

토양세척에 의한 비소 및 중금속 오염토양의 복원

고일원^{1*} · 이철호¹ · 이광표¹ · 김경웅²

¹(주)오이코스 부설 환경연구소

²광주과학기술원 환경공학과 비소지질제어 국가지정연구실

Remediation of Soils Contaminated with Arsenic and heavy Metals by Soil Washing

Ilwon Ko^{1*} · Cheol-Hyo Lee¹ · Kwang-Pyo Lee¹ · Kyoung-Woong Kim²

¹Environment research center, OIKOS Co. Ltd.

²Arsenic Geoenvironment National Research Lab (NRL),

Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

ABSTRACT

In order to remediate soils contaminated with oxyanionic As and cationic Zn and Ni through the pilot-scale acid washing, the effectiveness of acid washing and the properties of contaminated soils, fine soil particle and dissolved contaminants were evaluated. H₂SO₄ and H₃PO₄ washing at pH 2~3 enhanced the removal of As by the presence of competitive oxyanions and HCl washing effectively removed simultaneously As, Zn and Ni. The effectiveness of soil washing was little enhanced above the critical reaction time, and the carbonate, Fe/Mn oxide and organic/sulfides associated fraction were dominantly removed. The washing of coarse soil particles was highly efficient, but that of fine soil particles (< 74 μm) was recalcitrant due to the enrichment with contaminants. Moreover, the physical separation of fine particles (< 149 μm) enhanced the overall efficiency of soil washing. Therefore, both chemical extraction and separation of fine soil particles showed the high effectiveness of soil washing in the intersection point to minimize the amount of fine soil particles and to maximize the chemical extraction of contaminants.

Key words : Arsenic, Zinc, Nickel, Soil washing, Fine soil particle

요 약 문

음이온 비소와 양이온 아연 및 니켈로 오염된 토양을 산세척으로 복원하기 위해서 토양세척 파일럿 장비를 이용해서 토양의 물성과 산세척 특성 및 미세토양과 용존 오염물의 발생 특성을 고찰하였다. 비소와 아연 및 니켈의 pH 2~3에서 산세척시 황산과 인산은 공존 경쟁 음이온의 존재로 비소의 제거 효율을 높였고, 염산은 비소, 니켈, 아연을 동시에 효율적으로 제거하였다. 세척조에서 화학적 용출은 임계체류시간 이상에서 세척 효율이 일정해졌고, 산에 의한 용출 가능한 존재형태는 교환성 및 산화물 결합과 유기성 결합형태, 그리고 부분적으로 잔류형태였다. 오염 토양의 입도에 따른 과립의 토양입자의 토양세척 효율은 높지만, 미세입자(< 74 μm)는 오염물질의 농집 현상이 일어나서 제거효율이 감소했다. 또한, 149 μm 이하의 미세토양을 물리적 입도 분리시 전체 세척효율이 향상되었다. 따라서, 미세토양의 양이 최소가 되고 화학적 용출이 최대가 되는 세척 효율 교차지점에서 화학적 용출과 미세토양의 분리가 토양세척의 증가된 효율을 보여 주었다.

주제어 : 비소, 아연, 니켈, 토양세척, 미세토양

*Corresponding author : iwko@oikos.co.kr

원고접수일 : 2004. 7. 21 게재승인일 : 2004. 11. 29

질의 및 토의 : 2005. 2. 28 까지

1. 서 론

국내의 휴·폐 금속광산일대에서 비소 및 중금속에 의한 오염과 위해성에 대해 활발히 연구되어 왔다^{1,4)}. 특히, 이러한 금속광산일대의 비소 및 중금속의 오염을 복원하기 위한 기술들⁵⁾로써 단순격리시설⁶⁾, 토양세척^{7,8)}, 반응벽체^{9,10)}, 전기동력학적처리¹¹⁾, 고정화 및 안정화¹²⁾, 식물정화⁵⁾, 미생물 복원기술¹³⁾ 등의 적용성이 제시되어 왔다. 이러한 기술들은 오염물이 농집된 광미나 폐석 등의 국부적인 오염 지역을 대상으로 하며, 부분적으로 복토나 식물정화나 미생물 복원기술 등이 광역적이며 저농도로 오염된 지역에 처리 적용성이 있다. 그러나 현장 적용성과 기술적인 불안정으로 무기오염물들의 위해성을 저감하기에 한계가 있다. 특히, 지구화학적인 요인에 따라 용출이 용이한 비소 및 중금속 화학종은 난용출성을 갖는 잔류형태의 화학종보다 위해성이 높기 때문에 긴급한 처리 대상이 된다. 본 연구는 용출이 용이한 화학종의 비소 및 중금속을 처리할 수 있는 복원 기술로써 오염물의 쉬운 용출 및 선별이 가능한 토양세척기술의 적용성 평가의 필요성을 제시하고자 한다. 토양세척기술은 화학적인 용출과 물리적인 입자 분리에 의해서 복원효율이 결정된다. 화학적인 용출은 적절한 세척제를 사용하여 오염물을 용출 제거하는 것이고, 물리적인 입자 분리는 오염물 제거가 난해한 미세토양 슬러지를 분리하는 것이다. 국내 토양세척기술은 주로 유류 오염토양의 복원을 위한 다양한 세척제 개발과 파일럿 세척 연구^{14,15)} 및 현장 기술로의 적용이 입증되어 왔다. 또한, 최근의 연구들에서 비소의 알칼리 환경의 세척¹⁶⁾, 경쟁음이온에 의한 세척¹⁷⁾ 및 산세척¹⁸⁾ 등이 제시되어 왔다. 그러나, 비소 및 중금속의 세척에 대한 연구는 음이온인 비소^{7,8, 19-21)}와 양이온인 중금속의 용출^{22,23)}의 각각의 다른 특성에 따른 세척제는 개발되어 왔으나, 비소 및 중금속 세척의 실증 규모 연구가 부족하다⁷⁾. 미세토양입자는 일반적으로 넓은 표면적 때문에 반응성이 높아서 오염물질을 농집하고 세척액내에 부유성 입자로 존재하여 수처리시 슬러지로 발생된다²⁴⁻²⁶⁾. 따라서, 오염농도가 높은 슬러지의 제거는 토양 세척 효율을 증가시킬 수 있다. 다만 경제적인 효율성 때문에 미세입자의 발생량을 근거로 토양세척이 제한될 수 있다^{27, 28)}.

본 연구에서는 음이온인 비소와 양이온인 중금속의 동시 세척을 위한 세척조건과 그 효율성을 확인하기 위해서 파일럿 세척 장비를 이용한 실증 연구를 행하였다. 본 연구의 목적은 음이온 비소와 양이온 중금속으로 오염된 토양과 그 세척 특성을 분석하고 발생 세척폐액의 용존 오

염물과 미세토양의 특성을 파악하고 파일럿 토양세척의 효율을 오염토양의 용출과 미세토양분리 특성으로 평가하는데 있다.

2. 시료 및 연구방법

2.1. 파일럿 토양 세척 실험

2 ton soil/hr의 처리량으로 제작된 토양세척 파일럿 장비를 사용해서 세척 인자 도출하기 위해서 과립질의 토양을 현장에서 확보하여 실험하였다. 주요한 세척장비 구성은 오염토양 체선별, 토양세척조, 비오염토 진동 체분리, 세척 폐액 수처리시스템으로 구성된다⁸⁾. 오염된 토양은 건식선별을 거쳐서 이송 벨트와 스크류 투입장치에 의해서 세척조로 공급된다(Fig. 1a). 세척조로 공급된 오염토양은 낮은 산도의 산세척액에 의해서 비소 및 중금속의 용출과 토양 마모에 따른 세척을 거쳐서 고액분리를 위해 진동분리기를 통해서 배출된다. 그리고 순환되는 세척액은 세척 폐액 수처리 시스템(Fig. 1b)으로 이송되어 미세토양의 분리와 용존 오염물(비소 및 중금속)과 주요 용출된 금속들을 처리하여 세척조로 반송하거나 방출수로 배출되도록 하였다. 오염토양 선별은 10 mm 이하의 토양입자만 토양 세척조로 유입되게 하고 10 mm 이상의 토양입자는 비오염 선별토로 분리된다. 세척조로 유입된 선별된 토양들은 세척액과 세척조내 스크류와 격막 등에 의한 마찰작용과 세척작용에 의해서 세정된 후 고액분리를 위한 진동분리기로 유입되어 세척액과 복원토양이 분리된다. 세척장비의 주요한 재질은 산세척액의 사용을 고려하여 STS(스테인리스강) 304 재질로 구성되었으며, 특히 강한 내식성을 필요로 하는 세척조는 STS 316 재질로 제작되었다. 수처리 시스템은 1차 침전조, pH 조정조, 응집조, 플러킹성조와 2차 세척조를 통과하면서 세척 폐액의 재활용내지 방출수로의 수질을 갖게 한다. 세척수의 순환 사용을 위해서 미세토양을 효과적으로 제거하기 위해서 세라믹 여과기를 통과 시킨 후 연속된 누적 배치를 실시하였다(Fig. 1c). 그러나 1회식 배치 실험은 수처리를 통한 새로운 세척수를 공급하여 동일한 조건에서 실험을 행하였다.

먼저, 세척동안의 산소모양을 측정하기 위해서 연속된 배치마다 동일한 양의 산을 첨가하는 실험을 행했다. 토양 40 kg을 한배치로 설정하여 연속적으로 총 5 배치를 투입해서 각 배치마다 세척조 전단과 후단에서의 pH 변화를 측정하였다. 산 주입량은 토양의 산소모양을 고려하여 세척조의 전단부에서 세척액의 pH를 2~3의 강산성으로 조절하였고, 후단부의 배출 pH는 3~4로 유지하였다.

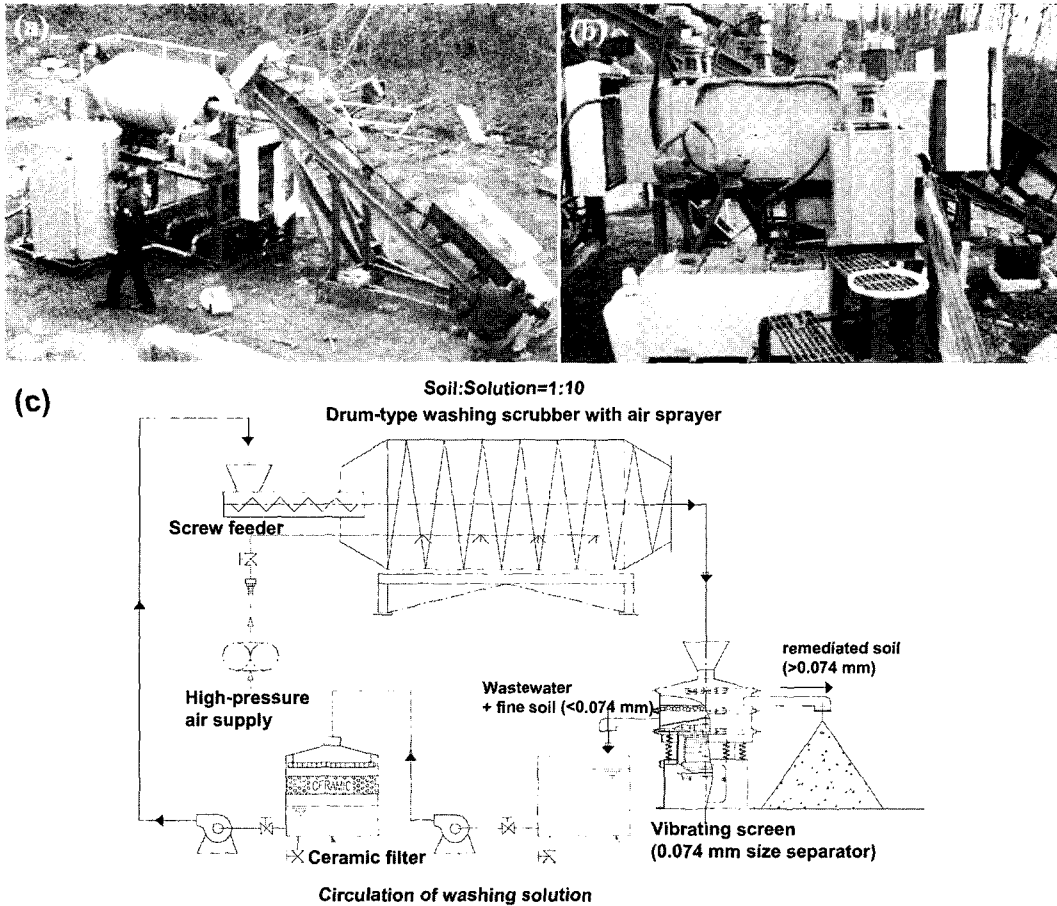


Fig. 1. (a) pilot-scale soil washing equipment, (b) treatment unit of washing solution and (c) schematic diagrams of pilot-scale soil washing.

이때, 염산(원액농도, 11 N)의 총 주입부피를 기준으로 산 해리도가 각각 2와 3인 황산(원액농도, 36 N)과 인산(원액농도, 41 N)의 총 주입 부피를 결정하였고, 총 주입부피를 각 배치실험마다 일정하게 유지하며 세척조 전단부의 pH 2~3를 조절하였다. 세척조내 체류시간에 따른 세척효율을 알아보기 위해서 드럼형 세척조의 회전속도를 조절하여 체류시간을 측정하고 토양 세척 효율을 결정하였다. 회전속도를 감소시킴에 따라 토양의 체류시간은 증가하였다. 회전 속도를 4, 2, 1 rpm으로 조절하여 각각 10, 13, 25분의 체류시간을 얻었다. 이때, 체류시간은 40 kg의 토양을 투입한 후 과립질의 토양이 무게비율 80%이상 배출되어 무게가 일정해 지는 시간으로 결정하였다. 토양 입도에 따른 세척 효율을 알아보기 위해서 토양세척전과 후의 토양의 입도별 농도 분포를 측정하기 위해서 체 분리 하였다. 세척 동안의 세척액의 주요무기물과 오염금속의 용존 농도 및 미세토양의 양을 측정하기 위해서 각 배치 토양의 세척 후 시료를 채취하였다.

2.2. 오염 토양 분석

토양 세척의 적합성을 살펴보기 위해서 다음과 같은 오염 토양의 물성분석을 행하였다. 토양의 입도분포는 건식 체분리에 의해서 무게비율로 측정하였다. 사용한 체의 크기는 10(2 mm), 20(0.841 mm), 40(0.420 mm), 60(0.250 mm), 100(0.149 mm), 200(0.074 mm) mesh의 체(ASTM, USA)이며, 벌크 토양을 체로 분리하고 토양의 무게를 측정하여 상대적 무게비를 결정하였다. 이때, 사용한 벌크 토양의 양은 5 kg이며 각체에서 분리된 토양의 양을 무게(g)와 상대적 무게비(%)로 나타내었다. 또한, 세척실험의 미세토양의 발생량은 105°C에서 건조 후 중량법으로 측정하였다.

토양의 오염 농도는 비소, 아연, 니켈의 mg/kg 농도값으로 나타냈으며, 분석방법은 토양공정시험에 따라 비소는 1 N 염산으로 추출하였고, 아연과 니켈은 반응용기환류냉각관(흡수용기의 조합 장치)를 이용한 질산과 염산으로 추출하여 AA(Perkin-Elmer ZL 5100, USA)와 ICP-AES(Thermo Jarrel Ash, USA)로 각각 분석하였다²⁹⁾. 또

한, 오염토양과 복원 토양은 세척 실험후 즉시 체분리하여 입도별 농도 분포를 측정하였다. 오염 무기물의 존재 형태를 알아보기 위해서 연속추출분석을 행하였다³⁰⁾. 연속 추출 분석법은 BCR 분석법을 사용하였고³¹⁻³³⁾, 교환성 결합 형태(NH₄OAc, pH 5), 철산화물 결합 형태(NH₂OH HCl, pH 5), 유기성 결합 형태(H₂O₂/NH₄Ac), 잔류형태(HCl:HNO₃=3:1 aqua regia)로 구분된다. 토양의 산도는 10 g의 토양(< 10 mm)과 100 mL의 증류수를 30분 동안 교환하여 pH-meter로 측정하였고, 적정곡선의 작성을 위해 1 g의 토양(< 10 mm)을 1 N HCl로 질소 분위기에서 마이크로 적정기(702SM Metrohm, Switzerland)로 산적정을 하였다. 세척수의 분석은 시료채취 후 0.45 μm의 필터로 여과하여 미세토양 및 부유물을 제거하고 분석전 4°C 보관 후 비소 및 중금속과 주요원소들을 AA와 ICP-AES로 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 오염토양의 특성

토양세척기술은 입도에 따른 세척효율을 고려할때 과립의 토양입자의 세척 후, 실트 크기(< 74 μm)이하의 미세토양을 물리적 분리 제거대상으로 구분한다²⁶⁾. 모래크기

(> 74 μm) 이상의 토양입자들은 세척액에서 매우 우수한 침강 특성을 가지기 때문에 부유미세토양과의 분리가 용이하다. 따라서, 효율적인 토양세척을 위해서 오염물질을 포함하는 74 μm이상의 토양입도에서 오염물질의 화학적인 용출이 가능해야한다. Fig. 2는 오염토양을 입도에 대해 누적 무게비에 따른 입경의 분포를 보여준다. 실트와 점토의 비율이 2.6%였고, 미세토양은 실트와 점토질 입경

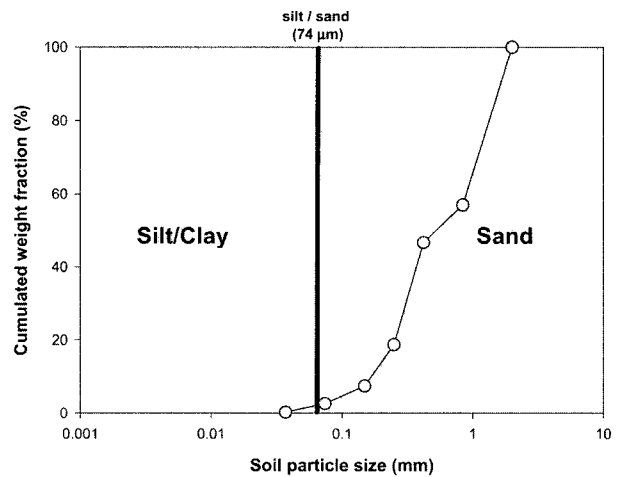


Fig. 2. Soil particle size distribution by the dry sieving method of soil (< 2 mm).

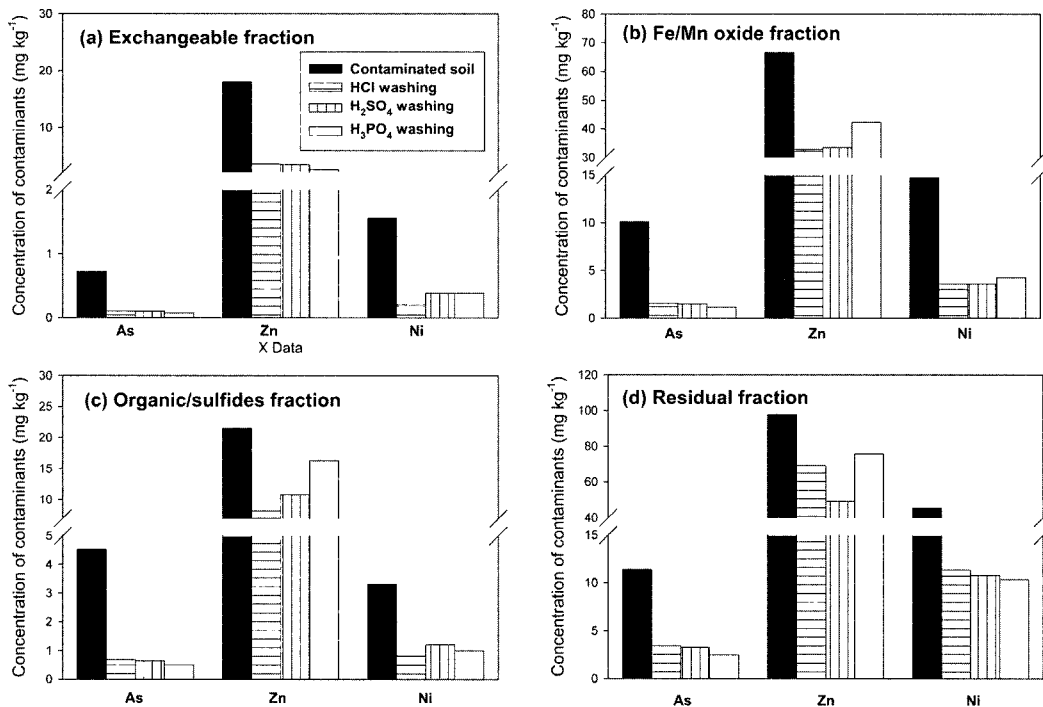


Fig. 3. (a) Exchangeable fraction, (b) Fe/Mn oxide fraction, (c) organic/sulfides fraction and (d) residual fraction of As, Zn and Ni in the contaminated soil and washed soil with respect to various acid washing.

Table 1. The removal efficiencies of As, Zn and Ni calculated by the acid extraction

Particle Size (mm)	Untreated Soil Distribution (wt %)	Untreated Soil Concentration (mg kg ⁻¹)			Untreated Soil Adjusted Concentration (mg kg ⁻¹)		
		As	Zn	Ni	As	Zn	Ni
		<0.074	2.4	66	513	73	1.6
0.074 to 0.14	4.8	59	451	70	2.9	22	3.3
0.149 to 0.25	10	48	423	56	4.9	44	5.8
0.25 to 0.42	19	43	371	69	8	70	13
0.42 to 0.841	9.3	35	346	70	3.3	32	6.5
0.841 to 10	54	29	285	75	16	154	41
Total	100				37	334	71

Particle Size (mm)	Treated Soil Distribution (wt %)	HCl Washed Soil Concentration (mg kg ⁻¹)			HCl Washed Soil Adjusted Concentration (mg kg ⁻¹)		
		As	Zn	Ni	As	Zn	Ni
		<0.074	-				
0.074 to 0.14	4.8	68	551	157	3.3	26	7.5
0.149 to 0.25	12	47	267	78	5.8	33	10
0.25 to 0.42	21	10	149	68	2.1	31	14
0.42 to 0.841	8.2	5.3	153	22	0.43	13	1.8
0.841 to 10	51	3.8	69	21	1.9	35	11
Total	97*				14(63%)	138(59%)	44(38%)

Particle Size (mm)	Treated Soil Distribution (wt %)	H ₂ SO ₄ Washed Soil Concentration (mg kg ⁻¹)			H ₂ SO ₄ Washed Soil Adjusted Concentration (mg kg ⁻¹)		
		As	Zn	Ni	As	Zn	Ni
		<0.074	-				
0.074 to 0.14	5.8	72	537	149	4.2	22	8.6
0.149 to 0.25	12	27	322	87	3.3	10	11
0.25 to 0.42	18	6.5	152	70	1.2	27	13
0.42 to 0.841	10	5.8	154	26	0.60	16	2.7
0.841 to 10	51	3.5	53	13	1.8	27	6.6
Total	97*				11(70%)	141(58%)	41(42%)

Particle Size (mm)	Treated Soil Distribution (wt %)	H ₃ PO ₄ Washed Soil Concentration (mg kg ⁻¹)			H ₃ PO ₄ Washed Soil Adjusted Concentration (mg kg ⁻¹)		
		As	Zn	Ni	As	Zn	Ni
		<0.074	-				
0.074 to 0.14	4.8	46	516	137	2.2	25	7
0.149 to 0.25	13	30	319	76	4.0	42	10
0.25 to 0.42	20	6.4	143	74	1.3	29	15
0.42 to 0.841	7.2	5.9	142	21	0.42	10	1.5
0.841 to 10	52	2.2	51	11	1.1	26	5.8
Total	97*				9(75%)	132(61%)	39(45%)

*The wt% of the treated soil was adjusted to account for the loss of 3% of the fine soil (< 0.074 mm).

**() represents the removal efficiency based on the concentration variation with respect to the size fraction.

함으로 최소 약 3% 이상의 오염미세토양이 발생할 수 있다.

토양내 오염물질의 평균농도와 범위를 살펴보면, 비소는 43 mg/kg(36~51 mg/kg)이었고, 아연은 340 mg/kg (310~

364 mg/kg), 니켈은 68 mg/kg(44~88 mg/kg)이었다. 이러한 오염물질의 용출특성을 나타내는 금속의 존재형태를 알아보기 위해서 화학적 연속추출법에 따른 존재 형태를

고찰하였다³¹⁻³³). 비소, 아연, 니켈은 잔류형 결합형태 즉, 불용성의 황화물 혹은 불용성의 산화물이나 규산염광물 등과의 결합 형태가 가장 많은 부분을 차지하였고, 교환성 및 산화물 등과의 결합과 유기물과의 결합형태가 나머지 부분을 차지하였다(Fig. 3). 일반적으로 아연, 니켈은 2가 양이온 중금속(Zn^{2+} , Ni^{2+})으로써 산화/환원 전위에 크게 영향을 받지 않으나, 비소는 독성이 높은 아비산염과 독성이 낮은 비산염 형태의 반쪽금속의 음이온(oxyanion)으로 존재하며, 지구화학적 환경에서 인이나 황과 유사한 거동을 한다³⁴). 이때, 비소화합종의 산화/환원 전위에 민감함을 고려시 산세척시 산화환경에 놓이게 되어 비산염의 존재가 우세할 수 있고, 일반적으로 알칼리성과 강산성에서 용해에 의한 이동성이 증가한다. 반면, 양이온인 중금속들은 알칼리성 환경에서는 수산화물로 침전을 일으키거나 유기물과의 강한 결합의 화합물을 형성하지만, 산성 환경에서는 용해도가 증가한다³⁵). 특히, 비소는 알칼리 환경에서의 탈착과 pH 1이하의 강산성 조건에서의 탈착이 주요한 세척 기작으로 제시된다¹⁶). 그리고 유기산은 상대적으로 음이온인 비소와의 화합물 형성이 어렵고³⁶, 세척폐액이 용존 탄소에 의해서 오염물을 발생시키기 때문에 수처리의 부하를 증가시킬 수 있다⁸). 따라서, 본 연구의 오염토양은 음이온과 양이온의 금속이 오염물로서 공존하기 때문에 산세척이 화학적인 용출에 유리하다. 오염토양의 입도별 비소와 아연의 농도 분포는(Table 1), 오염물이 미세토양으로 농집되는 경향을 보이나, 니켈은 과립의 토양입자와 미립의 토양입자에서 농도가 부화되어 있는 양상을 보였다. 이는 미세토양의 높은 흡착과 불용성 광물과의 강한 결합을 지시한다. 또한, 과립토는 표면적이 작기 때문에 미세토양 보다는 세척액과의 접촉면이 많고, 산세척액에 의한 오염물의 용해가 더 유리해지는 반면, 미세토양은 반응 표면적이 넓기 때문에 세척액의 체류에 따른 반응시간을 증가시켜야함을 보여준다.

오염토양은 특징적으로 탄산염 광물인 석회석을 포함하기 때문에 토양 자체의 산완충과 함께 석회석의 용해에 따른 산의 소모와 유기물의 아세트산이나 페놀산기에 의한 산소모로 인한 최종 토양 산도가 약알칼리성(pH 7.67)이었다. 그리고 산적정에 의한 pH 2이하의 용액 조건을 설정하기 위한 총산소모량은 $5.5 \times 10^{-1} \text{ mol H}^+/\text{kg}$ 이었다.

3.2. 비소와 아연 및 니켈의 산세척

3.2.1. 세척 조건 설정

산적정에 의한 산 소모량($5.5 \times 10^{-1} \text{ mol H}^+/\text{kg}$)과 세척액과 토양의 양에 따른 산도의 변화를 측정하여 염산 투

입량을 결정하였다. Fig. 4는 산투입에 따라 세척조 전단과 후단에서의 pH의 변화를 보여준다. 물세척은 한배치 세척 후에 초기 pH 2.5에서 5.3으로 증가시켰고, 5 배치 후 pH 6.7까지 상승했다(Fig. 4a). 이는 토양자체의 완충능력과 탄산염광물에 의한 약알칼리성 토양(pH 7.67)의 산의 급격한 소모가 일어났기 때문이다. 산투입에 따른 pH 변화를 살펴보면, 연속된 배치의 토양과 HCl의 투입될 때(HCl addition 1과 2), 세척기 전단의 pH 2-3을 유지하고 후단부에서의 pH 3-4를 유지할 수 있었다(Fig. 4b). 그래서 토양 40 kg이 투입에 대해서 산소비량(500 mL)을 토대로 토양(kg)당 산의 요구량은 13 mL HCl/kg 이었고, 황산은 3.8 mL H_2SO_4/kg , 인산은 3.4 mL H_3PO_4/kg 이었다. 이때, 초기 세척액 자체 산도를 소모하면서 세척 토양량

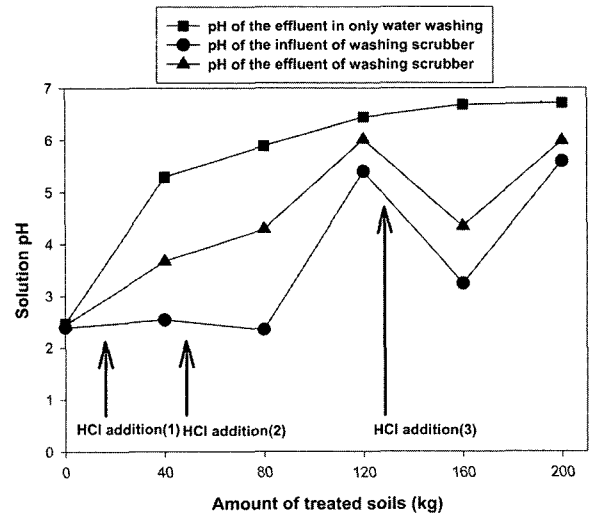


Fig. 4. Acid consumption in the front and end compartment of washing scrubber with comparison to the water washing as a control of pH change.

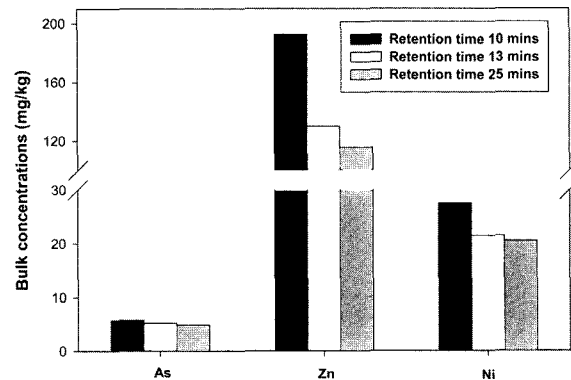


Fig. 5. Variation of removal amounts in various retention times in the washing scrubber.

의 증가에 따라 산소모량이 높아지면서 동일한 추가염산 투입량에 대해서 배출구의 산도는 높아졌다(HCl addition 3 in Fig. 4b).

3.2.2. 세척 체류시간에 따른 변화

토양과 산세척액의 최적 반응 조건을 위한 체류시간은 세척조의 내부 형태와 토양 입도에 크게 좌우되었다. 원통형 세척조의 내부는 스크류 날개와 날개사이의 격막판으로 구성되며, 스크류 날개는 토양과 세척액의 전진 이송 역할을 하며, 스크류 날개 사이의 격막판은 토양의 세척조내 회전과 마찰작용 극대화를 시킬 수 있다. 세척조에서의 정성적인 토양 배출 특성은 세척 배출구에서 과립자들이 초기에 배출되었고, 미립자들은 과립자들보다는 배출되기 위한 시간이 증가했다. 실험에서 결정된 체류시간(10, 13, 25분)에 대해서 벌크 토양의 비소, 니켈, 아연의 세척효율은 Fig. 5에서 보여준다. 즉, 체류시간이 10분에서 25분으로 증가함에 따라, 토양내 비소, 니켈, 아연의 복원 농도 저감 효과가 커졌다. 한편, 13분과 25분의 체류시간에서 세척효율의 차이가 크지 않아서, 13분과 20분 사이의 임계체류시간에 의해서 화학적인 용출이 제한됨을 지시했다.

3.2.3. 세척액 종류에 따른 변화와 존재형태와의 상호 해석

Table 1은 각 입도별 농도를 무게비율의 가중치로 계산한 세척효율의 결과이다. 동일한 산세척 조건에서 비소의 용출시 황산(70%)과 인산(75%)은 염산(63%)보다 효율이 높았다. 이것은 황산과 인산의 해리시 용해되는 황산염(SO₄²⁻)과 인산염(PO₄²⁻)이 비소의 탈착을 증대 시킬 수 있기 때문이다^{35,37}. 그러나, 양이온 중금속인 니켈과 아연의 제거 효율은 산종류에 크게 영향 받지 않았다(Table 1). 벌크토양의 연속추출분석은 산에 의한 용출범위는 교환성 및 산화물 결합과 유기물 결합형태였고, 부분적으로 잔류형태에서 용해성 결합 잔류물들이 용출됐다(Fig. 3). 따라서 용이한 용출형태와 생흡수도가 높은 금속의 결합형태를 즉각적인 위해로부터 제어 할 수 있고, 강산성 환경의 세척은 유기물 혹은 잔류형태의 강한 결합으로부터 부분적으로 용출이 가능하기 때문에 세척 효율을 증대할 수

있었다.

3.2.4. 입도에 따른 변화

입도에 따른 오염물질의 제거 효율을 알아보기 위해서

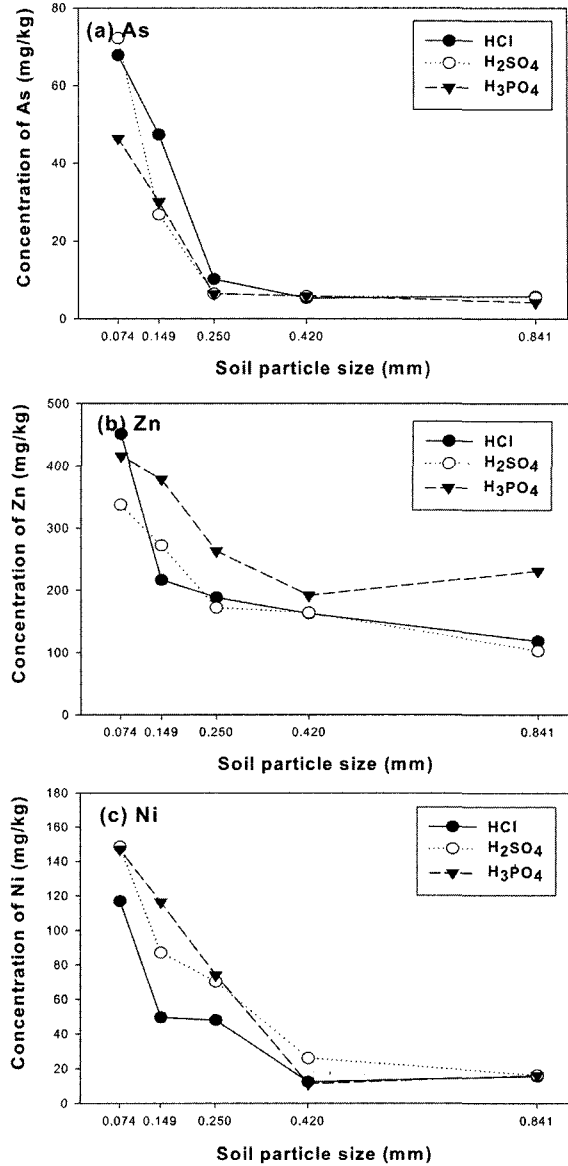


Fig. 6. Concentration variation of (a) As, (b) Zn and (c) Ni with respect to soil particle size after various acid washing.

Table 2. Relationship between physical size separation and overall removal efficiency

Size of fine particle for separation (mm)	Average removal of fine particles (%)	Removal efficiency (%) (H ₃ PO ₄)			Removal efficiency (%) (HCl)			Removal efficiency (%) (H ₂ SO ₄)		
		As	Zn	Ni	As	Zn	Ni	As	Zn	Ni
0.074	2.4	63	59	38	70	58	42	75	60	45
0.149	7.5	72	67	49	82	67	54	82	68	54
0.25	20	87	76	62	91	79	69	93	81	69
0.42	49	93	86	82	94	87	87	96	89	89

배출토양의 체선별을 행하여 농도의 분포를 살펴보았다. 입경에 따른 오염물의 제거시 과립의 토양은 3가지의 산들이 제거 효율이 탁월했다(Fig. 6). 과립토양은 토양우려 기준치(6 As mg/kg, 300 Zn mg/kg, 40 Ni mg/kg)이하로 저장되었으나, 미세토양은 세척 효율이 매우 낮아서, 미세토양중 중금속의 농도가 오히려 높아지는 경향(음의 세척 효율)을 보였다. 이는 상대적으로 용출된 중금속의 일부가 재흡착되는 특징과 광물 격자로부터의 난용출성에 의한 누적된 특성으로 판단된다. 따라서, 미세토양은 상대적으로 안정한 금속 화합물을 형성하고 세척이 어렵기 때문에 분리후 제거되어야 한다²⁴). 이때, 토양세척은 최종 슬러지인 미세입자의 분리와 세척에 의한 오염물 용출이 주요한 인자이기 때문에 처리된 토양의 입경에 따른 오염물 농도 분포가 토양 전체 처리 효율과 직접적으로 관계한다(Table 2). 각 산의 종류에 따른 효율은 74 μm 이하의 미세입자를 제거하는 것 보다 149 μm 이하로 제거 하는 것이 세척효율을 더 높일 수 있었다. 한편, 총 발생 미세토양의 증가가 토양세척의 경제적 비용을 증가시키기 때문에 USEPA²⁸)에 의해서 제안된 경제성을 고려해야한다. 따라서 20%나 49%의 미세토양을 발생시키는 0.25나 0.42 mm의 입경보다는 7.5%의 미세토양이 발생하는 149 μm 이하 미세토양 입도분리가 더 유리하다³⁸).

3.3. 미세토양과 세척폐액 특성

3.3.1. 미세토양의 특성

10 mm이하로 투입된 토양은 세척조를 통과해서 복원 토양으로 배출되고, 부유미세토양은 세척액의 탁도를 발생시켰다. 이때, Fig. 2에서 실트, 점토(< 74 μm)와 일부의 미세모래를 포함하는 토양입자들이 부유미세토양의 최소 3%이상 발생과 밀접한 관계를 갖는다. 부유미세토양중 일부 입자들은 침강성이 우수하기 때문에 세척 시스템내에 침강과 순환을 반복하게 된다. 그래서 세척시스템에서 세척과정동안 부유상태의 미세토양의 양을 측정하기 위해서 세척시스템을 통과하여 수처리 시스템으로 유입되는 미세토양의 양을 중량법으로 측정하였고, 세척폐액에서 부유되는 미세토양은 평균 13.77 g/L(3.55~18.35 g/L)이었다. 이때, 순환세척액의 양(2,000 L)과 투입토양(500 kg)에 대해서 토양(kg)당 미세토양의 발생량은 평균 5.5%(1.42~ 7.34%)로 관찰되었다. 체 선별분리에 의한 약 3% 보다 높은 발생량으로서 세척중 미세토양의 증가를 보여주었다. 이는 물리적인 마찰에 의한 증가와 습식 선별에 따른 미세모래 등을 포함하는 미세토양의 증가 때문으로 판단된다³⁹).

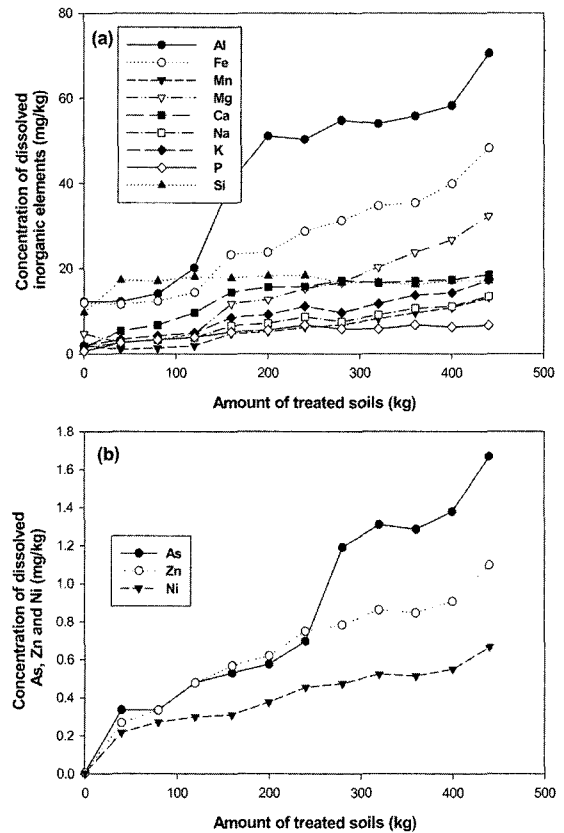


Fig. 7. Concentration of (a) dissolved major elements and (b) contaminants during the acid washing.

3.3.2. 세척폐액의 특성

세척액의 소모 특성을 고찰하기 위해서 토양내 주요원소(Fig. 7a)와 비소, 니켈, 아연(Fig. 7b)의 용출농도를 동시에 측정하였다. 연속식 토양 투입 실험에서 세척액내 비소, 니켈, 아연과 금속들의 용출은 주요원소의 용출에 따라 농도의 완만한 증가를 보여준다. Si의 용출은 주로 규산염 광물에 의해서 세척액에 제한된 양의 용출을 보인다. 반면에 Fe, Al, Mg 등은 산용액에 의한 용출 때문에 세척 용액에 누적되어 증가하였고, 결국 높은 무기성분의 농도는 세척 용액의 소모에 크게 기여하였다. 그리고, 비소, 니켈, 아연의 용출은 주요 금속성분과 동시에 용출되는 특성을 갖는데 이는 토양내 광물의 부분적인 용해와 관계한다¹⁸). 따라서, 금속 성분의 용출은 소모된 산세척액의 세척 효율을 감소시킬 수 있기 때문에 수처리 후 재순환에 의한 사용이 필요하다²⁵).

4. 결 론

비소, 니켈, 아연으로 오염된 토양을 토양세척 시스템과

수처리 시스템으로 구성된 토양세척 파일럿 장비로 토양의 물성, 오염물질의 산세척 특성, 미세토양과 세척폐액의 특성을 고찰하였다. 오염 토양으로부터 음이온 비소와 양이온 아연 및 니켈의 동시 제거를 위해서 세척조내 pH 2~3유지에 의한 산세척이 적합했다. 이때, 황산과 인산은 공존 경쟁 음이온의 존재로 비소의 제거에 효율을 높였고, 염산은 비소, 니켈, 아연의 제거 효율을 동시에 향상시켰다. 세척조에서 화학적 용출을 위해 증가된 체류시간은 용출량을 증가 시킨 후, 임계체류시간 이상에서는 용출 특성이 크게 향상되지 않았다. 또한, 산에 의한 용출범위는 탄산염 및 철 결합형태와 유기물 결합형태 그리고 부분적으로 잔류형태에서 용해성 결합 잔류물들이 주요한 부분이었다. 오염 토양의 입도에 따른 토양세척 효율은 과립의 토양입자는 높았지만, 미세입자($< 74 \mu\text{m}$)는 오염물의 농집 현상으로 효율이 낮았다. 또한, 세척동안 건식체 분리에 의한 약 3%의 미세토양의 발생보다 증가된 약 5.5%의 부유된 미세 토양이 발생하였다. 특히, $149 \mu\text{m}$ 이하의 미세토양을 물리적 분리제거시 화학적 용출과 함께 전체 토양세척 효율을 향상시켰다. 따라서, 세척효율과 미세토양의 처리의 경제성을 고려할 때 미세토양의 양이 최소가 되고 화학적 용출이 최대가 되는 세척 조건을 설정해야 한다. 세척액내 비소, 니켈, 아연과 금속들의 용출은 주요원소의 용출에 따라 농도의 완만한 증가를 보여주었다. 이는 용존성분의 증가에 의한 세척액의 소모정도를 증가시키고, 산용출시 토양내 오염물질의 다양한 화학적 결합의 분리를 지시한다.

본 연구에서는 비소 및 중금속의 동시 토양 세척을 위한 오염물의 제거과정에서 화학적 용출과 물리적 미세토양 분리과정을 통해서 오염토양에 적합한 세척 특성을 도출할 수 있었다. 이외에 미세토양의 발생 제어와 그 처리 기술 개발 및 복원 토양과 미세토양 슬러지의 지질환경의 변화에 따른 유출가능성과 생흡수 가능성을 최소화 할 수 있는 연구가 진행되어야 할 것이다.

사 사

본 연구는 (주)오이코스 부설 환경연구소의 토양세척 기술 R&D 개발 프로젝트의 지원과 과학기술부가 지원하는 광주과학기술원 환경공학과 지질비소제어 국가지정연구실의 지원에 의해서 수행되었다. 또한, 비소 세척 기술의 설계에 도움을 주신 Art Engineering, LLC(USA)의 대표 Carl Seward와 건설적인 지적을 해주신 익명의 심사위원들에게 감사드린다.

참 고 문 헌

1. 정명채, "휴/폐광 금은광산 주변의 토양오염조사와 복구시스템 연구", *자원환경지질*, **32**, pp. 385-398 (1999).
2. 이진수, 전효택, 김경웅, 김주용, "폐금속광산 지역에서의 독성중금속에 대한 위해성평가", *한국지구시스템공학회지*, **40**(4), pp. 264-273 (2003).
3. 고일원, 이상우, 김주용, 김경웅, 이진수, 전효택, 정명채, "국내 폐금은 광산주변의 비소 및 중금속의 오염 가능성과 복원순위", *한국지구시스템공학회지* **40**(5), pp. 367-378 (2003).
4. Ko, I., Ahn, J.S., Park, Y.S., and Kim, K.W., "Arsenic contamination of soils and sediments from tailings in the vicinity of Myungbong Au mine, Korea", *Chemical Speciation and Bioavailability* **15**(3), pp. 67-74 (2003).
5. 김경웅, "금속광산지역 오염 토양/지하수의 복원기술 동향", *자원환경지질*, **37**(1), pp. 99-106 (2004).
6. 안주성, 전효택, 김경웅, "광산 폐기물에 의한 비소 및 중금속의 지표하부 유출과 격리저장 처리기법", *한국자원공학회지*, **38**, pp. 246-256 (2001).
7. 고일원, 이광표, 이철효, 김경웅, "비소 오염 토양, 하천 퇴적물 및 광미의 복원을 위한 토양세척 공정 개발에 대한 연구", *한국지하수토양환경학회 추계 학술발표회*, pp. 318-321 (2003).
8. 고일원, 이광표, 이철효, 김경웅, "비소 및 중금속 오염 토양의 파일럿 토양 세척 연구", *한국지하수토양환경학회 춘계 학술발표회*, pp. 239-242 (2004).
9. Ko, I., Kim, J.Y., and Kim, K.W., "Colloid barrier formation by nanoscale hematite particles" *4th Int'l Symp. on AEM, Cheju, Korea* (2002).
10. 고일원, 이상우, 김주용, 김경웅, 이철효, "나노크기 적철석 입자 피복 모래를 이용한 비소 3가와 비소 5가의 제거", *한국지하수토양환경학회지*, **9**(1), pp. 63-69 (2004).
11. 김순오, 문승현, 김경웅, "전기장과 이온막을 이용한 토양에서의 중금속제거에 대한 연구", *자원환경지질*, **32**, pp. 43-51 (1999).
12. Kim, J.Y., Davis, A.P., and Kim, K.W., "Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron", *Environ. Sci. Technol.*, **37**, pp. 189-195 (2003).
13. 이종운, 이상우, 김경웅, "호기성환경에서 비소의 지구화학적 거동에 미치는 미생물의 영향 및 오염 복구에의 적용 가능성" *자원환경지질* **34**, pp. 345-354 (2001).
14. 장운영, 신정엽, 황경엽, "파일럿 규모의 토양세척장비 개발", *한국토양환경학회지*, **3**, pp. 55-62. (1998).
15. 이달희, 나인욱, 황경엽, "토양세척장치에 의한 유류로 오염된 현장부지의 토양복원", *자원환경지질*, **35**(4), pp. 369-372 (2002).
16. Legieck, I.A., Griffin, L.P., Walling Jr., P.D., Breske, T.C., Angelo, M.S., Isaacson, R.S., and Lanza, M.B., "Dupont soil washing technology program and treatment of arsenic-contaminated soils", *Environ. Prog.* **16**, pp. 29-34 (1997).
17. Alam, M.G.M., Tokunaga, S., and Maekawa, T., "Extraction

- of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate”, *Chemosphere*, **43**, pp. 1035-1041 (2001).
18. Tokunaga, S., and Toshikatsu, H., “Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil”, *Chemosphere*, **46**, pp. 31-38 (2002).
 19. Lee, S.W., Kim, J.Y., Lee, J.U., Ko, I. and Kim, K.W., “Removal of arsenic in the tailing by soil flushing and the remediation process monitoring”, *Environ. Geochem. and Health* (2004) (in print).
 20. 이민희, 이정산, 차종철, 최정찬, 이정민, “토양세척법과석회를첨가한토양안정화공법을이용한폐광산주변비소오염 토양 및 하천 퇴적토 복원”, *자원환경지질학회지*, **37**(1), pp. 121-131 (2004).
 21. 황정성, 최상일, 장민, “비소로 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구”, *한국지하수토양환경학회지* **9**(1), pp. 104-111 (2004).
 22. 정동철, 이지희, 최상일, “중금속에 의해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구”, *한국토양환경학회지*, **2**(2), pp. 53-60 (1997).
 23. 이동호, 박옥현, “폐금속광산 광미 및 주변 오염토양 세정에 관한 연구”, *한국토양환경학회지*, **4**(2), pp. 87-101 (1999).
 24. William, C.A., and DEE, P.E., *Innovative site remediation technology: Soil washing/soil flushing*, v.3, American Academy of Environmental Engineers, (1993).
 25. Iskandar, I.K., *Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils*, Lewis Publishers, (2001).
 26. Mann, M.J., and Groenendijk, E., “The first full-scale soil washing project in the USA”, *Environ. Prog.*, **15**(2), pp. 108-119 (1996).
 27. Griffiths, R.A., “Soil-washing technology and practice”, *J. Haz. Mater.*, **40**(2), pp. 175-190 (1995).
 28. USEPA, *Guide for conducting treatability studies under CERCLA: Soil washing Interim guidance*, EPA/540/2-91/020A, (1991).
 29. 환경부, *토양공정시험법* (2002).
 30. Tessier, P.G.C., and Campbell, M.B., “Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals”, *Anal. Chem.*, **51**, pp. 844-850 (1979).
 31. Whalley, C., and Grant, A., “Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment”, *Anal. Chim. Acta*, **291**(3), pp. 287-296 (1994).
 32. Davidson, C.M., Duncan, A.L., Littlejohn, D., and Ure, A. M., “A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land”, *Anal. Chim. Acta*, **363**(1), pp. 45-56 (1998).
 33. Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R.; Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., and Ure, A.M., “Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure”, *Anal. Chim. Acta*, **382**(3), pp. 317-327 (1999).
 34. McBride, M.B., *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press. (1994).
 35. Adriano, D.C., *Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of metals*, 2nd ed., Springer, (2001).
 36. Ko, I., Kim, J.Y., Kim, K.W., “Interaction in a system of arsenic, hematite and humic acid: Arsenic speciation and sorption kinetics”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **234**, pp. 43-50 (2003).
 37. Sims, J.L., Patrick Jr., W.H., “The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH”, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, pp. 258-262 (1978).
 38. Yeh, C.K.J., and Young, C.C., “Effects of soil fines and surfactant sorption on contaminant reduction of coarse fractions during soil washing”, *J. Environ. Sci. Health. A*, **38**(11), pp. 2697-2710 (2003).
 39. Anderson, R., Rasor, E., and Van Ryn, F., “Particle size separation via soil washing to obtain volume reduction”, *J. Haz. Mater.* **66**, pp. 89-98 (1999).