

유해원소로 오염된 토양 세척 및 세척수의 처리

양종석^{*†} · 황진민^{**} · 백기태^{***} · 권만재^{*}

*한국과학기술연구원 강릉분원
210-340 강원 강릉시 사임당로 679

**강릉원주대학교 화학신소재학과

210-702 강원 강릉시 죽헌길 7

***전북대학교 환경공학과

561-756 전북 전주시 덕진구 백제대로 567

(2013년 8월 10일 접수, 2013년 10월 3일 수정본 접수, 2013년 10월 9일 채택)

Soil Washing and Effluent Treatment for Contaminated Soil with Toxic Metals

Jung-Seok Yang^{*†}, Jin-Min Hwang^{**}, Kitae Baek^{***} and Man Jae Kwon^{*}

*KIST Gangneung Institute, 679 Saimdang-ro, Gangneung, Gangwon 210-340, Korea

**Department of Chemistry & Advanced Materials, Gangneung-Wonju National University,
7 Jukheon-gil, Gangneung-si, Gangwon 210-702, Korea

***Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University,
567 Baekje-daero, Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

(Received 10 August 2013; Received in revised form 3 October 2013; accepted 9 October 2013)

요 약

본 연구에서는 유해원소로 오염된 현장토양을 대상으로 물리적 및 화학적 토양세척공법을 적용하였을 경우, 유해원소의 처리효율과 더불어 토양세척공법에서 발생하는 폐수를 중화, 응집, 흡착 반응을 이용하여 처리할 경우를 고려하여 최적 토양세척공법의 선정방법을 평가하고자 하였다. 본 연구에서 사용한 토양에서 주된 유해원소인 비소 제거에 수산화나트륨 수용액이 황산 수용액보다 효과적이었다. 반면, 폐수 처리의 경우 수산화나트륨 수용액으로 토양 세척 시 함께 추출되는 토양유기물로 인하여 폐수처리가 복잡하고 유해원소의 제거가 잘되지 않아 세척공정의 세척제로는 산을 이용하여 토양을 세척하는 것이 좋으며, 발생하는 세척액의 pH를 6.5 이상으로 중화시켜 대부분의 유해원소를 제거할 수 있었다. 흡착제로 GFO(Granular ferric oxide)를 이용하였을 경우 비소와 납의 제거율이 뛰어났으며, 중화공정과 결합하였을 경우 대부분의 유해원소를 제거할 수 있었다. 결과적으로, 토양세척 공법 적용 시 토양의 특성에 따라 유해원소의 제거율 및 세척액의 처리 및 재이용 방법이 차이가 있으므로, 세척효율 및 세척수 처리 공정을 고려한 체계적인 최적화를 진행하여야 할 것으로 판단된다.

Abstract – This study evaluated the optimal soil washing conditions for toxic metals considering the removal efficiency of toxic metals from contaminated soils as well as from soil washing effluents. In the contaminated soils, As was the major contaminant and extracted by sodium hydroxide solution better than by sulfuric acid. However, in the case of the treatment of soil washing effluents, sodium hydroxide was less effective extractant because soil organic matter extracted by sodium hydroxide prevented the solid-liquid phase separation and toxic metal removal. In the treatment of soil washing effluents with sulfuric acid, toxic metals in the effluents were mostly precipitated at the pH above 6.5. In addition, granular ferric oxide (GFO) as an adsorbent enhanced the removal of As and Pb indicating that toxic metals in the washing effluents can be removed almost completely by the use of combined adsorption-neutralization process. This study suggests that soil washing techniques for toxic metals should be optimized based on the physical and chemical properties of the contaminated soils, the nature of chemical extractant, and the removal efficiency and effectiveness of toxic metals from the soils as well as soil washing effluents.

Key words: Adsorption, Coagulation, Heavy Metals, Neutralization, Precipitation

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: inenviron@kist.re.kr

[‡]이 논문은 KAIST 양지원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

토양오염은 산업활동(광산업, 제련업 등)과 같은 인위적인 활동에 의하여 유해원소(비소, 납, 카드뮴 등 유해금속 또는 중금속)로 토양이 오염되는 것으로 사람의 건강과 재산 및 환경에 피해를 주고 있어서 적절한 관리가 필요하다[1,2]. 특히 유해원소로 오염된 토양은 유기오염물질로 오염된 토양과 달리 토양에서 분해되거나 없어지지 않고 단지 매체간 이동만이 존재하기 때문에 토양으로부터 인체나 환경에 위해가 적절한 수준까지 감소되도록 정화를 할 필요성이 존재한다.

유해원소로 오염된 토양 정화는 생물학적, 물리적, 화학적 방법을 통하여 유해원소를 감소 및 제거하거나 위해성을 완화하는 방법을 일컫는다. 유해원소로 오염된 토양을 정화하는 방법은 토양세척법, 동전기정화, 식물을 이용한 정화, 안정화제 주입을 통한 유해원소의 안정화 등 다양한 방법인 연구되고 있으나 현장에서 주로 이용되는 방법은 경제적 및 기술적인 이유로 인하여 토양세척법이 가장 많이 이용되고 있다[1-5]. 토양세척법은 정화를 해야 하는 대상토양의 부피를 줄이는 물리적 처리와 토양에 존재하는 유해원소를 제거하는 화학적 처리를 함께 진행된다[3]. 이때 물리적 처리는 토양입자의 크기에 따라 분리를 해주는 것이 일반적이며, 물리적 처리만으로도 유해원소로 오염된 토양의 부피를 상당히 줄일 수 있다. 하지만 물리적 처리로 처리되지 않은 토양은 산, 염기, 킬레이트제 등 화공약품을 이용하여 화학적 세척을 진행하는데, 이 경우 발생하는 폐액(세척액)의 처리가 중요한 문제로 대두되고 있다. 사용되는 화공약품의 양을 줄이기 위해 폐액에서 유해원소를 제거하고 재이용하는 것이 고려되고 있으나 토양추출액의 다양한 물리화학적 특성상 유해원소의 제거가 쉽지 않은 상황이다[6-9].

토양세척공정에서 유해원소의 세척효율을 증대하는 방안에 대한 연구는 다양하게 시도되었으나 토양 세척액의 처리에 대한 연구는 토양세척에 대한 연구에 비하여 많이 되고 있지 않은 상황이다[10-18]. 일반적으로 유해원소로 오염된 토양을 세척하는 세척액으로는 염산, 황산 등 산용액, 수산화나트륨 수용액, EDTA와 같은 킬레이트제가 많이 사용되는데 사용되는 세척액에 따라서 세척용액의 처리가 달라진다. EDTA와 같은 킬레이트제를 세척액으로 이용할 경우 전기화학적 방법에 의하여 중금속을 킬레이트제에서 분리하여 침전시키고 세척액을 처리하여 재사용하는 방법이 사용되고 있다[6-9, 19-21]. 유해원소와 킬레이트제 사이의 결합력보다 높은 이온교환수지를 이용하여 중금속을 제거하고 킬레이트제를 재이용하는 방법[22]이나 계면활성제를 첨가하여 한외여과를 이용하여 농축 및 제거하는 방법[23]도 제안되었다. 생물학적 방법으로는 유기산의 일종인 구연산으로 토양을 세척하였을 경우 미생물을 이용하여 세척액의 카드뮴을 제거하는 연구도 소개되었다[24]. 산이나 염기성 용액으로 토양을 세척하였을 경우에는 중화 및 침전을 유도하여 유해원소를 제거하는 방법이 이용되고 있다[25]. 하지만 대부분의 토양세척에 대한 연구는 세척액에서 유해원소를 처리하는 공정보다 토양에서 얼마나 많

이 유해원소를 분리하여 처리할 수 있는지에 중점을 두고 있는 한계점을 가지고 있다.

본 연구에서는 유해원소로 오염된 현장토양을 대상으로 물리적 및 화학적 토양세척공법을 적용하였을 경우, 토양의 유해원소의 처리효율과 더불어 토양세척공법에서 발생하는 폐수를 중화, 응집, 흡착 반응을 이용하여 처리할 경우를 고려하여 최적 토양세척공법의 선정 방법을 평가하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 토양

본 연구에 이용한 대상토양은 A 제련소 주변의 유해원소 오염토양을 이용하였다. 토양 S1과 S2는 A 제련소 주변의 표토를 채취하여 증류수를 넣고 시중에 판매되는 10000 Gauss 자력봉을 이용하여 자력으로 분리되는 부분을 제거한 후, 0.075 mm로 체걸음하였다. 이후 오븐에서 건조한 후 토양세척실험에 이용하였다. 상기 토양은 입도분포로 살펴보면 0.075 mm 이하의 토양이 전체 토양의 절반 이상의 부피를 차지하고 있었기 때문에 일반적인 토양세척에서 사용되는 모래크기의 토양세척이 아닌 미사와 점토크기의 토양세척을 대상으로 하였다. S3 토양의 경우 A 제련소 주변의 표토를 채취하여 풍건한 후 2 mm 이하로 체걸음하여 토양세척에 이용하였다. Table 1에 본 연구에 사용한 토양의 중금속 함량을 표시하였다. 모든 토양에서 비소의 경우 토양환경보전법에 규정한 우려기준(1지역, 25 mg/kg)을 초과하고 있으며, S1과 S2에서는 구리와 납이 우려기준(1지역, 구리 150 mg/kg, 납 200 mg/kg)의 절반을 넘는 오염수치를 보이고 있다.

2-2. 토양 세척 및 세척액의 처리 방법

토양세척 및 세척액의 처리는 토양을 황산과 수산화나트륨으로 연속추출하여 유해원소의 추출효능을 파악하고, 고액분리 특성을 파악하기 위하여 추출용액 내의 토양의 침강특성을 살펴보고, 토양을 분리한 후 상등액의 유해원소를 중화침전, 응집제를 투입하여 제거, 흡착제를 이용한 제거방법을 통한 세척액 내에서 유해원소를 처리하는 방법으로 살펴보았다(Fig. 1).

산과 알칼리 용액을 이용한 토양에서 유해원소의 추출능을 알아보기 위해서, 토양에서 유해원소를 0.05 M 황산(98% H₂SO₄, 동우화인켐, Korea)과 0.05 M 수산화나트륨(NaOH, Junsei Co. Ltd., Japan) 수용액을 이용하여 추출하였다. 토양 8 g에 0.05 M 황산 내지 수산화나트륨 수용액 24 mL(고액비=1:3)을 넣고 교반기를 이용하여 150 rpm, 24 °C에서 1시간 추출 후 원심분리(3000 rpm, 20분)를 진행하여 고액을 분리하여 상등액은 pH와 중금속 함량 측정에 이용하였으며, 잔류하는 토양은 재추출에 이용하였다. 두 번째 및 세 번째 추출은 1차 및 2차 추출에서 잔류하는 토양에서 0.05 M 황산 내지 수산화나트륨 수용액을 24 mL 주입하고 1차 추출과 동일한 과정을 반복하여 진행하였다. 유해원소 분석은 고액분리 후 상등액을 0.45 µm

Table 1. Concentrations of toxic metals in soils determined by acid digestion (aqua regia)

Soil	Concentration (mg/kg)					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
S1 (<0.075 mm)	53.31	1.61	78.45	13.22	120.15	83.03
S2 (<0.075 mm)	71.34	1.71	89.97	9.11	182.43	94.28
S3 (<2 mm)	50.49	1.35	28.77	5.88	30.45	46.89

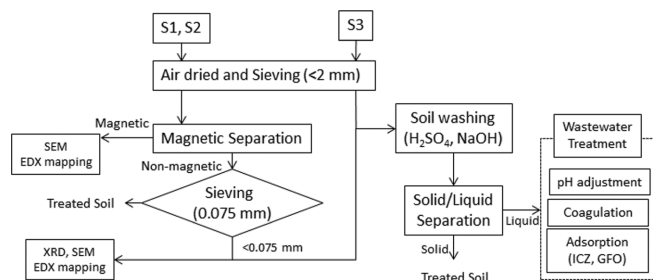


Fig. 1. Diagram of soil washing process used in this study.

실린지 필터를 이용하여 잔류하는 고형물을 제거한 후 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, 730-ES, Varian Co., USA)를 이용하여 분석하였다.

토양세척액에 존재하는 토양입자의 기본적인 침강특성을 파악하기 위하여 토양 200 g에 0.5 M 황산 내지 수산화나트륨 수용액 600 mL 을 넣고 jar tester에서 250 rpm으로 한 시간 동안 교반한 후 1 L 메스실린더에 넣고 토양세척액의 고액분리 및 토양입자의 침강특성을

살펴보았다. 이후 각 용액을 원심분리(3000 rpm, 20분)하여 고액분리하고 상등액을 세척액 처리 실험에 사용하였다.

세척수를 단순히 pH 조절만으로 세척수에 존재하는 유해원소의 함량이 어떻게 변화되는지 확인하기 위하여 토양세척수의 pH를 조절함에 따라서 pH의 변화와 유해원소의 함량의 변화를 다음과 같은 실험 방법으로 살펴보았다. 토양세척액 10 mL에 1.25 M의 황산 내지 수산화나트륨 수용액을 점진적으로 주입하면서 pH의 변화를 살펴보았다. 이후 상등액을 여과하여 유해원소의 함량을 ICP-OES를 이용하여 파악하였다.

하폐수처리시 응집제를 사용할 경우 고형물의 분리가 용이하기 때문에 응집제를 주입하여 빠른 시간에 하폐수를 처리하는 것이 일반적이다. 본 연구에서도 세척수의 pH 조절과 함께 응집제로 FeCl_3 (Junsei, Japan)와 PAC (폴리알루미늄클로라이드, Unichemical Co., Korea)를 주입하여 조절하였을 경우 세척수에 존재하는 중금속의 변화를 확인하였다. 토양세척수 5 mL에 pH 조절을 황산과 수산화나트륨을 통하여 진행하여 pH의 변화와 응집제의 양을 5, 10, 20, 50, 100, 200 mg/L로 주입하여 1시간 교반 후 원심분리를 진행하고 상

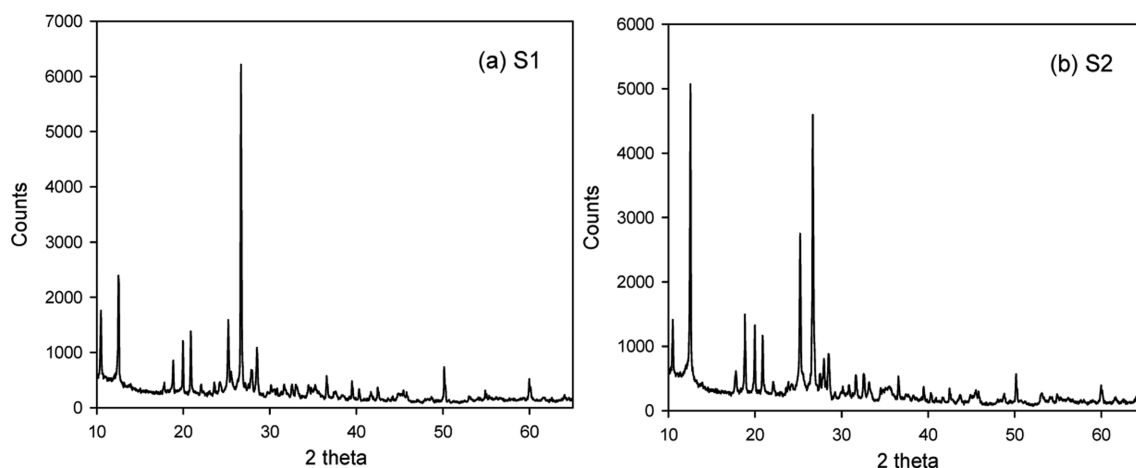
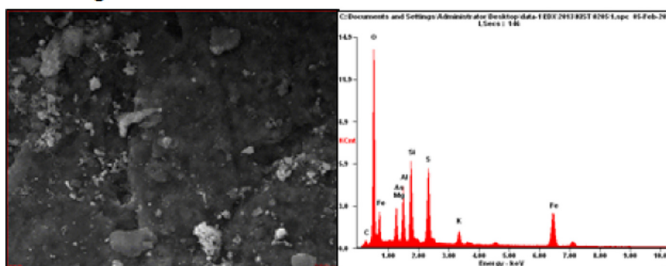
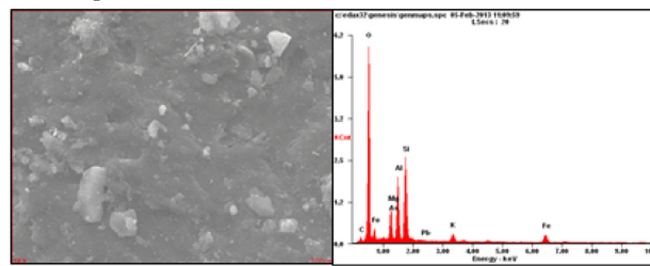


Fig. 2. XRD patterns of soil (a) S1 and (b) S2.

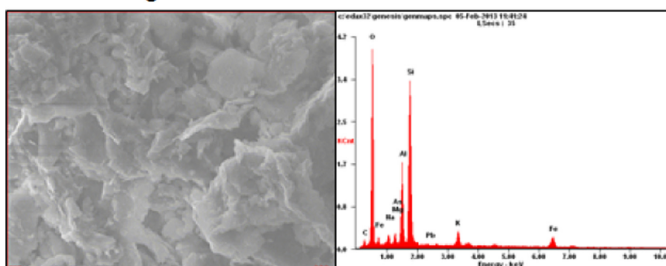
S1: Magnetic



S2: Magnetic



S1: Non-Magnetic



S2: Non-Magnetic

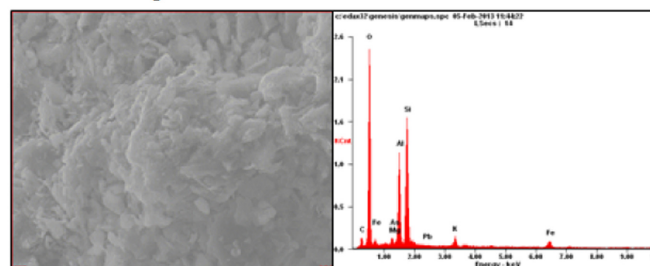


Fig. 3. SEM images and EDX patterns of S1 and S2 after magnetic separation.

등액을 ICP-OES로 분석하여 잔류하는 유해원소 농도와 pH를 파악하였다.

세척수를 처리하는 다른 방법으로 유해원소만을 흡착하는 물질을 이용하여 세척수를 처리하는 방법을 진행하였다. 흡착제로 비소제거에 효과가 있는 것으로 보고된 철코팅 제올라이트(iron-coated zeolite, ICZ)[26]와 granular ferric oxide (GFO, GEH102, GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Germany)를 이용하였다. 세척액 10 mL에 ICZ 1 g과 GFO 0.5 g을 넣고 1시간 교반 후 원심분리를 진행하고 상등액을 ICP-OES로 분석하여 잔류하는 유해원소 농도와 pH를 파악하였다.

2-3. 분석방법

토양의 기본적인 특성 및 자력선별의 효능을 파악하기 위하여 한국기초과학지원연구원 강릉센터의 XRD (X-ray Diffractometer, X'Pert Pro/MPD, PANalytical)와 FE-SEM-EDX (Field Emission Scanning Electron Microscope-Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, SU-70, Hitachi), XRF (X-ray Fluorescence Spectrometer)를 이용하여 관찰하였다. 토양 추출액의 유해원소 함량은 ICP-OES를 이용하여 분석하였으며, 추출액의 pH는 pH electrode(ROSS Ultra pH/ATC triode electrode, Thermo Scientific)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 토양의 특성

토양의 특성을 살펴보기 위하여 두 가지 토양(S1, S2)에 대해 자력선별로 분리한 후 XRD, SEM-EDX, EDX mapping을 진행하였다. 자력선별을 진행한 토양 중 자력으로 분리된 토양의 철 함량이 높은 특성을 보였으며, 주된 광물로는 철산화물(iron oxide, magnesium iron aluminum silicate hydroxide), 알루미늄실리케이트광물(sodium aluminum silicate), 실리카(silica) 등이 존재하였다(Fig. 2). 자력으로 선별된 토양의 철 함량은 XRF의 결과 약 13%이며, 비자력부분은 3~4%였다. 자력선별로 분리된 토양의 SEM 이미지를 보면 전반적으로 다양한 크기의 알갱이가 존재하며, Al, Fe, Mg 등의 함량이 높았으며, 자력을 가지지 않는 부분은 Si, Al 등이 주종으로 분포되어 판상형태의 입자들이 관찰되었다(Fig. 3). 또한 EDX mapping으로 살펴보면 철과 비소의 함께 존재하는 것이 상관관계를 가지는 것

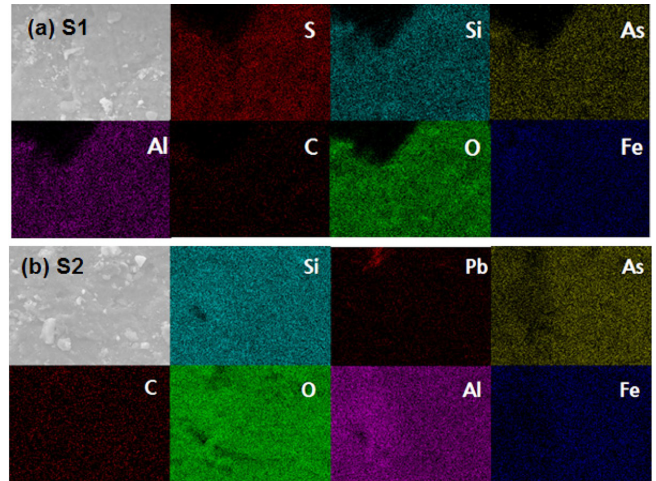


Fig. 4. EDX mapping of (a) S1 and (b) S2 soils.

으로 확인되었다(Fig. 4-5).

토양 세척의 1차적인 목표는 오염된 토양(오염토)과 오염되지 않는 토양(비오염토)을 분리하는 것이며, 추가적으로 오염된 토양에서 유해원소를 제거하는 것으로 볼 수 있다. 오염토와 비오염토의 분리는 큰 입자의 오염도가 낮고 미세입자의 오염도가 높은 일반적인 특성의 토양의 경우 토양입자를 크기에 따라 스크린과 같은 장치를 이용하여 분리해 낼 수 있다. 2차적으로 오염토에서 유해원소를 제거하는 방법은 물리적 및 화학적 방법이 이용될 수 있는데 본 연구에서 이용한 물리적 방법의 하나인 자력분리를 진행하였을 경우 자력선별을 하지 않은 것에 비하여 S1의 경우 비소가 61%의 감소, S2의 경우 17.9%의 저감 효과를 나타내었다. 이는 본 연구에서 이용한 토양이 기본적으로 철 산화물이 주종으로 이루어져 있으며 주된 오염물인 비소가 철과 결합되어 있는 부분이 많기 때문으로 판단된다.

3-2. 화학적 토양세척

물리적인 토양세척을 진행한 후에 나오는 토양에 대하여 화학적 토양세척을 황산과 수산화나트륨을 이용하여 진행하였다. 대상토양의 주된 유해원소가 비소이기 때문에 비소로 오염된 토양을 세척하는데 효과적으로 알려진 세척제로 산과 염기를 선정하였다[17,27]. 또한

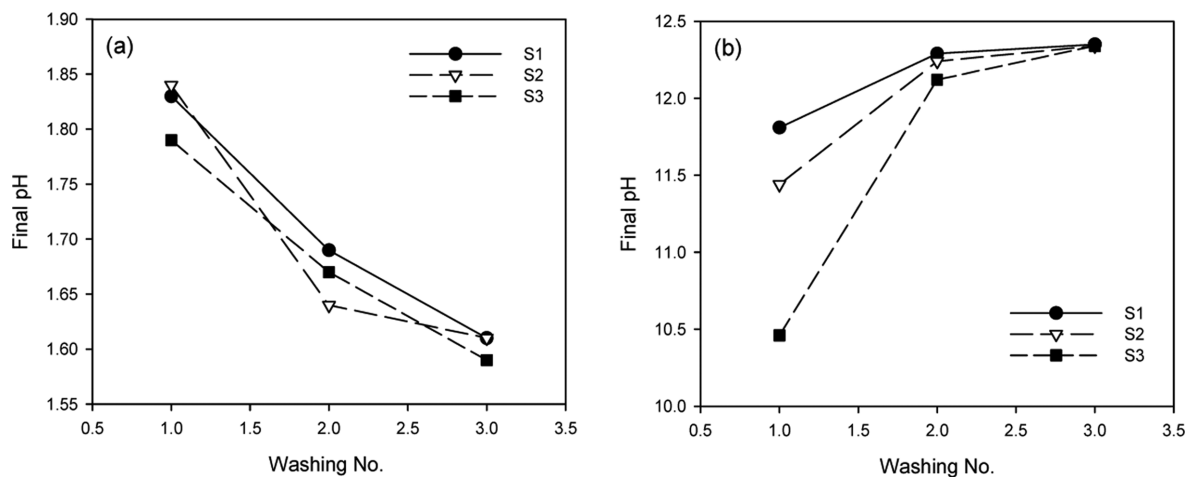


Fig. 5. pH of (a) 0.05 M H₂SO₄ extractant and (b) 0.05 M NaOH extractant by three washing cycles.

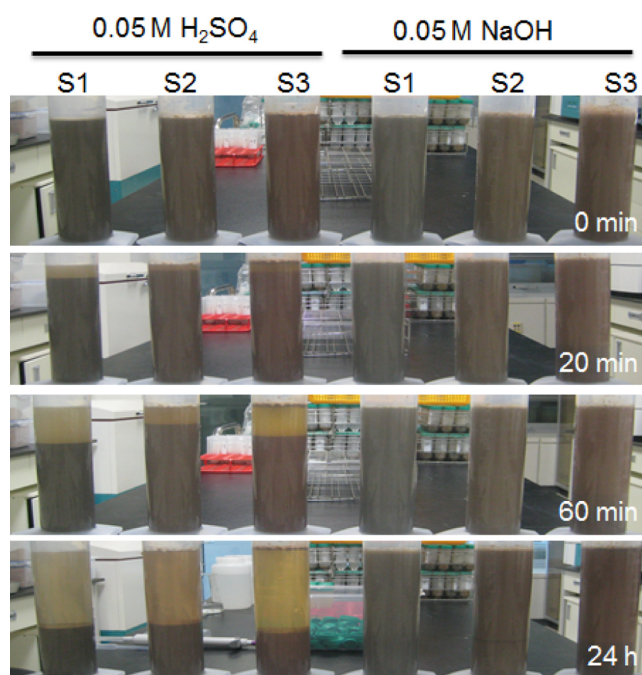
Table 2. Concentrations of toxic metals in (a) 0.05 M H₂SO₄ extractant and (b) 0.05 M NaOH extractant by three washing cycles

Extractant	Soil	Washing No.	Concentration in extractant (mg/L)					
			As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
0.05 M H ₂ SO ₄	S1	1	2.301	0.147	6.412	0.663	2.790	6.283
		2	2.179	0.055	3.329	0.315	2.401	3.224
		3	1.989	0.027	1.891	0.173	1.965	1.853
	S2	1	1.129	0.203	10.598	0.293	3.058	6.667
		2	2.008	0.073	5.208	0.130	2.801	2.968
		3	2.381	0.033	2.707	0.075	2.468	1.586
	S3	1	0.375	0.029	1.691	0.125	0.587	4.480
		2	0.558	0.010	1.213	0.049	0.711	1.283
		3	0.721	0.005	0.777	0.026	0.641	0.507
0.05 M NaOH	S1	1	3.745	0.008	0.705	0.072	0.592	0.287
		2	2.205	0.008	0.562	0.071	0.572	0.317
		3	1.227	0.002	0.309	0.023	0.181	0.094
	S2	1	3.252	0.027	2.729	0.207	1.857	1.093
		2	3.298	0.036	1.801	0.257	2.682	1.657
		3	1.794	0.010	0.808	0.074	0.785	0.448
	S3	1	2.055	0.034	2.083	0.374	0.918	1.400
		2	1.576	0.021	1.281	0.240	0.549	0.973
		3	0.817	0.009	0.468	0.105	0.236	0.446

실제 현장에서 반응용기의 부식 등의 이유로 0.05 M의 농도를 이용하여 토양세척 효능을 살펴보았다.

황산을 이용하였을 경우에 전체적으로 모든 유해원소(As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)가 용출이 되고 있으며, 수산화나트륨 수용액을 이용하였을 경우에는 비소에 대한 용출이 가장 컸다(Table 2). 일반적으로 황산의 경우 H⁺에 의한 유해원소의 용출과 더불어 황산염과 비소이온의 토양에서의 치환에 의하여 비소가 탈착이 되며, 수산화나트륨 수용액을 이용할 경우 OH⁻와 비소이온 간의 치환에 의하여 토양에서 비소가 제거되는 것으로 알려져 있다[27]. 본 연구에서도 이와 유사한 결과를 얻었으며, S1 토양의 비소의 경우 황산으로 한번 세척 시 약 12%의 비소가 제거되었으며 세 번 세척에 36.4%의 비소가 제거된 반면 수산화나트륨 수용액으로 세척 시 세 번 세척에 총 40.4%가 제거되는 특성을 보였다. S2 및 S3의 토양의 경우에는 황산으로 세 번 세척 시 비소가 31.1, 9.8% 제거되었으나 수산화나트륨으로 제거 시에는 47.0, 26.4%가 제거되었다. 결과적으로 비소의 제거만을 살펴 보았을 경우에는 수산화나트륨 수용액을 이용한 경우가 황산을 이용한 경우보다 효과적임을 알 수 있다.

비소를 제외한 다른 유해원소를 살펴보았을 경우, S1 토양에 대하여 황산으로 세 번 세척 시 제거율이 17.9-44.5%를 보였으나 수산화나트륨 수용액으로 추출 시 2.5-6.0%의 제거율을 보였다. S2 토양도 S1 토양과 비슷한 경향성을 보여주고 있으나 S3 토양의 경우 유해원소에 따라 Cd, Cu, Ni의 경우 수산화나트륨 수용액이, Zn의 경우 황산 수용액의 제거율이 높은 경향을 보였다. 이는 S3의 경우 자력선별과 같은 물리적 처리를 하지 않고 바로 세척이 이루어졌기 때문에 물리적 처리를 거친 S1과 S2와 차이가 발생하는 것으로 판단된다. 이상의 결과에서 살펴보았을 경우 토양의 세척효율적인 측면에서는 황산수용액보다는 수산화나트륨 수용액이 주된 오염원이며 규제치를 초과한 비소의 제거에 효과적으로 보인다. 하지만 앞서 언급한 바와 같이 토양에서 유해원소의 세척효율뿐만 아니라 세척수의 처리 등 전체적인 공정을 고려한 유해원소의 제거율을 고려할 필요성이 존재한다.

**Fig. 6. Sedimentation characteristics of soil extracted with H₂SO₄ and NaOH.**

3-3. 화학적 토양세척수의 처리

일반적인 토양세척공정에서 발생하는 토양 세척수를 재이용하기 위해서는 사이클론 등을 이용하여 세척액(토양+세척수)을 고액분리하고 상등액에서 유해원소를 제거한 후 용액을 다시 토양세척수로 사용하게 되는데, 이때 고액분리 과정에서 토양의 침전속도 및 고액분리능이 매우 중요한 요소가 된다. 이를 파악하기 위하여 실제 고액분리가 어느 정도 빨리 진행될 수 있으며, 현장에서 사이클론을 통하여 고액분리를 진행할 경우 고액분리의 가능성을 타진하기 위하여 세척액의 침전능을 살펴보았다. Fig. 6에서 보이는 것과 같이 황산으

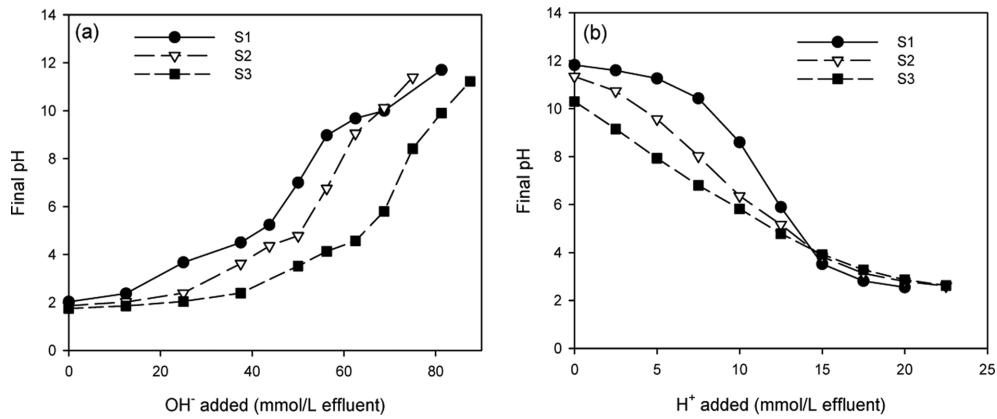


Fig. 7. Neutralization capacity of soil washing effluents: (a) 0.05 M H_2SO_4 extractants and (b) 0.05 M NaOH extractants.

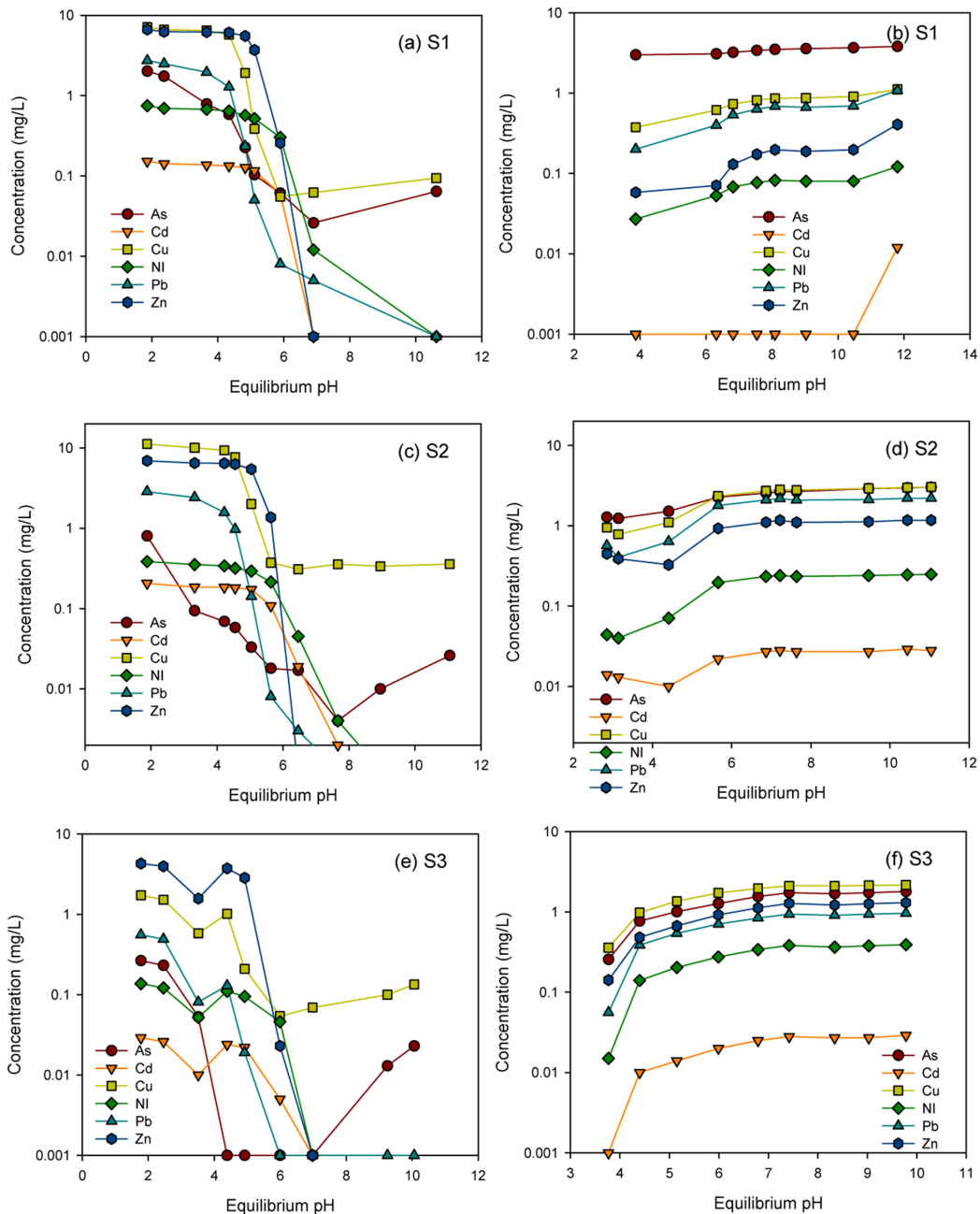


Fig. 8. Concentration of toxic metals in the extractants after pH adjustment using (a,c,e) 0.05 M H_2SO_4 extractant and (b,d,f) 0.05 M NaOH extractant for (a,b) S1, (c,d) S2, and (e,f) S3.

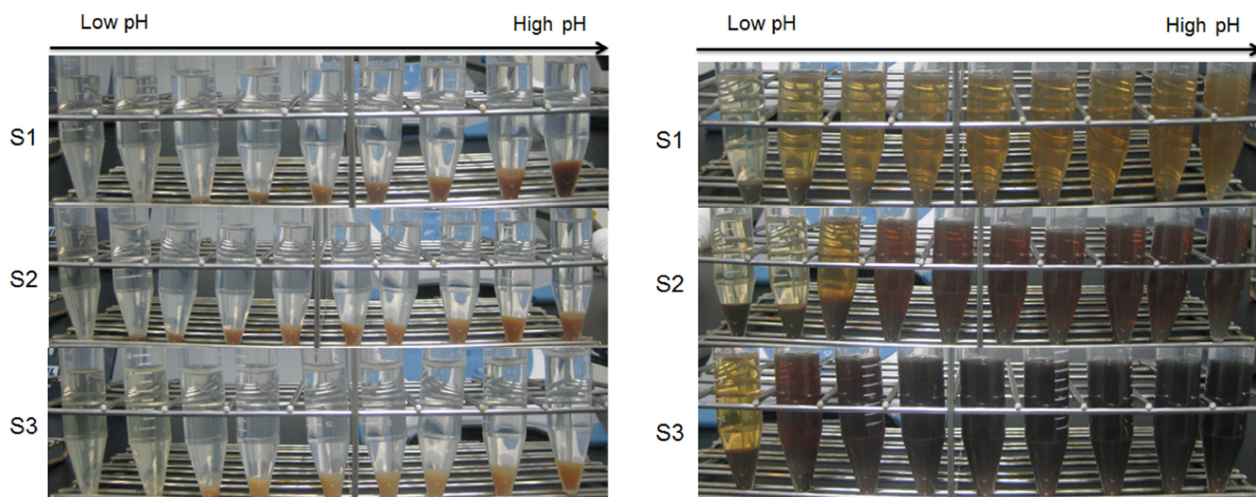


Fig. 9. Sedimentation characteristics of soil extractant (left: H_2SO_4 extractant, right: NaOH extractant) after pH adjustment.

로 세척을 진행하였을 경우는 토양의 침전이 쉽게 진행되어 고액분리가 잘 진행되는 반면 수산화나트륨 수용액으로 세척을 진행한 토양의 경우 고액분리가 되지 않는 특성을 보였다. 수산화나트륨 수용액으로 토양을 세척한 경우에는 토양의 유기물의 다량 침출되었으며 원심분리를 진행하였더라도 토양 입자의 침전이 완벽하게 진행되지 않는 특성을 보였다. 결론적으로 토양세척을 진행할 경우에 폐수처리 및 고액분리 관점에서 수산화나트륨 수용액을 사용하는 것 보다는 황산을 이용하여 세척하는 것이 보다 효율적으로 판단되며, 수산화나트륨 수용액을 사용하였을 경우 침출되는 유기물(휴민, 휴믹산, 펙틴산 등)의 적절한 전처리가 필요한 것으로 판단된다.

세척액에서 유해원소만을 제거하고 다시 토양 세척액으로 재이용하기 위하여 pH 조절만으로 유해원소의 제거능을 살펴보았다. 세척액을 중화하기 위하여 들어가는 화공약품의 가격을 고려하여 필요한 약품의 양을 알아보았을 때 토양의 특성에 따라 달랐으며, $\text{S3} > \text{S2} > \text{S1}$ 순으로 중화에 필요한 화공약품이 더 많이 필요하였다 (Fig. 7). 이는 토양의 완충능과 상관관계가 있는 것으로 판단된다. 토양 추출액에 비소의 함량은 황산 추출 시 최대 2.4 mg/L, 수산화나트륨 수용액 추출 시 최대 3.7 mg/L의 함량을 보였으며 (Table 2), 황산세척용액에서 pH를 높여줄수록 침전물의 양이 많아지며 유해원소 제거도 높아졌으며, 또한 세척액이 맑고 투명하게 분리되었다 (Fig. 8,9). 반면 수산화나트륨 수용액 세척액은 pH를 낮출수록 침전물이 생성되나 전반적인 pH 범위에서 흑갈색을 띠며, 침전분리가 용이하지 않았다 (Fig. 8,9). 단순한 pH 조절만으로 세척액의 중금속 처리를 살펴보았을 경우 황산 세척 시 pH를 7 이상으로 높여 주어야 전체 중금속이 모두 0.1 mg/L 이하로 제거되었고, 수산화나트륨 수용액으로 세척된 용액은 pH를 변화시켜 주어도 중금속의 제거에는 큰 영향이 없었다 (Fig. 8). 특히, 사용된 토양의 주된 유해금속인 비소의 경우에도 pH를 증가시키기에 따라 초기 0.27~2.01 mg/L였던 세척액 내의 농도가 pH를 7~8 사이로 중화시켜 주었을 경우 모든 토양 세척수에서 0.026 mg/L 이하의 수준으로 떨어졌다. 그러나, 비소의 경우 pH를 9 이상으로 높여주었을 경우 침전되지 않고 용액에 존재하는 비소의 양이 소량 증가하는 특성을 보였다.

세척수의 pH 조절과 함께 응집제로 FeCl_3 와 PAC (폴리알루미늄

클로라이드)를 주입하여 조절하였을 경우 세척수에 존재하는 중금속의 변화를 확인하였다. 응집제를 추가하는 것과 추가하지 않고 pH만 조절한 경우 중금속의 제거에서는 큰 영향이 없었으나, 침전특성에서 응집제를 추가할 경우 침전물의 침전하는 속도가 더욱 빨라지는 양상을 보였다. 하지만 응집제를 많은 양 투입하였을 경우 (>200 mg/L), 세척액의 종류에 따라서 중금속이 제거가 저해되는 양상을 보이기도 하였다. 황산으로 세척한 토양 세척액의 경우는 침전을 진행한 이후에 상등액이 맑고 pH의 비소, 구리, 납의 경우 약 5 이상, 카드뮴, 니켈, 아연의 경우 pH가 약 6.5 이상일 경우 폐수의 재이용이 가능할 것으로 판단되므로 전체적인 유해원소를 모두 제거하기 위해서는 응집제를 투입하더라도 최소 pH를 6.5 이상으로 상승시켜야 하는 것으로 보인다. 수산화나트륨 수용액으로 토양세척을 진행한 세척액의 경우는 응집제 투입과 pH 조절을 모두 진행하였으나 전체적으로 오염물의 농도가 떨어지는데 한계가 존재하였다. 수산화나트륨 수용액으로 인한 토양유기물의 추출이 진행되었으며, 토양유기물이 전반적인 중금속의 침전을 방해하는 요인으로 작용하는 것으로 판단된다. 따라서 유해원소를 일정기준 이하로 제거하기 위해서는 pH 4 이하로 떨어뜨려서 침전을 유도하여야 하였다.

pH 조절을 위해서는 많은 양의 중화제를 사용할 필요성이 존재하므로 재사용이 가능한 흡착제를 이용하여 유해원소의 제거가 가능한가를 타진하였다. 본 연구의 대상토양에서는 유해원소 중 비소제거에 효과가 있는 것으로 보고된 철코팅 제올라이트(ICZ)와 granular ferric oxide (GFO)를 이용하였다 (Fig. 10,11)[26]. 황산으로 추출한 세척액에 대하여 ICZ는 비소의 흡착에 효과가 있었으나 약 절반의 비소를 흡착하였으며, GFO는 pH를 조절하지 않고도 대부분의 비소를 흡착하였다 (Fig. 10). GFO의 경우 비소 이외의 구리, 니켈, 아연의 경우 pH를 조절하지 않았을 경우 흡착능이 낮았으나 pH를 증가시켰을 경우 흡착능이 급격히 증가하였다 (Fig. 10(3)). 반면, 수산화나트륨 수용액으로 세척한 세척액의 경우에는 전체적으로 ICZ와 GFO 모두 유해원소의 흡착률이 높지 않았다. 황산으로 세척한 세척액의 경우 GFO와 세척액의 고액비를 달리하였을 경우 납과 비소의 경우 흡착률이 고액비에 따라 크게 차이가 있었으며 이는 GFO가 납과 비소의 흡착에 효율적임을 보여준다 (Fig. 11). 세척액과 GFO의 비율이 S1 토양의 경우에는 1:50 이상, S2 토양의 경우 1:100, S3 토양의 경우

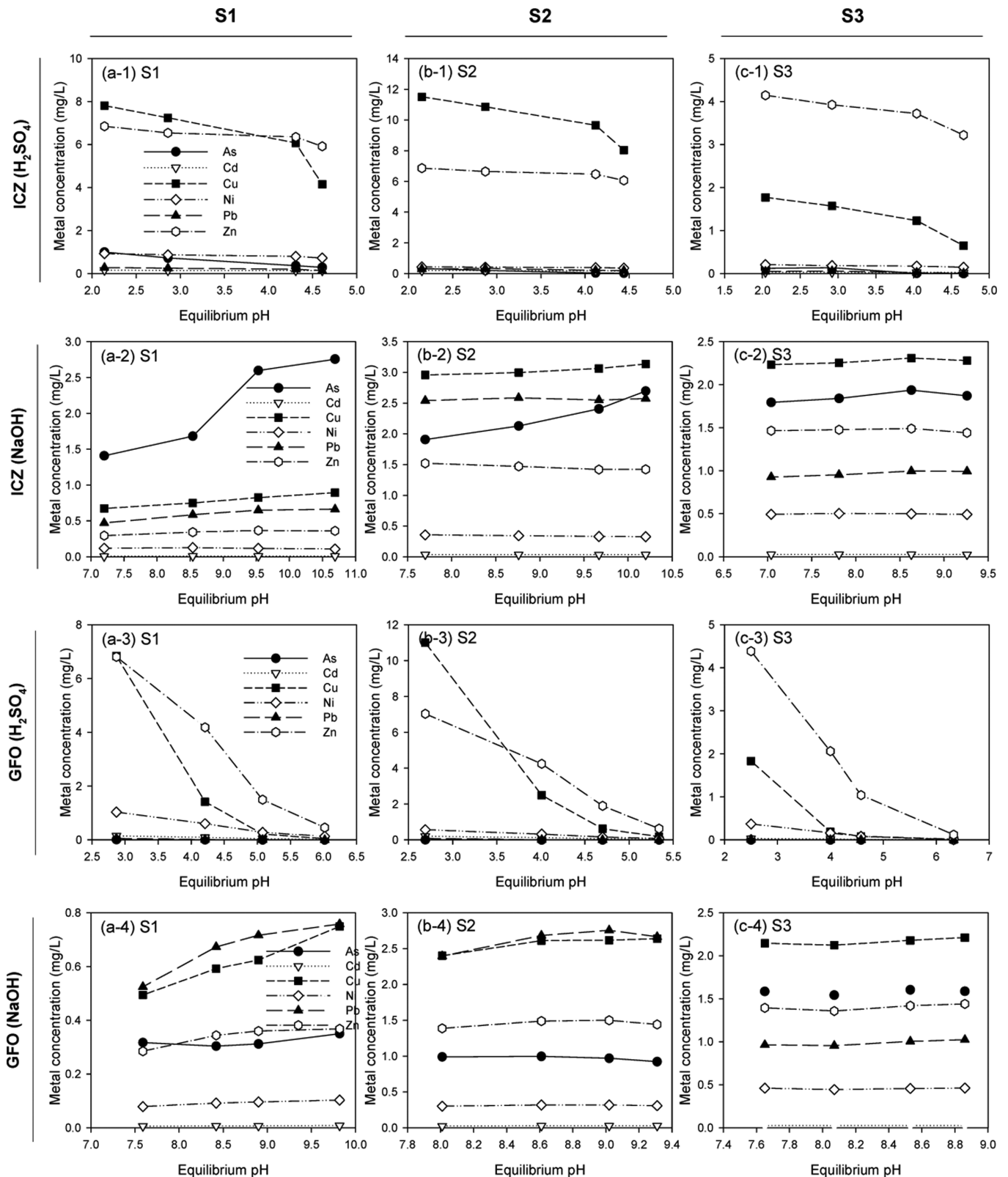


Fig. 10. Concentrations of toxic metals after (1,2) 1.0 g ICZ and (3,4) 0.5 g GFO additions in 10 mL soil washing effluents using (1,3) 0.05 M H_2SO_4 extractant and (2,4) 0.05 M NaOH extractants for (a) S1, (b) S2, and (c) S3 soils.

1:200일 경우에 비소의 흡착이 대부분 이루어져 제거되었다. 흡착제의 재사용 측면에서 보았을 경우 ICZ를 사용하였을 경우 흡착을 진행한 이후 ICZ에 코팅된 철이 떨어져나가는 현상이 있었으나 GFO는

외형상 큰 변화는 없었다. 또한 황산 세척액의 경우에는 고액분리가 잘되는 것에 반하여 수산화나트륨 수용액 세척액의 경우 고액분리가 잘되지 않는 특성을 보여주었다.

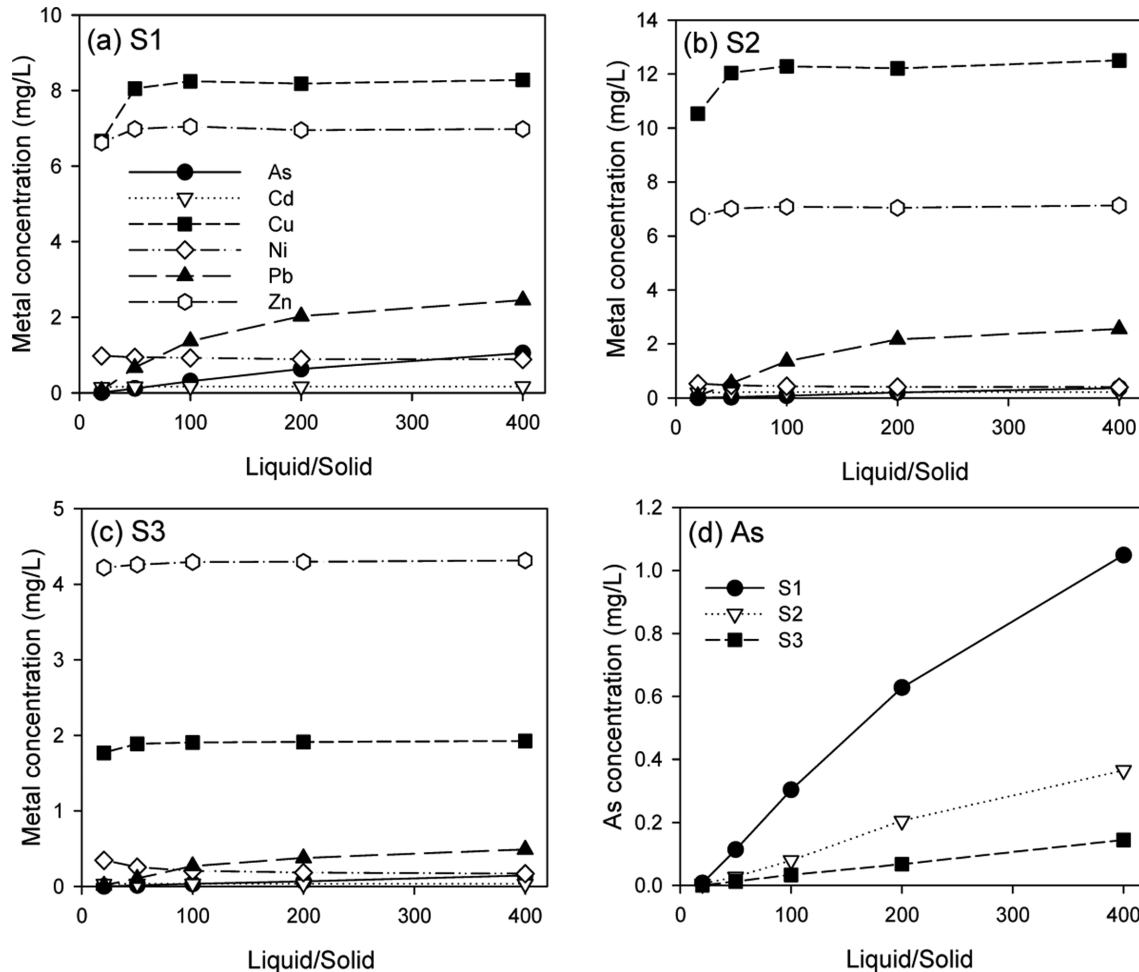


Fig. 11. Concentrations of toxic metals in the 0.05 M H₂SO₄ extractants after adsorption by GFO with various liquid/solid (L/S) ratios.

4. 결 론

본 연구에서는 물리화학적 공정인 토양세척공정에서 유해원소로 오염된 토양을 세척 시 발생하는 폐수의 처리 관점에서 살펴볼 경우, 세척공정의 세척제로는 산을 이용하여 토양을 세척하는 것이 좋으며, 발생하는 세척액의 pH를 6.5 이상으로 끌어올리는 중화공법을 이용하는 것이 최적화된 조건이었다. 특히, 토양에서 비소의 세척에 수산화나트륨 수용액이 황산보다 효과적이거나 수산화나트륨 수용액으로 토양 세척 시 함께 추출되는 토양유기물로 인하여 폐수처리가 복잡하고 유해원소의 제거가 잘되지 않아 세척액의 재이용에 많은 제한이 있는 것으로 판단된다. 발생하는 세척액의 처리를 위하여 응집제는 중화 시 침전속도를 가속화하기 위하여 사용할 수 있으나, 응집제를 이용하였을 경우 pH 조절만으로 토양세척액을 처리한 것과 별반 차이점을 확인할 수 없었으며, 응집제는 단지 침전물의 침전속도를 상승하는 용도로 사용될 수 있으며, 추가적으로 황산을 이용한 토양세척액의 처리에서는 응집제는 100 mg/L 이하의 FeCl₃나 PAC를 사용하는 것이 적절할 것으로 보인다. 흡착제를 이용하여 토양세척액의 유해원소 처리 시 흡착제 중 GFO는 비소 제거능력이 뛰어나나 다른 중금속의 흡착능이 떨어지는 문제가 존재하였으며, 중화와 GFO 흡착공정을 함께 이용하였을 경우 대부분의 중금속을 제거할 수 있었다. 결과적으로, 유해원소로 오염된 토양을 산이나 염기용액

을 이용하여 토양세척공정을 적용할 경우에 토양에서 유해원소를 제거되는 효율뿐만 아니라 토양세척액의 처리와 재이용까지 함께 고려되어야 하며, 성공적인 공법의 적용을 위해서는 각각의 토양의 특성에 따라서 세척액의 효율적인 처리 및 재이용방안이 다르므로 토양세척공법의 전체적인 공정 최적화를 진행하여야 할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업(2013000540005, 2013000540002)”으로 지원받은 과제입니다.

References

1. Mulligan, C. N., Yong, R. N. and Gibbs, B. F., “Remediation Technologies for Metal-contaminated Soils and Groundwater: A Nevaluation,” *Eng. Geol.*, **60**, 193-207(2001).
2. Abumaizar, R. J. and Smith, E. H., “Heavy Metal Contaminants Removal by Soil Washing,” *J. Hazard. Mater.*, **70**, 71-86(1999).
3. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G. and Richer-Lafleche, M., “Soil Washing for Metal Removal: A Review of Physical/chemical Technologies and Field Applications,” *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31(2008).

4. Yang, J.-W. and Lee, Y.-J., "Status of Soil Remediation and Technology Development in Korea," *Korean Chem. Eng. Res. (HWA-HAK KONGHAK)*, **45**(4), 311-318(2007).
5. Li, F., Bade, R., Oh, S. and Shin, W. S., "Immobilization of Heavy Metals in a Contaminated Soil Using Organic Sludge Char and Other Binder," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(10), 1362-1372(2012).
6. Demir, A. and Koleli, N., "The Sequential Use of Washing and an Electrochemical Reduction Process for the Remediation of Lead-contaminated Soils," *Environ. Technol.*, **34**, 799-805(2013).
7. Lim, M. and Ahn, J.-W., "Chemical Remediation and Recirculation Technologies of Wastewater from Metal-contaminated Soil Washing," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **20**, 28-39(2011).
8. Pocięcha, M. and Lestan, D., "Using Electrocoagulation for Metal and Chelant Separation from Washing Solution After Edta Leaching of pb, zn and cd Contaminated Soil," *J. Hazard. Mater.*, **174**, 670-678(2010).
9. Pocięcha, M. and Lestan, D., "Electrochemical Edta Recycling with Sacrificial al Anode for Remediation of pb Contaminated Soil," *Environ. Pollut.*, **158**, 2710-2715(2010).
10. Lee, J.-H. and Park, K.-S., "Comparison of Soil Washing for Heavy Metal Contaminated Shooting Range Using Various Extracts," *Economic and Environmental Geology*, **43**, 123-136(2010).
11. Lee, I.-H. and Seol, M.-S., "A Study on the Remediation of Lead Contaminated Soil in a Clay Shooting Range with Soil Washing," *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **15**, 23-31(2010).
12. Kim, T. and Kim, M.-J., "Remediation of Mine Tailings Contaminated with Arsenic and Heavy Metals: Removal of arsenic by Soil Washing," *J. of KSEE*, **30**, 808-816(2008).
13. Kim, H.-S. and Choi, S.-I., "Effects of Hcl and Edta On Soil Washing to Remediate Lead-contaminated Soil in a Firing Range," *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **13**, 60-66(2008).
14. Han, K.-W. and Shin, H.-M., "Fractionation and the Removal of Arsenic-contaminated Soils Around Dalchen Mine Using Soil Washing Process," *Journal of the Environmental Sciences*, **17**, 185-193(2008).
15. Baek, K., Kim, D.-H., Seo, C.-I., Yang, J.-S. and Lee, J.-Y., "Remediation of pb-contaminated Soil by Soil Washing Using Hydrochloric Acid," *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **12**, 17-22(2007).
16. Hwang, S.-S., Lee, N.-S. and Namkoong, W., "The Extraction Characteristics of Metal-contaminated Soil by Soil Washing," *J. of KSEE*, **27**, 1072-1080(2005).
17. Ko, I., Lee, C.-H., Lee, K.-P. and Kim, K.-W., "Remediation of Soils Contaminated with Arsenic and Heavy Metals by Soil Washing," *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **9**, 52-61(2004).
18. Hwang, J.-S., Choi, S.-I. and Jang, M., "Application of Soil Washing Technology for Arsenic Contaminated Soil," *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **9**, 104-111(2004).
19. Voglar, D. and Lestan, D., "Electrochemical Separation and Reuse of Edta After Extraction of cu Contaminated Soil," *J. Hazard. Mater.*, **180**, 152-157(2010).
20. Pocięcha, M. and Lestan, D., "Edta leaching of Cu Contaminated Soil Using Electrochemical Treatment of the Washing Solution," *J. Hazard. Mater.*, **165**, 533-539(2009).
21. Finzgar, N. and Lestan, D., "The Two-phase Leaching of pb, zn and cd Contaminated Soil Using Edta And Electrochemical Treatment of the Washing Solution," *Chemosphere*, **73**, 1484-1491(2008).
22. Hasegawa, H., Rahman, I. M. M., Nakano, M., Begum, Z. A., Egawa, Y., Maki, T., Furusho, Y. and Mizutani, S., "Recovery of Toxic Metal Ions from Washing Effluent Containing Excess Aminopolycarboxylate Chelant in Solution," *Water Res.*, **45**, 4844-4854(2011).
23. Jung, J., Yang, J. S., Kim, S. H. and Yang, J. W., "Feasibility of Micellar-enhanced Ultrafiltration (meuf) for the Heavy Metal Removal in Soil Washing Effluent," *Desalination*, **222**, 202-211(2008).
24. Jeong, J.-H., Seo, P.-S., Kong, S.-H., Seo, S.-W., Kim, M.-K., Lee, J.-Y. and Lee, S.-S., "The Biological Treatment of Soil Washing Water Contaminated with Heavy Metal," *J. of KSEE*, **28**, 1222-1227(2006).
25. Jang, M., Hwang, J. S., Choi, S. I. and Park, J. K., "Remediation of Arsenic-contaminated Soils and Washing Effluents," *Chemosphere*, **60**, 344-354(2005).
26. Jeon, C.-S., Baek, K., Park, J.-K., Oh, Y.-K. and Lee, S.-D., "Adsorption Characteristics of As(V) on Iron-coated Zeolite," *J. Hazard. Mater.*, **163**, 804-808(2009).
27. Yang, J.-S., Lee, J. Y., Baek, K., Kwon, T.-S. and Choi, J., "Extraction Behavior of as, pb, and zn from Mine Tailings with Acid and Base Solutions," *J. Hazard. Mater.*, **171**, 443-451(2009).