



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

비소 오염 토양의 산세척에서
Magnetite 첨가의 효과 분석

Analysis of effects of Magnetite addition in
the acid washing of arsenic-contaminated soil

2015년 8월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

한재마로

국문 초록

산업 및 교통의 발달로 생활 반경 내로 유입되는 오염물질이 증가함으로써 환경오염 피해 사례가 늘고 있으며, 중금속 오염의 경우 광산과 제련소의 폐쇄와 함께 주변토양에 대한 정화 필요성이 주목받고 있다. 중금속 중 하나인 비소는 그 구조가 인(P)와 유사함에 따라 체내에서 물질대사를 교란하고 피부, 신경계, 소화계, 심혈관계를 포함한 만성질환을 야기하게 된다. US EPA는 비소의 위해성을 고려하여 WHO는 음용수 기준을 2001년 10 ppb로 낮추어 제시하고 있으며, 국내에서 역시 2008년 먹는물의 수질기준을 동일한 농도로 낮추어 중금속의 유입으로 발생할 수 있는 문제들을 방지하고자 하였다. 비소는 자연계에 널리 분포하며, 토양에서 지하수계로 흘러간 비소는 음용수의 형태로 체내에 유입될 가능성이 있으므로 토양오염의 정화 역시 수질관리의 기술과 함께 비중을 두고 다뤄져야 한다.

토양정화기술에는 in-situ 기술과 ex-situ 기술이 있으며, 이들은 오염부지의 특성과 경비에 따라 다양하게 적용되는 편이다. 이 중 토양세척법은 ex-situ 기술의 하나로서 적절한 세척제를 이용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해한 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유해한 유기물질 및 중금속을 분리시켜 처리하는 기법이다.

Magnetite는 철산화물의 하나로서 비소에 흡착능을 가질 수 있는 다른 산화물과 마찬가지로 흡착능을 지닌다. 또한 이는 자성을 띠고 있음에 따라 기존의 토양세척 공정에 적용 시 자력선별이 손쉽게 가능한 특징을 지닌다.

본 연구에서는 기존에 적용되는 산세척 공정에 Magnetite를 도입하여

세척효율의 개선을 확인하고, 세척조건의 최적화를 하고자 하였다. 이를 위하여 Magnetite의 물성과 함께 비소 흡착능을 수용액 상에서 확인하고 산세척 조건에서의 안정성을 확인한 뒤 세척을 실시하였다.

장항제련소에서 확보한 토양의 전함량 분석 결과 비소, 구리 납이 각각 토양오염우려기준을 초과하는 것으로 나타났고, 연속추출법 수행 결과 비소는 토양시료 내에서 철산화물에 가장 많은 양이 흡착되어 있는 것을 확인 가능하였다. 따라서 이러한 철을 용출시킬 수 있는 산조건을 적용함으로써 비소를 제거하고자 한다.

Magnetite의 비소 흡착 kinetics 실험 시 비소는 2주일이 지나도 평형에 도달하지 못하였으나, 흡착 시작 후 1일 경과 시까지 빠른 속도로 흡착이 이루어짐에 따라 강산 조건에서 약 1 g/kg의 흡착능을 확보하여 토양세척에서의 적용성이 큰 것으로 나타난다. 반면, 토양의 비소 탈착 실험에서는 탈착량이 크지 않고 토양매질에 다시 흡착되는 현상을 관찰하였다.

Magnetite을 이용하여 토양세척을 수행한 결과, 투입량이 증가하고 세척액의 농도가 높아짐에 따라 세척효율이 높아지는 것을 확인하였다. 본 실험에서는 Magnetite/Soil = 0.4(w/w), 0.5 M HCl 조건에서 목표 기준농도에 도달하였으나, 이 기준을 만족시키기 위해서는 과량의 Magnetite 투입과 고농도의 HCl을 필요로 하는 것으로 나타났다.

주요어 : 비소, Magnetite, 토양세척법, 흡착, 탈착
학 번 : 2012-23260

목 차

1. 서론	1
1.1. 연구의 배경	1
1.2. 연구의 범위 및 목적	3
2. 문헌연구	4
2.1. 비소의 특성	4
2.2. 토양세척법	6
2.2.1. 토양세척공정 설비	8
2.3. Magnetite	10
2.4. 흡착	11
2.4.1. 흡착속도	12
3. 실험 재료 및 방법	15
3.1. 비소 오염토양의 특성	15
3.1.1. 비소 오염토양 분석	16
3.1.2. 연속추출법	16
3.2. Magnetite의 특성 분석	19
3.2.1. 비표면적 분석	20
3.2.2. 영전하점 분석	21
3.2.3. Magnetite의 수용액 상 철 용출실험	21
3.3. Magnetite의 비소 흡착실험	23
3.4. 토양의 비소 탈착실험	23
3.5. 토양세척실험	24
3.5.1. Magnetite 혼합용액의 토양세척실험	24
4. 실험 결과 및 토의	25
4.1. 중금속 오염토양 분석	25

4.2. Magnetite의 특성 분석	27
4.2.1. 비표면적 분석	27
4.2.2. 영진하점 분석	29
4.2.3. Magnetite의 수용액 상 철 용출실험	30
4.3. Magnetite의 비소 흡착실험	31
4.4. 토양의 비소 탈착실험	36
4.5. Magnetite 혼합용액의 토양세척실험	38
5. 결론	45
참고문헌	47

표 목 차

Table 2.1. Dissociation constants of arsenic species	5
Table 2.2. General features of physical adsorption and chemical adsorption	11
Table 3.1. Physicochemical properties of the soil	15
Table 3.2. Sequential extraction condition	18
Table 3.3. Physicochemical properties of Magnetite	19
Table 4.1. Heavy metal concentration in sample soil	25
Table 4.2. Characteristics of the test samples	28
Table 4.3. Magnetite recovery in aqueous condition	30
Table 4.4. Magnetite loss in aqueous condition	30
Table 4.5. Parameters of the three models	35

그림 목 차

Fig. 2.1. Typical soil washing procedure	6
Fig. 3.1. ICP, Microwave	16
Fig. 4.1. Arsenic fractionation of the sample soil	26
Fig. 4.2. BET plot of the Magnetite sample	27
Fig. 4.3. Net surface charge of the Magnetite determined by the PZC titration	29
Fig. 4.4. Kinetic curves for arsenic adsorption to Magnetite	31
Fig. 4.5. Chemical existence form of As(V) (Medusa code)	32
Fig. 4.6. Pseudo-first order plot of arsenic removal	33
Fig. 4.7. Pseudo-second order plot of arsenic removal	34
Fig. 4.8. Elovich plot of arsenic removal	34
Fig. 4.9. Kinetic curves for arsenic desorption from the soil	36
Fig. 4.10. Arsenic fractionation after the desorption test	37
Fig. 4.11. Magnetite recovery in soil washing condition	38
Fig. 4.12. Soil washing results	41
Fig. 4.13. Contour graph of soil washing efficiency	42
Fig. 4.14. Fe concentration in the liquid phase	43
Fig. 4.15. Arsenic fractionation of the soil washing samples	44

1. 서론

1.1. 연구의 배경

산업 및 교통의 발달로 생활 환경 내로 유입되는 오염물질이 증가하여 환경오염 피해 사례가 증가하고 있다. 국내에서 발생하는 오염문제 중 중금속 오염은 수질뿐만 아니라 토양, 대기분야를 아울러 주목을 받고 있으며, 국내 폐광산 지역에 대한 정화 필요성을 제시하고 있다. 비소는 그 구조가 인(P)과 유사함에 따라 체내에서 이와 관련된 물질대사를 교란하게 된다(Wolfe-Simon 등, 2009). 따라서 일정 농도를 초과한 무기물 형태의 가용성 비소가 체내에 도입되었을 시에 피부, 신경계, 소화계, 심혈관계를 포함한 만성질환을 야기하거나 발암물질로 작용할 위험이 있다. WHO는 이러한 노출이 주로 음식물이나 음용수를 통하여 이루어진다고 지적한다(WHO, 2010). WHO는 음용수 기준을 10 ppb로 제시하고 있으며, USEPA 역시 비소의 위해성을 고려하여 2001년 50 ppb에서 10 ppb로 기준을 낮추었다. 국내에서 역시 2008년 먹는물의 수질기준을 10 ppb로 낮추어 중금속의 유입으로 발생할 수 있는 위해를 방지하고자 하였다(환경부, 2008).

토양정화기술에는 ex-situ와 in-situ 기술이 있으며, 오염부지의 오염형태와 정화기간, 경비에 따라서 다양한 기술이 적용된다. In-situ 기술은 오염물질을 경제적으로 장시간에 걸쳐 정화하는 특징을 지니며, ex-situ 기술은 고농도 오염부지에 대한 신속한 정화를 보장하는 반면 비용을 많이 소모하는 단점을 지닌다. 오염부지에 대한 기술적용은 과거 이용형태에 따라 다변화된 오염형태에 따라 선택적으로 적용되고 있다.

폐광산 주변지역과 함께 제련소 부지는 중금속 오염에 취약한 편이

다. 해당 시설과 인접하여 환경오염이 진행된 지역에서 주민들에 대한 체내 중금속 농도 및 건강영향을 평가하는 연구는 다양하게 진행되었으며, 환경오염인자가 실제로 주민들의 건강에 영향을 미쳤는지를 규명하기 위하여 다양한 노출경로가 고려되었다(김 등, 2011). 장항 제련소 인근지대는 국내에서 대표적인 중금속 오염지역이며, 정부 관계부처의 토양오염 개선 종합대책을 통하여 해당지역의 매입과 함께 근본적인 문제 해결을 추진해 나가기로 하여 체계적인 토양정화와 함께 주민건강에 대한 영향을 줄일 수 있을 것으로 기대된다(환경부, 2009).

본 연구에서는 중금속으로 오염된 장항 제련소 인근 토양에 대한 비소 세척법 적용을 위하여 Magnetite를 흡착제로 이용하고 그 조건을 최적화하고자 한다.

1.2. 연구의 범위 및 목적

본 연구에서는 기존에 비소에 대한 토양세척효율이 떨어지는 것으로 알려진 HCl을 이용한 산 세척법에 Magnetite를 도입하여 세척효율 개선 가능성을 평가하고, 안정적인 토양세척을 위해 세척에 영향을 미치는 인자들을 조사하여 이를 최적화하고자 하였다. 본 연구에서의 세부목표는 다음과 같다.

- (1) Magnetite의 비소 흡착에 영향을 미치는 물성을 파악하여 실험을 설계한다.
- (2) Magnetite에 대한 비소의 흡착능을 확인하기 위하여 수용액에서 흡착 kinetics 실험과 함께 오염토양에서의 비소의 탈착 kinetics 실험을 실시하여 산세척에서 Magnetite의 이용 가능성을 평가한다.
- (3) 토양세척을 실시하고 세척조건에 따른 세척효율의 변화를 분석 및 평가한다.
- (4) 토양세척 이후 세척액 및 잔류토양의 비소 분포를 관찰하여 Magnetite의 투입 효과를 분석한다.

2. 문헌연구

2.1. 비소의 특성

비소는 준금속(metalloid)에 속하는 원소로서 자연계에 널리 존재하는 물질이다. 토양 내 비소 농도는 1-40 mg/kg 범위로 존재하며, 평균 5 mg/kg인 것으로 알려져 있다(UNEP 등, 2001). 이와 같이 자연계에서 배경농도가 높아지는 것은 암반층의 구성성분 등의 지질학적 특성과 함께 인간 활동에 의한 영향에 기인한다. 비소를 함유하는 광물은 약 200종 이상이 알려져 있으며, 광물 내에 함유된 비소는 약 60%가 arsenates 형태로, sulfides와 sulfosalts가 20%, 나머지 20%는 arsenides, arsenites, oxides, silicates와 element 비소형태로 존재한다.

비소는 유기황, 탄소, 질소, 탄소화합물과 결합하는 성질을 가지고 있다. As(III)은 cysteine, organic dithiol, proteins, enzyme 등의 구조 내에 존재하는 황 및 황화수소그룹과 결합하는 성질을 가지지만 amine 그룹 등과는 결합하지 않는다. 반면 As(V)는 amine과는 반응하지만 황화수소그룹과는 반응하지 않는다. As(III)와 As(V)는 자연계에 존재하는 유기물질 내 탄소와 반응할 수 있고 유기비소 착화합물을 형성하여 비소의 이동성을 증가시킨다.

As(V)는 pH 변화에 따라 H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ 와 AsO_4^{3-} 의 형태로 존재하게 된다. 약간의 환원성 조건에서 비소는 As(III)로 존재하게 되며, pH 변화에 따라 $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ 와 AsO_3^{3-} 의 형태로 존재하며, 극한 환원조건에서는 비소 원소 자체로 존재하게 된다.

음이온성 비소의 arsenate (AsO_4^{3-} , As^{5+})와 arsenite(AsO_3^{3-} , As^{3+})은 다수의 양이온성 금속과 결합하여 킬레이트(chelate)와 침전물을 형성한

다. As(V)가 As(III)에 비하여 이동성이 적으며, 독성도 적게 나타낸다. 비소화합물은 그 자체가 음이온성이기 때문에 수중의 Cl^- , SO_4^{2-} 등과 같은 음이온과는 착화합물(complexes)을 형성하지 않지만 양이온들과는 반응하여 calcium arsenate, sodium arsenate, manganese arsenate 등과 같은 착화합물을 형성한다(하동윤, 2008).

비소의 존재형태 및 이동성은 pH에 따라서 큰 영향을 받으며, 비소종에 따른 해리상수는 Table 2.1과 같이 나타난다. Medusa code에 의한 화학평형모델에 의하면 As(III)와 As(V)는 각각 pH 10, pH 4 이상의 범위에서 음이온으로 존재하며 이하에서는 중성범위를 띈다(Fig. 4.5).

Table 2.1. Dissociation constants of arsenic species (Rüde, 1996)

	pK ₁	pK ₂	pK ₃
H ₃ AsO ₃	9.2	12.1	13.4
H ₃ AsO ₄	2.2	7.0	11.5
MMA	3.6	8.2	-
DMA	6.3	-	-

2.2. 토양세척법

토양세척법은 적절한 세척제를 이용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해한 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유해한 유기오염물질 및 중금속을 분리시켜 처리하는 기법이다. 토양세척법에 이용되는 세척제는 오염물질을 토양으로부터 분리·용해시키는 물질로, 계면의 자유에너지를 낮추고 계면의 성질을 현격히 변화시켜 물에 대해 용해성이 적은 물질을 열역학적으로 안정한 상태로 용해시킬 수 있는 중요한 화학물질이다. 그리고 이렇게 분리된 폐액은 농축·처분하거나 재래식 폐수처리방식으로 처리하며, 폐액 내의 중금속을 회수할 수도 있다(환경부, 2002). 토양세척법은 유류 오염토양을 정화하기 위하여 개발된 방법으로서 유기오염물질 외에 중금속을 포함하는 무기오염물질을 제거할 수 있는 기술들이 개발되었다. Fig. 2.1은 토양세척법의 일반적인 처리공정을 나타낸다.

토양정화기술 중 ex-situ 기술의 하나로 분류되는 토양세척법은 미국과 유럽 등지에서 오염토양 정화에 널리 이용되고 있으며, 토양의 선별기술을 기본으로 한다. FRTR에서는 토양세척은 오염물질의 제거를 위하여 수세방식으로 이루어지며, 대표적인 오염물질 제거방식이 아래와 같다고 설명한다.

- pH 조절을 위한 세척액과의 혼합을 통한 오염물질의 용해
- 입자선별, 비중선별, 반복세척을 통한 오염물질의 농축

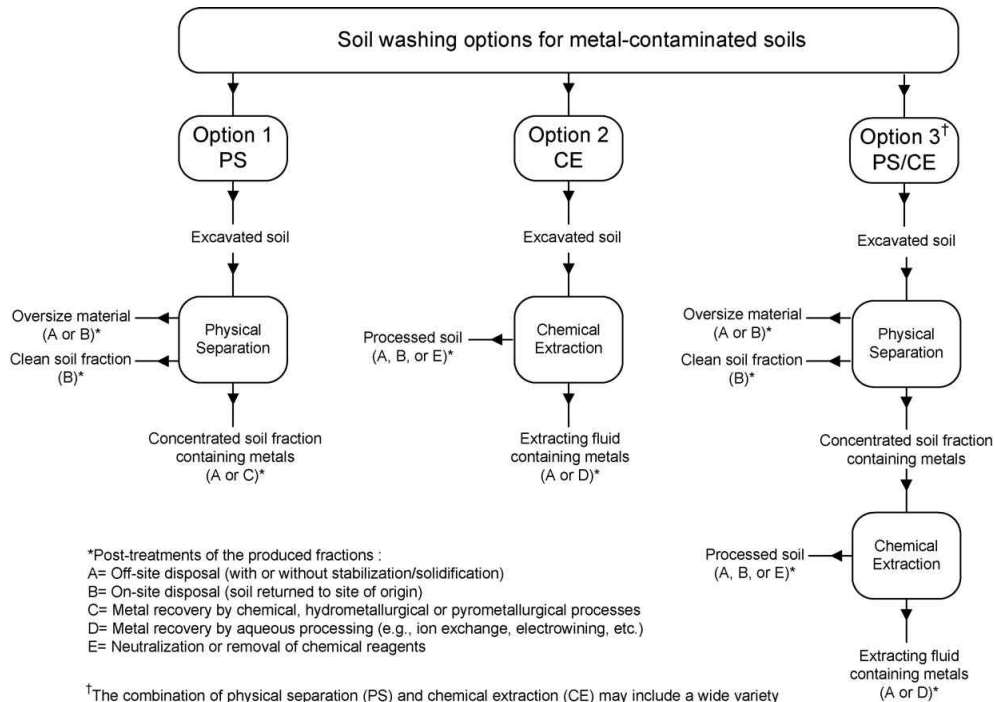


Fig. 2.1. Typical soil washing procedure (Dermont 등, 2008)

물리적 선별과정(Physical Separation; PS)은 중금속을 함유하고 있는 토양입자와 그렇지 않은 토양 입자의 물리적인 특성 차이(입자크기, 밀도, 자성, 토양 입자의 소수성 등)를 이용하여 중금속을 함유하고 있는 토양을 선별하여 최종적으로 처리해야 할 토양의 양을 줄여주는 역할을 수행한다. 화학적인 추출(Chemical Extraction; CE)은 산이나 킬레이트제 등의 화학약품을 이용하여 토양에 포함된 중금속을 용해시켜 제거하는 기술을 말한다.

2.2.1. 토양세척공정 설비

토양세척장치는 처리하고자 하는 오염물질의 종류 및 오염토양의 특성에 따라 구성이 달라지지만 일반적으로 파쇄기, 선별기, 분리장치, 혼합 및 추출 장치, 세척액 처리장치, 미세토양의 2차 처리장치 등으로 구성되어 있다(환경부, 2007).

① 파쇄기(size reduction equipment)

파쇄기는 입도가 큰 토양을 분쇄하는 장치로서 크기가 2~5 cm보다 큰 토양이 심하게 오염되어 있어 세척이 필요한 경우 토양취급과 세척효율을 높이기 위해 설치한다.

② 선별기(screening equipment)

선별기는 토양 중에서 세척처리가 불필요하고 입자크기가 큰 자갈이나 나무, 금속 등 이물질을 선택적으로 분리하는 장치이다. 입자의 크기가 큰 자갈의 표면에는 오염농도가 높은 미세토양이 부착되어 있기 때문에 이를 제거하기 위하여 고압 스프레이에서 나오는 물로 표면을 세척한 후 다시 원위치에 매립하고 선별된 토양은 분리장치로 보낸다.

③ 분리장치(separation equipment)

선별기에서 이송된 토양은 습식 분리장치를 통하여 다시 미세입자와 중간크기의 입자로 분리되며, 분리장치를 통하여 분리된 중간크기의 모

래질 토양은 일반적으로 오염도가 낮기 때문에 바로 되메움하거나 오염 농도가 높을 경우에는 혼합 및 추출장치로 이송하여 2차 처리를 수행한다. 분리된 고농도의 미세토양은 2차 처리과정을 거치거나 탈수과정을 거친 후 폐기물로 처리된다.

④ 혼합 및 추출장치(mixing and washing equipment)

혼합 및 추출장치는 선별과정만으로 오염토양의 농도가 목표치까지 감소되지 않을 경우 계면활성제와 같은 세척제를 활용하여 오염물질을 화학적으로 추출함으로써 정화하는 장치이다. 혼합 및 추출장치는 반드시 포함되어야 하는 장치는 아니며, 현장적용 전 처리시험을 통하여 이 장치의 포함 유무를 결정할 필요가 있다.

⑤ 세척액 처리장치(wastewater treatment equipment)

세척 후 나오는 폐액은 오염물질을 함유하고 있어 외부로 배출하거나 재사용 시 후처리가 필요하다. 특히, 계면활성제와 같은 세척제를 사용할 경우 세척제를 재생하여 다시 재활용하는 것이 경제성에 중요한 영향을 미칠 수 있기 때문에 세척액 처리장치에 대한 고려가 필수적이다. 폐수처리 기법은 중화, 금속침전, 응집, 생물학적 처리, 활성탄 흡착, 막 분리, 여과 등 많은 방법이 있다.

2.3. Magnetite

비소의 거동에 영향을 미치는 광물 종들은 주로 알루미늄, 망간, 철 산화물이다. 그 중에서 철 (산수)화물[iron (oxyhyd)oxides]은 비소의 거동에 가장 큰 영향을 미친다고 알려져 있다. 철 (산수)산화물은 지표에서 일어나는 풍화작용에 생성되는 이차광물로 반응성이 좋고, 비표면적이 크다. 따라서 철 (산수)화물은 비소와 같은 무기 오염물질과 더불어 다양한 유기 오염물질들도 효과적으로 제거할 수 있는 수착제(sorbent)로서 산업적인 활용성에서 크게 주목받아 오고 있다(김 등, 2009).

철산화물의 표면은 화학반응이 쉽게 일어날 수 있는 특징을 지니며, 비소와의 결합은 일반적으로 두 가지로 나뉘는 것으로 알려져 있다. 먼저 specific (chemical) adsorption은 표면에 대하여 선택적으로 결합하고 비가역적인 inner-sphere complex가 주를 이룬다. 또한 nonspecific (physical) adsorption은 약한 선택적 결합을 이루고 있다. 두 결합 중에는 inner sphere complex가 더 강한 결합을 맺게 되어 쉽게 분리되지 않는 형태를 가진다(Michael 등, 2012).

2.4. 흡착

흡착은 기체나 액체 내에 존재하는 물질이 인접한 다른 상(phase)과 접촉하면서 표면과 내부 세공에 붙는 현상이므로 여기에서 흡착된 물질을 흡착질(adsorbate)라 하며, 흡착하는 물질을 흡착제(adsorbent)라 한다 (Sposito, 2008). 흡착 방식에는 물리적 흡착(physical adsorption)과 화학적 흡착(chemical adsorption)이 대표적이며, 물리적 흡착은 Van der Waals force를 대표로 하는 약한 분자 간 결합에 의하고 화학적 흡착은 흡착질과 흡착제 표면 분자의 강한 화학결합을 기반으로 한다. 두 흡착을 구분할 수 있는 특징은 아래와 같다(Ruthven, 1984).

Table 2.2. General features of physical adsorption and chemical adsorption

	Physical adsorption	Chemical adsorption
흡착열	낮다 (증발열 대비 2-3배 이하)	높다 (증발열 대비 2-3배 이상)
결합	비선택적	선택적
분자층	다분자층 혹은 단분자층	단분자층
온도	비교적 낮은 온도	다양한 온도 범위
가역성	가역적	비가역적
속도	빠름	느림
활성화	비활성화	활성화

2.4.1. 흡착속도

흡착제의 동역학적 흡착모델 적용은 토양 세척에서 중금속의 제거율을 판단하기 위한 중요한 지표이다. 실제의 흡착과정에서 흡착질 분자들은 연속적으로 흡착제 표면에 도달하게 되므로 개개의 분자의 흡착속도를 측정하는 것은 불가능하며 따라서 전체적인 흡착속도 즉 시간경과에 따라 용액 중의 흡착질이 감소되는 속도로 표시한다. 일반적인 경우에 있어서는 흡착속도는 흡착질의 종류에 따라 다르며 흡착질의 농도, 용액의 온도, pH, 흡착제의 입자경 등에 의해 영향을 받는다.

Magnetite의 비소 흡착 형태와 그 흡착능을 알아내기 위하여 pseudo-first order, pseudo-second order rate equation 그리고 Elovich equation을 사용하였다.

① Pseudo-first order rate equation

Lagergren에 의하여 제시된 pseudo-first order rate equation은 중금속을 포함한 다방면의 흡착 속도를 모사하기 위하여 사용되고 있으며, 흡착질과 흡착제 간에 이루어지는 반응을 다음 식과 같이 1차 반응으로 표현한다(Lagergren, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

q_t : 시간에 따른 흡착량 (mg/g)

q_e : 평형 흡착량 (mg/g)

k_1 : 유사 1차 속도 상수 (min^{-1})

위 식을 $t = 0$ 일 때 $q = 0$, $t = t$ 일 때 $q_t = q_t$ 의 범위에서 적분하면 다음과 같이 나타낸다.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k t}) \quad (2.2)$$

② Pseudo-second order rate equation

Ho and Mckay는 pseudo-second order rate equation를 제안하며 흡착질과 흡착제 간의 흡착속도가 장기적인 관점에서 2차 반응의 형태로 나타난다고 제시하였다. 따라서 pseudo-second order rate equation은 1차 모델과 유사하게 표현될 수 있으며, 아래와 같이 표현된다(Ho and Mckay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

q_t : 시간에 따른 흡착량 (mg/g)

q_e : 평형 흡착량 (mg/g)

k_2 : 유사 2차 속도 상수 (g/mg min)

이를 pseudo-first order와 동일한 범위에서 적분하면 (2.4)와 같이 표현된다.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.4)$$

③ Elovich equation

Elovich equation은 흡착질의 흡착이 chemical adsorption을 통하여 이루어지며, 흡착매질의 반응표면에 두 가지 이상의 반응이 가능한 site가 heterogeneous하게 존재한다는 가정을 기반으로 한다(Low, 1960)

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (2.5)$$

q_t : 시간에 따른 흡착량 (mg/g)

α : 초기 흡착속도 상수 (mg/g min)

β : Elovich 상수 (g/mg)

위 식을 $t=0$ 일 때 $q_t = 0$, $t=t$ 일 때 $q_t = q_t$ 의 범위에서 적분하면 다음과 같이 나타나며, 흡착 평형에 대한 표현이 가능한 pseudo-first, second order rate equation들과는 차이가 존재한다.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.6)$$

3. 실험 재료 및 방법

3.1. 비소 오염토양의 특성

본 연구의 연구 대상 부지는 충청남도 서천군 장항읍에 위치한 (구) 장항제련소 주변의 환경부 매입구역이다. 비소로 오염되어 있는 것으로 알려진 논 토양을 채취하였으며, 채취한 토양은 토양환경보전법에 근거하여 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘 되도록 펼쳐 놓고 풍건시켰다. 시료의 중금속 분석을 위하여 풍건·파쇄된 시료는 10 mesh 표준체(눈금간격 2 mm)로 체거름하여 준비하였다. 대상토양의 pH를 제외한 토성 및 이화학적 특성은 공인시험기관인 서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM: National Instrumentation Center for Environmental Management)에서 분석하였으며 Table 3.1과 같다.

Table 3.1. Physicochemical properties of the soil

Property	Value
Texture	Sandy loam
Sand	48.20%
Silt	48.80%
Clay	3.00%
pH	5.98
Cation exchange capacity	16.95 cmol/kg
Organic content	2.79%

3.1.1. 비소 오염토양 분석

대상 토양의 중금속 오염농도를 측정하기 위하여 전함량 분석법인 USEPA 3052법으로 중금속을 추출한 후 ICP-OES(Thermo, USA)(Fig. 00)를 이용하여 함량을 분석하였다. 구체적인 실험방법은 다음과 같다.

건조된 시료 0.5 g을 Teflon tube에 넣고 HNO_3 9 ml, HF 3 ml, H_2O_2 1 ml, H_2O 1 ml를 가한 후 Microwave(Cem, USA)에서 가열하여 증기를 발생시킨다. USEPA 3052법에 따라 분해가 끝난 시료는 0.45 μm GHP syringe filter로 여과한 후 최종액의 부피를 25 ml로 맞추었다. 해당 시료는 ICP-OES를 이용하여 분석하였다.



Fig. 3.1. 유도결합플라즈마 분광분석기(좌, iCAP 7000, Thermo, USA), Microwave (우, Mars 6, USA)

3.1.2. 연속추출법

중금속 오염토양이 환경에 미치는 영향을 알기 위해서는 토양 내 중금속 총 농도만으로는 부족하며, 토양의 종류에 따라 다르게 나타나는 중금속의 결합형태를 파악할 필요가 있다. 토양은 유기물과 무기물의 혼합 형태로 구성되어, 종류에 따라 중금속 거동이 다르게 나타난다. 중금

속의 존재형태 및 결합세기를 파악함으로써 이를 고려한 세척제나 공정의 개발이 이루어져야 한다.

연속추출법은 광미 및 토양 내에 존재하는 비소의 화학적 결합형태 파악을 통하여 비소의 거동 예측과 위해성 분석을 목적으로 사용된다. 연속추출법은 이론적으로 오염물질이 특정 fraction에 분배되어 있으며, 이를 적절한 용매를 통하여 선택적으로 분리 및 분석이 가능하다는 가정을 가지고 있다. 중금속의 연속추출방법 중 가장 많이 적용되는 Tessier (1979)의 연속추출은 주로 양이온성 중금속의 분포를 존재형태를 평가하는 데 적합한 것으로 알려져 있다. Wenzel (2001)의 연속추출법은 인과 셀레늄의 추출방법을 이용해 개발되어, 음이온성인 비소의 분리에 효과적인 것으로 알려져 이를 통하여 토양 및 Magnetite에 존재하는 비소의 형태를 평가하였다.

본 연구에서 사용된 Wenzel의 연속추출법은 토양 내의 비소를 non-specifically adsorbed, specifically adsorbed, amorphous/poorly-crystalline oxides bound, well-crystallized oxides bound, residual bound의 다섯 부분으로 나누어 수행되었다(Table 3.2). 건조된 토양 및 Magnetite를 1 g씩 분취하였으며 각 단계별 실험에 해당하는 용매를 넣어주면서 추출을 진행하였다. 각 단계에서 추출이 끝난 용매는 3,000 rpm으로 15분간 원심분리기에서 고액분리를 한 후, 0.45 μm GHP syringe filter를 사용하여 여과하고 ICP-OES를 이용하여 분석하였다.

Table 3.2. Sequential extraction condition (Wenzel 등, 2001)

Fraction	Details	Extractant	Conditions
1	Non-specifically adsorbed	(NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05 M)	4h shaking, 20°C
2	Specifically adsorbed	(NH ₄)H ₂ PO ₄ (0.05 M)	16h shaking, 20°C
3	Amorphous and poorly-crystalline oxides	NH ₄ -oxalate buffer (0.2 M) pH 3.25	4h shaking in the dark, 20°C
4	Well-crystallized oxides	NH ₄ -oxalate buffer (0.2 M) + Ascorbic acid (0.1 M) pH 3.25	30 min in a water basin at 96±3°C in the light
5	Residual	HNO ₃ /HF/H ₂ O/H ₂ O ₂	Microwave digestion

3.2. Magnetite의 특성 분석

본 연구에서는 염산을 이용한 토양세척효율 향상을 위하여 Magnetite를 Sigma-aldrich에서 구입하여 흡착제로서 사용하였다. Magnetite는 자철광으로 불리는 산화철의 일종으로, 다른 산화철과 마찬가지로 비소에 대한 흡착능이 존재한다. 그 자성으로 인하여 magnetic oxide로도 불리며 공정 내에서 자력을 통한 분리가 용이하다. Magnetite의 화학명칭과 성질을 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.3. Physicochemical properties of Magnetite

Name	Magnetite
Chemical formula	Iron(II,III) oxide, Fe ₃ O ₄
Particle size	<5 μm
Melting point	1,538 °C
density	4.8-5.1 g/ml at 25 °C

3.2.1. 비표면적 분석

흡착제의 비표면적은 대상물질을 흡착시키는 데 관여하는 중요한 요인이며, 비표면적의 수준에 따라 기존 연구에서 사용된 Magnetite의 비소에 대한 흡착능 비교가 가능하다. Magnetite의 비표면적 분석을 위하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 이론을 이용하였고, 77K의 온도에서 N₂ 가스의 부분압을 높이면서 매질에 대한 흡착량의 변화를 측정하였다. BET 이론은 단분자층(monolayer) 흡착이론인 Langmuir 이론을 다중 흡착(multilayer)으로 확장시킨 것이며, 해당 식은 아래와 같다.

$$\frac{P}{P - P_0} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

P : 흡착가스의 압력

P_0 : 흡착가스의 포화압력

V : 압력 P 에서 흡착된 기체 부피

V_m : 단분자층이 포화되었을 시의 기체 부피

C : 흡착열에 관한 BET 상수

위 식에서 $P/V(P_0 - P)$ 는 분압 P/P_0 에 대한 직선으로 표현되며, 여기에서 기울기와 절편은 각각 $(C-1)/V_m C$ 와 $1/V_m C$ 이므로 V_m 과 C 의 값을 도출 할 수 있다. 비표면적은 직진성이 나타나는 $0.05 < P/P_0 < 0.35$ 에서 측정되며, 이를 나타낸 것이 BET plot이다(Brunauer et al., 1938). Magnetite의 비표면적은 BET 분석기인 Tristar 3000(Micromeritics, USA)를 통하여 분석하였다.

3.2.2. 영전하점(Point of zero charge) 분석

본 실험에 사용된 Magnetite의 영전하점을 분석하기 위하여 전위차 적정법(potentiometric titration)을 이용하였다. Oxide의 표면은 수산화기에 의하여 양쪽성을 띠어 수용액의 pH에 의하여 크게 좌우되며, zero surface charge를 띠는 pH(pH_{pzc})를 가진다(Davis et al., 1978). pH_{pzc} 에서 oxide의 수소 및 수산화 이온에 대한 흡착은 이온강도의 영향을 받지 않는다.

Magnetite의 영전하점을 분석하기 위하여 NaCl 수용액을 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M로 조성하여 1 g의 Magnetite를 100 ml 수용액에 투입하고 충분히 교반시켰다. 혼합 용액에 각각 0.1 M hydrochloric acid(HCl)와 0.1 M sodium hydroxide(NaOH)를 일정량씩 투입하여 pH 3-11의 범위에서의 변화를 관찰하였다. pH 조절에 사용된 두 용액의 투입량과 농도를 이용하여 다음 식을 통해 Magnetite의 표면전하를 분석하였다.

$$= \frac{-C_B + [OH^-] - [H]}{a}$$

σ_0 : Magnetite의 표면전하량(mol/g)

$C_A - C_B$: HCl과 NaOH 투여 농도의 차 (mol)

a : Magnetite 투입량 (g/L)

3.2.3. Magnetite의 수용액 상 철 용출실험

Magnetite의 산 세척조건에 따른 손실 가능성을 평가하기 위하여 수용액 상에서의 철 용출실험을 수행하였다. Magnetite의 용출을 확인하기 위하여 0.5 M, 0.2 M, 0.1 M, 10^{-3} M, 10^{-5} M HCl과 D.W. 조건으로 조성하여 용액 25 ml와 Magnetite 0.1 g을 투입한 후 20°C, 200 rpm에서 교반하고 이를 5,000 gauss 자력봉을 이용하여 고체를 선별 후 철 용출량을 측정하였다. 자력선별 조건을 이용하는 이유는 Magnetite의 회수 가능성을 평가하고 남은 용액과의 고액분리 후 용액에 잔류하는 철의 농도를 측정하기 위함이다.

3.3. Magnetite의 비소 흡착실험

Magnetite의 수용액 상에서의 비소흡착 특성을 확인하기 위해 흡착 kinetics 실험을 수행하였다. 흡착속도를 확인하기 위하여 5가 비소를 사용하여 초기농도 10 mg/l의 배경용액 100 ml를 제조하여 Magnetite 0.4 g을 투입한 후 0.5 M, 0.2 M, 0.1 M, 10^{-3} M, 10^{-5} M HCl과 D.W. 조건에서 200 rpm으로 교반하면서 시간에 따른 수용액 상의 비소 농도 변화를 관찰하였다. 온도는 20°C에서 유지되었으며 사전 연구를 통하여 비소의 용기에 대한 흡착은 일어나지 않음을 확인하였다. 시간 별로 확보한 샘플은 0.45 μ m GHP syringe filter를 사용하여 여과하고 ICP-OES를 이용하여 분석한 뒤 Magnetite에 흡착된 비소의 양을 계산하였다.

3.4. 토양의 비소 탈착실험

Magnetite의 비소 흡착능과 함께 토양의 비소 탈착능을 도출하여 토양세척 조건에서의 비소 제거능을 예측하고자 하였다. 탈착실험에서는 20 g의 오염토양과 100 mL의 HCl 용액을 혼합하여 교반하였으며, 이때 용액 조건은 사전 연구를 통하여 토양세척의 효율이 pH<3의 강산 범위에서 높게 나타남을 확인하고 0.5 M, 0.2 M, 0.1 M로 달리하였다. 시간 별로 확보한 샘플은 Magnetite의 비소 흡착실험에서와 동일하게 처리 후 분석하여 토양 내에 잔류하고 있는 비소의 양을 계산하였다.

3.5. 토양세척실험

3.5.1. Magnetite 혼합용액의 토양세척실험

Magnetite의 투입이 기존의 토양세척에서의 비소정화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Magnetite 투입량과 pH 조건에 따른 변화를 살펴 보았다. 토양세척 공정을 모사하기 위하여 5 g의 오염토양과 25 mL 세척액을 혼합하였다. 이 때 세척액 조건은 0.5 M, 0.2 M, 0.1 M, 10^{-3} M, 10^{-5} M HCl과 D.W.로 달리하였으며 20°C, 200 rpm에서 4시간에 걸쳐 교반하였다. Magnetite 투입량(Magnetite/soil)은 0.05, 0.1, 0.2, 0.4(w/w)로 수행하였으며, HCl 단독 산세척과 함께 수행하였다. Magnetite의 자력선별을 모사하기 위하여 5,000 gauss 자력봉을 이용하여 Magnetite를 선별 후 원심분리를 통하여 고액분리를 실시하였다. 고액분리된 토양은 동일하게 USEPA 3052법으로 Microwave(CEM, USA)에서 추출하여 중금속 함량의 변화를 분석하였다.

4. 실험 결과 및 토의

4.1. 중금속 오염토양 분석

오염토양에 대한 전함량 분석을 수행하여 중금속 오염농도를 Table 4.1에 나타내었으며 대상토양은 1지역 기준으로 비소, 구리, 납 등의 중금속이 토양오염우려기준을 초과하고 있었고, 평균농도는 각각 52.43, 174.06, 352.07 mg/kg으로 측정되었다. 이는 장항 제련소의 가동에 따라 토양 내에 축적된 것으로 판단되며, 토양세척에서의 정화대상으로 판단된다. 비소의 토양오염 우려기준을 만족시키기 위해서 전체 오염농도 대비 52%의 정화효율 확보가 필요하다.

Table 4.1. Heavy metal concentration in sample soil (n=5)

Sample	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	52.30	1.31	202.58	32.80	337.59	165.79
2	51.29	1.44	167.69	32.77	358.20	176.74
3	50.81	1.15	172.09	34.19	374.80	175.13
4	56.84	1.33	162.68	31.79	347.95	190.09
5	50.91	1.28	165.23	32.15	341.80	181.83
Avg.	52.43	1.30	174.06	32.74	352.07	177.92
Std.	2.53	0.10	16.32	0.91	14.89	8.94
토양오염 우려기준	25.00	4.00	150.00	100.00	200.00	300.00

Wenzel의 연속추출법에 따른 비소의 존재형태 분석결과를 Fig. 4.1에 나타내었으며, 현재 대상으로 하는 토양시료와 사전 토양오염정밀조사 결과를 비교하여 그래프로 나타내었다. 연속추출 결과, non specifically, specifically, amorphous Fe·Al oxide-bound 형태의 비소의 양이 각각 0.35 mg/kg, 8.46 mg/kg, 22.11 mg/kg 수준에 이르러 총 농도의 62.99%(w/w)를 차지하였다. 연속추출 결과 1, 2, 3단계에 해당하는 비소의 비율이 높게 나타남에 따라, 이 부분에 대한 세척을 통하여 정화 기준을 만족시킬 수 있을 것으로 판단된다. 비소의 존재형태는 사전 정밀조사결과와 유사하게 나타나, 동일 지역에 대한 토양세척법의 적용이 가능할 것으로 보인다.

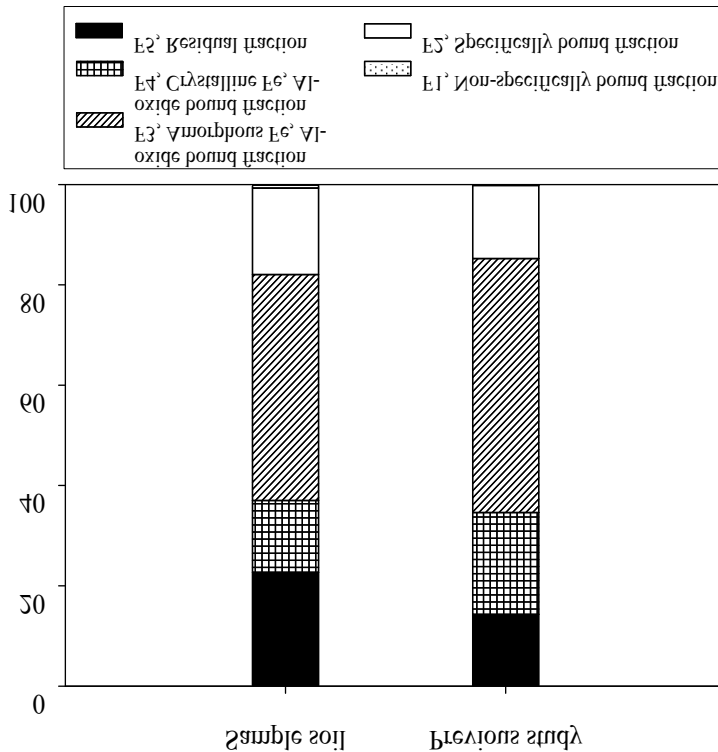


Fig. 4.1. Arsenic fractionation of the sample soil

4.2. Magnetite의 특성 분석

4.2.1. 비표면적 분석

Magnetite의 기존 문헌에서의 흡착능과 비교하기 위하여 비표면적 분석을 수행한 결과, BET plot은 Fig. 4.2과 같이 나타났다. 현재 확보한 상용 Magnetite의 비표면적은 $6.18 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 이를 통하여 Table 4.2에서 기존의 연구 결과와 비교해 볼 때, 0.21-0.96 g/kg의 비소 흡착능을 나타낼 것으로 판단하였다.

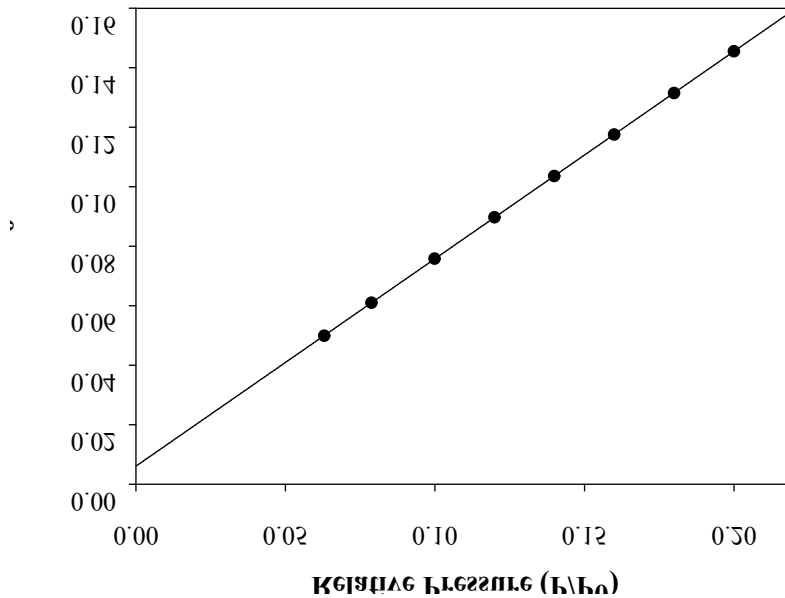


Fig. 4.2. BET plot of the Magnetite sample

Table 4.2. Characteristics of the test samples

Sample	Specific surface area (m ² /g)	Adsorption capacity (g/kg)	Reference
Magnetite	6.58	0.96	Sonia et al. (2012)
Magnetite	0.89	0.21	Giménez et al. (2011)
Magnetite	6.18	-	In this study

4.2.2. 영전하점(Point of zero charge) 분석

Magnetite의 영전하점 측정 결과 pH_{pzc} 는 7.4로 나타났다(Fig. 4.3). 본 연구에서 이용하는 Magnetite는 alkaline hydrolysis를 통하여 제조된 Magnetite nanoparticle을 분석한 결과인 $\text{pH } 7.9 \pm 0.1$ 과 유사하게 나타난다(Illés and Tombácz, 2003). pH_{pzc} 보다 낮은 pH 조건에서는 광물 표면이 양전하를 띠게 되며, Magnetite는 음이온성 중금속인 비소를 흡착시키는 데 유리한 pH_{pzc} 를 가지고 있는 것으로 나타난다.

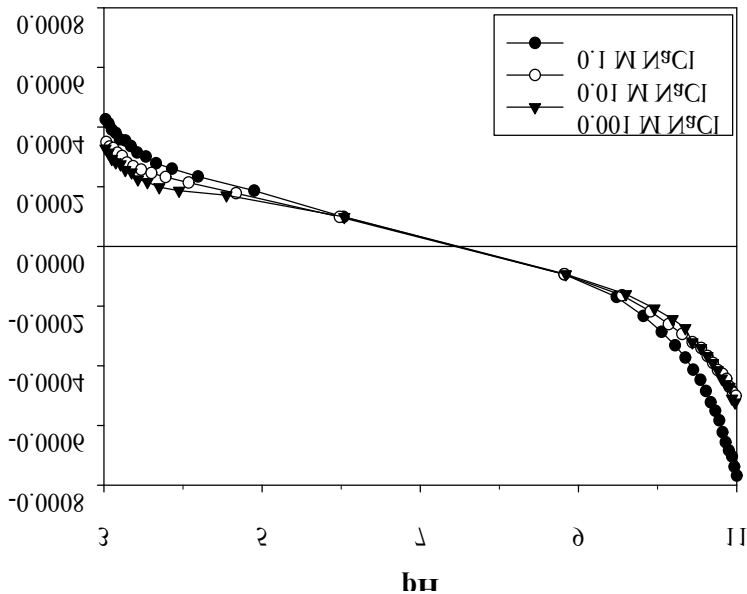


Fig. 4.3. Net surface charge of the Magnetite determined by the PZC titration

4.2.3. Magnetite의 수용액 상 철 용출실험

Magnetite의 자력회수율과 함께 산 세척조건에 따른 손실 가능성을 평가하기 위하여 수용액 상 철 용출실험을 수행하였으며, 결과를 Table 4.3, 4.4에 나타내었다. 먼저 자력선별 후 무게를 측정하였을 때 모든 조건에서 100%(w/w)에 가까운 회수율을 보였다. 용출량은 pH가 낮을수록 높아지며, 10^{-3} M HCl 이상에서는 용출이 관찰되지 않는 수준이었다. Magnetite의 손실량은 가장 많은 경우 0.5 M HCl 조건에서 2.19%(w/w)로 나타나, 토양세척에서도 Magnetite의 용출에 의한 손실은 적을 것으로 판단된다. 비소를 제외한 구리, 아연, 카드뮴, 크롬, 니켈, 납은 용액 내에서 $100 \mu\text{g/L}$ 미만으로 검출되어 본 실험에서 사용된 시료에서 유래한 기타 중금속은 고려하지 않았다.

Table 4.3. Magnetite recovery in aqueous condition (n=3)

pH	0.5 M HCl	0.2 M HCl	0.1 M HCl	10^{-3} M HCl	10^{-5} M HCl	D.W.
Avg. (%)	100.16	100.21	100.15	99.50	99.21	98.64
Std.	0.04	0.01	0.08	0.05	0.01	0.03

Table 4.4. Magnetite loss in aqueous condition (n=3)

pH	0.5 M HCl	0.2 M HCl	0.1 M HCl	10^{-3} M HCl	10^{-5} M HCl	D.W.
Avg. (mg)	2.188	1.043	0.628	0.045	0.000	0.000
Std.	0.045	0.004	0.005	0.002	0.000	0.000

4.3. Magnetite의 비소 흡착실험

Magnetite의 흡착 kinetics 실험결과를 Fig. 4.4에 나타내었다. 수용액 상에 존재하는 비소는 1일 경과 시까지 빠른 흡착속도를 보이며, 이후에는 흡착속도가 낮아져 점차 평형에 접근하는 것으로 판단된다. 그러나 1주일 경과 시에도 평형에 이르지 못하여, 여전히 비소와 Magnetite 사이에서 결합이 지속적으로 이루어짐을 알 수 있다.

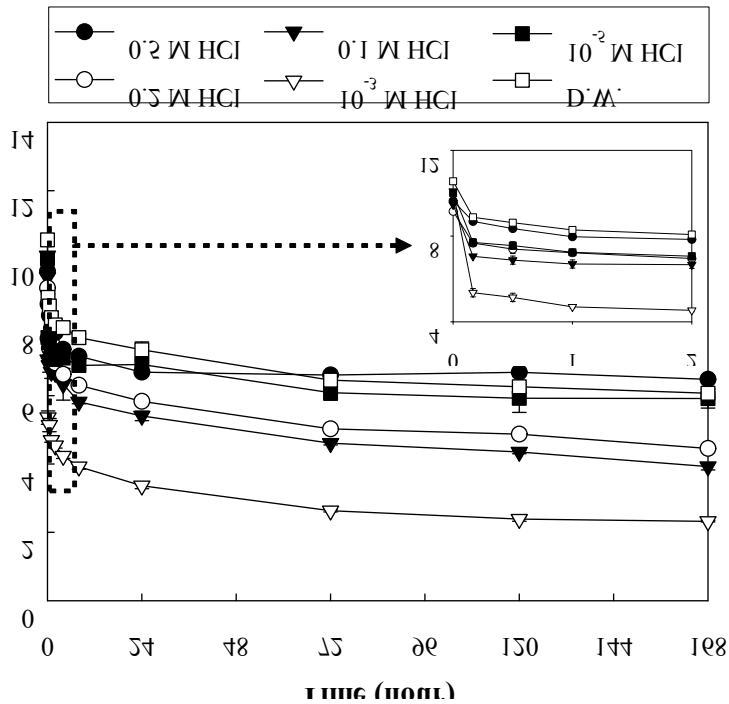


Fig. 4.4. Kinetic curves for arsenic adsorption to Magnetite

해당 실험에서 Magnetite는 10^{-3} HCl 조건에서 가장 흡착능이 높은 데, 이는 화학평형 프로그램인 Medusa code를 통하여 예측한 5가 비소에 대한 수용액 상 존재형태와 함께 고려할 수 있다(Fig. 4.5). Magnetite의 PZC (Point of Zero Charge)는 7.4이며 pH가 낮아질수록 음이온이 결합 가능한 site가 증가한다. 반면 음이온 형태로 배경용액 상에 존재하는 비소의 농도는 pH 3.0 부근부터 감소하기 시작함에 따라 비소의 최적 흡착이 10^{-3} HCl에서 나타난 것으로 판단된다. 결과적으로 본 연구에서 목적으로 하는 산세척을 실시할 때 0.2 M HCl을 사용하면 1 g/kg의 흡착능을 확보할 수 있는 것으로 나타난다.

$$[\text{AsO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 0.13 \text{ mM}$$

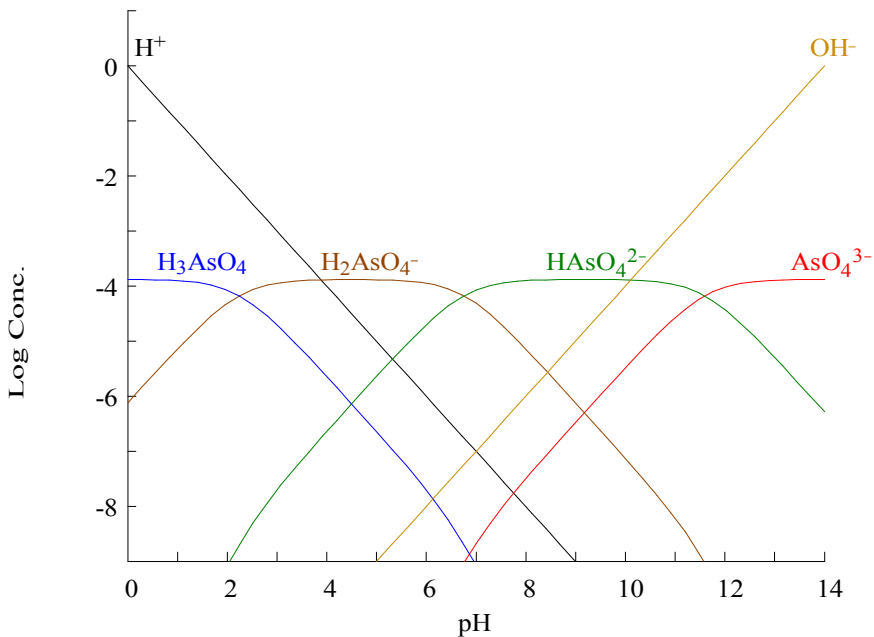


Fig. 4.5. Chemical existence form of As(V) (Medusa code)

흡착모델의 적용을 위하여 2주 간에 걸친 kinetics 실험으로 평형에 흡착 평형에 도달시키고자 하였으며, 토양에 대한 산세척을 기준으로 모델을 개발하기 위하여 0.1-0.5 M HCl 조건에 대한 실험을 진행하였다 (Fig. 4.6-4.8). 2주의 반응기간에도 불구하고 비소의 Magnetite에 대한 흡착은 평형에 이르지 못하였으며, 흡착모델의 적용 시에도 평형농도를 가정으로 하는 pseudo-first, second order rate equation과는 낮은 결정 계수(R^2)를 나타냈다(Table 4.5). 반면 Elovich equation의 적용결과 비소의 흡착형태를 잘 표현하는 것으로 나타났으며, 이를 통하여 Magnetite 표면의 heterogeneity를 예상할 수 있다. Yang et al.은 2012년 용액 내의 물분자와 용존산소에 의한 Magnetite의 산화가 발생하여 amorphous ferric hydroxide ($Fe(OH)_3$)나 maghemite (Fe_2O_3)가 형성되어 heterogeneous surface가 생겨 흡착량과 흡착형태의 차이가 발생한다고 제시하였다.

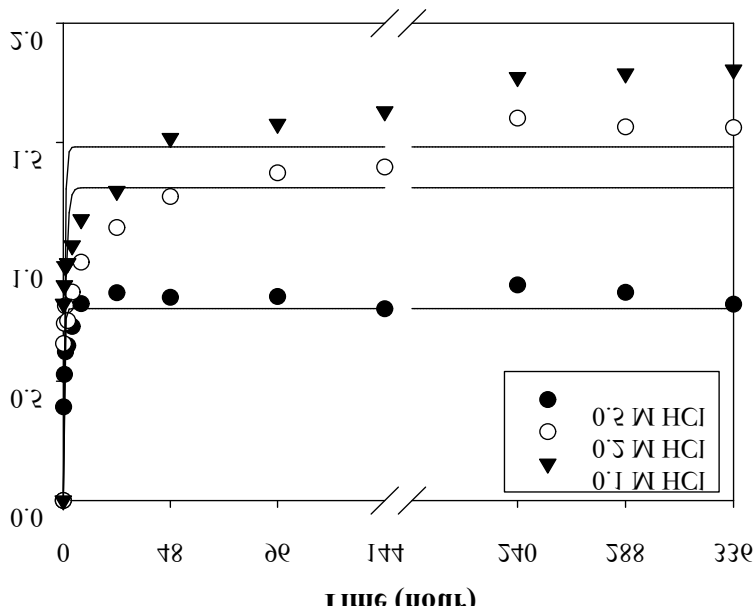


Fig. 4.6. Pseudo-first order plot of arsenic removal

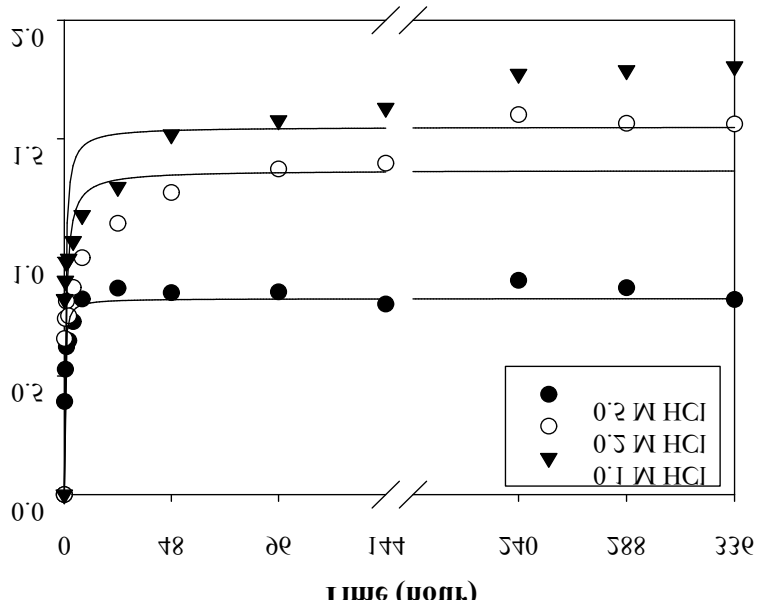


Fig. 4.7. Pseudo-second order plot of arsenic removal

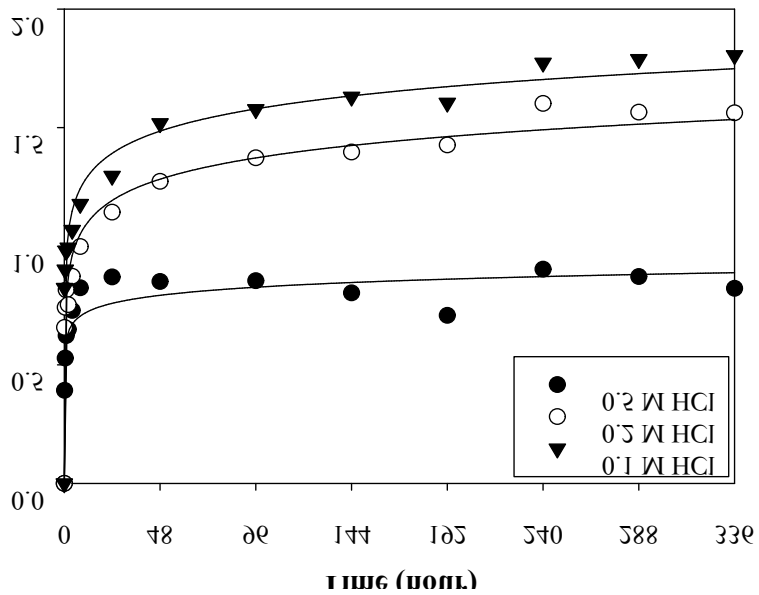


Fig. 4.8. Elovich plot of arsenic removal

Table 4.5. Parameters of the three models

Condition	Pseudo-first order		
		q_e	R^2
0.5 M HCl	2.26	0.80	0.89
0.2 M HCl	1.31	0.96	0.66
0.1 M HCl	1.62	1.48	0.68
Condition	Pseudo-second order		
	k_2	q_e	R^2
0.5 M HCl	4.57	0.83	0.95
0.2 M HCl	1.02	1.37	0.79
0.1 M HCl	1.39	1.55	0.80
Condition	Elovich		
	α	β	R^2
0.5 M HCl	10777.18	20.39	0.90
0.2 M HCl	54.45	7.73	0.98
0.1 M HCl	165.46	7.39	0.98

4.4. 토양의 비소 탈착실험

토양으로부터 비소의 탈착은 Fig. 4.9와 같이 나타난다. 흡착과 반대 경향으로 일어나는 일반적인 탈착과는 달리, 비소는 토양에서 일시적으로 탈착된 뒤 다시 토양 매질에 흡착되는 형태를 보인다. 1 M HCl을 토양세척에 이용한 연구에서도 유사한 경향을 보이며, 이를 토양에 대한 재흡착이 일어난 것으로 보고하였다(Jang et al., 2007). 그러나 이 현상에 대한 관찰이 이루어졌음에도 모델을 사용하여 이를 모사한 연구사례는 존재하지 않는다. HCl을 이용한 탈착량은 최대 10 mg/kg로 나타나 토양오염 우려기준을 만족하지 못하였으며, 이는 초기 용출된 비소가 강산에서 양전하를 띠는 crystalline Fe oxide로 탈착된 비소가 이동하였기 때문으로 판단된다(Fig. 4.10). 토양세척에서 세척능을 향상시키기 위해서는 Magnetite가 토양 내 매질로 다시 흡착이 이루어지는 비소에 대한 경쟁적 흡착능을 보여야 한다.

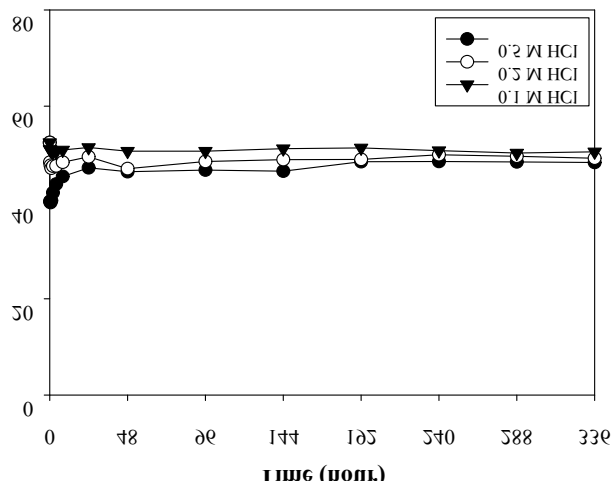


Fig. 4.9. Kinetic curves for arsenic desorption from the soil

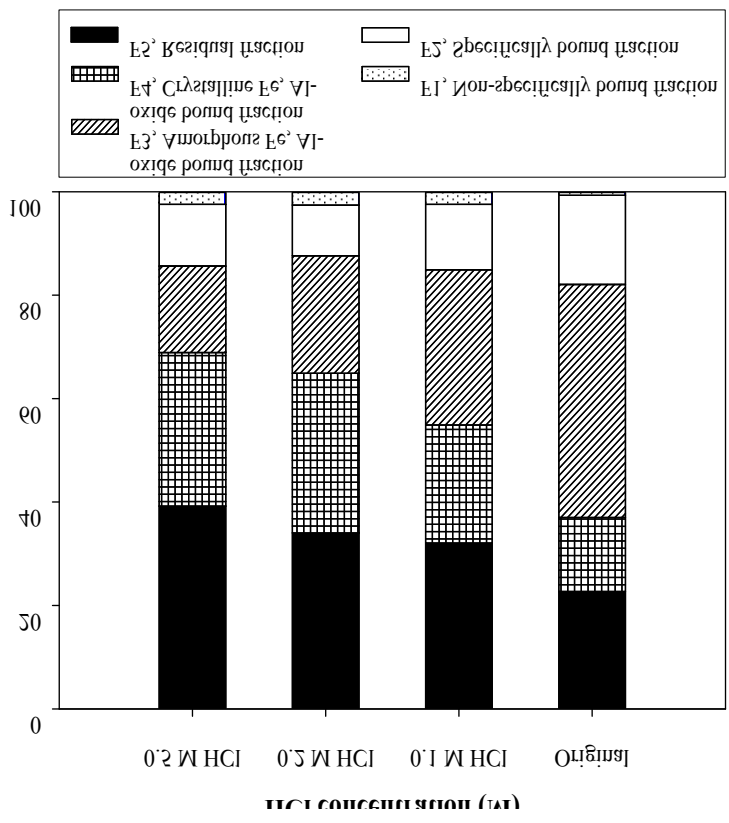


Fig. 4.10. Arsenic fractionation after the desorption test

4.5. Magnetite 혼합용액의 토양세척실험

Fig 4.11은 Magnetite 투입량 ($M/S = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4(w/w)$)에 따른 토양세척 실험에서 자성회수를 통한 회수율을 나타낸다. 토양과의 혼합 후 자성회수를 시도한 경우 Magnetite와 토양이 함께 섞인 상태로 분리가 되어 세척 전 투입량보다 회수율이 최대 2.5배 높게 나타난다. 이는 Magnetite가 자력선별 단계에서 토양과 섞여 나오는 것으로 판단되며, Magnetite의 회수 및 재사용을 위해서는 자력선별을 반복하여 순도를 높일 필요가 있다.

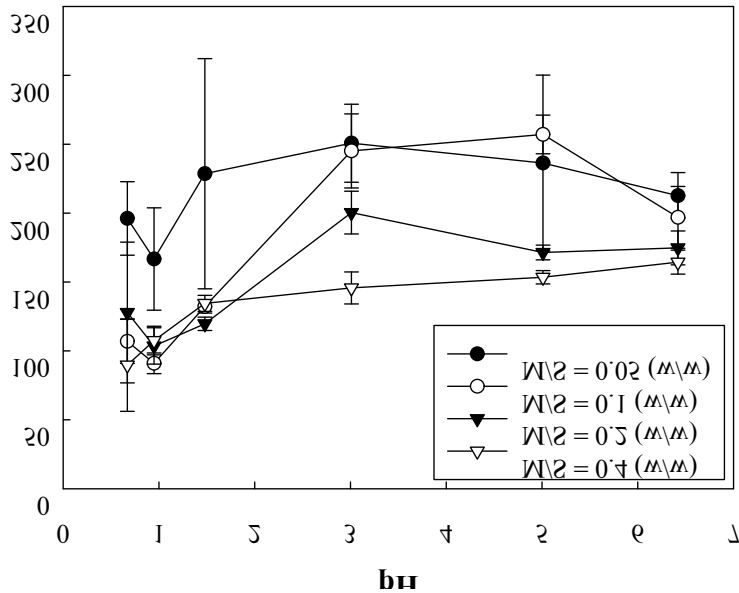
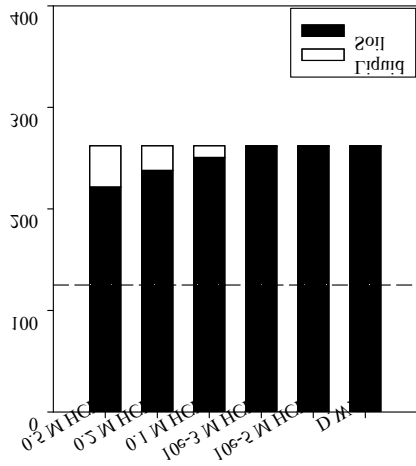


Fig. 4.11. Magnetite recovery in soil washing condition

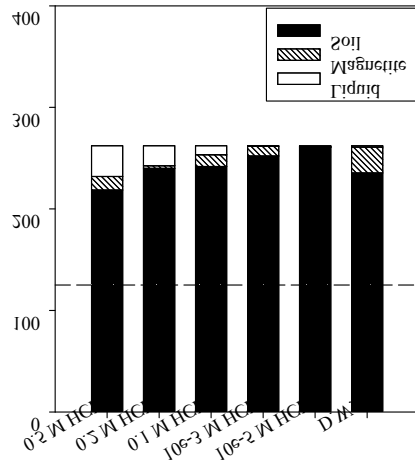
Fig. 4.12는 Magnetite의 투입량(M/S = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4(w/w))과 세척액 농도에 따른 비소세척 결과를 나타낸 것이며, 점선은 비소의 토양 내 우려기준 농도(25 mg/kg)를 뜻한다. Magnetite의 주입 없이 염산용액만을 이용하여 비소를 세척하는 경우 최대 세척효율은 8.8%(w/w)로, 0.5 M의 고농도의 염산용액을 사용하는 경우에도 정화기준을 만족하지 못하였다.

HCl 용액에 의한 비소의 정화효율은 Magnetite의 투입량에 따라 증가하는 모습을 보이면서 M/S = 0.4(w/w)의 조건에서 0.5 M HCl인 경우 정화효율이 최대 59%(w/w)까지 증가하여 우려기준 목표농도를 만족시키는 것으로 나타났다. Kinetics 실험 결과 Magnetite가 1 g/kg의 비소 흡착능을 가지고 있어 M/S = 0.05(w/w)에서도 충분한 Magnetite가 주입된 것으로 판단하였지만 실제 세척효율은 낮게 나타난 것을 살펴보자면, Magnetite가 수용액에서 보여주는 흡착능과 토양이 섞여있는 상태에서 보여주는 흡착능이 달라질 수 있다는 가능성을 제시하고 있다.

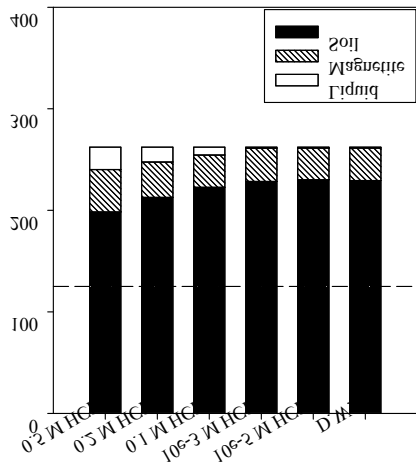
Fig 4.13은 Magnetite 투입량과 세척액 농도에 따른 세척효율을 바탕으로 등고선 그래프를 표현한 것이며, 오염토양에 대하여 우려기준을 달성할 수 있는 조건을 확인할 수 있다. 하지만 정화기준 만족을 위해서는 M/S= 0.3(w/w)을 초과하는 토양 대비 과량의 Magnetite 투입량과 0.1 M보다 높은 강산 조건이 필요한 것으로 나타나, 실제 현장에서의 Magnetite 이용성은 떨어지는 것으로 판단된다.



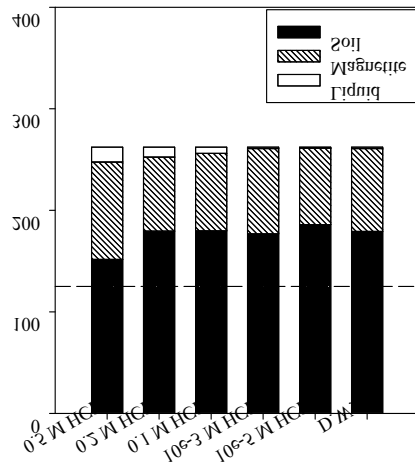
(a)



(b)

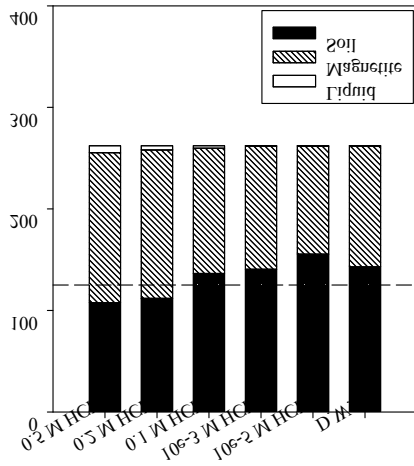


(c)



(d)

Fig. 4.12. Soil washing results (a) HCl only, (b) M/S = 0.05 (w/w), (c) M/S = 0.1 (w/w), (d) M/S = 0.2 (w/w), (e) M/S = 0.4 (w/w)



bu

Fig. 4.12. Soil washing results (a) HCl only, (b) M/S = 0.05 (w/w), (c) M/S = 0.1 (w/w), (d) M/S = 0.2 (w/w), (e) M/S = 0.4 (w/w) (cont.)

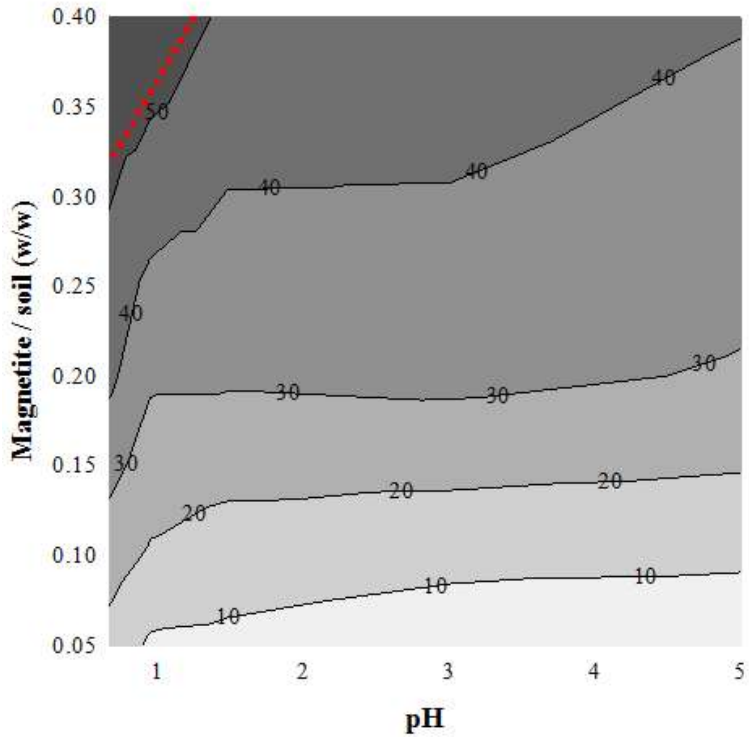


Fig. 4.13. Contour graph of soil washing efficiency (dashed line: clean-up level)

Fig. 4.14와 4.15은 각각 토양세척에서의 철 용출량과 연속추출 결과를 나타낸다. 이 결과에서 M/S = 0.4(w/w)의 토양은 세척 후 샘플 확보가 용이하지 않아 제시하지 않았다. Magnetite의 투입량이 증가하고 pH가 낮아질수록 amorphous Fe, Al-oxide bound 형태의 비소의 제거율이 높아지는 것을 확인 가능하며, Magnetite 투입량에 관계없이 유사한 철 용출량을 보이는 가운데 비소의 제거효율이 떨어지는 이유는 토양의 비소 탈착실험에서와 마찬가지로 이미 떨어져 나온 비소가 토양의 다른 fraction으로 이동하였기 때문으로 판단할 수 있다.

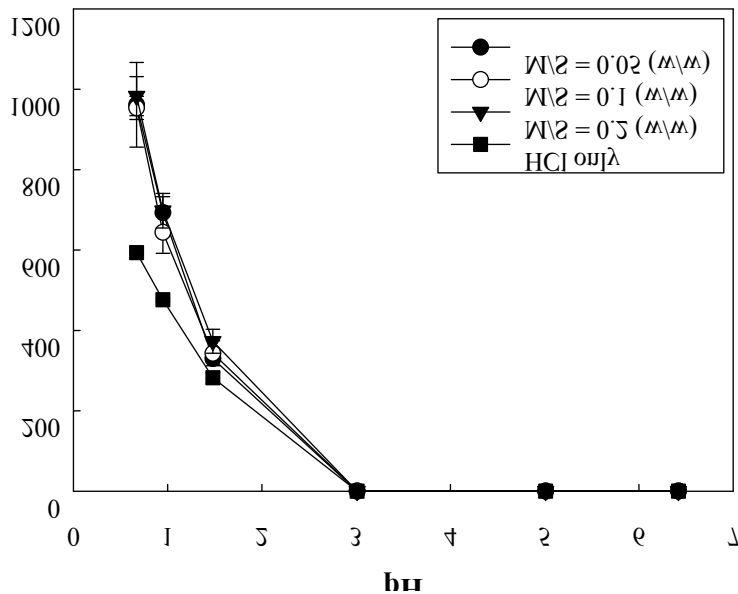
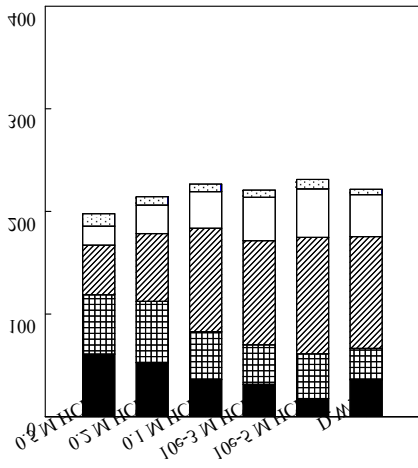
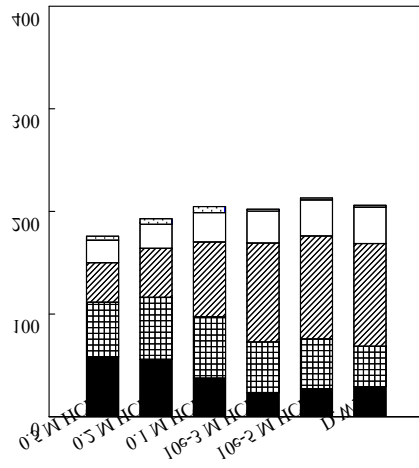


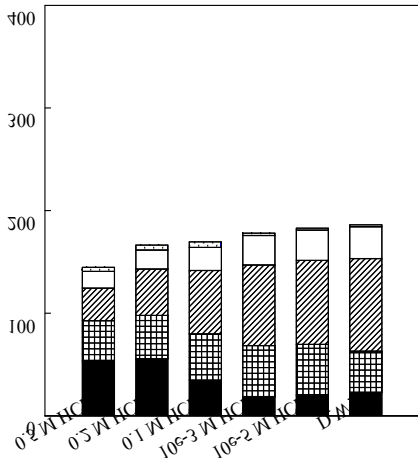
Fig. 4.14. Fe concentration in the liquid phase



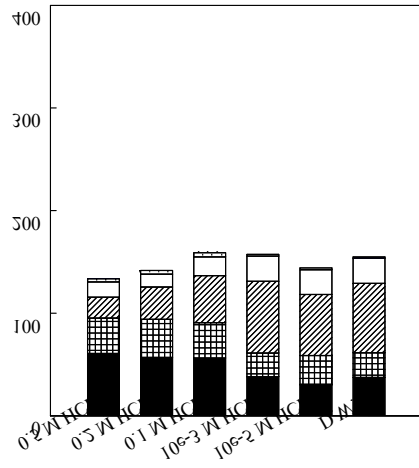
▲▲▲▲▲▲
(a)



▲▲▲▲▲▲
(b)



▲▲▲▲▲▲
(c)



▲▲▲▲▲▲
(d)

Fig. 4.15. Arsenic fractionation of the soil washing samples (a) HCl only, (b) M/S = 0.05 (w/w), (c) M/S = 0.1 (w/w), (d) M/S = 0.2 (w/w)

5. 결론

본 연구에서는 비소로 오염된 토양에 대하여 기존의 HCl을 이용한 세척법에 Magnetite를 도입하여 그 제거효율을 향상시키고 조건을 최적화하고자 하였다. 이를 위하여 오염토양의 특성을 조사하고 Magnetite의 비소에 대한 흡착특성을 확인하였으며, 흡착제로 사용하기 위해 필요한 안정성에 관한 실험을 수행하였다. 본 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Magnetite의 비소 흡착 특성을 파악하기 위한 BET 비표면적 분석과 PZC 분석 결과, 각각 $6.18 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.4$ 로 나타났다.
2. Magnetite에 대한 비소 흡착은 장기간의 흡착실험에서도 평형에 이르지 못하였으며, Elovich equation으로 적절히 모사가 가능한 것으로 나타난다. 토양의 비소 탈착량은 낮은 수준으로 나타나지만, HCl 사용에 따른 토양 매질로의 재흡착 현상인 것으로 판단됨에 따라, Magnetite의 경쟁 흡착 작용을 기대하였다.
3. Magnetite 투입량과 세척액 농도에 따른 토양세척법 수행 결과, 투입량이 증가하고 HCl 농도가 높아질수록 제거효율이 높아지는 것으로 확인하였다. 그러나 과량의 Magnetite 투입과 고농도의 산을 사용하여야 하는 문제가 발생하여 현장에서의 이용성은 떨어지는 것을 확인하였다.
4. 토양세척 효율 향상은 토양 내 존재하는 철산화물의 용출과 함께 비소가 제거되었기 때문이며, amorphous Fe·Al oxide bound 형태의 비소

비율이 줄어드는 것으로 확인 가능하다. Magnetite는 crystalline Fe·Al oxide와 residual fraction을 중심으로 일어나는 비소의 토양으로의 흡착을 방지한 것으로 판단된다.

참고문헌

국립환경과학원 (2008) (구)제련소 주변지역 주민건강영향 조사

김상후, 조용민, 최승현, 김해준, 최재욱, 2011. 일부 폐금속광산 주변지역 중금속 노출요인이 지역주민 체내 중금속농도 및 생체지표에 미치는 영향, J Prev Med Public Health, 44(1), 41-47.

김순오, 이우춘, 정현수, 조현구, 2009. 침철석(goethite)과 비소의 흡착반응, 한국광물학회지, 22(3), 177-189.

김정우, 1997. ACF(Activated Carbon Fiber)에 의한 수용액상에서의 Pb(II), Cr(VI), Ni(II)의 흡착특성에 관한 연구, 연세대학교 화학공학과 석사학위논문.

윤성욱, 진혜근, 강신일, 최승진, 임영철, 유찬, 2010. 중금속 오염 농경지 토양의 복원을 위한 토량개량법의 효과 비교, 한국지반공학회논문집, 26(7), 59-70.

하동윤, 2008. 폐광산 광미 및 주변 오염토양에 함유된 비소의 토양세척법에 의한 제거 특성, 아주대학교 환경공학과 박사학위논문.

환경부, 2002. 토양복원 기술 및 사례집.

환경부, 2007. 오염토양 정화방법 가이드라인

Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, 60, 309–319.

Davis, J.A., James R.O., and Leckie J.O., 1977. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 63(3), 480–499.

Dermont, G., Bergeron, M. and Mercier, G., Richer-Lafleche, M., 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard Mater*, 152, 1–31.

Ho, Y.S., and McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465.

Illés, E., and Tombácz, E., 2004. The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on Magnetite, *Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 230, 99–109.

Jang, M., Hwang, J.S., and Choi, S.I., 2007. Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediating arsenic-contaminated soils in abandoned iron-ore mines,

Chemosphere, 66, 8-17.

Lagergren S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24(4), 1 - 39.

Low, M.J.D., 1960. Kinetics of chemisorption of gases on solids, Chem. Rev., 60(3), 267-312.

Rüde, T. R., 1996. Beiträge zur Geochemie des Arsens, Karlsruher Geochemische Hefte, Schriftenreihe des Instituts für Petrographie und Geochemie, Band 10, Universität Karlsruhe

Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley-VCH.

Sposito, G., 2008. The chemistry of soils, Oxford University Press.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Anal Chem. 51(7), 844-851.

UNEP, ILO, and WHO, 2001. Environmental health criteria 224: arsenic and arsenic compounds.

Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombic, E. and Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, 436, 309–323.

WHO, 2010. Exposure to arsenic: a major public health concern.

WHO, Chemical fact sheets.

Wolfe-Simon, F., Davies, P.C.W., and Anbar, A.D., 2009. Did nature also choose arsenic?, *International Journal of Astrobiology*, 8(2), 69.

Yang, W., Zhao, N., Zhang, N., Chen, W., Kan, A.T., and Tomson, M.B., 2012. Time-dependent adsorption and resistant desorption of arsenic on Magnetite nanoparticles: kinetics and modeling, *Desalination and Water Treatment*, 44, 100–109.

Abstract

Analysis of effects of Magnetite addition in the acid washing of arsenic-contaminated soil

Jaemaro Han
Department of Civil and Environmental Engineering
The Graduate School
Seoul National University

Environmental impacts from hazardous contaminants have been increasing according to the industrialization and development of transportation. Heavy metal contamination is especially concerned because of the shutdown of existing mines and smelters, demanding the soil remediation activity around the region.

Arsenic, one of the hazardous heavy metal, has similar structure to phosphate molecule resulting in disturbance of metabolism in human body and the other chronic diseases which involve dermal toxicity, neurotoxicity, cardiovascular disease, etc. US Environmental Protection Agency is finalizing a regulation to reduce the public health risks from arsenic in drinking water by revising the current drinking water standard for arsenic to 10 ppb in 2001 and Korea also has revised the standard for arsenic limitation. Arsenic is a natural element found in air, soil and water, but can be leached from the soil to groundwater system which finally reach human life. Soil remediation technologies have to be developed, as well as the water treatments.

There are in-situ and ex-situ soil remediation technologies which is applied to the contaminated sites considering the soil properties or cost. Soil washing is one of the ex-situ technologies dissolving or suspending contaminants in the washing solution by decreasing surface tension of the hazardous organics or heavy metals attached to the soil matrix.

Magnetite, one type of the iron oxides, has adsorption capacity to arsenic compounds, same as the other iron oxides. And its magnetic properties make it easy to be separated from the mixed stated with other substances. So the oxide is available to be used with the existing soil washing procedure in which magnetic separation system is involved to separate magnetic impurities.

In this study, effects of adding Magnetite to the acid soil washing system is evaluated and enhanced the arsenic removal efficiency. Magnetite's physical properties, adsorption capacity to arsenic and the stability was determined first.

Soil sample from former Janghang smelter site exceeded the clean-up level of arsenic, copper and lead. Sequential extraction revealed the arsenic is mainly bound to iron oxide fraction of the soil. Therefore acid soil washing was used to desorb the arsenic compound by the dissolution of iron oxide.

Magnetite didn't reach the equilibrium state in the adsorption kinetics tests for 2 weeks, but showed high adsorption rates having 1 g/kg of adsorption capacity. However, desorption tests of the soil indicates that the dissolved arsenic is adsorbed again into the soil

matrix.

Soil washing results indicates the enhanced removal efficiency can be obtained by increasing addition of Magnetite and increasing the concentration of washing solution. In this study, washing condition with Magnetite/Soil = 0.4(w/w), 0.5 M HCl reached clean-up level of arsenic, but the condition has excessive dose comparing to the soil amount and high concentration of HCl.

keywords : Arsenic, Magnetite, soil washing, adsorption, desorption

Student Number : 2012-23260