

## 金屬汚染 土壤洗滌 廢水の 化學的 處理와 再循環 技術<sup>†</sup>

\*林美姬\* · 安芝煥\*

\*韓國地質資源研究院

## Chemical Remediation and Recirculation Technologies of Wastewater from Metal-Contaminated Soil Washing<sup>†</sup>

\*Mihee Lim and Ji-Whan Ahn\*

\*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KiGAM), 92 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

### 요 약

본 고는 토양세척-폐수처리-처리수재활용의 친환경공정순환시스템에 대한 이론적인 조사와 국내의 실제적용사례를 조사하였다. 광산폐기물에 함유된 이동성과 용해성이 큰 비소 및 독성 중금속들은 주변 토양 및 지하수를 오염시킬 수 있기 때문에 오염토양은 적절하게 처리되어야 한다. 국내외에서 비소와 중금속 오염토양에 시도되었거나 성공한 기술은 반응벽체(reactive barriers) 및 복토(encapsulation), 고형화(solidification)/안정화(stabilization), 토양세척(soil washing), 식물정화기법(phytoremediation) 등이 있는데, 이중 본고는 용액을 사용하여 토양으로부터 오염물질들을 제거하는 물리화학적 기술인 토양세척에 대해 다루었다. 토양세척의 한가지 큰 문제점은 처리 후에 폐수가 대량으로 발생한다는 것이고, 이 폐수에는 세척용액의 리간드와 결합한 오염물질들이 함유되어 있기 때문에 추가적인 처리공정이 필요하다. 그 처리기술에는 오염물질과 세척용액의 특성에 따라 다양한 물리, 화학, 생물학적 처리가 있는데, 그 중에서 화학적 처리기술인 침전/공동침전법, 멤브레인막여과법, 흡착처리법, 이온교환처리법, 동전기처리법에 대해서 본문에 자세히 언급하였다. 마지막으로 각각의 처리법에 따라 실제 토양세척폐수처리 및 재활용에 관한 최근 국내의 연구사례 대해 소개하였고, 이러한 기술들을 바탕으로 토양세척폐수발생문제를 해결하고 수자원절감을 통한 공정의 전반적인 비용효과를 높일 수 있을 것이다.

**주제어** : 토양세척, 화학적 폐수처리, 폐수재활용, 비소, 중금속

### Abstract

This review investigated theoretical principals and practical application examples on recirculation system of soil washing-wastewater treatment-treated water recycling. As for technologies which have attempted to remediating metals-contaminated soil in and around country, there are reactive barriers, encapsulation, solidification/stabilization, soil washing, and phytoremediation. Among those, in particular, this review covers soil washing technology which physicochemically removes contaminants from soils. The major drawbacks of this technology are to generate a large amount of wastewater which contains contaminants complexed with ligands of washing solution and needs additional treatment process. To solve these problems, many chemical treatment methods have been developed as follows: precipitation/coprecipitation, membrane filtration, adsorption treatment, ion exchange, and electrokinetic treatment. In the last part of the review, recent research and field application cases on soil washing wastewater treatment and recycling were introduced. Based on these integrated technologies, it could be achieved to solve the problem of soil washing wastewater and to enhance cost effective process by reducing total water resources use in soil washing process.

**Key words** : Soil washing, Chemical remediation of wastewater, Wastewater recycling, Arsenic(As), Heavy metal

<sup>†</sup> 2011년 5월 19일 접수, 2011년 6월 1일 1차수정  
2011년 6월 20일 수리

\* E-mail: limmh@paran.com

### 1. 서 론

광산폐기물에 함유된 비소 및 독성 중금속들은 큰 이동성과 용해성으로 인해 주변 토양 및 지하수를 오염시킬 수 있다.<sup>1)</sup> 최근까지 비소 및 중금속의 독성이 자연과 인체에 나쁜 영향을 미친다는 것이 널리 보고되고 있다. 예를 들어, 고농도의 구리(Cu)로 오염된 토양은 식물 개체수를 감소시키고 개화 및 열매 맺는 시기를 지연시킨다.<sup>2)</sup> 또한, 카드뮴(Cd)의 과잉섭취는 “이파이어파이”병과 같이 인체에 심각한 질병을 유발한다는 것은 널리 알려진 사실이다.<sup>3)</sup> 특히, 비소(As)가 극미량이라도 함유된 음용수를 마시는 것은 인체에 독성과 발암성을 보인다는 것이 보고되었다.<sup>4)</sup>

지금까지 국내외에서 비소와 중금속으로 인한 토양오염 문제를 해결하기 위해 여러가지 새로운 기술이 연구되어 왔다. 그러한 연구들에서 보이는 공통점은 각 중금속이 독특한 물리화학적 특성을 가지며 토양에서의 거동특성이 다르다는 것이다. 특히 대부분의 오염토양에서는 비소와 기타 중금속이 동시에 존재하는데, 이 경우 비소와 기타 중금속의 특성은 매우 다르므로 동시에 처리에 어려움이 많다. 비소와 중금속 오염토양을 적절히 처리하기 위해서는 중금속 오염정도를 정확히 파악하고, 오염물질의 거동을 예측하는 연구가 선행되어야 한다.

현재 전세계적으로 개발되어 실제 적용되는 토양정화 기술은 처리방법에 따라 크게 오염현장차단(containment), 현장외처리(ex-situ treatment), 현장내처리(in-situ treatment)로 나눌 수 있는데, 각각의 세부기술들은 Table 1에 간략히 요약하였다.<sup>5)</sup> 이 중에서 국내외에서 비소와 중금속 오염토양에 시도되었거나 성공한 기술은 반응벽체(reactive barriers) 및 복토(encapsulation), 고형화(solidification)/안정화(stabilization), 토양세척(soil washing), 식물정화기법(phytoremediation) 등이다.

본 고에서는 여러 토양정화기술 중 가장 널리 사용되는 토양세척기술에 대해 다루었고 이때 발생하는 대량의 토양세척폐수의 화학적 처리기술에 대해 조사하였다. 또한, 처리된 폐수를 토양세척공정에 재순환한 연구사례를 통한 수자원 절감과 토양세척공정의 전반적인 비용 절감 가능성을 모색하였다.

### 2. 토양세척(Ex situ soil washing) 및 토양수세(In situ soil flushing)기술

#### 2.1. 토양세척의 원리

토양세척은 용액을 사용하여 토양으로부터 오염물질들을 제거하는 물리화화적인 기술이다. 오염물질들은 보통 굵은 모래나 자갈보다는 실트(모래보다 곱고 진흙보

Table 1. Soil Remediation Technologies<sup>5)</sup>

Technology		Description	Application	Cost (\$US/ton)
Containment	Physical	Prevent movement by preventing fluid flow	Landfill covers and slurry walls	10-90
	Encapsulation	Creation of an inert waste	Injection of solidifying	60-290
	Vitrification	Application of electrical energy to vitrify contaminant	Shallow metal-contaminated soil, low volatility metals	400-870
Ex-situ treatment	Physical separation	Includes, froth flotation, gravity separation, screening, etc.	For high metal concentration	60-245
	Soil washing	Addition of surfactants and other additives to solubilize	For water soluble contaminants	25-300
	Pyrometallurgical	Elevated temperature extraction and processing for metal removal	Highly-contaminated soils (5-20%)	200-1000
In-situ treatment	Reactive barriers	Creation of a permeable barrier	Sorption or degradation of contaminants in barrier	60-245
	Soil flushing	Water flushing to leach	For soluble contaminants	100-200
	Electrokinetic	Application of electrical current	Applicable for saturated soils with low groundwater flow	Little info
	Phytoremediation	Use of plants for metal extraction	Shallow soils and water	Good

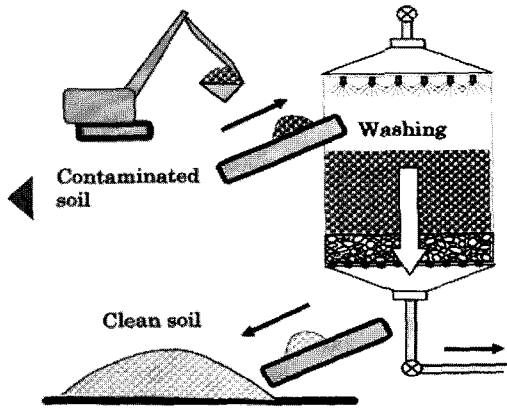


Fig. 1. Illustration of ex-situ soil washing process.

다 거친 침적토)나 점토와 같은 입자가 작은 토양의 표면에 흡착되어 있다. 따라서, 토양세척의 첫 번째 목적은 모래나 자갈에서 미세한 실트와 점토 입자들을 분리하는 것이고 그 다음 토양 표면으로부터 용액으로 오염물질을 이동시키는 과정을 거치게 된다. 토양세척이 끝나면 다음과 같은 여러가지 잔류물이 발생한다:

- 도로포장 보충재로 사용되는 무독성의 깨끗한 모래나 자갈
  - 약간의 오염원을 함유하는 미세한 실트나 점토입자를 가진 작은 부피의 토양: 소각이나 생물학적 처리와 같은 후처리 공정을 거치거나 토양법규에 따라 최종처리 됨
  - 존재하는 오염물질의 종류나 농도에 따라 폐수처리 공정에서 on-site 또는 off-site처리되는 세척폐수
- 토양세척의 일반적인 공정은 Fig. 1에서 보듯이 우선 오염된 토양을 굴착하여 오염지역으로부터 그 토양을 처리하는 곳으로 옮기는 과정(ex-situ)을 선행한다. 그 다음, 오염되지 않은 바위와 같은 부피가 큰 물질과 파편더미 등을 분리하여 현장에서 바로 처리한다. 남아 있는 입자가 작은 토양 물질들은 토양세척공정으로 보내지고 그 토양은 세척용액과 혼합하여 교반시킨다. 이때, 세척용액으로 순수한 물을 사용하거나 세척효율을 높이는데 효과적인 첨가제(예: ethylenediamine tetraacetic acid [EDTA], 옥살산[oxalic acid], 시트릭산[citric acid], 황산[sulfuric acid], 수산화나트륨[sodium hydroxide])가 함유된 물을 사용할 수 있다. 토양세척에서 발생하는 폐수는 따로 배수되고 세척된 토양은 깨끗한 물로 한 번 더 씻는다.<sup>6-9)</sup>

2.2. 토양세척공정의 영향인자

- 토양의 균질성: 토양입자 및 오염물질의 형태, 농도와 같은 특성이 다양한 토양이나 균일하게 혼합되지 않은 토양은 토양세척에 적합하지 않을 수 있다.
- 다양한 오염물질: 복잡하고 이질적인 토양 구성물질은 다양하고 연속적인 세척공정을 필요로 하고 단순한 세척용액을 사용하는 것에 한계를 보인다.
- 수분함량: 토양 수분함량은 토양세척공정 조작성을 어렵게 하는데, 토양의 수분량을 감소시키기 위해 굴착, 저장, 처리지역을 덮개로 가리는 것을 통해 수분을 제어할 수 있다.
- 온도: 추운 날씨로 인해 세척용액이 얼게 될 수도 있는데, 이는 추출율에 큰 영향을 미친다.<sup>10)</sup>

2.3. 토양세척 처리비용

처리비용은 토양세척기술에서 아주 다양하게 나타난다. 비용에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 토양 미세입자(실트, 점토)의 함량이며 다른 인자는 유기물질의 함량과 토양의 양이온교환능력(CEC)이다. 또한, 세척수와 오염물질을 추가 처리하여 재사용하는 것에 의해서도 처리비용은 달라질 수 있다. 미국EPA의 보고에 의하면, 토양세척에 단지 물리적인 처리만 한다면 그 비용은 토양 1톤당 \$50정도가 될 것이고, 물리·화학적 처리를 모두 도입한다면 톤당 \$100-200에 이를 것이라고 하였다. 한편, 토양세척처리에 있어 더 발달한 시장인 유럽에서는 톤당 \$25-125정도의 처리비용이 드는 것으로 보고했다.<sup>11)</sup>

2.4. 토양세척을 이용한 처리 사례

미국 뉴저지의 Winslow Township에 있는 King of Prussia Superfund Site는 폐기물처리 및 재활용 공장이 있었던 곳이다. 미흡한 폐기물 처리공정으로 인해, 그 지역의 토양은 고농도의 비소(As), 베릴륨(Be), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 수은(Ag), 니켈(Ni), 셀레늄(Se), 은(Au), 아연(Zn)으로 오염되었다. 1993년에 약 12,800 yd<sup>3</sup> (11,704 m<sup>3</sup>)의 오염토양이 토양세척법으로 처리되었는데, 특히 이때 처리된 비소는 최대 1 mg/kg으로 69%의 처리효율을 보였고 카드뮴의 농도는 처리 전 8,000 mg/kg에서 480 mg/kg으로 감소되었다. 그 외에 미국연방정부에서 시급한 처리가 필요한 토양지역을 선정하여 토양세척공정을 도입한 사례를 Table 2에 정리하였다.<sup>11)</sup>

**Table 2.** Examples of soil washing superfund sites in USA<sup>1)</sup>

Site name	Medium	Contaminants
Myers Property, NJ	Soil, sediment	Metals
Vineland chemical, NJ	Soil	Metals
GE Wiring Devices, PR	Soil, sludge	Metals
Cabot Carbon/Koppers, FL	Soil	Semi-volatile organic compounds (SVOCs), polyaromatic hydrocarbons (PAHs), metals
Whitehouse Waste Oil Pits	Soil, sludge	Volatile organic compounds (VOCs), PCBs, PAHs, metals
Cape Fear Wood Preserving	Soil	PAHs, metals
Moss American, WI	Soil	PAHs
Arkwood, AR	Soil, sludge	SVOCs, dioxins, PAHs

**2.5. 토양세척의 장·단점**

**장점**

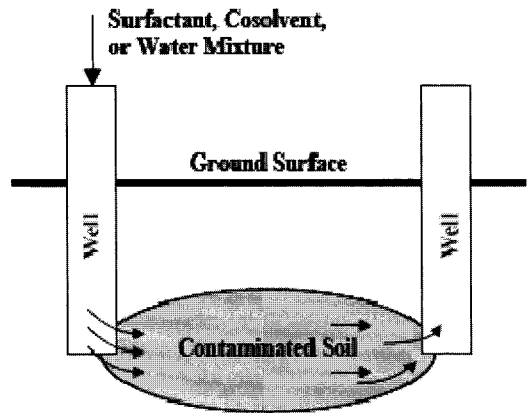
토양세척은 하나의 처리공정에서 유·무기물질의 동시처리가 가능하다. 일반적으로 다른 처리공정에 비해 조작성이 용이하여 공정상에서 대기오염물질이나 폐수가 유출되지 않는다. 또한, 토양세척은 금속이나 방사선물질로 오염된 토양에 대해서 영구적인 처리기법 중 하나이며, 다양한 오염물질의 농도범위에 적용이 가능하다. 마지막으로 토양물질의 혼합특성에 따라 선 분리 공정을 거치게 되므로 오염되지 않은 토양의 굵은 입자들을 우선적으로 자연으로 복귀시킬 수 있다.<sup>2, 5, 8, 11)</sup>

**단점**

토양세척기술의 큰 문제점은 처리 후에 폐수가 대량으로 발생한다는 것이고, 이 폐수에는 세척용액의 리간드와 결합한 오염물질들이 함유되어 있기 때문에 추가적인 처리공정이 필요하다. 또한, 30~50%이상의 실트나 점토를 함유하는 토양에 대해서는 비용에 비해 효과적이지 않고 토양의 휴믹물질의 함량이 높거나 오염물질이 다양한 농도와 종류로 혼합된 경우에는 처리공정에 복잡해 질 수 있다. 마지막으로 다른 현장외 (ex situ)처리기술들과 마찬가지로 처리공정을 위한 또 다른 공간 및 장소가 필요하다.<sup>11-14)</sup>

**2.6. 토양수세 (In situ soil flushing)**

토양세척공정은 오염된 토양을 따로 굴착하지 않고 오염현장 내에서 바로 처리하는 in situ공정도 가능한데, 이 공정은 Fig. 2에서 보듯이 처리를 필요로 하는 토양 내에 별도의 관(well)을 설치하여 세척용액을 주입한 후 다른 쪽 관으로 세척폐수를 역 배수시키는 시스템이며,



**Fig. 2.** Illustration of in-situ soil flushing process.<sup>5)</sup>

이 공정은 “토양수세(soil flushing)”라고도 불린다.<sup>5)</sup>

**3. 토양세척폐수의 화학적 처리기술**

앞서 언급된 토양세척기술의 문제점의 한가지인 세척폐수발생 문제를 해결하기 위해 토양세척폐수처리에 관한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 그 처리기술에는 오염물질과 세척용액의 특성에 따라 다양한 물리, 화학, 생물학적 처리방법이 있는데, 그 중에서 화학적 처리기술에는 침전/공동침전법, 멤브레인막 여과법, 흡착처리법, 이온교환처리법, 동전기처리법 등이 있다.

**3.1. 침전 / 공동침전법 (Precipitation/Coprecipitation)**

침전법은 화학약품을 사용하여 용해성 오염물질을 불용해성 고형물로 만드는 방법이다. 한편, 공동침전법에

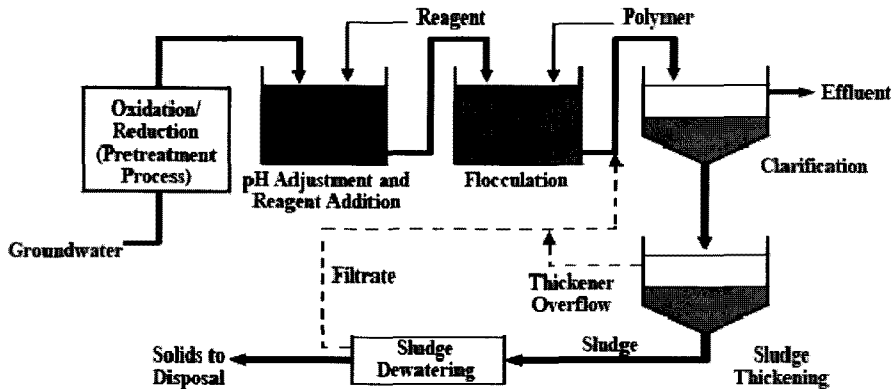


Fig. 3. Schematic of Precipitation/Coprecipitation System.<sup>7)</sup>

서는 대상오염물질이 용해성을 띠거나 콜로이드 또는 부유성을 띠는데, 이 중 용해성 물질들은 직접 침전되지 않지만 침전되는 다른 물질 위에 흡착되면서 동반 침전된다. 콜로이드 또는 부유성 오염물질들은 다른 침전 물질들의 입자결정 속에 들어가거나 응고(coagulation)나 응집(flocculation)과 같은 과정을 통해 제거된다. 이 때 사용되는 침전제로는 염화제2철, 황산제2철, 수산화제2철과 같은 철염, 황산암모늄, 수산화알루미늄, 생석회, 소석회, 황산망간, 황산구리 등이 있다. 침전/공동침전된 고형물들은 탈수나 여과공정을 통해 폐수로부터 분리되고 처리된 폐수는 공정에 재사용되거나 최종 방류된다. 침전/공동침전처리의 전반적인 공정은 Fig. 3에서 볼 수 있다.<sup>15)</sup>

침전/공동침전처리에 영향을 미치는 인자로는 크게 금속오염물질의 원자가, 폐수의 pH, 다른 화합물의 존재 등이 있는데, 이 중 금속오염물질의 원자가는 비소처리의 경우를 예로 들어 볼 수 있다. 비소는 보통 3가와 5가로 존재하는데, 이 중 3가 비소의 용해도가 더 높기 때문에 침전처리에서 제거효율은 감소될 수 있다. 비소의 용해도는 원자가, pH, 특정비소화합물, 그리고 비소와 반응성을 보이는 다른 화학물질의 존재에 따라 달라질 수 있다.<sup>16)</sup> 용해도가 큰 3가 비소를 용해도가 낮은 5가 비소로 먼저 산화시킨 후 침전/공동침전처리를 하는 것을 비소제거효율을 더 높일 수 있다.<sup>17)</sup> pH는 침전/공동침전에 있어서 가장 중요한 인자라고 볼 수 있는데, 각각의 금속의 용해도는 pH에 아주 의존적이고 최소 용해도를 보이는 특정 pH가 존재한다. 그 최소 용해도를 나타내는 pH영역에서 침전/공동침전이 이루어지도록 조작하게 된다.<sup>17)</sup>

### 3.2. 멤브레인막여과법 (Membrane filtration)

이 공정에 사용되기 위해 현재까지 개발된 멤브레인은 미량여과기(microfiltration [MF]), 한외여과기(ultrafiltration [UF]), 나노여과기(nanofiltration [NF]), 역삼투(reverse osmosis [RO])가 있다. 이 4가지는 분자량(공극크기) 혹은 멤브레인을 통과하는 입자의 크기, 압력조건에 따라 분류된 것이다.<sup>18)</sup> 멤브레인을 통과하는 액체를 조절하는 힘은 공극에 의존적인데, NF와 RO는 상대적으로 높은 압력(50~150 pounds/in<sup>2</sup> [psi])을 필요로 하는 것에 비해 MF나 UF는 더 낮은 압력(5~100 psi)을 필요로 한다.<sup>19)</sup> 낮은 압력을 사용하는 공정은 주로 물리적인 여과를 통해 오염물질을 제거하는 원리이고 높은 압력을 사용하는 공정은 투과성 멤브레인을 관통하는 화학적 분산 원리를 이용한 것이다.<sup>19)</sup> 일반적인 멤브레인막여과 공정은 Fig. 4에서 보여지는 것과 같다.

RO는 총 용해성 고형물과 결합한 더 작은 이온들을 주로 제거하기 위해 높은 압력을 사용하는 공정인데, RO 멤브레인으로 제거 가능한 물질의 분자량은 1~20,000에 이르고 이는 NF 멤브레인으로 처리 가능한 물질들 보다 상당히 작은 분자량이다. 한편, NF는 주로 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg)과 같은 물의 경도에 영향을 미치는 2가 이온을 제거하기 위해 높은 압력을 사용하는 공정이지만 나트륨(Na)과 염소(Cl)와 같은 1가의 염 제거에는 효과적이지 않다. 특히, 비소제거에 있어서 NF는 RO보다 약간 더 낮은 효율을 보인다.<sup>19)</sup> MF는 50,000이상의 분자량이나 0.05  $\mu\text{m}$ 이상의 크기를 가진 입자를 주로 제거하는 공정으로 낮은 압력이 사용된다. MF 멤브레인의 공극크기는 용해성 비소를 효과적으로 제거하는데 있어 너무 큰 경향이 있지만, 침전/공동침전

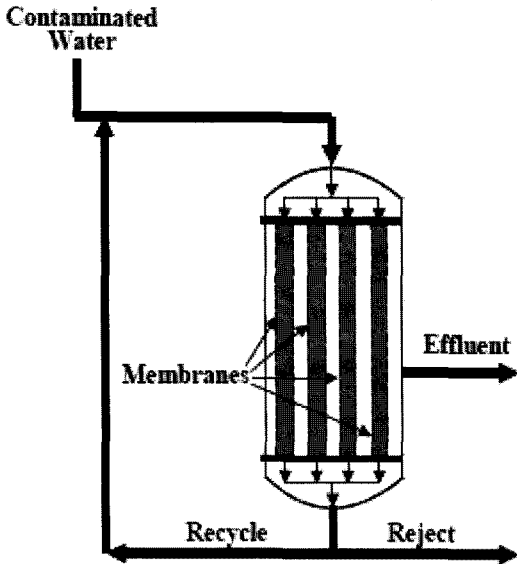


Fig. 4. Illustration of Membrane Filtration System.<sup>7)</sup>

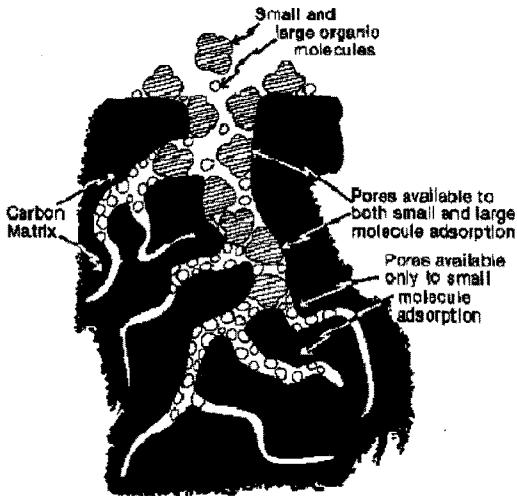


Fig. 5. Molecular screening in the micropores of an activated carbon.

에 의해 발생하는 고형물과 비소를 함유하는 물질들은 제거 가능하다.

멤브레인막여과법에 영향을 미치는 인자로는 여러가지가 있는데, 그 중 부유성 고형물, 고분자물질, 용해성 물질, 유기화합물, 콜로이드 물질 등이 폐수에 존재하는 경우 멤브레인의 공극이 쉽게 막힐 수 있다. 또한, pH와 온도 역시 영향을 미치는데, 특정 pH는 멤브레인의 표면에서 정전기전하를 발생시키면서 금속이온들이 멤브레

인 표면에 흡착하게 만들지도 모른다. 온도의 경우, 유입폐수의 온도가 낮으면 멤브레인 유량이 감소하게 되는데, 멤브레인 표면적을 증가시키거나 시스템 압력을 증가시킴으로써 이 유입폐수 온도가 감소하는 것을 막을 수 있다.<sup>15)</sup>

### 3.3. 흡착처리법 (Adsorption treatment)

흡착법에서 오염물질들은 흡착제 표면에 농축되면서 용액으로부터 대부분 제거된다. 흡착제는 보통 컬럼형식으로 만들어지는데, 폐수가 이 컬럼을 관통하면서 오염물질들은 흡착된다. 흡착 가능한 부분이 모두 오염물질로 채워지면 이 컬럼은 폐기되거나 새로운 것으로 교체된다. 흡착제로 사용가능한 것에는 활성알루미나(activated alumina [AA]), 활성탄(activated carbon [AC]), 구리-아연 미립자, 과립상의 수산화 제2철, 수산화 제2철로 코팅된 신문지펄프, 산화철로 코팅된 모래, 모래와 혼합된 철, greensand필터 (KMnO<sub>4</sub>로 코팅된 glauconite), 표면처리된 제올라이트 등이 있다.<sup>15)</sup>

활성알루미나(AA)는 수처리에서 비소처리를 위해 가장 흔히 사용되는 흡착제이다. 활성알루미나의 흡착능은 1g당 0.003~0.112g의 비소를 제거하는 것으로 보고된 바 있다.<sup>20)</sup> 오염물질의 제거효율에는 오염물질의 입자크기나 흡착제의 공극크기가 영향을 미친다. 활성탄(AC)은 폐수로부터 금속 또는 유기오염물질을 제거하는 데 널리 사용된다.<sup>20)</sup> 활성탄은 보통 오염물질들을 휘발시키거나 흡착하기 위해 열기술을 사용하여 재생시키기도 하지만<sup>21)</sup> 비소제거에 사용하기 위해 AC흡착제를 재생시키는 것은 현실적이지 않을 지도 모른다.<sup>20)</sup> 비소는 활성탄 재생과정에 적용하는 온도에서는 휘발되지 않고 재생공정으로부터 비소를 함유하는 기체를 제거하는 것이 어렵고 관리비가 비싸기 때문이다. 한편, 앞서 언급한 철 성분을 함유하는 흡착제들은 산화, 침전/공동침전, 이온교환, 여과 등을 통해 금속이온들을 제거하는 공정에도 동시에 사용가능하다. 활성탄에서 이루어지는 오염물질의 흡착기작은 Fig. 5에 나타난 것과 같다.

흡착처리에서 폐수에 존재하는 부유성 고형물, 유기물, 실리카 물질등에 의해 흡착제 표면이 막힐 수 있고 흡착공정의 유량 증가는 오염물질의 흡착효과를 감소시킬 수 있다.<sup>21,22)</sup> 또한, 흡착제에 의한 금속이온의 흡착효과를 높이기 위해서는 적절한 pH를 맞추는 것이 중요한데, 이를 위해 흡착처리에 앞서 폐수 전처리를 통해 pH조절이 이루어져야 한다.<sup>22)</sup>

### 3.4. 이온교환처리법 (Ion exchange treatment)

이온교환처리에 사용되는 매체는 유·무기성 합성수지나 이온교환 가능한 이온들이 부착할 수 있는 자연고분자물질 (예, 토양휴믹물질) 등이 있다.<sup>23)</sup> 이온교환수지는 강산, 약산, 강염기, 약염기와 같이 4가지 종류로 나눌 수 있는데, 강산과 약산성 수지는 양이온 교환에 사용되고 강염기와 약염기 수지는 주로 음이온 교환에 사용된다. 비소는 염기성 pH영역에서 음이온 상태로 존재하기 때문에 비소이온 처리에는 주로 강염기성 수지가 사용된다.<sup>24)</sup>

이온교환처리법에 영향을 미치는 인자는 경쟁이온의 존재, 막힘현상, 3가 철의 존재, pH등이 있다. 비소처리의 경우, 이온교환수지에 있는 이온들이 교환 가능한 이온들 간 경쟁에서 비소보다는 다른 이온들과 교환한다면 비소의 제거효율이 낮아지게 된다.<sup>24)</sup> 폐수 속에 유기물질, 부유성 고형물, 칼슘 또는 철이 존재하면 이온교환수지가 막히게 되어 처리효율이 떨어질 수 있다.<sup>25)</sup> 한편, 응집효과가 큰 3가 철이 존재하는 경우 비소이온이 교환수지와 반응하는 대신 철과 결합하여 침전물을 형성하기 때문에 이온교환효과가 낮아질 수 있다. 염소처리된 교환수지나 산, 염기처리된 교환수지는 pH가 6.5~9인 폐수처리에서 가장 적합하게 작용한다.<sup>24)</sup>

산 또는 염기성으로 처리된 이온교환수지에서 보여지는 교환능력순서는 다음과 같다<sup>25)</sup>:  $\text{HCrO}_4^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > (\text{HPO}_4^{2-}, \text{HAsO}_4^{2-}, \text{SeO}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}) > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > (\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_2\text{AsO}_4^-, \text{HCO}_3^-) > \text{OH}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$

### 3.5. 동전기처리법 (Electrokinetic treatment)

동전기처리법은 금속 양이온이나 3가 비소나 5가 비소와 같이 준금속 양이온이 음전극(cathode)으로 이동하고 금속 음이온이나 준금속 음이온이 양전극(anode)로 이동하는 것에 기본 원리를 둔다.<sup>26)</sup> 음전극과 양전극 또는 외부의 유체 순환/추출 시스템에서 금속이온의 추출이 추출될 수 있으며,<sup>27)</sup> 또한 오염물질과 반응하여 이동성을 제한할 수 있는 안정화제를 주입함으로써 폐수 내 금속들을 안정화할 수 있다. Fig. 6에 나타난 것과 같이, 폐수에 흐르는 전류는 금속이온들을 전극으로 이동시키고 폐수의 pH와 산화환원전위를 바꾸면서 금속이온들의 침전을 유도한다. 이 때 침전된 고형물들은 여과공정을 통해 폐수로부터 제거되고 처리된 폐수는 공정에 재사용되거나 최종 방류된다.<sup>28)</sup> 동전기처리법은 비소 및 아연, 카드뮴, 구리, 크롬, 구리 등의 중금속을

함유한 토양, 지하수, 산업폐수처리에 적용할 수 있다.

동전기처리법에 영향을 미치는 인자로는 오염물질의 특성, 염도 및 양이온교환능력, 이온전하의 극성과 정도, pH등이 있다. 비소처리를 예로 들면, 비소를 함유하는 폐수에서 동전기처리의 적용가능성은 특정 비소종의 용해도에 달려있다. 동전기처리법은 산성-용해성 성분 중 극성의 화합물 처리에 적용 가능하지만 불용해성 금속에는 적합하지 않다.<sup>29)</sup> 한편, 염도나 양이온교환능력이 낮은 경우에 이 기술의 효과가 가장 높게 나타나고,<sup>30)</sup> 이온전하의 극성과 정도는 오염물질의 이동율과 방향을 결정하기 때문에 중요한 인자이다.<sup>27)</sup> 마지막으로 pH는 전기화학처리에 있어 큰 영향인자로서 작용하고 오염물질이나 다른 화학종의 침전을 유발할 수 있다. 물이나 희석된 산용액으로 음전하를 세척해주면 침전물이 퇴적하는 것을 방지할 수 있다.<sup>30)</sup>

## 4. 토양세척폐수처리의 연구 동향

지금까지 토양세척폐수에 함유된 금속이온을 처리하는 화학적 기술들에 대해 설명하였고, 본 단락에서는 각각의 처리법에 따라 실제 토양세척폐수 처리 및 재사용에 관한 최근 국내의 연구사례 대해 소개하고자 한다.

### 4.1. 침전·흡착처리 연구사례

기존의 화학적 폐수처리기술은 대부분 침전·흡착작업에 기반을 두고 있다. 국내의 한 연구팀(Jang *et al.*, 2005)<sup>8)</sup>은 염기성 세척용액으로 널리 사용되는 수산화나트륨과 산성용액으로는 염산과 시트릭산을 사용하여 비소오염토양을 세척하고, 그 때 발생하는 폐수에 함유된 비소는 pH조절 및 응집제인 염화 제2철( $\text{FeCl}_2$ )을 사용하여 침전-응집처리 하는 연구를 수행하였다. 그들은 이 연구에서 염산을 첨가하여 pH를 5-6으로 조절하는 경우와 Fe/As질량비를 11로 하여  $\text{FeCl}_2$ 를 첨가한 경우에 토양세척폐수의 처리효율이 아주 효과적이었고, 처리된 폐수에 남아있는 비소농도는  $50 \mu\text{g/L}$ 이하로 아주 낮게 나타났다고 보고했다.<sup>8)</sup>

또한, 이탈리아의 한 연구팀(Giacomino *et al.* 2010)<sup>9)</sup>은 최근에 금속종분류(speciation/fractionation)와 추출 및 폐수처리 관점에서 비소 및 중금속오염토양처리에 대한 연구결과를 발표하였다. 비소 및 중금속오염토양은 우선 토양세척법으로 처리했고, 이 때 발생하는 폐수 처리에는 자연상에 존재하는 점토인 montmorillonite를 사용하여 폐수 내 금속이온을 흡착 처리하였다.

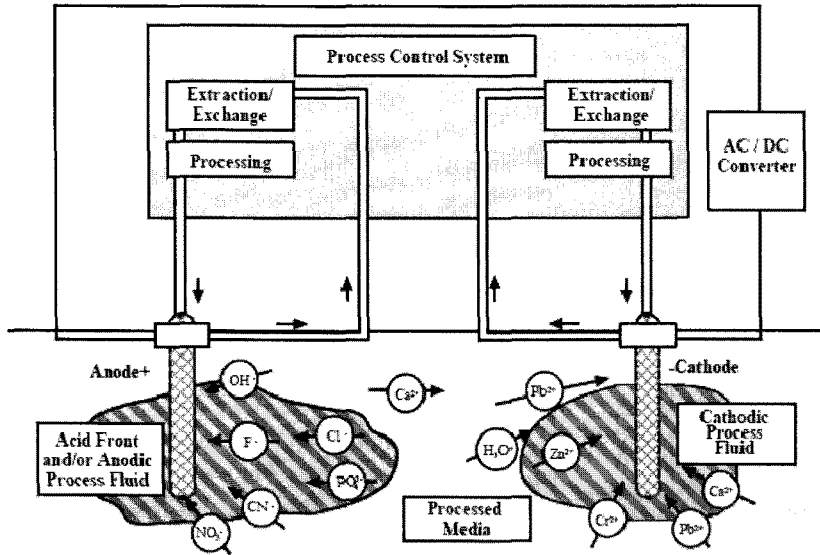


Fig. 6. Illustration of Electrokinetic Treatment System.<sup>7)</sup>

**Table 3.** The percentages of As and metals adsorbed onto montmorillonite at the natural pH of the soil extract (pH 1.5) and at pH 5.0<sup>9)</sup>

Element	% of adsorption pH extract=1.5	% of adsorption pH extract=5
As	9.4	95
Cr	76	100
Cu	27	100
Fe	ND	100
Mn	ND	93
Ni	69	75
Pb	70	100
Zn	81	100

Montmorillonite의 비소흡착능력은 3가 비소에 대해 3.39 mg/g이었고, 5가 비소에 대해서는 0.15 mg/g이었다. Montmorillonite에 의한 비소 및 중금속의 흡착제거 효율은 Table 3에서 확인할 수 있다.<sup>9)</sup>

**4.2. 멤브레인막여과 / 전기화학적 처리 연구사례**

멤브레인막여과기법을 토양세척폐수처리에 사용한 국내 연구사례로는 Jung et al. (2008)<sup>13)</sup>의 논문을 들 수 있다. 그들은 이 연구에서 EDTA와 금속이 함유된 토

양세척폐수를 멤브레인 중에서도 micellar-enhanced ultrafiltration(MEUF)를 사용하여 처리하였다. 그 결과 최적조건(금속:계면활성제=1:10)에서 모든 대상 금속들의 제거효율은 92~95%로 높게 나타났다고 보고하였으며 MEUF가 토양세척폐수의 금속제거에 실질적으로 적용 가능하다는 것을 증명하였다.<sup>13)</sup>

한편, 멤브레인막여과법과 전기화학적처리법을 혼용하여 토양세척폐수의 처리효율을 더 높인 연구사례도 있다. 캐나다의 한 연구팀(Ortega et al. 2008)<sup>14)</sup>은 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl을 사용하여 금속오염토양을 세척처리하였고, 그 때 발생된 폐수는 나노필터(NF)로 여과한 뒤 남아있는 오염물질을 전기화학적 처리기법으로 재처리함으로써 토양세척-나노필터-전기화학적처리의 통합처리시스템을 구축하였다. 이 연구를 통해 세척폐수로부터 납과 구리와 같은 독성금속이온의 농도가 감소된다고 보고하였고 이 통합처리시스템은 토양세척폐수로부터 중금속을 제거하는 것뿐만 아니라, 다른 산업폐수에도 적용 가능할 것으로 예측하였다.<sup>14)</sup>

슬로베니아의 한 연구팀 역시 토양세척, 세척폐수처리, 처리된 폐수의 재사용과 같이 연속적인 통합시스템에 대해 연구한 사례를 발표했다. Finzgar와 Lestan은 2008년에 발표한 논문<sup>12)</sup>에서 EDTA를 사용하여 토양 중금속을 세척하였고, Fig. 7에서 보듯이 그 때 발생한 폐수는 역삼투법으로 전처리 한 뒤 boron-



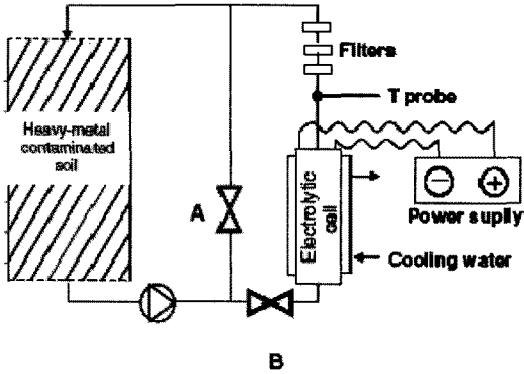


Fig. 7. Flow sheet of the novel two-phase soil remediation method using EDTA for heavy metal leaching and BDDA EAOP for treatment and reuse of washing solution in a closed loop. A (leaching phase): washing solution first circulates solely through soil. B (rinsing phase): washing solution treatment, soil rinsing phase in which the washing solution circulates through the soil and treatment unit<sup>12)</sup>

doped diamond anode(BDDA)가 장착된 electrochemical advanced oxidation process(EAOP)를 통해 최종 처리하였다. 그들은 폐수 내 중금속이나 EDTA의 농도가 낮은 경우에 EAOP처리법은 효과가 낮았다고 보고하면서, 폐수방류기준에 맞게 처리하기 위해서는 처리시간을 늘리거나 역삼투법을 동시에 사용하는 것이 필요하다고 제안하였다.<sup>12)</sup>

4.3. 토양세척-세척폐수처리-처리용수재활용 통합시스템의 현장적용 사례

일본의 한 연구팀은<sup>3)</sup> Fig. 8에서 보는 것과 같이 나가노 지역의 카드뮴오염논밭에 토양세척-이동식폐수처리시스템을 설치하여 토양세척 및 폐수처리의 현장 적용 타당성을 검토하는 연구를 실시하였다. 처리공정은 우선 CaCl<sub>2</sub>용액으로 오염토양의 카드뮴을 세척처리하였고, 토양에 남아있는 카드뮴과 CaCl<sub>2</sub> 잔류물을 제거하기 위해 토양을 순수한 물로 씻었다. 이 때 발생한 폐수는 싸이클론-pH조절탱크-압축필터-킬레이트수지컬럼공정을 거치는 이동식 폐수처리시스템을 설치하여 현장에서 바로 처리하였다. Fig. 9에서 보듯이, 폐수처리시스템에서 싸이클론은 폐수의 모래성분을 제거하기 위한 것이고 pH조절탱크에서는 NaOH를 첨가하여 폐수의 pH를 7-8로 증가시킨다. 그리고 압축필터를 통해 폐수의 부유성 고형물을 제거하고 킬레이트수지컬럼에서는 남아있는 이온상태의 미세입자들이 화합물을 형성하면서 안정하게 침전·제거된다. 마지막으로 최종 처리된 폐수는 방류되거나 토양세척공정에 재활용된다.<sup>3)</sup>

토양세척공정과 전기화학적 분리법에 의한 세척폐수처리와 연속적인 재활용에 관한 연구가 최근 슬로베니아에서 Volgar와 Lestan<sup>2)</sup>에 의해 수행된 사례가 있다. 이 연구에서도 마찬가지로 금속 킬레이트제로 널리 사용되는 EDTA용액을 사용하여 토양세척을 실시하였고, 발생한 폐수는 처리하지 않고 바로 재활용하거나 전기화학적 처리를 한 후 토양세척공정에 재활용하였다. 이

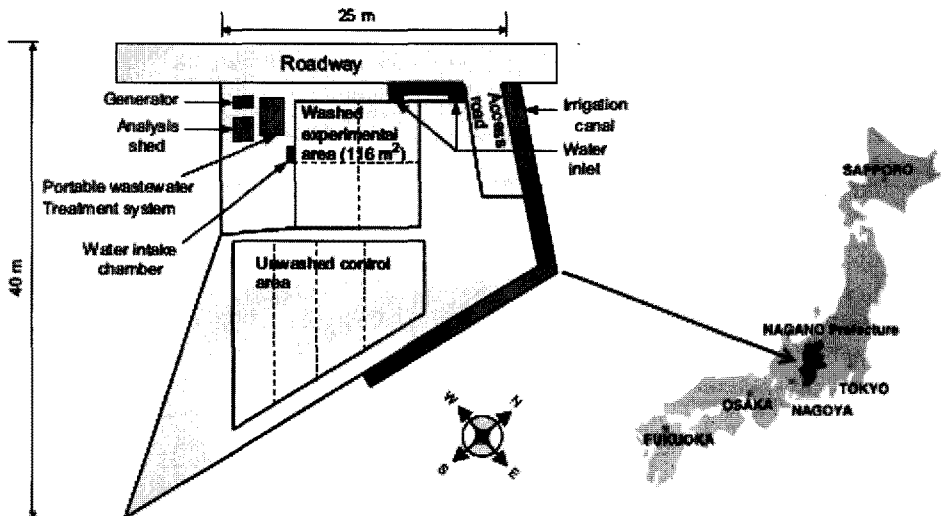


Fig. 8. Schematic representation of an on-site soil washing experiment conducted at a paddy field in Nagano prefecture.<sup>3)</sup>

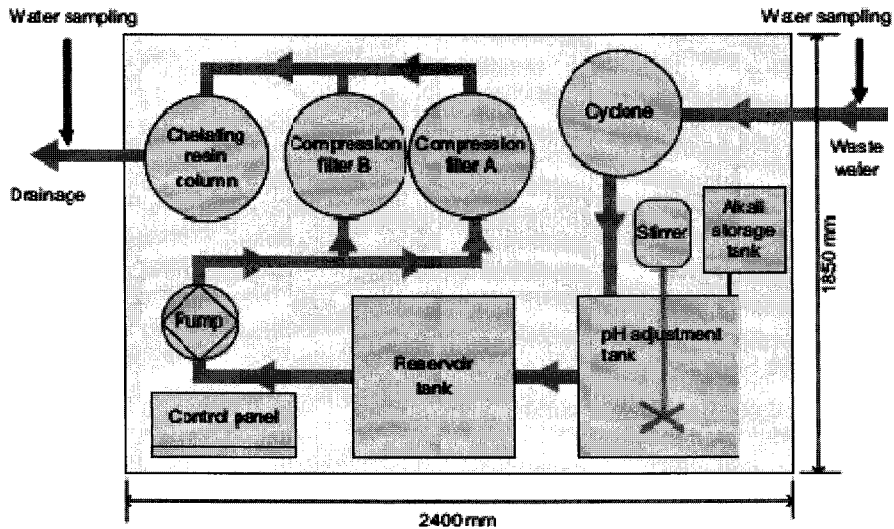


Fig. 9. Schematic of portable wastewater treatment system.<sup>3)</sup>

**Table 4.** Cu removal with fresh and electrochemically treated EDTA solutions from original and continuously extracted soil during four consecutive steps of soil extraction and washing solution treatment. The loss of EDTA after soil extraction, after electrochemical treatment of the solution and the EDTA extraction potential were calculated<sup>2)</sup>

Soil extraction/ Solution treatment	Cu removed(%)	Initial EDTA conc.(g L-1)	EDTA conc. after extraction (gL-1)	EDTA conc. after treatment (gL-1)	Lost EDTA extraction (%)	Lost EDTA treatment (%)	Lost EDTA extraction potential (%)
Fresh soil							
1. Ext./treat.	44	8.5	8.4	8.2	1.6	1.6	100
2.Ext./treat.	32	8.2	7.2	6.1	13	15	82
3.Ext./treat.	26	6.1	5.7	5.4	6	6	69
4.Ext./treat.	25	5.4	5.1	/	5	/	69
Continuously extracted soil							
1.Ext./treat.	44	8.5	8.4	8.2	1.6	1.6	/
2.Ext./treat.	19	8.2	7.1	6.3	13	11	/
3.Ext./treat.	8	6.3	5.6	5.3	6	6	/
4.Ext./treat.	5	5.2	5.0	/	5	/	/
Total Cu extracted	76						

연구에서는 폐수재활용에 있어서 다양한 시도를 하였는데, 처리하지 않은 세척폐수(pH 4.6)를 각각 오염토양 원시료의 세척과 한번 세척처리한 토양의 재세척에 최대 4번까지 재활용하여 그 효율을 비교하였다. 또한, 세척폐수를 전기화학적 처리를 통해 처리한 후, 오염토양 원시료 및 세척처리한 토양세척에 재활용하였는데, 마

찬가지로 각각의 시료에 대해 최대 4번까지 재사용하여 그 때의 세척효율을 비교하였다. Table 4에 나타난 결과에서도 알 수 있듯이, 전기화학적 처리를 한 폐수재활용공정이 처리를 하지 않은 공정보다 토양세척효율이 높게 나타났다. 토양원시료와 세척처리한 토양의 재처리를 비교해 보면, 토양원시료의 구리 농도는 첫 번째

세척 시 44%에서 4번째 세척 시 25%를 보이던 점차 감소하였고, 세척처리한 토양의 재세척의 경우 구리의 농도가 초기 44%에서 4번째 세척 후 4%로 감소했다고 보고했다.<sup>3)</sup>

## 5. 맺음말

지금까지 금속오염토양정화기술 중 가장 실용적으로 적용가능한 기술인 토양세척에 대해 알아보았다. 토양세척기술의 문제점인 대량의 용수사용과 폐수발생문제 해결을 위해 전세계의 관련 연구자들은 각각도에서 해결책을 찾고 있다. 기존에 가장 보편적으로 사용되어 온 금속토양세척폐수 처리방법에는 침전, 흡착, 이온교환과 같은 방법이 있고, 최근에는 멤브레인막여과법, 동전기 처리법, 또는 이들 방법을 혼합한 통합기술이 새롭게 떠오르고 있다. 이러한 기술들을 바탕으로 현재 토양세척-폐수처리-처리수재활용의 공정순환시스템을 도입함으로써 폐수발생문제를 해결하고, 수자원절감을 통한 토양세척공정의 비용효과를 높이려는 시도가 활발히 이루어지고 있다. 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서는 이러한 시도가 랩 스케일에서 그치지 않고 현장적용까지 이어지고 있지만 우리나라에서는 아직 이러한 사례를 찾아보기 어려운 실정이다. 따라서, 우리나라도 토양오염 처리공정 순환시스템의 개발과 실제현장적용의 필요성을 깨닫고 관련기술을 확보하는 것이 필요하다. 토양정화 및 폐수처리 그리고 폐수재활용을 통한 친환경처리기술을 개발함으로써 토양 및 수자원 보존에 한 발 더 다가갈 수 있을 것이다.

## 감사의 글

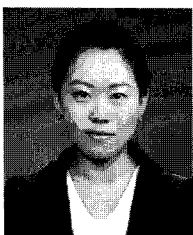
본 연구는 지식경제부 에너지기술혁신 연구개발 사업(ETI R&D Program)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. M. Lim, G.C. Han, J.W. Ahn, K.S. You, and H.S. Kim, 2009: Leachability of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings of Abandoned Metal Mines. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **6**, pp. 2865-2879.
2. D. Voglar, and D. Lestan, 2010: Electrochemical separation and reuse of EDTA after extraction of Cu contaminated soil. *J. Hazard. Mater.*, **180**, pp. 152-157.
3. T. Makino, T. Kamiya, H. Takano, T. Itou, N. Sekiya, K. Sasaki, Y. Maejima, and K. Sugahara, 2007: Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with calcium chloride: Verification of on-site washing. *Environ. Pollut.*, **147**, pp. 112-119.
4. K. Baek, D.H. Kim, S.W. Park, B.G. Ryu, T. Bajargal, and J.S. Yang, 2009: Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing. *J. Hazard. Mater.*, **161**, pp. 457-462.
5. C.N. Mulligan, R.N. Yong, and B.F. Gibbs, 2001: Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, **60**, pp. 193-207.
6. U.S. EPA (Environmental Protection Agency Publication), April 1996: Soil Washing as a Cleanup Method
7. U.S. EPA, September 2002: Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, EPA-542R-02-004, [http://www.epa.gov/tio/download/remed/542r02004/arsenic\\_report.pdf](http://www.epa.gov/tio/download/remed/542r02004/arsenic_report.pdf)
8. M. Jang, J.S. Hwang, S.I. Choi, and J.K. Park, 2005: Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents, *Chemosphere*, **60**, pp. 344-354.
9. A. Giacomino, M. Malandrino, O. Abollino, M. Veayutham, T. Chinnathangavel, and E. Mentasti, 2010: An approach for arsenic in a contaminated soil: Speciation, fractionation, extraction and effluent decontamination. *Environ. Pollut.*, **158**, pp. 416-423.
10. U.S. EPA. Engineering Bulletin., March 1997: Technology alternatives for the remediation of soils contaminated with arsenic, cadmium, chromium, mercury, and lead. Office of Emergency and Remedial Response. 540-S-97-500, <http://www.epa.gov/ncepi/Catalog/EPA540S97500.html>
11. Interstate Technology Regulatory Cooperation (ITRC), Metals in Soils Work Team, December 1997: Technical and regulatory guidelines for soil washing, final report of soil washing project, USA
12. N. Finzger and D. Lestan, 2008: The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution, *Chemosphere*, **73**, pp. 1484-1491.
13. J. Jung, J.S. Yang, S.H. Kim, and J.W. Yang, 2008: Feasibility of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) for the heavy metal removal in soil washing effluent, *Desalination*, **222**, pp. 202-211.
14. L.M. Ortega, R. Lebrun, J.F. Blais, R. Hausler, and P. Drogui, 2008: Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil, *Water Res.*, **42**, pp. 1943-1952.

15. U.S. EPA. September 2002: Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, solid waste and emergency response (5102G), EPA-542-R-02-004, [www.epa.gov/tio-clu-in.org/arsenic](http://www.epa.gov/tio-clu-in.org/arsenic)
16. U.S. EPA. July 1995: Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites. Office of Research and Development. EPA/540/R-95/512. <http://search.epa.gov/s97is.vts>
17. U.S. EPA. December 2000: Technologies and Costs for Removal of Arsenic From Drinking Water. Office of Water. EPA-R-00-028. [http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments\\_and\\_costs.pdf](http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments_and_costs.pdf)
18. U.S. EPA. May 2000: Regulations on the disposal of arsenic residuals from drinking water treatment plants. Office of Research and Development. EPA-600-R-00-025. <http://www.epa.gov/ORD/WebPubs/residuals/index.htm>
19. U.S. EPA. December 2000: Technologies and cost for Removal of Arsenic from Drinking Water. Office of Water. EPA 815-R-00-028. [http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments\\_and\\_costs.pdf](http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments_and_costs.pdf)
20. L.G. Twidwell, September 1999: Technologies and potential technologies for removing arsenic from process and mine wastewater. Presented at "REWAS'99." San Sebastian, Spain. <http://www.mtech.edu/metallurgy/arsenic/REWASAS%20for%20proceedings99%20in%20word.pdf>
21. U.S. EPA. May 1990: Final best demonstrated available technology (BDAT) background document for K031, K084, K101, K102, Characteristic arsenic wastes (D004), Characteristic selenium wastes (D010), and P and U wastes containing arsenic and selenium listing constituents. Office of Solid Waste.
22. U.S. EPA. May 2000: Regulations on the disposal of arsenic residuals from drinking water treatment plants. Office of Research and Development. EPA/600/R-00/025. <http://www.epa.gov/ORD/WebPubs/residuals/index.htm>
23. Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR), Federal remediation technologies reference guide and screening manual, Version 3.0.
24. U.S. EPA. December 2000: Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. Office of Water. EPA-R-00-028. [http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments\\_and\\_costs.pdf](http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments_and_costs.pdf)
25. U.S. EPA. May 2000: Regulations on the disposal of arsenic residuals from drinking water treatment plants. Office of Research and Development. EPA-600-R-00-025. <http://www.epa.gov/ncepihom>
26. C.R. Evanko and D.A. Dzomback, October 1997: Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Prepared for the Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Evaluation Report TE-97-01
27. Earthvision. October 1999: Eroknetic Remediation. <http://www.earthvision.net/filecomponent/1727.html>
28. S. Pensaert, 1998: The Treatment of aquifers contaminated with arsenic, zinc and cadmium by the bipolar electrolysis technique: The Overpelt Project.
29. U.S. EPA. July 1995: Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites. Office of Research and Development. EPA-540-R-95-512. <http://www.epa.gov/ncepi/Catalog/EPA540R95512.html>
30. Van Cauwenberghe, July 1997: Electrokinetics, prepared for the Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, GWRTAC O Series Technology Overview Report TO-97-03. [http://www.gwrtac.org/pdf/elctro\\_o.pdf](http://www.gwrtac.org/pdf/elctro_o.pdf)

林 美 姬



- 2007년 한국해양대학교 환경공학과 석사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 연구원

安 芝 煥

- 1997년 인하대학교 자원공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제 10권 4호 참조