

폐슬러지를 이용한 중금속오염토양의 정화에 관한 연구

폐기물분석과 · 경성대학교 건설환경공학과 *

전 대 영 · 이 승 민 · 이 경 심 · 신 현 무 *

A Study on Remediation of the Heavy Metal Contaminated Soil using Waste Sludge

*Waste Analysis Division · Dept. of Civil & Environmental Engineering, Kyungsung
University **

Dae-Young Jeon · Sung-Min Lee · Kyung-Sim Lee · Hyun-Moo Shin *

Abstract

This study was performed to investigate the possible uses of waste sludge for the removal of heavy metal ions on the heavy metal contaminated soil. Sorption experiments were conducted with wastes such as sewage treatment sludge, water treatment sludge, oyster shell and soil to evaluate their sorption characteristics. Heavy metals used in these experiments were cadmium, copper and lead. Sequential extraction method used to evaluated the capable fraction of extraction. This study also assessed the influence of applying waste sludge to soil amendments and leaching potential of copper. The soil of Il Kwang mine used in these experiments was over the soil measured criteria(125 mg/kg) and apprehensive criteria(50 mg/kg).

The results of these studies were as follows;

1. The results of sequential extraction experiments demonstrated that heavy metals in the soils were in various forms of binding to soil matrix. The mine soil was higher than paddy soil in exchangeable fraction, but lower than in organic fraction.

2. In the sorption experiments on the sewage treatment sludge, water treatment sludge, oyster shell and soil, sorption occurred in the beginning and it reached equilibrium after 40 minutes on the oyster shell and 4 hour sewage treatment sludge, water treatment sludge and soil.
3. For the sorption data were correlated with Freundlich isotherms, sewage treatment sludge can be properly used as an adsorbent for heavy metals except oyster shell. From the adsorption experiments, sorption strength of heavy metals was in the order of $Pb > Cu > Cd$
4. In the influence of pH on the adsorbents, sorption rate was more than 80% in pH 4 and most of heavy metals were adsorpted in pH 9. Adsorption rate of Cd decreased with decreasing pH and then adsorption rate of Cu was lower in soil.
5. In the soil column experiments according to the waste sludge and oyster shell 10% amended soil using artificial rain, paddy soil was shown that leaching concentration distribution of copper was low in oyster shell amended soil and then similar in waste sludge amended soil. Otherwise leaching concentration distribution was shown obviously difference in mine soil. Therefore, removal effect of heavy metals was outstanding in mine soil than paddy soil.
6. In the soil column experiments according to the mine soil, concentration distribution of oyster shell amended soil was very low, and then in order of sewage treatment sludge amended soil, water treatment sludge amended soil.
7. The result of the soil column experiments according to the mine soil, removal effect of heavy metals was outstanding in sewage treatment sludge amended soil than water treatment sludge amended soil. But the ideal ratio of sewage treatment sludge amendment was 10%.

Key Words : heavy metals, sequential extraction, sewage treatment sludge, water treatment sludge

서론

부산광역시 기장군 일광면에 위치하고 있는 일광광산은 1930~1940년대 한국에서 구리(Copper)를 생산하는 가장 큰 광산 중의 하나였다. 1937년에 생산을 시작하여 1945년 까지는 한국 최대규모였으며, 이 기간 중 산출된 채굴량은 구리 3,013 톤, 금 19 kg, 은 10 kg 외에 소량의 중석도 채굴되었으나 현재는 폐광되어진 상태이다.(김정진 등, 1998) 최근 들어 일광광산 주변 토양의 중금속 오염에 대한 연구가 행해지고 있는데, 부산시에서는 '97년부터 현재까지 토양측정망 조사지점으로 선정하여 조사해온 바 폐광산 주변 토양 및 일부 농경지에서 구리가 토양오염대책기준을 초과하는 것으로 나타났다. 일광광산은 산업 자원부의 지원을 받아 『광해방지사업』(1999. 5. 11. ~ 2002. 2. 27.)을 시행한 바 있으나 2004년 토양오염실태조사 결과에서도 여전히 주변 토양은 기준을 초과하는 것으로 나타났다. 이렇게 오염된 주변 토양은 강수의 영향으로 하류지역의 토양과 하천이나 일부 지하수로 유입되어 오염의 원인이 될 수 있음이 밝혀지고 있어, 이들 폐광산이 미치는 환경위해성 방지 및 적절한 복원대책이 요구되고 있다.

한편, 2003년 말 기준으로 전국 242개 하수처리장에서 발생하는 하수 슬러지는 하루 6,664톤으로, 이중 73.3%가 해양 배출되어 왔고 그 다음으로 소각(11.5%), 매립(4.5%) 및 자원화(10.7%) 등으로 처리되

어 왔다. 부산의 경우는 2004년 9월 현재, 107,769톤(361톤/일)의 하수슬러지가 발생되고 있으며, 발생하는 대부분의 하수슬러지는 해양투기로 처리하고 있는 실정이다.

하수슬러지는 통상 다량의 수분과 유기물로 구성되는데, 하수슬러지에 함유된 수분을 적정수준까지 낮출 경우에는 고농도의 유기물 덩어리가 되며, 수분을 낮춘 이후에 적용되는 자원화기술에 따라 산업시설의 보조연료, 농경지 토지 개량제, 폐수처리시설 처리보조제 등으로 사용할 수 있어 자원으로서의 가치가 높은 것으로 알려져 있다.(환경부보도자료, 2003)

미국에서는 하수슬러지를 Biosolids로 정의, 자원의 개념으로 인식하여 하수슬러지를 유기비료 등으로 광범위하게 사용하고 있으며, 1998년말 기준, 퇴비화 및 농지주입(47%), 고형화 및 건조화(6%)로 약 53%를 자원화로 이용하고 있다. 일본의 경우 1997년 기준, 하수슬러지가 년 170만 여톤 발생, 그중 33%가 자원화되며 자원화되는 양의 41%가 녹·농지에 이용되고 있으며, 하수슬러지를 비료화 및 농경지 환원 시 각각의 처리기준을 설정하고 이 기준에 적합하면 처리가능한 체계를 유지하고 있다. 유럽은 통상 각국별로 40~50% 정도가 녹·농지로 환원처리되고 있으며, 그 다음 육상매립, 소각 및 건설자재화 등으로 시험운영중에 있다.

정수슬러지의 경우도 부산에서만 2004년 9월 현재, 49,620톤(181톤/일)이 발생되고 있으며, 발생하는 대부분의 정수슬러지는

해양투기로 처리하고 있는 실정이다. 국내에서 하수 및 정수슬러지를 대부분 해양투기로 처리하고 있으나, 2003년 7월 이후 유기물 함량이 5% 이상인 유기성 폐기물은 직매립이 금지되고 있다. 이와 함께 해양환경보전법에 의해 시행규칙이 곧 시행되면 해양투기가 금지되는 경우 그 처리방안이 매우 어렵게 될 것으로 전망된다.

하수슬러지는 식물생장에 필요한 유용한 영양성분과 유기물을 함유하고 있어, (Chaney et al., 1987) 식물의 생육 촉진과 토양의 물리적 성질 개선 및 농지의 생산성 향상에 기여할 수 있다.(Boyle et al., 1989) 그러나 직접적인 활용에 있어서는 부패가능성이 높고,(Tester et al., 1982) 인체에 유해한 병원균을 가지고 있으며 중금속과 같은 유해한 물질을 함유하고 있어 그 이용은 극히 제한적이며(Chaney et al., 1987) 지나친 시용(施用)은 토양 및 지하수의 오염가능성을 높게 한다.(Lerch et al., 1990)

또한 대표적인 어업계 부산물인 폐굴껍질은 굴 생산을 통해 발생하는 폐기물로 남해 청정해역에서 대량으로 발생하고 있지만 대부분은 처리하지 못하고 야적되고 있어 그 처리에 골머리를 앓고 있는 실정이다. 굴껍질은 자연계에서 생성된 탄산칼슘(CaCO_3)이 주성분으로서 구성되어 있으며 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공질체로서 비표면적이 커서 오염물질의 흡착효율이 높을 것으로 예상할 수 있다.(박홍재 등, 2001)

중금속 오염토양은 오염부지에서 직접

복원하는 현장 복원(in-situ)방법과 오염토양을 굴착 및 이송하여 일정한 장소에서 복원하는 현장 외 복원(ex-situ)방법이 있으며, 크게 보면 추출(extraction)과 고정화(immobilization)로 나눌 수 있다. 추출은 토양에서 중금속을 실제로 제거하기 위하여 물리적/화학적/생물학적인 방법을 조합하여 사용하는데 가장 일반적으로 사용되는 토양복원 방법으로는 토양세척법(Soil Washing)이며, 이 방법은 계면활성제 등의 세척용액을 사용하여 토양입자 표면에 부착된 중금속을 추출해내는 방법이나 지하에 세척용액이 잔류해 2차오염의 우려가 있으며 토양에서 분리한 추출용액을 별도로 처리하여야 한다는 단점으로 비용 문제가 따른다.

반면에 고정화 방법에서는 고형화(solidification)나 안정화(stabilization)를 통해서 중금속을 고정시킴으로써 토양속의 중금속이 지하수로 이동하는 것을 방지한다. 이들 중금속은 다른 유기 오염 물질과는 다르게 화학적 또는 생물학적인 방법으로 분해되지 않는다. 이와 같이 중금속으로 오염되어 있는 토양을 보다 효과적이고 경제적인 방법으로 정화시킬 수 있는 방법을 찾아내는 것이 필요하다.

토양중에 유해 중금속이 존재하고 있어도, 그것이 불용성 혹은 난용성이라면 토양용액중의 농도는 저농도로 유지되므로 식물에 의한 흡수량은 적기 때문에 장애로 나타나기 어렵다. 실제로 본 연구대상인 하수 및 정수 슬러지의 중금속 함량은 토

양오염공정시험법에 따른 시험결과 토양오염우려기준을 훨씬 밑도는 농도로 나타났다. 특히 토양중 유기물은 중금속 흡착력을 2~4배 증가시키는 것으로 알려져 있어 많은 유기물을 함유하고 있는 하수슬러지와 정수슬러지의 중금속 흡착능을 조사해 볼 필요성이 있다. 콜로이드성의 유기물질은 음전하를 띄고 있어 양이온을 끌어당겨 흡착이 일어나고 양전하를 띤 유기분자가 토양 표면에 이미 결합되어있는 양이온을 치환하기도 한다. 따라서 수용액상에서 존재하는 금속이온들에 대해서는 침전과 표면전하에 의한 정전기적 흡착을 기대할 수 있다. 흡착공정은 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위하여 널리 사용되는 방법 중 하나이며, 최근에는 중금속 제거용 흡착제의 원료로서 산업폐기물을 이용하기도 한다.

본 연구에서는 산업폐기물인 하수슬러지 및 정수슬러지와 껍질껍질을 이용하여 구리, 카드뮴, 납에 대한 흡착특성을 평가하기 위한 batch 실험을 실시하였으며, 광산 주변 토양에 대한 중금속 연속추출(sequential extraction) 분석 등 일련의 실험을 통하여 각 중금속의 존재 형태를 평가하였으며, 토양오염우려기준을 초과하는 광산토양에 대해서는 하수슬러지 및 정수슬러지를 일정량 혼합하여 인공강우를 이용한 Column 실험을 통하여 중금속의 유출 특성을 연구하여 하수슬러지 및 정수슬러지의 토양적용가능성을 모색하고 중금속으로

오염된 토양에 대한 현장 복원기술 적용시 기초자료로 제공하고자 한다.

실험재료 및 방법

1 실험재료

1.1. 하수슬러지

본 실험에 사용한 하수슬러지(STS, Sewage Treatment Sludge)는 주로 생활하수를 처리하는 부산시의 S하수종말처리장의 탈수기를 거친 후 최종 처분되는 슬러지를 이용하였다. 채취된 시료는 20일 이상 풍건 후 건조시료를 사용하였다.

1.2. 정수슬러지

본 실험에 사용한 정수슬러지(WTS, Water Treatment Sludge)는 부산시의 H정수처리장의 탈수기를 거친 후 최종 처분되는 슬러지를 이용하였다. 채취된 시료는 20일 이상 풍건 후 건조시료를 사용하였다.

1.3. 굴껍질

본 실험에 사용한 굴껍질(Oyster Shell)은 부산시 강서구 녹산동과 가덕도 일대에서 대량으로 폐기처분되고 있는 굴껍질을 수거하여 세척한 후 충분히 자연건조 시켰다. 각각의 시료들은 풍건후 분쇄하여 입경 100 mesh의 체로 친 후 실험에 사용하였다.

1.4. 토양

본 연구를 수행하기 위한 토양은 부산

근교에 위치한 폐금속광산인 일광광산 주변 논과 광해방지사업 현장으로부터 채취하였으며 입경 100 mesh의 체로 친 후 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

토양시료의 기초적인 특성을 파악하고 존재형태별 특성을 알아보기 위하여 연속추출 실험을 행하였고 하수슬러지 및 정수슬러지와 굴껍질에 대한 중금속의 흡착 특성을 알아보기 위하여 회분식 흡착실험과 하수슬러지 및 정수슬러지와 굴껍질을 주입한 토양에 대한 Column실험을 수행하였다.

2.1. 연속추출실험

토양내 존재하는 중금속의 존재상태에 따른 함량 및 분율의 분석은 풍건토양 4g을 35 ml 원심분리용 튜브에 취하여 Table 1의 절차에 따라 단계별로 용출시켰다. 각 단계별 용출 후 고액분리를 위하여 15,000

rpm에서 20분간 원심분리 후 여과지로 여과하였으며 이 과정을 거쳐 여과된 여액은 원자흡광광도법으로 분석하였다. 또한 각 단계별 용출반응은 항온 수평진탕기를 이용하여 25℃로 유지한 상태에서 실험을 수행하였다. (윤삼석, 2002; 정명채 1997)

2.2. 회분식 흡착실험

회분식 흡착실험에 사용된 하수슬러지 및 정수슬러지와 굴껍질은 풍건 시킨 후, 0.15 mm (100 mesh) 표준체를 통과시켜 균질화한 것을 사용하였다. 폐 금속광산의 주된 오염물질인 Cd, Cu, Pb 등의 중금속을 선정하여 하수슬러지 및 정수슬러지와 굴껍질에 대한 중금속의 흡착능을 알아보기 위하여 Cd, Cu, Pb를 대상으로 평형시간, pH에 따른 흡착능, 중금속 농도에 따른 흡착능을 평가하였다. 흡착 실험이 끝난 후 시료의 분석은 먼저 초고속원심분리

Table 1. Conditions for sequential chemicals extraction

Extraction order	Designated form extracted	Reagent/ Method	Extraction time	Solids : reagent volume ratio
1	Water soluble	Distilled water	16 h	1 : 5
2	Exchangeable	1.0M KNO ₃	16 h	1 : 5
3	Organically bound	0.1M Na ₄ P ₂ O ₇	16 h	1 : 5
4	Carbonate	0.1M EDTA	16 h	1 : 5
5	Sulfide	1.0M HNO ₃	16 h	1 : 5
6	Residual	HNO ₃ +HCl(1:3)	-	-

기(SIGMA 3K30, 20,000 rpm)를 이용하여 1차적인 고액 분리를 한 다음, 5C 여과지를 사용하여 2차 고액분리를 실시한 다음 시행하였다. 실험과정은 Fig. 1과 같다.

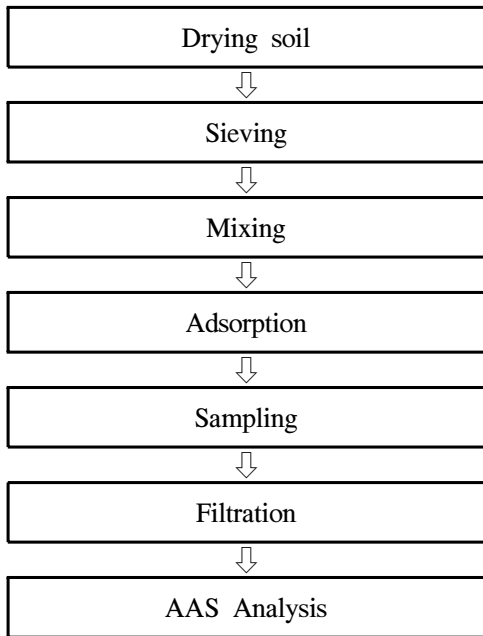


Fig. 1. Flowchart of Experimental procedure of batch soil sorption.

2.2.1. 흡착동력학 실험

시간의 경과에 따른 중금속의 흡착속도를 평가하기 위한 흡착동력학 실험은 시료 각 5 g과 초기농도가 각각 50 mg/l 인 Cd, Cu, Pb의 혼합용액을 고액비 1 : 10으로 하여 100 ml 삼각플라스크에 넣고, 하수슬러지 및 정수슬러지의 경우 진탕기에서 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 24시간 동안 200 rpm으로 교반 하였다. 굴껍질은 교반 시간

을 10, 20, 30, 40, 50, 60분으로 실험을 수행하였으며, 반응도중 각각 선정된 시간에 시료를 채취하여 고액분리한 후 잔류농도를 AAS로 분석하였다.

2.2.2. 등온흡착실험

시료 각 5 g에 Cd, Cu, Pb의 농도가 5, 10, 20, 50, 100mg/l 등의 여러 농도로 만든 용액을 고액비 1 : 10으로 하여 100 ml 삼각플라스크에 넣고 항온진탕기에서 평형 시간(4hr) 동안 200 rpm으로 교반 하였다. 흡착동력학 실험에서와 같은 방법으로 각 삼각플라스크의 용액을 분취하여 고액분리한 후 잔류농도를 AAS로 분석하였다.

2.2.3. pH 변화에 따른 흡착평형 실험

pH 변화에 따른 흡착능의 평가는 앞의 흡착 동력학 실험과 동일한 고액 비 조건에서 HNO₃ (1+2, 1+10, 1+100)과 NaOH (1+100)를 이용하여 초기의 pH를 1.5~12로 유지하고 수평진탕기에서 24시간동안 반응을 시켰다.

또한 중금속의 농도변화에 대한 영향을 평가하기 위하여, Cd, Cu, Pb의 용액에 대하여 고액 비 1 : 10으로 하여 실험을 수행하였으며 반응전 초기 pH와 반응 종료 후 최종 pH에 대한 측정을 수행하여 토양의 완충작용에 pH 변화의 영향에 대해서도 고려하였다.

2.3. Column 실험

실험장치는 Fig. 2와 같이 토양컬럼은 내

경 4.5cm, 길이 25cm인 유리관으로 구성하였으며 컬럼하부는 필터를 사용하여 토양의 유출을 방지하도록 하였다. 컬럼실험은 대상 토양을 컬럼에 넣은 후 큰 공극이 생기지 않도록 일정한 압력으로 다짐을 하여 수행하였다. 정수슬러지 혼합토양은 토양에 정수슬러지를 각각 5%, 10%, 20% 첨가하였으며, 하수슬러지 혼합토양은 토양에 하수슬러지를 각각 5%, 10%, 20%, 25% 첨가하였다. 그리고 굴겉질 혼합토양은 토양에 굴겉질을 10% 첨가하였다. 토양 컬럼은 0.01M CaCl₂로 포화시킨 다음, 조제한 인공강우용액을 토양의 상부표면에 일정한 수두로 가하여 유출실험을 수행하였다. 인공강우용액은 과거 5년간 부산시 강우의 평균인 pH 5.0으로 조정하였다. 주입속도는 33 cm/d로 일정하게 유지하였으며 토양층을 통과한 유출액이 나오는 시점부터 일정한 시간마다 유출액을 채취하여 농도를 분석하였다. 유출액중 중금속 농도는 AAS와 ICP를 이용하여 측정하였다.



Fig. 2. Schematic diagram of column experiment.

3. 분석방법

3.1. 토성분석

3.1.1. pH

토양시료 5g을 달아 50ml 비이커에 취하여 증류수 25ml를 넣어 때때로 저어주어 1시간 방치 후 pH전극으로 측정하였다.

3.1.2. 유기물 함량(Organic Contents)

토양시료의 유기물 함량은 시료에 25% 질산암모늄 용액을 적당량 가한 후, 850℃에서 시료를 완전히 회화시킨 후 무게 차로 구하였다.

$$\text{유기물 함량(\%)} = \frac{(w_2 - w_3)}{(w_2 - w_1)} \times 100$$

여기서 w_1 : 800±5℃ 30분간 강열 후 항량한 증발접시 무게

w_2 : 시료(약 20g) + 증발접시무게

w_3 : 800±5℃에서 30분간 강열 후 항량한 무게

3.1.3. 공극율(Porosity)

토양시료의 공극율은 시료의 용적밀도(bulk density)에 입자밀도(particle density)를 나눈 값으로 구하였다.

$$\text{공극율(\%)} : 1 - \frac{\text{시료의 용적밀도}(kg/m^3)}{\text{시료의 입자밀도}(kg/m^3)}$$

3.1.4. 입자밀도(Particle density)

토양의 particle density는 graduated

cylinder법으로부터 얻었는데 시료의 진부피는 물과 시료를 1 : 1로 혼합하여 일정 시간이 경과 후 시료의 부피를 측정하였으며 시료의 무게는 용기무게를 감한 시료의 무게(g)로 구하였다.

$$\text{입자밀도(kg/m}^3\text{)} : S_a(\text{kg/m}^3) = \frac{(W' - W_2)}{V}$$

여기서 W' = 시료+용기무게(g)
 W_v = 용기의 무게(g)
 V = 시료의 진 부피(ml)

3.1.5. 용적밀도(Bulk density)

토양의 bulk density는 원통(V)에 다짐을 실시한 후에 시료를 완전히 포화시킨 후의 무게(S_{w1})와 건조시킨 후의 무게(S_{w2})차를

이용하여 측정하였다.

$$\text{용적밀도(kg/m}^3\text{)} : \rho_b = \frac{S_{w1} - S_{w2}}{V}$$

여기서 S_{w1} = 완전 포화시킨 후의 무게
 S_{w2} = 건조시킨 후의 무게
 V = 원통부피

3.1.6. 입도 분석

토양시료의 입도분석은 standard sieve #10 (2mm), #20(0.5mm), #40(0.42mm), #60 (0.25mm), #100(0.149mm), #200(0.074mm)를 각각 통과한 토양무게를 측정하여 입경별 중량비를 구하였고, soil texture는 입자 크기 분류법(국제법)(Table 5.1)과 hydrometer 법에 의해서 결정하였으며, 비중계를 이용

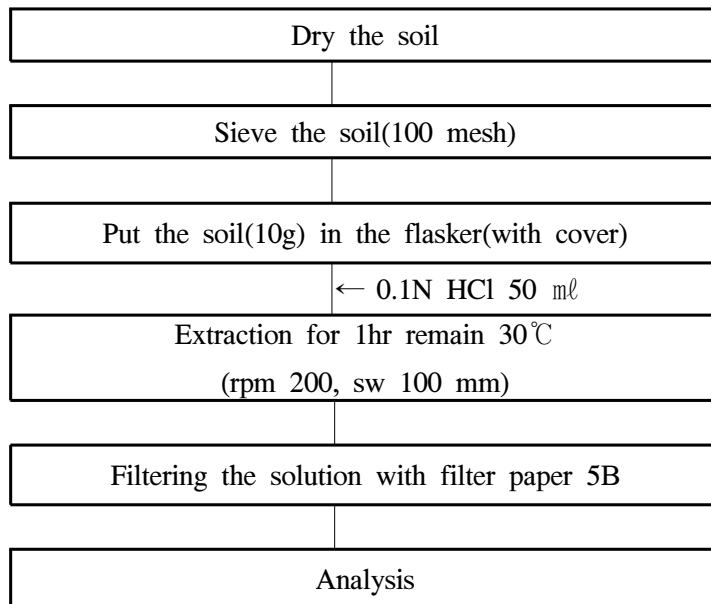


Fig. 3. Extraction procedure of heavy metals from soil samples

하여 입자의 침강 속도를 설명하는 Stoke's 법칙에 의해 계산하였다.

3.1.7. 양이온교환능력(CEC)

토양중에 Na, Ca, K, Mg 등의 양이온을 포화시킨 후 이들을 암모늄이온(NH₄⁺)으로 치환시키고 배출되는 양이온의 양을 측정하여 CEC를 측정하였다.(Jung, 1995)

3.1.8. 유효인산(Lancaster 법)

토양 5g을 삼각플라스크에 취하고 침출액을 가하여 여과한 후 비색관에 넣고 몰리브덴산 암모늄황산용액과 1,2,4-amino-naphthol-sulfonic acid를 가하여 혼합한 후 525nm에서 측정하였다.

3.2. 중금속 분석

토양의 중금속 분석은 토양오염공정시험법에 의하여 수행하였으며 절차는 Fig. 3과 같다.

결과 및 고찰

1. 슬러지, 굴껍질 및 토양의 특성

본 실험에 사용된 하수슬러지, 정수슬러지, 굴껍질의 물리화학적 특성은 Table 2에 나타내었으며 토양 시료의 물리화학적 특성은 Table 3에 나타내었다. 토양 시료의 입자분포는 Fig. 4에 나타내었다. 논토양(paddy soil)은 구리가 토양오염대책기준(125 mg/kg)을 초과하며, 광산토양(mine soil) 역시 구리가 토양오염우려기준(50 mg/kg)을 초과하는 것으로 나타났다.

2. 중금속 존재형태별 분석

토양내 중금속의 제거율은 각 금속 종들의 이동성과 물리화학적 형태에 따라 결정된다. 이러한 금속 종들의 존재형태에 대한 분석은 일반적으로 연속추출법을 이용하게 된다.

Fig. 5에는 일광광산 주변 논 토양과 현장 토양내 각종 중금속들의 존재형태별 분포에 대해 나타내었으며 각 중금속의 존재형태별 분포는 다음과 같다.

<논토양(Paddy Soil)>

- Cd : Organic(65.2%) > Sulfide(11.7%) > Exchangeable(10.2%) > Carbonate(8.0%) > Residual(5.9%)
- Cu : Sulfide(36.2%) > Organic(29.7%) > Carbonate(22.6%) > Residual(8.5%) > Exchangeable(3.0%)
- Pb : Carbonate(73.1%) > Residual(15.0%) > Sulfide(10.3%) > Exchangeable(0.9%) > Organic(0.7%)

<광산 토양(Mine Soil)>

- Cd : Organic(48.7%) > Sulfide(17.0%) > Exchangeable(16.5%) > Carbonate(13.8%) > Residual(4.0%)
- Cu : Sulfide(38.8%) > Carbonate(25.7%) > Organic(14.3%) > Residual(12.8%) > Exchangeable(8.4%)
- Pb : Carbonate(53.5%) > Sulfide(26.0%) > Residual(17.1%) > Exchangeable(1.8%) > Organic(1.6%)

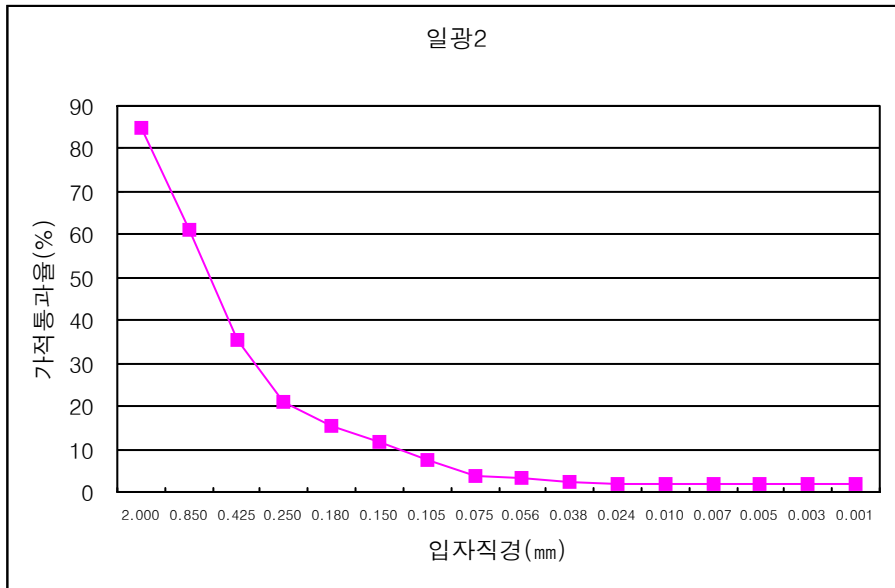
Table 2. Physical properties of selected materials

Characteristics		STS	WTS	Oyster shell
pH		6.8	6.3	9.3
Initial concentration of heavy metal [†] (mg/kg)	Cd	0.670	0.030	ND
	Cu	3.570	0.220	ND
	Pb	0.115	ND	ND
Initial concentration of heavy metal [‡] (mg/ℓ)	Cd	ND	ND	ND
	Cu	ND	ND	ND
	Pb	ND	ND	ND
Organic contents		47.5%	15.6%	1.4%
Cation exchange capacity (milliequivalents/100g of dry soil)		52.88	24.19	2.69

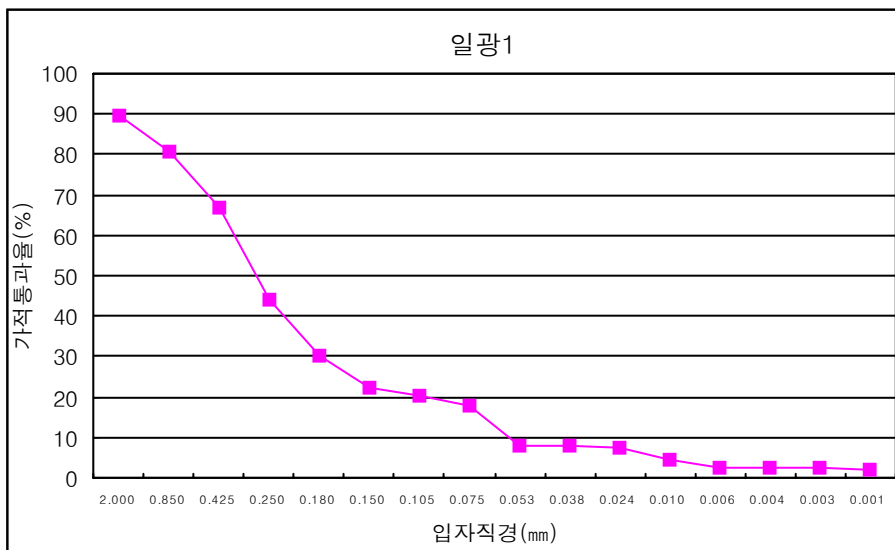
† : 토양오염공정시험법, ‡ : 폐기물공정시험법

Table 3. Characteristics of soil sample

Characteristics		Paddy Soil	Mine Soil
pH		5.3	4.4
Initial concentration of heavy metal (mg/kg)	Cd	1.450	0.485
	Cu	205.000	92.75
	Pb	14.495	25.055
Organic contents		3.1%	1.6%
Available P ₂ O ₅ (mg/ℓ)		84.46	4.51
Cation exchange capacity (milliequivalents/100g of dry soil)		12.18	9.50
Porosity		0.48	0.50
Soil Texture		sandy loam	loamy sand
Sand		55.9%	79.1%
Silt		33.8%	19.0%
Clay		10.3%	1.9%

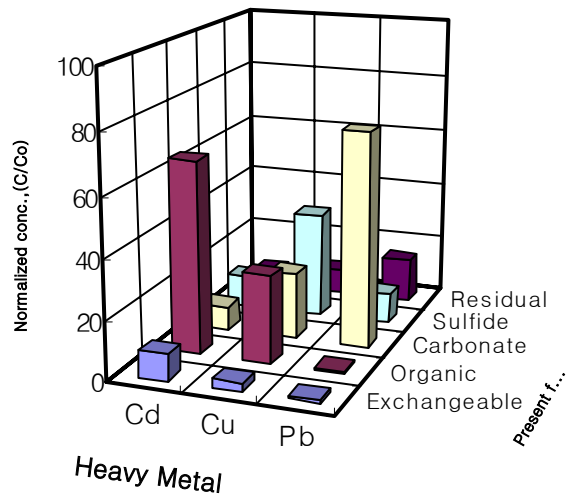


(a) Paddy Soil

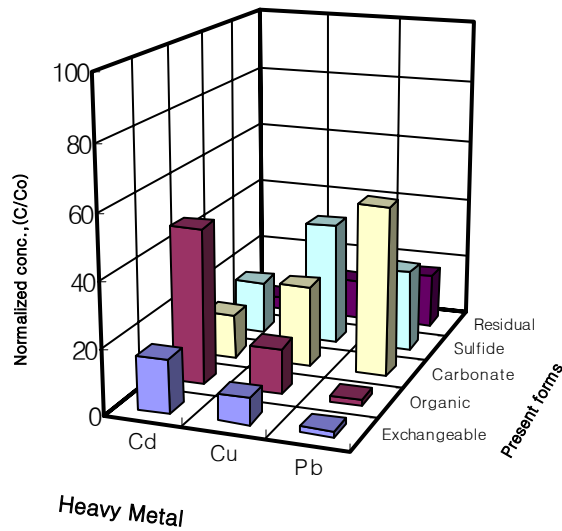


(b) Mine Soil

Fig. 4. Size distribution of Paddy Soil and Mine Soil



(a) Paddy Soil



(b) Mine Soil

Fig. 5. Distribution of chemical forms of heavy metals in soil after treatment by sequential chemical extraction

Fig. 5에 나타난 결과를 보면 광산 토양이 논토양보다 치환태의 비율은 높게 나타났으며 유기결합 비율은 낮게 나타났으며 잔류성은 비슷한 분포를 나타내었다.

연속추출법에 의하면 Pb의 경우 대부분이 잔재물의 형태로 존재하며 실제 용출 가능한 존재형태로 예상되는 치환태의 경우는 광산토양, 논토양에서 각각 1.8 %, 0.9 % 정도의 극소량만이 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 이유로 0.1N HNO₃, 초산 완충용액, citric 산과 SDS 등의 일반적인 탈착용매 뿐만 아니라 pH 5.0으로 조제한 인공강우에 의한 Pb의 제거율이 매우 낮을 것으로 예상된다.

Cu의 경우에는 잔류성이 Pb의 경우보다 낮은 형태로 분포되어 있지만 치환태가 Pb의 경우보다 훨씬 높게 나타났다. 특히 Cd은 치환태가 광산토양, 논토양에서 각각 16.5 %, 10.2 %로 다른 금속중에 비해 매우 높은 형태로 존재하고 있는 것으로 나타나 탈착용매에 의한 용출이 높을 것으로 예상된다.

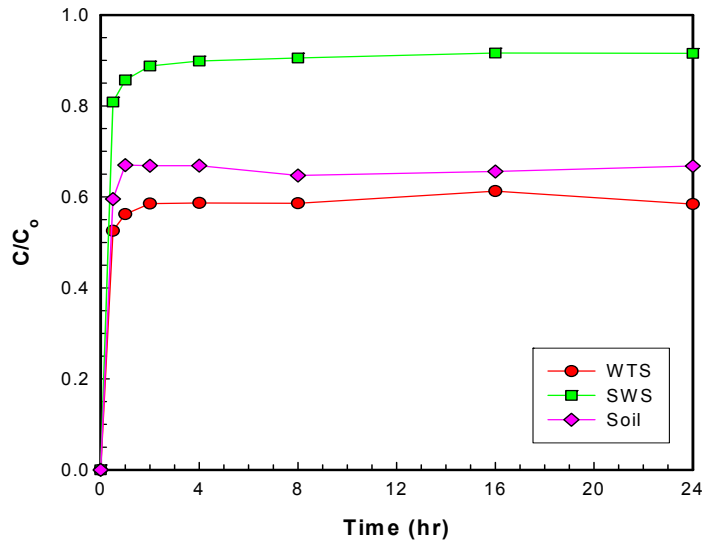
3. 중금속의 흡착

3.1. 흡착평형실험

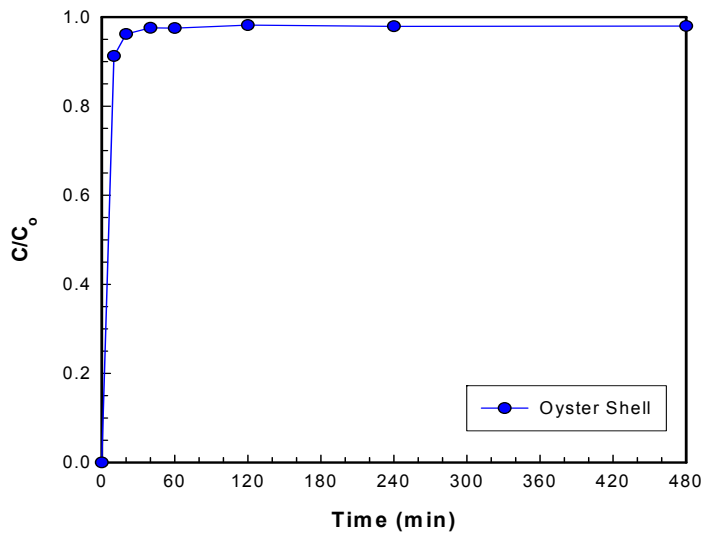
하수 및 정수슬러지, 굴껍질, 대조 토양에 대한 중금속의 흡착 특성을 파악하기 위하여 폐광산지역에 일반적으로 고농도로 분포하는 중금속(Cd, Cu, Pb)을 선정하여 흡착실험을 수행하였다. 흡착실험에 적용할 흡착제와 용액과의 교반시간을 결정하기 위하여 하수 및 정수슬러지, 굴껍질, 대조

토양을 사용하여 흡착평형실험을 실시하였다. 흡착평형실험은 항온교반기를 이용하여 25±1.0℃의 일정온도에서 수행하였으며 동일한 조건으로 흡착제와 용액을 교반시킨 후 일정한 시간간격을 두고 용액내에 남아 있는 중금속의 농도를 측정하였다. 각 시료 5g과 Cd, Cu, Pb의 표준용액(농도 : 50 mg/l)을 1:10으로 하여 진탕기(rpm 200)로 교반하면서 하수 및 정수슬러지, 토양은 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24 hr 간격으로, 굴껍질은 10 min, 20 min, 40 min, 1 hr, 2 hr, 4 hr 간격으로 분취한 현탁액을 여과지를 사용하여 여과시킨 후 중금속의 잔류농도를 AAS로 측정하였다.

시간에 따른 흡착농도 변화는 Fig. 6 ~ 8에 나타내었다. 실험 결과에 나타난 바와 같이 굴껍질의 경우 1시간 이내의 빠른 시간에 흡착평형에 도달하였으며, 하수 및 정수슬러지, 대조 토양의 경우에도 3시간 이후에는 거의 평형상태에 이르렀다. 각각의 흡착제에 대한 중금속이온의 최종적인 평형흡착량은 카드뮴이 납보다 크게 나타났는데 이는 중금속의 이동도(mobility)와 관련이 있는 것으로 납의 이동도가 카드뮴이나 구리에 비해 그만큼 작다는 것을 의미한다. 토양이 중금속에 의해 오염이 되면 이동도에 관계없이 문제점을 유발하게 되는데 이동도가 높은 경우에는 지하수가 중금속에 의해 오염될 우려가 있으며, 이동도가 낮은 경우에는 중금속이 상부토양에 축적되어 생태계에 잠재적인 오염원으로 작용할 수 있다.

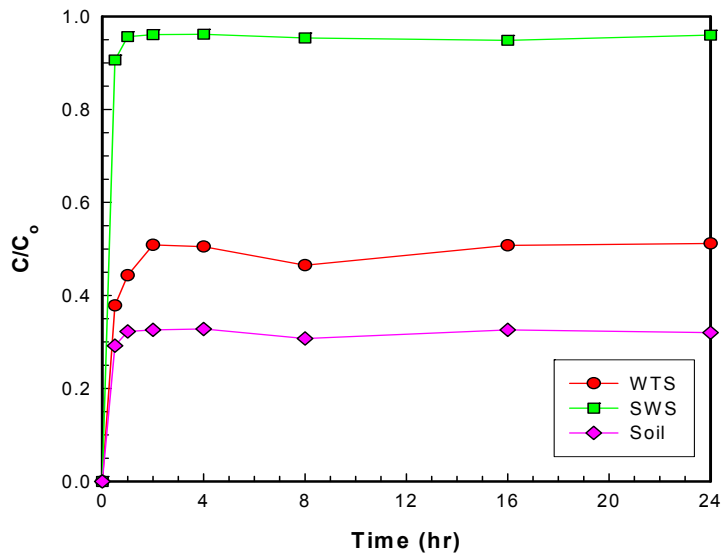


(a) WTS, SWS, Soil

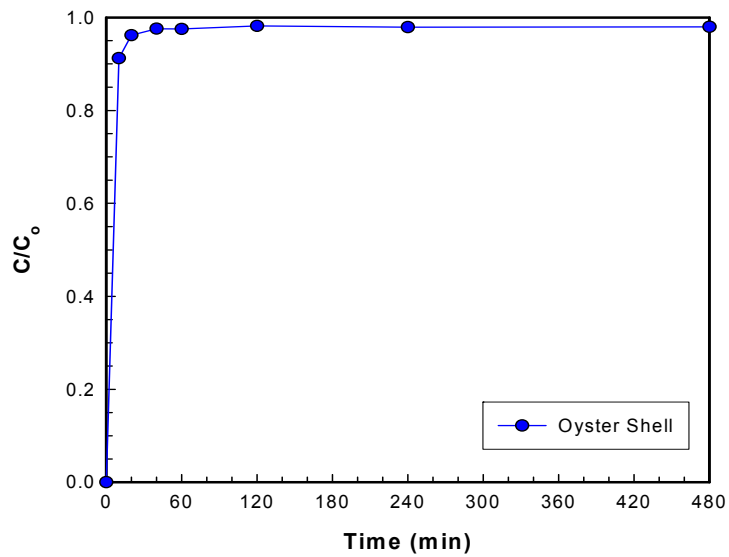


(b) Oyster Shell

Fig. 6. Effect of reaction time of Cd on different adsorbents.(C₀=50 mg/kg)

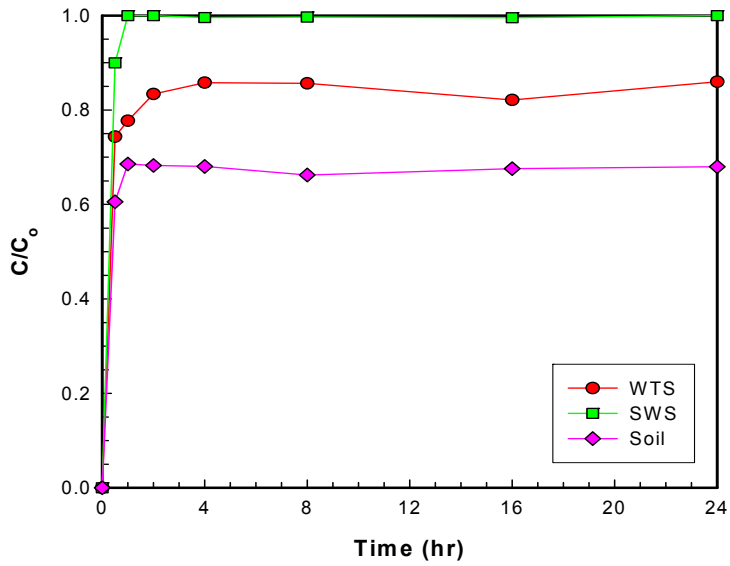


(a) WTS, STS, Soil

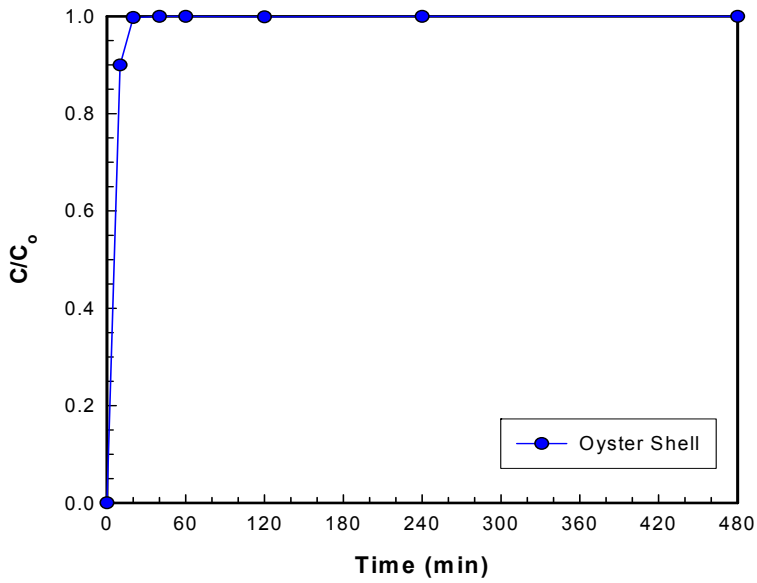


(b) Oyster Shell

Fig. 7. Effect of reaction time of Cu on different adsorbents.(C₀=50 mg/kg)



(a) WTS, STS, Soil



(b) Oyster Shell

Fig. 8. Effect of reaction time of Pb on different adsorbents.(C₀=50 mg/kg)

또한, 흡착과 탈착 반응은 가역반응이기 때문에 이러한 결과는 탈착 반응에서 일반적으로 반대의 순서로 일어남을 시사하고 있다. Tien(1987)은 stirred-flow 반응기를 이용하여 슬러지에 대한 중금속의 흡착·탈착 반응 실험의 결과에서 흡착속도계수는 $Hg > Pb > Cd > Cu > Zn > Co > Ni$ 의 순으로 일어나며, 탈착은 $Cd > Cu > Hg > Ni > Zn > Pb > Co$ 의 순으로 일어났음을 보여주고 있다. 그리고 Tien(1987)은 일반적으로 이러한 중금속 이온의 고형물에 대한 흡착은 공유결합 반경에 의해 영향을 받는다고 하였으며, Crist et al.,(1981)은 중금속과 토양유기물의 작용기 사이의 결합 관계에 따라 달라진다고 하였다.

3.2. 등온흡착실험

하수 및 정수슬러지, 굴껍질, 대조 토양 시료 5 g과 Cd, Cu, Pb의 표준용액(농도 : 5, 10, 20, 50, 100 mg/l)을 1:10으로 하여 진탕기(rpm 200)로 평형흡착시간인 4시간 동안 흡착 실험을 수행하였다. 흡착평형실험에서와 같은 방법으로 각 시험관의 용액을 분취하여 현탁액을 여과시킨 후 중금속의 잔류농도를 AAS로 측정하였다.

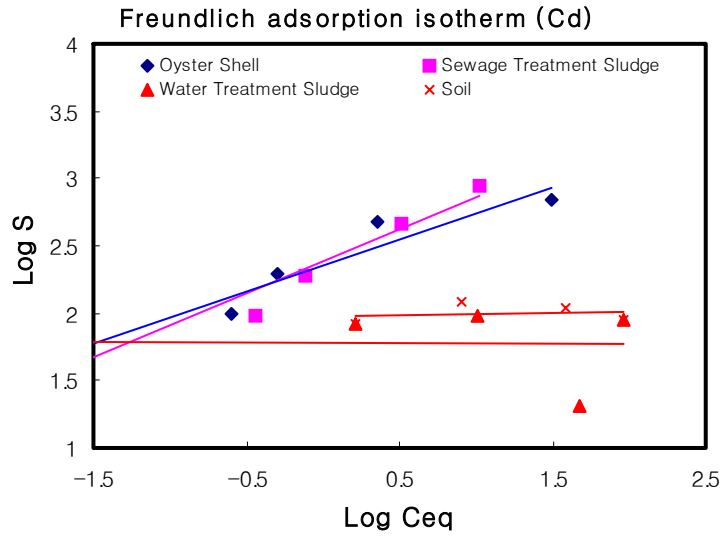
Fig. 9는 하수슬러지, 정수슬러지, 굴껍질, 대조 토양의 흡착평형관계를 Freundlich 모델로 그림과 같은 선형형태로 나타내었으며 각각의 parameter값인 K_F 와 $1/n$ 을 Table 4에 정리하였다. Freundlich식에서 K_F 값은 흡착능과 관련된 함수이고 $1/n$ 은 입자와 오염물질간의 흡착강도의 함수를 의

미하며, $1/n$ 이 작아질수록 흡착에 의한 결합은 더 크다. 대부분의 흡착제에 있어서 Pb의 경우 작은 $1/n$ 값을 지니는데, 이는 다른 중금속에 비해 Pb의 흡착강도가 더 큰 것을 의미하므로 흡착제로부터 Pb 이온의 탈착이 적게 발생하는 것으로 예상된다.

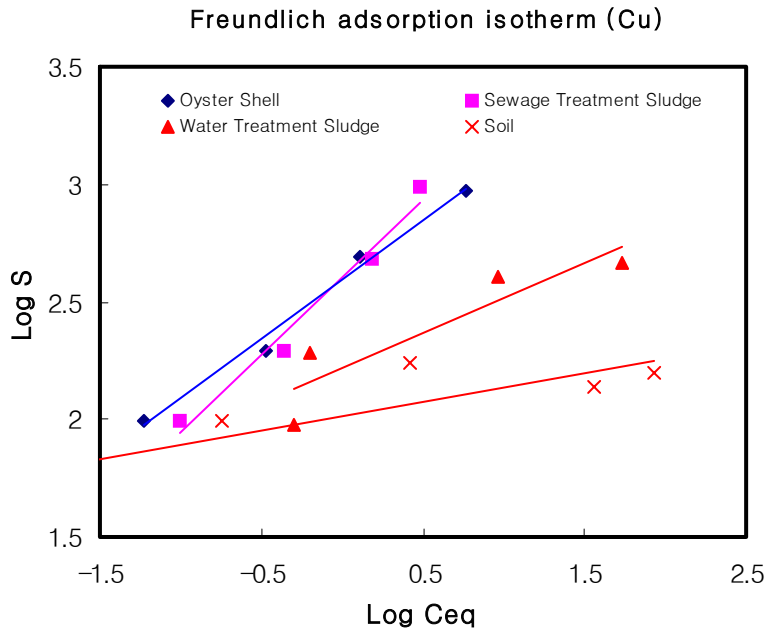
일반적으로 $1/n$ 의 값이 $0.1 < \frac{1}{n} < 0.5$ 사이에 존재할 때, 피 흡착제는 흡착이 용이한 것으로 알려져 있고 흡착상수 K_F 의 값이 크면 클수록 흡착제의 흡착능이 증가하는 것으로 알려져 있다(류, 1982). K_F 값을 살펴보면 굴껍질이 상대적으로 높은 흡착능을 지니고 있으며 하수슬러지 또한 우수한 흡착능을 지니고 있는 것으로 판단된다. 본 연구결과에서 각 시료에 대한 흡착능은 $Cd > Cu > Pb$ 의 순으로 나타났다.

3.3. 흡착에 대한 pH의 영향

중금속의 토양흡착에 대한 pH의 영향을 알아보고자 하수 및 정수슬러지, 굴껍질, 대조 토양 각각 시료 5 g과 초기 pH 1, 5, 9, 11인 Cd, Cu, Pb의 표준용액(농도 : 50 mg/l)을 1:10으로 하여 진탕기(rpm 200)로 24hr 동안 흡착 실험을 수행하였으며, 최종 pH에 따른 흡착 제거율을 Fig. 10에 나타내었다. 3가지 중금속 모두 pH 4 이상에서 중금속의 흡착율이 80% 이상으로 높게 나타났으며, pH 9에서 대부분의 중금속이 흡착되었다. pH가 낮을수록 Cd의 흡착율은 낮게 나타났으며, Cu는 토양에서 흡착율이 낮게 나타났다.

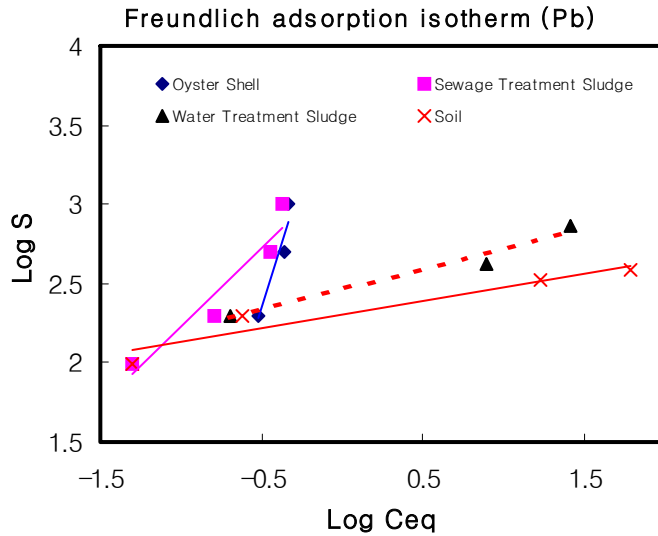


(a) Cd



(b) Cu

Fig. 9. Freundlich isotherms for heavy metals on different adsorbents

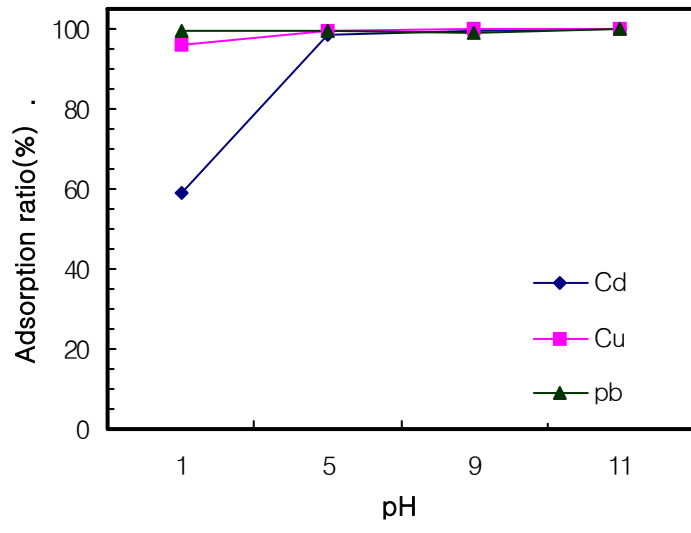


(c) Pb

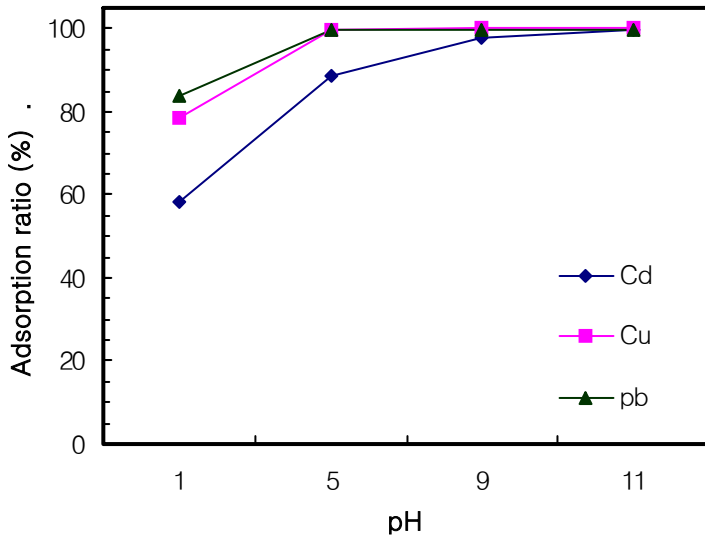
Fig. 9. Freundlich isotherms for heavy metals on different adsorbents

Table 4. Results of Freundlich adsorption isotherm for heavy metals

	Contaminant	K_F	1/n
Oyster Shell	Cd	227.5	0.387
	Cu	391.4	0.507
	Pb	558.7	0.850
Sewage Treatment Sludge	Cd	242.7	0.473
	Cu	400.0	0.658
	Pb	659.2	0.991
Water Treatment Sludge	Cd	60.1	0.161
	Cu	166.6	0.298
	Pb	288.2	0.255
Soil	Cd	95.5	0.061
	Cu	103.9	0.122
	Pb	200.7	0.173

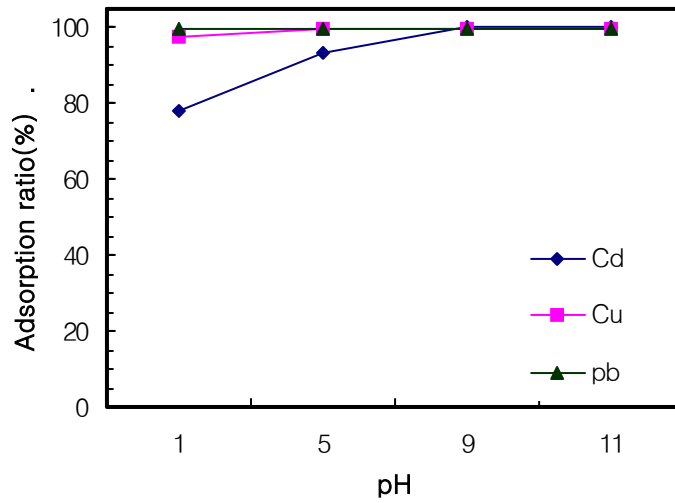


(a) Sewage Treatment Sludge

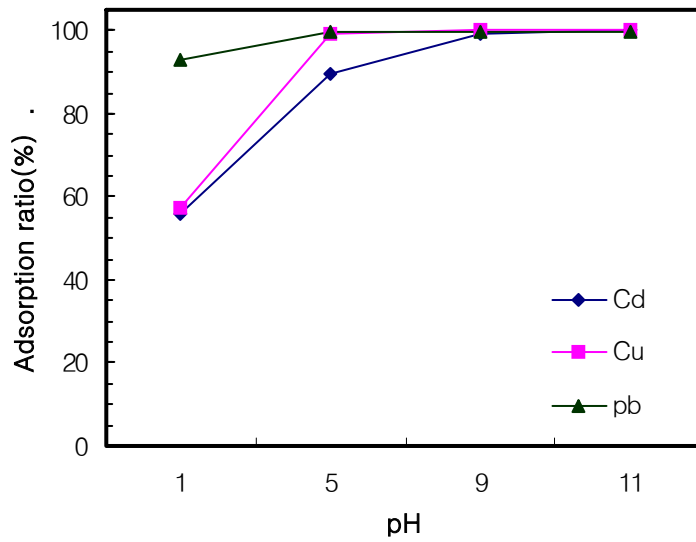


(b) Water Treatment Sludge

Fig. 10. Changes in pH of Cd, Cu, Pb on different adsorbents.(C₀=50 mg/kg)



(c) Oyster Shell



(d) Soil

Fig. 10. Changes in pH of Cd, Cu, Pb on different adsorbents.($C_0=50$ mg/kg)

토양표면의 중금속 흡착의 정도에 영향을 주는 요인에는 오염물질의 특성, 토양 표면의 특성, 오염물질이 포함된 용액의 특성 등이 있다. 특히, 낮은 pH 영역 즉, pH_{zpc} 이하의 영역에서는 일반적으로 음전하를 띠고 있는 토양 입자가 주입된 H^+ 에 의해 전하 역전이 일어나며 또한, 이러한 pH 영역에서는 양이온 상태로 수용액 중에 존재한다. 따라서 동일한 전하 상태인 입자와 이온간에 반발력이 작용하여 중금속의 흡착 정도는 줄어든다. 그러나 pH가 증가함에 따라, 특히 토양 입자의 pH_{zpc} 이상의 영역에서는 OH^- 이온의 형성에 의하여 더욱 높은 음(-)전하 밀도를 띠게 된다(Bedient et al., 1994).

아울러 중금속은 가수분해 반응을 거쳐 수산화물 침전에 따른 용해도 한계를 나타내는 pH까지는 높은 흡착을 하게 된다. 즉, 높은 pH 영역에서는 중금속 이온과 H^+ 간의 경쟁 감소 및 OH^- 에 의한 중금속의 수산화물로의 전환 때문에 높은 중금속 흡착율을 나타낸다. 그러나 높은 pH 영역에서는 흡착과 침전을 구별하기는 어렵다(Van Banschoten et al., 1997). 다만, 높은 pH 영역에서 Pb의 흡착율을 감안할때 알칼리에 의한 수산화물로의 침전이 흡착의 주요 메카니즘인 것으로 판단된다. 흡착용액 내에 존재하는 금속이온들은 크게 두 가지 분류로 나눌 수 있다. 이는, 주변 매질과 반응하여 간극수의 흐름에 비해 지연되는 반응성 이온과, 매질과 전혀 반응을 하지 않고 이동하는 보존성 이온이 그것이

다. 이 중에서 반응성 이온이 수용성 상태에서 고체상으로 이동하는 과정에는 크게 세 가지가 있다. 첫째, 흡착으로 주로 이온교환반응이나 van der Waals 힘에 의해 물리적인 흡착과 극성이 반대인 토양의 입자 표면과 이온간의 결합인 화학적인 흡착이 있으나 두 가지를 구분하는 것은 매우 어렵다. 둘째, 리간드와 결합하여 착화물을 형성하는 경우가 있으며 셋째, 토양의 표면에 침전되어 새로운 고체상을 형성시키는 경우가 있다.

이러한 세가지 중 한 가지 반응만 독립적으로 일어나는 것이 아니라, 주변 환경의 변화에 따라 주도적인 반응 하에 동시에 복합적으로 일어나는 경우가 대부분이다(Yong et al., 1992).

4. 중금속의 유출

4.1. 토양 종류에 따른 영향

일광광산 주변 농토양은 1997년 토양오염실태조사(구, 토양측정망) 실시 이래 Cu가 토양오염대책기준(120 mg/kg)을 초과하고 있으며, 광산토양은 2000년 완료한 광해방지사업현장 주변토양으로 2003년 토양오염실태조사 결과 역시 토양오염우려기준(50 mg/kg)을 초과하였다. 따라서 이들 토양의 경우 우천 시 강우에 의해 토양내 Cu가 용출될 가능성이 있어 이들 토양과 하수 및 정수슬러지, 굴껍질 혼합토양에 대한 Cu의 유출 특성을 파악하기 위한 컬럼을 이용하여 유출실험을 수행하였다.

Fig. 11과 12는 일광광산 주변 논토양(Paddy Soil)과 광산토양(Mine Soil) 그리고 하수슬러지, 정수슬러지 및 굴껍질을 각각 10% 혼합한 토양에서 유출된 Cu의 농도 분포를 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 논토양(Paddy Soil)에 대해서는 굴껍질 혼합토양에서 유출 농도가 다소 낮았으며 하수 슬러지와 정수슬러지 혼합토양에서의 유출 농도는 유사하게 나타났다. 반면 Fig. 12의 광산토양(Mine Soil)에서는 굴껍질과 하수슬러지 및 정수슬러지 혼합토양의 유출농도 분포가 뚜렷한 차이를 나타내었다.

이러한 결과는 토양의 특성과 토양내 중금속의 존재형태에 기인한 것으로 사료된다. 논토양은 광산토양에 비하여 점토비율이 높는데 점토는 표면적이 매우 넓고 표면이 음전하를 띠기 때문에 양이온을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있다. 점토광물과 결합한 중금속 가용성 또는 비가용성 착화물을 형성하는데 이러한 화합물의 용해도적 상수(K_{sp})는 매우 작기 때문에(Dean, 1985, Harris, 1991) 이동이 적고 토양용액 중의 농도는 매우 낮다.(Yang et al, 1989) 논토양의 경우 점토광물과 중금속과의 강한 결합에 의해 중금속의 탈착량이 낮은 것으로 판단된다. 또한 토양내 중금속의 존재형태에서도 논토양은 광산토양에 비하여 치환태 비율이 낮기 때문에 인공강우에 의한 중금속의 유출량이 적은 것으로 사료된다.

한편 유효인산 함량차에 의해서도 알 수

있는데 논토양은 광산토양에 비하여 유효인산 함량이 2배 정도 높기 때문에 중금속의 탈착이 그만큼 어렵다. 이는 가용성 인산은 토양용액내의 양이온과 매우 신속히 결합하여 용해도가 낮은 물질로 고정되기 때문이다.(서장선 등, 1995) 즉 인산은 양이온과 결합하여 침전 및 흡착 등의 과정을 통하여 난용성 인산염이 된다. 결합 초기의 이들 형태는 비결정질이지만 시간의 경과에 따라 varicite, strengite, hydroxyapatite 및 fluorapatite 등의 결정질 화합물로 변화한다.(Paul et al, 1989)

안정한 형태로 토양내 존재하는 중금속을 이동시키는 요인으로서는 첫째, 토양과 접촉하고 있는 용액의 pH 변화로 pH가 낮아지면 중금속과 결합하고 있는 carbonate 혹은 hydroxide가 용해되고, 중금속이온과 수소양이온 사이에 흡착경쟁 현상이 발생하며 음전하를 띠고 있던 토양의 표면이 양전하를 띠기 때문에 토양과 중금속 이온간의 정전기적 인력이 감소하게 된다. 둘째, 토양과 접촉하고 있는 용액의 이온세기의 변화로 알칼리 금속이나 알칼리 토금속이 용액내 존재하게 되면 중금속과의 흡착경쟁현상이 발생하며 이미 흡착되어 있던 중금속을 치환하기도 한다. 셋째, 킬레이트제(chelating agent)의 존재로 킬레이트제는 중금속과 결합하여 매우 안정한 화합물을 형성하며 킬레이트제의 농도가 일정수준이상일 경우 안정한 금속-킬레이트제 화합물이 형성되어 토양에 흡착될 수 있는 중금속의 양은 줄어들게 된다. 이밖에도

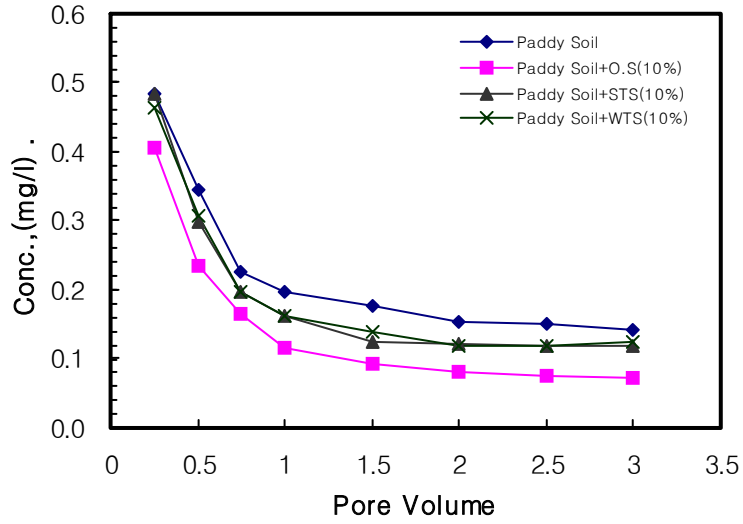


Fig. 11. Concentration of Cu with different adsorbents in Paddy Soil

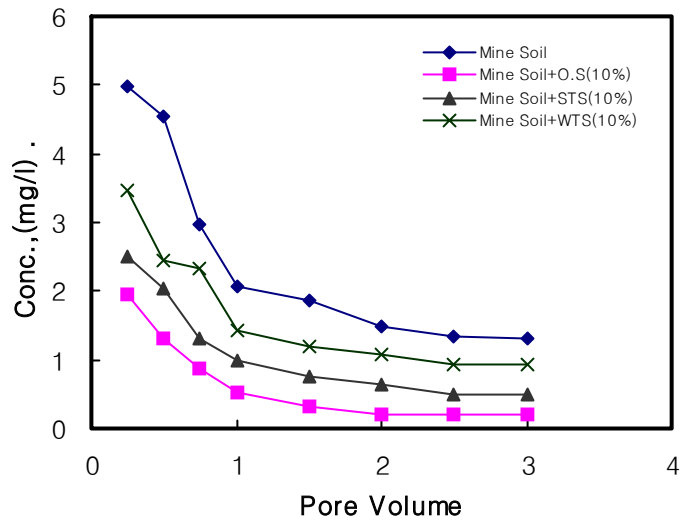


Fig. 12. Effluent concentration of Cu with different adsorbents in Mine Soil

용액의 산화환원전위, 미생물의 활동 등도 중금속의 이동에 영향을 미친다.

4.2. 흡착제 종류에 따른 영향

Fig. 12는 광산토양에 대한 굴껍질과 하수슬러지 및 정수슬러지 혼합토양의 유출농도 분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 굴껍질 혼합토양에서의 유출농도가 현저히 낮았으며, 다음으로 하수슬러지 혼합토양, 정수슬러지 혼합토양 순으로 낮은 유출농도를 나타내었다.

굴껍질의 중금속 제거율이 높은 이유는 pH의 영향을 들 수 있는데 pH에 따라 제거효율이 달라지는 이유는 낮은 pH에서 중금속 제거율은 교환점(exchange site)에서 주입된 H^+ 와 중금속의 경쟁에 의하여 제거율이 감소되는 것으로 판단되며, 높은 pH에서는 중금속 이온과 H^+ 간의 경쟁 감소 및 중금속의 수산화물 형성으로 인한 침전 때문에 높은 중금속 제거효율을 나타내는 것으로 보인다. 그러나 높은 pH에서는 흡착과 침전이 동시에 일어나기 때문에 중금속의 흡착과 침전을 구별하기는 사실상 어려운 것으로 사료된다.

하수슬러지의 중금속 제거율이 높은 이유는 하수슬러지에 의하여 토양에 흡착되어 있던 구리가 떨어져 나와 용액 속으로 용해된 다음 하수슬러지에 포함된 유기물질과 결합하여 제거가 되는 것으로 사료된다. 유기물질은 미생물에 의해 쉽게 분해되어 없어지는 비부식성물질과 분해가 서서히 되는 부식물질로 구성되는데 부식물

질은 부식산(Humic acid), 홀브산(Fulvic acid), 휴민 등으로 구성되어 있다.(Kumada, 1987; Paul and Clark, 1996; Stevenson, 1994) 부식물질은 무정형의 암갈색이고 고분자성 물질로 작용기가 많아 토양의 물리적, 화학적, 생물학적 특성에 중요한 역할을 한다. 부식화과정(humification)을 거쳐 자연적으로 생성된 부식산은 중금속 등을 표면에 흡착함으로써 토양 용액중의 중금속 이온의 분포 및 이동성에 커다란 영향을 미친다. 이러한 부식산과 홀브산과 같은 유기리간드가 중금속과 안정한 착화물을 형성하기 때문에(양재호 등, 1993) 중금속의 제거율이 높은 것으로 사료된다.

부식산의 구성요소 중에는 카르복실기나 페놀기의 해리가 중금속과의 결합에 중요하다. 이들 관능기들의 해리에 따른 전하발현에 미치는 외부적 영향인자는 여러 가지이지만, 부식산 표면에서의 수소이온과 중금속이온의 치환력이나 중금속이온과 다른 양이온과의 경쟁에 의해 부식산 표면에 대한 중금속이온의 흡착은 변화된다.(임수길 등, 2002)

4.3. 슬러지 혼합비율에 따른 영향

일광광산 주변 논토양과 광산토양에 대하여 슬러지 혼합 비율을 달리한 여러 가지 슬러지 혼합 토양에 대한 중금속 유출변화를 알아보기 위해 컬럼실험을 수행하였다.

Fig. 13은 토양에 정수슬러지를 각각 5%, 10%, 20%를 첨가하여 실시한 정수슬

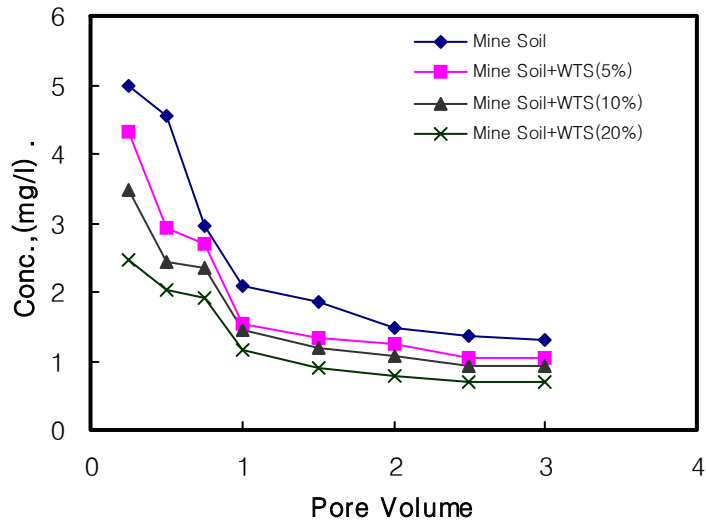


Fig. 13. Effluent concentration of Cu with different ratio of amended WTS in Mine Soil

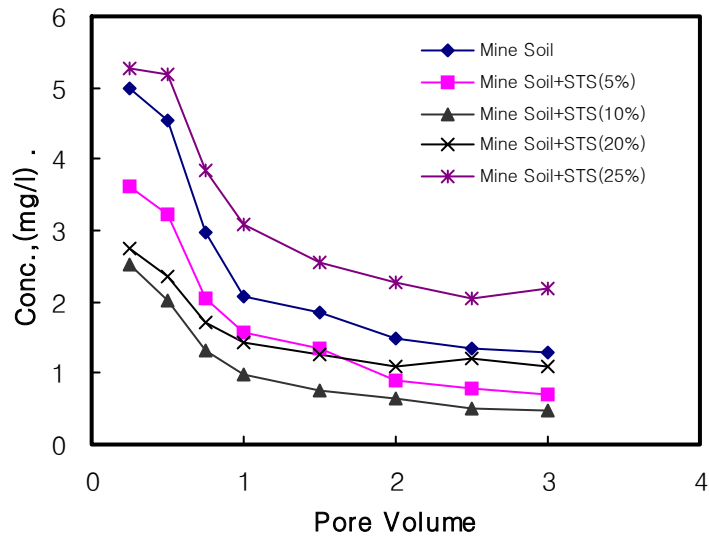


Fig. 14. Effluent concentration of Cu with different ratio of amended STS in Mine Soil

러지 혼합토양의 유출농도 분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와는 정수슬러지 혼합비율이 증가함에 따라 유기물함량 비율이 정비례로 증가하였기 때문인 것으로 사료되며 앞서 설명한 바와 같이 유기물질의 중금속 흡착력에 기인 한 것으로 판단된다.

Fig. 14는 토양에 하수슬러지를 각각 5%, 10%, 20%, 25%를 첨가하여 실시한 하수슬러지 혼합토양의 유출농도 분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 하수슬러지 혼합비율이 5%에서 10%로 증가함에 따라 유출농도는 낮게 나타났으나 20% 이상에서는 유출농도가 다시 높게 나타났다. 이는 하수슬러지 혼합비율이 비교적 낮은 경우에는 하수슬러지내 유기물질에 의해 중금속의 흡착이 이루어지지만 하수슬러지 혼합비율이 높아지면 하수슬러지 자체의 중금속이 용출되어 나오기 때문으로 추정된다. 이와 같이 정수슬러지 혼합비율이 증가함에 따라 낮은 유출농도를 나타내었다.

하수슬러지와 정수슬러지에 의한 토양내 중금속 제거는 정수슬러지보다 하수슬러지의 중금속 제거 효과가 뛰어난을 알 수 있다. 정수슬러지 혼합토양은 슬러지 혼합비율이 증가함에 따라 제거율이 증가하였으나, 하수슬러지 혼합토양의 경우 슬러지 혼합비율이 10%까지는 제거율이 증가하나 그 이상에서는 토양내 중금속 제거효과는 없는 것으로 나타났다. 따라서 광산토양과 같은 토양오염우려기준을 초과한 토양의

중금속 정화를 위한 하수슬러지 이용시 적정량을 혼합할 경우에는 토양내 중금속 제거는 물론 유해성문제는 거의 없을 것으로 판단된다.

향후 하수슬러지와 정수슬러지를 중금속 오염토양의 고정화에 이용하는 경우 토양의 조성, 미생물의 특성, 토양 입단화도와 같은 물리적 특성 및 슬러지의 안정화도에 따라 생물학적 유효도에 변화가 발생할 수 있으므로 흡착된 오염원의 위해성과 관련하여 보다 세분화된 연구가 필요하다고 사료된다. 또한 슬러지의 안정성과 유기물질 등에 따른 흡·탈착의 상이함에 관한 이론적 보완은 고정된 오염물질의 토양내 재분배를 방지하는데 필수적인 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 이젠 버리기도 어려운 폐기물인 하수슬러지와 정수슬러지의 중금속 오염토양에 대한 적용가능성을 위한 기초 실험으로 각각에 대하여 중금속의 흡착특성실험을 실시하였으며, 구리로 오염된 토양에 대하여 하수슬러지와 정수슬러지 및 굴껍질 등을 여러 가지 비율로 혼합하여 인공강우를 모사한 컬럼실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구대상 토양에 대한 연속추출법에 의한 실험결과 토양내 중금속의 존재형태를 살펴보면 논토양(Paddy Soil) 보다 광산토양(Mine Soil)이 용출 가능한 치환태의

비율은 높게 나타났으며 유기결합 비율은 낮게 나타났으나 잔류성은 비슷한 분포를 나타내었다. 이러한 결과는 중금속의 존재 형태에 따라 그 제거양상이 상이하게 나타난 것으로 잘 설명된다.

2. 하수슬러지와 정수슬러지, 굴껍질 및 토양에 대한 흡착평형실험 결과 흡착은 초기에 매우 빠르게 일어나며, 흡착평형에 도달하는 시간은 굴껍질의 경우 40분, 하수슬러지와 정수슬러지 및 토양은 4시간 이후에 흡착평형에 도달하였다.

3. Freundlich식의 적용결과 대부분의 흡착제에 있어서 납의 흡착강도가 더 크게 나타났는데 이는 카드뮴이나 구리에 비해 납이온의 탈착이 상대적으로 적게 발생할 것으로 판단되며, 중금속이온에 대한 전반적인 제거효과는 굴껍질을 제외하고는 하수슬러지가 상대적으로 우수한 흡착능을 지니고 있으며, $Pb > Cu > Cd$ 순으로 흡착능이 우수하였다.

4. 중금속의 토양흡착에 대한 pH의 영향을 알아본 결과 Cd, Cu, Pb 모두 pH 4 이상에서 중금속의 흡착율이 80%이상으로 높게 나타났으며, pH 9에서 대부분의 중금속이 흡착되었다. pH가 낮을수록 Cd의 흡착율은 낮게 나타났으며, Cu는 토양에서 흡착율이 낮게 나타났다.

5. 논토양과 광산토양 그리고 하수 및 정수슬러지, 굴껍질을 각각 10% 혼합한 토양에 대한 인공강우를 이용한 컬럼실험 결과 유출된 Cu의 농도 분포는 논토양에 대해서는 굴껍질 혼합토양에서 유출 농도가

다소 낮았으며 하수 슬러지와 정수슬러지 혼합토양에서의 유출 농도는 유사하게 나타났다. 반면 광산토양에서는 굴껍질과 하수슬러지 및 정수슬러지 혼합토양의 유출 농도 분포가 뚜렷한 차이를 나타내었다. 따라서 논토양보다 광산토양에서 흡착제에 의한 중금속의 제거효과가 뛰어난을 알 수 있었다.

6. 광산토양에 대한 굴껍질과 하수슬러지 및 정수슬러지 혼합토양의 유출실험 결과 굴껍질 혼합토양에서의 유출 농도가 현저히 낮았으며, 다음으로 하수슬러지 혼합토양, 정수슬러지 혼합토양 순으로 낮은 유출농도를 나타내었다.

7. 광산토양에 대한 하수슬러지와 정수슬러지 혼합토양의 유출실험 결과 정수슬러지보다 하수슬러지의 중금속 제거 효과가 뛰어난을 알 수 있었다. 그러나 정수슬러지 혼합토양은 슬러지 혼합비율이 증가함에 따라 제거율이 증가하였으나, 하수슬러지 혼합토양의 경우 슬러지 혼합비율이 10%까지는 제거율이 증가하나 그 이상에서는 토양내 중금속 제거효과는 없는 것으로 나타났다. 그러므로 가장 적절한 하수슬러지 혼합량은 대상 토양의 10%임을 알 수 있었다. 따라서 광산토양과 같은 토양 오염우려기준을 초과한 토양의 중금속 정화를 위한 하수슬러지 이용 시 적정량을 혼합할 경우에는 토양내 중금속 제거는 물론 유해성문제는 거의 없을 것으로 판단된다.

참고문헌

- Boyle, M., W. T. Frankenberger, Jr. and L. H. Stolzy., "Influence of organic matter on soil aggregates and water infiltration." *J. Prod. Agric.* 2(4), pp. 290~299, 1989
- Chaney, R. L. and P. M. Giordano., "Microelements as related to plant deficiencies and toxicities." In L. F. Elliot and F. J. Stevenson (ed.), pp. 234~279, 1977
- Delfino, J. J. and Enderson, R. E., "Comparative study outlines methods of analysis of total metal in sludge." *Water & Sewage works*, 125(RN), R32~R48, 1978.
- Stevenson, F. J., "Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions(1nd Ed.). John Wiley and Sons. Inc., New York, 1994
- Tester, C. F., L. J. Sikora, J. M. Tylor and J. F. Parr., "Nitrogen utilization by tall fescue from sewage sludge compost amended soils." *Agron. j.* 74, pp. 1013~1017, 1982
- Tien, C. T., Chemical reaction between some heavy metal ions and sludge particulate, Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, 1987.
- Van Benschoten, J. E., Matsumoto, M. R., and Young, W. H., Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils; *J. of Environ. Eng.*, v.123, pp. 217~224. 1997.
- Yong, R. N., and Phadungchewit, Y., "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils." *Can. Geotech. J.*, 30, pp. 821~833, 1993.
- 권용삼, 이기호, 박준범, "굴폐각과 플라이 애쉬에 대한 중금속 흡착특성." *한국폐기물학회지*, Vol. 20, No. 4, pp. 337~345, 2003
- 김정진 외, "경상남도 일광 각력 파이프형 구리-중석 광상을 형성한 열수의 기원:안정동위원소 증거." *Jr. Korean Earth Science Society*, 19(3), pp. 294-301, 1998
- 문종익, "폐굴껍질을 이용한 정수·하수슬러지의 탈수특성과 토양이용 안정성에 관한 연구." *동아대학교 대학원 박사학위논문*, 2000.
- 박미현, 이승현, 류순호, 김계훈, "하수오니의 화학적 조성과의 토양중 질소 무기화." *한국토양비료학회지*, Vol. 31(2), pp. 189~196, 1998
- 박홍재, 이봉현, "폐재칩과 굴폐각의 재활용에 관한 기초연구." *한국폐기물학회지*, Vol. 18, No. 4, pp. 319~325, 2001
- 서장선, 송효성, 김광식, "한국 남서지역

- 시설재배지 토양중 인산염 형태별 함량.” 한국토양비료학회지, Vol. 28(3), pp. 270~277, 1995
- 양재의, 김정제, 신명교, 박용하, “유기질 부산물 비료에서 추출한 부식산 중 아미노산 특성.” 한국토양비료학회지, Vol. 31(2), pp. 128~136, 1998
- 윤삼석, “Electrokinetic 기술에 의한 광산퇴적토의 중금속 정화 특성.” 경성대학교 대학원 박사학위논문, 2002.
- 임수길, 정창윤, 옥용식, 김정규, “피트에서 추출한 부식산 표면에 대한 카드뮴과 구리의 경쟁 흡착.” 한국토양비료학회지, Vol. 35(6), pp. 344~351, 2002.
- 조성진, 박천서, 엄대익, “토양학.” pp. 164~169, 353~354, 2002.
- 해양수산부, “하수오니 해양배출 평가체제 개발 연구용역.”, pp. 45~47, 2004.