J. Soil Groundwater Environ. Vol. 22(2), p. 33~40, 2017
https://doi.org/10.7857/JSGE.2017.22.2.033
ISSN 1598-6438 (Print), ISSN 2287-8831 (Online)

≪ **Research Paper** ≫

유류/중금속 복합오염토양 정화를 위한 다단 토양세척 효율평가

김대호 · 박광진 · 조성희 · 김치경*
효림산업(주)

Performance Evaluation of the Multistage Soil Washing Efficiency for Remediation of Mixed-contaminated Soil with Oil and Heavy Metals

Daeho Kim · Kwangjin Park · Sungheui Cho · Chikyung Kim*
Hyorim industries inc.

ABSTRACT

In typical remediation practices, separate washing systems have to be applied to clean up the soils contaminated with both oil and heavy metals. In this study, we evaluated the efficiency of successive two-stage soil washing in removal of mixed-contaminants from soil matrix. Two-stage soil washing experiments were conducted using different combinations of chemical agent: 1) persulfate oxidation, followed by organic acid washing, and 2) Fenton oxidation, followed by inorganic acid washing. Persulfate oxidation-organic acid washing efficiently removed both organic and inorganic contaminants to meet the regulatory soil quality standard. The average removal rates of total petroleum hydrocarbons (TPH), Cu, Pb, and Zn were 88.9%, 82.2%, 77.5%, and 66.3% respectively, (S/L 1:10, reaction time 1 h, persulfate 0.5 M, persulfate:activator 3:1, citric acid 2 M). Fenton oxidation-inorganic acid washing also gave satisfactory performances to give 89%, 80.9%, 87.1%, and 67.7% removal of TPH, Cu, Pb, and Zn, respectively (S/L 1:10, reaction time 1 hr, hydrogen peroxide 0.3 M, hydrogen peroxide:activator 5:1, inorganic acid 1 M).

Key words : Soil washing, Mixed contaminants, TPH, Heavy metals, Multistage

1. 서 론

우리나라는 과거 개발정책으로 인하여 산업화가 크게 이루어졌으나, 이 때 조성된 공단 및 산업시설의 노후화로 인해 많은 오염원 및 오염물질이 토양환경에 노출되어 장기간에 걸쳐 오염되어 있을 가능성이 높아지고 있다. 이들은 최근 낙후된 산업 시설 및 철도역사, 군부대 등의 재개발 추진으로 인하여 토양환경 기준이 3지역에서 1지역으로 변경되면서 강화된 기준을 만족시키기 위하여 대상부지의 정화문제가 많이 거론되고 있다. 이러한 부지들의 특성은 오랜 기간 사용되어 오면서 오염물질의 확산으로 인하여 고농도의 유류 및 중금속으로 복합오염 되어있을 가능성이 높으나, 현재 토양오염정화 기술은 유류 또는 중금속을 각각 정화해야 되는 기술이 대부분이며, 이러한 기술들은 오랜 정화기간, 낮은 경제성, 2차 오염 등의 문제점을 야기하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 유류 및 중금속이 동시에 오염된 복합오염토양을 동시에 제거 할 수 있는 정화기술 개발이 필요하다. 중금속과 유류는 그 물리/화학적 특성이 다르므로, 이들을 동시에 처리하는 것이 용이하지 않다. 따라서 각 단위공정을 결합하거나, 동시에 처리하기 위한 신기술을 개발하는 연구가 필요하다.

기존의 유류 오염토양 정화는 대부분 생물학적 처리방법인 토양경작법이 주를 이루고 있다. 하지만 생물학적 처리의 경우 호기성 생분해 공정의 특성상 장기간의 처리기간 소요 및 부지와 기후의 영향을 받으며, 높은 유류오염농도에서는 법적 기준치 이내로 정화가 어려운 단점이 있다(Lee et al., 2013). 이를 보완하기 위해 화학적 처리방법을 적용하고 있으며, 대표적으로 과산화수소(hydrogen peroxide)를 이용한 Fenton 기법을 적용하여 왔다. 하지만

*Corresponding author : kimck@hyorim.co.kr
Received : 2017. 1. 2 Reviewed : 2017. 1. 25 Accepted : 2017. 4. 4
Discussion until : 2017. 6. 30

최근 과황산(persulfate)과 과산화일황산(peroxymonosulfate) 산화제를 이용한 화학적 처리기법의 개발이 진행되고 있다. 과황산은 화합물 구조적인 특징으로 인해 과산화수소에 비해 토양 내에서 지속성이 높다. 특히 과황산 이온(persulfate anion, $S_2O_8^{2-}$)은 과망간산의 장점인 안정성, 높은 용해도, 넓은 영역 적용가능성 등을 가지고 있다(Liang et al., 2004a; Liang et al., 2004b). 그렇기 때문에 과황산은 오염물질을 직접 산화시키는 데 사용될 뿐만 아니라 다른 화학적 유류분해제제를 사용하기 전에 전체 화학적 유류 분해제제 소모량을 감소시키기 위한 전처리제로써 사용되기도 한다(Furman et al., 2010; Furman et al., 2011; Anipsitakis and Dionysiou, 2003).

토양 내 중금속 추출은 보통 강산(HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4)을 이용하거나 아세트산과 같은 약한 유기산을 이용한다. HCl은 경제성 및 효율성면에서 다른 강산에 비하여 더 좋은 것으로 알려져 있는 데, 이는 낮은 pH에서 중금속 탈착이외에도 metal chloride를 형성함으로써 추가적인 탈착이 일어 날 수 있기 때문이다(Tuin and Tels, 1990). 이러한 장점으로 인하여 국내에서는 석회질 토양을 제외한 여러 현장에서 많이 적용되고 있다. 다만 비소의 경우, H_2SO_4나 H_3PO_4가 HCl에 비하여 높은 효율을 가지는 것으로 알려져 있는 데, 세척 후 비소의 재흡착율을 감소시키기 때문이다(Ko et al., 2005). 또한 비소가 일반적인 양이온 중금속과 달리 산소와 결합하여 음이온으로 존재(AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-})하기 때문에 황산, 인산 등이 비소 추출에 효과적인 것으로 알려져 있다(Im et al., 2014). 이러한 강산은 토양 구조에 영향을 미쳐 최고 50%의 토양미네랄과 유기물질의 손실을 일으킬 수 있다(Tampouris et al., 2001). 강산에 비해 유기산은 citric acid, oxalic acid, tartalic acid와 같이 토양특성을 유지하면서 안정된 형태의 중금속 킬레이트 화합물을 형성하거나, acetic acid와 같이 pH를 감소시켜 산 추출을 하는 두 가지 메커니즘을 가지고 있다. 그 중 킬레이트화가 가능한 유기산을 이용한 토양세척 기술은 오염토양으로부터 중금속의 추출에 있어서 유망한 기술로 평가받고 있다. 토양 내 중금속 제거를 위해 다양한 킬레이트 세척제 연구가 진행되고 있으며, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb 등에 대하여 다양한 킬레이트제들을 비교하였는데. EDTA > Citric acid > Tartaric acid 순으로 효과적이다(Zhang et al., 2013), EDTA로 세척할 경우 주요 중금속(Fe, Mn, Zn, Ni) 등이 citric acid로 세척할 경우보다 더 많이 추출되나, Cr의 경우 citric acid로 추출하는 경우가 더 효율적이라고 하였다(Jean-Soro et al., 2012). 일반적으로 킬레이트제가 가져야할 조건은 일반적으로 5가지가 있는데, 1) 넓은 pH 범위에서 매우 안정한 화합물을 형성할 수 있어야 하고, 2) 생성된 금속화합물은 다시 토양표면으로 흡착되지 않으며, 3) 재이용을 위하여 낮은 생분해율을 가져야하며, 4) 경제성이 있어야 하고, 5) 중금속 회수도 용이하여야 한다.

본 연구에서는 유류 및 중금속으로 복합오염된 토양을 개별시스템이 아닌 하나의 시스템으로 정화하여 경제성 및 정화효율 확보하고자 하였다. 기존에는 유류오염, 중금속오염을 개별처리하는 기술은 많이 개발되었으나, 하나의 공정으로 동시에 처리하는 기술 및 복합오염토양 정화기술이 없었다. 이를 해결하기 위해 유류 및 중금속으로 복합오염된 토양을 이용하여 과황산/유기산과 기존에 일반적으로 토양세척에서 사용하는 과수/무기산과의 다단 토양세척 비교실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 토양은 유류와 중금속으로 복합오염된 OO시에 위치한 구)철도기지 토양으로 0~3 m 깊이에서 샘플링하였으며, 토양 균질화를 위해 2 mm로 체거름하여 사용하였다.

실험에 사용한 약품은 과황산나트륨($Na_2S_2O_8$), 황산제1철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 구연산(Citric acid), 과산화수소 35%(H_2O_2), 염산 35%(HCl)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 과황산/유기산 세척 실험

과황산/유기산 세척실험은 '물세척-과황산-유기산', '과황산-과황산-유기산', '과황산-유기산-유기산' 등 3가지 조건으로 실험하였다. 모든 조건에서 3단 세척을 하였으며, 각 단계별 세척 후 고액분리하여 세척수는 버리고 토양만을 재세척하였다. 실험토양 각 100 g, 고액비 1:10, 반응시간 1시간, 과황산나트륨농도 0.3 M, 0.5 M, 산화제:활성화제비 3:1, 유기산(구연산) 농도 2 M로 하여 실험하였으며, 1 L 비커에 물과 토양을 채운 후, jar tester(200 rpm)를 이용하여 교반하였다.

2.2.2. 과수/무기산 세척 실험

과수/무기산 세척실험은 '과수-복합세척제-복합세척제', '복합세척제-복합세척제-복합세척제' 등 2가지 조건으로 실험하였다. 과황산/유기산 실험과 마찬가지로 모든 조건에

서 3단 세척을 하였으며, 각 단계별 세척 후 고액분리하여 세척수는 버리고 토양만을 재세척하였다. 실험토양 각 100 g, 고액비 1:10, 반응시간 1시간, 과산화수소농도 0.3 M, 산화제:활성화제비 5:1, 복합세척제(염산+과산화수소) 농도 0.5 M, 1 M, 2 M로 하여 실험하였으며, 1 L 비커에 물과 토양을 채운 후, jar tester(200 rpm)를 이용하여 교반하였다. 과수/무기산 실험에서 사용된 복합세척제는 염산+과산화수소를 혼합한 세척제이다. 토양 교반은 jar tester를 사용하였으며, 교반속도는 200 rpm으로 하였다.

2.3. 분석방법

TPH 및 중금속 분석은 토양오염공정시험법에 의거하여 수행하였다. TPH는 토양시료 10 g을 분취하여 초음파 추출기로 추출하고 회전증발농축기로 농축한 후, GC-FID(Agilent GC7890B)로 측정하였다. 중금속은 건조된 시료를 0.15 mm 표준체로 체거름 한 후, 3 g을 분취하여 왕수추출법으로 전처리하였으며, ICP-OES(Agilent 5100 ICP-OES)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 물리화학적 특성

실험에 사용된 토양은 사질토로써 유기물 함량 2.9%, CEC 40.09 cmol/kg, pH 7.01, 수분함량 11%, TPH는 Fig. 1과 같이 fresh diesel과 weathered diesel의 특성을 가지고 있으며, 오염 후 오랜시간이 경과하여 풍화가 상당부분 진행이 된 것으로 보인다. 평균 오염농도는 TPH 2,707 mg/kg, Cu 617 mg/kg, Pb 1,323 mg/kg, Zn 413 mg/kg이다.

3.2. 과황산/유기산 세척 실험 결과

과황산/유기산 세척에 따른 TPH, 중금속 농도 및 제거효율은 Fig. 2, 3에 나타내었다. '물세척-과황산-유기산' 실험은 물세척을 통해 토양 내 유기물을 1차적으로 제거하고, 과황산에 의해 TPH 산화, 유기산에 의해 중금속을 제거시키기 위한 목적으로 수행하였으며, 그 결과 과황산 0.3 M, 유기산 2 M에서 TPH, Zn만 1지역 기준을 만족하였다. 과황산 0.5 M, 유기산 2 M의 경우에는 Pb을 제외한 모든 항목에서 1지역 기준을 만족하였다. 물세척 실험결과 약 60%의 TPH 제거 효율을 나타내었으며, 중금속의 경우 그 효과가 20~30% 정도로 그 효과가 미미하였다(Fig. 2, ①, ②). 이는 물세척으로 토양의 유기물이 제거되면서 TPH와 중금속이 제거된 것으로 보이며, 이를

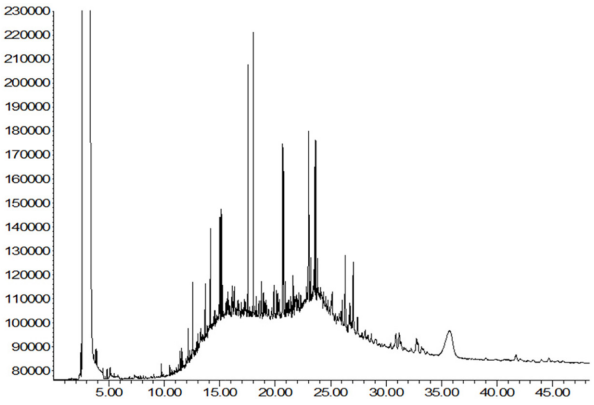

Fig. 1. GC chromatogram of contaminated soil.

통해 본 실험에 사용된 토양의 경우 물세척만으로도 높은 TPH 제거효율을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. '과황산-과황산-유기산' 실험은 과황산을 2회 수행함으로써 TPH 산화 효율을 향상시키고, 유기산 세척을 통해 중금속을 제거시키기 위한 목적으로 수행하였다. 그 결과 과황산 0.3 M, 0.5 M, 유기산 2 M에서 Pb을 제외한 모든 항목에서 1지역 기준을 만족하였다(Fig. 2, ③, ④). 과황산산화를 2회 수행하였을 때 약 3%의 TPH 제거효율 향상 효과가 있었다. 이는 과황산산화 1에 의해 TPH가 상당량 제거가 되어 과황산산화 2에서의 TPH 제거효율이 낮게 나온 것으로 판단되어진다. TPH 농도가 높은 토양의 경우 과황산산화 공정을 2회 수행하면 높은 TPH 산화효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다. '과황산-유기산-유기산' 유기산 세척을 2회 수행함으로써 중금속 제거효율을 향상시킬 목적으로 수행하였다. 그 결과 과황산 0.3 M, 유기산 2 M에서 Pb을 제외한 모든 항목에서 1지역 기준을 만족하였다(Fig. 2, ⑤). 과황산 0.5 M, 유기산 2 M에서는 모든 항목에서 1지역 기준을 만족하였다(Fig. 2, ⑥). 이를 통해 2 M의 유기산이 chelating agent 역할을 하기 위해서는 일정 농도 이하의 중금속 오염토양이 투입되어야 할 것으로 판단된다. 본 실험에 사용된 토양의 경우 과황산/유기산을 적용시킬 경우 '과황산-유기산-유기산' 공정, 약품 농도는 과황산 0.5 M, 유기산 2 M이 가장 적합할 것으로 보인다.

3.3. 과수/무기산 세척 실험 결과

과수/무기산 세척에 따른 TPH, 중금속 농도 및 제거효율은 Fig. 4, 5에 나타내었다. 과수/무기산 세척 실험은 다양한 농도 및 고액비, 반응시간으로 실험하였다. '과수-복합세척제-복합세척제' 실험은 과수 산화에 의해 TPH를 산화시키고, 복합세척제 세척에 의해 TPH 산화 및 중금

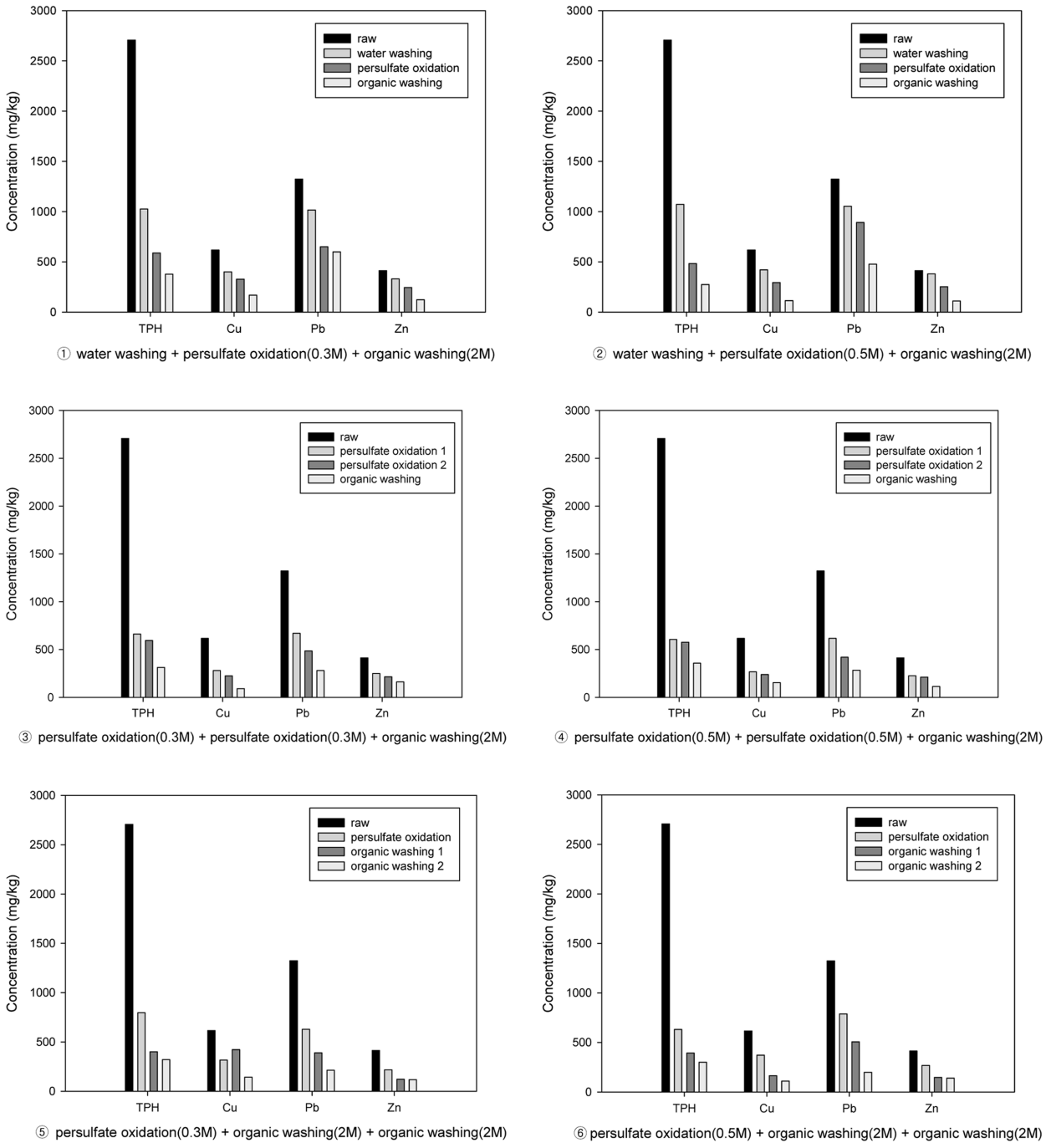

Fig. 2. Concentrations of TPH and heavy metals using persulfate oxidation/organic acid washing.

속을 제거하기 위한 목적으로 수행하였다. 과수 0.3 M, 복합세척제 0.5 M, 고액비 1:10, 반응시간 1시간에서 Pb을 제외한 모든 항목에서 1지역 기준을 만족하였다(Fig. 4, ①). 과수에 의한 펜톤산화의 경우 중금속 제거효율이 과황산산화에 비해 낮은 데, 이는 과황산산화가 펜톤산화 보다 낮은 pH가 형성되어 중금속 탈착효과가 높은 것으로 판단된다. 과수 0.3 M, 복합세척제 1 M, 고액비 1:10, 반응시간 1시간의 경우에는 모든 항목에서 1지역 기준을 만족하였다. 특히 복합세척제 1회 세척시에 모든 항목에서 기준치를 만족하였다(Fig. 4, ②). 이를 통해 적절한 복합세척제 농도를 적용하면 '과수-복합세척제'의 2단 세척으로도 복합오염토양 정화가 가능할 것으로 판단된다. 과수

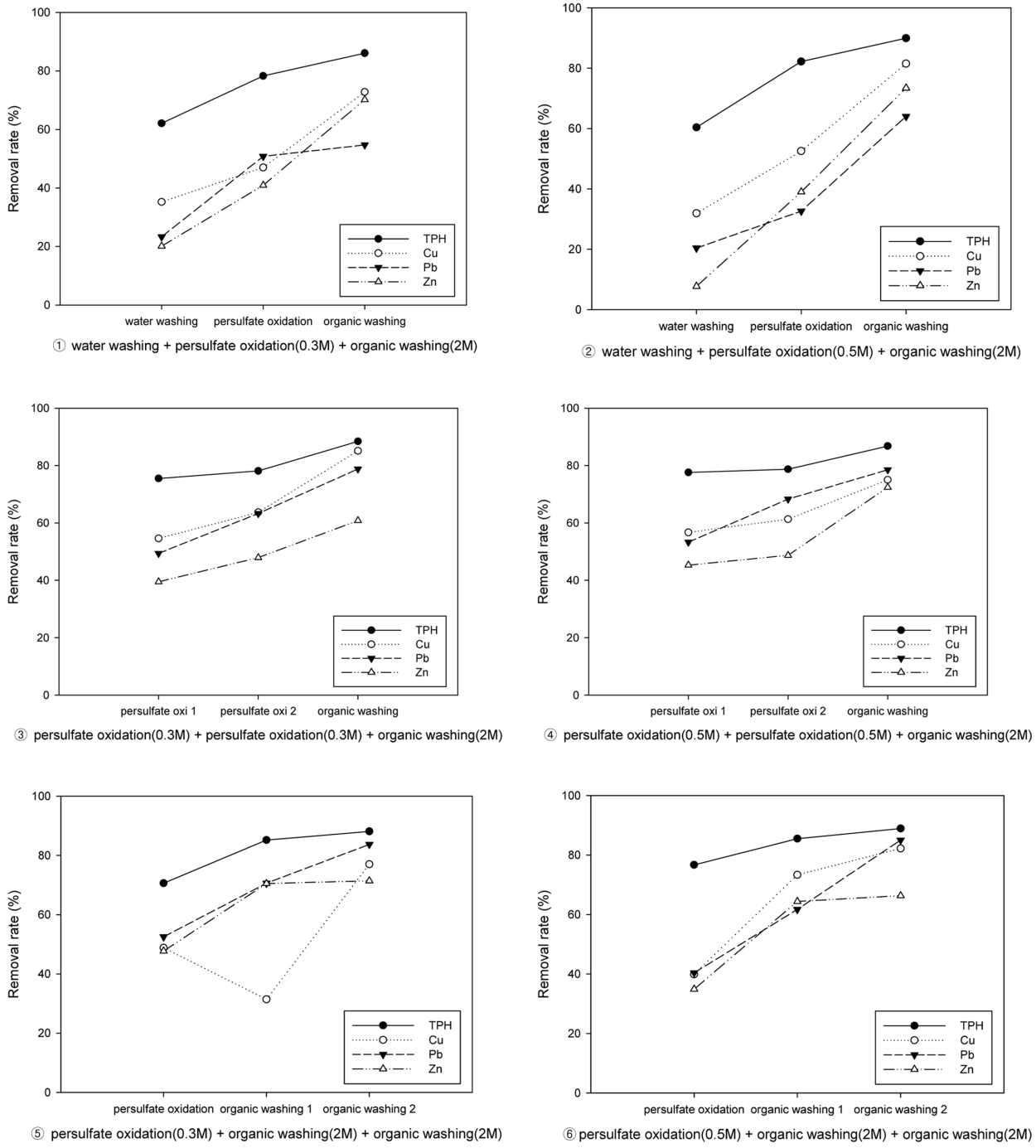

Fig. 3. Removal rates of TPH and heavy metals using persulfate oxidation/organic acid washing.

0.3 M, 복합세척제 2 M, 고액비 1:10, 반응시간 1시간에서 Cu, Pb을 제외한 모든 항목에서 1지역 기준을 만족하였다(Fig. 4, ③). 복합세척제 1 M이 2 M보다 처리효율이 높게 나타났으며, 이를 통해 토양특성에 맞는 적절한 약품농도 선정이 중요할 것으로 판단된다. '과수-복합세척제-복합세척제'에 의한 TPH, 중금속 제거가 효과적인지 비교하기 위해 '과수-염산-염산' 실험을 비교 수행하였다. 과수 0.3 M, 염산 2 M 농도로 실험하였으며, 그 결과 Pb, Zn만 1지역 기준을 만족하였다(Fig. 4, ④). 특히 TPH 제거 효율은 상당히 낮게 나타났다. 이를 통해 단순히 염

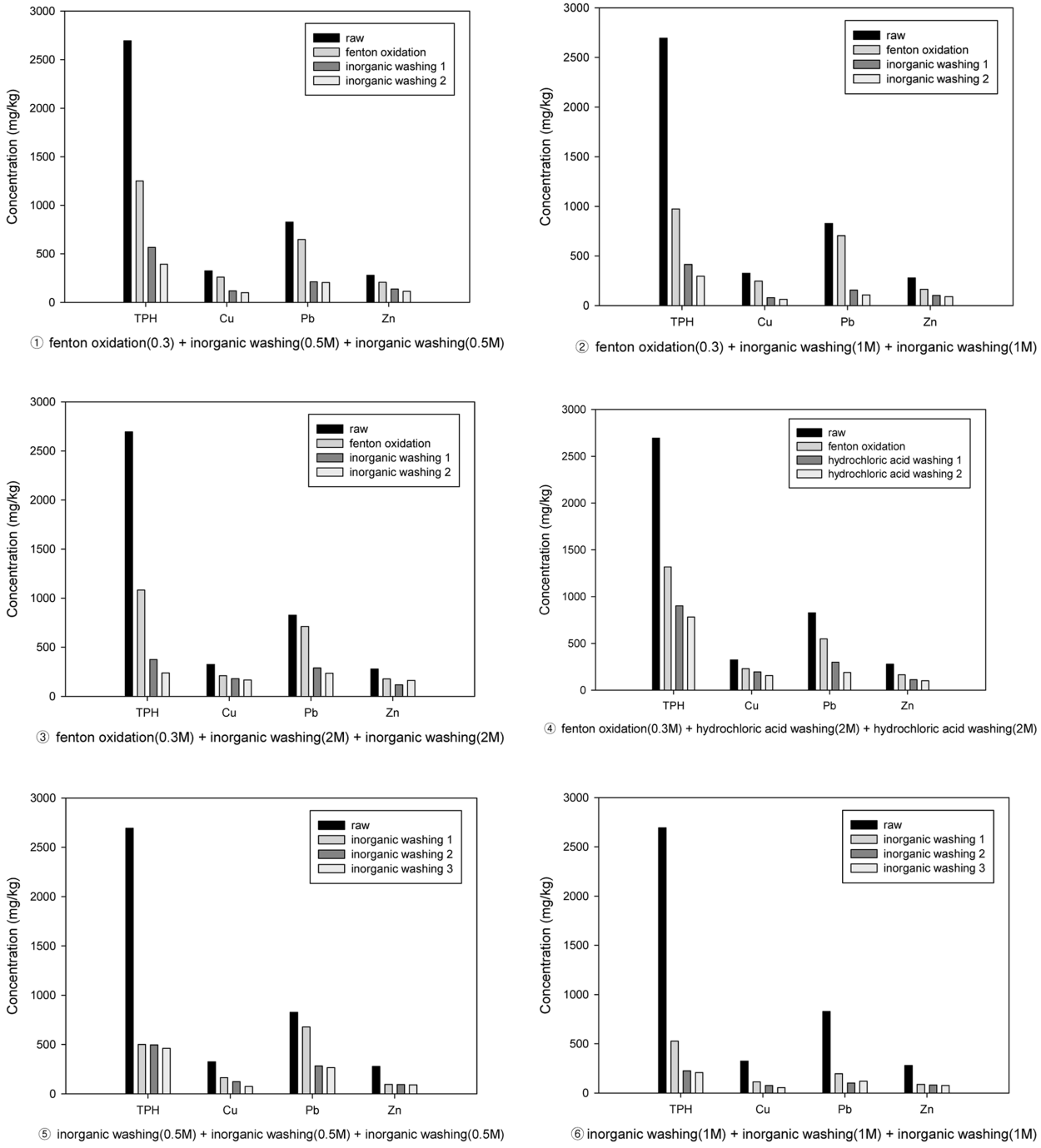

Fig. 4. Concentrations of TPH and heavy metals using Fenton oxidation/inorganic acid washing.

산을 적용하는 것보다 과수+염산을 조합한 복합세척제를 적용하는 것이 적합할 것으로 판단되고, 물리적 교반력에 의한 탈착을 제외하고 염산에 의한 TPH, 유기물 제거효과는 거의 없는 것으로 보인다. 또한 복합세척제 농도를 높게 하여도 기준치를 만족하지 못하므로, '과수-복합세척제-복합세척제' 공정은 과수 0.3 M, 무기산 1 M이 가장 적합할 것으로 보인다. '복합세척제-복합세척제-복합세척제' 실험은 복합세척제 세척 3회를 통해 TPH, 중금속을 동시에 제거하고자 한다. 복합세척제 0.5 M, 고액비 1:10, 반응시간 1시간에서 Pb을 제외한 모든 항목에서 1지역 기준을 만족하였다(Fig. 4, ⑤). 복합세척제 1 M, 고액비 1:10, 반응시간 1시간에서는 모든 항목에서 1지역 기준을

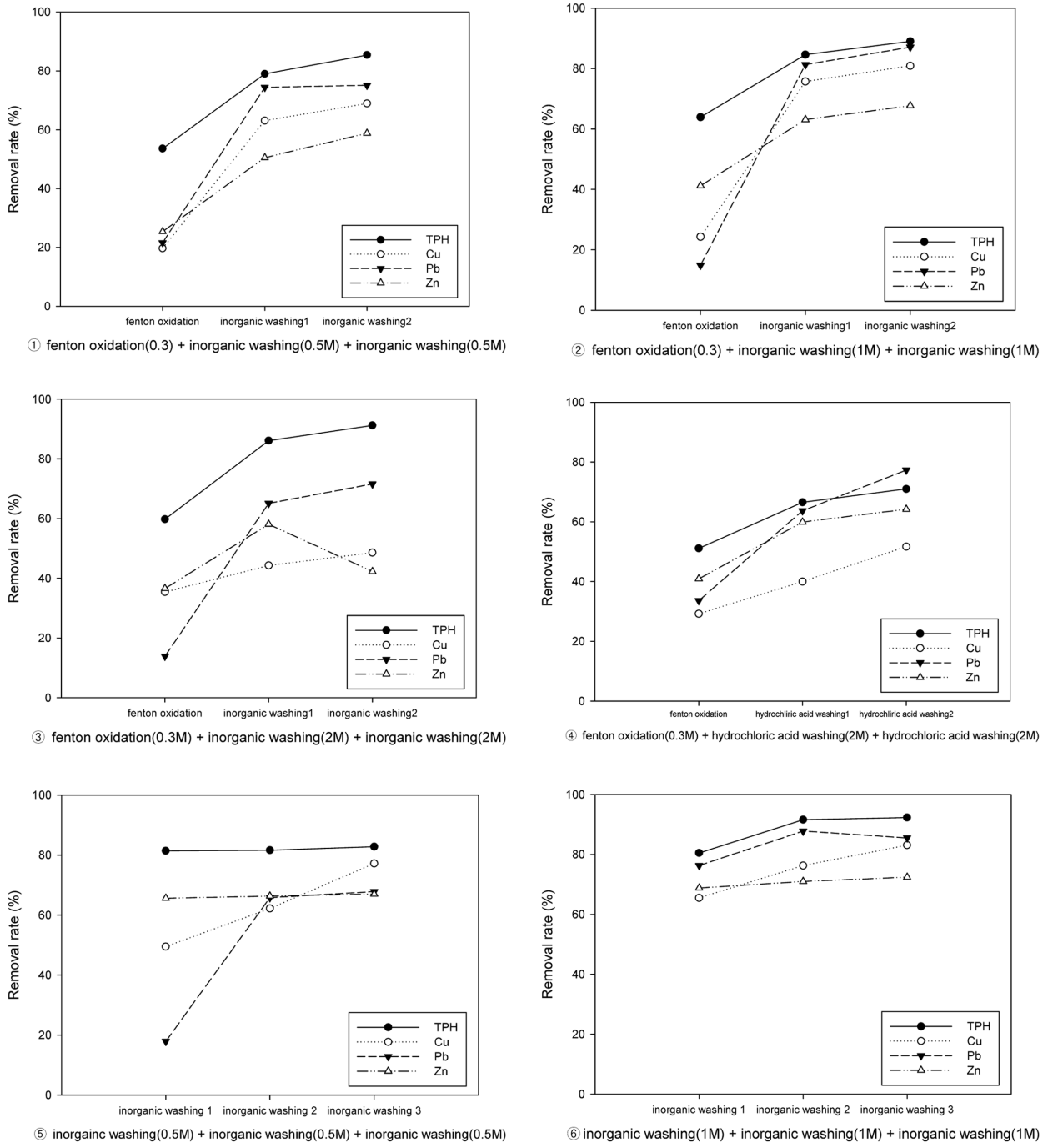

Fig. 5. Removal rates of TPH and heavy metals using Fenton oxidation/inorganic acid washing.

만족하였다(Fig. 4, ⑥). 과수/무기산을 실 공정에 적용시킬 경우, 경제성을 고려하여 '과수-복합세척제-복합세척제' 공정, 농도는 과수 0.3 M, 무기산 1 M, 반응시간 1시간이 가장 적합할 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 유류 및 중금속으로 복합오염된 토양을 동시에 제거할 수 있는 시스템을 구현하여 연구하였으며, 기존의 산화/세척제인 과수/무기산과 현재 지속적인 연구

가 진행 중인 과황산/유기산을 상호 비교하는 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 과황산/유기산 세척실험에서 '과황산-유기산-유기산' 공정에서 TPH, Cu, Pb, Zn 모두 1지역 기준을 만족하였다. 고액비 1:10, 반응시간 1시간, 과황산 0.5 M, 산화제: 활성화제 비 3:1, 유기산 2 M의 조건이었으며, 평균제거율은 TPH 88.9%, Cu 82.2%, Pb 77.5%, Zn 66.3%로 높은 처리 효율을 나타내었다.

2) 과수/무기산 세척실험에서 '과수-복합세척제-복합세척제', '복합세척제-복합세척제-복합세척제' 공정에서 TPH, Cu, Pb, Zn 모두 1지역 기준을 만족하였다. '과수-복합세척제-복합세척제' 조건은 고액비 1:10, 반응시간 1시간, 과수 0.3 M, 무기산 1 M이며, 평균제거율은 TPH 89%, Cu 80.9%, Pb 87.1%, Zn 67.7%였다.

3) 일반적인 고농도 오염토양 정화에서 1단 세척은 기준치를 만족하지 못하는 경우가 대부분이며, 만족하더라도 고농도의 약품을 투입함으로써 복원 후 토양에 생태학적인 문제가 발생하는 경우를 개선하기 위해 수행한 다단세척 실험에서는 2단 또는 3단 세척에서 1지역 기준을 만족하였다. 처리효율은 TPH, Cu, Pb, Zn 모두 평균 20~30% 향상되는 효과를 나타내었다.

4) 본 연구를 통해 유류 및 중금속으로 복합오염된 토양을 개별 시스템이 아닌 하나의 시스템으로 정화가 가능하며, 낮은 시설비, 운영비로 경제성을 확보할 수 있고, 다단세척을 통해 고효율의 정화가 가능하다.

사 사

본 연구는 환경부의 토양지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(Geo-Advanced Innovative Action) Project (2012000550004)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

Anipsitakis, G.P. and Dionysiou, D.D., 2003, Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, *Environ. Sci. Technol*., **37**(20), 4790-4797.

Furman, O.S., Teel, A.L., Ahmad, M., Merker, M.C., and Watts, R.J., 2011, Effect of basicity on persulfate reactivity, *J. Environ. Eng*., **137**(4), 241-247.

Furman, O.S., Teel, A.L., and Watts, R.J., 2010, Mechanism of base activation of persulfate, *Environ. Sci. Technol*., **44**(16), 6423-6428.

Im, J.W., Kim, Y.J., Yang, K., and Nam, K.P., 2014, Applicability of soil washing with neutral phosphate for remediation of arsenic-contaminated soil at the former janghang smelter site, *J. Soil & Groundwater Env*., **19**(4), 45-51.

Jean-Soro, L., Bordas, F., and Bollinger, J.C., 2012, Column leaching of chromium and nickel from a contaminated soil using EDTA and citric acid, *Environ. Pollut*., **164**, 175-181.

Ko, I., Chang, Y.Y., Lee, C.H., and Kim, K.W., 2005, Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction, *J. Hazard. Mater*., **127**(1-3), 1-13.

Lee, C.D., Yoo, J.C., Yang, J.S., Kong, J., and Baek, K.T., 2013, Extraction of total petroleum hydrocarbons from petroleum oil-contaminated sandy soil by soil washing, *J. Soil & Groundwater Env*., **18**(7), 18-24.

Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2004a, Persulfate oxidation for in situ remedation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple, *Chemosphere*, **55**(9), 1213-1223.

Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., and Sperry, K.L., 2004b, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion, *Chemosphere*, **55**(9), 1225-1233.

Tampouris, S., Papasiopi, N., and Paspaliaris, I., 2001, Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques, *J. Hazard. Mater*., **84**(2-3), 297-319.

Tuin, B.J. and Tels, M., 1990, Removing heavy metals from contaminated clay soils by extraction with hydrochloric acid, EDTA or hydrochlirite solutions, *Environ. Technol. Letters*, **11**(11), 1039-1052.

Zhang, T., Liu, J.-M., Huang, X.-F., Xia, B., Su, C.-Y., Luo, G.-F., Xu, Y.-W., Wu, Y.-X., Mao, Z.-W., and Qiu, R.-L., 2013, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils using new selective EDTA derivatives, *J. Hazard. Mater*., **262**, 464-471.