

초음파세척을 이용한 오염토양 내 TPHs 및 중금속 제거특성

정병길 · 노기현* · 성낙창

동아대학교 환경공학과, *낙동강유역환경청

(2009년 2월 20일 접수; 2009년 3월 22일 수정; 2009년 4월 8일 채택)

Removal Characteristics of TPHs and Heavy Metals in Contaminated Soil with Ultrasonic Washing

Byung-Gil Jung, Gi-Hyun Ro* and Nak-Chang Sung

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

*Nakdong river Basin Environmental Office, Ministry of Environment, Changwon 641-722, Korea

(Manuscript received 20 February, 2009; revised 22 March, 2009; accepted 8 April, 2009)

Abstract

The removal characteristics of total petroleum hydrocarbons (TPHs) and heavy metals in contaminated soils with ultrasonic washing have been studied. The ultrasonic washing was evaluated on a laboratory scale. In this investigation, the effects of factors such as ultrasonic frequency, power intensity, duration of irradiation, contents of the TPHs and heavy metals and mixing ratios between the contaminated soils and water, were considered. Experimental results suggested that the rates for contaminant extraction of the TPHs and heavy metals in the contaminated soil increased considerably with the ultrasonic washing. Therefore, the ultrasonic washing has previously been to be an effective method to remediate the contaminated soils with the TPHs and heavy metals.

Key Words : Contaminated soil, Heavy metals, TPHs(total petroleum hydrocarbons), Ultrasonic washing

1. 서 론

토양오염은 산업활동 기타 사람의 활동에 따라 토양이 오염되는 것으로서 사람의 건강이나 환경에 피해를 주는 상태를 말하며, 이러한 토양오염은 단지 토양오염만으로 끝나는 것이 아니라 지하수오염, 하천오염, 대기오염 등 다른 매체로 오염물질이 이동하여 오염을 야기시키는 원인이 되고 있다. 우리나라의 경우 전국적으로 산재해 있는 유류 및 유

해물 관련시설, 미군부대를 포함한 군부대시설, 휴폐광산 지역, 폐기물매립지 및 소각장 등에서 발생한 침출수 등에 의한 점오염원뿐만 아니라 골프장, 농경지 등 기타 비점오염원에서 발생하는 각종 오염물의 증가로 인해 토양오염이 심화되고 있으며, 주요 토양오염물질로는 유류 및 중금속 등을 들 수 있다.

토양오염복원기술은 토양 침전물 슬러지를 처리하는 기술과 지하수, 지표수 그리고 용출수를 처리하는 기술, 배기가스나 공기를 처리하는 기술로 구분하며, 기술 내에서 적용지역에 따라 In-situ와 Ex-situ로 구분하고, 또한 처리방법에 따라 생물학적, 물리·화학적, 열적 및 기타처리기술로 구분된다¹⁾. 이중 대표

Corresponding Author : Nak-Chang Sung, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea
Phone: +82-51-200-7681
E-mail: ncsung@dau.ac.kr

적인 물리적 토양정화방법 가운데 하나인 토양세척법은 초음파와 같은 기계적 힘을 이용하여 토양으로부터 오염물을 미세토양과 세척수로 이동시켜 정화가능한 모래범위의 토양을 회복시키는 기술로서, 비교적 입자가 큰 토양(0.25~2.0 mm)에 효과적인 것으로 알려져 있다^{2,3)}.

토양-물 시스템에서 초음파로 인해 발생할 수 있는 현상은 크게 세 가지로 나누어 설명할 수 있다. 첫째, 공동화현상(cavitation)에 의해 발생된 공동화 기포들이 깨지면서 생기는 높은 열과 압력으로 인해 피흡착물질(디젤, 중금속 등)과 흡착물질(토양) 사이의 결합력을 약하게 하여 피흡착물질의 탈착효과를 증진시키는 것이며, 둘째 공동화현상으로 인해 발생하는 높은 속도의 microjets와 높은 압력의 충격파로 인해 긴 고리를 가지고 있는 방향족 탄화수소들의 경우 고리들이 깨지면서 보다 쉽게 탈착되는 것이다. 셋째, 초음파로 인해 발생하는 토양공극 사이와 고-액 계면에서 작용하는 미세한 와류(acoustic vortex microstreaming)를 일으켜 탈착이 쉽게 일어나게 하기도 한다^{4~7)}.

따라서, 본 연구에서는 토양세척방법 중 하나인 초음파세척을 이용하여 오염토양 내 총석유계탄화수소류(TPHs)의 제거 및 중금속 추출특성을 평가하는데 그 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 오염토양은 B시 K군의 인근 광산에서 표층 0~15 cm에서 채취한 중금속 오염토양을 사용하였으며, 사용된 오염토양의 중금속 농도를 분석하여 Table 1에 나타내었다. 채취된 토양은 24시간 동안 풍건한 후 시료를 균등화하기 위해 토양에 함유된 큰 입자와 기타 이물질들을 제거하고 No.10체 (2 mm)를 이용하여 체거를 하였다. 건조된 토양은 디젤을 사용하여 혼합한 후 초기농도 2,000

~2,500 mg TPHs/kg soil인 디젤오염토양을 제조하였으며, 또한 조제과정에서 중금속 오염토양에 일정하고 균일하게 디젤을 오염시키기 위해 메탄올(CH₃OH)을 주입한 후 용매만을 휘발하여 오염시킨 후 2주 경과된 토양을 사용하였다. 각 단계별 오염토양의 제조과정을 정리하여 Fig. 1에 제시하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 초음파 세척장치를 Fig. 2에 나타내었다. 초음파 장치(E. Co., Korea)의 주파수는 15 kHz와 20 kHz의 2가지를 사용하였으며, 초음파 장치의 소요전력은 연속운전이 가능한 최대출력

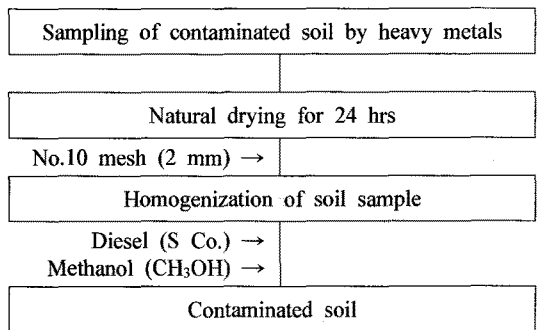


Fig. 1. Manufacturing procedure of contaminated soil.

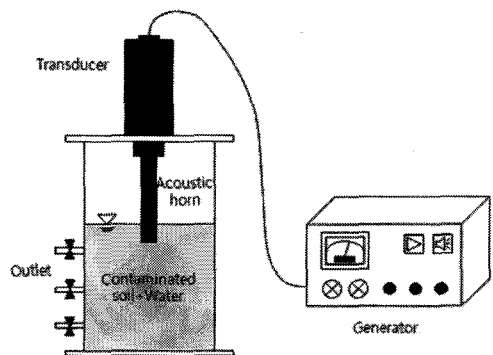


Fig. 2. Schematic of ultrasonic washing system.

Table 1. Characteristics of heavy metals in contaminated soil

Heavy metals	Cd	Cr ⁶⁺	Pb	Cu	Zn	Ni
Concentration (mg/kg)	0.140~0.165 (0.153)	N.D	15.25~16.890 (16.075)	58.60~67.705 (63.155)	68.56~79.567 (74.067)	4.233~4.500 (4.367)

Note) N.D : Not detected.

440W와 음향밀도 30 W/L로 고정하여 운전하였다. 초음파 음향밀도의 경우 크면 클수록 오염물질의 분해속도가 높아진다는 기존의 연구결과^{8~10)}를 토대로 초음파 장치에서 연속적으로 운전이 가능한 가장 높은 값을 적용하여 실험을 행하였다. 또한 제조된 오염토양과 물(증류수)의 혼합비율을 1 : 1 (3kg : 3L)로 하여 초음파 조사를 하였으며, 세부적인 운전조건을 Table 2에 나타내었다.

2.2.2. 분석방법

오염토양에 대한 TPHs와 중금속의 추출 및 분석은 토양오염공정시험방법에 준하여 실시하였으며, TPHs 분석을 위한 가스크로마토그래피(GC)의 조건은 Table 3과 같다. GC/MS는 안지름 0.32 mm, 필름 두께 0.25 μ m, 모세관의 길이 30 m의 것으로 HP-5 칼럼을 사용하였다. 또한 초기온도 50 $^{\circ}$ C, 최종온도는 325 $^{\circ}$ C이었으며, 승온율은 10 $^{\circ}$ C/min이었다. 주입부와 검출부 온도는 각각 280 $^{\circ}$ C와 300 $^{\circ}$ C이었으며, 운반 가스는 질소를 사용하여 유량을 2 mL/min으로

Table 3. Analytical conditions of gas chromatography (GC)

Parameters	Specifications
Model	Hewlett-Packard HP6890
Column	HP-5 (30 m, 0.32 mm, 0.25 μ m)
Injector/detector temperature	280 / 300
Carrier gas	N ₂
Detector	FID
Injection volume	2 mL/min
Extraction solvent	Dichloromethane

하여 분석하였다.

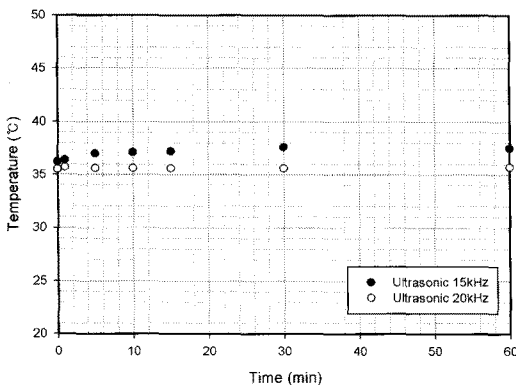
3. 결과 및 고찰

3.1. 온도 및 pH 변화

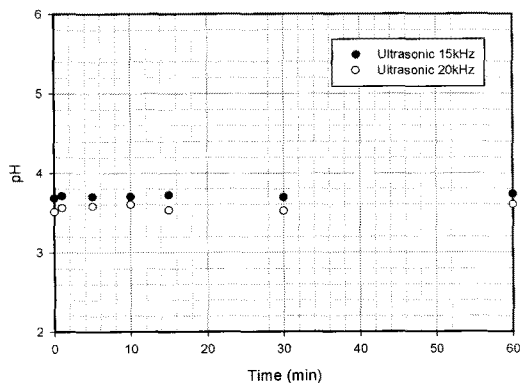
초음파 음향밀도 30 W/L에서 오염토양을 60분간 초음파 조사시 온도와 pH 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 초음파 처리 전 수온은 주파수 15, 20 kHz에서 각각 36.2 $^{\circ}$ C와 35.5 $^{\circ}$ C이었으며, 조사시간 60분경과 후 각각 37.5 $^{\circ}$ C와 35.7 $^{\circ}$ C까지 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 특히 초음파 주파수 15 kHz에서 온도변화가 뚜렷하게 나타났다. 또한 초음파 처리 전 pH는 주파수 15, 20 kHz에서 각각 3.7과 3.5이었으며, 초음파 조사시간 60분경과 후 pH는 각각 3.7과 3.6으로 나타나 조사시간에 따른 pH 변화는 미미한 것으로 조사되었다. 임과 김¹¹⁾은 TCE로 오염된

Table 2. Operating conditions

Parameters	Units	Conditions
Ultrasonic frequency	kHz	15, 20
Maximum ultrasonic power intensity	W/L	30
Initial TPHs concentration	mg TPHs/kg soil	2,000 ~2,500
Mixing ratio (Soil : Water)	kg/L	1 : 1



(a) temperature vs. time



(b) pH vs. time

Fig. 3. Variations of temperature distribution and pH in contaminated soil with ultrasonic washing.

토양의 초음파 처리시 조사시간이 경과함에 따라 pH가 거의 변하지 않는다고 보고하였으며, 이는 본 연구의 연구결과와 일치하였다. 이러한 결과는 초음파 조사시 야기되는 pH 감소를 토양 자체의 완충 능력(buffer capacity)에 의해 일정하게 유지시킨 것으로 판단된다.

3.2. TPHs 제거특성

초음파 주파수(15, 20 kHz)에 따른 오염토양의 TPHs 농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 오염토양의 초기 TPHs 농도는 2,124.4 mg TPHs/kg soil이었으며, 초음파 조사시간 60분경과 후 TPHs 농도(제거효율)는 초음파 주파수 15, 20 kHz에서 각각 884.7 mg TPHs/kg soil (58.4%)와 1,089.4 mg TPHs/kg soil (48.7%)을 나타내어, 초음파 주파수가 낮을수록 제거효율은 증가하는 것을 알 수 있었다. 오염토양의 초음파 세척시 일어나는 반응은 크게 열분해와 라디칼에 의한 반응으로 나눌 수 있으며, 열분해는 공동화 기포 안으로 휘발되어 들어온 오염물이 기포 내의 높은 온도와 압력에 의해서 직접 분해되며, 라디칼 반응은 기포가 파괴되면서 기포주변의 액상에 생성된 H와 OH 라디칼에 의해 반응이 일어난다. 따라서, TPHs와 같이 비교적 휘발성이 높은 유기물질은 주로 열분해에 의해 반응이 이루어지는 것으로 판단된다.

3.3. TPHs 분해속도

초음파 주파수(15, 20 kHz)에 따른 오염토양의 TPHs 분해속도 변화를 시간과 농도변화(1/C)를 두

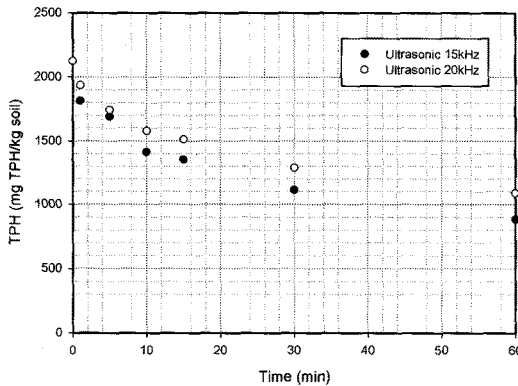


Fig. 4. Variations of TPHs concentration in contaminated soil with ultrasonic washing.

축으로 하여 Fig. 5에 나타내었다. 또한, Table 4에 음향밀도에 따른 분해속도상수(k)와 결정계수(R²) 값을 계산하여 제시하였으며, 이때의 초음파 주파수(15, 20 kHz)에서의 반응속도식은 각각 $dC/dt = -(1 \times 10^{-5})C^2$ 와 $dC/dt = -(7 \times 10^{-6})C^2$ 로 2차 반응에 유사한 것으로 나타났다. 실험결과 초음파 주파수가 낮을수록 TPHs의 분해속도가 증가함을 알 수 있었는데, 이는 주파수가 낮을수록 단위부피당 전달되는 에너지가 커져 공동화현상에서 발생하는 기포에도 많은 에너지가 투입되어 분해반응이 빠르게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 이전의 여러 연구자들⁸⁻¹³⁾이 보고한 실험결과와 일치하였다.

3.4. 중금속 용출특성

중금속과 관련한 초음파의 적용은 크게 광석 등에서 귀금속 광물을 선별(추출)하는 경우에 적용^{14,15)} 하는 것과 토양이나 슬러리와 같은 고체시료 중에 존재하는 중금속을 분석하기 위한 추출방법으로 적용¹⁶⁻¹⁹⁾ 하는 것으로 나눌 수 있다²⁰⁾. Tuin와 Tels²¹⁾는 오염기간이 길지 않은 토양의 경우 중금속의 결합

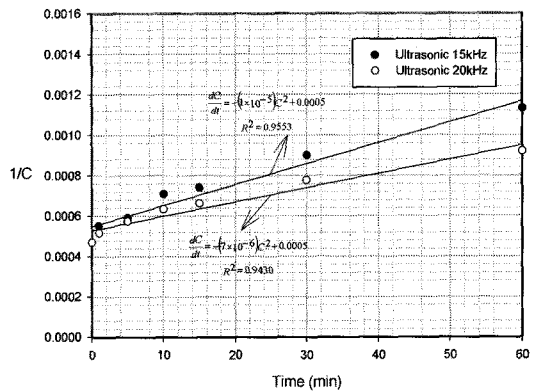


Fig. 5. Variations of TPHs reduction rate in contaminated soil with ultrasonic washing.

Table 4. TPHs reaction rate constants and correlation coefficient in contaminated soil with ultrasonic washing

Ultrasonic frequency (kHz)	Reaction rate constants (k) (L/mg·min)	Correlation coefficient (R ²)
15	1×10^{-5}	0.9553
20	7×10^{-6}	0.9430

Table 5. The leaching characteristics of heavy metals in contaminated soil with ultrasonic washing

Heavy metals (mg/kg)		Ultrasonic intensity time (min)					
		0	1	5	15	30	60
Ni	15 kHz	4.320	4.210	4.173	4.157	4.154	4.103
	20 kHz	4.306	4.257	4.201	4.194	4.175	4.154
Zn	15 kHz	70.457	68.059	65.734	63.124	62.915	60.027
	20 kHz	71.463	70.024	67.413	66.320	65.017	63.842

형태가 불안정한, 즉 연속추출방법에서 교환가능성 내지 탄산염 결합형태로 존재하는 중금속이 더 많을 것이고 오랜 기간 오염된 토양에 존재하는 중금속은 연속추출방법에서의 잔류성 형태로 많이 존재하게 된다고 보고하였다.

초음파 주파수(15, 20 kHz)에 따른 오염토양의 중금속 용출결과를 Table 5에 나타내었다. 오염토양 내 초기 중금속 농도는 Ni과 Zn의 경우 각각 평균 4.313 mg/kg과 70.960 mg/kg이었으며, 조사시간 60분경과 후 Ni의 경우 각각 4.009 mg/kg과 4.094 mg/kg, Zn의 경우 각각 58.973 mg/kg과 60.453 mg/kg의 농도를 나타내었다. 초음파 주파수에 따른 중금속 용출은 그다지 큰 차이를 보이지 않았으나, 초음파로 인한 오염토양 내 중금속 용출이 일부 일어남을 알 수 있었다. Perez-Cid 등¹⁶⁾은 초음파처리를 토양이나 슬러리와 같은 고체시료 중의 중금속 함량을 분석하기 위한 추출방법으로 적용한 결과 초음파 추출방법은 산추출을 대체할 수 있는 방법이라고 보고하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 초음파세척을 이용하여 오염토양 내 TPHs 및 중금속 제거특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 초음파 주파수(15, 20 kHz)에 따른 TPHs 농도 변화(제거효율)는 초기 2,124.4 mg TPHs/kg soil에서 조사시간 60분경과 후 각각 884.7 mg TPHs/kg soil (58.4%)와 1,089.4 mg TPHs/kg soil (48.7%)을 나타내었다.

2) 초음파 처리전 수온은 주파수 15, 20 kHz에서 각각 36.2°C와 35.5°C 이었으며, 조사시간 60분경과 후 각각 37.5°C와 35.7°C까지 점차적으로 증가하는

경향을 보였으며, 특히 초음파 주파수 15 kHz에서 온도변화가 뚜렷하게 나타났다. 또한 초음파 처리 전 pH는 주파수 15, 20 kHz에서 각각 3.7과 3.5이었으며, 초음파 조사시간 60분경과 후 pH는 각각 3.7과 3.6으로 나타나 조사시간에 따른 pH 변화는 미미한 것으로 나타났다.

3) 초음파 주파수(15, 20 kHz)에 따른 분해속도(k)와 결정계수(R²) 값은 각각 1×10⁻⁵ L/mg·min (0.9553)과 7×10⁻⁶ L/mg·min (0.9430)을 나타내어 초음파 주파수가 낮을수록 TPHs의 분해반응속도가 증가함을 알 수 있었는데, 이는 주파수가 낮을수록 단위부피당 전달되는 에너지가 커져 공동화현상에서 발생되는 기포에도 많은 에너지가 투입되어 분해반응이 빠르게 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

4) 초음파 주파수(15, 20 kHz)에 따른 오염토양 내 초기 Ni과 Zn의 농도는 각각 평균 4.313 mg/kg과 70.960 mg/kg이었으며, 조사시간 60분경과 후 Ni의 경우 각각 4.009 mg/kg과 4.094 mg/kg, Zn의 경우 각각 58.973 mg/kg과 60.453 mg/kg의 농도를 나타내어, 초음파세척으로 인한 오염토양 내 중금속이 일부 제거됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 동아대학교 교내연구비 지원(2006-001-02-039)에 의하여 수행되었으며, 이에 진심으로 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 박정준, 신은철, 2008, 오염토양 복원기술 동향 -물리적 처리기술을 중심으로-, 한국지반환경학회지, 9(2), 14-29.
- 2) 이상호, 장윤영, 최대기, 박진원, 황경업, 1997, 유류

- 오염토양의 세척공정에서 발생하는 세척수처리를 위한 가압부상법(DAF)에 관한 연구, 한국폐기물학회지, 14(7), 769-776.
- 3) 김정대, 2008, 토양세척공정에서 광미오염토양 입자크기에 따른 중금속 추출특성, 공업화학, 19(1), 98-104.
 - 4) 박용운, 2001, 초음파와 계면활성제를 이용한 디젤 오염토양의 처리에 관한 연구, 석사학위논문, 환경시스템공학과, 고려대학교, 서울.
 - 5) 박용운, 김지형, 2002, 초음파와 계면활성제를 이용한 디젤오염토양의 처리에 관한 연구, 한국폐기물학회 2002년 춘계학술대회 발표논문집, 106-109.
 - 6) 김선미, 김영옥, 임명희, 김지형, 2006, 계면활성제와 초음파를 이용한 디젤오염토양의 수세효과, 대한환경공학회 2006년 춘계학술연구대회 발표논문집, 1499-1500.
 - 7) Feng D., Aldrich C., 2000, Sonochemical treatment of simulated soil contaminated with diesel, *Advances in Environmental Research*, 4, 103-112.
 - 8) 모세영, 김만수, 장홍기, 이경재, 1999, 수용액속의 난분해성 유기화합물의 초음파 분해특성, 대한환경공학회지, 21(4), 739-752.
 - 9) Entezari M. H., Kruus P., 1996, Effect of frequency on sonochemical reaction: II. Temperature and intensity effects, *Ultrasonic Sonochemistry*, 3, 19-24.
 - 10) Drijvers D., Baetes R. D., Visscher A. D., Langenhove H. V., 1996, Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates, *Ultrasonic Sonochemistry*, 3, 83-90.
 - 11) 임명희, 김지형, 2004, TCE로 오염된 토양에 초음파를 적용 할 때 음향강도의 영향에 관한 연구, 한국폐기물학회 2004년 춘계학술연구회발표논문집, 265.
 - 12) Price G. J., McCollom M., 1995, Use of high-intensity ultrasound as a potential test method for diesel fuel stability, *Fuel*, 7(9), 1394-1397.
 - 13) 임명희, 김영옥, 김지형, 2005, 초음파에 의한 액상 benzene 분해시 온도와 음향강도의 영향, 한국폐기물학회 2005년도 춘계학술연구회발표논문집, 65-67.
 - 14) Newnham R. E., Jang S. J., Ming X., Frederick J., 1991, Fundamental interaction mechanisms between microwaves and matter, *Proceedings of the Symposium on Microwaves, Ceramic Transactions*, 21, 51-67.
 - 15) Narayana K. M., Swamy K. M., Sarvesware R. K., Murty J. S., 1997, Leaching of metals from ores with ultrasound, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 16(4), 239-259.
 - 16) Perez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C., 1998, Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound, *Analytica Chimica Acta*, 360, 35-41.
 - 17) Marin A., Lopez-Gonzalves A., Barbas C., 2001, Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound application to heavy metal study in mud and soils, *Analytica Chimica Acta*, 442, 305-318.
 - 18) Evans J., Kaake R. H., Orr M., Watwood M., 1998, A comparison of ultrasonication and soxhlet methods for DDT extraction from soil, *Journal of Soil Contamination*, 7(5), 589-597.
 - 19) Vaisanen A., Suontamo R., Silvonen J., 2002, Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 373, 93-97.
 - 20) 황선숙, 2004, 토양세척기법과 초음파추출기법을 이용한 중금속 오염토양의 처리, 박사학위논문, 환경공학과, 건국대학교, 서울.
 - 21) Tuin B. J. W., Tels M., 1990, Distribution of six heavy metals from contaminated clay soils before and after extractive cleaning, *Environmental Technology*, 11, 935.