

폐 철광산 주변 비소로 오염된 토양에 대한 연속 세척기법의 적용

황정성 · 최상일* · 한상근

광운대학교 환경공학과

Sequential Washing Techniques for Arsenic-Contaminated Soils near the Abandoned Iron-Mine

Jung-Sung Hwang · Sang-il Choi* · Sang-Geun Han

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

Several tests were conducted to determine the optimum operational conditions of soil washing techniques for floc-forming arsenic-contaminated soils, collected from D abandoned Iron-mine in Korea. The optimum cut-off size was 0.15 mm (sieve #100), about 94% of the mass of soils. Both sodium hydroxide and hydrochloric acid were effective to remove arsenic and the optimum mixing ratio (soil [g] : washing solution [mL]) was 1:5 for both washing agents. Arsenic concentrations, determined by KST Methods, for the dried floc solids obtained from flocculation at pH 5~6 were 990~1,086 mg/kg dry solids, which were higher concentrations than at the other pH values. Therefore, batch tests for sequential washings with or without removing floc were conducted to find the enhancement of washing efficiencies. After removing floc with 0.2 M HCl, sequential washings of 1 M HCl followed by 1 M NaOH showed the best results (1.5 mg/kg dry soil). The arsenic concentrations of washing effluent from each washing step were about 2~3 mg/L. However, when these acidic and basic effluents were mixed together, arsenic concentration was decreased to be less than 50 µg/L, due to the pH condition of coagulation followed by precipitation for arsenic removal.

Key words : Arsenic, Floc, Sequential soil washing, Hydrochloric acid, Sodium hydroxide

요약문

본 연구는 플럭 형성 비소 오염토양에 대한 토양세척기법 적용시 최적의 운전조건을 도출하고자 하였으며, 대상 시료는 D 폐철광산 토양을 선정하였다. 최적의 cut-off size는 전체 토양 중량에 대하여 약 94% 정도의 분포를 보이는 0.15 mm (#100체)이었다. 수산화나트륨과 염산 모두 비소 제거에 효과적이었고, 진탕비 (토양[g]:세척용액[mL])는 2 가지 세척제에 대하여 1:5가 최적 조건임을 알 수 있었다. 토양세척시 형성되는 플럭에 대하여 비소 농도를 파악한 결과, 여타 pH 조건에서보다 pH 5~6에서 형성된 플럭의 건조 비소 농도가 990~1,086 mg/kg dry solids로 높음을 알 수 있었다. 따라서, 세척효율의 향상 여부를 파악하기 위하여 토양세척시 형성되는 플럭의 제거 유무에 따른 연속 토양세척 실험을 수행하였다. 0.2 M 염산을 사용하여 플럭을 제거한 토양을 염산 1 M로 세척한 다음 1 M 수산화나트륨으로 연속 세척한 결과, 비소 농도는 약 1.5 mg/kg dry soil을 보였다. 각 단계마다 발생된 세척유출수의 비소 농도는 약 2~3 mg/L이었으나, 각각의 세척유출수를 혼합하는 경우 비소 농도가 50 µg/L 이하로 감소되었는데 이는 비소가 응집·침전으로 제거되는데 유리한 pH 조건으로 변환되기 때문인 것으로 판단된다.

주제어 : 비소, 플럭, 연속 토양세척, 염산, 수산화나트륨

*Corresponding author : sicho@kw.ac.kr

원고접수일 : 2005. 1. 1 게재승인일 : 2005. 2. 14

질의 및 토의 : 2005. 4. 30 까지

1. 서 론

우리나라의 광산 개발은 1980년대 후반까지 활발히 이루어졌으나, 급속한 경제적 발전과 이에 따른 산업화로 금속광산 900여 개소와 석탄광산 330여 개소가 적절한 관리와 조치 없이 휴·폐광하게 되었다 (환경부, 2003). 이러한 휴·폐광산에는 유해 중금속(비소, 구리, 납, 카드뮴, 아연 등)을 다량 함유하고 있는 광산 폐기물(폐석 및 광미)이 잔존하여 광해의 요인이 되고 있다.

중금속 오염은 일반적으로 자연적인 정화기간이 길기 때문에 토양 내에 거의 반영구적으로 존재하게 되며, 인간을 포함하는 생태계에 심각한 환경문제를 야기하고 있다. 특히 비소는 독성이 강한 발암성 물질로 피부병이나 피부의 각질화, 흑색종 등을 유발하는 것으로 알려져 있고, 광범위한 오염 확산으로 처리가 더욱 어렵게 되기 때문에 정화대책이 시급한 실정이다.

비소 등과 같은 유해 중금속 오염토양 처리에 적용되는 일반적인 정화기술로는 매립 및 오염원 누출 차폐기술, 고형화·안정화, 식물정화법, 토양세척기법 등이 있다 (Tokunga and Hakuta, 2002; US EPA, 2002). 이러한 기술들 중 매립 및 오염원 누출 차폐기술과 고형화·안정화 기술은 현장조건 (수위, 구조물의 형태, pH 등)의 변동에 의하여 유동화하여 누출될 수 있는 개연성이 있으며, 식물정화법은 우리나라의 뚜렷한 사계절 특성으로 인한 생육기간의 제한과 정화기간이 장시간 소요된다는 문제점 때문에 적용상 한계가 있다. 토양세척기법은 여타 기법으로는 처리가 곤란한 중금속, 비휘발성 물질, 생물학적 난분해성 물질 등을 포함하는 거의 모든 오염물질로 오염되어 있는 토양을 물리·화학적으로 정화시키는 광범위한 적용성을 지닌 기법으로, 오염된 토양의 부피도 크게 감소시킬 수 있어 오염물질의 양을 단시간에 줄일 수 있을 뿐만 아니라 경제성 및 효율성이 탁월한 정화기법의 하나로 평가받고 있다 (West and Haewell, 1992). 토양 세척기법에 사용되는 세척제는 오염물질의 종류와 토양과 결합하고 있는 오염물질의 결합형태에 따라 다양하며, 주로 사용되는 세척제로는 물, 산, 염기, 계면활성제, 치약물질 등이 있다.

본 연구에서는 폐 철광산 주변 비소로 오염된 토양에 토양세척기법을 효율적으로 적용하기 위하여 처리 대상자역 토양에 대한 기초 특성, 입경분포, 오염물질의 결합형태를 파악한 후, 토양세척기법의 운전조건인 세척이 가능한 최소 입경 (이하 cut-off size로 칭함), 세척제의 종류 및 농도, 진탕비 등의 최적치를 도출하고자 하였다. 또한

연속 세척기법을 적용하여 세척 효율의 제고 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상 시료 및 분석

D 폐 철광산 토양을 사용하여 입경이 큰 입자 및 협잡물질을 제거한 후, #4체(4.75 mm)를 통과하는 토양을 이용하여 토양세척기법의 적용 가능성을 평가하였다. 일반적으로 silt나 clay의 함유율이 약 25 wt% 이상일 경우에는 직접적인 토양세척기법의 적용이 부적절하며 세척 시간이 다소 증가되는 것으로 알려져 있다 (William and Anderson, 1993). 대상 토양의 입경 분포와 입경별 비소 오염 부하량을 파악하기 위하여 체분석을 실시하였다 (Table 1). #4체 크기 이상의 입경을 갖는 토양이 전체 토양에 대하여 약 16.8 wt%였으며, #4~#200체 (4.75~0.075 mm) 크기의 토양이 약 81.3 wt% 정도로 분포하였다. Silt와 clay 크기의 입경을 갖는 미세토양 (#200체 이하)의 경우에는 전체 토양의 약 1.9 wt% 정도로 토양세척기법을 적용하기에 적합한 토양이라고 판단되었다. 입경별 비소 오염 부하량의 추이는 입경이 미세할수록 비소 농도가 증가하였는데, 이는 미세토양의 높은 비표면적으로 인하여 비소가 미세토양에 다량 결합되어 있기 때문인 것으로 판단된다.

토양세척기법 적용에 필요한 오염토양의 특성을 파악하기 위하여, 대상 시료 중 #10체 (2.0 mm)를 통과하는 토양에 대하여 기초적인 특성을 분석하였다. 토양의 기초

Table 1. Particle Size Distribution of Soils and Arsenic Concentrations

Sieves		Accumulated mass fraction [%]	Arsenic conc. ^{a,b} [mg/kg dry soil]
#	Opening size [mm]		
~4	~4.75	16.8	11±1.5
4~10	4.75~2.0	39.5	216±13.3
10~20	2.0~0.83	65.9	242±20.9
20~40	0.83~0.42	80.6	327±16.4
40~60	0.42~0.25	89.0	363±5.6
60~100	0.25~0.15	93.9	417±19.4
100~140	0.15~0.09	96.3	576±6.8
140~200	0.09~0.075	98.1	785±33.9
200~	0.075~	100	1,135±37.8

^aAverage± standard deviation for triplicate analyses

^bArsenic concentrations determined by the Korea Standard Test (KST) Method

Table 2. The Physicochemical Characteristics of the Soil

Parameters	Values ^a
pH	8.4
Organic content [%]	5.4
Particle density [g/mL]	1.32
Uniformity coefficient [mm]	5.5
CEC [meq/100 g]	15.4
Arsenic conc. ^b [mg/kg dry soil]	321±32
Arsenic Conc. ^c [mg/kg dry soil]	1,706±250

^aAverage± standard deviation for triplicate analyses^bby the Korea Standard Test (KST) Method^cby the EPA Method 3050B

특성 중 pH는 토양오염공정시험법(환경부, 2002a)을 적용하였으며, 유기물 함량(organic content), 토양입자 밀도(particle density)와 균등계수(uniformity coefficient)의 경우에는 토질시험법에 의하여 실시하였고, 양이온 치환용량(CEC, cation exchange capacity)은 EPA Method 9080 (US EPA, 1997a)으로 분석하였다(Table 2).

토양 및 건조 플럭 내에 존재하는 비소 농도는 토양오염공정시험법을 이용하여 전처리 하였다. 비소 분석은 ICP-OES(PerkinElmer, Model: Optima 2000DV, USA)와 AAS(SHIMADZU, Model: AA-6401F, Japan)를 이용하였으며, 특히 세척유출수내에 미량으로 존재하는 비소에 대한 분석은 AAS-HVG(SHIMADZU, Model: HVG 1, Japan)를 사용하였다.

토양오염공정시험법에 의해 분석된 비소 농도는 약 321±32 mg/kg dry soil로 토양환경보전법(환경부, 2002b) 가지역 및 나지역 우려기준치(각각 6, 20 mg/kg dry soil)를 초과하는 것을 알 수 있었으며, EPA Method 3050B (US EPA, 1997b)에 의한 비소의 전함량은 1,706±250 mg/kg dry soil이었다.

비소의 결합 형태는 연속추출법(Kim *et al.*, 2003)을

Table 3. Sequential Extraction Concentrations for Arsenic in the Soil

Steps	Fraction	As conc. ^{a,b}	%
1	Soluble	3.2±0.2	0.2
2	Adsorbed	63.4±1.8	4.5
3	Carbonate	45.3±4.4	3.2
4	Organic matters	37.9±3.4	2.7
5	Easily reducible oxides	6.4±1.8	0.5
6	Amorphous oxides	19.3±4.5	1.4
7	Crystalline minerals	1,236±107.5	87.5
	Total	1,411.5±123.6	100

^aAverage± standard deviation for triplicate analyses^bmg/kg dry soil

적용하여 파악하였다(Table 3). 연속추출법에 의한 비소의 총량은 1,411.5±123.6 mg/kg dry soil이었으며, 7단계인 crystalline minerals에 분포하는 비소가 1,236±107.5 mg/kg dry soil로 매우 높게 존재(87.5%)하는 것을 알 수 있었다. 연속추출법에 의한 단계중 토양과 비소의 결합력이 약하여 비교적 용출되기 쉬운 특성을 갖는 단계는 4단계까지로 149.8±9.8 mg/kg dry soil이 존재(10.6%)하고 있음을 알 수 있었다.

2.2. Cut-off size 선정

입경범위를 #4~#60체(4.75~0.25 mm), #4~#100체(4.75~0.15 mm), #4~#140체(4.75~0.09 mm), #4체 이하로 구분한 후, 일반적으로 중금속 제거에 효과적이라고 알려진 수산화나트륨과 염산을 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 M을 사용하여 입경범위에 따른 토양세척기법의 적용성을 파악하고자 하였다. 실험 조건은 300 mL 삼각 플라스크에 50 g의 토양과 250 mL의 세척용액을 혼합한 후, 온도를 20±0.5°C로 유지하며 300 rpm에서 6시간 동안 진탕하였다.

2.3. 진탕비에 따른 영향

보다 균질한 크기의 토양으로 실험하기 위하여 입경범위를 #10~#100체로 하고, 300 mL 삼각 플라스크에 20 g의 토양과 1 M 수산화나트륨, 0.1, 0.2, 1 M 염산을 각각 진탕비(토양[g]:세척용액[mL]) 1:1.5, 1:3, 1:5, 1:10으로 적용 실험하였으며, 온도는 20±0.5°C로 유지하며 300 rpm에서 6시간 동안 진탕하였다.

2.4. 연속 토양세척에 의한 영향

대상 토양은 토양세척기법 적용시 플럭이 형성되는 현상이 관찰되므로, 세척효율을 보다 향상시킬 수 있는 방안으로 연속 토양세척기법의 적용성을 검토하였다. 최초 토양세척 조건은 300 mL 삼각 플라스크에 20 g의 토양과 100 mL의 세척용액을 혼합한 후, 온도를 20±0.5°C로 유지하며 300 rpm에서 6시간 동안 진탕하였다. 세척용액은 0.2, 1 M 수산화나트륨과 0.1, 0.2, 1 M 염산을 사용하였다. 세척유출수의 pH를 측정하였으며, 형성된 플럭은 미세유량펌프로 채취한 후 100±5°C에서 6시간 건조시켜 비소 농도를 분석하였다.

2.4.1. 플럭의 유무에 따른 연속 토양세척

토양세척시 발생되는 플럭의 제거 유무에 따른 연속 토양세척 실험을 각각 5회 실시하였으며, 단계별로 세척된

Table 4. Arsenic Concentrations Determined by KST Method for Sequentially Washed Soil Samples and pH Values of Washing Effluents (soil mass = 20 g, mixing ratio = 1:5, temp. = $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, shaking time = 6 hr, shaking intensity = 300 rpm)

Exp.	Step #1	Step #2	Step #3	As conc. ^{a,b}	pH ^a
1	0.2 M HCl	1 M NaOH	1 M HCl	4.0±2.03	0.45±0.05
			0.2 M HCl	11.1±1.16	3.52±0.05
			1 M NaOH	8.7±0.82	13.52±0.05
2	0.2 M HCl	1 M HCl	1 M NaOH	1.5±0.34	13.25±0.05
			0.2 M NaOH	2.1±0.27	12.77±0.05
			0.2 M HCl	6.2±0.39	0.93±0.05
3	0.2 M HCl	0.2 M HCl	1 M NaOH	5.5±0.15	13.45±0.05
			1 M HCl	5.1±0.38	0.30±0.05
			0.2 M HCl	9.6±0.00	0.86±0.05

^aAverage±standard deviation for triplicate analyses

^bmg/kg dry soil

토양내 잔류 비소 농도를 분석하였다. 플럭을 제거하지 않고 실시한 연속 토양세척 실험은 최초 세척조건과 동일하게 진행하였다. 플럭을 제거하고 세척한 실험의 경우에는 각 단계마다 발생되는 플럭을 적정량의 물로 세정하여 제거하였으며, 0.2, 1 M 수산화나트륨과 1 M 염산을 세척 용액으로 사용하여 위와 동일한 실험조건 하에서 실시하였다.

2.4.2. 산·염기 세척제를 병행한 연속토양세척 고농도 비소 플럭이 형성되는 0.2 M 염산으로 1단계 세척한 후, 형성된 플럭을 제거시킨 1단계 세척토양에 대하여 0.2, 1 M 수산화나트륨과 0.2, 1 M 염산을 적용하여 연속 토양세척 실험을 2차례 더 실시하였으며(Table 4), 실험조건은 위와 동일하게 하였다. 또한 산·염기를 병행 사용한 연속세척 방식 중 세척된 최종 토양의 잔류

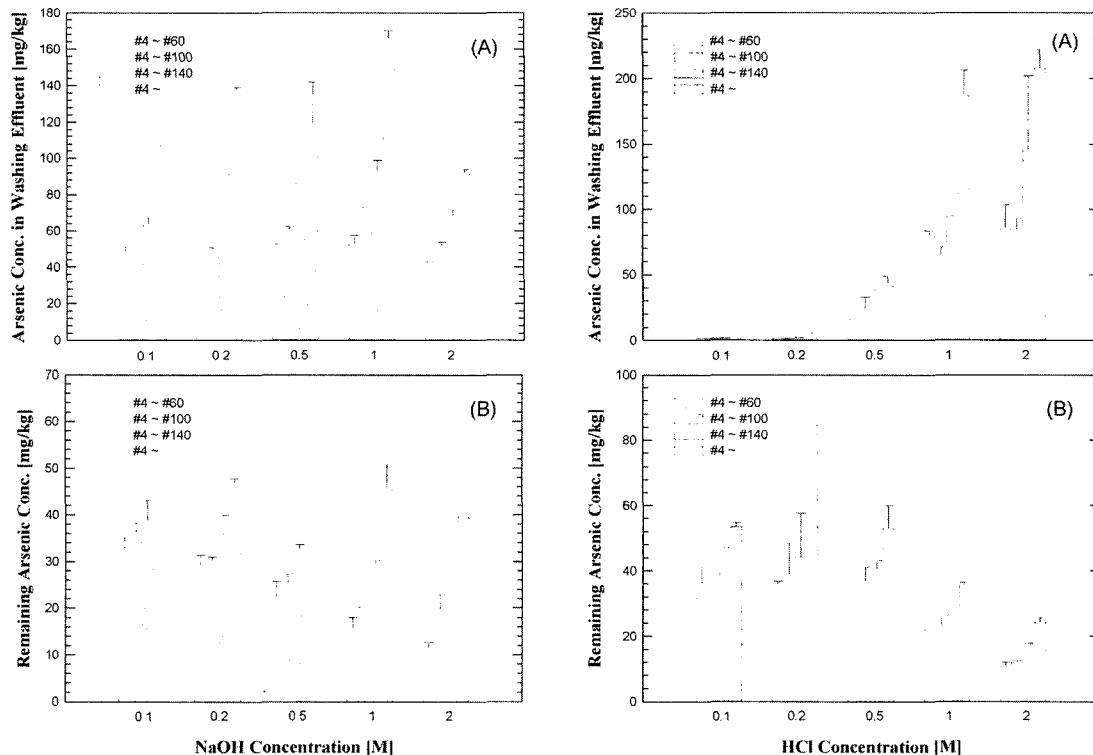


Fig. 1. (A) Arsenic concentrations in washing effluents after soil washing using different concentrations of NaOH or HCl, and (B) remaining arsenic concentrations using the KST Method (soil mass = 50 g, mixing ratio = 1:5, temp. = $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, shaking time = 6 hr, shaking intensity = 300 rpm).

비소농도가 가장 낮은 결과를 보인 세척방식에 대하여 2·3단계의 세척유출수를 1:1의 부피비로 혼합한 후 세척유출수의 비소 농도를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. Cut-off size 선정

Fig. 1은 토양의 입경범위 별로 수산화나트륨과 염산을 적용하여 세척유출수내의 비소농도와 세척된 토양의 잔류비소농도를 나타낸 것이다. 수산화나트륨 0.1, 0.2, 0.5 M은 동일한 입경범위의 토양에 대하여 비소의 용출농도가 염산에 비해 각각 약 37, 33, 3배 정도 더 높았으며, 1 M과 2 M의 경우에는 염산이 수산화나트륨 보다 각각 약 1.2, 2배 정도 높았다.

세척된 토양내 잔류 비소농도의 경우에는 수산화나트륨과 염산 모두 농도가 증가할수록 잔류 비소농도가 감소되는 경향을 보였으며, 미세토양이 혼합될수록 잔류 비소농도가 증가되는 것을 알 수 있었다. 이는 비소가 다량 함유된 미세토양이 혼합되면서 세척 효율이 다소 저하된 것으로 판단된다. 수산화나트륨 0.1, 0.2, 0.5 M로 세척된 토양의 잔류 비소농도는 염산에 비하여 다소 낮거나 비슷하였다. 하지만 1 M과 2 M의 경우에는 #4~#60체 크기의 입경범위에서 염산이 수산화나트륨 보다 비소 잔류량이 다소 높았으나, 그 밖의 입경범위에서는 염산이 수산화나트륨에 비하여 잔류 비소 농도가 낮음을 알 수 있었다. 즉 저농도 조건에서는 수산화나트륨이 염산보다 비소 용출량이 다소 높고 고농도 조건에서는 다소 낮으므로, D 폐광산 토양에 대한 세척제는 수산화나트륨과 염산 모두 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

Cut-off size를 #100체 크기로 하여, 수산화나트륨 1 M과 2 M로 세척시 잔류 비소 농도는 각각 약 20.1, 19.6 mg/kg dry soil이었으며, 염산 1 M과 2 M로 세척하는 경우에는 각각 약 22.3, 11.8 mg/kg dry soil이었다. #60체 크기를 cut-off size로 하여, 수산화나트륨 1 M과 2 M로 세척시 잔류 비소 농도는 각각 약 15.5, 11.5 mg/kg dry soil이었으며, 염산 1 M과 2 M로 세척하는 경우에는 각각 약 22.0, 10.8 mg/kg dry soil을 보였다. 이와 같이 cut-off size를 #100체 또는 #60체로 선정하고 세척용액의 농도를 1 M과 2 M로 사용하는 경우 토양환경보전법 가지역 우려기준치 보다는 초과하나, 나지역 우려기준치에는 비교적 적합함을 알 수 있었다. #140체를 cut-off size로 선정하여 세척할 경우, 2 M 염산만이 나지역 우려기준치에 적합한 농도가 되었으며, 그 밖의 모

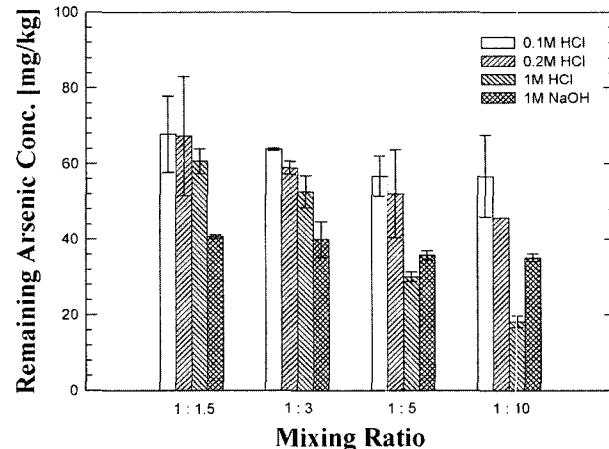


Fig. 2. Effects of mixing ratio on soil washing (soil mass = 20 g, temp. = $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, shaking time = 6 hr, shaking intensity = 300 rpm).

든 농도 조건에서는 나지역 우려기준치를 초과하는 것으로 나타났다. 따라서 최적의 cut-off size는 전체 토양 중량에 대하여 약 94 wt% 정도의 분포를 보이는 0.15 mm (seive #100)가 적합할 것으로 판단되었다.

3.2. 진탕비에 따른 영향

진탕비가 커짐에 따라 잔류 비소농도는 감소하는 경향을 보였으며(Fig. 2), 장비의 원활한 운전(장비의 마모와 토양의 이송 등)과 경제성(세척제의 사용량과 처리 대상 세척유출수량 등)을 고려한 진탕비는 1:5가 최적일 것으로 판단되었다.

3.3. 연속 토양세척에 의한 영향

0.2 M과 1 M 수산화나트륨 용액을 진탕비 1:5로 적용하여 세척시 형성된 풀럭 내의 비소 농도는 각각 약 418, 147 mg/kg dry solids이었으며, 세척유출수의 pH는 각각 약 12.9, 13.3이었다. 염산 0.1, 0.2, 1 M의 경우에는 각각 약 990, 1,086, 245 mg/kg dry solids의 비소 농도를 나타내었다. 이때 세척유출수의 pH는 각각 6.2, 5.9, 0.6으로 측정되었다.

토양세척시 발생되는 풀럭은 폐 철광산 주변 토양내에 다양으로 존재하는 Fe 이온이 용출되어 수산화물이 형성되기 때문이며, 이 때 비소가 풀럭에 응집된다. 특히 염산 0.1, 0.2 M의 경우에 형성되는 풀럭 내의 비소 농도가 최대인 것은 pH 5~6의 범위에서 이러한 수산화물 형태의 풀럭이 비소를 최대로 응집시키기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 토양세척시 형성되는 풀럭을 효과적으로 활용 제거하는 경우, 세척효율을 보다 제고시

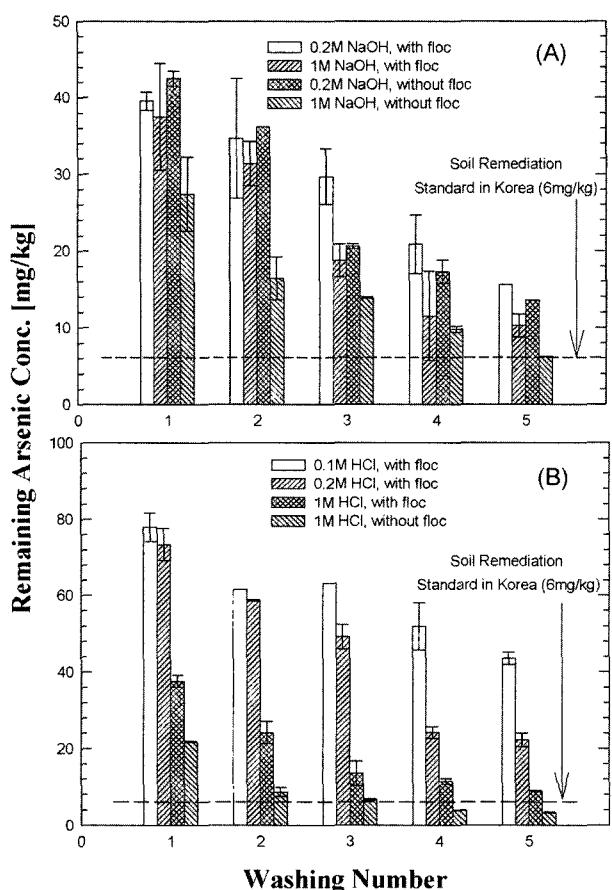


Fig. 3. Remaining arsenic concentrations using the KST Method for the sequentially washed soils using NaOH and HCl (soil mass = 20 g, mixing ratio = 1:5, temp. = $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, shaking time = 6 hr, shaking intensity = 300 rpm).

킬 수 있다.

3.3.1. 플럭의 유무에 따른 연속 토양세척

토양세척시 생성되는 플럭을 제거하지 않은 상태에서 연속 토양세척한 결과(Fig. 3), 수산화나트륨 1 M은 0.2 M에 비하여 잔류 비소농도가 낮았으며, 5회 연속세척하면 잔류 비소 농도가 최종적으로 약 10.3 mg/kg dry soil이 됨을 알 수 있었다. 1 M 염산의 경우에도 0.1 M과 0.2 M에 비하여 잔류 비소농도가 낮았으며, 5회 연속세척시 잔류 비소 농도가 최종적으로 약 9.0 mg/kg dry soil이었다.

플럭을 제거하면서 연속 토양세척하는 경우에도 수산화나트륨 1 M이 0.2 M에 비하여 세척효율이 높았으며, 1 M로 5회 세척시 최종 잔류비소 농도는 가지역 우려기준치에 근접한 약 6.7 mg/kg dry soil이 되었다. 염산을 이용하여 세척하는 경우, 3회 세척시 약 6.7 mg/kg dry

soil, 4회와 5회 연속 세척시 각각 약 3.9와 3.3 mg/kg dry soil로 가지역 우려기준치에 적합하게 됨을 알 수 있었다.

결론적으로 본 연구의 대상인 D 폐광산 토양에 존재하는 비소를 제거하고자 할 때에는 세척효율 향상을 위하여 플럭 제거가 필수적이며, 이에 따른 후속처리공정에 대한 검토가 필요하다고 판단된다.

3.3.2. 산·염기 세척제를 병행한 연속토양세척

Table 4는 산·염기 세척제를 병행 사용하여 연속 토양 세척한 결과이다. Exp. I의 결과 중, 3차 세척 후 가장 낮은 잔류 비소 농도는 약 4.0 mg/kg dry soil로 수산화나트륨 1 M과 염산 1 M을 병행 세척하는 방식이었으며, 최종 pH는 0.45 ± 0.05 로 측정되었다. Exp. II에서는 염산 1 M로 2차 세척한 토양에 대하여 수산화나트륨 1 M 또는 0.2 M을 병행 3차 세척하는 방식이 각각 약 1.5와 2.1 mg/kg dry soil로 거의 비슷한 농도를 보였으며, pH는 각각 13.25 ± 0.05 , 12.77 ± 0.05 로 측정되었다. Exp. III에서는 염산 0.2 M로 2차 세척한 다음 수산화나트륨 1 M 또는 염산 1 M을 병행 3차 세척하는 방식이 각각 약 5.5($pH 13.45 \pm 0.05$), 5.1($pH 0.30 \pm 0.05$) mg/kg dry soil로 거의 비슷한 농도를 보였다.

산·염기를 병행 사용한 상기 연속세척방식 중, 세척된 토양의 잔류 비소농도가 가장 낮은 결과(약 1.5 mg/kg dry soil)를 보인 세척방식(0.2 M 염산을 사용하여 플럭을 제거한 토양을 염산 1 M로 세척한 다음 1 M 수산화나트륨으로 연속 세척)에 대하여 2·3단계의 세척유출수(비소 농도는 약 2~3 mg/L)를 1:1로 혼합한 결과, 세척유출수의 비소 농도는 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이하가 되었으며, 이때의 pH는 9.53 ± 0.05 이었다. 이는 비소가 응집·침전으로 제거되는데 유리한 pH 조건으로 변환되기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 본 연구 대상 토양에 대한 전략적인 세척기법으로는, 세척된 토양의 잔류 비소 농도 측면에서나 세척유출수의 비소 농도 측면에서나, 0.2 M 염산으로 1단계 세척한 후, 2·3단계에서 각각 1 M 염산과 1 M 수산화나트륨을 사용하여 세척하며 단계별로 형성되는 플럭을 적정량의 물로 세정 제거하는 방식이 적합하다.

4. 결 롬

1. 대상 오염토양에 대한 세척제는 수산화나트륨과 염산 모두 비소 제거에 효과적이었으며, 최적의 cut-off size는 전

체 토양 중량에 대하여 약 94 wt% 정도의 분포를 보이는 0.15 mm(seive #100)가 적합할 것으로 판단되었다.

2. 장비의 원활한 운전과 경제성을 고려한 최적의 진탕비는 1:5이었다.

3. 토양세척시 수산화물의 형태로 생성되는 풀력에 세척유출수내의 비소가 응집되며, pH 5~6의 범위에서 이러한 수산화물 형태의 풀력이 비소를 최대로 응집시킬 수 있었다.

4. 토양세척시 생성되는 풀력을 제거하지 않은 상태에서 연속 토양세척한 결과, 1 M 수산화나트륨과 1 M 염산으로 5회 연속 세척시 잔류 비소 농도는 각각 약 10.3과 9.0 mg/kg dry soil이었다. 또한 풀력을 제거하면서 연속 토양세척한 경우 1 M 수산화나트륨과 1 M 염산으로 5회 연속 세척시 잔류 비소 농도는 각각 약 6.7과 3.3 mg/kg dry soil이었다. 따라서 대상 오염토양은 세척효율 향상을 위하여 생성되는 풀력의 제거가 필수적이며, 이에 대한 처리방안의 검토가 필요하다고 판단된다.

5. 산·염기를 병행하여 연속 토양세척한 방식 중, 0.2 M 염산을 사용하여 풀력을 제거한 토양을 염산 1 M로 세척한 다음 1 M 수산화나트륨으로 연속 세척한 방식이 1.5 mg/kg dry soil의 잔류 비소 농도를 보였다. 2·3단계의 세척유출수를 1:1로 혼합한 결과, 세척유출수의 비소 농도는 50 µg/L 이하가 되었으며, 이때의 pH는 9.53±0.05이었다. 이는 비소가 응집·침전으로 제거되는데 유리한 pH 조건으로 변환되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 대상 오염토양에 대한 전략적인 세척기법으로는, 세척된 토양의 잔류 비소 농도 측면에서나 세척유출수의 비소 농도 측면에서나, 0.2 M 염산으로 1단계 세척한 후, 2·3단계에서 각각 1 M 염산과 1 M 수산화나트륨을 사용하여 세척하며 단계별로 형성되는 풀력을 적정량의 물로 세정 제거하는 방식이 적합하다.

6. 산·염기 세척제를 병행 사용하여 연속 토양세척하면서 단계별로 형성되는 풀력을 적정량의 물로 세정 제거하는 방식을 적용하는 경우, 토양환경보전법 가지역 우려

기준치(6.0 mg/kg dry soil)보다 훨씬 낮은 농도의 세척토양(1.5 mg/kg dry soil)이 발생되므로 최적 cut-off size는 0.15 mm(seive #100) 보다 작은 입경의 토양이 될 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 2004년도 환경부의 차세대핵심환경기술개발 사업 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

환경부, 2002a, 토양오염공정시험법.

환경부, 2002b, 토양환경보전법.

환경부, 2003, 폐금속광산 토양오염실태 일제조사.

Kim, J. Y., Davis, A. P., and Kim, K. W., 2003, Stabilization of Available Arsenic in Highly Contaminated Mine Tailings Using Iron, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 189-195.

Tokunaga, S. and Hakuta, T., 2002, Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil, *Chemosphere*, **46**, 31-38.

US EPA, 1997a, Method 9080, Cation-Exchange Capacity of Soils (Ammonium Acetate): Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods (SW846), Washington, DC.

US EPA, 1997b, Method 3050B, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils: Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods (SW846), Washington, DC.

US EPA, 2002, Arsenic Treatment Technologies for Soil, Wastes, and Water (EPA/542/R/02/004), Washington, DC.

West, C. C. and Harwell, J. F., 1992, Surfactant and Subsurface Remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2324-2330.

William, C. and Anderson, P. E., 1993, Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Soil Flushing, *American Academy of Environmental Engineers*, **3**, 4.3.