

工學碩士 學位論文

토양세척 및 안정화 기법을 이용한  
비소와 중금속 오염토양의 정화

Remediation of soil contaminated with  
arsenic and heavy metals using  
soil washing and stabilization technologies

指導教授 金 明 珍

2005年 8月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 環境工學專攻

金 泰 錫

---

# Table of Contents

Table of Contents .....	i
List of Figures .....	iii
List of Tables .....	v
Abstract .....	vii
1. 서론 .....	1
2. 이론적 고찰 .....	4
2.1 토양의 특성 .....	4
2.2 토양 내 중금속의 화학적 분포 .....	11
2.3 중금속 오염토양의 처리기술 및 동향 .....	14
2.4 토양세척기법 .....	23
2.5 고정화/안정화기법 .....	30
3. 실험재료 및 방법 .....	34
3.1 실험재료 .....	34
3.2 실험방법 .....	36
3.2.1 토양의 특성 파악 .....	36
3.2.2 토양세척실험 .....	40
3.2.3 세척폐액 처리 실험 .....	42
3.2.4 안정화실험 .....	44
3.2.5 비소의 흡착·탈착실험 .....	46

---

4. 결과 및 고찰 .....	49
4.1 토양의 특성 파악 .....	49
4.1.1 시료의 물리화학적 특성 .....	49
4.1.2 총 중금속 함량 .....	52
4.1.3 중금속의 화학적 결합형태별 분포 .....	52
4.2 토양세척기법을 이용한 비소 처리 .....	55
4.2.1 최적 세척제 및 최적 농도 결정 실험 .....	55
4.2.2 토양과 세척제의 혼합비 실험 .....	59
4.2.3 최적 세척시간 결정 실험 .....	61
4.2.4 혼합 세척제를 이용한 세척실험 .....	63
4.3 세척폐액 처리 실험 .....	64
4.4 안정화기법을 이용한 중금속 처리 .....	67
4.5 비소 흡착·탈착 .....	70
5. 결론 .....	73
6. 참고문헌 .....	74

---

## List of Figures

Fig. 2.1 Soil texture classification .....	6
Fig. 2.2 Particle size distribution curve on different types of soils .....	7
Fig. 2.3 Capping .....	15
Fig. 2.4 Slurry wall .....	15
Fig. 2.5 Permeable reactive barrier .....	16
Fig. 2.6 Vitrification .....	17
Fig. 2.7 Pneumatic fracturing .....	18
Fig. 2.8 Electrokinetic remediation .....	19
Fig. 2.9 Phytoremediation .....	20
Fig. 2.10 Process flow diagram of typical soil washing system .....	24
Fig. 2.11 Process flow diagram of typical solidification/ stabilization(S/S) .....	31
Fig. 3.1 Jingok abandoned mine .....	35
Fig. 3.2 Sampling site(Jingok mine) .....	37
Fig. 3.3 Schematic diagram of As(V) adsorption-desorption experiment .....	47
Fig. 3.4 Schematic diagram of As(III) adsorption-desorption experiment .....	48
Fig. 4.1 Sequential fractions of arsenic in Jingok mine tailings .....	54
Fig. 4.2 Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to he washing reagent at three concentrations .....	58

---

Fig. 4.3 Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to the soil/liquid ratio .....	60
Fig. 4.4 Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to the washing period .....	62
Fig. 4.5 Removal efficiency of arsenic and heavy metals for the single and mixed washing reagents .....	63
Fig. 4.6 Removal rates of arsenic and heavy metals in wastewater without treatment .....	65
Fig. 4.7 Concentrations of arsenic in wastewater according to the pH after the soil washing .....	66
Fig. 4.8 EC and pH in pass-through solution during the adsorption-desorption of As(V) and As(III) .....	70
Fig. 4.9 Ratio of arsenic concentration in pass-through solution to its initial concentration during the adsorption-desorption of As(V) and As(III) .....	72

---

## List of Tables

Table 2.1 Classification of soil particles according to their size, number, and surface area(USDA) .....	6
Table 2.2 CEC values of soil components and types .....	10
Table 2.3 BCR–protocol by Quevauviller et al. (1994) .....	13
Table 2.4 Remediation techniques of soils contaminated with arsenic and heavy metals .....	14
Table 2.5 Number of remediation mines and their remediation costs during 1995–2000 in Korea .....	22
Table 2.6 Stability constant between organic acids and cations at a temperature of 25°C and an ionic strength of 0.1M .....	27
Table 3.1 As–Sequential Extraction Procedure (Samuel Van Herreweghe method) .....	39
Table 3.2 TCLP Extraction Fluid .....	45
Table 4.1 Physical and chemical properties of mine tailings .....	50
Table 4.2 Physical and chemical properties of soil samples .....	51
Table 4.3 Total concentrations of arsenic and metals in mine tailings .....	52
Table 4.4 Sequential fractions of arsenic in Jingok mine tailings .....	53
Table 4.5 pHs of solutions after the soil washing for 4h and 8h .....	57
Table 4.6 Variations of concentrations of arsenic and heavy metals in wastewater with after the soil washing .....	65

---

Table 4.7	pHs of soils after the stabilization according to the concentration of calcium phosphate .....	69
Table 4.8	Concentrations of arsenic and heavy metals in solution after TCLP .....	69
Table 4.9	Efficiency of stabilization for arsenic and heavy metals .....	69

---

## Abstract

In the present thesis, a study has been performed of remediating mine tailings around abandoned mine contaminated with high concentrations of arsenic and heavy metals using techniques of soil washing and stabilization sequentially. The soil washing was applied to removing arsenic, whereas the stabilization was to minimizing the mobility of the heavy metals remained in soils after the washing.

The optimal conditions in the type and concentration of washing reagent, mixing ratio of soil and washing reagent, and washing time were derived through the removal experiment of arsenic using the soil-washing technique. Results showed that the most effective washing reagents to remove arsenic from soils were phosphoric acid (65% efficiency) and oxalic acid (72%), while the oxalic acid (89%) was the most effective for removal of the heavy metals containing Cu. The economical and efficient washing concentration was 0.25M and the suitable washing time was 90 minutes. The optimal mixing ratio of soil and washing reagent was 1:20 (mass/vol) in viewpoint of minimization of wastewater produced after the washing, in addition to the washing effectiveness. Although the mixture of washing reagents did not help in removal of arsenic, it lead to much elevated synergy effect in removing Cu and Zn, compared to the single reagent.



---

Over 80% of heavy metals were removed from the wastewater through the natural sedimentation for 30 days with no additive, whereas most of arsenic (over 70%) remained. The adjustment of pH at 9-10 in the wastewater enabled over 99% of arsenic to be sedimentated.

By performing the stabilization, with 10wt% of calcium phosphate ( $\text{CaHPO}_4$ ) for 14 days, of heavy metals remained in soils after the washing, high treatment efficiencies were obtained as follows: Pb (99.7%), Cd (87.1%), Cu (97.9%), Zn (99.4%).

In the adsorption/desorption experiments of arsenic, a column of diameter 2.5cm and length 10cm was used and the arsenic concentration and flow rate were respectively 0.39-0.42mmol/L as As and 1.0-2.9mL/min. The experiments were performed in an oxidized condition for the case of As(V) and in a reduced condition for that of As(III). As(V) reached a quasi-equilibrium state when the solution passed through the column was over 900mL (9 hours) for the adsorption and 500mL (6 hours) for the desorption. On the other hand, As(III) reached a quasi-equilibrium state when the solution was over 390mL (3.5 hours) for the adsorption and 400mL (2.5 hours) for the desorption. In addition, the adsorption and desorption for As(V) proceeded more slowly than for As(III).

## 1. 서론

광량의 소진이나 채산성의 악화로 휴광 또는 폐광된 우리나라의 휴·폐광산의 수는 약 900여개로 추정되며, 대부분의 경우 광업 행위를 중지하면서 적절한 오염 방지 대책이나 복원 대책을 세우지 않아 채광 현장, 광미 및 폐석 적치장, 광산 시설물들이 그대로 방치되어 있다. 금속광산에서 발생하는 대표적인 광해 현상으로는 갱내 산성 침출수의 유출, 광폐석 적치장으로부터 침출수의 누출, 광산 폐기물의 유실, 광미의 비산, 지반 침하 등을 들 수 있으며, 이러한 광해 현상에 의하여 주변 농경지 뿐만 아니라 하천, 지하수까지 중금속 오염이 확산되고 있는 실정이다. 특히 갱내수나 광산 폐기물로부터 용출된 산성 침출수에 의한 광산 주변 지역의 토양 오염은 매우 심각한 수준을 나타내고 있으며, 오염의 확산 또한 계속적으로 이루어지고 있다. 그러나 광산 주변 중금속으로 오염된 토양에 대한 복원은 국내에서 거의 이루어진바 없으며, 폐광산 주변에 방치된 광미나 광폐석의 관리조차 제대로 이루어지고 있지 않아 지속적인 오염원으로 작용하고 있기 때문에 오랜 기간 동안 주변 토양으로 오염이 확산되고 있는 실정이다.

1990년대에 들면서 주로 폐금속 광산 주변 지역의 토양오염 실태와 이로 인한 농작물 및 지역 주민의 피해사례들이 보고되면서 폐금속 광산 지역 중금속의 토양오염이 사회적인 문제로 대두되었다. 환경부 및 지자체 등에서는 전국적인 토양오염실태를 파악하기 위하여 토양오염측정망을 설치·운영하고 있으며, 3,000여 개의 토양오염측정망을 활용한 자료에 의하면 폐금속광산 지역의 비소, 카드뮴, 구리, 납 등의 중금속 오염도가 다른 지역에 비해 2~5배 높은 것으로 조사되었다. 예를 들면, 1999년 환경부가 강원도 길곡광산 등 전국 10개 폐금속 광산지역에 대한 오

염실태 조사를 한 결과에 따르면 폐광 및 그 주변지역 927개 시료채취 지점 중 40%가 토양오염 우려기준을 초과한 결과를 나타내었다. 이에 따라 환경부는 1997년부터 매년 10개 이상의 토양오염우려 금속광산을 대상으로 정밀 실태조사를 수행하고 있으며, 광해복구사업은 1995년 가학광산(3,841백만원)을 시작으로 2002년 말 기준으로 22개 광산에 대하여 총 사업비 304.5억 원이 투입되었다. 이러한 광해복구사업의 내용을 살펴보면 옹벽을 설치하고 복토를 하는 방법과 같이 일시적으로 중금속 오염의 확산을 방지하는 방법을 주로 사용할 뿐 아니라 오염현황이나 오염특성에 상관없이 모든 광산에 대해 똑같이 적용하고 있어 복원대책의 실효성이 문제가 되고 있다. 또한 오염확산 방지사업이 완결된 후에도 경북 봉화의 금정광산이 2002년 폭우로 큰 광해문제를 일으킨 것처럼 다양한 문제점이 발생되고 있다. 따라서 국내 폐광산을 비롯한 그 주변지역의 중금속 오염토양 및 지하수 오염문제를 해결하기 위해서는 오염된 중금속을 근본적으로 정화할 수 있는 효과적이고 경제적인 기술의 개발이 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 폐광산 주변에서 흔히 발견되고 있는 고농도의 비소와 중금속 오염토양에 대하여 처리가능성과 효율성을 고려하여 폐광산 오염지역의 토양을 근본적으로 정화할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다. 특히, 현재 폐광산 오염물질 중 가장 큰 비중을 차지하고 있으나 일반 중금속과 매우 다른 성상을 띠고 있어 정화가 어려운 비소와 일반 중금속을 연속적으로 정화할 수 있는 기술을 중점적으로 검토 하였다.

우선 중금속에 비하여 상대적으로 처리가 힘들며 또한 오염농도가 매우 높은 비소에 대하여 토양세척기술을 적용하였다. 실험을 통하여 가장 효율이 좋은 세척제와 최적 세척효율을 나타낼 수 있는 설계인자를 도출하였다. 비소가 제거된 토양에 대하여 비소-연속추출방법을 수행함으로써 토양에 존재하는 잔류 비소가 더 이상 용출가능성이 없음을 확인한

---

후 안정화기법을 적용하여 중금속을 처리하였다. 또한 안정화기법의 안정성 확보를 위하여 Toxicity characteristics leaching procedure test를 수행하였다.

## 2. 이론적 고찰

본 장에는 토양의 물리화학적 특성, 비소 연속추출법을 이용한 토양 내 중금속의 화학적 분포, 중금속 오염토양 처리기술 및 동향, 토양세척기법, 고형화/안정화기법에 관한 기존 연구 내용들을 정리하였다.

### 2.1 토양의 특성

#### 2.1.1 토양의 구성광물

일반 토양에서 가장 많이 존재하는 원소는 O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na, 그리고 Mg이며, 이들 원소는 또한 지각이나 퇴적물 등에서도 흔히 발견되는 주원소이다. 산소는 지각과 토양의 주된 원소이고, 그 양은 지각의 47%를 차지하고 부피로는 90% 이상을 차지한다(Spark, 1995).

토양의 무기성분 중 고체입자가 90% 이상을 차지하는데, 이들의 입자 크기, 비표면적, 전하 등과 같은 물리화학적 성질이 토양계에서 중금속의 메커니즘 및 동역학적 거동에 상당한 영향을 끼친다.

토양의 무기질성분에는 입경에 따라 2mm 이상의 자갈(gravel)과 돌(rock)에서부터 0.002mm 이하의 콜로이드성 점토입자에 이르는 1차광물과 2차광물이 포함된다.

#### 2.1.2 토성(Soil texture)

토양을 구성하는 입자들의 크기별 분포도를 나타내는 입도분포는 토양에서의 오염물질 농도에 영향을 끼치며, 토양세척기법의 처리효율 및 적용가능성을 판단하는데 아주 중요한 물리적 인자이다. 입자가 미세한 실트나 점토가 많은 토양일수록 비표면적과 반응성이 커서 토양의 미세부분에 대다수의 오염물질이 강하게 흡착되어 존재하기 때문에 오염물질 제거가 어렵고 비효율적이다(Freeman and Harris, 1995a).

토성(soil texture)에 의한 토양의 분류는 모래, 실트, 점토 등의 무기질 입자크기에 따라 함량비로 나타낸 것을 말한다. 토양입자의 크기 분류는 주로 미국농무성(USDA)에 의한 분류가 흔히 사용되며 자갈(gravel)은 2mm 이상, 모래(sand)는 2~0.05mm, 실트(silt)는 0.05~0.002mm, 점토(clay)는 0.002mm이하로 분류하고 있다. Table 2.1은 미국농무성에 의한 토양분류와 비표면적, 그리고 입자수를 나타내었다. Fig. 2.1은 입경에 따른 토성을 알기 위한 토양삼각도를 나타내었으며, Fig. 2.2는 입도분포 곡선을 나타내었다. 모래는 유기물의 함량, 비표면적, 전기적 전하, 반응성 등이 낮기 때문에 중금속을 retain하는 경향이 적은 반면에 점토는 이와 반대의 성질을 가지며 주로 흡착 및 양이온 반응에 의해 중금속을 효과적으로 붙잡는다. 실트는 이들의 중간적인 성질을 갖는다(김정대, 2002).

주로 석영과 장석으로 구성된 모래입자는 비표면적이 상당히 낮고, 일반적으로 반응성이 거의 없다. 또한, 점토나 금속산화물과는 달리 모래는 중금속을 머물게 하거나 끌어당길 수 있는 정전기적 전하(electrostatic charge)를 많이 갖고 있지 않다. 그러나 모래입자는 이들 반응성을 상당히 증가시킬 수 있는 금속산화물과 같은 다른 토양물질로 코팅되기도 한다. 실트는 모래와 점토의 중간입자로 극히 미세한 석영과 운모가 포함되어 있다(Cline, 1993).

Table 2.1 Classification of soil particles according to their size, number, and surface area(USDA)

Textural name	Diameter of sphere(mm)	Number of particles	Surface area (cm <sup>3</sup> /g)
Very coarse sand	2.00~1.00	90	11
Coarse sand	1.00~0.50	720	23
Sand	Medium sand	5,700	45
	Fine sand	46,000	91
	Very fine sand	0.10~0.05	722,000
Silt	0.05~0.002	5,776,000	454
Clay	<0.002	90,260,853,000	8,000,000

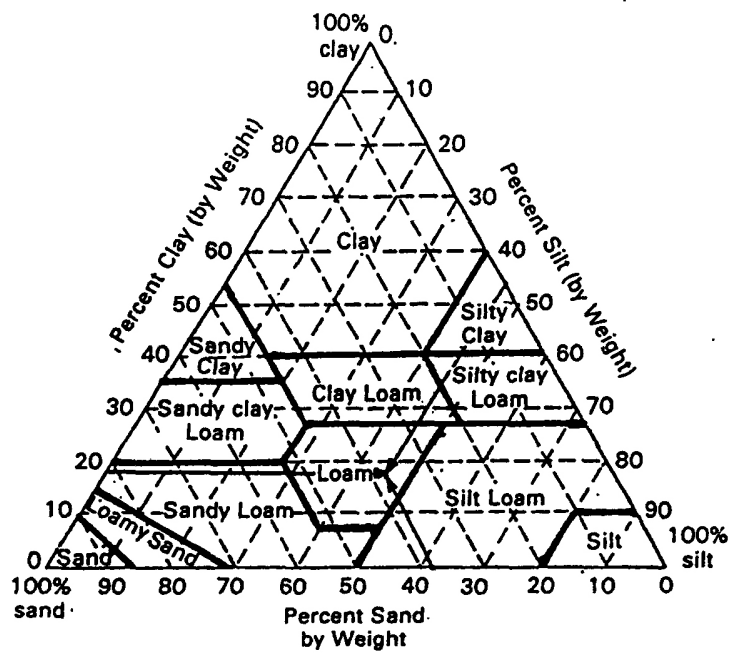


Fig. 2.1 Soil texture classification. clay(&lt;0.002mm), silt(0.002&lt;f&lt;0.005mm), sand(0.05&lt;f&lt;2.0mm) (Fuller and Warrick, 1985)

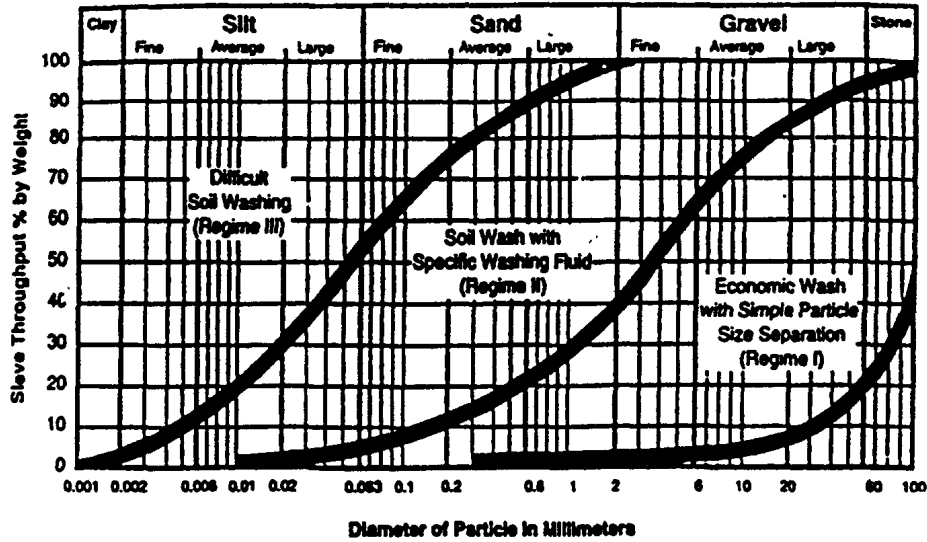


Fig. 2.2 Particle size distribution curve on different types of soils(Freeman and Harris, 1995)

### 2.1.3 토양유기물(Soil Organic Matter, SOM)

토양유기물 함량은 0.5~5%인 광물성 토양에서 거의 100%에 가까운 유기성 토양(histosols)에 이르기까지 다양하며, 목초지 토양(mollisols)에는 5%, 미국 atlantic 해안의 사질토양에는 1% 이하가 함유되어 있다(Sparks, 1995).

토양유기물도 토성, 양이온교환능력, 점토, 산화물 등과 같이 토양유기물도 토양 내 중금속의 거동에 상당한 영향을 끼친다. 특히, 토양유기물은 양이온교환능력에도 큰 영향을 끼치기 때문에 중금속 머무름 여부에 중요한 인자로 작용하며, 토양의 유기리간드는 양이온 전이원소와 결합하여 안정한 화합물을 이루려는 성향이 강하다. 또한, 토양유기물은 산성토양에서조차도 중금속의 머무름과 이동성을 통제한다(Elliott et al., 1986).

토양유기물의 비표면적과 양이온교환능력은 각각 800~900m<sup>2</sup>/g과



150~300meq/100g:soil로 높기 때문에 대다수 지표토양의 양이온교환능력은 토양유기물에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 이렇게 토양유기물은 높은 비표면적과 양이온교환능력 때문에 양이온 중금속이나 살충제와 같은 유기물질의 중요한 흡착제(sorbent)가 된다(Sparks, 1995).

토양유기물은 토양의 화학적 성질을 변화시키는 중요한 요인임에도 불구하고, 아직까지 토양유기물의 성질이 다양하고 복잡하기 때문에 정확한 구조와 화학적 성질에 대하여 잘 알려지지 않은 상태이다. 따라서 토양유기물과 금속이온 사이의 결합은 토양계와 수계에서 중금속의 이동성과 머무름 정도에 매우 중요한 역할을 한다(Sparks, 1995). 하지만 토양에 중금속을 붙잡는 정도에 대한 정확한 규명이 쉽지는 않다(Alloway, 1990;Elliott et al., 1986;McBride et al, 1997). 유기물 함량이 다양한 토양을 대상으로 중금속의 흡착능력을 살펴보았을 때 공통적으로 대부분의 토양에서 납과 구리가 유기물에 대해 비교적 강한 흡착능력을 보였으며, 아연과 카드뮴이 상대적으로 약한 흡착능력을 보였다. 또한 토양으로부터 유기물을 제거한 후 중금속 흡착능력을 실험한 결과 유기물이 제거된 토양(pH4.5이하)에서는 거의 모든 중금속의 흡착능력이 상당히 감소되었으며, 구리와 카드뮴의 경우가 유기물에 의한 영향이 가장 큰 반면에 납과 아연은 비교적 영향이 작았다(Elliott, 1986).

#### 2.1.4 토양의 pH

토양의 pH는 토양의 산도로 표현되며, 이것은 토양 용액의 수소이온의 농도로 표현된다. 미국 Pennsylvania 주정부의 보고서에 따르면 계속되는 강우와 산업 활동에 따라 토양은 산성화되고 있다. USEPA에서는 토양의 pH를 총 9가지로 구분하고 있다. pH 5.5 이하의 토양을 strongly acid soil, pH 5.5~5.9의 토양을 medium acid soil, pH 6.0~6.4를

slightly acid soil, pH 6.5~6.9의 토양을 very slightly acid soil, pH 7.0을 neutral soil, pH 7.1~ 7.5를 very slightly alkaline soil, pH 7.6~8.0을 slightly alkaline soil, pH 8.1~8.5를 medium alkaline soil 그리고, pH 8.5이상을 strongly alkaline soil로 구분하였다.

토양의 pH는 토양 내 중금속의 결합능력에 영향을 미치는 중요한 인자 중의 하나이다. 토양의 pH 변화는 토양 내 중금속의 흡·탈착, 침전 등의 용해성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 토양세척 시 각 세척용매의 용출 능력에도 많은 영향을 미친다. 많은 연구자들이 다양한 pH에서의 중금속 용출 실험을 통해 pH에 따른 중금속의 제거효율에 대해 발표하였다. Van Benschoten은 납 오염토양을 대상으로 pH를 1~3까지 변화시켜 시험한 결과, pH 1에서의 납 제거효율이 pH 3에서의 제거효율에 비해 약 2배 정도 높은 결과를 얻었다(Van Benschoten, 1997). 이와 같이 토양의 pH가 증가함에 따라 토양과 금속이 결합되는 정도가 커지는데, 그 이유는 pH가 6.0이상으로 증가할 경우 토양공극수에서 금속의 침전이 발생하기 때문이라고 제안되었다(Harter, 1983).

#### 2.1.5 양이온교환능력(CEC : Cation Exchange Capacity)

양이온교환능력은 토양에서 정전기적인 현상이다. 정전기적 전하를 갖는 모든 토양성분은 양이온교환반응을 할 수 있으며, 많은 토양의 양이온교환능력은 점토 및 유기물과 관련되어 있다. 양이온교환은 알칼리와 알칼리토금속, 그리고 중금속이 토양에 머무르는 중요한 메커니즘이다. 또한 양이온 교환은 비흡착으로도 불리며, outer sphere complexation의 형태를 띠기도 한다(김정대, 2002).

토양에서 발생하는 양이온들의 흡착력은 원소 종류 및 토양 음전하의 발생 위치에 따라 차이가 있다. 일반적으로 원자가가 크고 원자량이 큰 양이온일수록 이온교환능력이 크다. 아래와 같은 교환능력의 순서는 항

상 성립되는 것은 아니지만, 대부분의 토양에서 적용된다(Sparks, 1995).

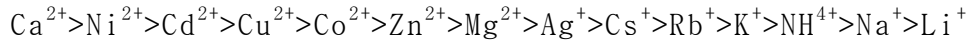


Table 2.2는 다양한 토양성분과 토양의 종류에 따른 CEC 값을 나타내었다. 보는 바와 같이 2:1 clay와 유기물에서 높은 CEC 값을 보이는 것은 양이온교환 가능한 표면사이트가 상당량 함유되어 있음을 의미한다. 또한 토양 입자가 미세할수록 CEC가 증가함을 알 수 있다. 즉 비표면적이 큰 점토질과 다량의 유기물을 함유한 토양은 높은 양이온교환능력을 가진다.

Table 2.2 CEC values of soil components and types

Soil component	CEC (meq/100g)	Soil type	CEC (meq/100g)
Kaolinite(1:1 clay)	3-15	Sand	2-7
Montmorillonite(2:1 clay)	80-150	Sandy loam	2-8
Oxides of Fe and Al (pH8)	0.5-1.0	Loam	8-22
Allophane (amorphous)	50-100	Silt loam	9-27
Colloidal humus (organic matter)	150-300	Clay loam	4-32
Quartz (silica mineral)	<5	Clay	5-60

## 2.2 토양 내 중금속의 화학적 분포(비소 연속추출법)

중금속으로 오염된 토양이 환경에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위해서는 총 함량분석의 결과만으로는 파악하기 힘들며 각 존재형태별로 중금속의 분포를 이해하는 것이 필수적이라 할 수 있다. 금속은 토양의 각 구성성분에 분포되어 있고 이온교환, 흡착, 침전, 착물 형성 등 여러 가지 방법으로 토양과 결합되어 있다. 이와 같은 금속의 화학적 결합형태의 구분은 금속의 이동가능성과 생물학적 적용가능성을 평가하는데 유용하게 이용될 수 있다(Barona et al., 2001; Rakasataya et al., 1996). 토양 내 중금속의 결합형태는 일반적으로 다음의 5가지로 구분하며 그 특성은 다음과 같다.

- 1) Exchangeable(교환 가능한 형태) : 토양 및 퇴적물의 구성성분에 단순한 정전기적 결합 또는 이온교환 가능한 형태 등으로 흡착되어 있는 부분이다.
- 2) Carbonate fraction(탄산염 결합형태) : 탄산염광물과 결합된 형태이며, pH 변화에 민감하다.
- 3) Fe/Mn oxides(Reducible fraction, 환원성 상태) : 철 및 망간 산화물은 입자들의 결합물질 또는 단순히 입자를 코팅하는 형태로 발생되며 미량원소들은 공침전, 물리화학적 흡착 등으로 결합된다. 환원환경에서는 열역학적으로 불안정하다.
- 4) Organic matter(Oxidizable fraction, 산화성 형태) : 미량원소들은 다양한 유기물질과 생물학적 축적, 물리화학적 흡착 등으로 결합된다. 황화물 결합형태도 여기에 속하며, 산화반응으로 유기물질 및 황화물은 분해될 수 있으며, 미량원소도 이동되어 유출가능성이 커진다.
- 5) Residual fraction(잔류성 형태) : 분석 후 남은 마지막 단계로서 1차 또는 2차광물의 결정구조 내에 미량원소들이 포함되어 있어 유출가능

성이 거의 없는 상태이다.

연속추출은 토양 내 금속의 화학적 결합형태별 분포와 토양 내 이동 가능성을 평가하는데 사용되는 방법이다. 가장 널리 사용되는 연속추출 방법은 Tessier(1979)에 의해 제안된 것으로 토양 내에 서로 다른 형태로 결합되어 있는 금속을 일련의 추출시약으로 선택적으로 추출할 수 있다는 사실에 기초한 방법이다. 비록 선택적인 연속추출방법이 중금속의 분포에 대한 정보를 제공하는데 유용하지만 많은 연구자들이 연속추출법의 적용에 있어 문제점을 지적하였다. 주된 한계로 지적되는 것은 먼저 추출시약의 비선택성(Ramos et al, 1994; Raksasataya et al., 1996)과 여러 단계의 추출과정 동안 추출된 금속의 재흡착에 의한 재분포(redistribution) 문제(Raksasataya et al., 1996,1997; Barona and Etxebarria, 1996; Adamo et al., 1996), 그리고 금속의 함량이 너무 높은 경우 시약 양의 부족 등을 들 수 있다(Ramos et al., 1994). 두 번째로 지적한 재분포 문제는 추출 방법 뿐 아니라 조사 대상 금속의 특성에 따라서도 서로 다른 양상을 나타낼 수 있다. 다른 금속들은 심각한 재분포 문제를 나타내는데 비하여 어떤 금속들은 거의 이러한 문제가 나타나지 않는 결과를 보이기도 한다. Nirel and Morel(1990)과 Belzile 등(1989)은 연속추출 분석 시에 재흡착으로 인한 오차범위가 5~95% 정도로 상당히 크고 대상물질에 따라 다양한 추출효율의 차이가 크고 재흡착이 유발된다고 지적하였다.

이와 같은 많은 문제점의 지적에도 불구하고 연속추출방법이 지속적으로 이용되는 것은 기존의 중금속별 총량분석만으로는 확인할 수 없는 금속의 분포에 대한 유용한 정보를 제공할 수 있기 때문이다. 이러한 연속추출결과는 중금속 오염의 생태학적 중요도에 대한 판단과 정화방법의 적용가능성을 평가하는데 유용하게 이용된다(Ho and Evans, 2000).

최근 들어 유럽에서는 연속추출방법으로 Communities Bureau of

Reference(BCR, now Standard, Measurements and Testing Program of the European Commission)방법을 이용하고 있다. 이 방법은 연속추출방법의 표준화를 위하여 Communities Bureau of Reference의 후원 하에 개발된 방법으로 기존의 Tessier(1979)의 방법을 기초로 하여 개발되었다. BCR중 특히 비소에 대해서는 3단계로 구성되어 있는데 자세한 실험 방법은 Table 2.3에 정리하였다.

Table 2.3 BCR-protocol by Quevauviller et al. (1994)

Phase	Extraction condition
STEP 1	20ml 0.11mol l <sup>-1</sup> acetic acid shake 16hr
STEP 2	20ml 0.11mol l <sup>-1</sup> hydroxylamine hydrochloride shake 16hr
STEP 3	a two-fold 5ml 8.8 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2-3) digestion at 85°C. Subsequently extraction with 25ml mol l <sup>-1</sup> ammonium acetate shake 16hr

BCR에서 제안한 비소에 대한 위와 같은 연속추출방법은 몇 가지 문제점을 드러내어 관련 연구자들에 의해 개선된 방법을 내놓았다. 특히 Keon et al.,(2001)은 세척수로 사용된 NaCl 용액이 매트릭스 효과를 나타내어 이를 물로 바꿀 것을 제안하였다. 또한 STEP 3 BCR방법의 문제점 중 하나인 STEP 1에서 다량의 비소가 용출되어 나오는 것을 보완하기 위해 Manful(1992)은 전체를 STEP 6으로 세부화하였다.

## 2.3 중금속 오염토양 처리기술 및 동향

### 2.3.1 중금속 오염토양 처리기술

“일반적으로 비소와 중금속으로 오염된 토양을 복원하는 기술은 크게 3 가지 정도로 분류할 수 있다. 격리저장 및 처리방법, 화학적 처리방법, 추출·처리 등이다. 격리저장 및 처리방법은 오염물질을 주변 환경으로부터 완전히 차단하는 것을 목적으로 하며, 오염물질이 다른 곳으로 이동하는 것을 방지하고 산소 및 지표수의 유입을 막는 것이 주요한 기술이다. 화학적 처리방법은 오염물질의 이동성을 최소로 하여 비소와 중금속이 지닌 독성을 토양 및 주변 지하수에 영향을 미치지 못하도록 최대한으로 억제시키는 것을 목적으로 한다. 추출·처리는 우선적으로 오염물질을 토양으로부터 분리해 낸 후 2차적으로 중금속에 대한 물리/화학/생물학적인 처리방법을 이용하여 중금속을 제거하는 것을 목적으로 한다.” (김명진, 2002) 이들에 대한 자세한 기술들은 아래 Table 2.4에 표시하였다.

Table 2.4 Remediation techniques of soils contaminated with arsenic and heavy metals

Containment & treatments	Chemical treatments	Extraction & Treatments
		– Soil Washing
– Contaminant and Isolation	– Solidification/Stabilization	– Pneumatic Fracturing
– Permeable Reactive Barrier	– Vitriification – Chemical Oxidation and Reduction	– Electrokinetic Soil Remediation – Phytoremediation

차수벽 설치 및 복토(Containment and Isolation, Capping)는 적절한 불투수성 벽체 및 차수물질을 선정하여 오염토양을 덮어씌우거나 수직/수평 차수벽을 만들어 오염물질을 차단하게 된다. 차수벽의 재료로는 점토, 콘크리트, 벤토나이트, 그라우트, 아스팔트 및 합성차수막(liner) 등이 쓰인다. 오염물을 상부에서 수평으로 덮게 되면 지표로부터 물의 침투를 막고 가스가 새거나 악취를 줄일 수 있다(Fig. 2.3).

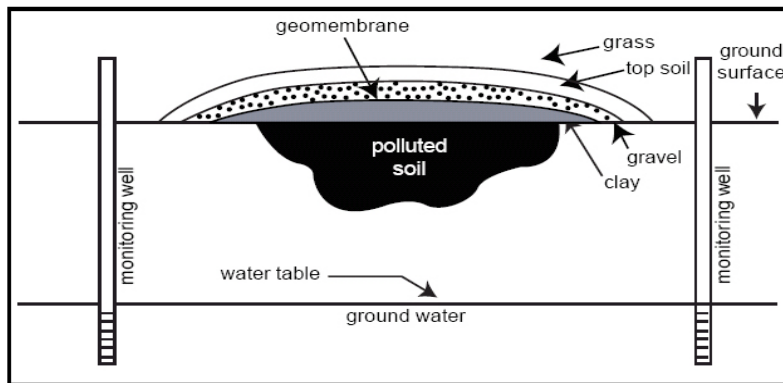


Fig. 2.3 Capping

수직 장벽은 오염된 지하수가 인근의 비오염 지하수와 혼합되는 것을 막는 데 사용하며 여기에는 슬러리 월, 그라우트, 쉬트 파일 등이 사용된다. 그중에서 슬러리 월이 가장 경제적이고 보편화되어 있다(Fig. 2.4).

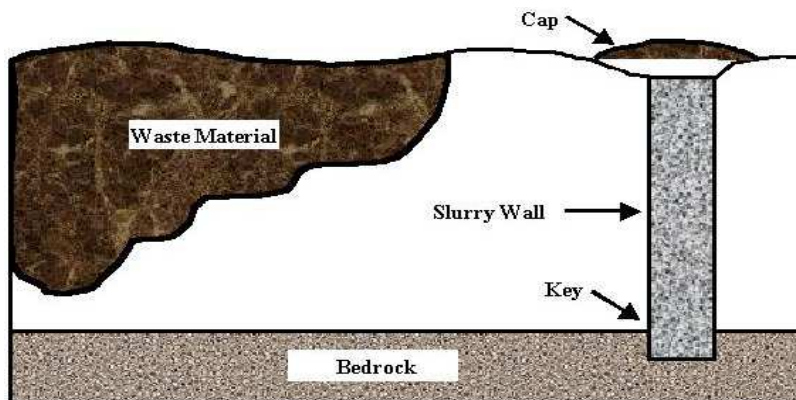


Fig. 2.4 Slurry Wall



투수성 반응벽체(Permeable Reactive Barrier)는 오염물질을 차단할 뿐만 아니라 오염지하수를 일정한 방향으로 유도해서 처리하는 것으로 자연적인 지하수의 흐름에 따라 오염지하수가 반응벽체를 통과하면서 오염물질의 분해, 불용화 혹은 독성이 낮은 형태로 전환하게 된다(Fig. 2.5). 반응벽체는 철, 석회석, 탄소 등이 반응물질로 사용되고 투수성이 높은 물질과 혼합하여 만들어진다.

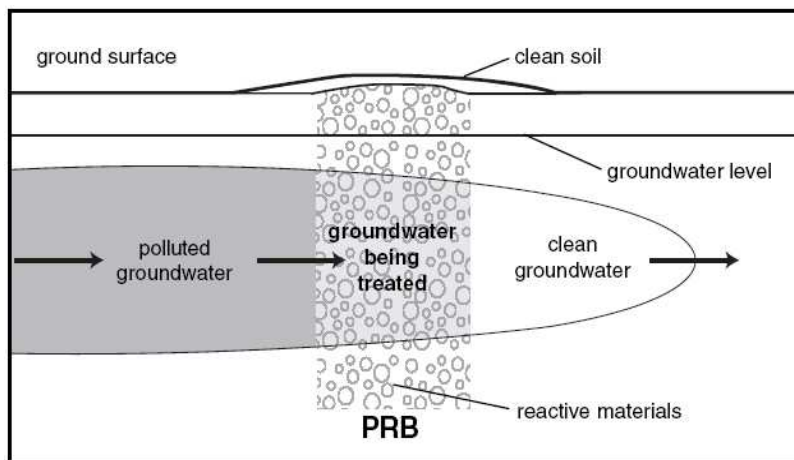


Fig. 2.5 Permeable Reactive Barrier

고형화/안정화는 물리화학적인 방법으로 오염물질의 이동성을 감소시키는 방법으로 고형화는 오염물질이 이동하지 못하도록 물리적으로 가두는 방법이고 안정화는 첨가제와 오염물질의 화학반응에 의해 오염물질의 이동도를 감소시키는 방법이다. 고형화/안정화는 비소와 납, 크롬, 비소, 카드뮴 등의 다양한 중금속에 적용가능하다.

유리화(Vitrification)는 전기를 이용해서 오염토양을 용융시켜 결정구조 자체를 바꾸어 오염물질이 용출되지 않도록 하는 방법이다. 화석연료, 전기, 플라즈마 및 전자파를 이용하여 처리하며 고온(1600-2000℃ 혹은 2900-3650℃)에서 토양에 있는 오염물질을 용융시켜 무기물을 고

정화하고 유기물을 분해한다. 이 방법을 사용하기 위해서는 오염토양에 충분한 양의 유리화 물질( $\text{SiO}_2$ , >30wt.%)과 알칼리( $\text{Na}+\text{K}>1.4\text{wt.}\%$ )가 포함되어 있어야 하며 그렇지 않으면 유리화와 전기전도에 필요한 물질을 첨가해야한다(Fig. 2.6).

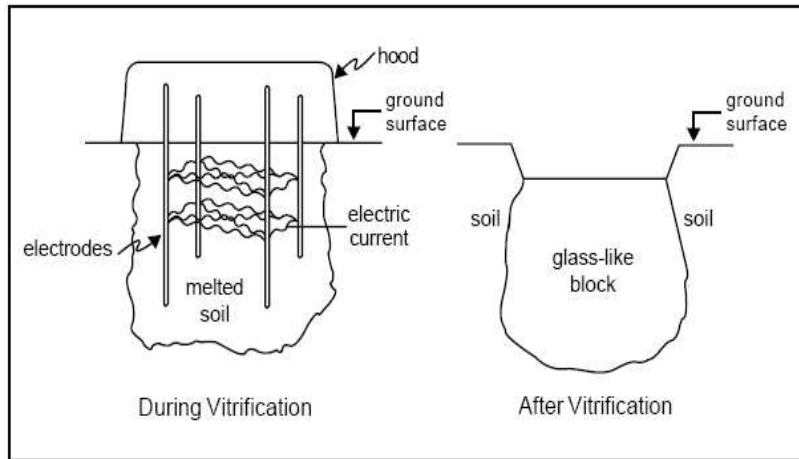


Fig. 2.6 Vitrification

화학적 산화-환원(Cheical Oxidation and Reduction)은 산화환원 반응이 일어나게 해서 오염물질을 화학적으로 더 안정되고 유동성이 없으며 비활성 상태로 만드는 방법이다. 산화환원은 전자의 이동을 수반하며 산화환원에 사용되는 시약은 오존, 과산화수소, 차아염소산염, 염소, 이산화염소 등이다. 이 방법은 시안으로 오염된 토양에 일반적으로 쓰이는 방법이다.

토양세척(Soil Washing)은 오염토양으로부터 유기물이나 중금속을 제거하기 위해 물리적으로 토양을 씻어내는 것으로 이 방법은 전체 토양의 정화가 아니라 오염토양의 부피를 감소시키는 것이 목적이다. 토양과 화학결합을 하지 않은 오염물질은 물리적인 방법으로도 쉽게 분리할 수 있으며, 토양과 강한 화학결합을 이루고 있어 오염물질의 분리가 쉽지

않을 때에는 적절한 세척제를 이용하여 분리해낼 수 있다. 이 방법은 오염 토양에 대한 완전 정화가 어려우므로 다른 정화방법과 병행하여 사용하여야 한다.

Pneumatic Fracturing은 직접 오염물질을 처리하는 기술이 아니라 투수성이 낮은 오염토양의 처리효율을 향상시키기 위해 사용하는 보조기술로써 투수성이 낮거나 압밀된 미사 및 점토층에 압축공기를 주입하여 균열을 만든다. 토양에 균열이 생기면 토양에 흡착된 오염물질과 추출물질 사이의 접촉을 원활하게 하여 추출효과를 향상시키고 처리효율이 높아진다. 오염된 불투수 대수층에 큰 정을 뚫은 다음, 정의 일정 구간마다 미세한 구멍을 뚫어 이 구멍으로 고압의 공기를 분사해서 기존의 균열을 확장시키거나 새로운 균열을 만든다. 이 기술은 지진의 위험이 없는 지역에서 사용가능하다(Fig. 2.7).

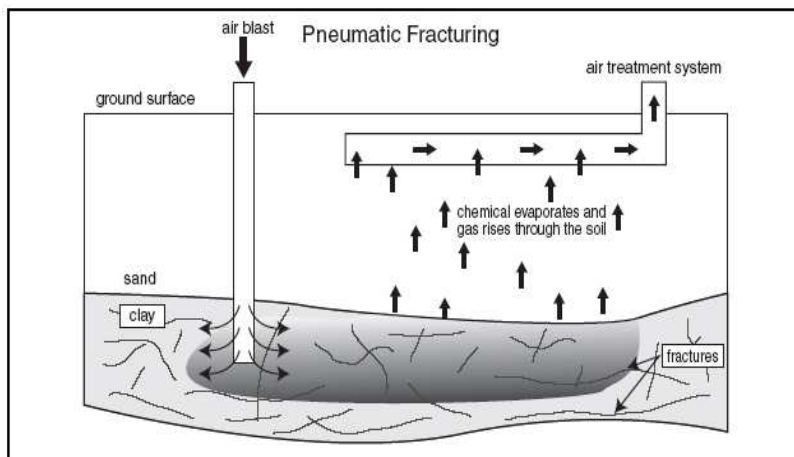


Fig. 2.7 Pneumatic Fracturing

전기동력학적 방법(Electrokinetic Soil Remediation)은 두 개 이상의 전극을 통해 토양에 전류를 흘려보내 오염물질을 제거하는 방법이다. 토양 중에 존재하는 물이 전기분해에 의해 양극(anode)에서 수소이온을

발생시키게 되며 이 수소이온이 음극 쪽으로 이동하면서 토양표면으로부터 오염물질을 탈착시키게 된다. 이 방법은 입자가 작고 투수성이 높은 토양에서 효과적이며, 오염물질의 종류와 농도, 토양의 유형 및 구조 등에 따라 오염물질의 이동방향과 이동정도가 달라진다. 이 기법의 효율을 향상시키기 위해 물이나 염 용액을 첨가할 수도 있다(Fig. 2.8).

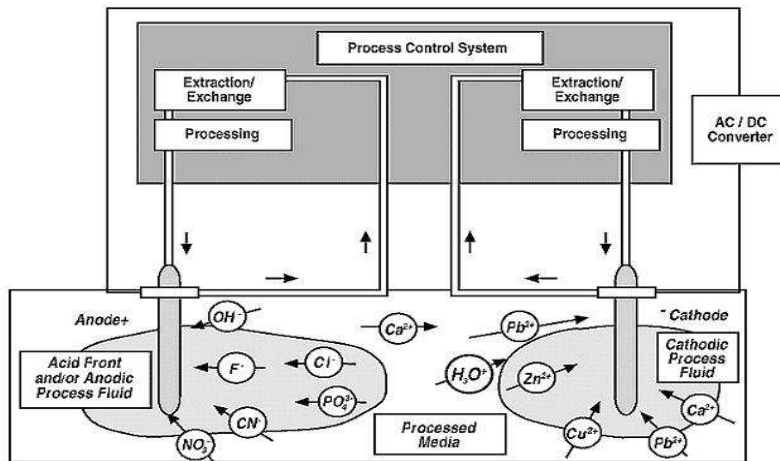


Fig. 2.8 Electrokinetic Remediation

식물정화기법(Phytoremediation)은 식물을 이용하여 하천, 토양 및 지하수 등을 정화하는 환경친화적인 기술이며, 식물의 뿌리에 중금속이나 유기물 등이 접촉함으로써 추출·처리 되는 기술이다. 식물의 종류, 식물의 성장속도, 오염물질의 농도 등이 처리효율에 영향을 미치는 요인들이며, phytoextraction, phytostabilization, phytostimulation, phytovolatilization, phytotransformation 등이 있다(Fig. 2.9).

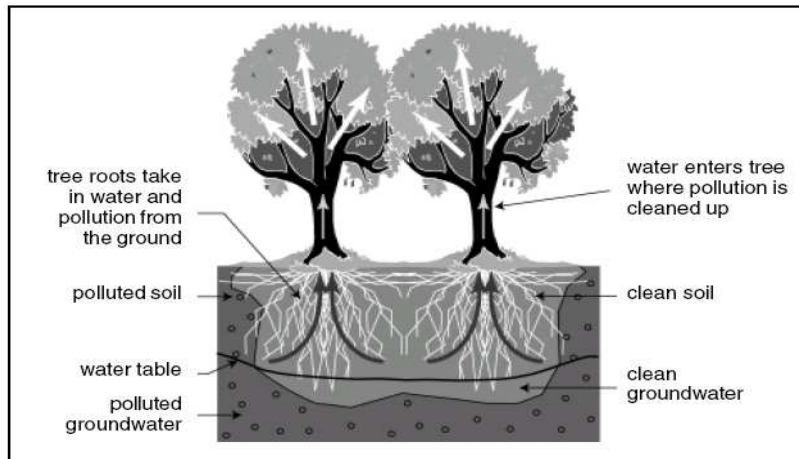


Fig. 2.9 Phytoremediation

### 2.3.2 국내 중금속 관련 토양오염 현황

국내에는 900개 이상의 금속광산, 380개 이상의 석탄광산 및 1,200개 이상의 비금속광산을 포함하여 총 2,500여개소의 크고 작은 광산들이 있으며, 이들에서 약 80%가 휴광 또는 폐광된 광산이지만 광해방지사업이 추진된 20여개의 금속광산과 일부 석탄광을 제외한 대부분의 광산들이 휴/폐광 이후 적절한 환경복구사업이 추진되지 않아 주변 생태계에 영향을 미치고 있다(환경부, 2004).

지금까지 국내에서 조사된 휴/폐광산에 대한 연구 결과에 의하면 금속광, 석탄광 및 비금속광산 활동에 의해 발생하는 주요 오염물질은 비소, 카드뮴, 구리, 납, 니켈, 아연 등의 유해성 무기물질이며, 이들은 주변의 토양, 하천수/지하수, 식물 및 주민들에게 직·간접적으로 악영향을 미치고 있다. 특히 환경부에서 2003년(강원, 경기, 전라남북도 32개 광산)과 2004년(충북 37개 광산)에 “폐금속광산 토양오염 일제조사”의 연구 결과에 따르면 비소 항목에 대하여 토양오염기준치를 초과한 지역은 중금속에 대해서도 또한 토양오염기준치를 초과한 것으로 나타났다. 예를 들면, 충북지역에 소재한 서보광산의 경우 비소와 중금속(카드

뮬, 아연, 구리, 니켈 등)에 대해 동시에 토양오염우려기준치를 초과한 것으로 나타났으며, 영보(가리)광산 역시 비소, 카드뮴, 납에 대해 동시에 토양오염대책기준치를 초과한 것으로 나타났다. 강원도지역에 소재한 원동광산도 마찬가지로 비소, 카드뮴, 납으로 동시에 오염되어 있는 것으로 나타났다. 즉, 비소 오염 토양 중 상당부분은 중금속과 동시에 오염되어 있는 것을 알 수 있다.

### 2.3.3 국내 처리기술 현황

국내 중금속 오염토양에 대해 처리기술을 적용한 사례는 그리 많지 않았으며, 주로 폐광산 인근 지역에서 행해져왔다. 1995년부터 경기도 광명시 가학광산에 시범사업으로 3,841백만원을 투입하여 광미 등 오염원의 유실을 방지하는 시설을 설치한 것을 시작으로 1995년 이후부터 2000년 말까지 토양오염방지사업은 16개 광산에 대해 총사업비 22,014백만 원 규모로 행해졌으며 그 세부적인 내용은 Table 2.5와 같다. 또한 2001년도에는 동명광산(강원 정선군), 양곡광산(경북 봉화군), 삼아광산(경남 고성군) 등 3개 광산에 대하여 총 사업비 3,032백만 원(국고보조 50% 포함)을 투자하여 폐금속 광산 주변지역에 대한 토양오염 방지사업을 추진하였다. 그러나 토양오염 방지사업의 내용을 살펴보면 옹벽을 설치하고 복토를 하는 방법과 같이 일시적으로 중금속 오염의 확산을 방지하는 방법을 주로 사용하고, 오염현황이나 오염특성에 상관없이 모든 광산에 대해 똑같이 적용하고 있어 복원대책의 실효성이 문제가 되고 있다. 또한 오염확산 방지사업이 완결된 후에도 경북 봉화의 금정광산이 2002년 폭우로 큰 광해문제를 일으킨 것처럼 다양한 문제점이 발생되고 있다. 따라서 국내 폐광산을 비롯한 그 주변지역의 중금속 오염토양문제를 해결하기 위해서는 오염된 중금속을 근본적으로 정화할 수 있는 효과적이고 경제적인 연구개발이 필수적이라 할 수 있다.

Table 2.5. Number of remediated mines and their remediation costs during 1995-2000 in Korea

years	Investment Results		Mine
	Total costs (unit:1,000,000₩)	National Assistance (unit:1,000,000₩)	
Total	22,014	11,007	16 Mines
'95	3,841	1,920.5	Kahak Mine
'96	3,940	1,970	Dalsung Mine Seojum Mine Guwoondong Mine
'97	4,786	2,393	Joil Mine Goobong Mine Darak Mine Goonbook Mine
'98	840	420	Wooljin Mine Samsan Mine
'99	4,109	2,054.5	Goro Mine Ilwol Mine Daduk Mine Samwang Mine
'00	4,498	2,249	Ilwol Mine Poongwon Mine Ilgwang Mine

#### 2.4 토양세척기법(Soil Washing)

토양세척기법은 적절한 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 분리시켜 처리하는 기법이다(환경부, 2002). 이 기술은 1970년대 후반 미국 EPA에서 기름누출사고로 오염된 해변을 정화하기 위해 처음으로 개발되었으나, 현재는 유럽에서 더욱 발전시켜 사용되고 있다.

토양세척기법은 일반적으로 굴착, 스크리닝, 화학적 처리, 물리적 처리, 탈수, 세척폐액처리 공정으로 구성된다. 먼저 오염토양을 굴착하여 비교적 오염되지 않은 큰 입자와 나무, 금속 등의 이물질을 스크리닝을 하게 된다. 이때 선별공정에는 grizzly deck, 회전 screen, shaker, 진동장치, sieve bend, trommel 등이 이용되며, 보통 이들 중 몇 개의 조합으로 이루어진다. 이후 남은 토양은 2차 스크리닝이 수행된다. 2차 스크리닝은 일반적으로 입자별로 분류하기 위해 진행되는데, 보통 물과 혼합하여 슬러리 상태로 만든 후 wet screening/sieving과 같은 공정을 거친다. 이 공정에서 분리되어 나가는 입자들은 미세입자보다 오염이 덜 되어 있기 때문에 간단한 분리공정을 거친 후 다시 부지로 되돌려진다. 세 번째 단계인 화학적 처리공정은 물, 산/염기, 착물제, 산화환원제, 계면활성제 등의 추출용매를 토양과 반응시켜 오염물질을 토양으로부터 용액 상으로 분리한다. 오염토양이 유류나 중금속 등으로 복합적으로 오염되어 있을 경우 추출용매를 이용하기도 한다. 네 번째의 물리적 처리공정은 대개 단독 또는 화학적 처리와 함께 이용되는데, 가장 많이 이용되는 장치는 rotary attrition scrubber이다. 이 공정은 많은 입자들끼리 접촉시켜 오염물질과 오염된 미세입자가 슬러리 상으로 빠져나오게 하는 공정이며, 사용되는 장치는 hydrocyclones, mechanical classifiers, gravity classifiers 등이 있다. 이렇게 물리화학적 공정



을 거치면서 발생된 큰 입자와 작은 입자들은 탈수되는데, 특히 미세입자는 belt filter나 filter press와 같은 탈수공정을 거친 후 깨끗한 토양은 부지로 되돌려지고 정화가 덜 된 토양은 매립지에 처분한다. 마지막으로 세척 폐액은 침전(precipitation)이나 침강(sedimentation)과 같은 수처리 공정을 이용하여 처리하고, 처리된 용액은 재사용된다(Cline, 1993). 이와 같은 토양세척기법의 처리공정도를 Fig. 2.10에 나타내었다(Freeman and Harris, 1995a).

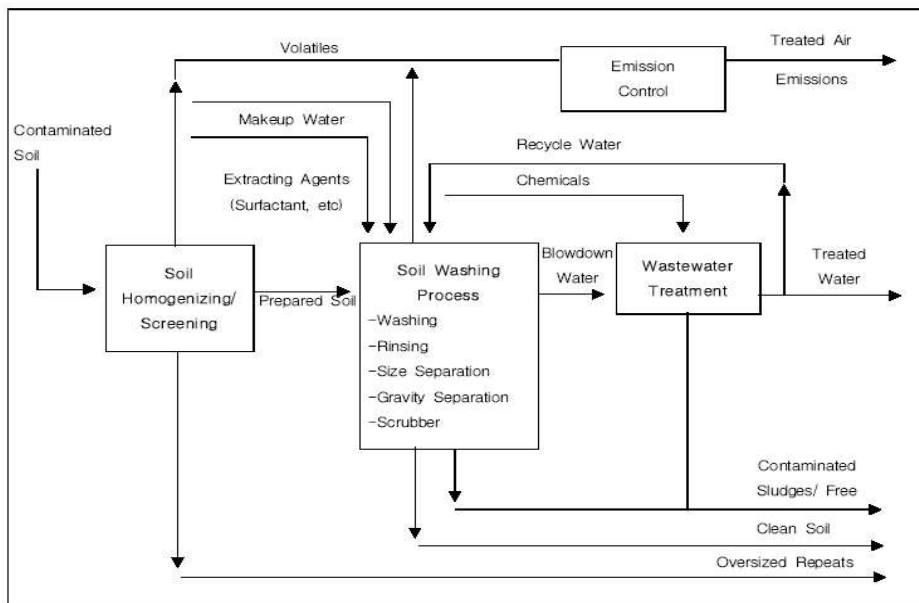


Fig. 2.10 Process flow diagram of typical soil washing system

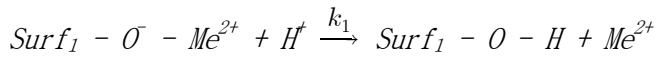
#### 2.4.1 토양세척기법의 메커니즘

토양세척기법에 사용되는 추출용매는 거의 모든 중금속을 토양으로부터 용액 상으로 용출해낼 있는 산(acid)이 가장 많이 사용되고 있다. 특징으로는 오염토양이나 광미에 함유되어 있는 중금속의 형태에 상관없이 용출시킬 수 있는 장점이 있으며, 비교적 저렴한 가격으로 용출액을 제

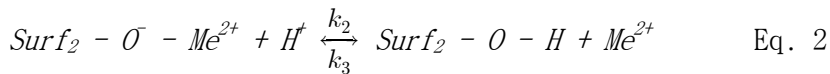
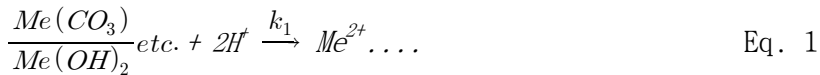
조할 수 있는 잇점이 있다. 추출용매로 사용되는 산에는 염산(HCl), 질산(HNO<sub>3</sub>), 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 과염소산(HOCl), 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 및 초산(CH<sub>3</sub>COOH) 등의 무기산과 수산(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 구연산(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), 개미산(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 주석산(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>), 사과산(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>), 숙신산(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) 등의 유기산이 사용되고 있다.

#### 2.4.1.1 무기산에 의한 추출 메커니즘

Tuin and Tels(1990a)는 0.1N HCl을 이용하여 토양으로부터 중금속을 추출하는 실험에서 추출반응이 두 가지의 서로 다른 kinetic 형태로 나타난다고 하였으며 이들 반응을 다음과 같이 나타내었다.



or :



where:  $Surf_1 - O^-$  = active surface binding site (type1)

$Surf_2 - O^-$  = active surface binding site (type2)

$k_1, k_2, k_3$  = reaction rate constants

Eq.1은 뒤이은 Eq. 2에 비하여 빠르며(즉,  $k_1 > k_2$ ), 비가역적이다. 이 반응은 토양표면에 결합된 금속의 교환과 용해성 금속화합물의 용해(carbonate-, and amorphous Fe and Mn-oxide associated metal)에 기인한다. 이들은 이 반응에 포함되는 많은 site는 강산의 공격에 파괴된다고 가정하였다. 이 반응의 일부분은 원칙적으로 가역적이다. 한편  $[H^+]$ 는  $[Me^{2+}]$ 보다 훨씬 많고 금속이온의 재흡착은 무시하는 것으로 간주

하였다. 인산과 같은 산성 용매는 낮은 pH 조건을 형성하여 이온치환 가능한 중금속이나 탄산염 형태와 Fe/Mn 산화형태의 중금속을 용출시킬 수 있다.

#### 2.4.1.2 유기산에 의한 추출 메커니즘

토양 세척시 중금속의 거동에 영향을 미치는 주요한 인자 중의 하나는 금속과 토양입자 혹은 금속과 유기리간드 사이의 착물 형성 메커니즘이다. 착물 형성의 주요한 효과는 착물이 생성되면서 중금속 이온의 용해도가 크게 증가된다는 것이다(이용호, 1998).

중금속은 용액 내에서 다양한 형태로 평형을 이루고 있으며 단일 이온 혹은 착물 형태로 존재한다. 중금속이 근처의 다른 원자나 분자를 끌어 결합을 하면 이를 착물 형성이라고 하는데, 유기산이 리간드로 작용하기도 한다.

예를 들면,  $M^{m+} + aL^{-n} \rightleftharpoons ML_a^{m-an}$  일 때 (M은 금속이온, L은 리간드)

총괄 안정화상수(Overall Stability Constant) K는 다음과 같이 정의된다.

$$K = \frac{[ML_a^{m-an}]}{[M^{m+}][L^{-n}]^a}$$

또한 총괄 용해 금속 활동도(Total Soluble Metal Activity)는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$M_T = [M^{m+}] + \sum_{Ligand} [ML_a^{m-an}] = [M^{m+}] + \sum_{Ligand} K[M^{m+}][L^{-n}]^a$$

이전의 연구에서 저분자량의 유기산은 토양표면에 존재하는 금속의 용해를 가능하게 한다고 보고되었으며, 저분자량의 유기산이 P와 Al을 토양

입자로부터 유동화시키는 능력이 있음은 알려져 있다. 그 능력은 Metal-ligand의 안정화상수와 깊은 연관성이 있으며 K값이 큰 유기산이 작은 유기산보다 더 많은 금속을 용출시킬 수 있음이 밝혀졌다(Boyle et al., 1974). Table 2.6에는 여러 가지 유기산의 안정화 상수를 나타내었다.

Table 2.6 Stability constant between organic acids and cations at a temperature of 25°C and an ionic strength of 0.1M

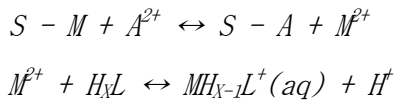
Organic acid	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>
Oxalic	4.00	4.84	3.88	3.82
Citric	4.08	5.90	4.98	5.69
Acetic	2.15	1.83	1.10	4.56
Succinic	2.80	2.60	1.78	5.20

유기산에 의한 biotite의 풍화작용을 통하여 mineral lattice alternation의 특별한 메커니즘을 확인하기 위한 시도로서 시행된 실험에 의하면 접촉시간이 길수록 용출되는 양이온의 양이 많아짐을 보여주었다. 유기산이 비슷한 pH의 HCl보다 더 많은 금속이온을 추출하였음을 보여줌으로써 운모구조로부터 이온들의 제거는 유기산의 착물화 능력에 의해 증가됨을 밝혔다(Boyle et al., 1974).

금속과 상대적으로 안정한 착물을 형성하는 oxalic acid, citric, succinic acid와 같은 유기산은 개미산이나 젖산과 같이 안정한 착물을 형성하지 않는 것들에 비해 토양으로부터 금속을 유동화시키는데 보다 큰 잠재력을 갖는다. 왜냐하면 저분자량 유기산 음이온이 유기리간드로 작용해서 중금속의 유동화를 증가시키기 때문이다. 토양으로부터 금속을 용출시키는 메커니즘은 다음과 같이 크게 세 가지로 나눌 수 있다; i) ligand-exchange 반응을 통해 토양 표면에 흡착된 금속의 치환,

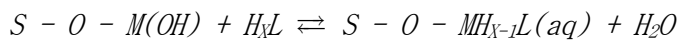
ii)metal/radionuclide를 흡착한 metal-oxide 표면의 용해, iii)용액 내에서 금속 착물을 형성하는 것(Kramer, 1998).

유기산에 의해 토양에 흡착된 중금속이 추출되는 메커니즘은 다음과 같이 식으로 나타낼 수 있다. HxL의 형태인 유기산과 non-specifically 흡착된 금속이 탈착 후 상호 작용 하는 것을 아래 식으로 나타내었다(Linn and Elliott, 1998).



여기서, S; soil surface, M; 2가 금속, A; 용액 내 존재하는 이온

이 반응은 개념적으로 유기리간드가 착물 형성반응 속으로 들어가 금속-유기물 착물을 형성하여 용액으로 탈착되는 것이다. 중금속의 탈착에 있어서 안정화 상수는 pH 외에도 전하, 이온반지름, 금속이온결합에너지, 그리고 수화(hydration)정도에 의해 영향을 받는다. 또한 복합반응 중 토양표면에서 내부 영역(inner sphere) 착물의 금속수산화물 탈착은 다음과 같이 표현된다(Linn and Elliott, 1988).



#### 2.4.2 토양세척기법의 적용사례

Tokunaga et al.(2002)은 고농도(2830mg/kg soil)의 비소로 오염된 인공토양을 여러 가지 농도의 산(hydrogen fluoride, phosphoric acid, sulfuric acid, hydrogen chloride, nitric acid, perchloric acid,

hydrogen bromide, acetic acid, hydrogen peroxide, 3:1 hydrogen chloride-nitric acid, 2:1 nitric acid-perchloric acid) 으로 세척하였다. 이들 산 중에서 phosphoric acid가 가장 효과적이었는데, 9.4% 농도에서 6시간 동안 추출한 결과 비소가 99.9% 용출되어 나왔다. Alam et al. (2001)은 potassium phosphate를 이용하여 yellow-brown forest 토양의 비소를 추출하는 방법을 연구하였다. 약 40%의 비소가 0.9M phosphate solution을 이용한 세척에 의해 제거되었다.

정동철(1997) 등은 구리(500mg/kg), 납(1000mg/kg), 아연(500mg/kg) 으로 오염되어 있는 토양을 citric acid와 oxalic acid를 이용하여 세척하였다. 최적의 토양세척 조건은 citric acid 50mM, 진탕비1:5이었다. 구연산에 계면활성제(OA-5)를 첨가하자, 구리의 세척효율이 79% 에서 93% 로 높아졌다. 또한, 구연산에 계면활성제(SDS 2%정도)를 첨가하자 납의 세척효율이 72% 에서 92% 로 높아졌다. Chaiyaraksa and Sriwiriyanuphap(2004)는 0.1M sodium metabisulfite와 0.01M Na<sub>2</sub>EDTA를 혼합한 세척제를 이용하여 1g:2.5mL(토양:세척제)의 비율로 세척한 결과, 초기 카드뮴의 농도가 500mg/kg인 토양에 대해 최대 97.3%의 제거 효율을 얻었다. 이와 박(1998)은 폐광산 주변토양에 대해 토양세척기법을 적용할 경우 세척효율에 영향을 미치는 인자를 찾고자 하였다. 세척제로는 citric acid를 사용하였으며, 이때 효율에 영향을 미치는 것은 농도, pH, 토양과 세척제 비율 등인 것으로 나타났다. 백(2000) 등은 Zn, Cd 등으로 오염된 토양을 여러 세척제를 이용하여 실험한 결과 HCl, EDTA, Oxalic acid에서 높은 효과를 얻었으며, 이는 용해도를 증가시켜 중금속 이온과 많은 착물을 형성했기 때문이라고 밝혔다.

## 2.5 고형화/안정화기법(Solidification/Stabilization)

고형화/안정화는 물리화학적인 방법으로 오염물질의 이동성을 감소시키는 방법으로 중금속으로 오염된 토양을 처리하는데 효과적이다. 고형화는 오염물질이 이동하지 못하도록 물리적으로 가두는 방법이고 안정화는 첨가제와 오염물질의 화학반응에 의해 오염물질의 이동도를 감소시키는 방법이다. 일반적인 처리 공정도는 Fig. 2.11에 나타내었다.

고형화는 시멘트(cement)와 포졸란(pozzolan) 물질을 주로 이용하는 시멘트 고형화방법이 주로 사용되고 있다. 이 방법은 토양 내에 존재하는 중금속 이온들을 시멘트 혼합물에 의해 수산화물(hydroxide)이나 탄산염(carbonates), 실리케이트(silicates)형태로 전환하여 용해도를 떨어뜨림으로써 침전에 의해 토양 중에 장기적으로 안정화시키는 방법으로 고농도의 중금속으로 오염된 토양에 적합하다. 그러나 납의 경우 pH10 이상에서 재용해 문제를 일으키며, 6가 크롬의 경우 pH 증가에 따라 용해도가 증가되므로 3가로 환원 후 고형화하여야 한다. 또한 비소와 수은의 경우 시멘트를 이용한 고형화처리가 부적합하다는 연구결과가 있다(과학기술부, 1999).

안정화는 산화-환원, 중화, 착물, 이온교환, 침전 등의 반응을 통해 독성이 적고 용해도가 낮은 물질로 전환하거나 유동성을 감소시켜 오염의 확산을 억제하는 방법이다. 여기에 사용되는 첨가제는 phosphate 화합물이나 carbonate 화합물 등이 주로 이용되고 있다.

이외에도 고형화/안정화에 사용되는 첨가제들은 fly ash, zeolite, Fe rich(공업용 철부산물), gravel sludge, Thomas basic slag 등이 일부 사용되기도 한다.

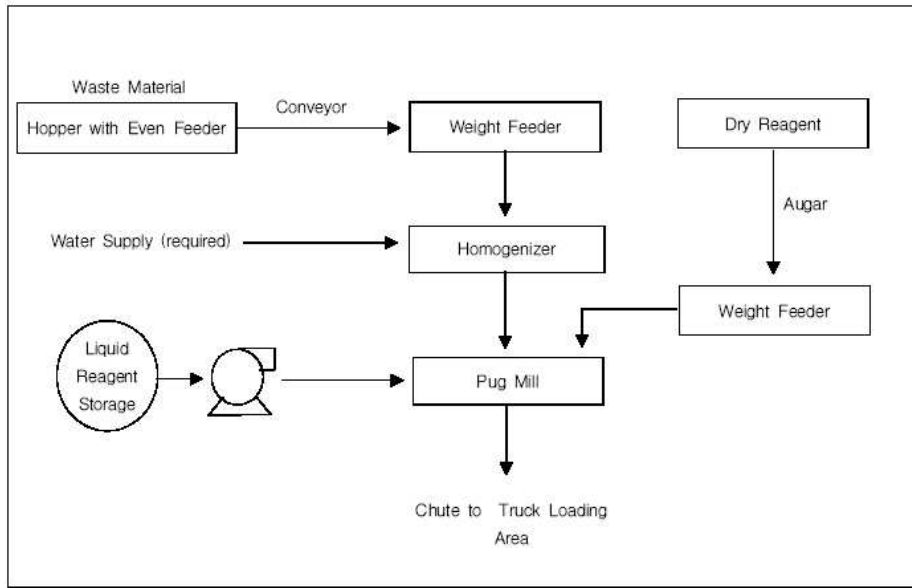


Fig. 2.11 Process flow diagram of typical solidification/stabilization(S/S) system(환경부, 2002)

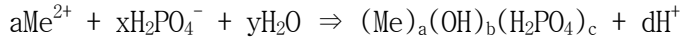
이러한 고형화/안정화기법은 여러 가지 오염물질이 혼합되어 있으면 처리시간이 길어지며, 장기간 지속될 경우 침출문제로 인한 안정성에 문제가 있을 수 있기 때문에 처리 후 안정성시험이 뒤따라야 한다.

### 2.5.1 안정화기법의 메커니즘

안정화제로 사용가능한 것들 중 phosphate는 여러 중금속에 대해 탁월한 효과를 나타낸다. Phosphate와 관련된 화합물의 종류에는 diammonium phosphate, calcium phosphate, phosphoric acid, phosphate rocks, hydroxyapatite, triple superphosphate, sodium phosphate, magnesium phosphate 등이 있으며, 가장 일반적으로 사용되는 화합물은 calcium phosphate이다.

Calcium phosphate와 중금속이 반응했을 경우의 안정화과정을 Brady (1990)는 다음과 같이 가정하였다.





이 반응에서 생성된  $(\text{Me})_a(\text{OH})_b(\text{H}_2\text{PO}_4)_c$  결정체는 시간에 따라 점차 성장하며, 그 속도는 초기 결정체 생성속도에 비하여 매우 느리다.

용해성 phosphate는 중금속 이온과의 반응 외에도 gibbsite( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )나 goethite( $\text{FeOOH}$ ) 등과 같은 불용성의 수산화물과도 쉽게 반응하여 불용성의 인산 수산화물로 토양 중에 고정화되기도 하는데 이때 인산은 토양의 수산화물에서 OH기와 치환반응을 진행하여 토양 pH를 증가시키기도 한다. 그밖에도 토양중의 인산은 kaolinite( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )와 같은 규산염 광물 등과 적당한 산성조건에서 반응하여 고정화하기도 하며 높은 pH에서는 토양 중의  $\text{CaCO}_3$  등과 반응하여 불용성의  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  등을 형성하여 토양 중에 고정화되기도 한다(Yang and Mosby, 2001)

### 2.5.2 고형화/안정화기법의 적용사례

오염 토양 중에 있는 납의 안정화를 위해 apatite, hydroxyapatite, 천연인회석 등을 사용하여 hydroxyapatite에서 납의 98.5%가 안정화되는 효과를 얻었고, 이때 생성된 최종산물은  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  이라는 연구결과가 보고되었다(Theodoratos et al., 2002). 또한 TCLP 기준치 아래로 용출율을 감소하기 위한  $\text{PO}_4/\text{Pb}$ 의 몰비는 0.6mole/mole이었다. 한편 아연은 acidic calcium oxyphosphate증가로 인해 용출량이 증가되는 문제를 나타내기도 하였다(Theodoratos et al., 2002).

Calcium phosphate를 안정화제로서 현장 적용할 경우  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  와  $\text{CaHPO}_4$  의 효율을 비교하였더니, 가격이 저렴하고 구입이 용이하며, 용해도가 높은  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 가 더 좋은 결과를 나타내었다(Wang. et al.,

2001). 카드뮴, 구리, 납, 아연 등에서 최소 96% 이상의 용출억제효과를 나타내었으나, 니켈의 경우에는 65% 정도의 용출억제효과를 나타내었다. 또한  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  를  $\text{CaCO}_3$  와 섞어서 사용한 실험에서는 섞지 않았을 때 보다 더 좋은 결과를 나타내었다. 이때 carbonates는 카드뮴 고정화에 좋은 효과를 나타내었다(Wang. et al., 2001).

넓은 오염지역을 phosphate로 처리할 시 많은 양을 손쉽게 구해서 처리할 수 있는 재료는 상업적인 비료(diammonium phosphate)와 sodium phosphate이다. 그러나 sodium의 양을 많이 사용하게 되면 토양을 미세하게 분리시키거나 채소의 성장에 나쁜 영향을 미치게 된다(Pierzynski and Schwab, 1993).

다량의 납과 구리 등이 오염되어 있는 군부대 지역의 토양을 처리하기 위하여 calcium phosphate와 diammonium phosphate를 이용하여 안정화처리를 하였다. TCLP 결과 납의 경우 98% 정도 효과가 있는 반면 구리는 75% 정도 효과가 있는 것으로 나타났다. calcium phosphate가 diammonium phosphate보다 더 적절한 안정화제라는 실험결과를 얻었다(강정우, 2002).

### 3. 실험재료 및 방법

본 연구의 세부내용은 다음과 같다. (1)고농도의 비소와 중금속으로 오염된 폐광산 광미의 물리화학적인 특성 규명 (2)비소 제거를 위한 토양세척의 최적 인자 결정 실험 (3)세척폐액 처리 (4)안정화기법을 이용한 중금속의 이동성 제어 및 TCLP를 이용한 중금속 용출 모니터링 (5)비소의 흡착·탈착.

각 연구내용의 세부적인 실험 재료 및 방법은 다음과 같다.

#### 3.1 실험재료

##### 3.1.1. 연구대상지역 및 오염물질

국내에 산재되어 있는 폐광산에 대한 토양오염도 조사를 실시한 결과 진곡광산, 함창광산 등의 비소 오염도가 매우 심각한 것으로 드러났다(과학기술부, 1999). 특히 진곡광산의 경우 비소 이외의 중금속에 대해서도 그 오염도가 높게 나타났다. 본 연구에서는 고농도의 비소 및 중금속으로 오염되어 있는 토양을 대상 시료로 정하였으며, 진곡광산의 광미가 적절한 것으로 판단되었다.

진곡광산은 경북 봉화군 봉성면 우곡리에 위치하고 있으며, 다덕광산의 광미장으로부터 약 3km 떨어진 지점에 위치한 광산이다. 계곡을 중심으로 양측에 광미가 방치되어 있으며 유실방지시설이 없이 밭과 논에 인접해 있어 영향을 줄 수 있었다(Fig. 3.1). 노출된 광미가 강우시 유실되고 있었으며, 이로 인한 작물의 피해가 있었음을 확인할 수 있었다(정익재, 2001).



Fig. 3.1 Jingok abandoned mine

우리나라에서 2001년부터 시행되고 있는 토양오염 실태조사 결과, 공장 등 산업지역, 폐기물매립지, 폐금속광산 등의 지역에서 토양오염을 초과한 항목은 As, Cd, Cu, Pb, Zn 등으로 중금속이 가장 많이 차지하였다(환경부, 2003a). 미국의 경우에도 중금속은 오염토양에서 가장 흔히 발견되는 독성물질이다. 중금속 중에서도 Cd, Cu, Pb, Zn 등은 가장 많이 발견되고 인간과 환경에 유해한 영향을 미칠 수 있는 것으로 많은 연구자들이 이들 중금속을 대상으로 특성파악 및 효율적인 정화를 위한 연구를 수행하였다(Reed et al, 1995; Reddy and Chinthamreddy, 2000; Semer and Reddy, 1996; Sun et al., 2001).

본 연구에서는 중금속 오염토양에서 가장 흔히 발견되는 독성물질인 비소, 카드뮴, 구리, 납, 아연 등을 연구대상 오염물질로 정하였으며, 각 중금속에 대한 분포특성과 오염정도의 확인과 함께 제거방법 및 제거 특성에 대하여 규명하고자 하였다.

## 3.2 실험방법

### 3.2.1 토양의 특성 파악

#### 3.2.1.1 시료 채취

본 연구에 사용된 시료는 크게 2가지로 분류하여 채취하였다. 하나는 폐광산의 주요 오염원으로써 작용하는 광미이고, 다른 하나는 폐광산 인근의 오염되지 않은 깨끗한 토양이다. 채취지역은 Fig. 3.2에 나타내었다

광미 시료의 채취에는 hand auger를 이용하였다. 채취방법은 220cm 깊이까지 10cm 간격으로 수직으로 채취하였다. 각 간격 당 약 1kg의 시료를 얻었다. 시료는 채취한 직후 비닐 백에 넣어 밀봉하여 ice box에 넣어서 실험실까지 냉장 보관하였다. 시료를 freeze-drier에서 건조시키고, 입경이 2mm인 체로 거른 후 잘 섞어서 균질화한 다음, 냉동고에 보관했다. 본 실험을 위하여 각각의 깊이에서 채취한 시료를 동일한 비율로 혼합하여 균질화한 후, 중금속으로 오염된 토양을 대표하도록 하였다.

깨끗한 토양 시료의 채취는 광미 시료를 채취한 지역으로부터 약 1km 떨어진 지점에서 채취하였다. 채취한 시료의 지질학적 특성이 같은 지역 내에 있는 광미의 특성과 비슷하며, 광미로부터 충분히 떨어진 지점에서 채취하여 오염되지 않았다고 가정했다. 35kg 정도의 토양 시료를 약 50cm 깊이로부터 채취하여 비닐봉투에 담았다. 시료를 3~4일 동안 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 상온 건조하여 2mm 체로 거른 후 잘 섞어서 균질화하였다.

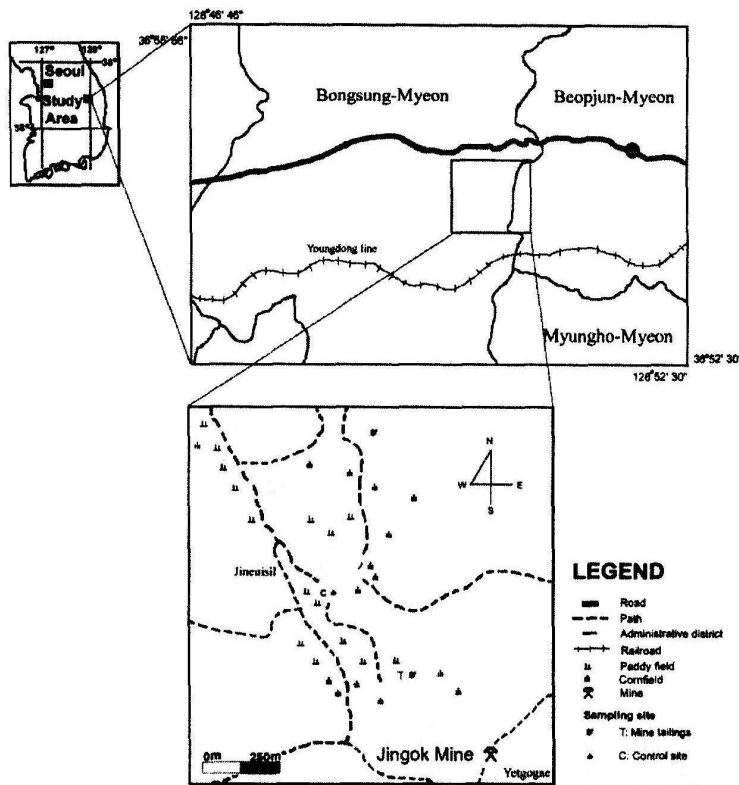


Fig. 3.2 Sampling site(Jingok mine)

### 3.2.1.2 시료의 물리·화학적 특성

토양의 pH와 전기전도도(conductivity)를 측정하기 위해 시료를 다음과 같이 준비했다. 토양과 초순수의 비율이 1:10(질량 : 질량)이 되도록 혼합하여 1시간동안 진탕해서 원심분리(10,000rpm)했다. 상등액을 0.45  $\mu$  m membrane filter로 거른 다음 그 값을 측정하였다. 양이온 교환능력(cation exchange capacity, CEC)은 unbuffered salt extraction 방법으로 측정하였다(Grove et al., 1982; Sumner et al., 1996). pH(Orion,250A)와 DO(YSI model 58)를 측정하였다. 음이온( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ )은 IC(Dionex DX-120)를 이용하여 분석하였다. 광미의 표면분석은 X-ray diffraction(XRD, Mac Science Co. M03XHF22)과

scanning electron microscopy(SEM, JEOL Co. JSM-5310LV)을 이용하였다.

총용존탄소(dissolved total carbon, TC)와 총용존무기탄소(dissolved total inorganic carbon, TIC)함량은 SIEVERS 800 portable total organic carbon analyzer를 이용해서 측정했다. 광미시료에 함유된 총 유기물질 함량은 작열감량법으로 측정했다.

토양시료의  $pH_{pzc}$ 는 potentiometric titration 방법으로 측정했고, 실험 과정은 다음과 같다(Zelazny et al., 1996). 토양시료 2.5g을 pH 및 이온강도를 조절한 용액 25mL와 함께 50mL 원심분리관에 넣어 4시간 동안 진탕하고, 원심분리하여 상층액의 pH를 측정하였다. 용액의 pH는 0.005M HCl이나 0.005M NaOH로 조절하였으며, 이온강도는 0.005, 0.01, 0.05M NaCl 용액을 만들어서 조절하였다. 토양시료를 첨가하지 않은 바탕시료(blank solution)에 대해서도 위와 같은 과정을 반복했다. 이산화탄소의 영향을 배제하기 위하여 용액에 질소를 계속 주입(bubbling)하였다.

토양 중의 총 중금속 함량 분석에는 EPA methods 6010방법을 이용하였다. 이 방법은  $HNO_3/H_2O_2/HCl$ 을 이용한 강산 분해방법이다. 시료와 동일한 방법으로 바탕분석(blank analysis)과 표준물질(Standard Reference Material, 2711, Montana Soil Moderately Elevated Traces) 분석을 동시에 실시했다.

비소의 연속추출방법은 Manful(1992)이 제안한 방법을 일부분 변형시킨 Samuel Van Herreweghe(2003)이 제안한 방법을 적용하였다. 먼저 건조 토양시료 0.5g을 취하여 50mL 원심분리관에 넣은 후 아래의 table3.1에 나타낸 각 단계별 분석방법에 따라 실험하였다. 각 단계를 적용한 후 3000rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액은 분석시료로 사용하였다. 2~5단계 각 과정 후 원심분리관에 남은 토양을 20mL의 물로 세

척한 후 폐액은 버리고 토양은 다음 단계에서 사용하였다.

Table 3.1. As-Sequential Extraction Procedure (Samuel Van Herreweghe method)

Fraction	Chemical agents added to residue	Duration	Fraction extracted
Fraction 1	30mL 1mol/L $\text{NH}_4\text{Cl}$	2h shaking	Easily soluble fraction
Fraction 2	30mL 0.5mol/L $\text{NH}_4\text{F}$	15h shaking	$\text{NH}_4\text{F}$ -extractable fraction
Fraction 3	30mL 0.1mol/L $\text{NaOH}$	17h shaking	$\text{NaOH}$ -extractable fraction
Fraction 4	30mL 0.5mol/L sodium citrate and 2.5mL 1mol/L $\text{NaHCO}_3$ while adding 0.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15min heating (85°C)	Reducible fraction
Fraction 5	30mL 0.25mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	12h shaking	Acid soluble fraction
Fraction 6	4mL $\text{HCl}_{\text{conc}}$ , 2mL $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ and 2mL $\text{HF}_{\text{conc}}$ mixture ; gently heated until half dry, subsequently reattached with these three acids, heated until completely dry, redissolved with 20mL 2.5N $\text{HCl}$ and diluted to 50mL		Residual fraction



### 3.2.2 토양세척실험

토양세척실험은 세척에 영향을 미칠 수 있는 인자를 도출해내기 위하여 크게 4가지로 나누어서 실험했다. 그 내용을 보면 최적세척제 및 최적 농도를 결정하는 세척실험, 토양과 세척제의 혼합비와 관련한 세척실험, 최적 세척시간을 결정하는 세척실험, 혼합 세척제를 이용한 세척실험을 수행하였다.

#### 3.2.2.1 최적세척제 및 최적농도를 결정하는 세척실험

본 실험에서는 9가지 세척제(phosphoric acid, potassium phosphate, sodium citrate, citric acid, ammonium acetate, oxalic acid, hydroxylamine, H<sub>2</sub>O, sodium metabisulfite)를 각각 세 가지 농도(0.25M, 0.5M, 1.0M)의 수용액으로 준비하여 실시했다. 용해도가 낮은 ammonium oxalate의 농도는 0.09M, 0.18M, 0.35M 이었다. 사용할 세척제의 pH를 토양과 혼합하기 전에 측정하였다.

토양시료 2g과 세척제 100mL를 250mL 삼각플라스크에 넣고 밀봉하였다. 삼각플라스크를 항온(25°C ± 0.3) 교반기에 넣고 4시간 동안 180 rpm에서 교반시켰다. 정해진 시간 동안 반응한 후에, 현탁액을 5분간 원심분리(4000rpm)하고 맑은 상등액을 0.45 μm membrane filter로 여과한 다음 용액의 pH를 측정하였다. 세척된 비소와 중금속의 농도를 Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS, PerkinElmer AAnalyst 200)로 측정하기 위해 여과액을 0.2% HNO<sub>3</sub>으로 산처리 하였다.

#### 3.2.2.2 토양과 세척제의 혼합비와 관련한 세척실험

본 실험에서는 최적 세척제 및 최적농도를 결정하는 세척실험에서 비소에 대하여 다른 세척제에 비해 좋은 효과를 보인 4가지 세척제(phosphoric acid, citric acid, oxalic acid, sodium metabisulfite)를

사용하였다. 이 실험은 0.25M의 농도에서 오염토양과 세척제의 비를 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:50(g/mL)으로 세분화하여 실험하였다. 다른 인자에 대해서는 최적 세척제 및 최적농도를 결정하는 세척실험과 같은 조건으로 실험하였다.

#### 3.2.2.3 최적 세척시간을 결정하는 세척실험

본 실험은 토양과 세척제의 반응시간을 30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min, 210min, 240min으로 변화시키면서 수행하였다. 세척제 종류와 농도는 토양과 세척제의 혼합비와 관련한 세척실험과 동일하게 사용하였다.

#### 3.2.2.4 혼합 세척제를 이용한 세척실험

본 실험에서는 사용된 각각의 세척제 중에서 비소에 대해 효율이 상대적으로 우수한 것으로 나타난 phosphoric acid, citric acid, oxalic acid를 균등 비율로 혼합하여 농도의 합이 0.5M이 되도록 하였으며, 이 결과를 0.5M 단일세척제(phosphoric acid, citric acid, oxalic acid)와 비교하여 혼합이 세척에 미치는 영향을 알아보았다.

### 3.2.3 세척폐액 처리 실험

오염토양으로부터 비소 제거를 위한 토양세척실험에서 최적의 세척인자는 다음과 같았다. 최적 세척제는 oxalic acid였으며, 농도는 0.25M, 혼합비는 1:20(g:mL)이었다. 세척시간은 90min으로 정하였으며, 교반강도는 180rpm이었다.

세척폐액에 대한 침전실험을 위해 토양세척실험에서 도출해 낸 최적인자를 적용하였으며, 실제 현장에서 처리할 경우와 유사하게 실험하기 위하여 오염토양과 세척액의 비율을 25g:500mL로 맞추었다. 실험과정은 다음과 같다.

토양세척이 완료된 진탕액을 우선 4000rpm에서 원심분리하여 토양과 세척폐액을 분리하였다. 초순수80mL를 사용하여 토양에 남아있는 잔류세척제를 씻어냈다. 이는 세척토양과 초순수 비율이 1:3.2(g:mL)에 해당하는 양이다.

세척폐액으로부터 비소와 중금속을 제거하기 위해 자연 침전 실험을 수행하였다. 침전기간은 2일, 4일, 30일로 하였으며, 자연 침전을 유도하기 위하여 인위적인 침전제는 첨가하지 않았다.

중금속과 달리 자연 침전에 의해 제거가 어려운 비소는 고체분말상의 sodium hydroxides를 첨가하여 침전 제거하고자하였다. 세척폐액의 초기 pH인 1.07에서부터 sodium hydroxides를 첨가하기 시작하여 pH가 12에 이를 될 때까지 pH를 1씩 증가시키면서 비소의 침전 제거율을 관찰하였다. 미세한 pH조절에는 0.001M hydrochloric acid, 0.001M sodium hydroxides를 사용하였다.

실험은 jar tester를 이용하였으며 급속교반(120rpm)에서 5분간 운전한 다음 완속교반(40rpm)에서 15분간 운전하였다. 교반이 끝난 후 15분간 운전을 중지하고 침전시간을 주었다. 이후 상등액 20mL를 채취하여 0.2% HNO<sub>3</sub>로 산처리한 후, 분석시료로 사용하였다. 시료 채취 후 새로운

---

세척폐액 20mL를 make-up시켜준 후 다음 pH단계의 침전 실험을 계속 수행하였다.

### 3.2.4 안정화실험

세척폐액 처리 실험에서 80mL의 초순수를 이용하여 씻어낸 세척토양을 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 약 5일 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거시킨 다음 안정화실험을 하였다.

본 연구에서는 기존 문헌에서 Pb에 대하여 용출억제능이 다른 안정화제에 비해 우수한 것으로 확인된 phosphate 화합물 중에서, calcium phosphate(Aldrich)를 안정화제로 사용하였다. 안정화 기간은 7일과 14일로 하였으며, 실온( $20 \pm 3^\circ\text{C}$ )에서 실험을 수행하였다. 토양과 초순수의 비는 1:1(g:mL)인 20g:20mL로 조절하였으며, 이때 첨가되는 안정화제의 농도는 0.1wt%, 0.5wt%, 1wt%, 10wt%로 하였다.

안정화 기간인 7일, 14일이 경과된 후 안정성 테스트인 Toxicity Characteristics Leaching Procedure(TCLP) test를 수행하였다. TCLP test는 EPA method 1311을 따랐으며, 시료 5g에 증류수 96.5mL를 넣고 5분간 교반한 후 pH를 측정하였다. 측정 pH값이  $<5.0$ 일 경우에는 Table 3.2의 #1 용액을 사용하고, 만약 pH값이  $>5.0$ 인 경우에는 1N HCl을 3.5mL 넣은 후 유리접시로 덮어  $50^\circ\text{C}$ 로 가열하여 그 온도에서 10분간 유지한다. 용액이 실온까지 식으면 다시 pH를 측정하여 pH가  $<5.0$ 이면 #1 용액을 사용하고, pH  $>5.0$ 인 경우에는 #2 용액을 사용하였다(USEPA, 1992a).

각 조건에 맞게 용매를 선정된 후 7일과 14일 동안 안정화처리된 토양시료 2g과 용매 40mL(1:20)를 항온교반기를 사용하여  $30 \pm 2\text{rpm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ 에서 18시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료된 다음 진탕액을 원심분리하고 여과( $0.45 \mu\text{m}$  membrane filter)하여 여과액에 0.2%  $\text{HNO}_3$ 를 첨가한 후 AAS로 중금속을 분석하였다.

Table 3.2 TCLP Extraction Fluid

Extraction fluid	
pH<5.0	#1 : Add 5.7mL glacial $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ to 500mL of reagents water, add 64.3mL of 1N NaOH, and dilute to a volume of 1 liter. When correctly prepared, the pH of this fluid will be $4.93 \pm 0.05$ .
pH>5.0	#2 : Dilute 5.7mL glacial $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ with reagent water to a volume of 1 liter. When correctly prepared, the pH of this fluid will be $2.88 \pm 0.05$ .

### 3.2.5 비소의 흡착·탈착실험

비소의 흡착·탈착 실험을 위해서 진공광산 인근 지역에서 채취한 깨끗한 토양 약 73g을 glass column(직경:2.5cm, 길이:10cm)에 채웠다. 토양시료가 상승하는 것을 방지하기 위하여 column의 상층부에 glass wool과 glass bead(Glasterchnique MFg, number 3)를 2cm 높이로 채웠다. column에 주입될 As(V) 용액은  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)를 가지고 만들었으며, 비소의 농도는 31.23 mg/L(0.42mmol/L as As)로 하였다. 주입되는 용액의 온도는  $20.0^\circ\text{C} \pm 1.4^\circ\text{C}$ 였다. Fig. 3.3에서와 같은 장치를 통해 As(V) 용액이 column을 연속적으로 통과하도록 했으며, column을 통과해서 나오는 용액(30mL)을 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10, 13, 16, 22, 28, 34, 48시간 후에 각각 채취하였다. 용액의 pH, 전기전도도, 용존산소(DO)를 측정 한 후,  $0.45\ \mu\text{m}$  membrane filter로 여과하여 0.2%  $\text{HNO}_3$ 를 첨가하였다. 용액 중 비소농도는 AAS를 사용하여 측정하였다.

비소 흡착이 steady-state에 이르렀을 때 주입됐던 비소용액을 초순수로 교체하여 비소 탈착 실험을 실시하였다. 초순수의 온도는  $20.2^\circ\text{C} \pm 1.7^\circ\text{C}$ 이었다. 탈착 실험의 경우, column을 통과한 용액을 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10, 13, 16, 22, 28, 34, 48, 51시간 후에 각각 채취하였다. 채취한 용액의 처리 및 분석은 As(V) 흡착 실험과 동일하게 수행하였다.

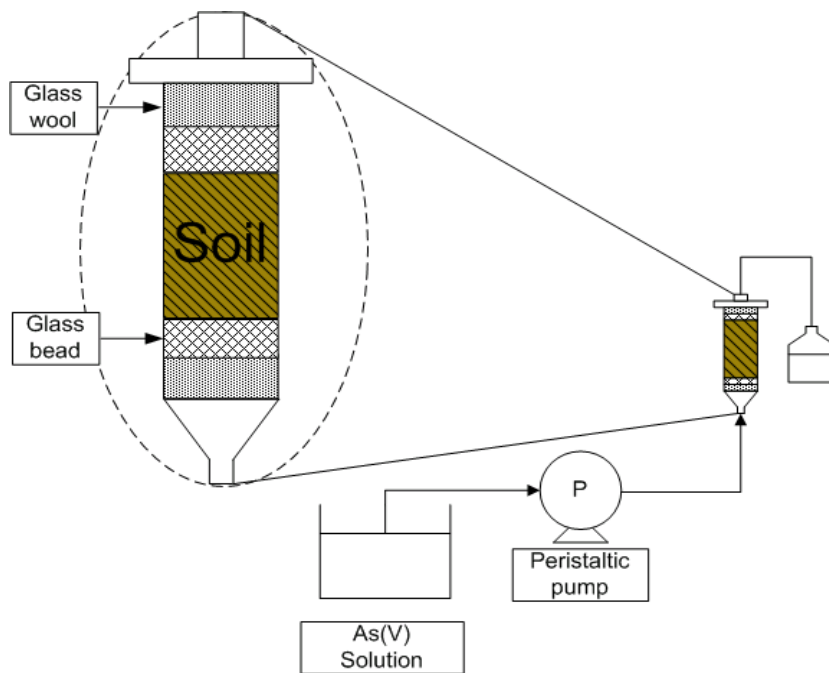


Fig. 3.3 Schematic diagram of As(V) adsorption-desorption experiment

As(III)용액의 흡착·탈착 실험은 Fig. 3.4에서 보는 바와 같이 glove box 내부에서 anoxic 상태로 수행하였고, As(V) 실험에서와 동일한 양의 토양을 사용하였다. column 내의 공기를 제거하기 위해, 토양을 column에 채운 후 질소기체를 3시간 동안 흘려보냈고, 초순수를 질소기체로 6시간 동안 bubbling시킨 후 As(III) 용액을 만들었다. As(III) 용액은  $\text{NaAsO}_2$ (Aldrich)를 가지고 만들었으며, 비소의 농도는  $29.34 \text{ mg/L}$  ( $0.391 \text{ mmol/L}$  as As)이었다. As(III) 흡착 실험에서 주입되는 용액의 온도는  $18.6^\circ\text{C} \pm 2.3^\circ\text{C}$ 이었다. column을 통과해서 나오는 용액(40mL)을 0, 0.38, 0.75, 1.33, 1.77, 2.18, 2.67, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10, 13, 16, 22, 28, 34, 48시간 후에 각각 채취하였



고, 용액의 pH, 전기전도도, 용존산소(DO)를 측정하였다. 채취한 용액 40mL 중 10mL는 총 비소 농도를 측정하기 위해 두고, 나머지 30mL를 가지고 비소의 종 분리(speciation)를 했다. 용액의 pH(4-7)를 조절하고, 음이온 교환수지(AG1-X8, 100 to 200 mesh chloride form)를 이용하여 As(III)와 As(V)를 분리하였다. 용액에서의 총 비소 농도와 분리한 As(III), As(V)의 농도를 AAS로 각각 측정했다.

As(III) 흡착이 steady-state에 이르렀을 때 주입되던 비소 용액을 초순수로 바꾸어 비소 탈착 실험을 실시하였다. column을 통과해서 나오는 용액(40mL)을 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10, 13, 16, 22, 28, 34, 48시간 후에 각각 채취하였다. As(III) 탈착 실험에서 주입되는 용액의 수온은  $20.0 \pm 2.6^\circ\text{C}$ 였다. 여기에 언급한 사항 이외의 실험은 As(V) 흡착·탈착 실험과 동일하게 수행하였다.

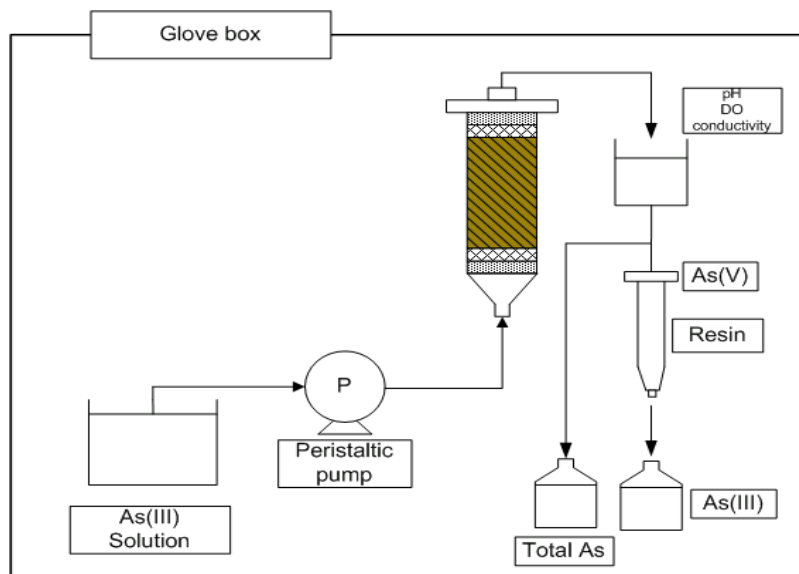


Fig. 3.4 Schematic diagram of As(III) adsorption-desorption experiment

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 토양의 특성 파악

#### 4.1.1 시료의 물리화학적 특성

본 연구에 사용된 시료는 크게 두 가지로써 하나는 진곡광산 인근에서 채취한 광미이다. 다른 하나는 진곡광산에서 충분한 거리를 두고 시료를 채취한 깨끗한 토양이다.

중금속으로 오염된 광미의 물리·화학적인 특성을 Table 4.1에 나타내었다. 광미는 붉은 갈색을 띄고 있었는데, 이는 광미가 산화환경에 있음을 의미한다. 입자크기 분포를 살펴보면, sand( $53\ \mu\text{m} < f < 2\text{mm}$ )의 양이 79.1% 정도로 가장 많았다. Silt와 gravel이 그 다음이고, clay( $f < 2\ \mu\text{m}$ )의 양은 1.1%로 가장 적었다. 광미의 주요 광물 성분은 quartz, chlorite, kaolinite, jarosite, muscovite, pyrite이고, 비소와 중금속을 함유한 광물인 sphalerite, galena, arsenopyrite 등이 확인되었다. 광미의 pH는 4.91이며  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 는 5.05~5.62이었다.

비소의 흡착·탈착 실험에 사용된 깨끗한 토양의 물리화학적인 특성은 Table 4.2에 나타내었다. 입자크기는 대부분  $53\ \mu\text{m}$  이상이었으며, 1~2% 정도의 토양이 이보다 작았다. Clay가 차지하는 비율은 0.16%로 매우 낮았다. 주요 광물 성분은 quartz, kaolinite, montmorillonite, calcite, iron hydroxides이었다. 토양의 pH는 5.04이며,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 는 4.4~4.7이었다. 이 값은 kaolinite의 값(4.6~4.8)에 가까운 수치를 보였다.

Table 4.1. Physical and chemical properties of mine tailings

Property	Unit	mine tailings
Soil size distribution		
Clay (<2 μm)	%	1.1
Silt (<53 μm)	%	14.6
Sand (<2mm)	%	79.1
Gravel (>2mm)	%	5.2
Water content	%	14.3
Major minerals <sup>a</sup>		Qz, Ch, Ka, Ja, Mu, Py
DO	mg/L	3.01
pH <sup>b</sup>		4.91
Conductivity <sup>b</sup>	μ S/cm	1499
CEC	cmol/kg	2.63
pHpzc		5.05-5.62
TC <sup>b</sup>	mg/L	0.75
TIC <sup>b</sup>	μ g/L	4.65
LOI <sup>c</sup>	%	1.59
Major anions <sup>b</sup>		
F <sup>-</sup>	mg/L	0.27
Cl <sup>-</sup>	mg/L	0.33
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	0.19
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	6.12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	323.2

a: Qz: quartz, Ch: chlorite, Ka: kaolinite, Ja: jarosite,  
Mu: muscovite Py: pyrite

b: measured in supernatant of soil suspension  
(soil:solution=1:10 by mass)

c: Loss On Ignition

Table 4.2. Physical and chemical properties of soil samples

Property	Unit	soil
Soil size distribution		
Clay (<2 $\mu$ m)	%	0.16
Silt (<53 $\mu$ m)	%	1.7
Sand (<2mm)	%	52.1
Gravel (>2mm)	%	46.04
Water content	%	4.9
Major minerals <sup>a</sup>		Qz, Mo, Ka, Ah, Ih, Ca
pH <sup>b</sup>		5.04
Conductivity <sup>b</sup>	$\mu$ S/cm	43.1
CEC	cmol/kg	8.93
pHpzc		4.4-4.7
TC <sup>b</sup>	mg/L	9.47
TOC <sup>b</sup>	mg/L	5.84
LOI <sup>c</sup>	%	2.84
Major anions <sup>b</sup>		
F <sup>-</sup>	mg/L	0.17
Cl <sup>-</sup>	mg/L	0.81
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	5.07
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	1.69
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	8.18
Major cations <sup>b</sup>		
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	0.79
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	0.85
Na <sup>+</sup>	mg/L	0.47
K <sup>+</sup>	mg/L	6.15
Metal content <sup>d</sup>		
Fe	wt. %	3.05
Mn	mg/kg	295
Al	wt. %	3.46

a: Qz: quartz, Mo: montmorillonite, Ka: kaolinite, Ah: aluminum hydroxide,  
Ih: iron hydroxide Ca: calcite,

b: measured in supernatant of soil suspension  
(soil:solution=1:10 by mass)

c: Loss On Ignition

d: by total digestion

## 4.1.2 총 중금속 함량

HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl 등의 강산을 이용한 용출법인 EPA 6010방법에 의해 광미에 포함된 중금속 총 함량을 분석하였다. 비소의 농도(6835±122mg/kg soil)가 매우 높았으며 중금속의 경우 납, 아연, 니켈의 농도가 높았다 (Table 4.3). 고농도의 비소 및 중금속 오염지역으로 잘 알려진 구봉광산 광미의 오염농도는 평균적으로 비소에 대하여 5,040mg/kg 정도이며, 납이 2,800mg/kg, 아연이 1,560mg/kg이었다(안주성, 2000). 이와 비교해 보면 진곡광산 광미의 오염 상태가 매우 심각한 수준임을 알 수 있었다.

Table 4.3 Total concentrations of arsenic and metals in mine tailings

concentration(mg/kg soil)							
As	Cd	Pb	Cu	Fe	Zn	Ni	Mn
6835 ±122	17.5 ±0.1	2805 ±75	145 ±1	32425 ±225	3205 ±50	220 ±5	14768 ±138

## 4.1.3 비소의 화학적 결합형태별 분포

광미 내 비소의 화학적 결합형태별 분포는 총 6단계로 이루어진 Samuel Van Herreweghe(2003)의 연속추출법을 이용하여 분석하였다.

본 연구에 사용된 진곡광산 광미에 포함된 비소의 화학적 결합 형태별 분포를 살펴보면 잔류성 형태인 residual fraction(6STEP)의 비율이 약 52% 로 가장 높았으며, 비 잔류성 형태인 easily soluble fraction(1STEP)과 NH<sub>4</sub>F-extractable fraction(2STEP)은 각각 0.21%와 1.11%를 나타내었다. 이는 광미에 포함된 비소가 대부분 오랜 세월을 통

해 강하게 흡착되어 있어서 물과 같은 세척제로는 용출해 내기 어려우며 화학적인 세척제가 필요함을 의미한다. 자세한 실험 결과는 Table 4.4 와 Fig. 4.1에 나타내었다.

Table 4.4 Sequential fractions of arsenic in Jingok mine tailings

	Fraction	%
1STEP	Easily soluble fraction	0.21
2STEP	NH <sub>4</sub> F-extractable	1.11
3STEP	NaOH-extractable fraction	29.63
4STEP	Reducible fraction	2.29
5STEP	Acid soluble fraction	13.96
6STEP	Residual fraction	52.79

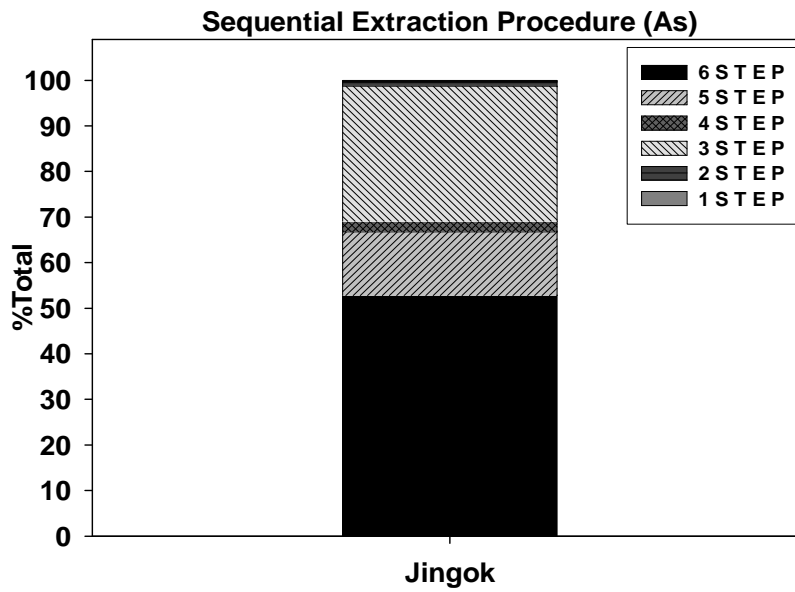


Fig. 4.1 Sequential fractions of arsenic in Jingok mine tailings (1STEP:easily soluble fraction, 2STEP: $\text{NH}_4\text{F}$ -extractable fraction, 3STEP: $\text{NaOH}$ -extractable fraction, 4STEP:reducible fraction, 5STEP:acid soluble fraction, 6STEP:residual fraction)

## 4.2 토양세척기법을 이용한 비소의 처리

### 4.2.1 최적 세척제 및 최적 농도 결정 실험

본 실험이 진행되는 동안 각각의 세척제 및 농도에서 pH값을 측정하였다. 세부적인 pH값들은 Table 4.5에 나타내었다. 10가지 세척액의 pH는 0.71부터 10.63까지 다양했지만 각 세척액의 농도별 pH 차이는 크지 않았다. 세 가지 산(phosphoric acid, citric acid, oxalic acid)의 pH는 세 가지 농도에서 모두 2 이하이었다. 그 중에서 oxalic acid의 pH가 가장 낮았다(0.71-1.17). potassium phosphate, sodium citrate, ammonium acetate, ammonium oxalate와 같은 염의 pH는 5.22-8.93이었고, sodium metabisulfite의 pH는 3.14-3.48이었다. Hydroxylamine의 pH는 가장 높았다(9.59-10.63). 본 실험에서 다양한 pH의 세척액을 사용했을 때 비소와 중금속의 용해 정도는 달라지고 효율 또한 영향을 받는 것으로 보였다.

Fig. 4.2는 농도별 세척실험의 결과를 나타낸 것으로 4시간동안 세척한 결과 비소와 대부분의 중금속에 대하여 세척효율이 비교적 높게 나타난 세척제는 phosphoric acid, citric acid, oxalic acid, sodium metabisulfite였다.

Phosphoric acid는 As(~65%), Cd(~100%), Zn(~60%)에 효과적이었으며, citric acid는 Cd(~80%), Pb(~51%)에 대한 용출율이 높았으며, oxalic acid는 As(~72%)뿐만 아니라, Cd(~80%), Pb(~65%), Cu(~89%), Zn(~76%)과 같은 중금속에 대해 높은 세척 효율을 나타내었다. Sodium metabisulfite는 Cd(~100%), Ni(~68%)에 대해 높은 효율을 나타내었다. 한편, Fe은 1M phosphoric acid와 oxalic acid에서 세척효율이 각각 40.7%, 54.1%로 다소 많은 양이 용출되어 나왔으며 그 외 대부분의 세



---

척제에서는 10% 미만이 용출되었다. Mn의 경우에는 oxalic acid에서 96.7%까지 세척효율을 나타내었으며 sodium metabisulfite에서도 99.8%의 높은 세척효율을 나타내었다.

Table 4.5. pHs of solutions after the soil washing for 4h and 8h

Washing reagents	Conc. (M)	pH		
		initial	after 4h	after 8h
Phosphoric acid	0.25	1.46	1.43	1.40
	0.50	1.17	1.32	1.33
	1.00	0.88	1.10	1.22
Potassium phosphate	0.25	8.77	8.71	8.73
	0.50	8.79	8.91	8.84
	1.00	8.93	8.98	8.95
Sodium citrate	0.25	8.32	7.98	7.97
	0.50	8.34	8.12	8.06
	1.00	8.44	8.25	8.20
Citric acid	0.25	1.94	1.90	1.93
	0.50	1.63	1.75	1.71
	1.00	1.37	1.48	1.53
Ammonium acetate	0.25	6.95	6.83	6.81
	0.50	6.99	6.96	6.95
	1.00	7.13	7.07	6.98
Ammonium oxalate	0.09	5.22	5.86	6.78
	0.18	5.38	7.16	7.18
	0.35	5.32	6.32	6.99
Oxalic acid	0.25	1.17	1.16	1.12
	0.50	0.86	1.03	0.99
	1.00	0.71	0.80	0.92
Hydroxylamine	0.25	9.59	9.42	9.41
	0.50	10.30	10.06	10.19
	1.00	10.63	10.42	10.45
Water	-	5.70	6.07	6.08
	-	5.63	6.18	6.01
	-	5.63	6.63	6.40
Sodium metabisulfite	0.25	3.48	3.38	2.77
	0.50	3.31	3.35	3.45
	1.00	3.14	3.98	3.66

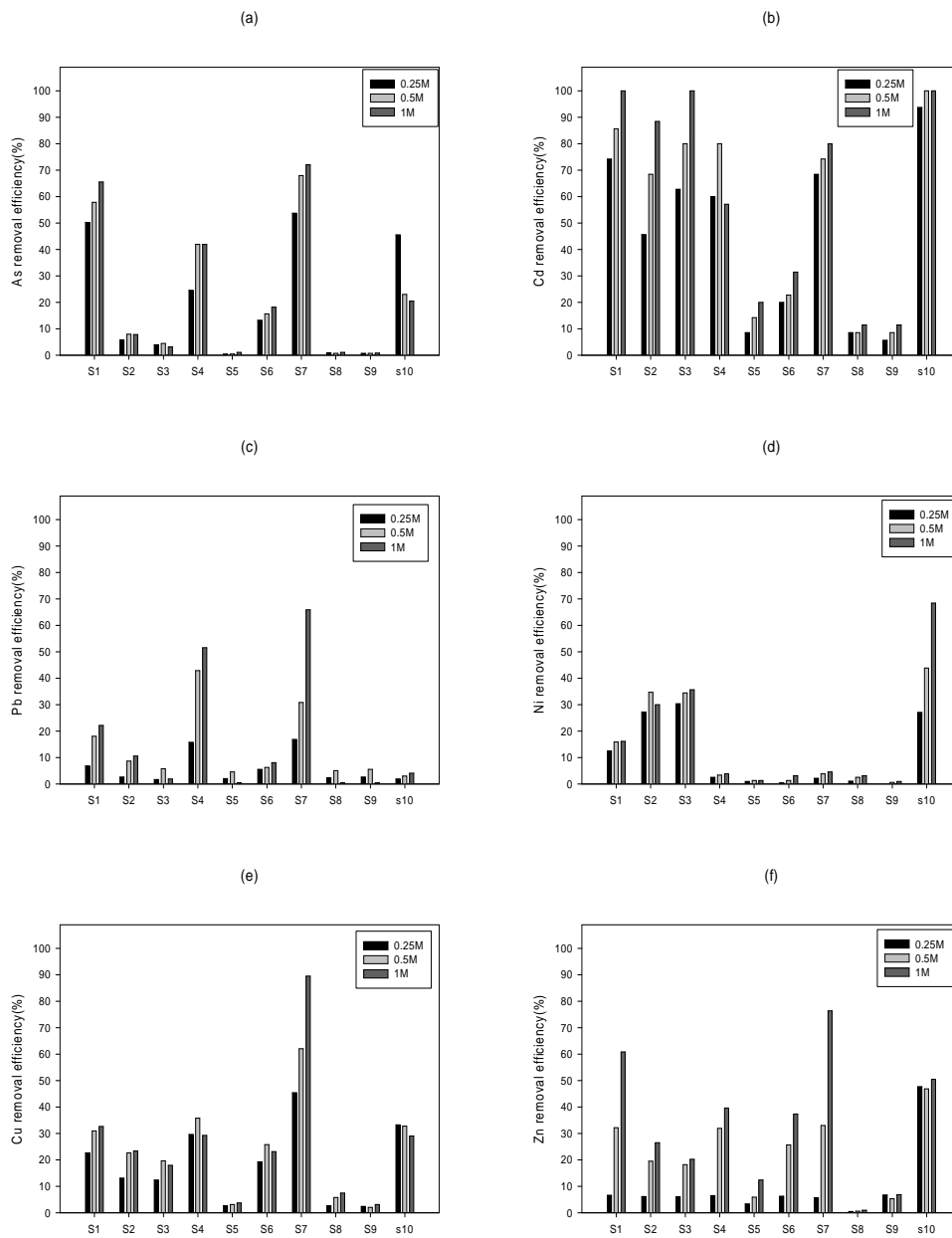


Fig. 4.2. Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to the washing reagent at three concentrations(S1:phosphoric acid, S2: potassium phosphate, S3:sodium citrate, S4: citric acid, S5: ammonium acetate, S6: ammonium oxalate, S7: oxalic acid, S8: hydroxylamine, S9: water, S10: sodium metabisulfite)

#### 4.2.2 토양과 세척제의 혼합비 실험

Fig. 4.3은 오염토양과 세척제의 혼합비를 변화시키면서 수행한 세척실험의 결과를 나타낸 것이다. 다른 세척제에 비해 우수한 효과를 나타낸 4가지 세척제(phosphoric acid, citric acid, oxalic acid, sodium metabisulfite)를 사용하였다. 전체적인 경향은 오염토양과 세척제의 혼합비가 증가할수록 세척효율은 증가되는 것으로 나타났다. 그러나 세척제의 부피 증가에 따른 세척효율의 변화는 세척제에 따라 차이를 나타내었다.

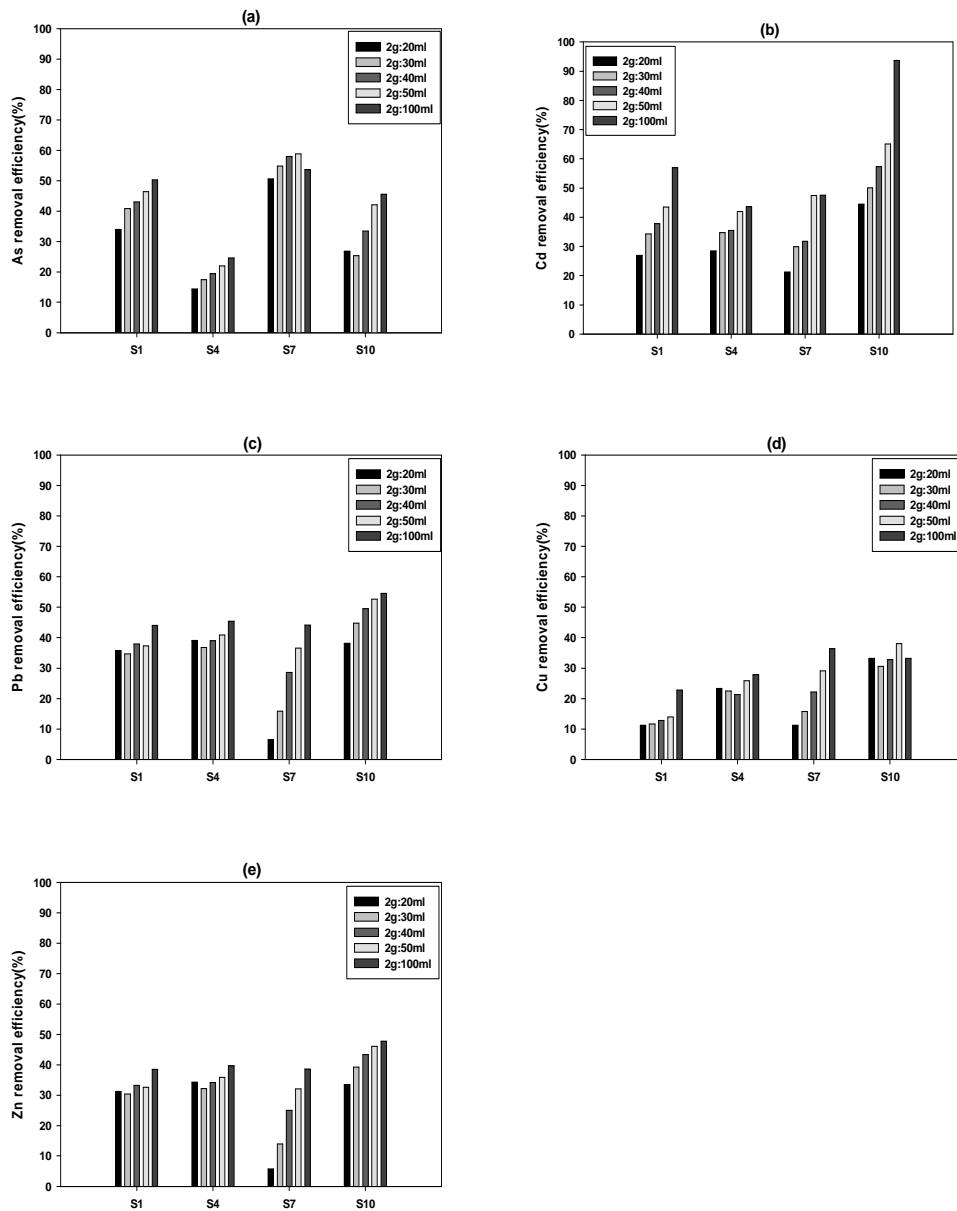


Fig. 4.3. Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to the soil/liquid ratio (S1:phosphoric acid, S4: citric acid, S7:oxalic acid, S10:sodium metabisulfite)

#### 4.2.3 최적 세척시간 결정 실험

Fig. 4.4는 세척시간을 30분부터 4시간까지 30분단위로 변화시켰을 때 나타나는 세척효율의 변화를 표시한 것이다. 대부분의 실험에서, 4시간 반응했을 때 용출되는 양의 약 68~81%가 반응 30분 이내에 세척되어 나왔다. 예를 들면, oxalic acid는 비소와 대부분 중금속에 대해 시간에 따라 세척효율(43~51%)이 크게 달라지지 않았다. 즉, 세척을 시작한 지 30분 이내에 상당량의 비소와 중금속이 세척제와 반응하여 제거되는 것을 의미하는 것으로, 이를 full-scale 세척공정에 적용할 경우 경제적인 효과를 높일 수 있는 운전인자라고 사료된다. 그러나 본 연구에서는 토양세척을 통해 비소를 가급적 많이 용출시켜 다음 단계인 중금속의 안정화에서 비소가 영향을 미치지 못하게 하는 것이 필요하므로 90분이 적당하다는 결론을 내렸다.

oxalic acid의 결과와는 달리 sodium metabisulfite와 citric acid의 경우 각각 As와 Pb에 대해 30분 이내에 10% 미만의 낮은 세척율을 보이다가 시간이 지나면서 효율이 증가하여 4시간 후에는 30%~50%의 세척 효율을 나타내기도 했다. 이 결과는 세척제의 종류에 따라 반응 시간 변화가 세척효율에 영향을 미치는 정도가 다르므로 현장에서 토양세척기법을 적용할 때 이 점을 고려해야 함을 알려준다.

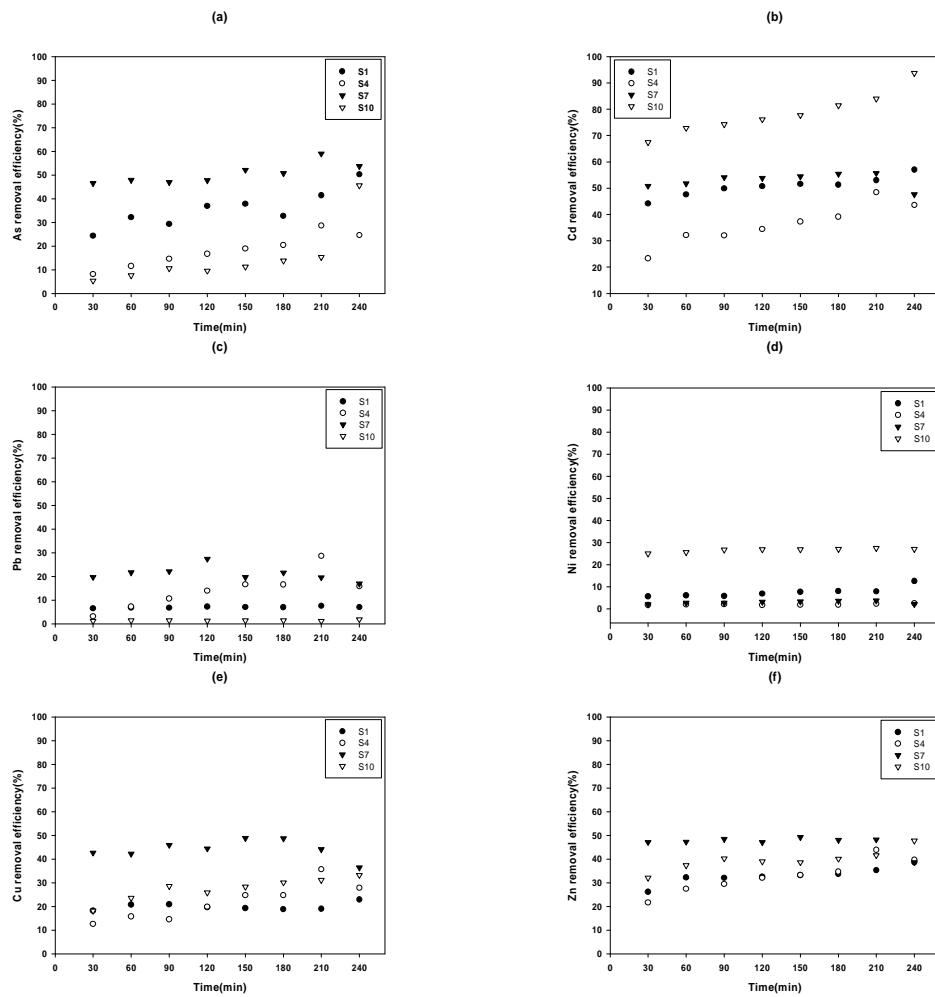


Fig. 4.4. Removal efficiency of arsenic and heavy metals according to the washing period(S1:phosphoric acid, S4: citric acid, S7:oxalic acid, S10:sodium metabisulfite)

## 4.2.4 혼합 세척제를 이용한 세척실험

Fig. 4.5는 두 가지 세척제를 혼합해서 사용했을 때의 결과를 단일 세척제의 경우와 비교한 결과를 나타낸 것이다. Cd와 Zn에 대해서는 단일 세척제를 사용했을 때 보다 혼합했을 때 세척 효율이 높게 나타났다. 특히 Zn의 경우에는 3가지 혼합 세척제(MR-A, MR-B, MR-C)모두에서 단일 세척제를 사용했을 때 보다 2.3~2.9배 높은 세척효율을 나타내었다. 한편, As와 다른 중금속의 경우는 단일 세척제와 혼합 세척제의 효율 차이가 거의 없었다.

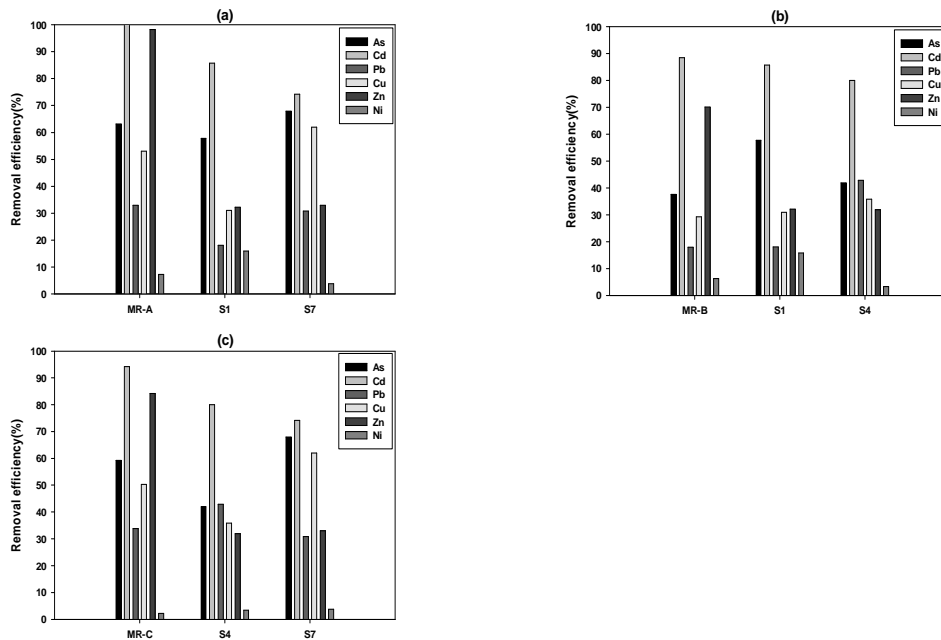


Fig. 4.5. Removal efficiency of arsenic and heavy metals for the single and mixed washing reagents(S1: phosphoric acid, S4: citric acid, S7: oxalic acid, MR-A: phosphoric acid + oxalic acid, MR-B: phosphoric acid + citric acid, MR-C: citric acid + oxalic acid)



### 4.3 세척폐액 처리 실험

세척실험이 완료된 후 세척제와 토양을 고액분리하였다. 토양세척 후 발생한 다량의 비소와 중금속이 포함되어 있는 폐액을 처리하기 위하여 침전실험을 하였다. 폐액으로부터 비소와 중금속을 효과적으로 분리해 낼 수 있다면, 현장에 적용하였을 경우 최종 폐기물의 양을 현격히 줄일 수 있을 뿐만 아니라 정화된 폐액을 다시 세척에 사용함으로써 비용 부담까지 줄일 수 있기 때문에 매우 의미 있는 실험이다.

침전에 대한 자세한 결과는 Table 4.6과 Fig. 4.6에 나타내었다. 비소는 30일 침전시켰을 경우 침전율이 약 30% 정도였으며, 대부분은 용액 속에 존재하는 것으로 나타났다. 중금속에 대해서는 침전율이 카드뮴(89%), 구리(95%), 납(84%), 아연(99%), 철(91%), 망간(72%) 등이었다. 특히 아연의 경우 대부분이 침전되는 효과를 나타내었다.

Table 4.6. Variations of concentrations of arsenic and heavy metals in wastewater with time after the soil washing

unit		supernatant (initial)	supernatant (after 2day)	supernatant (after 4day)	supernatant (after 30day)
As	mg/L	259.59	256.15	250.88	180.94
Cu	mg/L	2.93	1.52	0.22	0.16
Cd	mg/L	0.42	0.33	0.16	0.05
Pb	mg/L	14.80	10.56	4.89	2.42
Zn	mg/L	65.80	18.08	0.44	0.14
Fe	mg/L	628.70	546.80	489.50	52.00
Mn	mg/L	398.2	348.6	280.8	108.8

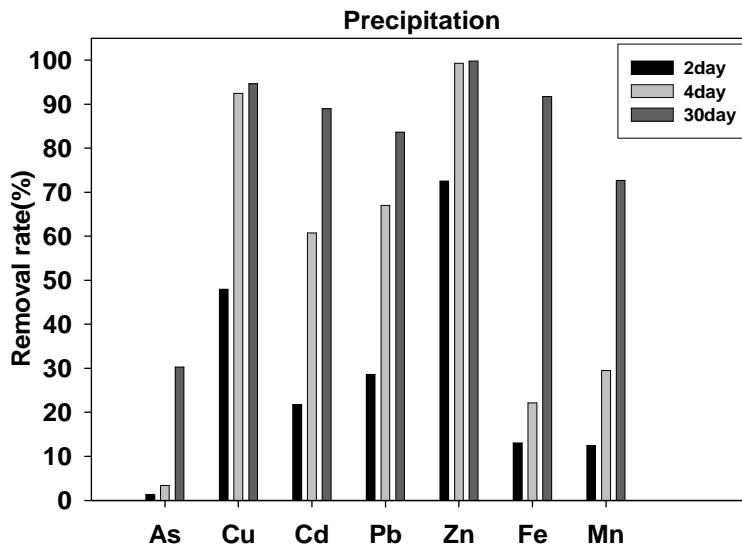


Fig. 4.6. Removal rates of arsenic and heavy metals in wastewater without treatment

자연 침전에 의해 제거하기 어려운 비소를 sodium hydroxides를 이용하여 침전제거하고자 하였다. 실험 결과 용액 중 비소의 농도는 pH1에서부터 pH7까지는 거의 변화가 없었으나 pH 7 이후부터 급격히 낮아지기 시작하였으며, pH9~10사이에서 대부분의 비소가 제거 되어 농도가 거

의 0에 가까웠다. 그러나 pH 10을 넘어서게 되면 침전되었던 비소가 다시 용해되어 용액 중 비소 농도를 증가시키는 결과를 낳았다. 이는 비소의 침전을 위해서는 pH 조절이 매우 중요하다는 것을 의미한다.

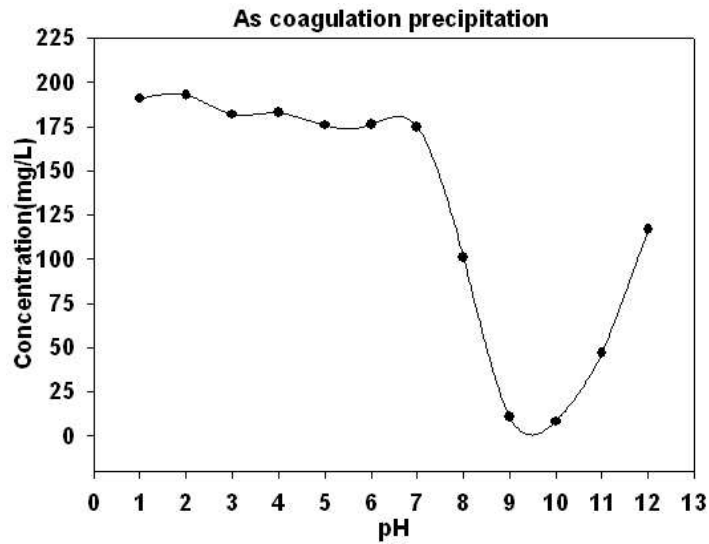


Fig. 4.7. Concentration of arsenic in wastewater according to the pH after the soil washing

#### 4.4 안정화기법을 이용한 중금속 처리

중금속 오염토양에 대한 처리 방법으로 선택한 안정화기법의 안정성을 시험하기 위하여 TCLP 용출시험법을 적용하였다. 7일과 14일의 안정화 기간동안 토양에 대해 첨가된 calcium phosphate의 비를 각각 0.1wt%, 0.5wt%, 1.0wt, 10wt%로 하였을 때, pH 변화와 TCLP에 의한 용출정도를 알아보았다.

먼저 Table 4.7에 나타나 있는 토양의 pH 변화를 살펴보면, 토양세척으로 인해 낮아졌던 pH가 안정화를 통해 상당히 높아졌으며, 안정화기간 보다는 calcium phosphate의 첨가량에 따라서 뚜렷한 pH의 차이가 나타남을 볼 수 있다. 예를 들면, 10wt% CaHPO<sub>4</sub>, 7day의 경우에 pH를 5.85까지 증가시켰는데 이는 오염지역에서 채취한 후 아무런 처리를 하지 않은 토양 시료에서 얻은 값인 pH4.91(평균)보다도 오히려 높은 값이다. 이 정도의 pH는 대부분의 침엽수 및 참나무류, 단풍나무류, 피나무류 등의 식물이 서식 가능한 영역으로서 자연계로 회귀될 수 있는 최소 기준치를 만족했다는 것을 의미한다(임업연구원, 1987).

Table 4.8에 나타나 있는 TCLP결과와 Table 4.9에 나타나 있는 비소 및 중금속의 용출억제 효과를 살펴보면, 대부분의 중금속이 첨가되는 calcium phosphate의 양에 따라 최고 ~87.1%(Cd), ~97.9%(Cu), ~99.7%(Pb), ~99.4%(Zn)까지 용출억제효과를 나타내었으며, 이 경우 TCLP의 용출기준치 역시 만족하는 것으로 나타났다. 반면 As의 경우 안정화제의 양이 증가함에 따라 용출억제력이 다소 낮아져 효율이 최대 99.4%에서 최소 93.1% 정도로 나타났다. 안정화기간이 7일 일 때 보다 14일의 경우 더 효과적으로 기준치를 만족하는 것으로 나타났으며, 이는 Theodoratos et al., (2002), Wang et al., (2001)의 연구와 유사한 결과이다.

As의 경우 토양세척을 통해 많은 양이 이미 추출되었으나, TCLP 결과 소량의 비소가 여전히 용출되어 나오는 것을 알 수 있었다. 특히 calcium phosphate의 양이 증가함에 따라 As의 용출량도 약간 증가되었다. 그러나 93.1%(10wt% calcium phosphate, 7day)이상의 용출 억제효과를 나타내었으며, 용출된 비소의 농도는 2.95mg/L로 TCLP기준치인 5.0mg/L을 만족하는 수준이었다.

Cd의 경우 첨가제의 양을 달리한 모든 경우에 대하여 TCLP기준치인 1mg/L를 만족하였으며, 첨가제의 양에 따른 용출억제력의 증가폭이 다른 중금속에 비해 가장 높았으며, 0.1wt%와 10wt%를 비교했을 때 74.2%에서 87.1%로 용출억제력이 향상되었다. 그러나 본 연구에서는 카드뮴의 총 함량이 3.05mg/kg으로 다소 낮기 때문에 효율의 차이가 크게 나타났을 수 있으며 고농도로 오염되어 있을 경우에는 다른 결과를 나타낼 수도 있을 것으로 판단된다.

구리의 경우 TCLP기준치가 설정되어있지 않으나 10wt% calcium phosphate를 첨가한 경우 0.04mg/L의 용출 농도를 나타내었으며, 이 값은 97.9% 용출억제력에 해당하는 수치이며 이는 매우 안정된 상태로 존재한다는 것을 의미한다.

납의 경우 안정화기법을 적용하기에 앞서 분석한 총 함량이 약 2012mg/kg으로 매우 높았으며, 이 때문에 calcium phosphate의 첨가량이 0.1wt%, 0.5wt%, 1.0wt%일 때의 용출량이 TCLP기준치인 5.0mg/L를 초과하는 것으로 나타났다. 그러나 첨가량을 늘려 10wt%로 한 경우에는 기준치를 만족하였으며, 이때 99.7%의 용출억제 효과를 나타내었다. 만일 저농도의 납 오염토양을 처리한다면 이보다 낮은 첨가량에 의해서도 우수한 용출억제효과를 나타낼 것이라고 예상한다.

아연의 경우에도 99.4% 이상의 용출억제효과를 얻었는데, 구리와 마찬가지로 TCLP기준치가 없으나, 총 함량이 830mg/kg인 것을 감안하면

아연이 효과적으로 안정화되었다고 판단된다.

Table 4.7. pHs of soils after the stabilization according to the concentration of calcium phosphate

	0.1wt% CaHPO <sub>4</sub>	0.5wt% CaHPO <sub>4</sub>	1.0wt% CaHPO <sub>4</sub>	10wt% CaHPO <sub>4</sub>
7day	4.34	4.52	4.72	5.85
14day	4.73	4.63	4.70	5.71

Table 4.8. Concentrations of arsenic and heavy metals in solution after TCLP

	Regulatory level	0.1wt% CaHPO <sub>4</sub>		0.5wt% CaHPO <sub>4</sub>		1.0wt% CaHPO <sub>4</sub>		10wt% CaHPO <sub>4</sub>	
		7day	14day	7day	14day	7day	14day	7day	14day
unit	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
As	5.0	0.39	0.26	0.75	0.51	0.91	0.75	2.95	1.94
Cd	1.0	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02
Cu	-	0.29	0.25	0.24	0.24	0.21	0.22	0.07	0.04
Pb	5.0	16.04	15.2	14.67	12.50	8.98	10.54	0.26	0.27
Zn	-	7.08	6.64	5.79	5.41	4.54	4.29	0.80	0.25

Table 4.9. Efficiency of stabilization for arsenic and heavy metals

	0.1wt% CaHPO <sub>4</sub>		0.5wt% CaHPO <sub>4</sub>		1.0wt% CaHPO <sub>4</sub>		10wt% CaHPO <sub>4</sub>	
	7day	14day	7day	14day	7day	14day	7day	14day
unit	%	%	%	%	%	%	%	%
As	99.1	99.4	98.2	98.8	97.9	98.2	93.1	95.4
Cd	67.7	74.2	74.2	74.2	74.2	80.7	87.1	87.1
Cu	85.0	88.1	87.6	89.1	88.4	90.2	96.4	97.9
Pb	84.1	84.9	85.5	87.6	93.1	89.5	99.7	99.7
Zn	82.9	84.0	86.1	84.6	84.2	84.8	93.3	99.4

## 4.5 비소 흡착·탈착 실험

실험이 수행되는 동안 As(V)와 As(III)가 토양에 흡착·탈착되는 정도에 영향을 줄 수 있는 인자들을 계속 측정했으며, 그 결과 값은 Fig. 4.6과 같다. As(V)의 흡착·탈착 실험에서 주입되는 용액 및 초순수의 유속은 1.00-1.87 mL/min, As(III)의 흡착·탈착 실험에서는 1.00-2.88 mL/min로 거의 일정하게 유지되었다. 전기전도도(EC)는 As(V)와 As(III) 모두에서 흡착 실험 시작 후 6시간(600mL)까지 급격히 감소하다가 이후 일정했다(Fig. 4.8(a)). pH의 경우 흡착·탈착 실험 초기에 8.41~9.17이었다가 급격히 감소해서 계속 6~7정도를 유지했다(Fig. 4.8(b)). DO는 As(V) 실험에서 7.00~8.20mg/L, As(III) 실험에서 1.72~2.99mg/L이었는데 이는 실험이 각각 oxic 상태와 anoxic 상태에서 진행되었음을 의미한다.

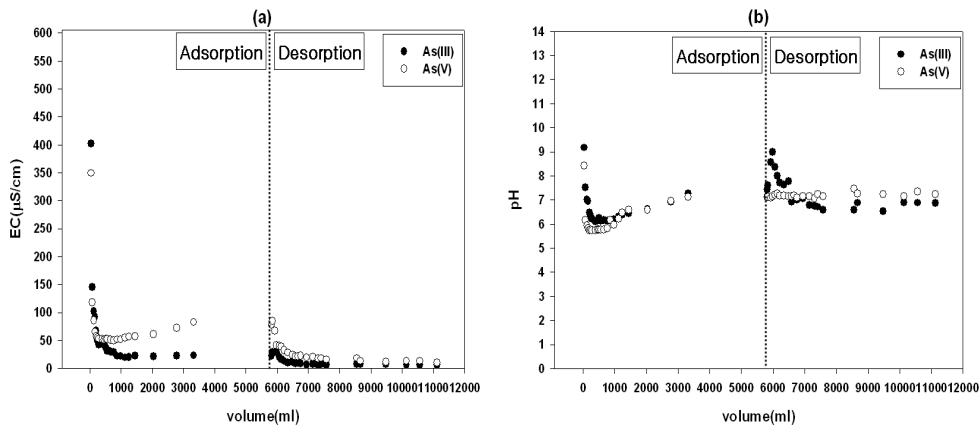


Fig. 4.8. EC and pH in pass-through solution during the adsorption-desorption of As(V) and As(III)

Fig. 4.9는 As(V)와 As(III)의 흡착과 탈착이 진행되는 동안 column을 통과한 용액 중의 비소 농도와 초기 농도의 비를 나타낸 것이다. As(V)의 경우, 흡착 실험에서 주입한 용액의 부피가 370mL(4시간)가 될

때 까지 농도비가 급격히 증가하였다. 약 900mL(9시간) 이후부터 준평형상태에 도달하였고, 이후 5600mL(48시간)까지 서서히 steady-state에 이르렀다. 주입수를 초순수로 바꾼 탈착과정에서는 5630mL(30분) 이후부터 농도비가 급격히 감소하다가 6100mL(6시간)이후 서서히 steady-state에 도달하는 것으로 나타났다. 이 결과는 As(V)가 토양에 흡착·탈착하는 과정이 6~9시간 내에 완결되며, 다른 흡착반응에 비해 느린 반응임을 보여준다.

As(III)의 경우, 흡착·탈착 실험 전 과정에서 대부분(85%~88%)이 As(III)로 존재하였으며, 이는 실험이 환원상태에서 안정적으로 수행되었다는 것을 의미한다. As(III) 흡착실험에서는 As(III)용액이 주입된 후 240mL(2.2시간)까지 농도가 급격히 증가하였으며, 약 390mL(3.5시간) 이후부터 준평형상태에 도달하였다. 이후 5800mL(48시간)까지 steady-state에 도달하였다. 주입수를 초순수로 바꾼 탈착과정에서는 5800mL(30분) 이후부터 농도비가 급격히 감소하다가 6200mL(2.5시간) 이후 서서히 steady-state에 도달하는 것으로 나타났다.

As(V)와 As(III)의 흡착·탈착 반응을 비교해 보면 As(V)는 흡착이 진행되어 steady-state에 도달하는데 걸리는 시간이 As(III)에 비해 더 길다. 즉, 반응이 더 느리게 일어난다. 탈착 과정에서도 마찬가지로 이 As(V)와 As(III)가 토양에 결합하는 메커니즘과 결합력에 차이가 있기 때문이다. 김(2003) 등은 이전에 As(V)의 흡착을 batch 실험으로 수행하였다. 동일한 토양으로 비소의 농도를 같게 해서 실험했을 때 초기 8시간 이내에 대부분의 As(V)가 흡착되었으며, 이후 천천히 평형에 이르렀다. 그 결과는 본 연구에서 수행한 column 실험 결과와 매우 유사한 경향을 나타내었다.



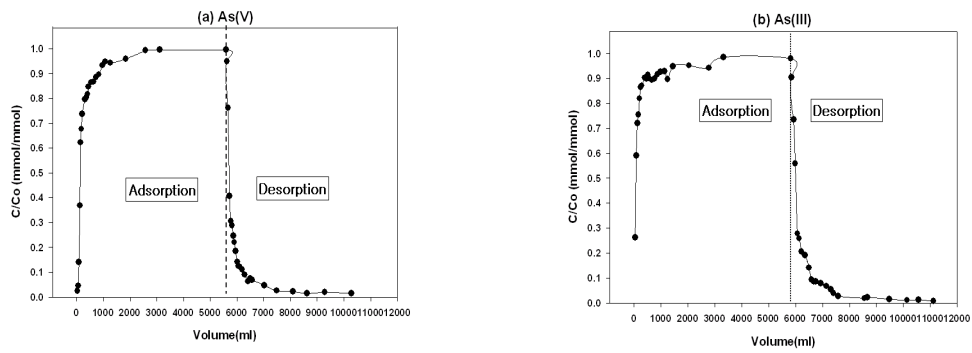


Fig. 4.9. Ratio of arsenic concentration in pass-through solution to its initial concentration during the adsorption-desorption of As(V) and As(III)

## 5. 결론

본 연구에서는 고농도의 비소와 중금속으로 오염된 토양(광미)을 토양세척과 안정화기법을 이용하여 성공적으로 복원하였다. 우선 중금속에 비해 처리가 어려운 비소를 토양세척기법을 이용하여 토양으로부터 분리해낸 후 용액 상에서 침전처리하였으며, 토양에 남아있는 중금속은 안정화기법을 적용하여 이동성을 제어하였다. 본 연구의 세부적인 결론은 다음과 같다.

1) Oxalic acid를 세척제로 사용했을 때 비소의 세척효율은 72%이었다. 연속추출실험 결과는 비소의 50% 이상이 residual fraction으로 존재함을 보여주었다. 이와 같이 토양과 강한 결합을 하는 비소의 세척효율이 높은 것은 oxalic acid가 유기리간드로 작용해서 토양으로부터 분리된 중금속과 착물을 형성하기 때문이라고 사료된다.

2) 토양세척에서 발생하는 폐액 중 비소는 pH를 9-10으로 조절해서 99% 이상 침전처리되었으며, 중금속은 자연침전만으로도 80%까지 제거되어 세척수 재사용의 가능성을 보여주었다.

3) 토양세척 후 토양에 잔류하는 중금속을 10wt% CaHPO<sub>4</sub>를 사용하여 안정화처리 한 결과 Cu, Pb, 그리고 Zn이 98% 이상 용출억제 되었으며 토양의 최종 pH가 6정도까지 증가하여 복원된 토양을 다른 처리 없이 자연계로 되돌릴 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 6. 참고문헌

강정우, “Phosphate를 이용한 군부대 중금속 오염토양의 안정화”,  
광운대학교 석사학위논문(2002)

과학기술부, “환경복원 및 재생기술 : 폐광산 복원기술”,  
연구보고서(1999)

김명진, “지질 환경재해 및 복원기술:중금속 오염토양의 정화 및  
복원”, 한국자원공학회·한국지하수토양환경학회·대한광업진흥공사 공동  
학술 심포지엄 pp.117-141(2002)

김명진, 안규홍, 정예진, “토양에서 비소흡착: 반응속도 및  
흡착평형”, *대한환경공학회지*, Vol.25, No.4, pp.407-414(2003)

김정대, “Soil washing을 이용한 폐광산에서 발생하는 광미 및  
주변오염토양처리”, 건국대학교 박사학위논문(2002)

백정선, 현재혁, 조미영, 김수정, “세척을 통한 중금속(Cd, Zn)으로  
오염된 토양의 정화”, *한국토양환경학회지*, Vol.5, No.1, pp.45-54  
(2000)

안주성, “금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물  
격리저장 처리기법”, 서울대학교 박사학위논문(2000)

이용호, “In-Situ soil flushing을 위한 오염토양 내 중금속의 제거에 관한 연구”, 한양대학교 석사학위논문(1998)

이동호, 박옥현, “저분자 유기산을 이용한 폐금속광산 주변토양 정화”, *한국토양환경학회 추계학술대회논문집*(1998)

임업연구원, “한국수목도감” (1987)

정동철, 이지희, 최상일, “중금속에 의해 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구”, *한국토양환경학회지*, Vol.2, No.2, pp.53~60 (1997)

정익재, “폐금속 광산 광미의 중금속 불용화”, 서강대학교 공학박사학위논문(2001)

한국과학기술연구원, “폐광산 복원기술, 환경복원기술자료집I”(1997a)  
환경부, “토양복원기술 및 사례집”,(2002)

환경부, “폐금속광산 토양오염실태 일제조사(충북권역)”,(2004)

Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., McHardy, W.J., "Chemical and mineralogical forms of Cu, and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, *Canada Environmental Pollution*, **91**, pp.11-19(1996)

Alam, M.G.M., Tokunaga, S., Mekawa, T., "Extraction of arsenic in a synthetic a arsenic-contaminated soils using phosphate",

*Chemosphere*, **43**(8), pp.1035-1041(2001)

Alloway, B.J., "Heavy meta in soils", John Wiley & Sons, Inc.(1990)

Barona, A., Aranguiz, I., Elias, A., "Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: Implications for the effectiveness of futher clean up precedures", *Environmental Pollution*, **113**, pp.79-85(2001)

Barona, A., and Etxebarria, B., "Themogracity study of sequential fractions of soils", *Fresenius Environmental Bulletin*, **5**, pp.598-603(1996)

Belzile, N., Lecomte, P., Tessier, A., "Testing readsorption of trace elements during partial chemical extraction of bottom sediments", *Environmental Science and Technology*, Vol.**23**, pp.1015-1020(1989)

Boyle, J.R., Hong, A., "Chelating extraction of lead and copper from an authentic contaminated soil using N-(2-acetamido)-iminodiacetic acid and S-carboxymethyl-L-cysteine", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.**41**, pp.147-160(1974)

Brady, N., "The nature and properties of soils", 10th ed., Maxwell Macmillan, New York, pp.358-361(1990)

Chlopecka, A., "Assessment of form of Cd, Zn, and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland", *The Science of the Total Environment*, Vol. **188**, pp.253-262(1996)

Cline, S.R., "Efficiency of Soil Washing/Flushing Solutions for the Remediation of Lead Contaminated Soils", Master Thesis, The College of Engineering West Virginia University, USA(1993)

Cline, S.R., and Reed, B.E., "Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. **121**, No.10, pp.700-705(1995)

Chaiyaraksa C. and Sriwiriyanuphap N., "Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ", *Chemosphere*, Vol. **56**, pp.1129-1135(2004)

Elliott, H.A., M.R. Liberati. and C.P. Huang, "Competitive adsorption of heavy metals by soils", *J. Environ. Qual.*, **15(3)**, pp214-219(1986)

Evanko, C.R., and D.a. Dzombak, "Technology evaluation report: remediation of metals-contaminated soils and groundwater", Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh,

---

PA.(1997)

Freeman, H.M. and Harris, E.F., "Soil washing treatment",  
*Hazardous Waste Remediation : Innovative Treatment Technologies*  
edited by Freeman, H.M. and Harris, Technomic Publishing Company,  
Inc., pp.103-112(1995a)

Fuller, W.H. and Warrick, A.W., "Soil in waste treatment and  
utilization", CRC Press, Inc.(1985)

Grove, J.H., Fowler, C.S., and Sumner, M.E., "Determination of the  
charge character of selected acid soils", *Soil Science Society of  
America Journal*, **46**, 32-38(1982)

Harter, R.D., "Effect of soil pH on Adsorption of lead, copper,  
zinc, nickel", *Soil Science Society America Journal*, Vol.**47**,  
pp.47-51(1983)

Ho, M.D., and Evans, G.J., "Sequential extraction of metal  
contaminated soils with radiochemical assement of readsorption  
effects", *Environmental Science & Technology*, Vol.**34**, No. 6,  
pp.1030-1035(2000)

Kramer, J.R., and Allen, H.E., "Metal speciation:theory, analysis  
and application", Lewis Publishers, Chelsea(1998)

---

Linn, J.H., and Elliott, H.A., "Mobilization of Cu and Zn in contaminated soil by nitrilotriacetic acid", *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. **37**, pp.449-458(1988)

Lo, I.M.C., Yang, X.Y., "Removal and redistribution of metals from contaminated soils by a sequential extraction method", *Waste Management*, Vol. **18**, pp.1-7(1998)

Manful, G., "Occurrence and Ecochemical Behavior of Arsenic in a Goldsmelter Impacted Area in Ghana". PhD dissertation, Centrum voor milieusaneringen aan de RUG.(1992)

McBride, M.B., Sauve, S., and Hendershot, W., "Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils", *European Journal of Soil Science*, Vol. **48**, pp.337-346(1997)

Nirel, P.M.V., and Morel, F.M.M., "Pitfalls of sequential extractions", Technical Note, *Water Research*, Vol. **24**, No. 8, pp.1055-1056(1990)

Peters, R.W., "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, **66**, pp.151-210(1999)

Pierzynski, G.M., Schwab A.P., "Bioavailability of zinc, cadmium and lead in a metal-contaminated alluvial soil". *Journal of*



---

*Environmental Quality*, **22**, pp.247-254(1993)

Quevauviller, Ph., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J.F., Fiedler, H.D., Griepink, B., "Evaluation of sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **349**, pp.808-814(1994)

Raksasataya, M., Langdon, A.G., Kim, N.D., "Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods, *Analytica Chimica Acta*, Vol.**332**, pp.1-14(1996)

Raksasataya, M., Langdon, A.G., Kim, N.D., "Inhibition of Pb redistribution by two complexing agents(Cryptand and NTA) during a sequential extraction of soil models", *Analytica Chimica Acta*, Vol.**347**, pp.313-323(1997)

Ramos, L., Hernandez, L.M., Gonzalez, M.J., "Sequential fraction of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Donana National Park", *Journal of Environmental Quality*, Vol.**23**, pp.50-57(1994)

Reddy, K.R., and Chinthamreddy, S. Comparison of Extractants for Removing Heavy metals from Contaminated Clayey Soils, *Soil and Sediment Contamination*, **9**(5), pp.449-462(2000)

Reed, B.E., Berg, M.T., Thompson, J.C., and Hatfield, J.H.

“Chemical Conditioning of Electrode Reservoirs during Electrokinetic Soil Flushing of Pb-Contaminated Silt Loam” , *Journal of Environmental Engineering*, Vol.121, No.11, pp.805-815(1995)

Semer, R., and Reddy, K.R. Evaluation of Soil Washing Process to Remove Mixed Contaminants from a Sandy Loam, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.45, pp.45-57(1996)

Spark, D.L., "Environmental Soil Chemistry", Academic Press, Inc.(1995)

Sumner, M.E. and Miller, W.P., "Cation exchange capacity and exchange coefficients", *Methods of Soil Analysis. Part3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Inc. pp.1201-1229(1996)

Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., McGrath, S.P. "Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils using EDTA", *Environmental Pollution*, Vol.113, pp.111-120(2001)

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Analytical Chemistry*, Vol.51, No. 7, June, pp. 844-851(1979)

---

Theodoratos, P., Papassiopi, N., Xenidis, A., "Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from lavrion", *Journal of Hazardous Materials*, **B94**, pp.135-146(2002)

Shuzo Tokunaga and Toshikatsu Hakuta, "Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil", *Chemosphere*, **46**, pp.31-38(2002)

Tuin, B.J.W., and Tels, M., "Extraction kinetics of six heavy metals from contaminated clay soils", *Environmental Technology*, Vol.**11**, pp.541-554(1990a)

U.S. EPA, "Engineering Bulletin : Technology Alternatives for the Remediation of soils contaminated with arsenic, cadmium, chromium, mercury and lead", Cincinnati, OH, draft(1996)

USEPA, "Recent Developments for in situ treatment of metal contaminated soils", U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, D.C. draft(1997)

Van Benschoten, J.E., Reed, B.E., Matsumoto, M.R., McGarvey, P.J. "Metal Removal by Soil Washing for an Iron Oxide Coated Sandy Soil", *Water Environmental Research*, Vol.**66**, No.2, pp.168-174(1994)

---

Van Benschoten, J.E., Matsumoto, M.R., and Young, W.H., "Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. **123**, No. 3, pp.217-224(1997)

Wang, Y.M., Chen, T.C., Yeh, K.J., Shue, M.F., "Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site", *Journal of Hazardous Materials*, **B88**, pp.63-74(2001)

Yang, J. and Mosby, D., "Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil", *Environmental Science and Technology*, **35**, pp.3553-3559(2001)

Yarlagadda, P.S., Mastumoto, M.R., Vanbenschoten, J.E. and Kathuria, A., "Characteristics of heavy metals in contaminated soils", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. **121**, No.4, pp.276-286(1995)

Yong, R.N., Yaacob, W.Z.W., Bentley, S.P., Harris, C., and Tan, B.K., "Partitioning of heavy metals on soil samples from column tests", *Engineering Geology*, Vol. **60**, pp.307-322(2001)

Zelazny, L.W., He, L., and Vanwormhoudt, A., "Charge analysis of soils and anion exchange", *Methods of Soil Analysis. Part3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Inc., pp.1244-1248(1996)