

6가크롬 오염토양 정화기술 현장적용성 연구

김주영¹ · 최민주¹ · 김정훈^{1*} · 최상일²

¹(주)동명엔터프라이즈 기흥연구소, ²광운대학교 환경공학과

Field Applications Study on the Validation of Remediation Technology for Chromium(VI) Contaminated Soil

Joo-Young Kim¹ · Min-Zoo Choi¹ · Jung-Hoon Kim^{1*} · Sang-Il Choi²

¹Giheung Environmental Research, Dong Myung Enterprise Corporation.,LTD

²Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

Currently, the pursuit of industrialization for rapid economic growth has led to serious environmental damage and related problems because of contamination with chemicals. Over time, this contamination is getting worse and worse. Most developing countries have tried to pursue their economic development and growth, however without preparation for the control and disposal of hazardous wastes. Permitting hazardous waste to be abandoned and disposed in appropriate causes soil pollution, groundwater contamination, and surface water contamination, which are all extremely serious. In particular, when hazardous wastes which include toxic chemicals are distributed around the living environment even in small amounts, concentration can occur in the food chain through ecological systems, which can therefore affect human. Chromium(VI) has contaminated soil in China. We experimented to test the immobilization, chemical reduction, and soil washing methods in order to make our experiment efficient in the purification of soil contaminated with Chromium(VI), and to prove the theoretical models by experiments testing the field applications. The field experiment showed that result of experiment satisfied with the standards of China. The result of multi-stage continuous remediation reduce the Chromium(VI) concentration to 11.95 mg/kg and 14.83 mg/kg that were equivalent to 98% and 97% removal rates. This result implied we could apply multi-stage process of Chromium(VI) contaminated soil to meet the regulatory limit of Chromium(VI).

Key word : Hazardous wastes, Chromium(VI), Field experiment, Multi-stage process

1. 서 론

한국을 비롯하여 전 세계적으로 급속한 경제발전과 이에 따른 산업화로 인하여 각종 오염물질에 의한 피해가 심각해져가고 있다. 미국을 비롯한 선진국에서는 정화기술의 테마가 1세대 후처리기술, 2세대 오염방지기술을 거쳐서 최근 3세대 환경정화기술로 진입하고 있다. 수 년전부터 오염된 토양 및 지하수를 정화·재생하는데 막대한 재원과 인력을 투입하고 있다. 전 세계 오염토양 및 지하수 정화시장의 규모는 1994년 143억불, 1998년 195억불, 2001년 237억불로 계속 증가추세에 있다(산업연구원,

2004). 토양오염물질 중 중금속(6가크롬, 카드뮴, 구리, 수은, 납)의 경우에는 먹이사슬을 통한 오염된 농·수산물의 섭취로 의해 인체에 오염을 발생시킨다(고일원 외, 2004). 중금속으로 오염된 토양 및 지하수, 지표수, 해수에서 서식하는 생물들의 체내에 농축되고, 먹이사슬에 따라서 농도가 더욱 높아지게 되어 결국 인간에게 치명적인 영향을 미치게 된다(NIER, 1999). 중금속 오염토양 정화 연구는 차수벽 설치, 고정화/안정화, 화학적산화, 토양세척 공법, 식물정화기법 등의 공법연구가 활발하게 진행되고 있다. 현재 미국, 일본 등에서는 흙과 시멘트를 응결시켜 지반을 경화시키는 방법으로 토양이나 처리물을 신속하게

*Corresponding author : kimjh7811@hanmail.net

원고접수일 : 2010. 2. 2 심사일 : 2010. 2. 2 게재승인일 : 2010. 2. 25

질의 및 토의 : 2009. 4. 30 까지

고화하는 기술, 고온 수증기를 이용하여 오염물질을 제거하는 기술과 고정화/안정화 공법에 의한 처리, 토양세척을 통한 토양 재활용 등의 연구 기술이 실용화 단계에 있다. 또한, 효과적인 in-situ 처리 기법의 개발을 위한 나노 소재의 개발로 독성이 없고, 친환경적인 나노소재를 토양 또는 지하수에 주입하여 중금속 또는 유기 용제를 고정화하여 처리하는 기법이 개발되고 있다. 첨가제를 사용한 정화 기술의 경우, 미국 EPA 주관하에 민간업체 주도로 기술의 개발 및 적용을 유도하고 있으며, 캐나다는 광산의 채광활동으로 발생한 중금속 오염토양의 오염 확산을 방지하기 위해 첨가제를 사용한 연구를 수행하고 있다(국가환경기술 정보센터, 2007; 김효식 외, 2008; 과학기술부, 2000; 박익범 외, 2006; 서상기 외, 2008; EPA US, 2004).

중금속 중 6가크롬은 피부접락을 용이하게 침투하고, 생체에서의 영향력을 강하게 나타내며, 간 및 신장 장애, 내출혈, 호흡 장애를 야기하며 급성중상으로 구토 등이 발생된다. 오염범위가 비교적 넓고 피해도 크기 때문에 일찍이 여러 나라에서 관심 대상 오염물질로 분류되어 왔다(한국토양지하수환경학회편, 2003). 크롬오염지역에서는 일반적으로 6가크롬의 형태가 주로 발견되고 있다. 호기성 조건의 얇은 물에서는 주로 6가크롬이 존재하며, 혐기성 조건에서는 Fe^{2+} , S^{2-} 및 유기물과 반응하여 3가크롬으로 환원된다. 크롬의 존재형태는 Eh와 pH 조건에 영향을 받는다(Amacher et al, 1994). Chromate(CrO_4^{2-}) 이온의 경우 pH 6 근처와 산화성 조건에서 주로 존재하며 3가크롬은 pH < 4 이하에서 지배적으로 NH_3 , OH^- , Cl^- , F^- , CN^- , SO_4^{2-} 와 복합체 형태를 이루고 있다. 또한, 음이온 형태의 6가크롬은 양이온성 금속(Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{2+} 등)들을 만나 침전물을 형성하며 약산성 및 중성의 pH조건에서 토양표면의 ironoxide, ammonium oxide 등과 같이 결합하여 착화합물이 형성된다(Bartlett et al, 1998; Chirwa et al, 1997). 그러나, 산성비 등의 영향으로 낮은 pH 조건에서는 3가크롬과 6가크롬 모두 용출이 증가하게 된다. 용출된 크롬은 대부분이 저질 위에 퇴적되고 일부분이 수용성착화합물로 존재한다. 호수수 및 지하수에 유입된 6가크롬은 토양에서처럼 궁극적으로 유기물에 의해서 3가크롬으로 환원되지만 많은 시간을 필요로 한다. 예를 들어 호수에 유입된 크롬의 경우 약 4-18년 간 걸쳐서 수용상으로 존재하는 것으로 알려져 있다.(EPA US, 1999; MOCT et al, 2005; Wang et al, 1995)

본 연구는 6가크롬 오염토양을 정화하는 최적화 기술을 선정 및 최적인자를 도출하는데 있다. 실험에 활용한 정화공법은 3가지로 고정화공법, 화학적환원공법, 세척공법

을 이용하였다. 고정화공법은 주로 인회석 또는 인산염을 이용하여 금속을 안정화시켜 토양에 고정시키는 기술이다. PRB나 그라우트, 점토 등과 함께 사용되기도 한다. 화학적환원은 오염물질을 화학적으로 안정하고 유동성이 없게 비활성물질로 변화시키는 반응이다. 기름성분, 유기물이 다량 존재할 경우에는 제약을 받는다. 세척공법은 유기오염물질, 유류 및 중금속과 같은 무기물질의 정화에 효과적인 정화기술이다. 위 세가지 공법을 이용하여 6가크롬 오염토양을 정화하는 데 최적의 조건과 공법적용 기술인자를 도출하고자 한다(한국토양지하수환경학회편, 2003). 수리지질학적 특성과 오염물질의 종류 및 농도가 상이한 현장에 실제적으로 적용이 가능한 정화기술을 선정하기 위해 적용성 평가가 필요하다. 현재 상용화된 중금속 정화기술을 적용하는데 있어 정화기술이 현장의 특성의 영향을 많이 받는다. 따라서, 본 연구는 현장 조건에 적합한 기술을 찾기 위하여 6가크롬 오염토양 정화기술의 실험실과 현장에서 연구를 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험 대상 토양은 두 종류로 인위오염토양은 국내 실험실과 국내 현장실험에서 야용하였고, 실제오염토양은 중국 내 실험실에서 사용하였다. 인위오염토양은 중크롬산칼륨을 이용하여 토양을 인위적으로 오염시켜 사용하였다. 오염토양의 제조는 오염되지 않은 자연토양을 Sieve No. 4번을 통과시킨 토양을 중크롬산칼륨 시약을 이용하여 약 2,000 mg/kg으로 오염시켰으며, 자연건조 후 오염추적을 위하여 1개월간 냉장보관 후 실험에 사용하였다. 현장실험 인위오염토양은 중크롬산칼륨을 약 500 mg/kg으로 토양비율을 계산하여 건조토양과 혼합한 후 약 1개월간 보관 하여 비닐과 천으로 덮어 농도 추적을 하였고, 토양농도를 측정 후 실험에 사용하였다. 국내 실험실 실험은에서 토양오염공정시험법에 따라 실험을 수행하였고, 현장실험은 한국 토양오염공정시험법과 중국인민공화국 국가표준방법(GB/T 1555.4-1995)에 따라 분석하였다.

실제 오염토양은 중국 내 산업단지의 6가크롬 오염토양을 사용하였다. 오염토양은 크롬산염, 황산크롬, 중크롬산나트륨을 생산하였던 공장부지 토양이다. 생산과정에서 발생된 크롬폐기물을 방치하는 과정에서 토양오염이 발생하여 처리가 시급한 실정이다. 중국 내 오염토양은 중국의 시험방법에 따라 분석하였다.

Table 1. Standard of nation environment(Cr in Soil) [unit:mg/kg]

Item	Total Cr	Cr ⁶⁺	Reference
S. Korea	-	10 / 30	Measure
America	-	400	
China	400	30	Waste
Japan	-	0.05	
England	600-1000	-	
German	50-800	-	
Netherlands	380	-	
Denmark	100	-	
switzerland	75	-	
Finland	800	-	
Canada	250-800	8	
EU	80-200	-	

※ Nation Environmental Protection Act(Korea Ministry of Environment, 2000)

2.2. 실험방법

2.2.1. 물리·화학적 특성 분석

오염토양에 대한 처리효율 예측 및 효율적인 기술적용을 위하여 토양의 물리·화학적 특성을 분석하였다. 분석 항목은 pH, 토양입도, 함수율, 유기물함량, 6가크롬의 오염도를 측정하였다. pH, 함수율, 유기물함량은 토양오염공정시험법에 의거 시험하였고, 입도분석은 통일분류법(KS F 2324)을 이용하였다(NIER, 1999).

공법에 선정된 약품의 특성은 다음과 같다. 고정화의 인산칼륨은 중금속과 아정한 불용성 화합물을 형성하여 중금속 용출을 저하시킨다. CMT는 수용액 내에서 중금속과 반응하여 Metalorganic compounds 형태로 침전 고정화된다. 화학적 환원에 사용된 FeSO₄는 6가크롬 환원제로 널리 사용되고 있다(전철민 외, 2003). 토양세척제의 염산은 금속이온의 분리/제거에 주로 사용되며, Citric acid는 저분자 유기산으로 토양 내 중금속 제거에 활용되고 있다.(이민희 외, 2004; 황정성 외, 2004)

2.2.2. 정화기술 적용 회분식 실험

실험실 규모의 회분식 실험은 6가크롬으로 오염된 토양을 고정화, 화학적환원, 세척공법으로 진행 하였다. 국내에서는 인위오염토양을 사용하였고, 중국내 실험실에서는 실제 6가크롬 폐기물로 오염된 오염토양을 이용하여 실험하였다.

국내 인위오염토양 실험에서 사용된 고정화제는 인산칼륨(KH₂PO₄), CMT(Trimercapto - S- Triazine), 화학적환원제는 황산철(FeSO₄), 토양세척액은 염산(HCl), EDTA

(C₁₀H₁₆N₂O₈), Citric acid(C₆H₈O₇), 물(H₂O)을 적용하여 실험하였다. 실험은 오염토양 20 g에 중금속 고정화제, 화학적환원제, 세척액 60 mL(진탕비 1:3)를 250 mL 삼각 플라스크에 넣고 반응시켰으며, 반응기의 조건은 항온 진탕기에서 25°C, 150 rpm, 1 hr으로 유지하였다. 고정화 실험은 약품의 농도를 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%, 5.0%, 6.0%로 실험하였고, 화학적환원 실험은 약품의 농도를 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%, 2.0%, 3.0%로 실험하였다. 토양세척공법은 약품을 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%, 2.0%, 3.0%의 농도로 실험하여 최적 농도를 선정하였다. 6가크롬 시료의 분석은 한국 및 중국의 공정시험방법에 따라 수행하였고, 분석장비는 원자흡수분광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometry)를 이용하였다.

중국 내 실험실 실험은 실제 6가크롬 오염토양으로, 단일공정과 복합공정으로 실시하였다. 단일공정은 고정화, 화학적환원, 세척공법을 1회씩 적용하였고, 복합공정은 세척 2회, 세척 + 고정화, 세척 + 환원, 환원 + 고정화를 실시하였다. 복합공정은 공정은 1차 세척공법 후 타공법을 실시하였다. 6가크롬 특성상 이동성이 강하다. 따라서, 고농도 오염토양의 경우 초기 세척공정을 실시하여 용출 및 이동이 강한 오염물질에 대하여 신속한 처리를 위한 전처리 공정으로 실시하였다. 실험은 오염현장 부지의 포토(5,000 mg/kg Cr⁶⁺)를 이용 하였다. 오염토양 50 g과 용액 150 mL를 혼합하여 고정화, 화학적환원, 세척공법의 공정단계를 거친 후 중국 공정시험방법을 이용하여 분석하였다.

2.2.3. 정화기술 적용 폐수 처리 실험

6가크롬은 크롬산 이온으로 녹아 있기 때문에 알칼리성으로 처리를 하여도 침전이 되지 않는다. 6가크롬은 3가크롬으로 환원하여 수산크롬으로 침전시키는 것이 가장 일반적이다. 환원제로 사용되는 물질은 황산제일철과 아황산가스이다. 산성폐수가 발생하는 공정에서는 이것을 환원제로 재 이용 할 수 있다(Palmer et al, 1994). 본 연구에서는 재이용을 감안하여 황산철을 사용하는 방향으로 실험을 하였다. 폐수처리방식은 폐수발생량에 따라 회분식과 연속식으로 나뉘게 되는데 회분식처리는 폐수량이 많지 않을 경우에 설비비도 저렴하고 조작도 간단하다. 연속식은 1일 폐수량이 50 m³ 이상인 경우에 연속식 처리법의 반응조가 작아도 되므로 경제적이다. 세척수 농도별 처리효율을 확인하기 위해서 세척수의 6가크롬 농도를 조절하여 실험하였다. 염산으로 pH 3까지 조정 후 황산철

을 오염농도에 따른 mol 농도로 1, 2, 2.5, 3으로 투입한 후 10분간 급속교반 후 수산화나트륨을 사용하여 pH 5까지 상승시켜 상온에서 실험하였다.

2.2.4. 정화기술 현장 검증 실험

국내와 중국에서의 실험실 내 실험을 마치고, 중국 실제 오염토양을 정화하기 위한 기술검증을 위하여 현장의 Pilot 규모 장비를 이용한 실증 실험을 실시하였다. 중국 내 6가크롬 오염토양의 국내반입이 불가능하여 중크롬산 칼륨을 이용하여 오염토양(3 ton)을 제조하여 실험에 사용하였다(제조방법은 실험재료의 현장실험 인위오염토양). 토양정화장치에 사용된 공법은 4단계 다단공정으로 H₂O를 이용한 토양세척 1회, HCl을 이용한 토양세척 1회, FeSO₄를 이용한 화학적환원, CMT를 이용한 고정화 순으로 시행하였다. 오염토양을 장치에 투입하면 입자별로 습식진동에 의하여 분리가 된다. 먼저 증류수를 이용한 세척 1회, 다음으로 연속세척장치에 의한 HCl을 이용한 2차 세척을 실행한다. 연속세척장치는 1차 세척부가 병류

식으로 주입되는 오염토양과 세척액을 기계적 교반에 의한 오염토양의 원활한 파쇄와 혼합이 이루어지도록 구성 되어 있다. 2차 세척부는 1차 세척부에서 유출된 혼합오염토양에 흡착되어 있는 오염물질을 효과적인 용출 및 분리로 분리배출이 가능하도록 장치구성이 되어 있다. 3단계로 FeSO₄를 투입하여 6가크롬을 3가크롬으로 환원시키는 화학적환원 공정이 이루어지게 되고, 마지막 단계로 CMT 등을 이용한 고정화 단계를 수행하도록 갖추어진 장비를 이용하여 현장 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 물리 화학적 특성 실험 결과

실제 6가크롬 오염토양은 pH가 강알칼리성, 유기물이 약 8.68 %으로 나타났다. 자연상태의 강알칼리성 토양에서 6가크롬은 이동성이 강한 CrO₄²⁻(수용성) 형태로 존재하며 토양 내에서 크롬의 이동성도 증가하는 조건이다. 또한 입도 분석 결과 대부분 통기성이 좋은 사질토로 구성되어 있어 수용성의 오염물질(6가크롬)이 쉽게 주변지역으로 확산될 수 있는 현장조건이다. 6가크롬 오염물질의 일반적 특성을 고려한 정화공법 선정 시 화학적환원, 고정화 및 세척공법의 적용이 가능하다고 판단된다. 특히 6가크롬이 CrO₄²⁻(수용성) 형태로 존재할 경우 이동성이 높아 모래입자 크기 이상의 조립토사의 세척처리 시 효과적으로 처리가 가능하며, 6가크롬의 제거가 어려운 미세토양 함량이 적은 현장조건도 토양세척 공법 적용의 장점이라 판단된다. 세척제는 무기산, 유기산 및 물(H₂O) 등 다양한 세척제를 사용할 수 있으나, 경제성을 고려하면 물

Table 2. Operating condition of field test

Item	Condition
System	Washing(2)-Reduction-Immobilization
Stage	1: Washing by H ₂ O 2: Washing by HCl 3: Reduction by FeSO ₄ 4: Immobilization by CMT
Ratio (Soil : Solution)	1 : 3
Time	30 min/stage (2 hr/total)

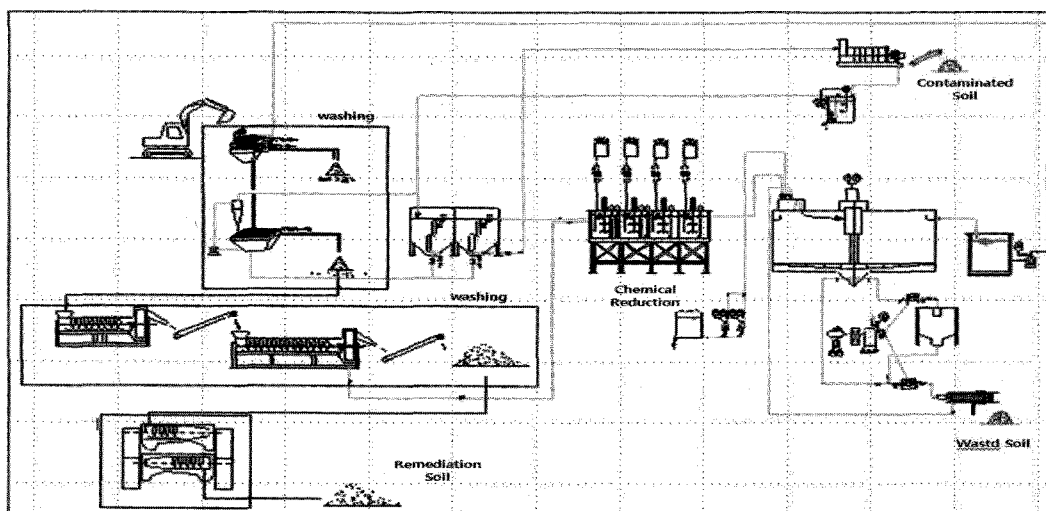


Fig. 1. Schematic diagram of Field-scale Remediation System (5 ton/hr).

Table 3. Physicochemical Characteristics of Soil [unit : mg/kg]

Item	Korea Soil	China Soil
pH	6.8	10.85
Water Content %	20.05	23.07
Organic content %	12.28	8.68
Soil Texture	Sand	Sand
Cr ⁶⁺	2,000	400-5,000
Total Cr	-	700-6,500
Cr ⁶⁺ / Total Cr	-	50-60%

(H₂O)을 사용하는 것이 유리할 것으로 판단된다. 토양세척공법 적용을 위한 토성분석은 습식입도분석으로 실시하고, 크롬의 존재 형태(연속추출)를 파악해야 한다. 고농도 오염토양은 세척공법 적용 시 정화 후 발생하는 세척수에 의해 6가크롬 슬러지(폐기물)의 발생량이 증가 할 수 있다. 따라서, 토양의 pH가 강알칼리성 상태에서 효율적인 화학적환원 및 고정화 공법 적용을 위해 pH 조절이 필요할 수 있다.

3.2. 정화기술 적용 회분식 실험 결과(Korea)

국내 실험실에서 사용한 인공오염토양은 6가크롬의 농도가 약 2,000 mg/kg으로 제조하여 실험 진행 시 중국의 실제 오염토양 초기 pH 6.8을 pH 10으로 맞추어 실험하였다. 고정화실험은 인산칼륨(KH₂PO₄), 화학적환원 실험은 황산철(FeSO₄)을 이용하였다. 고정화제의 최고 효율은 99.40% (Fig. 2), 환원제의 최고 효율은 96.88%(Fig. 3)로 매우 높게 나타났다. 고정화제는 5%, 환원제는 1%의 농도에서 가장 높은 효율을 보여주었다. 실험에 적용한 농도에서의 고정화제와 환원제의 효율은 크게 나타나지 않았다. 세척공법을 이용한 6가크롬 정화기술 실험은 4가지 용액을 이용하여 실험하였다. 실험 결과 HCl 98.82%, EDTA 94.67%, Citric Acid 85.24%, Water 96.86%로 모두 높은 처리효율을 나타내었다. 용액의 농도에 따른 제거 효율은 크지 않았다. 이는 토양의 불균질한 오염과 실험과정에서의 오차가 발생한 것으로 판단된다. HCl은 1.0%에서 가장 높은 정화효율을 나타내었고, EDTA와 Citric Acid의 경우 0.2%의 농도가 가장 높은 효율을 보여주었다. 4가지 용액 모두 6가크롬의 세척액으로써 활용 가능성이 있다고 판단된다. 6가크롬의 처리 가능성을 평가하기 위해 세척공법에서 일반적으로 사용되는 세척액인 HCl, EDTA, Citric acid, H₂O를 사용하였으며 제거효율은 HCl>H₂O>EDTA>Citric acid 순으로 나타났으며 평균 제거율로는 H₂O>HCl>EDTA>Citric acid 순이다.

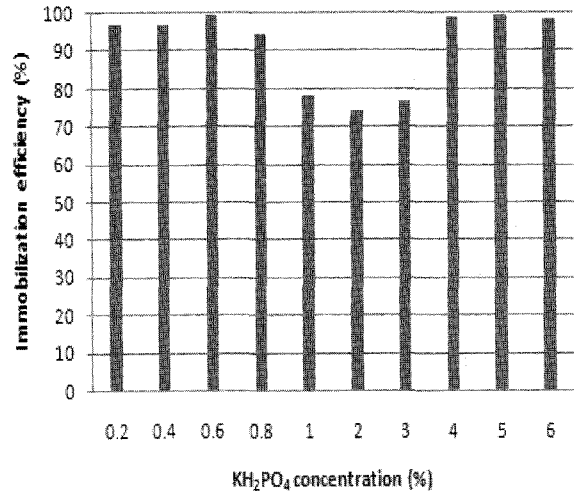


Fig. 2. Immobilization of Cr⁶⁺ contaminated soil.

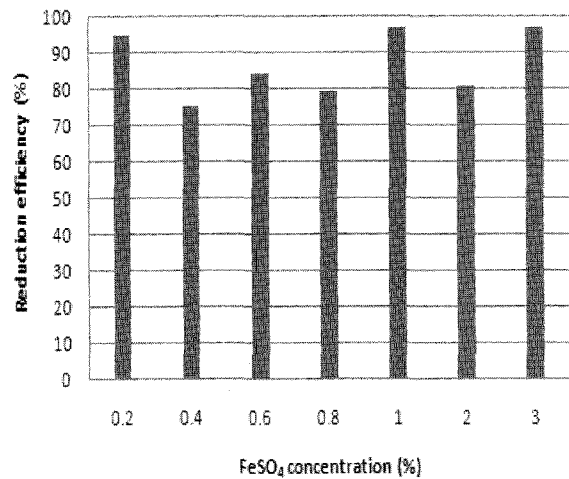


Fig. 3. Chemical reduction of Cr⁶⁺ contaminated soil.

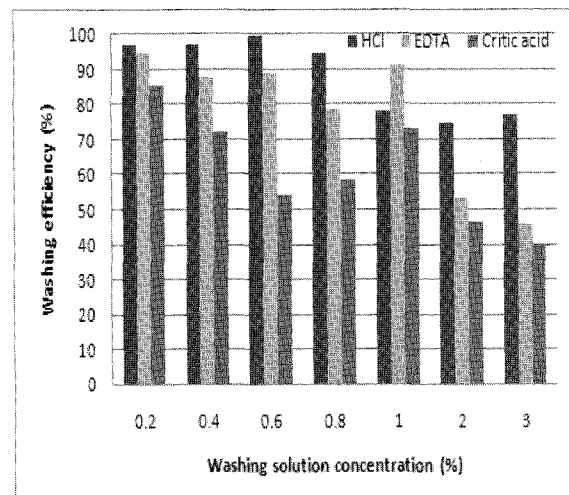


Fig. 4. Washing of Cr⁶⁺ contaminated soil.

Table 4. Result of removal efficiency in remediation technology

Remediation Technology	Removal Efficiency (%)	Ratio (Soil:Solution)
Immobilization (KH ₂ PO ₄ 5.0%)	99.40	1:3
Washing (HCl 1.0%)	98.82	
Reduction (FeSO ₄ 1.0%)	96.88	
Washing (H ₂ O 100%)	96.86	
Washing (EDTA 1.0%)	94.67	
Washing (Citric acid 1.0%)	85.24	

따라서, 사업비 절감을 위해서 세척공법 사용 시 H₂O를 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 환원실험 결과 6가크롬 평균 환원율이 86.88%로 6가크롬의 정화공법으로 적용이 가능한 것으로 나타났으며, 고정화의 경우 평균 고정화율 90.8%로 3가지 공법 중 가장 좋은 효율을 보였다. 공법 선정을 위한 효율성을 판단하면 고정화 > 세척공법(HCl) > 세척공법(H₂O) > 화학적 환원(FeSO₄) > 세척공법(EDTA) > 세척공법(Citric acid)순으로 제거효율이 높았으며 평균적으로 90% 이상의 높은 제거 효율을 보였다.

3.3. 정화기술 적용 회분식 실험 결과(China)

실제 6가크롬 오염토양을 이용하여 실험을 수행하였고, 단일공정과 복합공정으로 정화효율을 비교 검토하였다. 실험결과는 중국시험방법을 이용하여 분석한 결과이다.

고정화 실험은 인산칼륨(KH₂PO₄)과 CMT를 이용하여 실험하였고, 토양:고정화제의 비율을 1:1, 1:2, 1:3 단계별 실험하였다. 실험결과 1:3의 비율에서 인산칼륨(4%)은 82.54%, CMT(5%)는 78.29%의 고정화 효율을 나타내었다. 황산철(FeSO₄)을 이용한 화학적산화 실험 결과 1:2(토양 : 산화제), 1:3의 비율(농도 3.0%)에서 90% 이상의 처리효율을 나타내었다. 세척 실험 결과 Citric acid, EDTA, HCl 순으로 처리효율이 80.93%, 73.87%, 65.37%로 나타났다. Citric acid는 3.0%, EDTA는 1.0%, HCl은 2.0%에서 가장 높은 효율을 보여주었으나, 농도에 따른 처리효율 차이는 크지 않았다. HCl은 토양자체의 pH가 강알칼리성의 특성을 가져 처리효율이 높지 않았다고 판단된다. 제거효율을 높이기 위하여 세척액을 일정비율로 혼합하여 세척실험을 수행하였다. 실험결과는 단일 세척액을 사용한 결과와 큰 차이는 보이지 않았다. 고정화 실험에서는 혼합비율과 농도에 의한 정화효율의 큰 차이

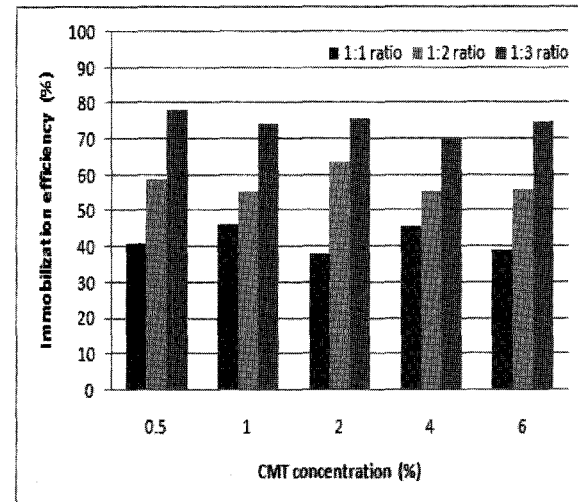
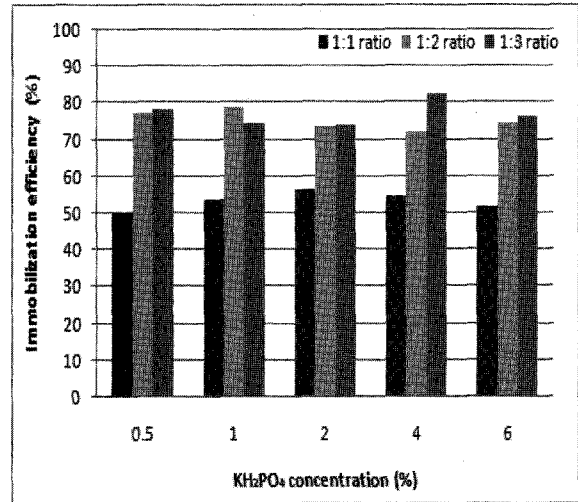


Fig. 5. Immobilization of Cr⁶⁺ contaminated soil(KH₂PO₄, CMT).

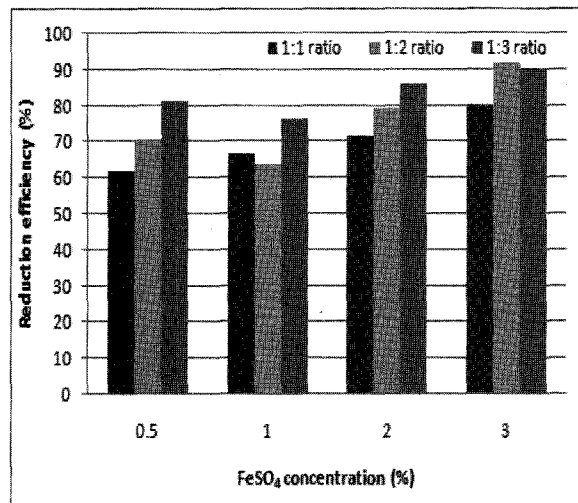


Fig. 6. Chemical reduction of Cr⁶⁺ contaminated soil.

가 보이지 않았으나 화학적환원은 혼합비율을 크게 할수록 효율이 높아지는 경향을 보여주었다.

세척 실험은 단일용액과 혼합용액을 사용하였을 경우 효율의 차이는 나타나지 않았다. 2단계 복합공정 실험은 6가크롬의 수용성을 고려하여 1차공정은 세척, 2차공정은 화학적환원, 고정화, 세척을 수행하였다. 실험 결과 [세척 + 화학적환원], [화학적환원 + 고정화], [세척 + 고정화], [세척 + 세척]의 순으로 효율이 높게 나타났다. 이때 각각 용액의 농도는 단일실험결과의 최적농도를 이용하였다. 각각의 공정 중 가장 높게 나온 복합공정 결과는 [HCl 세척 + FeSO₄ 화학적환원] 98.54%, [FeSO₄ 화학적환원 + CMT 고정화] 96.86%, [HCl 세척 + KH₂PO₄ 고정화]

92.20%, [EDTA 세척 + EDTA 세척] 90.62% 순으로 나타났다.

전체적으로 90% 이상의 효율을 보여주었고, 세척액의 종류에 따른 효율의 차이는 거의 나타나지 않았다.

3.4. 정화기술 적용 폐수 처리 실험

크롬산 염은 산성 pH, 고농도(> 1,000 mg/kg)의 조건에서는 Cr₂O₇²⁻ 형태로 존재하고, 저농도(< 1,000 mg/kg)의 경우에는 HCr⁴⁺ 형태로 존재한다(전철민 외, 2003). 앞의 실험에서 사용한 세척액의 조건은 H₂O를 이용한 것으로 세척폐액은 pH 9.5, HCl을 이용한 세척실험의 폐액은 pH 3 이하로 분석되었다. 6가크롬을 3가크롬으로 환원하여 침전시키기 위해 원수에 일정량의 FeSO₄를 투입하였다. 투입된 FeSO₄의 양은 양론식 계산에 의해 결정되는데 일반적으로 크롬 1 mol의 환원을 위해서는 3 mol의 Fe가 필요하다.

실험에서는 Fe 1~3 mol까지 실험하였다. 2.5 mol의 FeSO₄를 투입한 결과 폐액에 포함된 6가크롬의 제거효율이 약 90% 이상이었으나 실제 세척액의 크롬 농도는 8~18 mg/L 정도로 세척액의 재활용 시 문제가 발생할 수 있다. 3 mol의 FeSO₄를 투입한 결과 크롬 농도가 0.7~3.2 mg/L으로 분석되어 세척액의 재활용 부분에서도 만족할 것으로 판단된다. 침전법에 의한 세척액 처리는 강알칼리성의 세척액을 강산성으로 조절하기 때문에 현장 적

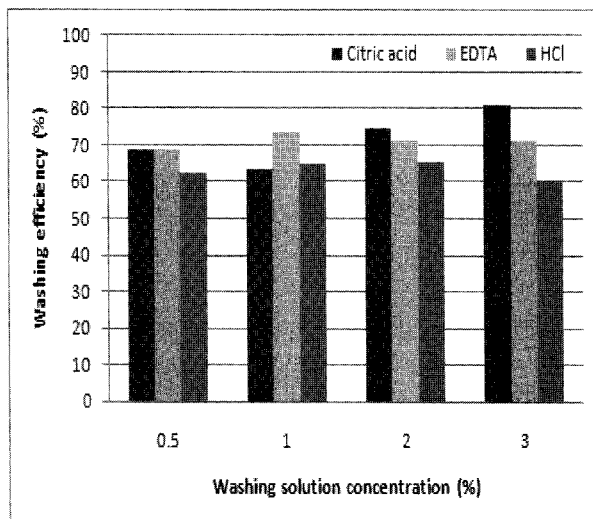


Fig. 7. Washing of Cr⁶⁺ contaminated soil.

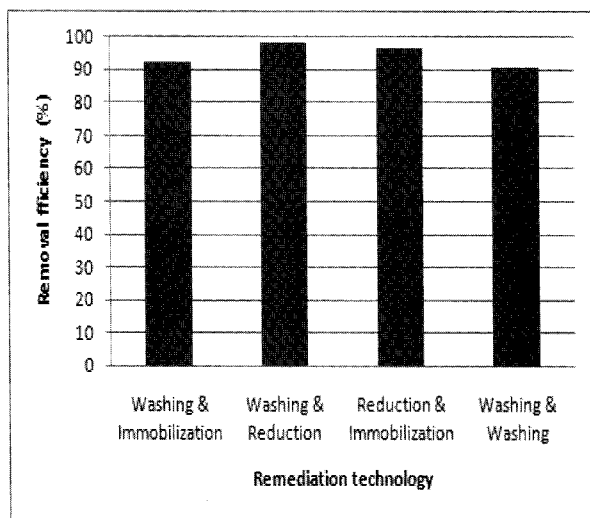


Fig. 8. Technology of combined remediated system.

Table 5. Remediation of waste solution [unit: mg/kg]

Initial Conc. (Cr ⁶⁺)	Mol ratio (Cr ⁶⁺ : FeSO ₄)	Final Conc.	Efficiency (%)
1,208	1:1	625.0	43.8
	1:2	120.5	90.0
	1:2.5	18.6	98.5
	1:3	0.7	99.9
850	1:1	420.0	50.6
	1:2	178.5	79.0
	1:2.5	11.4	98.7
	1:3	1.2	99.9
350	1:1	150.0	57.1
	1:2	29.0	91.7
	1:2.5	8.2	97.7
	1:3	4.2	98.8
120	1:1	90.0	25.0
	1:2	25.0	79.2
	1:2.5	15.2	87.3
	1:3	3.2	97.3

Table 6. Result of field test [unit :mg/kg]

Stage	Method of Korea	Method of China
Initial	480.34	489.13
1	250.40	255.29
2	50.38	62.76
3	20.92	30.71
4	11.95	14.83

용 시 약품비 증가 및 효율저하 등의 문제점이 발생하기도 한다.

이에 대한 대책으로 재사용이 가능한 이온교환수지 등을 사용하여 세척액 처리를 수행할 경우 약품비의 절약 및 효율저하 방지를 유도할 수 있는 방법을 고려할 것이다. 약 염기성 음이온교환수지를 이용하여 제거 가능한 영역은 Cl^- , CrO_4^{2-} , $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 등이 있다.

3.5. 정화기술 현장 검증 실험

현장실험은 6가크롬 오염토양에 대하여 현장에 설치 운영되고 있는 연속토양정화장치(다단공정)를 이용하여 현장 검증 실험을 시행하였다. 현장 실험 인위오염토양은 오염도가 약 Cr^{6+} 500 mg/kg으로 오염시킨 토양을 사용하였다. 공정순서는 H_2O 를 이용하여 1회 세척, HCl을 이용하여 1회 세척, $FeSO_4$ 이용한 화학적환원 1회, CMT를 이용한 고정화 공정으로 총 4단계를 시행하였다. 토양정화장치를 이용하여 검증 실험을 한 결과 6가크롬의 최종 농도는 우리나라 2지역 우려기준 15 mg/kg에는 약간 못미치며, 대책기준 45 mg/kg보다는 낮았다. 중국분석법을 이용하여 분석한 결과 14.83 mg/kg으로 나타나 중국의 법적 기준(30 mg/kg)을 만족하는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

중국 내 실제 6가크롬 오염토양은 pH(10.85)가 강알칼리성의 사질토양의 특성을 가진다. 자연상태의 강알칼리성 토양에서 6가크롬은 이동성이 강한 CrO_4^{2-} (수용성) 형태로 존재하며 토양 내에서 크롬의 이동성도 증가하는 조건이다. 입도분석결과 사질토로 구성되어 6가크롬 오염물질이 주변으로 쉽게 확산될 수 있다고 판단된다.

6가크롬 오염물질의 일반특성을 고려한 정화공법 적용 시 고정화, 화학적환원, 세척공법이 가능하다고 판단된다. 6가크롬의 수용성 형태로 존재할 경우 이동성이 높아 사질토의 세척처리 시 효과적으로 처리가 가능하며, 6가크롬의 제거가 어려운 미세토양이 적게 포함된 조건으로 세

척 공법 적용이 적절할 것이라 판단된다. 고농도 오염토양 적용 시 정화 후 발생하는 폐세척액으로 인하여 6가크롬 슬러지(폐기물)의 발생량이 증가할 수 있음을 고려하여야 한다.

국내에서 실시한 실험실 규모의 실험은 6가크롬 오염토양(인위오염토양)에 대한 공법별 정화 가능성을 평가하기 위하여 실시하였다. 결과는 3가지 공법 모두 95% 이상의 높은 정화효율을 나타내었다.

중국에서 실시한 오염토양(실제오염토양)을 이용한 실험은 고정화 40~80%, 화학적산화 60~90%, 세척 공법 60~80%의 정화효율을 나타내었다. 중국 내 법적기준을 만족하지 않는 결과를 나타내어 다단공정을 이용한 실험을 수행하였다. 공정 중 가장 정화효율이 높게 나온 복합공정 결과는 [HCl 세척 + $FeSO_4$ 화학적환원] 98.54%, [$FeSO_4$ 화학적환원 + CMT 고정화] 96.86%, [HCl 세척 + KH_2PO_4 고정화] 92.20%, [EDTA 세척 + EDTA 세척] 90.62% 순으로 나타났다. 전체적으로 90%이상의 효율을 보여주었다.

현장 검증 실험은 국내에서 정화현장에 설치된 토양정화장치를 이용하여 수행하였다(인위오염토양). 사용공법은 세척공법(H_2O) - 세척공법(HCl) - 화학적환원($FeSO_4$) - 고정화(CMT) 순으로 실시하여 현장에서의 6가크롬 정화기술에 대한 검증 실험을 하였다. 6가크롬의 수용상을 고려하여 1차 세척 후, HCl을 이용하여 2차 세척을 하여 6가크롬의 오염농도를 저감시키고, pH 조건도 낮추었다. 세척단계를 마친 토양은 $FeSO_4$ 를 이용하여 6가크롬을 3가크롬으로 환원시킨 후, CMT제품을 이용하여 고정화 공정을 마지막으로 수행하였다. 분석결과 중국 내 6가크롬 법적기준인 30 mg/kg 이하에 적합한 11.95 mg/kg을 나타내었다. 현장실험을 통하여 6가크롬을 법적기준 내로 적합하게 처리할 수 있었다. 향후 중국 현지에서의 실제오염토양을 이용한 Field-test를 시행하여 2차 기술검증을 통하여 효율성과 경제성을 평가할 계획이다.

참 고 문 헌

- 국가환경기술정보센터, 2007, 중국환경시장동향.
- 국립환경연구원, 1999, 21세기 토양환경관리를 위한 발전 방향.
- 고일원, 이철효, 이광표, 김경웅, 2004, 토양세척에 의한 비소 및 중금속 오염토양의 복원, 한국지하수토양환경학회지, 9(4), 52-61.
- 김효식, 최상일, 2008, 사격장 납 오염토양 복원을 위한 토양세척 시 HCl과 EDTA의 영향 연구, 한국지하수토양환경학회지, 13(1), 60-66.

- 과학기술부, 2000, 오염물질 지중 이동최소화 기술.
- 박익범, 김구환, 이진경, 김동기, 문희찬, 허종원, 김지형, 2006, 국내 및 외국의 토양복원 기술개발의 동향분석에 관한 연구, *경기도보건환경연구원보*, 115-119.
- 서상기, 이상화, 손정호, 장윤영, 2008, 폐광산 주변 오염토양 정화를 위한 실험모 토양세척공정 적용, *한국지하수토양환경학회지*, **9**(4), 52-61.
- 산업연구원, 2004, 환경산업기초분석.
- 이민희, 이정산, 차종철, 최정찬, 이정민, 2004, 토양 세척법과 석회를 첨가한 토양 안정화 공법을 이용한 폐광산 주변 비소 오염 토양 및 하천 퇴적토 복원, *자원환경지질*, **37**(1), 121-131.
- 중국인민공화국 국가표준방법(GB/T 1555.4-1995).
- 전철민, 김재곤, 문희수, 2003, 흑운모 및 황철석에 의한 6가 크롬의 환원 반응속도와 반응기작, *자원환경지질*, **36**(1), 39-48.
- 한국지하수토양환경학회편, 2003, 토양환경공학, 향문사.
- 황정성, 최상일, 장민, 2004, 비소로 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성연구, *한국지하수토양학 회지*, **9**(1), 104-111.
- Amacher, M.C. and Selim, H. M., 1994, Mathematical models to evaluate retention and transport of chromium(VI) in soil, *Ecol. Model*, **74**, 205-230.
- Bartlett, R.J. and James, B.R., 1998, Mobility and bioavailability of chromium in soil: In Nriagu, J.O and Nieboer, E. eds., *Chromium in nature and human environments*. John Wiley & Sons Inc. New York, 267-304.
- Chirwa, E.M.N. and Wang, Y.T., 1997, Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. in a packed-bed bioreactor, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1446-1451.
- EPA (US), 1999, An in situ permeable reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in ground water, v2 Performance monitoring, EPA, 600, R99.
- EPA (US), 2004, Bioremediation of Aresenic, Chromium, Lead, and Mercury.
- Ministry of Environment of Korea, 2000, Nation Environmental Protection Act.
- MOCT, Kwater, KIGAM, 2005, Research report on measure for worry area of contaminated ground water.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 1999.
- Palmer, C.D. and Plus, R.W., 1994, Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils, EPA, 540.
- Wang, Y.T. and Shen, H., 1995, Bacterial reduction of hexavalent chromium, *J. Ind. Microbiol.*, **14**, 159-163.