

비소 및 중금속 오염 토양의 피일릿 토양 세척 연구

고일원, 이광표, 이철효, 김경웅*

(주) 오이코스, *광주과학기술원 환경공학과 비소지질제어 국가지정연구실 (e-mail: iwko@oikos.co.kr)

<Abstract>

Pilot-scale soil washing facility was developed and operation condition was determined in order to remediate a soil contaminated with As, Ni and Zn. Soil washing facility is composed of soil particle separation, soil washing and wastewater treatment process. Both oxyanionic As and cationic Ni and Zn were efficiently removed using HCl rather than H_2SO_4 and H_2PO_4 . This is why oxyanion and cation metals can be extracted simultaneously from the contaminated soil in acidic solution. Further, the contaminated soils include calcite and then demand much acidity, that is consumption of acid solution. Fine particles are enriched with contaminants, and coarse particles are removed effectively rather than fine particles. As, Ni and Zn are strongly associated with minerals, and then the residence time should be increased for a reaction with washing solution.

key word : Arsenic, Heavy metal, Soil washing

1. 서론

토양세척기술은 토양세척과 폐수처리를 주 공정으로 토양 및 퇴적물 등의 오염물을 원외처리(ex-situ) 하는 기술이며, 1982년 이후 상용화되어 유럽국가와 북미지역 등에서 활발하게 적용되어 왔다(Iskandar, 2001; William et al., 1993). 고전적인 광물의 선별 분리과정과 폐수처리에 사용되는 장비들의 응용된 형태로 적용되며, 유기 및 무기오염물과 방사성 오염물질 등을 처리 할 수 있다. 유기오염토양의 세척은 물과 유류분해 세척제를 사용하여 기름의 물리적 혹은 단순화학적 탈착 후 유수분리 및 유류 분해를 거친다. 반면, 중금속 오염 토양은 중금속의 광물과의 결합형태에 강하게 영향받기 때문에 잔류형태의 결합형태일때 강한 화학 세척제를 사용한 후 중금속 수처리를 거쳐야 한다. 또한, 토양내 음이온인 비소, 셀레늄, 크롬늄 등과 양이온인 납, 아연, 니켈, 카드늄 등의 중금속이 동시에 오염된 토양은 용출 조건이 상반된다. 즉, 알칼리성 환경에서 리간드사이의 교환반응과 경쟁 때문에 음이온의 용출이 유리하고, 산성 환경에서 양이온은 광물격자 내지 표면교환반응이 가능하다. 따라서, 유류 오염토양의 세척과는 달리 중금속의 결합형태와 화학적인 용출특성을 운전인자에 고려해야한다. 본 연구에서는 비소 및 중금속으로 동시에 오염된 토양을 세척하기 위해서 세척제 종류와 농도, 체류시간의 효과를 고찰하였다. 또한, 오염물질의 존재형태, 입도에 따른 영향, 토양의 기본 물성들의 관점에서 토양세척 특성을 살펴보았다.

2. 토양세척장비의 구성과 운전

본 연구에서 토양세척공정의 운전인자 도출을 위해서 파일럿 규모의 토양세척장비를 제작하였다 (그림 1). 본 장비의 주요 공정계통은 오염토양 선별, 토양세척, 비오염토 분리, 세척 폐액 처리로 구성된다. 장비는 2 ton soil /hr의 처리 용량으로 제작되었다. 오염된 토양은 건식선별을 거쳐서 이송 벨트와 스크류 투입장치에 의해서 세척조로 공급된다. 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 시스템으로 이송되어 미세토양의 분리와 용존 오염물 (비소 및 중금속)과 주요 용출된 금속들을 처리하여 세척조로 반송하거나 방출수로 배출되도록 하였다.

오염토양 선별은 10 mm이하의 토양입자만 토양세척조로 유입되게 하고 10 mm이상의 토양입자는 비오염 선별토로 분리되어 재매립된다. 세척조로 유입된 선별된 토양들은 세척액과 세척조내 스크류와 격막 등에 의한 마찰작용과 세척작용에 의해서 세정된 후 고액분리를 위한 진동분리기로 유입되어 세척액과 복원토양이 분리된다. 본 세척조는 회전속도를 조절하여 체류시간을 최소 5분 이상 설정가능하다. 세척 장비의 주요한 재질은 산세척액의 사용을 고려하여 STS 304 재질로 구성되었으며, 특히 강한 내식성을 필요로 하는 세척조는 STS 316 재질로 제작되었다.

1차 침전조, pH조정조, 응집조, 플럭형성조와 2차 세척조를 통과하면서 세척 폐액의 재활용내지 방출 수로의 수질을 갖게 한다. 이때, 조의 재질은 STS 304로써 산과 약품의 내식성을 갖으며, 약품저장조는 STS 304재질로 하고, 응집제 저장조는 HDPE 재질로 제작되었다.



(a) soil washing system

(b) wastewater treatment system

Figure 1. Pilot-scale soil washing equipment

3. 실험방법 및 결과

실험은 파일럿 토양세척장비를 이용해서 세척제 종류와 농도, 체류시간의 영향을 고려한 실험 조건을 설정하였다. 먼저, 오염토양의 벌크토양 및 입도별 토양의 비소 및 중금속 함량을 측정하였고, 비소 및 중금속의 존재형태를 고찰하기 위한 화학적 연속 추출법 (BCR method)을 실시하였다. 이때, 입도분석은 체를 이용한 건조중량비율로 나타냈으며, 비소 및 중금속의 농도는 HG-AAS (Hydride Generator Atomic Absorption Spectrometer)과 ICP-AES (Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)를 이용해서 분석하였다. 세척액은 황산, 인산, 염산을 사용하였고, 세척액의 pH를 측정하여 투입량을 조절하였으며, 체류시간의 효과를 알아보기 위해서 세척조의 회전속도를 조절하였다.

3.1. 비소 및 중금속 오염 토양 특성 분석

OO지역에서 채취된 오염토양의 오염물질은 비소, 아연, 니켈이며, 비소와 아연의 오염원은 자철석, 황철석, 황비철석이며, 니켈은 사문석이 주 오염원이다. 토양의 입경은 실트와 점토의 무게비율이 약 3%였고, 과립질의 모래입자로 구성된다. 입도에 따른 비소와 아연의 농도변화는 미립토양입자에서 높은 농도가 농집되었고, 과립토양입자에서 낮았으나, 니켈은 과립토양입자와 미립토양입자에서의 농도가 모두 높은 경향을 보였다. 화학적 연속 추출법으로부터 비소 및 중금속의 잔류결합형태 즉, 불용성의 황화물 혹은 불용성의 철화합물이나 규산염광물 등과의 결합이 우세하였다. 탄산염과 철 등과의 결합형태와 유기물과의 결합형태가 나머지 부분을 차지하며, 산에 의한 용출범위는 탄산염 및 철 결합형태와 유기물 결합형태 그리고 잔류형태에서 용해성 결합 잔류물들이 주요한 부분을 차지함을 지시한다. 본 오염토양의 산완충능력은 석회석을 포함하기 때문에 약 7.7의 중성의 토양 pH이며 완충능력이 매우 크기 때문에 산세척액의 소모량의 증가가 예상되었다.

2.3. 세척 영향 인자 실험

본 토양의 오염물질인 아연, 니켈은 2가 양이온 (Zn^{2+} , Ni^{2+})으로써 산화/환원 전위에 크게 영향을 받지 않으나, 독성이 높은 비소3가 (아비산염)와 독성이 낮은 비소 5가 (비산염)의 반쪽금속은 음이온 (oxyanion)으로 존재하며, 토양 및 지하수 환경에서 인이나 황과 유사한 거동을 한다. 이때, 비소는 산 세척시 강한 산화환경에 놓이게 되어 비산염의 존재가 우세하다. 음이온인 비소는 알칼리성과 강산성에서 이동을 잘하지만, 양이온인 중금속들은 알칼리성 환경에서는 수산화물로 침전을 일으켜서 제거하기 어려움이 있고 산성 환경에서는 용해도가 우수하다. 따라서, 본 토양은 음이온과 양이온의 금속이 오염물로서 공존하기 때문에 산세척액이 적합할 것으로 판단되며, 특히, 음이온인 비소와 경쟁관계에 있으며 강한 탈착을 일으키는 인산염 혹은 황산염을 발생시키는 무기산이 약한 경쟁력을 갖는 유기리간드를 발생하는 유기산보다 유리하다. 또한, 비용적 이점이 있는 강산인 염산도 함께 선정하여 황산, 인산과 함께 사용해서 각각의 제거 효율을 측정하였다. 비소는 인산과 황산이 높은 제거 효율을 보였고, 아연과 니켈은 염산과 황산이 높은 효율을 보였다 (그림 2). 따라서, 비소 및 중금속을 동시에 처리하기 위해서 염산이 유리하다고 판단되었다.

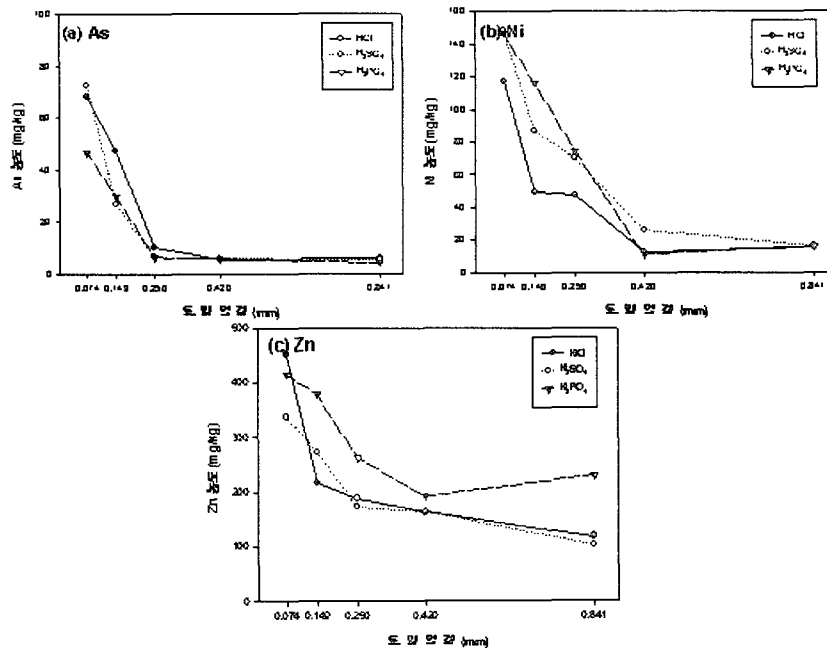


Figure 2. Removal of (a) As, (b) Ni and (c) Zn with respect to soil particle size for different acid solutions

산세척액 농도의 척도는 세척조의 투입구와 배출구에서 각각 pH를 측정하여 비소, 아연, 니켈을 동시에 처리 할 수 있는 있도록 설정했다. 토양의 산완충능력이 크기 때문에 세척조의 배출구에서의 pH는 매우 급격히 증가(pH 5 이상)하였다. 따라서, 세척조의 투입구와 배출구에서 동시에 낮은 산도(pH 2-3)를 유지 할 수 있도록 설정하였다. 설정된 산세척액과 세척액의 농도에서 제거 효율은 비소, 니켈, 아연이 각각 91.6, 52.8, 62.0%였고, 입도에 따른 세척효율은 미립토양입자일수록 제거 효율이 음수가 되어, 부유되는 미세토양은 오염물로 농축되었다 (그림 3). 이는 높은 산완충작용 때문에 토양의 pH는 국부적으로 낮게 유지 되지 못하기 때문에 미세토양으로부터의 오염물의 용출은 어려웠다.

체류시간의 효과 실험에서는 세척조의 회전속도를 1, 2, 4 RPM으로 회전시키며 과립토양의 대부분이 배출된 시점에서 체류시간을 각각 25, 13, 10분을 얻었다. 결정된 체류시간에 대해서 벌크 토양의 비소, 니켈, 아연의 세척효율은 체류시간이 10분에서 25분으로 증가하였을때, 토양내 비소, 니켈, 아연의 복원 농도 저감 효과가 커졌다. 그리고, 13분과 25분의 체류시간은 세척효율의 차이가 크지 않았다.

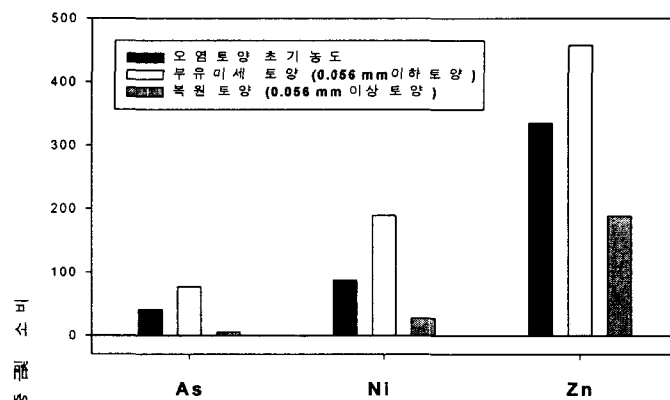


Figure 3. Removal of As, Ni and Zn in the bulk contaminated soil, fine soil particles and washed soil

3. 결론

황산과 인산은 비소의 제거에 효율이 높았으나, 니켈과 아연의 제거 효율도 낮은 반면, 염산은 비소와 니켈 및 아연의 제거 효율이 높고 경제성도 우수하였다. 오염 토양의 입도에 따른 토양세척 효율은 과립의 토양입자는 높지만, 미세입자 (0.074 mm이하: 200 mesh이상)는 오염물의 농집 현상이 일어나서 낮은 제거효율을 보였다. 특히, 오염토양이 석회석을 포함하기 때문에 낮은 산 완충작용으로 산의 소모량이 매우 높았다. 토양의 세척 효율과 직접적으로 관여되는 세척조에서의 토양 체류시간은 세척액에 의한 토양의 화학적 용출과 물리적인 토양입자의 마모 정도를 좌우했다. 향후의 연구에서는 비소 및 중금속의 동시 세척을 위한 세척제 개발, 세척효율을 증대하는 기술들에 대한 연구가 진행되어야 한다.

참고문헌

- Iskandar, I.K., Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils. Lewis Publishers (2001).
- William C. Anderson, P.E., DEE, Innovative site remediation technology: Soil washing/soil flushing, v.3, American Academy of Environmental Engineers, pp. 7.5 (1993)