

Zn와 Ni로 오염된 토양의 산을 이용한 전처리 및 산순환 동전기 정화의 타당성 연구

박성우¹ · 조정민¹ · 류병곤¹ · 김경조¹ · 백기태^{1*} · 양종석²

¹금오공과대학교 환경공학과, ²한국과학기술연구원 강릉분원

Feasibility Study on Acid-enhanced Electrokinetic Remediation of Zn and Ni-contaminated Soil

Sung-Woo Park¹ · Jung-Min Cho¹ · Byung-Gon Ryu¹ · Kyung-Jo Kim¹
Kitae Baek^{1*} · Jung-Seok Yang²

¹Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

²KIST-Gangneung Institute

ABSTRACT

The feasibility of acid-enhanced electrokinetic remediation on zinc and nickel-contaminated soil was investigated in the laboratory. Simple extraction efficiency using 1M HCl was 24% for Zn and 9% for Ni, as a result, the acid washing is not effective to remove Zn and Ni from the soil. The efficiency of normal electrokinetic treatment during 28 days was less than simple soil washing. Catholyte circulation with a strong acid enhanced dramatically the removal of Zn and Ni and pretreatment of soil with acid increased more the removal. Based on the result, acid-enhanced electrokinetic remediation is effective to remove Zn and Ni from the contaminated soil.

Key words : Electrokinetic remediation, Nickel, Zinc, Catholyte conditioning

요 약 문

산순환 동전기적 정화기술의 아연과 니켈로 오염된 토양의 정화 타당성을 조사하였다. 1M HCl을 활용한 토양세척에서 아연과 니켈의 제거율은 각각 24%와 9%였으며, 산세척은 이 토양을 정화하기에 적합하지 않았다. 일반적인 동전기 정화 방법으로 28일 동안 운전한 결과, 아연과 니켈의 제거율은 산세척보다도 낮았다. 강산으로 음극을 순환시켜주어 토양 전체의 pH를 산성으로 조절한 실험에서 아연과 니켈의 제거는 비약적으로 증가하였다. 또한 강산으로 전처리한 토양에서는 그 제거율이 보다 많이 증가하였다. 이러한 실험결과를 근거로 볼 때 산순환 동전기 정화는 아연과 니켈로 오염된 토양을 정화하는데 매우 효과적인 것으로 판단된다.

주제어 : 동전기 정화, 아연, 니켈, 음극 순환

1. 서 론

1996년 토양환경보전법이 시행된 이후 크고 작은 토양 오염이 보고되었으며, 2000년에서 2006년까지 790여개의 정화가 이루어졌다. 그러나 이들 대부분은 유류오염토양으

로, 정화방법도 생물학적 정화나 토양증기추출이 대부분을 차지하고 있다(환경부, 2007). 그러나, 전국에 산재해 있는 휴·폐광산지역, 국가사업단지 및 사격장 등을 중심으로 중금속 오염이 사회적인 문제가 되면서 중금속 토양의 정화에 대한 관심이 고조되고 있다(백기태 등, 2007).

*Corresponding author : kbaek@kumoh.ac.kr

원고접수일 : 2008. 7. 31 심사일 : 2008. 8. 20 게재승인일 : 2008. 11. 25
질의 및 토의 : 2009. 2. 28 까지

중금속 오염 토양을 정화하기 위한 기술은 여러 가지가 있으나 고형화안정화, 토양세척, 동전기정화 기술이 대표적이라고 할 수 있다. 고형화안정화 방법은 미국의 슈퍼 펀드 부지의 중금속 오염 토양 정화에 가장 많이 사용되었고 국내에서도 광미 처리에 적용되고 있다. 그러나 토양오염공정시험방법에 의하면 아연과 니켈은 왕수 추출에 의한 전함량 분석을 하도록 규정하고 있다. 따라서 고형화안정화 방법은 처리하더라도 현행 법을 만족하지 못할 가능성이 높다. 토양세척 기술은 다양한 세척제를 적용하여 여러 종류의 중금속을 효과적으로 제거할 수 있는 기술이다. 또한 국내에서 세척장비가 제작되어 중금속 오염 지역의 정화를 위해 현장에 적용되고 있는 실정이다(고일원 등, 2004; 백기태 등, 2007; 서상기 등, 2008; 이민희 등, 2004; 이상환 등, 2008; 최상일 등, 2005; 황선숙 등, 2004; 황정상 등, 2005). 그러나, 토양세척으로 처리할 수 있는 중금속은 쉽게 용출될 수 있는 부분만 제거되기 때문에 전함량으로 규제하고 있는 니켈이나 아연의 경우 규제기준을 만족하기가 쉽지 않다.

동전기 정화 기술은 토양에 전극을 설치하고 미세한 직류 전류를 공급하여 오염물질을 전극쪽으로 이동시켜 제거하는 기술이다(이현호 등, 2003; Kim et al., 2008; Baek et al., 2008). 아직까지 국내에는 현장 적용 사례는 없으나 네덜란드에서는 상용화되어 매년 50 여곳 이상의 정화가 이루어지고 있다. 일반적인 토양세척으로는 처리가 어려운 아연과 니켈에 대해서도 70-90% 정도의 제거 효율이 보고되었다. 일반적으로 중금속은 산성 조건에서 용해도가 증가하기 때문에 토양에서의 탈착도 증가된다. 동전기 정화에서 중금속의 탈착 증가는 제거율 증가로 이어진다(Zhou et al., 2005; Kim et al., 2008; Baek et al., 2008).

본 연구에서는 아연과 니켈로 오염된 토양을 정화하기 위하여 동전기 정화기술의 타당성을 조사하였다. 아연과

니켈의 제거율을 증가시키기 위하여 질산을 이용한 토양 pH 조절의 타당성을 연구하였으며, 질산을 이용한 전처리 효과도 조사하였다.

2. 실험 방법 및 재료

본 연구에 사용된 시료는 부산 00지역에서 채취한 것으로 풍건하여 2 mm 체로 쳐서 2 mm 이하의 토양만 사용하였다. 이 토양을 토양오염공정시험방법으로 분석한 아연과 니켈의 평균농도는 각각 352 mg/kg과 19.99 mg/kg 이었으며, 불소의 농도는 204.1 mg/kg이었다. 정밀조사 결과 Zn의 최고 오염 농도는 972 mg/kg이었으며, Ni의 최고 오염농도는 63.6 mg/kg이었다. 또한 토양의 평균 pH는 5.42로 약산성을 나타내고 있었다.

토양세척실험은 풍건토양 20 g을 세척액 60 ml Over-Head Shaker에서 20, 100 rpm에서 시간별로 시료를 채취하여 아연과 니켈의 농도를 토양오염공정시험방법으로 측정하였다.

전기역학적 정화 실험은 풍건토양 800 g을 200 ml의 증류수와 혼합하여 반응기에 넣고 동전기 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 반응기는 토양이 들어 있는 부분(4 cm × 4 cm × 20 cm), 음극조(4 cm × 4 cm × 4 cm) 그리고 양극조(4 cm × 4 cm × 4 cm)로 구성되어 있으며, 순환을 위해서는 peristaltic pump(Cole-Parmer, USA)를 사용하여 2 ml/min의 속도로 1 liter의 전해질 용액을 지속적으로 공급하여 주었다. 실험완료 후에는 토양을 5 등분하여 각각의 시료에서 중금속 농도와 pH를 측정하였다. 전기역학적 실험을 7일, 14일, 28일 동안 각각 수행하여 전기역학적 정화방법을 적용할 때 우려기준 이내로 처리하기 위해 필요한 시간을 예측하였다.

Exp. 5는 공시험으로 음극이나 양극을 순환하지 않고 실험을 진행하였다. Exp. 1, Exp. 2, Exp. 6은 동일한

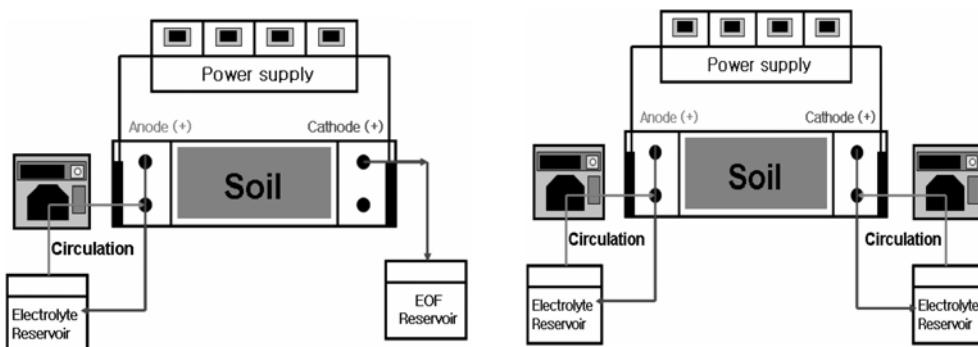


Fig. 1. Diagram of electrokinetic remediation (a) anolyte circulating system; (b) catholyte circulating system.

Table 1. Experimental conditions for electrokinetic experiments

EK exp.	Voltage gradient (V/cm)	Pre-treatment	Electrolyte (Anode)	Electrolyte (Cathode)	Duration (day)
Exp. 1	3	-	MgSO ₄ 0.1M	HNO ₃ 1M	7
Exp. 2	3	-	MgSO ₄ 0.1M	HNO ₃ 1M	14
Exp. 3	3	0.1M HNO ₃	MgSO ₄ 0.1M	HNO ₃ 1M	14
Exp. 4	3	0.1M H ₂ SO ₄	MgSO ₄ 0.1M	HNO ₃ 1M	14
Exp. 5	3	-	MgSO ₄ 0.1M	-	28
Exp. 6	3	-	MgSO ₄ 0.1M	HNO ₃ 1M	28

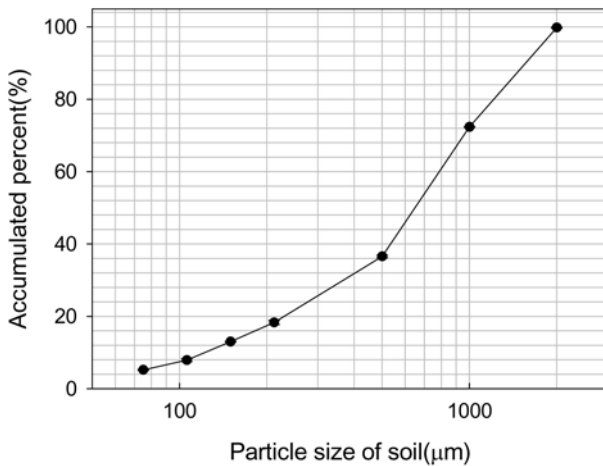


Fig. 2. Particle size distribution of soil sample.

실험이나 적용한 시간이 다르며, Exp. 3과 Exp. 4는 실험 전에 토양과 증류수를 혼합하는 대신 토양과 산성용액을 혼합하여 실험에 사용하였다.

3. 결 과

3.1. 입경분포

토양의 입경은 토양의 정화효율에 영향을 미친다. 풍건토양의 입경을 체분석을 통하여 조사하였다. 대부분은 모래이며, 약 18.3%가 실트와 점토인 것으로 나타났다(Fig. 2).

3.2. 토양세척

강산인 1M의 HCl을 사용하여 토양세척 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 교반 시간이 증가하면서 토양세척효율도 증가하여 6시간 동안 교반한 결과 Ni는 9.2%, Zn는 24.1% 정도 처리된 것으로 나타났다. 일반적으로 사질토는 토양세척 효율이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에 사용된 토양은 사질토이며 강산인 HCl 1M을 세척제로 사용해도 제거효율이 낮은 것은 토양에 존재하는 중금속의 형태가 잔류태가 많기 때문으로 사료된다. 따라서 1M의 강산을 세척제로 사용한 것

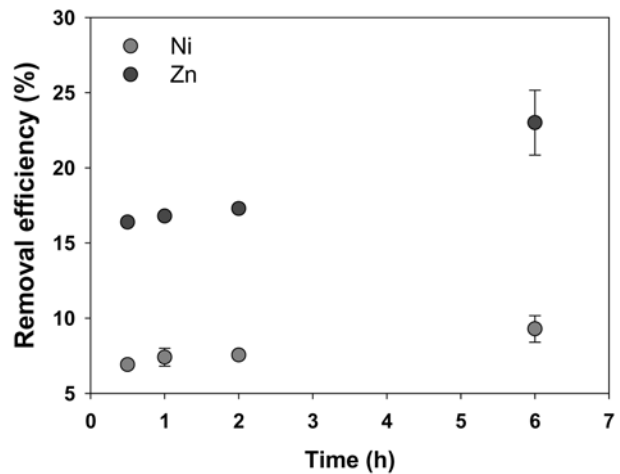


Fig. 3. Time course of soil washing with 1M HCl.

을 고려하면 세척으로는 처리하기가 어려울 것으로 판단된다.

3.3. 전기역학적 정화

일반적으로 전기역학적 정화를 적용하면 양극(anode)에서 음극(cathode)로 갈수록 pH가 증가하여 양극에서는 pH 2-3 정도, 음극에서는 pH 11-12정도까지 변하게 된다. 대부분의 중금속은 낮은 pH에 용출이 증가하기 때문에 pH가 증가하는 음극을 산으로 순환시켜 주거나 토양을 산으로 처리하면 pH가 낮아져서 전반적인 제거효율이 증가하게 된다. Fig. 4에 전기역학적 실험 후의 pH 분포를 도시하였다. 공시험 즉 순환하지도, 산으로 처리하지도 않은 Exp. 5는 pH가 전형적인 분포를 보이고 있다. 그러나 다른 실험에서는 산처리 및 순환의 효과로 낮은 pH를 유지하였다.

전기역학적 처리 후 토양중의 아연 농도를 Fig. 5에 도시하였다. 대조실험(Exp. 5)에서는 아연의 제거율이 평균 18.3%였다. 4주 동안 처리한 결과로는 매우 낮은 수치이나, 일반적인 전기역학적 처리와는 비슷한 수준으로 처리된 것으로 사료된다.

전기역학적 처리 적용기간은 7일, 14일, 28일로 증가시

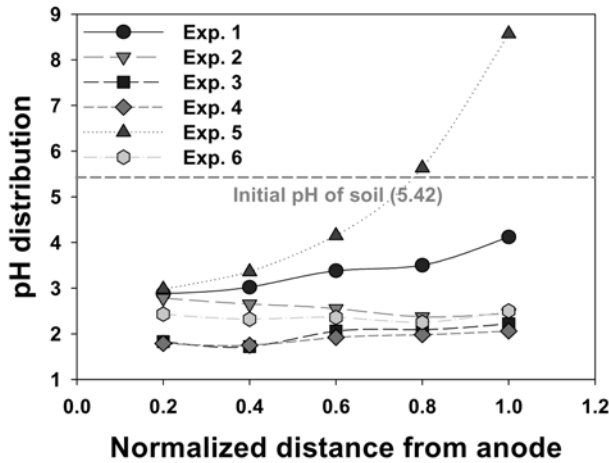


Fig. 4. pH distribution of soil after electrokinetic treatment.

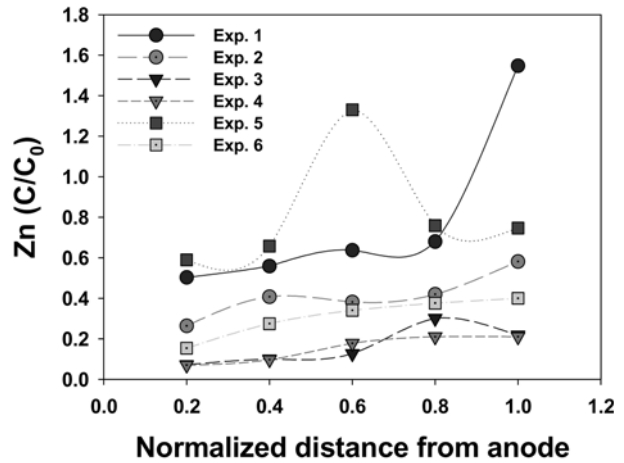


Fig. 5. Distribution of Zn after electrokinetic treatment.

Table 2. Summary of Zn and Ni removal

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
Zn removal (%)	21.5	58.9	83.6	84.7	18.3	69.1
Ni removal (%)	0.1	26.0	59.2	60.4	1.4	32.9

킨 결과 각각 21.5%, 58.9%, 69.1%의 아연이 제거되었다(Table 2). 처리 기간이 7일에서 14일로 2배 증가하면 처리율에서는 3배가 더 처리되지만 14일에서 28일로 처리기간을 2배 증가시켜도 처리효율은 약 10% 포인트만 증가하기 때문에 약 14일 정도면 충분히 50% 이상의 아연을 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

토양시료를 질산 0.1M로 산처리 해준 Exp. 3에서는 2주만에 아연의 83.6%가 제거되었으며, 0.1M의 황산으로 산처리 해준 Exp. 4에서는 2주의 처리 후에 아연의 84.7%가 제거되었다. 산처리를 통해 25% 포인트의 추가적인 아연의 처리가 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 6에 전기역학적 처리에 의한 니켈의 제거를 정리하여 나타내었다. 4주간의 공시험(Exp. 5)에서는 1.4%의 니켈만이 제거가 되었다. 이는 제거율 증진이 없이는 전기역학적 정화방법도 니켈의 제거에는 효과적이지 않음을 의미한다.

산으로 순환하면서 처리 기간을 7일, 14일, 28일로 증가시킨 결과 니켈의 제거율은 0.1%, 26.0%, 32.9%로 증가하였다. 또한 산처리하여 2주간 실험한 결과에서도 59.2%와 60.4%의 니켈이 제거되었다(Table 2). 산처리를 통해 제거율 향상을 도모할 수 있을 것으로 판단된다.

동전기 정화에서 산세척보다 낮은 농도의 산을 적용하였음에도 제거율이 높은 것은 두 가지 이유로 설명할 수 있다. 실험이 진행되는 동안 토양이 산성조건에 지속적으로 노출되었기 때문에 토양내의 아연과 니켈의 존재형태

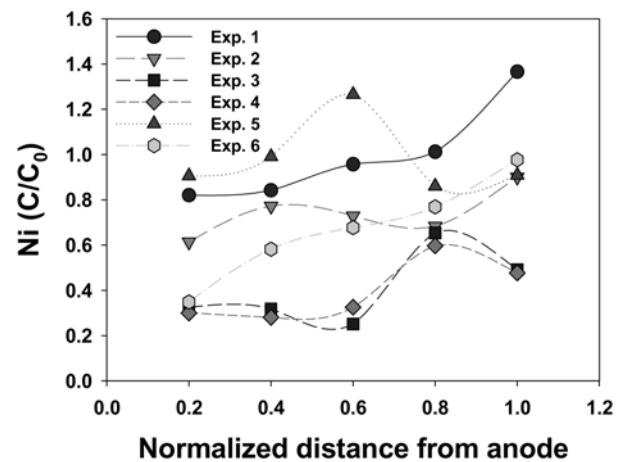


Fig. 6. Distribution of Ni after electrokinetic treatment.

가 탈착이 쉬운 형태로 변화되어 이동하였기 때문으로 사료된다. Zhou 등에 의하면 전기역학적 처리와 산순환을 함께 적용한 경우 토양에서 잔류태를 제외한 대부분의 Zn가 제거되었다(Zhou et al., 2005). 본 연구에서 낮은 pH에 의해 아연과 니켈의 존재형태가 이온교환 가능한 형태로 바뀌어 이동성이 증가하고 이렇게 토양으로부터 탈착된 중금속이 전기이동현상에 의해 제거된 것으로 사료된다. 낮은 토양의 pH는 전기삼투의 방향을 바꾸어 아연과 니켈의 음극으로의 이동을 저해할 수도 있다. 양극과 음극을 모두 순환시스템으로 적용하여 전기삼투량을 정확하게 측정할 수는 없었으나, 본 연구 결과에 의하면 아연과 니켈의 주된 제거 기작은 전기이동인 것으로 판단된다.

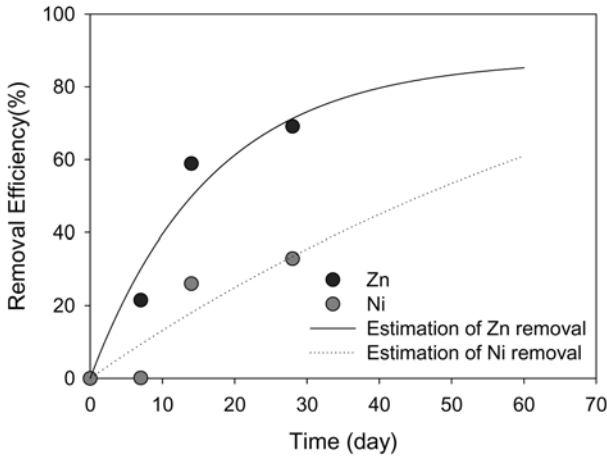


Fig. 7. Estimation of operation time using electrokinetic technology.

이상의 결과를 종합하여 전기역학적 정화를 적용할 경우 처리기간을 예측하기 위하여 산으로 순환한 경우를 가정하여 처리기간별 제거율을 2차식 형태로 만들어서정화 기간을 예측하였다. 정밀조사 결과 Zn의 최고 오염 농도는 972 mg/kg이었으며, Ni의 최고 오염농도는 63.6 mg/kg이었다. 이를 Zn와 Ni의 우려기준인 300 mg/kg과 40 mg/kg 이내로 처리하려면 Zn은 24일 이내, Ni은 32일 정도 소요될 것으로 사료된다(Fig. 7). 그러나, 실험실에서 단순한 제거율을 가지고 정확한 정화기간을 예측하기에는 무리가 있기 때문에 실제적용을 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

사질토양은 일반적으로 토양세척이 효과적으로 알려져 있다. 그러나 사질토양이라 하더라도 토양에 존재하는 중금속의 형태에 따라 세척공정이 비효과적일 수도 있다. 이 경우에는 점토질에서 효과적이라고 알려진 전기역학적 정화 방법과 음극의 산순환을 함께 적용해 주면 전체적인 제거효율의 향상을 가져올 수 있다. 특히 Zn과 Ni과 같이 전함량으로 규제하고 있는 중금속의 경우 이러한 형태의 공정은 적용 가능하리라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산순환과 산을 이용한 전처리가 전기역학적 처리에서 아연과 니켈의 제거율을 향상시킬 수 있는 사실을 확인하였다. 그러나 일반적인 전기역학적 정화에서 보다 높은 전압경사를 적용하였기 때문에, 현장적용의 측면에서 타당성을 연구를 위해서는 전력소모량을 포함한 비용-효과 분석이 뒤따라야 할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1M의 강산을 토양세척제로 사용하여 토양세척의 효율은 Zn 24.1%, Ni은 9.2%이므로 토양세척법으로는 본 오염토양의 정화가 어려울 것으로 사료된다.
2. 일반적인 전기역학적 정화로 28 일간 3 V/cm의 전압경사를 적용할 경우 Zn은 18.3%, Ni은 1.4% 제거되었다. 따라서 일반적인 전기역학적 정화로도 처리가 어려울 것으로 사료된다.
3. 음극을 강산으로 순환하여 처리할 경우 28일간 3 V/cm의 전압경사를 적용하여 Zn는 69.1%, Ni은 32.9% 제거되었다.
4. 정밀조사 결과 최대 오염 농도인 Zn 972 mg/kg, Ni 63.6 mg/kg을 기준으로 할때 우려기준 이내로 처리하기 위해 약 32일의 기간이 소요될 것으로 추정된다. 그러나, 이러한 기간의 예측은 실험실 규모의 연구결과에 기초하고 있기 때문에 보다 정확한 예측을 위해서는 추가적인 실험이 필요한 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 금오공과대학교의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사한다.

참 고 문 헌

환경부, 오염토양 정화방법 가이드라인, 2007

고일원, 이철효, 이광표, 김경웅, 2004, 토양세척에 의한 비소 및 중금속 오염토양의 복원, 지하수토양환경, 9(4), 52-61.

권현호, 심연식, 이진수, 김태혁, 김정아, 윤석호, 남광수, 2007, 광해의 원인과 방지대책, 광해방지기술, 1(1), 5-25.

백기태, 김도형, 서창일, 양중석, 이재영, 2007, 염산을 사용한 납 오염 토양의 토양 세척에 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.

이민희, 이정산, 차종철, 최정찬, 이정민, 2004, 토양 세척법 및 석회를 첨가한 토양안정화 공법을 이용한 폐광산 주변 비소 오염 토양 및 하천 퇴적토 복원, 지환경지질, 37(1), 121-131.

이상환, 김을영, 서상기, 김권보, 김재환, 이종근, 2008, 토양세척법에 의한 중금속오염 폐탄처리장 토양의 정화: 세척액의 선정, 지하수토양환경, 23(2), 44-53.

이현호, 백기태, 양지원, 2003, 새로운 순환방식을 적용한 동전기 정화기술에 의한 오염토양내의 납제거, 지하수토양환경, 8(1), 9-16.

최상일, 김강홍, 한상근, 2005, Field 규모 연속 토양세척공정을 이용한 비소 오염토양 정화 효율 평가, 지하수토양환경, 10(6),

68-74.

황선숙, 박성수, 남궁완, 2004, 토양세척기법을 이용한 중금속 오염토양 처리의 동역학적 해석, *대한환경공학회지*, **26**(11), 1181-1190.

황정상, 최상일, 한상근, 2005, 폐 철광석 주변 비소로 오염된 토양에 대한 연속 세척기법의 적용, *지하수토양환경*, **10**(1), 58-64.

Back, K., Kim, D.-H., Park, S.-W., Ryu, B.-G., Batjargal, T., and Yang, J.-S., 2009, Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing, *J. Hazard. Mater.*, **161**(1), 457-462.

Kim, D.-H., Jeon, C.-S., Baek, K., Ko, S.-H., and Yang, J.-S., 2008, Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: conditioning of anolyte, *J. Hazard. Mater.*, **161**(1), 565-569.

Zhou, D.-M., Deng, C.-F., Cang, L., and Alshwabkeh, A.N., 2005, Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH, *Chemosphere*, **61**, 519-527.