럼에 증류수를 충분히 주입하여 오염토양을 안정화시킨 후 컬럼실험을 실시하였다. 증류수를 주입한 경우 유출수내 납의 농도는 400ppm이하로 매우 낮은 결과를 보였는데, 이는 대부분의 중금속이 오염토양에 강하게 흡착되었다고 판단된다.

[EDTA]/[붕산]의 농도비를 변화시키면서 납의 제거효율

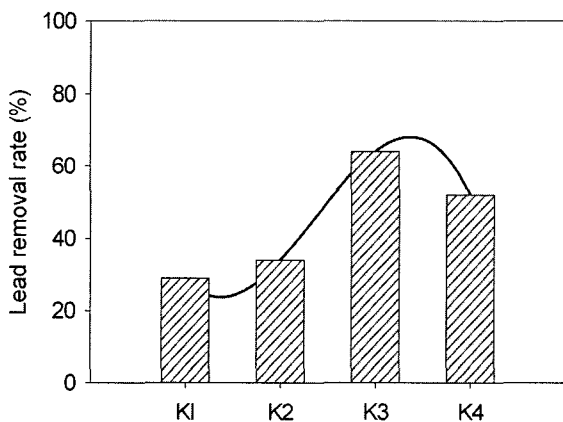


Fig. 3. Lead removal rate(%) at different molecular ratio of [boric acid] to [EDTA].

을 측정된 결과 [EDTA]/[붕산]의 농도비가 0.01M/0.1M인 경우 납 제거효율은 64%로 가장 높았다. 그러나 붕산의 농도를 0.15M로 증가시킬 경우 납의 제거효율은 52%로 감소하였다.

이러한 실험결과를 통해서 0.01M의 EDTA에 붕산을 첨가할 경우 붕산의 농도가 0.025M에서 0.1M로 증가함에 따라 납의 제거효율은 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 붕산의 농도가 0.1M이상으로 증가되는 경우에는 투수율이 증가함에도 불구하고 납의 제거효율은 감소하였다. 이는 앞서 배치실험에서 붕산의 농도가 0.1M이상으로 증가될 경우 납의 제거효율이 감소된 실험결과와 일치하는 결과이다. 따라서 컬럼실험의 최적 [EDTA]/[붕산]비는 0.01M/0.1M로 평가되었다.

3.3.3. EDTA와 붕산 혼합용출제를 적용한 실제 오염토양의 중금속 제거효율 평가

국내 00시에 위치하고 있는 00광산에서 채취한 광미에 EDTA와 붕산 혼합용출제를 주입하여 납제거효율을 측정하였다. 먼저 채취한 광미의 중금속 배경값을 알아보기 위해서 중금속 용출시험을 실시하였다. 분석결과 납의 초기농도는 840 mg/kg로 조사되었으며, 이는 국내 토양오염 "나"지역 우려기준값 400 mg/kg을 초과하는 수치이다. 컬럼실험에서 혼합용출제의 주입속도는 5 ml/min으로 고정하였으며, [EDTA]/[붕산]의 몰 농도비를 0.01M/0.025M, 0.01M/0.1M, 0.01M/0.4M로 변화를 둔 후 Pore volume (컬럼을 통과한 용출액 부피 ml/컬럼 내 토양공극 부피 ml) 변화에 따른 용출되는 중금속의 농도를 측정하였다. 아래 Fig. 4는 각각의 혼합액에서 측정된 납의 추출효율(%)을 나타내고 있다.

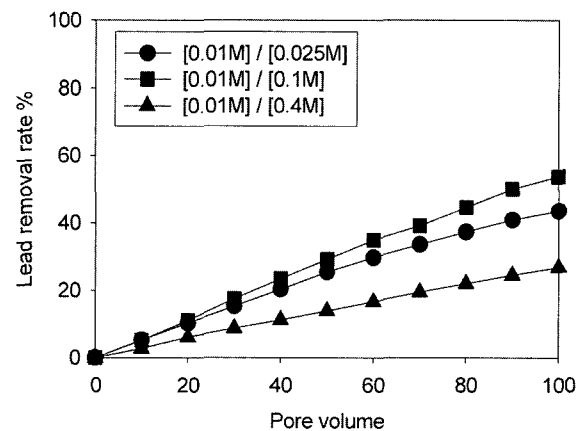


Fig. 4. Lead removal rate (%) in actual contamination soils.

[EDTA]/[붕산]의 몰 농도비가 0.01M/0.025M일때 납 제거효율은 44%, 몰 농도비가 0.01M/0.1M일때 납 제거율은 58%로 조사되었다. 반면 몰농도비가 0.01M/0.4M일때 납 제거효율은 27%로 감소하였다. 실제 납 오염토양을 이용한 실험결과를 통해서 알 수 있는 것은 앞서 3.3.2절의 인공오염토양을 적용한 실험실 규모의 컬럼실험 결과와 마찬가지로 납의 제거효율이 혼합용출제의 투수율과 밀접한 관계를 갖고 있다는 점이다. 둘째, EDTA와 붕산 혼합용출제의 투수계수는 혼합 용출제내 붕산의 농도가 증가함에 따라서 증가되었다. 셋째, 0.01M의 EDTA를 주입 시 붕산의 농도가 0.1M이상으로 증가될 경우에는 용출제의 투수율이 증가하여도 납의 제거효율은 오히려 감소하였다.

따라서 EDTA와 붕산 혼합용출제를 실제 중금속 오염 토양에 주입 시 [EDTA]/[붕산]의 최적 농도비는 [0.01M]/[0.1M]로 판단된다.

4. 결 론

국내 폐광산 지역과 주변지역의 납으로 오염된 토양을 효과적으로 정화할 수 있는 토양수세기법 개발을 목표로 보다 효율적인 중금속 세척제로 EDTA와 붕산 혼합용출제의 효율성 및 적용가능성을 조사하였다. 기존의 유기산을 용출제로 사용하는 토양수세기법의 경우 실제 중금속 오염토양에 적용 시 토양 공극이 막힘에 따라 중금속 제거효율이 감소되는 경향을 보이고 있으나, 본 연구에서 개발된 EDTA와 붕산 혼합용출제는 토양공극의 막힘 현상을 어느 정도 완화시킴으로써 용출제의 주입속도를 다소 높게 유지시킬 수 있었다. EDTA와 붕산 혼합용출제 주입 시 납의 제거효율은 일정한 pH조건 하에서 EDTA와 붕산의 농도비 변화(몰비)에 따라 많은 영향을 받는 것으로 조사되었는데, [EDTA]/[붕산]의 농도비가 0.01M/0.1M인 경우 가장 높은 납 제거 효율을 보였으며, 붕산의 주입

농도가 [0.1M]이상으로 증가하는 경우에는 제거효율이 감소함을 확인하였다. 국내 OO광산에서 채취한 광미에 적용한 결과도 납의 제거효율은 인공토양을 실험한 결과와 유사한 경향성을 보였다. 그러나 아직 다른 무기산과 비교해서 붕산이 투수계수에 많은 영향을 미치는지에 대한 반응기작에 대한 연구는 물론, 여러 가지 중금속 오염토양에서의 적용성 평가 및 최적의 운전조건에 대한 지속적인 연구는 추후 지속되어야 할 것이다.

사 사

이 논문은 2003년도 아름다운환경건설(주), 한라건설(주)과 한양대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. 황호송, 전효택 “시흥 Cu- Pb- Zn광산주변에서의 중금속원소들의 분산 및 존재형태와 흡착 처리”, 자원환경지질, **28**, pp. 455-467 (1995).
2. 정명채 “Cu-W광산 주변 수계의 하상퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염”, 자원 환경지질, **29**, pp. 305-313 (1996).
3. 김상현, 전효택 “삼보 연·아연-중정석 광산 주변 토양에서의 중금속 오염 연구”, 한국자원공학회지, **30**, pp. 228-237 (1993).
4. 박천영, 박영석, 정연중 “광양광산 주변의 토양의 중금속 오염에 관한 연구”, 한국자원공학회지, **32**, pp. 163-174 (1995).
5. Linn, J.H., and Elliott, H.A., “Mobilization of Cu and Zn in contaminated soil by nitrilotriacetic acid”, *Water, Air, and Soil Pollution*, **37**, pp. 449-458 (1988).
6. Boyle, J.R., Voigt, G K., and Sawhney, B.L., “Chemical weathering of biotite by organic acids”, *Journal of Soil Science*, **117**(1), pp. 42-45 (1974).
7. Riyad, J.A., and Smith, H., “Heavy metal contaminants removal by soil washing”, *Journal of Hazardous Materials B70*, pp. 71-86 (1999).