

세척제를 이용한 아연오염 철도토양의 정화 타당성 연구

박성우¹ · 이재영² · 권태순² · 김경조¹ · 정근욱³ · 백기태^{1*}
¹금오공과대학교 환경공학과, ²한국철도기술연구원, ³충북대학교 농화학과

Feasibility Study on the Remediation of Zn-contaminated Railroad Soil using Various Washing Agents

Sung-Woo Park¹ · Jae-Young Lee² · Tae-Soon Kwon² · Kyung-Jo Kim¹
Keun-Yook Chung² · Kitae Baek^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

²Korea Railroad Research Institute

³Chungbuk National University

ABSTRACT

In this study, the feasibility of soil washing and soil flushing was investigated to treat Zn-contaminated railroad soil. Various organic acids including ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) and citric acid as well as inorganic acids such as hydrochloric acid (HCl) and phosphoric acid were tested to evaluate washing efficiency. Generally, inorganic acid showed higher removal efficiency compared to organic acids. Particularly, EDTA, well known as the most effective washing agent for removal of heavy metals from soil, was not efficient to remove zinc in this study. Among washing agents tested in this study, HCl was the most effective. However, it is not effective to use HCl solution over 0.1 M concentration. Sequential process using HCl was effective to enhance the removal efficiency of zinc. In column test, the removal efficiency of Zn was 27%. Accordingly, it is feasible to treat Zn-contaminated railroad soil using soil washing or flushing with HCl.

Key words : Railroad-contaminated soil, Zinc, Soil washing, Soil flushing

요 약 문

본 연구에서는 철도 아연유래 오염토양을 정화하기 위해 토양세척과 토양세정의 타당성을 연구하였다. 무기산인 HCl 및 H₃PO₄와 유기산인 citric acid 및 ethylene diamine tetraacetic acid(EDTA)을 이용하여 토양세척을 수행하였다. 일반적으로 중금속 오염토양에 대하여 세척효율이 우수하다고 알려진 EDTA는 본 오염 토양의 세척에는 효과적이지 않았다. 무기산 중에는 HCl이 34%의 아연 제거율로 가장 우수한 효과를 보였으며, 0.1 M HCl 이상을 사용하는 것은 효과적이지 않았다. 또한 연속세척을 통하여 아연의 제거율을 향상시킬 수 있었다. 컬럼실험에서 아연의 평균 제거율은 27%이었으며, 토양 내 아연 잔류농도는 기준치 이하인 662 mg/kg까지 감소하였다. 이와 같은 실험결과를 바탕으로 HCl을 이용한 토양세척 및 토양세정을 이용하여 철도유래 아연 오염토양 정화가 충분히 가능한 것으로 판단된다.

주제어 : 철도토양, 아연, 토양세척, 토양세정

1. 서 론

삶의 질에 대한 관심이 고조되면서 전통적인 환경매체

인 수질이나 대기뿐만 아니라 토양환경에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 관심에 발맞추어 1996년 국내에서도 토양환경보전법을 제정하여 시행하고 있다. 국내 오염토

*Corresponding author : kbaek@kumoh.ac.kr

원고접수일 : 2009. 1. 21 심사일 : 2009. 1. 23 게재승인일 : 2009. 2. 5

질의 및 토의 : 2009. 1. 21 까지

양에 대한 정화의 대부분은 주유소나 군부대 주둔지와 같은 유류오염토양의 정화가 주류를 이루고 있다. 2000년대부터 휴·폐광산이나 산업단지에서의 중금속 오염토양으로 인한 문제가 지속적으로 제기되면서 중금속 오염토양의 정화가 새로운 분야로 각광받고 있다. 유류오염토양의 경우, 토양오염을 육안이나 냄새로 인지가 가능하나, 중금속 오염토양은 취기나 색 변화가 전혀 없어 육안으로 확인이 불가능하다. 국내에서 대부분의 오염토양정화 사업은 주로 유류오염토양을 대상으로 시행되었으며, 중금속 오염토양 정화사업은 극소수에 지나지 않는다.

중금속으로 오염된 토양은 일반적으로 토양세척(Cline and Reed, 1995; Abumaizar and Edward, 1999; 고일원 외, 2004; 황정성 외, 2005; 서상기 외, 2008), 고품화산정화(Malviya and Chaudhary, 2004; 최정찬, 2006; Giergiczny and Krol, 2008), 동전기적 정화(Li et al., 1997; 한상재·김수삼, 2001; 이현호 외, 2003; Hansen et al., 2005)와 같은 방법으로 정화하고 있다. 선진국에서는 고품화산정화 방법이 많이 사용되고 있으나, 국내에서는 토양오염공정시험법상 왕수추출로 전함량 분석을 하는 아연이나 니켈은 고품화산정화 공법을 적용하더라도 농도 변화가 크지 않아 광미와 같은 폐기물 처리에만 적용되고 있다.

국내에서 가장 많이 사용되는 중금속 오염토양의 정화 방법은 토양세척법이다(고일원 외, 2004; 이종열 외, 2004; 황정성 외, 2005; 백기태 외, 2007; 서상기 외, 2008; 이상환 외, 2008). 토양세척법은 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 중금속의 용해도를 증가시켜 토양입자로부터 중금속을 분리시켜 처리하는 기술이다. 토양세척법에 이용되는 세척제는 오염물질을 토양으로부터 분리, 용해시키는 역할을 하는 물질로, 계면의 자유에너지를 낮추고 계면의 성질을 현저히 변화시켜 물에 대해 용해도가 낮은 물질을 열역학적으로 안정한 상태로 용출시킬 수 있는 중요한 화학물질이다. 이렇게 분리된 폐액은 농축하여 처분하거나 재래식 폐수처리방법으로 처리하며, 폐액 내의 중금속을 회수할 수 있다(환경부, 2007).

철도토양은 유류 및 중금속이 복합적으로 오염되어 있으며, 중금속 중에서 아연의 오염이 심각한 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 아연으로 오염된 철도토양의 정화방법으로 토양세척법을 선정하였다. 세척제로 유기산과 무기산의 처리효율을 비교해 보고, 선정된 세척제에 대한 최적조건과 연속세척 시 처리 효과를 조사하였다. 또한 컬럼실험을 통하여 원위치처리 가능성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용된 오염토양(A, B)은 OO철도역에서 채취하였다. 채취된 토양을 상온에서 72시간 이상 풍건하고 2 mm 체로 체걸음하여 2 mm보다 작은 입경의 토양만 연구에 사용하였다. 실험 수행 전에 토양의 물리·화학적 기초특성을 분석하였다. 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity)은 EPA method 9081로 전처리하여 AAS를 이용하여 Na의 농도를 측정하였다. 유기물 함량(Organic Contents)은 ASTM D 2974-00을 이용하여 측정하였고, 토성분석은 ASTM D 422-63을 이용하였다. pH는 토양 오염공정시험법에 따라 토양 10 g과 증류수 50 mL를 혼합하여 1시간 진탕시킨 후 여과하여 pH를 측정하였다. 수분함량은 105°C에서 4시간 건조 후 무게 차이를 이용하여 결정하였다.

토양 중 중금속함량은 토양오염공정시험방법에 따라 전처리 후 원자흡광광도계(AAS, Shimadzu 6300, Japan)를 이용하여 각각 중금속의 평균농도를 구하였다.

세척제의 종류에 따른 Zn의 제거율을 알아보기 위해서 유기산인 citric acid (Junsei, Japan)와 가장 널리 세척제로 사용되는 ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) (Junsei, Japan)(Labanowski et al., 2008), 무기산인 HCl (Junsei, Japan)과 H₃PO₄ (Junsei, Japan)를 선정하였다. HCl과 H₃PO₄는 0.5 M, EDTA와 citric acid는 10 mM의 농도로 150 rpm, 20°C에서 60분 동안 세척하였다. 세척시간에 따른 아연의 제거율을 알아보기 위한 실험에서는 0.1 M HCl을 이용하여 10분, 20분, 30분, 60분, 120분, 240분 동안 각각의 시간에 따른 제거율을 비교하였다. HCl의 농도에 따른 세척효과를 살펴보기 위하여 HCl의 농도를 0.01 M에서 0.5 M까지 증가시키며 10분 동안 세척을 하였다. B토양을 이용해 연속세척에 의한 아연의 제거율을 평가하기 위하여 0.1 M HCl을 사용하여 10분 동안 세척한 뒤 원심분리기로 고액분리 후 처음과 동일한 조건으로 4회 연속 세척하였다. 세척실험에서의 토양 내 잔류 아연농도 분석은 세척 후 3000 rpm에서 10분간 원심분리하여 고액분리 후 상등액을 취하여 원자흡광광도계를 이용하였다. 토양세척 실험에서는 토양 20 g과 세척액 100 mL를 혼합하여 토양 : 세척액 = 1 : 5의 비율을 유지하였다.

철도유래 아연 오염토양의 원위치처리 가능성을 알아보기 위해 컬럼실험을 진행하였다. 0.1 M HCl을 사용하여 Bed volume에 따른 아연 제거율을 살펴보았다. 컬럼의 Bed volume은 83.5 cm³이고, 컬럼은 유리로 제작하였으며

Table 1. Physicochemical properties and metal concentration of soil

Soil	A	B
CEC (meq/100 g)	10.7	12.3
Organic Content (wt%)	4.5	5.1
Sand	76.2	76.4
Texture (%) Silt	23.8	22.6
Clay	-	1.0
Water contents (%)	9.8	10.7
pH	6.8	6.5
Zn (mg/kg)	273.2	908.9
Ni (mg/kg)	87.8	10.6
Cu (mg/kg)	108.4	21.9
Cd (mg/kg)	0.1	1.1
Pb (mg/kg)	34.1	27.9

길이 30 cm, 직경 2.5 cm이다. 세정액은 channeling 현상을 방지하기 위하여 정량 펌프(Cole-parmer, USA)를 이용하여 유속 1.7 mL/min으로 상향류로 공급하였다. 컬럼 실험 종료 후 각각의 컬럼 내 토양을 3등분 하여 아래 부분부터 1, 2, 3으로 명명하였다. 토양을 상온에서 24시간 이상 풍건 후 토양오염공정시험방법에 따라 전처리 후 원자흡광광도계로 토양 내 잔류 아연농도를 분석하였다. 실험은 모두 2회 또는 3회 반복으로 진행되었으며, 결과는 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

토양의 물리·화학적 기초특성 및 중금속의 초기농도를 Table 1에 나타냈다. 양이온교환능력은 A, B토양 각각 10.7, 12.3 meq/100 g으로 나타났고 유기물함량은 두 토양 모두 5% 내외로 일반토양의 유기물함량범위를 나타냈다. 토성측정결과 A토양은 sand 76.2%, silt 23.8%, clay 0%, B토양은 sand 76.4%, silt 22.6%, clay 1.0%로 fine fraction 비율이 매우 적어 토양 세척공정 적용이 타당할 것으로 사료된다. A토양의 경우 아연과 구리의 함량이 높았으나 “나”지역 토양오염우려기준을 초과하지 않았다. B토양의 경우 아연의 초기농도가 908 mg/kg으로 토양환경보전법의 우려기준을 초과하였다.

유기산과 무기산을 이용한 토양세척 결과를 Table 2에 나타냈다. 실험결과, 유기산보다는 무기산의 제거율이 높게 나타났으며, 무기산 중에서 HCl이 가장 효과적이었다. 그러나 일반적으로 citric acid와 EDTA는 중금속에 대한 세척능이 우수한 것으로 보고되고 있으며(Peters, 1999; Wu et al., 2003), 또한 김효식·최상일(2008)의 연구에서

Table 2. Removal efficiency of Zinc by various washing agent (A soil)

Initial Conc.	HCl (0.5 M)	H ₃ PO ₄ (0.5 M)	EDTA (10 mM)	CA (10 mM)
273 mg/kg	34.0%	21.5%	8.8%	3.1%

는 HCl과 EDTA가 같은 농도일 경우, EDTA의 세척능이 우수한 것으로 보고되었다. 그러나 본 연구에 사용된 철도유래 아연오염 토양에서는 EDTA가 아연의 제거에 효과적이지 않았다. 이와 같은 결과는 다른 연구자들의 연구결과에서도 보고되었다(Moutsatsou et al., 2006; 이상환 외, 2008). Kim et al.(2003)은 pH 4~6의 범위에서 EDTA와 형성하는 metal-EDTA의 안정화도는 Fe^{3+} -EDTA > Cu^{2+} -EDTA > Pb^{2+} -EDTA > Zn^{2+} -EDTA > Mn^{2+} -EDTA > Ca^{2+} -EDTA > Mg^{2+} -EDTA 순이라고 보고하였다. 따라서 본 연구에 사용된 철도토양의 특성상(선로의 마모 등) 토양 중 Fe의 함량이 매우 높은 것과, 아연보다 안정화도가 큰 구리, 납의 방해작용, EDTA에 의해 추출될 수 있는 Zn의 비율이 낮은 것으로 인해 EDTA에 의한 Zn의 제거율이 낮은 것으로 사료된다. 또한 EDTA는 HCl에 비하여 분자량이 약 8배 크기 때문에 HCl과 같은 농도의 세척액을 만들 경우, 다량의 EDTA가 필요하다. 따라서 향후 현장 적용 및 경제성 측면을 고려할 경우, HCl의 사용이 효과적이라고 판단된다.

아연오염 토양의 세척시간에 따른 처리효과를 비교한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 0.1 M HCl을 이용하여 접촉 시간에 따른 제거율을 알아본 결과, 10분 이내에 추출될 수 있는 대부분의 아연이 추출되어 10분 이후의 아연의 제거율은 거의 변화가 없었다. 이와 같은 경향은 백기태 외(2007)의 염산을 사용한 납오염 토양의 토양세척에서도 보고된다. 따라서 10분 이상의 세척은 비효율적이라고 판단된다.

다양한 농도의 HCl을 사용한 결과 Moutsatsou et al. (2006)의 연구결과와 유사하게 농도가 증가함에 따라 아연의 제거율은 증가하였다(Fig. 2). 이는 오염토양에 무기산인 HCl을 주입하면 수소이온 농도가 증가함에 따라 세척액과 토양입자의 계면에서 에너지 준위차가 감소하게 되어 흡착된 중금속이 쉽게 탈착하기 때문이다(이종열 외, 2004). 그러나 0.1 M 이상의 농도에서는 아연의 제거율 증가가 둔화되었다. 이렇게 HCl의 농도 증가에 따라 제거율이 증가 되지 않는 현상은 M(heavy metal)-Cl와 같은 염화물형성에 의한 침전 혹은 $MFeS_2$ 와 같은 황산염광물에 고정 등에 의한 결과라 볼 수 있다(이상환 외, 2008).

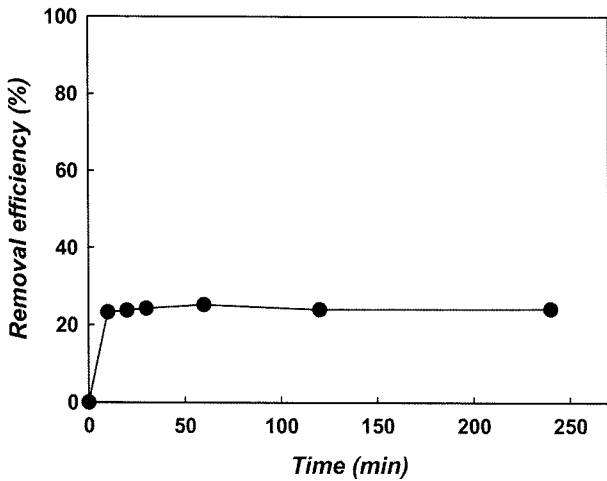


Fig. 1. Effect of mixing time on soil washing. Experiments were carried out the following conditions. A soil, temperature : 20°C, solid liquid ratio : 20 g/100 mL, washing agent : 0.1 M HCl at 150 rpm.

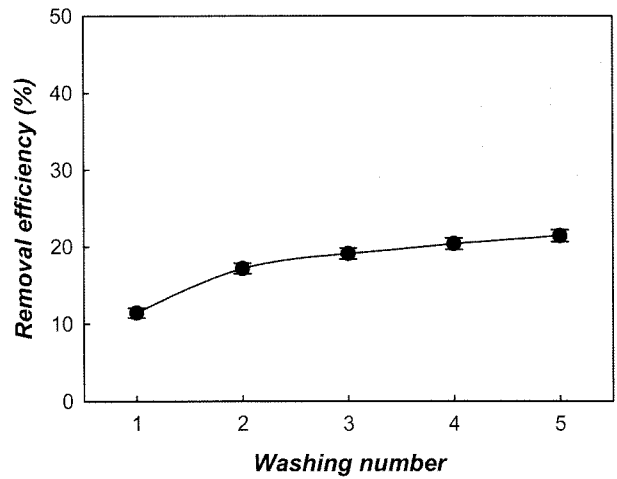


Fig. 3. Effect of washing number in the soil washing. Experiments were carried out the following conditions. B soil, temperature : 20°C, solid liquid ratio : 20 g/100 mL, washing agent : 0.1 M HCl, mixing time : 10 min at 150 rpm.

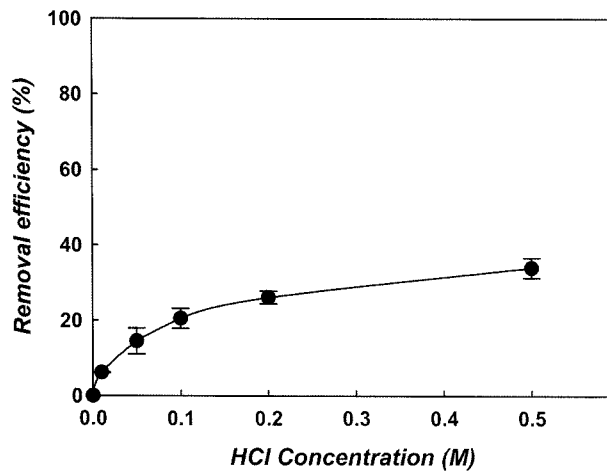


Fig. 2. Effect of HCl concentration on soil washing. Experiments were carried out the following conditions. A soil, temperature : 20°C, solid liquid ratio : 20 g/100 mL, mixing time : 10 min at 150 rpm.

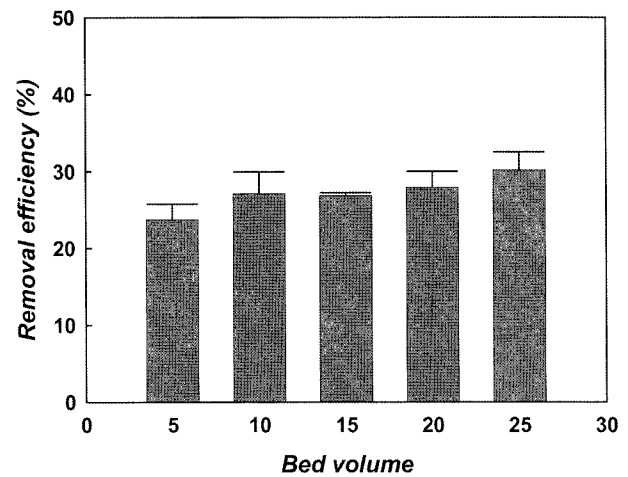


Fig. 4. Effect of bed volume in the column experiment. Experiments were carried out the following conditions. B soil, temperature : 20°C, bed volume : 83.5 cm³, flushing agent : 0.1 M HCl.

또한 Cl⁻이 과다하게 존재하면, 토양입자 주변에 보호막을 생성하여 더 이상의 용해를 억제하는 것으로 알려져 있다(Moutsatsou et al., 2006).

연속세척 실험 결과 1회 세척 시 11%의 아연 제거율을 보였으며, 세척횟수의 증가에 따라 제거율이 증가하여, 5회 세척 시 22%의 제거율을 나타내었다(Fig. 3). 1회 세척 시 토양 내 아연의 잔류농도가 800 mg/kg 이하로 제거되었으며, 연속세척 후에는 토양 내 아연의 잔류농도는 706 mg/kg이었다. 따라서 1회 이상 세척을 통하여 철도유래 아연 오염토양의 정화가 충분히 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 4는 0.1 M HCl을 이용한 컬럼 실험에서의 아연

제거율을 나타낸다. Bed volume의 증가에 따라 아연의 제거율은 조금씩 증가하여 25 bed volume에서 약 30%의 제거율을 보였다. 5 bed volume 이상에서 토양 내 아연의 잔류농도가 692 mg/kg으로 “나”지역 토양오염 우려기준(800 mg/kg)보다 감소하였다. 따라서 5 bed volume의 세정액 공급으로 철도유래 아연 오염토양에서의 아연 제거가 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 아연으로 오염된 철도토양의 정화 타

당성을 알아보았다. 세척실험에서 무기산인 HCl이 약 34%의 제거율로 가장 좋은 효과를 나타내었으며, 10분 이내에 추출될 수 있는 대부분의 아연이 제거되었다. HCl의 농도에 따른 실험결과, 0.1 M 이상의 사용은 효과적이지 않은 것으로 사료된다. 연속세척을 통해 1회 세척 시 아연의 제거율이 11%에서 5회 세척 후 22%까지 증가하였다. 컬럼실험을 통하여 5 bed volume의 세정액을 주입할 경우, 토양 내 잔류 아연농도가 692 mg/kg으로 약 23% 제거되었다. 따라서 철도유래 아연 오염토양의 원위치 정화가 가능할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국철도기술연구원의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 고일원, 이철효, 이광표, 김경웅, 2004, 토양세척에 의한 비소 및 중금속 오염토양의 복원, *지하수토양환경*, **9**(4), 52-61.
- 김효식, 최상일, 2008, 사격장 납 오염토양 복원을 위한 토양세척 시 HCl과 EDTA의 영향 연구, *지하수토양환경*, **13**(1), 60-66
- 백기태, 김도형, 서창일, 양중석, 이재영, 2007, 염산을 사용한 납 오염 토양의 토양세척에 의한 정화, *지하수토양환경*, **12**(3), 17-22.
- 서상기, 이상화, 손정호, 장윤영, 2008, 폐광산 주변 오염토양 정화를 위한 실규모 토양세척공정 적용, *지하수토양환경*, **13**(2), 70-75.
- 이상환, 김을영, 서상기, 김권보, 이종근, 2008, 토양세척법에 의한 중금속오염 폐탄처리장 토양의 정화 : 세척액의 선정, *지하수토양환경*, **13**(2), 44-53.
- 이종열, 김용수, 권영호, 공성호, 박신영, 이창환, 성혜련, 2004, EDTA와 붕산 혼합용출제를 이용한 중금속으로 오염된 토양의 처리에 관한 연구(I) : 납, *지하수토양환경*, **9**(4), 1-7.
- 이현호, 백기태, 양지원, 2003, 새로운 순환방식을 적용한 동전기 정화기술에 의한 오염토양내의 납제거, *지하수토양환경*, **8**(1), 9-16.
- 최정찬, 2006, 울산폐철광산 광미 안정화를 위한 인회석의 중금속 제거 실험, *지하수토양환경*, **11**(4), 1-9.
- 황정성, 최상일, 한상근, 2005, 폐 철광산 주변 비소로 오염된 토양에 대한 연속 세척기법의 적용, *지하수토양환경*, **10**(1), 58-64.
- 한상재, 김수삼, 2001, 중금속 오염토의 Electrokinetic 정화 처리 시 pH 발현과 납제거의 전극 간 특성, *지하수토양환경*, **6**(4), 13-23.
- 환경부, 2007, 오염토양 정화방법 가이드라인, 환경부.
- Abumaizar, R.J. and Edward H.S., 1999, Heavy metal contaminants removal by soil washing, *J. Hazard. Mater.*, **70**, 71-86.
- Cline, S.R. and Reed, B.R., 1995, Lead Removal from Soils via Bench-Scale Soil Washing Techniques, *J. Environ. Eng.*, **121**, 700-705.
- Giergiczny, Z. and Krol, A., 2008, Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites, *J. Hazard. Mater.*, **160**, 247-255.
- Hansen, H.K., Rojo, A., and Ottosen, L.M., 2005, Electrodiolytic remediation of copper mine tailings, *J. Hazard. Mater.*, **117**, 179-183.
- Kim, C.S., Lee, Y.W., and Ong, S.K., 2003, Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere*, **51**, 845-853
- Labanowski, J., Monna, F., Bermond, A., Cambier, P., Fernandez, C., Lamy, I., and Oort, F.v., 2008, Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in ametal-contaminated soil: EDTA vs. citrate, *Environ. Pollut.*, **152**, 693-701.
- Li, Z., Yu, J.W., and Neretnieks, I., 1997, Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration, *J. Hazard. Mater.*, **55**, 295-304.
- Malviya, R. and Chaudhary, R., 2004, Study of treatment effectiveness of solidification/stabilization process for waste bearing heavy metals, *J. Mater. Cyc.*, **6**, 147-153.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., and Protonotarios, D., 2006, Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities, *Chemosphere*, **63**, 1632-1640.
- Peters, R.W., 1999, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *J. Hazard. Mater.*, **66**, 151-210.
- Wu, L.H., Lao, T.M., Christie, P., and Wong, M.H., 2003, Effects of EDTA and low molecular weight organic acid on soil solution properties of a heavy metal polluted soil, *Chemosphere*, **50**, 819-822.