



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](#)

2023년 8월
박사학위논문

유체역학 캐비테이션 기반의 세척
이젝터를 이용한 오염 토양으로부터
유해 중금속 분리 및 제거

조선대학교 대학원
첨단에너지자원공학과
김 현 수

유체역학 캐비테이션 기반의 세척
이젝터를 이용한 오염 토양으로부터
유해 중금속 분리 및 제거

Separation and removal of heavy metals from
contaminated soil using washing ejector based on
hydrodynamic cavitation

2023년 8월 25일

조선대학교 대학원

첨단에너지자원공학과

김 현 수

유체역학 캐비테이션 기반의 세척
이젝터를 이용한 오염 토양으로부터
유해 중금속 분리 및 제거

지도교수 박 철 현

이 논문을 공학 박사학위신청 논문으로 제출함

2023년 4월

조선대학교 대학원

첨단에너지자원공학과

김 현 수

김현수의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	김형기 (인)
위원	고려대학교	교수	이순재 (인)
위원	한국건설생활환경 시험연구원	책임연구원	박철 (인)
위원	조선대학교	교수	강성승 (인)
위원	조선대학교	부교수	박철현 (인)

2023년 6월

조선대학교 대학원

목 차

목차	I
Table of contents	IV
Figure of contents	V
Abstract	VII
1. 서론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
1.2 이론적 배경	3
1.2.1 토양오염 정화기술	3
1.2.2 유체역학 캐비테이션	10
1.2.3 이젝터의 유동특성	12
2. 세척 이젝터 형상에 따른 유체의 유동특성	14
2.1 서론	14
2.2 재료 및 방법	15
2.2.1 세척 이젝터 설계 및 제작	15
2.2.2 세척 이젝터 형상별 유동 특성파악	17
2.2.2.1 세척 이젝터 형상별 운전조건	17
2.2.2.2 CFD 해석조건	19
2.2.3 오염물질 제거에 영향을 미치는 요소	23
2.2.3.1 캐비테이션 수	23
2.2.3.2 캐비테이션 기포 특성	25
2.2.3.3 레이놀즈수	28
2.2.3.4 오염 토양의 특성	29
2.3 결과 및 고찰	30
2.3.1 세척 이젝터의 형상별 유동 특성	30
2.3.1.1 벤츄리 노즐의 영향	30

2.3.1.2	혼합부 형상의 영향	34
2.3.1.3	확산부 형상의 영향	40
2.3.2	오염물질 제거에 영향을 미치는 요소	42
2.3.2.1	캐비테이션 수	42
2.3.2.2	캐비테이션 기포	43
2.3.2.3	레이놀즈 수	45
2.3.2.4	오염 토양의 특성	47
2.4	결론	48
3.	캐비테이션 기반의 세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 물리적 분리	49
3.1	서론	49
3.2	재료 및 방법	51
3.2.1	오염 토양의 특성	51
3.2.2	세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 분리	53
3.2.3	분석방법	54
3.3	결과 및 고찰	56
3.3.1	오염 토양의 특성	56
3.3.2	세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 분리	61
3.3.3	세척 이젝터를 이용한 처리 토양의 특성	63
3.4	결론	66
4.	세척 이젝터와 토양세척을 결합한 중금속 오염 토양의 정화	67
4.1	서론	67
4.2	재료 및 방법	70
4.2.1	오염 토양의 특성	70
4.2.2	세척 이젝터를 이용한 토양의 물리적 분리	72
4.2.3	토양 세척실험	73
4.2.4	분석방법	74
4.3	결과 및 고찰	75
4.3.1	오염 토양의 특성	75
4.3.2	세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 물리적 분리	81

4.3.3 도양 세척실험	84
4.4 결론	89
5. 최종결론	90
참고문헌	92

Table of Contents

Table 1.1. Comparison according to the treatment technology of heavy metal contaminated soil	7
Table 2.1. Design elements of the washing ejector	16
Table 2.2. Condition of venturi nozzle diameter and inlet pressure	17
Table 2.3. Condition of length to diameter ratio of mixing chamber	18
Table 2.4. Condition of length to diameter ratio of the diffuser	18
Table 2.5. Condition for the numerical analysis of ejector	22
Table 2.6. Determination of cavitation number using various cavitation device.	24
Table 2.7. Characteristics of soil in Seokpo and Janghang Smelter	29
Table 3.1. Physicochemical properties of contaminated soil	51
Table 3.2. Composition of major element of contaminated soil By XRF	52
Table 3.3. Extraction procedures of two sequential extraction procedures	55
Table 3.4. Concentration of heavy metal in the contaminated soil	56
Table 3.5. Effect of fluid pressure on size distribution of the dispersed soil	61
Table 4.1. Physicochemical characteristics of the contaminated soil	70

Figure of Contents

Figure 1.1. Schematic diagram of typical options used in soil washing processes	4
Figure 1.2. Applicability of physical separation according to liberation degree of the metal phase for the particulate forms	5
Figure 2.1. Schematic of washing ejector	16
Figure 2.2. 3D model of Washing ejector	19
Figure 2.3. Mesh generation of washing ejector	21
Figure 2.4. Pressure measuring section of washing ejector	21
Figure 2.5. The hydrodynamic condition presented as the effect of inlet pressure on cavitation number and static pressure	23
Figure 2.6. Measurement of bubble size using high speed camera	25
Figure 2.7. Bubble size as a function of nozzle diameter by inlet pressure	26
Figure 2.8. Velocity distribution of washing ejector(P1-P3)	31
Figure 2.9. Velocity distribution of washing ejector(P4-P6)	32
Figure 2.10. Distribution of pressure for boundary conditions of the ejector(P1-P3)	33
Figure 2.11. Distribution of pressure for boundary conditions of the ejector(P4-P6)	33
Figure 2.12. Velocity distribution of washing ejector(C1-C3)	35
Figure 2.13. Velocity distribution of washing ejector(C4-C6)	36
Figure 2.14. Velocity distribution of washing ejector(C7-C9)	37
Figure 2.15. Distribution of pressure for boundary conditions of the ejector(C1-C3)	38
Figure 2.16. Distribution of pressure for boundary conditions of the ejector(C4-C6)	38
Figure 2.17. Distribution of pressure for boundary conditions of the ejector(C7-C9)	39
Figure 2.18. Velocity distribution of washing ejector(E1-E4)	40
Figure 2.19. Distribution of pressure for boundary conditions of the ejector(E1-E4)	41
Figure 2.20. The removal of heavy metals as a function of cavitation number	42
Figure 2.21. Bubble surface area flux as a function of bubble size	43
Figure 2.22. The removal rate of heavy metals as a function of the bubble surface area plus	44
Figure 2.23. Reynolds number as a function of nozzle diameter by inlet pressure	44

Figure 2.24. The removal of heavy metals as a function of Reynolds number 45

Figure 2.25. The removal of heavy metals as a function of clay content 46

Figure 3.1. Soil classification by USDA method 52

Figure 3.2. Schematic representation of a washing ejector 51

Figure 3.3. Concentration distribution of toxic heavy metals according to particle size
(± 0.075 mm) 57

Figure 3.4. Sequentially extracted metal fractions from bulk soil ($+0.075$ mm) 58

Figure 3.5. Scanning electron micrographs in backscattered electrons (BSEs) of a bulk
soil. (a) Soil particle associated with Fe oxides. (b) Sphalerite occurred as
discrete particle. Element concentrations are expressed in wt% 59

Figure 3.6. (a) Reflected light image of a polished sample on bulk soil. (b) Scanning
electron micrographs in backscattered electrons (BSEs) of polished sample
and EDS mapping. Element concentrations are expressed in wt% 60

Figure 3.7. XRD patterns for soil of washing ejector before/after 62

Figure 3.8. FT-IR spectra for soil of washing ejector before/after 62

Figure 3.9. The toxic heavy metal concentration (mg/kg) in the bulk soil ($+0.075$ mm) and
treated soil and removal (%) of toxic heavy metals in treated soil by a
washing ejector at 5 MPa 63

Figure 3.10. Sequentially extracted metal fractions from bulk soil and treated soil 65

Figure 4.1. Soil classification by USDA method 71

Figure 4.2. Concentration distribution of toxic heavy metals (mg/kg) and weight (%)
according to particle size 76

Figure 4.3. Sequentially extracted arsenic fractions from the contaminated soil 77

Figure 4.4. Sequentially extracted copper and lead fractions from the contaminated soil 78

Figure 4.5. FE-SEM micrograph and corresponding EDS elemental mapping of the
contaminated soil 79

Figure 4.6. Scanning electron micrographs in backscattered electrons (BSE) of polished
sample. (a) Scanning electron micrographs in backscattered electrons (BSE) and
EDS mapping. (b.e) Back-scattered electron (BSE) image and EDS spot
analysis. Element concentrations are expressed in wt% 80

Figure 4.7. Hysteresis loop of the original soil and treated soil 81

Figure 4.8. XRD patterns of the original soil and treated soil 82

Figure 4.9. FT-IR spectra of the original soil and treated soil by a washing ejector 83

Figure 4.10. The toxic heavy metal concentrations (mg/kg) in the original soil and treated soil by a washing ejector 84

Figure 4.11. The recovery weight (%) of soil by a washing ejector 85

Figure 4.12. Effect of phosphoric acid concentrations on toxic heavy metals extractions from the original soil 86

Figure 4.13. Effect of phosphoric acid concentrations on toxic heavy metals extractions from the treated soil 86

Figure 4.14. X-ray diffraction patterns for residual solid after soil washing by phosphoric acid (H₃PO₄) 88

Abstract

Separation and removal of heavy metals from contaminated soil using washing ejector based on hydrodynamic cavitation

By Hyun Soo Kim

Adv. Prof. : Chul hyun Park, Ph.D,

Dept. of Advanced Energy Resources Engineering

Graduate School of Chosun University

The increase in population worldwide has resulted in rapid industrialization and urbanization. As a result, environmental pollution problems such as air, water quality, and soil are increasing. Heavy metal-contaminated soil adversely affects humans and surrounding ecosystems through various pathways. Heavy metals in the soil exist in various forms, such as ion exchange, adsorption, precipitation, and complex formation. Physical, chemical, and biological treatment technologies are typically being developed to purify soil contaminated with heavy metals. Recently, interest in research on eco-friendly processing technology has continued to increase worldwide. Hydrodynamic cavitation is widely applied to various industrial fields in terms of the scalability and efficiency of technology. Cavitation-based physical treatment technology is capable of treating heavy metals in the form of aggregation or particulate particles in the soil. Depending on soil characteristics, it can be used in combination with chemical treatment techniques such as individual processes or soil washing. Cavitation-based soil pollution treatment technology can increase the efficiency of chemical extraction through a simple physical separation and has advantages such as treatment time and reduced washing agent usage.

This study aims to improve the remediation efficiency of heavy metal-contaminated soil by using a hydrodynamic cavitation-based washing ejector. In this study, 1) the cavitation washing ejector was first designed and manufactured, and the ejector's flow characteristics and key factor

characteristics by shape were investigated through computational fluid dynamics modeling. Based on this, an optimal condition experiment was conducted in which 2) cavitation-based physical treatment and 3) physical and chemical treatment processes were combined to separate contaminated soil. In addition remediation efficiency was confirmed by examining physical and chemical characteristics such as the properties/structure of components in the soil treated in each process and the form of heavy metal presence.

First, as a result of examining the flow characteristics and key factor characteristics of the washing ejector by shape, it was confirmed that the diameter of the venturi nozzle, inlet pressure, and the ratio of the length/diameter of the mixing chamber affect the fluid flow. As the diameter of the venturi nozzle increased, the difference in the speed of the fluid and the pressure of the mixing chamber increased. In addition, the smaller the diameter of the mixing chamber and the longer the length, the higher the flow rate of the fluid passing through, and the pressure difference between the inlet and outlet of the mixing chamber also increased. The cavitation number is affected by the inlet pressure of the venturi nozzle, the inlet pressure is below 3 MPa, and the cavitation number is below 1. The size of the cavitation bubbles ranged from 0.49 mm to 0.87 mm. As the venturi nozzle's diameter and inlet pressure increased, the cavitation bubble's size also increased. As the bubble size increased, the bubble surface area flux increased from 131.45 cm²/s/cm² to 309.01 cm²/s/cm². The fluid in the washing ejector showed turbulent flow, and the Reynolds number increased as the diameter and inlet pressure of the venturi nozzle increased. The critical factor affecting the removal of heavy metals according to the washing ejector's operating conditions and soil characteristics was identified as the inlet pressure of the venturi nozzle. The inlet pressure affects the cavitation number, bubble size, bubble surface area flux, and Reynolds number, and the higher the clay content in the soil, the higher the removal efficiency of heavy metals.

Second, a cavitation-based washing ejector was used to examine the physical and chemical properties of contaminated and treated soil due to

physical separation, and the washing ejector was effective in removing fine particles bound to silicate minerals and dispersing aggregated soil. Cavitation-based physical treatment can improve the separation efficiency of heavy metals in particulates by collisions and friction between cavitation bubbles generated in the ejector and soil particles or soil particles. As a result of the removal experiment of heavy metals (As, Zn, and Pb), the removal efficiency was about 40–60%, and the volume of particulates in the purified soil decreased by about 28–47% compared to the contaminated soil. On the other hand, in physical separation, it is judged that the content of fine particles present as oxides, organic materials, and clay minerals in the soil greatly influences removing heavy metals.

Third, the remediation efficiency of heavy metal contaminated soil was confirmed using a physical/chemical treatment process that combines washing ejectors and soil washing, and it was more effective than a single chemical treatment. As, Cu, and Pb were removed at 89.17%, 78.22%, and 90.47%, respectively. The heavy metal particles comprised a metal phase captured in the mineral and a metal phase weakly bonded to the mineral surface. The washing ejector primarily removes fine particles bound to the surface of the coarse particle and disperses the aggregated soil. The chemical treatment method using phosphoric acid is believed to effectively remove arsenic adsorbed on amorphous iron oxides. Therefore, it was confirmed that the physical/chemical treatment method was more effective in purifying contaminated soil.

As a result, the main factors of the washing ejector that affect the remediation of heavy metal contaminated soil were identified as the venturi nozzle inlet pressure, the mixing chamber shape, cavitation number, the surface area flux, and Reynolds. When cavitation-based washing ejector technology is applied to the remediation of heavy metal contaminated soil in the future, the separation/removal system established in this study can be used for single processes, combination process, and industrial processes along with preliminary investigations by soil characteristics.

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

전 세계적으로 급속한 인구의 증가는 산업화와 도시화를 초래하였으며 이에 따라 대기, 수질 및 토양 등의 환경오염 문제가 증가되고 있다[1, 2]. 이중 토양오염은 금속을 함유하는 암석의 풍화 등의 자연적인 요인과 광업, 제련, 농업 및 폐기물 처리 등의 산업 활동인 인위적인 요인에 의해 발생된다[3]. 중금속 오염 토양은 다양한 경로를 통해 인간 및 주변 생태계에 악영향을 미친다.

토양 내 중금속은 이온교환(Ion exchange), 흡착(Adsorption), 침전(Precipitation) 및 복합체 형성(Complexation) 등 다양한 형태로 존재한다. 또한, 토양 내 점토광물, 철 산화물 및 유기물 함량 등은 중금속의 오염도에 영향을 미친다. 중금속은 규산염 점토광물의 표면에 특정(Specific) 또는 불특정(Non-specific) 흡착 과정에 의해 결합된다. 불특정 흡착은 주로 정전기적 인력에 의해 외부 고리 복합체(Outer ring complexes)를 형성하며, 특정 흡착은 점토광물 표면의 Si-OH 및 Al-OH 등의 특정 작용기에 의해 내부 고리 복합체(Inner ring complexes)를 형성하여 흡착된다[4,5]. 철 산화물은 높은 비표면적과 표면의 하이드록실 그룹에 의해 중금속을 쉽게 흡착할 수 있다[6]. 유기물은 토양 성분의 1-10 %의 비율을 차지하고 있으며, 토양 내 중금속의 활성 및 안정성에 중요한 영향을 미친다[7]. 토양 내 유기물은 카르복실(Carboxyl), 하이드록실(Hydroxyl) 및 아민(Amine) 등과 같은 작용기들과 중금속 유기 복합체를 형성하며, 이러한 복합화 반응은 토양 내 중금속의 흡착 용량을 증가시킨다[8, 9]. 토양의 입자는 중금속의 오염도에 영향을 미친다. 작은 입자는 큰 입자에 비해 비표면적이 크기 때문에 중금속을 흡착하고 유지할 수 있는 용량이 크며, 토양 내 유기물과 철 산화물 등은 큰 입자보다 작은 입자에 더 많이 분포하기 때문에 중금속의 오염도가 더 높게 나타난다[10, 11, 12].

중금속 토양오염을 정화하기 위한 방법은 대표적으로 물리적(Physical), 화학적(Chemical) 및 생물학적(Biological) 처리기술이 있다[13, 14]. 이러한 처리기술들의 주요 목표는 중금속을 완전하게 제거하거나 독성이 덜한 중금속 형태로 변환하는 것이다[15]. 물리적 처리기술은 물리적 분리(Physical separation), 유리화(Vitrification), 열처리(Thermal treatment) 등으로 분류된다. 먼저 물리적 분리는

체질(Sieving), 유체역학적 분리(Hydrodynamic separation), 자력선별(Magnetic separation) 등으로 세분화 된다[16]. 물리적 분리의 효율은 토양의 점토 함량, 유기물 함량 및 입자 크기 등에 영향을 받는다[17]. 화학적 처리기술은 계면활성제, 산 및 염기와 같은 시약을 이용하여 중금속을 침전, 산화, 환원 등을 통해 토양 내 중금속의 이동성 및 독성을 감소시키는 것으로 화학적 침출(Chemical leaching), 화학적 안정화(Chemical stabilization) 등이 있다[18, 19]. 생물학적 처리기술은 미생물 또는 식물을 이용하여 간접적으로 중금속을 정화하는 기술로 생물학적 과정을 통해 불활성화 또는 고정화를 시키는 기술이다[20].

최근 위와 같은 기존 처리기술 이외에 마이크로파(Microwave), 펄스 전기장(Pulsed electric field), 초음파(Ultrasound), 유체역학 캐비테이션(Hydrodynamic cavitation) 및 플라즈마(Plasma)와 같은 기술에 대한 연구가 증가하고 있다[21]. 이러한 다양한 기술 중 유체역학 캐비테이션은 많은 연구자의 관심을 끌고 있는 효과적이고 유망한 기술로 간주 되고 있다. 유체역학 캐비테이션은 기술의 확장성과 효율성 측면에서 최고의 처리기술로 살균(Disinfection), 세포분해(Cell disruption), 슬러지 처리(Sludge treatment), 바이오디젤 합성(Bio-diesel synthesis), 및 다양한 유기화합물의 분해(Degradation of various organic compounds) 등 식품 가공 및 추출, 폐기물 및 폐수 처리 등 다양한 산업 분야에 광범위하게 적용되고 있다. 또한, 폐수 처리에서 다른 화학 약품 또는 기술과 함께 사용하여 화학물질 소비를 줄이고 에너지 효율을 향상시킬 수 있어 경제적인 운영을 할 수 있다[22, 23, 24].

캐비테이션 기반의 물리적 처리기술은 토양 내 응집 또는 미립자 형태로 존재하는 중금속을 처리할 수 있는 기술로 토양특성에 따라 개별 공정 또는 토양세척 등과 같은 화학적 처리기술과 함께 사용될 수 있다. 이러한 공정은 단순 물리적 분리를 통해 화학적 추출의 효율을 높일 수 있으며 처리시간, 세척제 사용량 감소 등의 이점을 가지고 있다.

본 연구의 목적은 유체역학 캐비테이션 기반의 세척 이젝터를 이용하여 중금속 오염 토양의 정화효율을 향상시키는데 있다. 이를 위해 먼저 1) 캐비테이션 세척 이젝터를 설계 및 제작하고 전산유체역학 모델링을 통해 이젝터의 형상별 유동 특성 및 핵심인자 특성을 조사하였다. 이를 바탕으로, 오염 토양의 분리를 위한 2) 캐비테이션 기반 물리적처리, 3) 물리적/화학적처리 공정이 결합된 최적조건 실험을 수행하였다. 한편 각각의 공정에서 처리된 토양 내 구성물질의 성장/구조 및 중금속 존재 형태 등 물리·화학적 특성 조사를 통해 정화효율을 확인하였다.

1.2 이론적 배경

1.2.1 토양오염 정화기술

오염 토양의 정화는 오염물질의 종류, 토양특성 및 오염농도 등에 따라 적절한 처리기술이 사용된다. 중금속 토양오염을 정화하기 위한 기술은 대표적으로 물리적(Physical), 화학적(Chemical) 및 생물학적(Biological) 처리기술들이 개발되어왔다.

물리적 처리기술은 토양의 물리적 분리(Physical separation), 열처리(Thermal treatment) 및 유리화(Vitrification) 등이 있으며 입도, 밀도, 자기 및 소수성 표면 특성과 같은 물리적 특성의 차이를 이용하여 중금속을 분리하여 처리하는 방법으로 설비가 간단하고 작용이 용이하며 낮은 비용 등의 장점을 가지고 있다[15, 25].

화학적 처리기술은 화학적 용매를 이용하여 흡착, 침전, 산화, 환원, 중합화 및 복합화를 통해 토양 내 중금속의 이동성, 가용성 및 독성을 감소시키는 방법으로 토양세척(Soil washing), 용제추출(Solvent extraction) 화학적 산화·환원(Chemical oxidation·reduction) 및 동전기법(Electrokinetic Separation) 등이 있다[26, 27].

생물학적 처리기술은 토양에 영양분, 수분 및 공기 등을 주입하여 미생물이나 식물 등의 생장을 촉진하여 토양 중의 오염물질을 분해, 흡수, 흡착 및 침전 등을 통해 오염물질을 감소시킬 수 있는 방법으로 생물학적 분해법(Biodegradation), 토양경작법(Land farming) 및 식물재배정화법(Phytoremediation) 등이 있다[28, 29].

이중 토양의 유기 및 무기오염물질을 제거하기 위해 광범위하게 사용되고 있는 정화방법인 토양세척은 화학적 용매인 세척제를 이용하여 토양입자에 결합되어 있는 유기오염물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 용해하여 토양 입자로부터 유해한 유기오염물질 및 중금속을 처리하는 방법이다.

Figure 1.1은 토양세척에서 사용되는 전형적인 방법인 (1) 물리적 분리, (2) 화학적 추출, (3) 물리적 분리와 화학적 추출의 결합을 보여주는 모식도이다. 물리적 분리(Physical separation, PS)는 오염물질을 토양입자(크기, 밀도, 자성 및 친수성 표면 특성 등)와의 물리적 특성 차이를 이용하여 토양의 부피 농축시킨다. 화학적 침출(Chemical extraction, CE)은 산 또는 킬레이트와 같은 화학 시약을 포함하는 침출용 세척으로부터 토양에서 오염물질을 용해 시키는 기술을 의미한다[30].

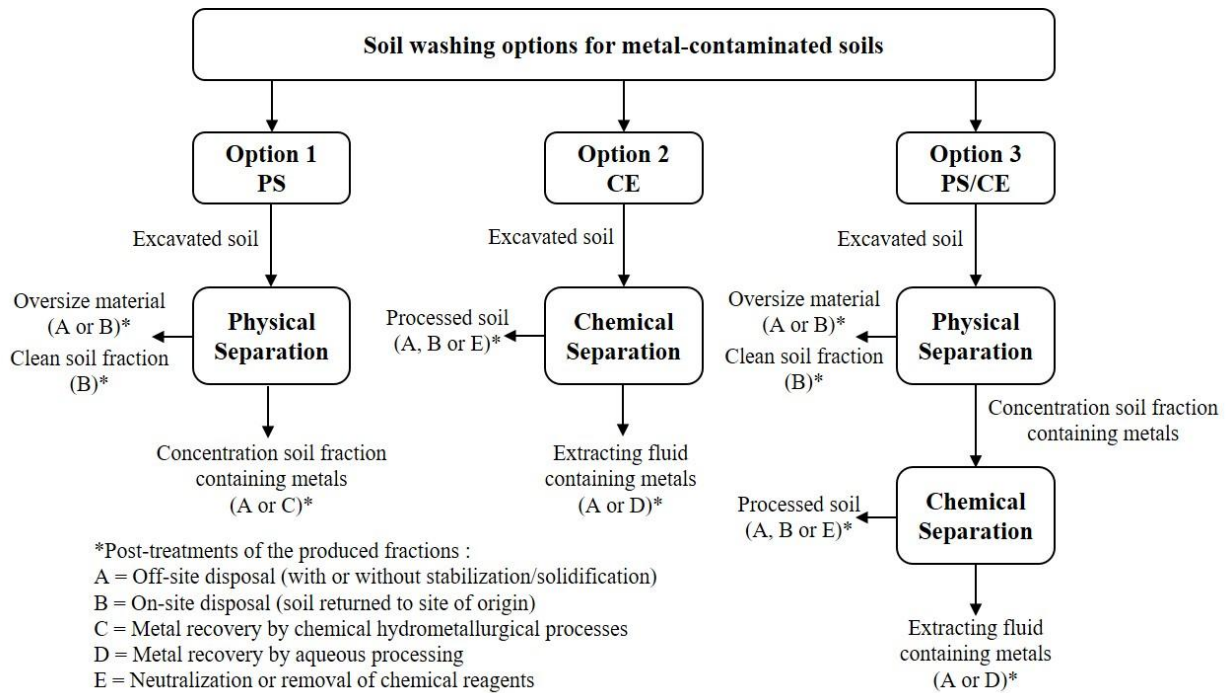


Figure 1.1. Schematic diagram of typical options used in soil washing processes[30].

토양세척에서 물리적 분리는 토양세척의 효율을 향상시킬 수 있는 중요한 역할을 한다. 토양 종류에 따라 미세토양의 비율은 20-50 % 까지 존재하며, 미세토양에 오염되어 있는 중금속들은 토양세척과정에서 막힘 현상, 세척효율 저하, 폐기물 발생량 증가와 같은 문제점을 가지고 있기 때문에 세척 전 물리적 분리를 통해 미세토양을 분리하여야 한다[31, 32, 33].

물리적 분리는 개별 입자 또는 금속 함유 입자와 같은 형태의 토양에 주로 적용된다. 중금속을 함유하는 광물상의 단체분리에 대한 지식은 물리적 분리의 적용 가능성을 예측하는 데 중요한 역할을 한다[34, 35]. 단체분리는 중금속 입자의 광물학적 형태에 따라 달라진다. Figure 1.2.는 대표적인 토양 내 중금속의 형태에 대해 나타낸 것이다. 토양 내 중금속은 규산염 광물의 조직에 포획되어 있는 형태 (Figure 1.2.(a)), 규산염 광물에 연관되어 있는 형태(Figure 1.2.(b)), 규산염 광물 표면에 약하게 결합 되어있는 형태(Figure 1.2.(c)), 개별 입자 형태(Figure 1.2.(d))로 다양하게 존재하며, 이러한 존재 형태는 주자전자현미경(Scanning Electron Microscope)/에너지분산형 분광분석(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)을 이용하여 쉽게 확인할 수 있다.

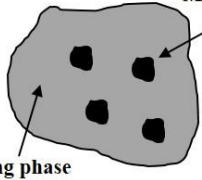
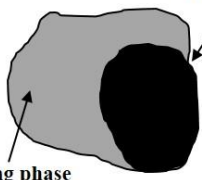
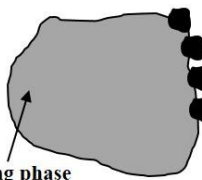

<p>(a)</p>  <p>Carrying phase</p> <p>Metal phase</p>	<p style="text-align: center;">Metal phase included in volume</p> <ul style="list-style-type: none"> • Liberation degree is very low • Density depended primarily to minerals of carrying phase • Surface properties are constant but depend to carrying phase • Physical separation is very difficult or impossible • Crushing is required
<p>(b)</p>  <p>Carrying phase</p> <p>Metal phase</p>	<p style="text-align: center;">Metal phase associated</p> <ul style="list-style-type: none"> • Liberation degree is medium • Density depended to minerals of metal phase and carrying phase • Surface properties are not constant • Physical separation can be applicable (gravity concentration)
<p>(c)</p>  <p>Carrying phase</p> <p>Metal phase</p>	<p style="text-align: center;">Metal phase weakly bounded on surface</p> <ul style="list-style-type: none"> • Liberation degree is medium • Physical separation can be applicable if metal phase particles are liberated by e.g., attrition scrubbing
<p>(d)</p>  <p>Metal phase</p>	<p style="text-align: center;">Metal phase liberated or free</p> <ul style="list-style-type: none"> • Liberation degree is very high • Density depended only minerals of metal phase • Surface properties are constant • Physical separation is applicable (e.g., gravity concentration, froth flotation)

Figure 1.2. Applicability of physical separation according to liberation degree of the metal phase for the particulate forms[30].

Table 1.1.은 중금속 오염 토양의 물리적 분리, 화학적 추출 및 물리적 분리와 화학적 추출을 혼합한 처리기술에 따른 중금속의 제거 효율을 나타낸 결과이다.

물리적 분리의 경우 대상토양의 특성 및 농도에 따라 제거 효율의 차이가 크게 나타났다(Table 1.1(No. 1-4)). 물리적 분리의 효율은 입자 크기 분포, 입자 형태, 점토 함량, 수분 함량, 휴믹질 함량, 토양 매트릭스와 금속 오염물질 간 밀도 차이, 자기 특성 및 입자 표면의 소수성 특성에 따라 달라진다. 달라진다[48, 49]. 물리적 분리의 경우 (1) 중금속이 토양입자에 강하게 결합 되어있거나, (2) 금속 함유 입자와 토양 매트릭스 사이의 밀도 또는 표면 특성의 차이가 크지 않거나, (3) 토양 내 실트/점토 비율이 30-50 % 이상, (4) 높은 휴믹 함량 및 (5) 높은 점도를 가진 유기물을 포함하는 토양의 경우 물리적 분리에 어려움이 있다.

화학적 추출은 물리적 분리에서 처리하기 어려운 형태인 (1) 규산염 광물에 포획된 중금속 형태, (2) 특정 금속 화합물 등을 처리할 수 있으며 중금속의 제거 효율 및 처리속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 하지만, 복합오염 토양에서는 처리효율이 상대적으로 낮게 나타난다(Table 1.1(No. 5-6)). 화학적 추출을 방해하는 토양의 요소는 (1) 높은 점토/실트 함량, (2) 높은 휴믹 함량, (3) 높은 Fe 및 Ca 원소 함량, (5) 양/음이온 중금속의 복합오염 및 (6) 미세토양에 오염 등은 화학적 추출효율을 감소시킬 수 있다[50, 51].

물리적 분리와 화학적 추출을 혼합한 처리공정은 물리적 분리 및 화학적 추출의 단점을 상호 보완할 수 있는 유용한 방법이다. 일반적으로 물리적 분리를 통해 미립자 형태의 중금속을 제거한 후 화학적 추출을 통해 잔류 중금속을 용해하여 제거한다(Table 1.1(No. 8-12)). 이러한 공정은 단순 물리적 분리를 통해 화학적 추출의 효율을 높일 수 있으며 처리시간, 세척제 사용량 감소 등의 이점을 가지고 있다.

Table 1.1. Comparison according to the treatment technology of heavy metal contaminated soil

No.	Type	Technology	HM ^(c)	Initial Conc. (mg/kg)	Final Conc. (mg/kg)	Re ^(d) (%)	Ref.
1	PS ^(a)	Vibrating screen, magnetic separation, attrition scrubbing, froth flotation	As Cu Pb	27-52 115-366 248-336	14-21 100-347 188-327	50-60 <25 <25	[36]
2	PS	Wet screening, hydrocyclones, attrition scrubbing, froth flotation	Cr Cu Ni	500-5500 800-8500 300-3500	73 110 25	>90 >90 >90	[32] [37]
3	PS	Wet screening, attrition scrubbing, density separator	Pb	5600	200	65-85	[38]
4	PS	Screening, fluidized-bed separation, gravity separators, froth flotation	Cu Pb Zn	675-950 466-994 1869-2293	321-419 399-466 1483-1793	52-56 26-60 21-22	[39]
5	CE ^(b)	Acid leaching (HCl, pH < 2)	As, Cd Cr, Cu Pb, Zn	Variable	Variable	50-95	[40]
6	CE	Mild leaching and extraction (oxidants, complexing agents, and organic acids)	Cr, Cu Zn, Pb Cd, As	1000-22,500	Variable	50-70	[41]

Table 1.1. (Continued)

No.	Type	Technology	HM ^(c)	Initial Conc. (mg/kg)	Final Conc. (mg/kg)	Re ^(d) (%)	Ref.
7	CE	Batch washing process using sodium metaphosphate to lower pH to 2.0	As Cr	2-6200 4-6200	1< 627	99 90	[42]
8	PS/ CE	(1) PS: screening, hydrocyclones, attrition scrubbing, density separation (2) CE: solubilization by acid leaching followed by ion exchange chelating resin	Cu Ni Pb Zn	1223 469 1687 3072	169 84 211 211	86 82 87 93	[43]
9	PS/ CE	(1) PS: density separation, magnetism separation and froth flotation (2) CE: or bioleaching	Cu Cd Pb Zn	117-7533 1020 1202-2595 1521-22,800	34-402 <5 591-877 333-791	48-98 99 51-69 68-99	[44]
10	PS/ CE	(1) PS: size/density separation (2) CE: acid leaching	As Pb	97-227 3500-6300	7-142 10-306	34-93 95-99	[45]

Table 1.1. (Continued)

No.	Type	Technology	HM ^(c)	Initial Conc. (mg/kg)	Final Conc. (mg/kg)	Re ^(d) (%)	Ref.
11	PS/ CE	(1) PS: size separation (screening, spiral, hydrocyclone); (2) CE: acid leaching (HCl, pH 2.3)	Cu	202-350	40-234	44	[46]
			Pb	2030-2200	69-848	60	
			Zn	870-960	111-941	52	
12	PS/ CE	(1) PS: separation of fine (2) CE: Attrition scrubbing chemically enhanced by acid leaching (HCl, H ₂ SO ₄ , or H ₃ PO ₄)	As	43	10-15	63-75	[47]
			Ni	340	140-145	59-60	
			Zn	68	50-55	38-45	

- note; ^(a) PS : Physical separation, ^(b) CE : Chemical extraction, ^(c) HM : Heavy metal, ^(d) Re : Removal efficiency of heavy metal

1.2.2 유체역학 캐비테이션

유체역학 캐비테이션은 일반적으로 유체의 흐름 및 압력변화에 의해 생성될 수 있으며, 벤츄리 튜브(Venture tube), 오리피스 플레이트(Orifice plate)등 과 같은 특정 구조, 와류 다이오드(Vortex diode)와 같은 와류 기반장치 또는 회전 장치의 기계적 회전에 의해 발생하며 대부분 로터(Rotor) 및 스테이터(Stator)의 설계를 기반으로 한다. 특정 구조는 스트로틀 밸브(throttle valve)의 기능을 하며, 유체가 스트로틀로 이동할 때 유로(flow passage)의 단면적 감소로 인해 압력의 소비로 유속 또는 운동에너지는 증가한다. 한편, 경계층 분리 및 난류가 발생하고 국부적인 유체 난류로 인해 영구적인 압력 강하의 형태로 상당한 에너지가 손실된다[67]. 베르누이 방정식(Bernoulli's equation)에 따르면 액체압력은 운동에너지가 증가함에 따라 감소한다. 국부 압력이 캐비테이션의 임계 압력(포화 증기압 미만)으로 떨어지면 공동(Cavity)이 형성되고 성장하기 시작한다. 발생하는 캐비테이션 기포의 크기는 일반적으로 수 나노미터에서 수 밀리미터까지 다양하게 발생 된다[68]. 압력이 증기압 이상으로 회복되거나 상승하면 공동은 붕괴되고 마이크로 제트(Micro-jet)는 수축의 하류에서 난류를 생성한다. 난류의 강도는 구조물의 형상 및 유체의 흐름 조건과 관련이 있다.

유체역학 캐비테이션에서 캐비테이션의 강도는 난류의 강도와 생성된 캐비테이션 수에 따라 달라진다. 무차원수인 캐비테이션 수(C_v)는 캐비테이션이 발생하는 지표로 이용되며 다음 식(1.1)으로 표현된다[57].

$$C_v = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \rho v_0^2} \quad (\text{식 1.1})$$

여기서, P_2 는 완전히 회복된 하류의 압력, P_v 는 액체의 증기압, v_0 는 캐비테이션 장치의 목(throat)에서의 속도, ρ 는 액체의 밀도이다. C_v 는 입구 압력이 증가함에 따라 캐비테이션 장치(v_0)의 목에서의 속도가 증가하기 때문에 오리피스 또는 벤츄리 튜브와 같은 모든 기존 캐비테이션 장치의 입구 압력이 증가함에 따라 C_v 가 감소한다.

기존 연구에 따르면 일반적으로 캐비테이션 시작은 $C_v=1$ 에서 발생하고 C_v 값이 1 이하일 때 캐비테이션 효과가 나타난다고 보고되었다[69]. 그러나 대다수의

경우 소량의 용존 gas와 부유 입자가 존재하기 때문에 C_v 가 1보다 큰 경우에도 캐비테이션이 발생 될 수 있다. 용존 gas와 부유 입자는 캐비테이션을 생성하는데 필요한 핵생성을 담당한다[70, 71]. 또한, C_v 값은 흐름의 기하학, 구조물의 크기 또는 직경과 같은 많은 요소에 영향을 받는다. Yan and Thorpe(1990)은 C_v 가 직경 비율에 따라 거의 선형으로 증가하지만 주어진 오리피스에 대해 캐비테이션 시작 수는 액체 속도에 따라 변하지 않는다고 보고하였다[72]. 일반적으로 C_v 값이 작을수록 캐비테이션 강도는 증가한다. 이는 C_v 가 작을수록 캐비테이션 발생횟수와 생성된 캐비테이션이 증가하지만 캐비테이션의 붕괴 강도는 감소하게 된다. 하지만, C_v 가 특정 값 이하로 감소하면 초크 캐비테이션(Choked cavitation) 또는 슈퍼 캐비테이션(Super cavitation)이 발생한다. 이 경우 캐비테이션 수가 증가함에 따라 공동이 서로 합쳐지거나 공동 구름(Cavity cloud)을 형성하여 붕괴 압력이 감소한다[73].

Sezun et al(2019)에 따르면 유체역학 캐비테이션의 분류는 일반적으로 부착 캐비테이션(Attached cavitation), 성장 또는 구름 발산 캐비테이션(Developed or Cloud shedding cavitation), 슈퍼 캐비테이션(Super cavitation)으로 나눌 수 있다 [74]. 부착 캐비테이션 현상은 많은 수의 기포가 수축 표면에 부착되어 구름 모양을 형성하고 있음을 나타낸다. 또한, 유속을 높이거나 정압을 낮추면 이전에 부착된 캐비테이션 구름이 불안정해지고 주 캐비테이션 구조에서 떨어져 나가기 시작한다. 캐비테이션은 여러 단계에서 흐름 조건도 달라진다. Saharan et al(2011).은 사전 연구를 통해 투명 벤츄리 내부의 캐비테이션 거동을 분석하고 입구 압력의 변화에 따라 캐비테이션 발생 및 초크 캐비테이션의 형성을 확인하였다[75].

캐비테이션 수는 캐비테이션 과정의 현상과 결과를 분석하고 설명하는데 도움이 된다. 그러나 캐비테이션 수가 캐비테이션의 시작이나 강도에 대한 적절한 표시가 아님을 나타내는 몇 가지 주장이 있다. 예를 들어, Sarc et al(2017)는 연구에서 캐비테이션 수에 큰 모순이 있음을 지적하였다. 형상, 유속, 온도 및 가스 함량은 모두 캐비테이션의 크기, 역학 및 강도에 영향을 미치는 필수 요소이기 때문에 캐비테이션 조건을 제공하는 단일 매개변수로 사용할 수 없다고 보고하였다[76]. 또한, 캐비테이션 조건을 정의하는 매개변수로 캐비테이션 수만을 사용하는 것은 충분하지 않으며 동일한 유형의 캐비테이션 장치에서도 기하학적 구조에 대한 작은 변화가 캐비테이션 거동에 영향을 미치는 것을 확인하였다[77].

1.2.3 이젝터의 유동특성

이젝터는 벤츄리 효과를 이용하는 펌프의 일종으로서 제트 펌프라고 부르기도 하며 구동 유체로 물을 이용하여 진공을 형성시키는 장치로서, 고압의 유체가 지닌 압력에너지를 이용하여 흡입 유체를 빨아들여 이송하는 기계장치이다. 구동 유체에 따라 증기 이젝터(steam ejector), 수 이젝터(water ejector), 공기 이젝터(air ejector)등으로 분류된다. 분류된 이젝터의 용도에 따라 냉동분야, 석유화학, 환경 및 조선/철강 등의 다양한 산업 분야에서 활용되고 있다[78].

액체-기체상 이젝터에 관한 연구는 다수의 연구자들에 의해 수행되고 있으며 [79]. 주로 이젝터 내부의 압력변화 및 회복에 대한 연구가 진행되어 왔다. 액체-액체상 이젝터는 액체-기체상 이젝터와 달리 캐비테이션 현상이 발생된다. 공동현상은 유체의 속도가 증가하여 진공상태에 가까워지면 유체가 증발하여 수증기가 되고, 수증기에 녹아있던 공기가 공동을 형성하는 현상이다[80].

이러한 공동현상은 베르누이의 원리로 설명되며, 유체의 유속과 압력의 변화는 서로 반비례 관계에 있다. 구동 노즐을 통과하는 유체의 유속이 높아지면 압력이 낮아져 유체의 상이 기화되어 공동현상이 발생한다[80]. 압력 차에 의해 발생하는 공동현상은 일반적으로 부식과 소음을 유발하기 때문에 유체의 이송 용도로 사용되는 분야에서는 공동현상이 이젝터의 효율저하로 이어지기 때문에 공동현상의 최소화가 필수적이다. 액체-액체 이젝터에서 유량비는 이젝터의 성능지수로 사용되며 다음 식 1.2과 같이 표현된다[81].

$$Flowrate = \frac{Secondary\ flow}{Primary\ flow} \quad (\text{식 } 1.2)$$

여기서, *Flowrate* 이젝터의 유량비를 의미하며, 벤츄리 노즐을 통과하는 유체의 유량인 *Primary flow*와 흡입부를 통과하는 유체의 유량인 *Secondary flow*의 비율이다. 일반적으로 이젝터를 구성하고 있는 요소는 구동 유체가 통과하는 구동 노즐(nozzle), 흡입부(suction port), 구동 노즐과 흡입부를 통해 유입된 유체가 혼합되는 혼합부(mixing chamber), 혼합된 유체가 완전히 혼합되는 목(throat) 그리고 확산부(diffuser)로 되어 있다.

이젝터의 기본원리는 구동 노즐을 통과하는 고압의 액체는 압력에너지를 속도

에너지로 변환시켜 고속으로 분사되며, 이때 혼합부는 고속으로 분사되는 액체에 의해 낮은 압력으로 형성되고, 흡입부 주위에 있는 공기를 흡입 배관으로 통하여 고속으로 분사된 액체가 확산부로 유출될 때 빨려 들어오게 된다. 고속으로 분사된 액체와 흡입 유체는 확산부 입구에서 구동 액체와 혼합이 시작되어 이젝터 목에서 혼합이 완료된다. 고속 유동의 혼합 유체는 확산부 출구에서 베르누이의 원리에 따라 배출 출구까지 압력이 회복되어 외부로 배출하게 된다.

2. 세척 이젝터 형상에 따른 유체의 유동특성

2.1 서론

이젝터는 펌프의 일종으로 노즐(Nozzle), 혼합부(Mixing chamber) 및 확산부(Diffuser)로 나눌 수 있다. 이젝터의 작동원리는 고압의 유체가 노즐을 통해 분사될 때 압력에너지는 속도에너지로 변환되며 이때 분사된 유체는 혼합부에서 흡입된 유체와 완전히 혼합되며, 확산부로 배출된다. 이젝터는 구동장치가 따로 필요없고 설치비와 유지관리비가 낮으며 운전조건이 단순하기 때문에 식품공업, 환경, 석유화학, 발전소 등 다양한 산업 분야에 적용되고 있다.

이젝터의 설계 요소에 따른 유체의 유동특성은 다수의 연구자들에 의해 연구되고 있으며 이젝터의 주요 요소인 노즐, 혼합부 형상, 확산부 형상에 따른 연구가 중점적으로 이루어지고 있다. Xu et al(2020)은 환형노즐 이젝터 설계의 최적화를 위해 유량비, 확산부 형상, 및 노즐 형상에 대한 연구를 수행하였으며 그 결과, 노즐의 면적비가 이젝터의 효율에 영향을 미치는 중요한 요소라고 보고하였다[58]. Shaheen(1988)은 이젝터의 주요 설계 인자에 대해 연구한 결과, 노즐의 출구와 혼합부 사이의 거리 및 혼합부의 면적비 등이 이젝터의 성능에 영향을 미친다고 보고하였다[59].

본 연구에서는 세척 이젝터의 형상에 따른 유동특성을 확인하기 위해 캐비테이션 발생의 영향을 받는 노즐의 직경과 입구 압력, 유체의 혼합, 진동 및 마찰이 발생하는 혼합부 그리고 혼합된 유체가 배출되는 확산부의 형상을 이젝터의 설계 요소로 선정하였다. 이에 따른 설계 요소별 유체의 유동특성을 확인하여 최적 설계 인자를 도출하고자 한다.

2.2 재료 및 방법

2.2.1 세척 이젝터 설계 및 제작

본 연구에서 개발한 캐비테이션 기반의 세척 이젝터는 고압수를 동력원으로 하며 벤츄리 노즐로 유입된 고압수는 수축 및 팽창을 통해 목에서 공동현상이 발생한다. 이때, 노즐을 통과하는 압력에너지는 속도에너지로 변환된다. 이러한 세척 이젝터는 고압수와 오염물질이 혼합된 2상의 유동특성을 가진 이젝터이며, 오염물질이 넓은 접촉 면적으로 인해 세척 이젝터 내부에서 물리적 이동 과정이 발생하며 오염물질을 분리시키기에 유용한 장치이다(Figure 2.1). 효과적인 세척 이젝터 설계의 궁극적인 목적은 주어진 설계 범위 내에서 압력을 최대한 낮추어 많은 양의 오염물질을 처리시킴과 동시에 오염물질의 분리효율을 높이기 위함이며, 이를 위해 고압수를 가능한 작은 버블 형태로 분산시키는 것이 중요하다.

본 연구에서는 세척 이젝터의 형상에 따른 유동특성을 확인하기 위해 사용되는 유체인 고압수의 압력, 노즐의 직경, 혼합부 및 확산부의 형상에 따른 유동특성을 확인하였다.

캐비테이션 발생장치는 벤츄리 노즐로 선정하였다. 벤츄리 노즐은 오리피스 플레이트와 유사한 형태를 가지고 있으나, 오리피스 플레이트보다 낮은 전력 소비와 기포 생성능력이 더 높다고 알려져 있다[60]. 혼합부와 확산부는 유체의 유동 및 캐비테이션 기포 육안으로 관찰하기 위해 아크릴로 제작하였다. 혼합부는 직경 3종과 길이 3종을 각각 적용하여 길이/직경비에 따라 총 9종을 제작하였다(Table 2.1).

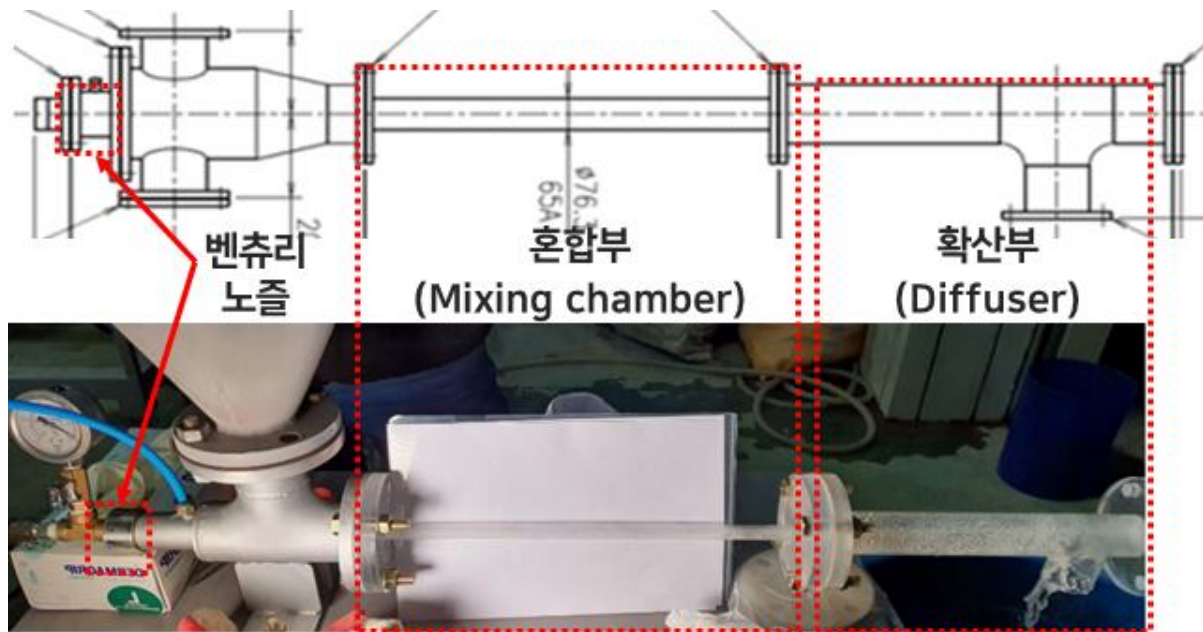


Figure 2.1. Schematic of washing ejector

Table 2.1. Design elements of the washing ejector

Design element	Washing ejector image	Note
벤추리 노즐	 	벤추리 노즐 직경 2종
혼합부	 	혼합부 형상 직경 3종 길이 3종
확산부	 	확산부 형상 길이 4종

2.2.2 세척 이젝터 형상별 유동 특성 파악

2.2.2.1 세척 이젝터 형상별 운전조건

벤츄리 노즐 직경의 영향을 확인하기 위해 0.7 mm, 1.0 mm의 직경을 가진 벤츄리 노즐을 대상으로 고압수의 압력(Inlet pressure)을 3, 5, 7 MPa에 따른 유체의 속도 및 압력변화를 확인하였다. 혼합부의 형상(C-pipe L/D ratio)과 확산부의 형상(E-pipe L/D ratio)의 비율은 각각 17.5 및 4.3으로 고정하였다. 자세한 실험 조건은 아래 Table 2.2과 같다.

Table 2.2. Condition of venturi nozzle diameter and inlet pressure

No.	Nozzle diameter (mm)	C-pipe L/D ratio	E-pipe L/D ratio	Inlet pressure (Mpa)	Flow rate (L/min)
P1	0.7	17.5	4.3	3	1.53
P2				5	1.97
P3				7	2.34
P4	1.0	17.5	4.3	3	3.12
P5				5	4.03
P6				7	4.77

혼합부의 형상에 대한 이젝터 내 유동특성은 혼합부의 직경과 길이 변화에 따른 유동특성을 확인하기 위해 벤츄리 노즐의 직경은 1.0 mm, 고압수의 압력은 3 MPa로 고정하였다.

혼합부의 직경은 벤츄리 노즐의 영향 실험에 사용된 확산부 직경 대비 1.2와 1.5 배 큰 직경으로 제작하였으며, 혼합부의 길이는 1.25와 1.5배 큰 길이로 각각 제작하였다. C1-C3은 혼합부 직경 15 mm에 따른 혼합부 길이 증가(262, 328, 393 mm), C4-C6은 혼합부 직경 18 mm에 따른 혼합부 길이 증가 그리고 C7-C9는 혼합부 직경 22 mm에 따른 혼합부 길이 증가에 따른 유체의 속도 및 압력 분포 변

화를 확인하였다. 확산부의 형상(E-pipe L/D ratio, 4.3)은 고정하였다(Table 2.3).

Table 2.3. Condition of length to diameter ratio of mixing chamber

No.	Nozzle diameter (mm)	C-pipe L/D ratio	E-pipe L/D ratio	Inlet pressure (Mpa)	Flow rate (L/min)
C1		17.47			
C2	1	21.87			
C3		26.20			
C4		14.56			
C5	1	18.22	4.3	3	3.12
C6		21.83			
C7		11.91			
C8	1	14.91			
C9		17.86			

확산부의 형상에 대한 이젝터 내 유동특성을 확인하기 위해 벤츄리 노즐의 직경은 1.0 mm, 고압수 압력은 3 MPa 그리고 혼합부의 형상(C-pipe L/D ratio)은 17.47로 고정하였다(Table 2.4). 확산부의 직경은 44 mm로 고정하였으며 확산부 형상(E-pipe L/D ratio)에 따른 유체의 속도 및 압력변화를 확인하였다.

Table 2.4. Condition of length to diameter ratio of the diffuser

No.	Nozzle diameter (mm)	C-pipe L/D ratio	E-pipe L/D ratio	Inlet Pressure (Mpa)	Flow rate (L/min)
E1			1.3		
E2	1	17.47	2.8	3	3.12
E3			4.3		
E4			8.7		

2.2.2.2 CFD 해석조건

회전 운동이 없는 이젝터에 대한 수치해석은 상이 다른 두 가지 유체에 대한 해석이 필요하다. 본 연구에서는 물과 토양이 혼합되어 유입되는 물의 배압에 따른 속도, 압력 등을 예측하기 위하여 상용 유동해석 소프트웨어인 ANSYS-CFX 16.2를 사용하였다. 다상의 유동 현상을 지배하는 연속방정식과 운동방정식은 아래의 식과 같다.

<연속방정식>

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m) = \dot{m} \quad (\text{식 2.1})$$

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k) \quad (\text{식 2.2})$$

$$v_m = \frac{\sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k \vec{v}_k)}{\rho_m} \quad (\text{식 2.3})$$

여기서, ρ_m 은 혼합물의 밀도, α_k 는 다상들의 부피 분율, $\rho_m v_m$ 은 여러 상과 변화하는 밀도와 속도를 곱한 값이며, v_m 는 질량 평균속도를 나타낸다.

<운동방정식>

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \vec{v}_m) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m \vec{v}_m) \\ & = -\nabla p + \nabla [\mu_m (\nabla \vec{v}_m + \nabla \vec{v}_m^T)] + \rho_m \vec{g} + \vec{F} + \nabla \cdot \left(\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_{dr,k} \vec{v}_{dr,k} \right) \end{aligned} \quad (\text{식 2.4})$$

여기서, n 은 유체 상들의 수, F 는 유체의 힘, μ_m 은 상 개수의 합계를 의미하며 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\mu_m = \sum_{k=1}^n (\alpha_k \mu_k) \quad (\text{식 2.5})$$

$$v_{dr,k} = v_k - v_m$$

Figure. 2.2은 세척 이젝터의 3차원 모델링을 나타내었다. 3차원 모델링을 기준으로 수치해석이 필요한 부분만 도출하여 해석을 진행하였다. 세척 이젝터의 형상은 Figure. 2.2에서 보는 바와 같이 구성되어 있으며, 노즐 직경, 압력, 혼합부의 직경 및 길이, 확산부의 직경 및 길이의 내부형상 변형조건에서 온도변화는 무시하였다. 또한, 메시는 삼각 메시로 구성하였다(Figure. 2.3). 유동해석을 위한 경계(Figure 2.4)는 노즐에서 분사된 유체가 흡입부를 통해 들어오는 유체와 혼합되어 혼합부로 들어가는 입구(Line A), 혼합부에서 확산부로 배출되는 입구(Line B), 확산부에서 배출되는 입구(Line C)로 지정하였다.

ANSYS
2020 R1
ACADEMIC

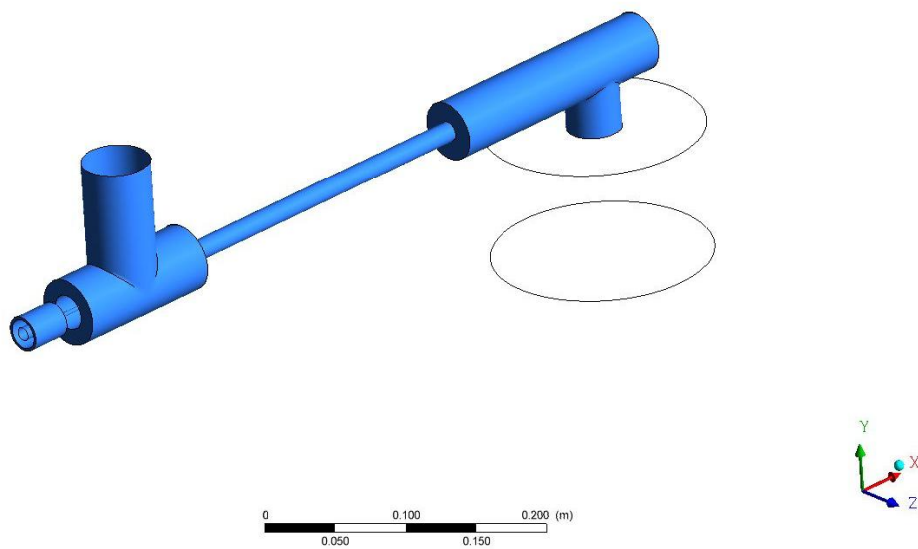


Figure 2.2. 3D model of Washing ejector

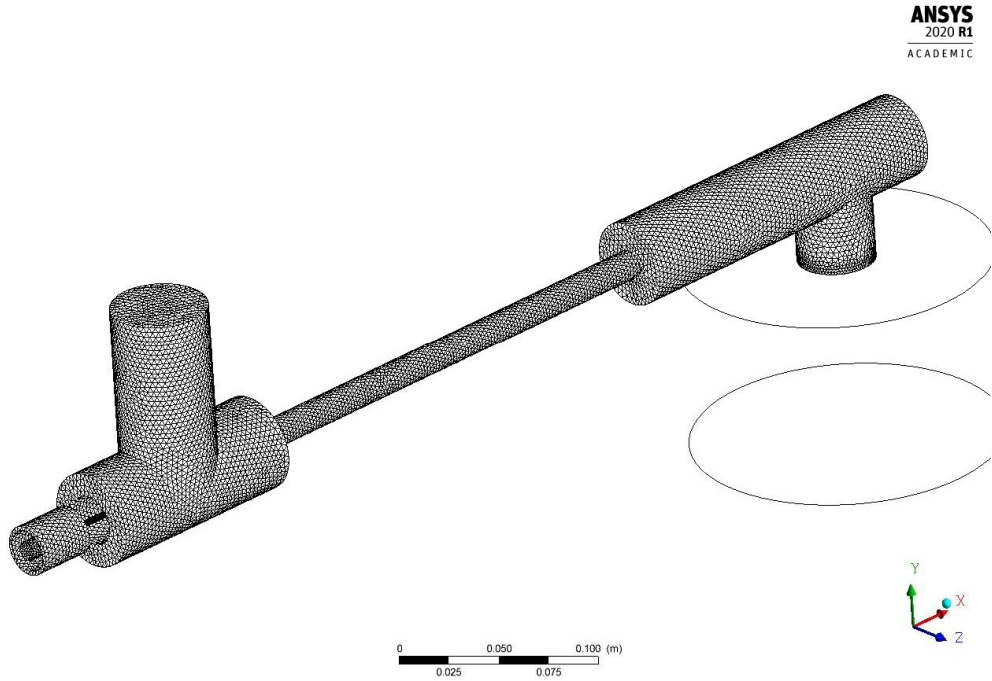


Figure 2.3. Mesh generation of washing ejector

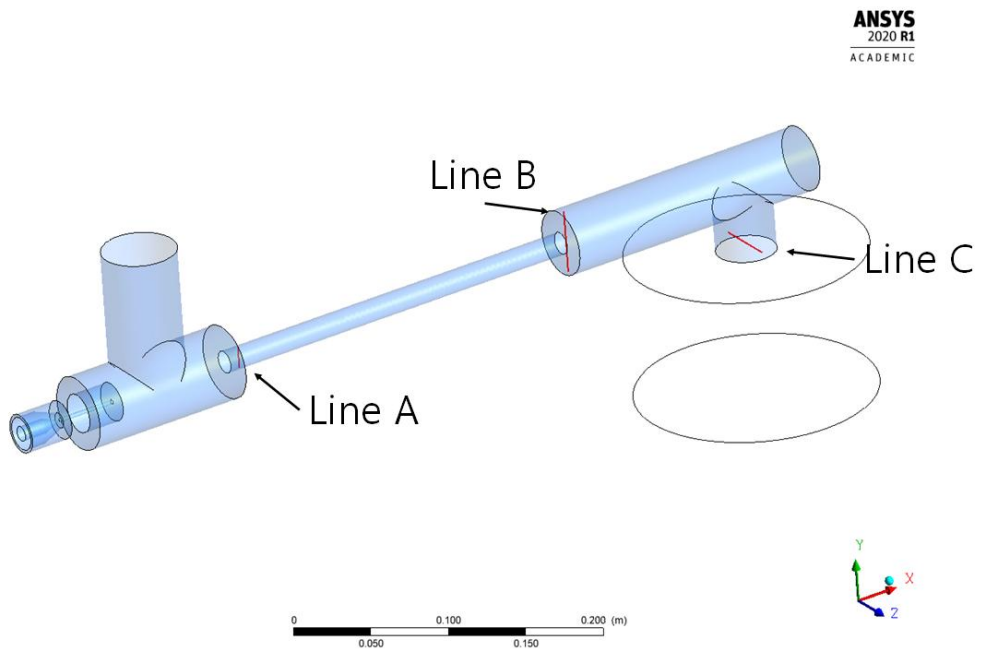


Figure 2.4. Pressure measuring section of washing ejector

설계된 세척 이젝터의 해석은 다상유동의 Mixture model을 이용하였다(Table 2.5).

Table 2.5. Condition for the numerical analysis of ejector

◦	Multiphase model	:	Mixture
◦	Viscous model	:	k-epsilon realizable
◦	Scheme	:	coupled
◦	Gradient	:	Least Squares Cell Based
◦	Pressure	:	PRESTO!
◦	Momentum	:	Second order upwind scheme
◦	Turbulent kinetic energy	:	Second order upwind scheme
◦	Turbulent dissipation rate	:	Second order upwind scheme

2.2.3 오염물질 제거에 영향을 미치는 요소

2.2.3.1 캐비테이션 수

세척 이젝터 내 캐비테이션의 흐름 특성을 평가하기 위해 입구 압력을 1-5 MPa 게이지 압력 범위에서 조절하였다. 캐비테이션 현상은 벤츄리 튜브를 통해 빠르게 이동하는 액체의 압력 강하와 관련이 있다. Figure 2.5에서 관찰된 캐비테이션 수는 1 MPa 2.72에서 5 MPa 0.50으로 감소하였으며, 이는 벤츄리 노즐을 통과하는 유체의 압력 강하가 증가함에 따라 캐비테이션 흐름의 강도가 증가함을 나타낸다. 유량은 입구 압력 1 MPa일 때 1.3 L/min, 3 MPa일 때 2.6 L/min, 5 MPa일 때 3.0 L/min으로 확인되었다. 입구 압력이 증가함에 따라 정압 차이는 증가하였으며(Figure 2.5), 이는 정압이 세척 이젝터의 캐비테이션 흐름에 영향을 미치는 것을 의미한다. 실험결과는 벤츄리 노즐의 입구 압력이 약 3 MPa 이상부터 캐비테이션 발생을 나타내는 지표인 캐비테이션 수가 1 이하로 나타나는 것을 확인하였다.

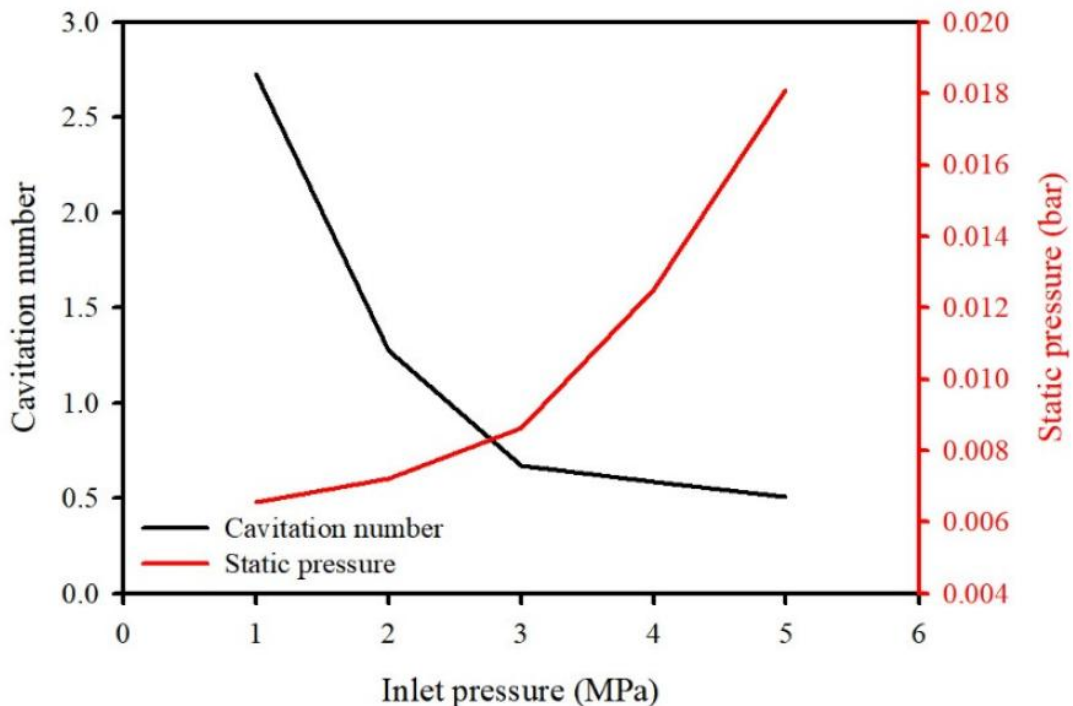


Figure 2.5. The hydrodynamic condition presented as the effect of inlet pressure on cavitation number and static pressure

Table 2.6은 기존의 다양한 캐비테이션 발생장치를 이용하여 발생하는 캐비테이션 수를 나타내었다. 캐비테이션 수는 1보다 매우 작거나 1보다 높은 값에서도 확인되었다. 캐비테이션 수는 캐비테이션 형성을 나타내는 좋은 지표이나 캐비테이션 발생장치의 특성, 압력, 매질 온도 및 유체의 표면장력 등 여러 요인에 영향을 받는다.

이중 압력은 캐비테이션 생성에 영향을 미칠 수 있는 중요한 변수이다. Soyama(2021)는 벤츨리 튜브를 사용하여 입구 압력과 출구 압력이 캐비테이션 강도에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과, 입구 압력이 증가할수록 캐비테이션 수가 감소하였으며, 정압 차가 클수록 캐비테이션 수가 빠르게 감소하는 것을 확인하였다[54].

Table 2.6. Determination of cavitation number using various cavitation device.

No.	Cavitation device	Device details	Note	Ref.
1	Multiple orifice	diameter varies from 2 to 22 mm, pipe diameter of 26.64 mm	Cavitation number ranges from 0.09 to 0.99, optimum cavitation number is 0.13	[52]
2	Venturi tube	diameter of 2 mm	Cavitation number ranges from 0.09 to 0.45	[53]
3	Venturi tube	diameter of 1.2 mm	cavitation number of 0.4	[54]
4	Multiple orifice and venturi tube	diameter of 2 and 3 mm	Cavitation number ranges from 0.11 to 0.57	[55]
5	Sharp-edged orifices	diameter of 2 mm	Cavitation number obtained from 0.4 to 2.0	[56]

캐비테이션 수에 따른 토양 내 중금속(As, Cu, Pb)의 제거 효율을 확인하기 위해 석포 제련소 토양을 대상으로 실험을 수행하였다. 대상토양 내 중금속의 초기 농도는 As는 141.67 mg/kg, Cu는 548.73 mg/kg 그리고 Pb는 638.67 mg/kg 이었으며 토양과 물의 비율을 1:2로 하며 캐비테이션 수에 따른 중금속 제거 효율을 확인하였다.

2.2.3.2 캐비테이션 기포 특성

캐비테이션은 빠른 속도로 액체가 운동할 때 액체의 압력이 증기압 이하로 낮아져 액체 내 증기 기포가 발생하는 현상이다. 이때 발생하는 캐비테이션 기포는 핵생성, 성장 및 붕괴 과정을 거친다. 붕괴는 유체의 압력이 포화 증기압보다 높아질 경우 발생되는데 이때 약 35 kgf/mm^2 의 충격파가 발생하게 된다.

벤츄리 노즐에서 분사된 유체가 확산부로 이동하는 동안 캐비테이션 기포의 형상을 확인하기 위해 고압수 압력에 따른 기포 크기를 측정하였다. 확산부 내 기포의 크기는 초고속카메라(CMOS image sensor; 2048×1088 pixels, 최소 340fps. $1920 \times 1080p$, 최대 2650fps. $1920 \times 120p$)를 이용하였다(Figure 2.6). 초고속카메라를 이용해 확인된 기포는 ZEISS 이미지 분석프로그램을 사용하여 기포 크기를 측정하였다.



Figure 2.6. Measurement of bubble size using high speed camera

벤츄리 노즐 직경(Nd)에 따른 고압수의 압력별 기포 크기는 총 20개의 기포를 측정하여 평균값으로 나타내었다(Figure 2.7). 벤츄리 노즐 직경이 0.7mm의 경우 기포 크기는 1, 3, 5 및 7 MPa에서 각각 0.49 mm, 0.53 mm 및 0.61 mm로 확인되었으며, 벤츄리 노즐 직경이 1.0mm의 경우 기포 크기는 각각 0.68 mm, 0.74 mm, 0.80 mm 및 0.87 mm로 확인되었다. 발생하는 기포 크기의 경우 벤츄리 노즐 크기와 고압수의 압력이 클수록 증가하였다. 고압수 압력의 증가는 유입되는 세척 이젝터 내부로 유입되는 공기의 양을 증가시킬 수 있으며 이는 발생하는 기포의 크기에 영향을 미친다[64]. Huang et al(2020)의 연구에 의하면 벤츄리 노즐의 직경이 작을수록 생성되는 평균 기포의 크기가 작아지나 압력 및 유량 등과 같은 요인에 비해 미치는 영향은 적은 것으로 보고하였다[65].

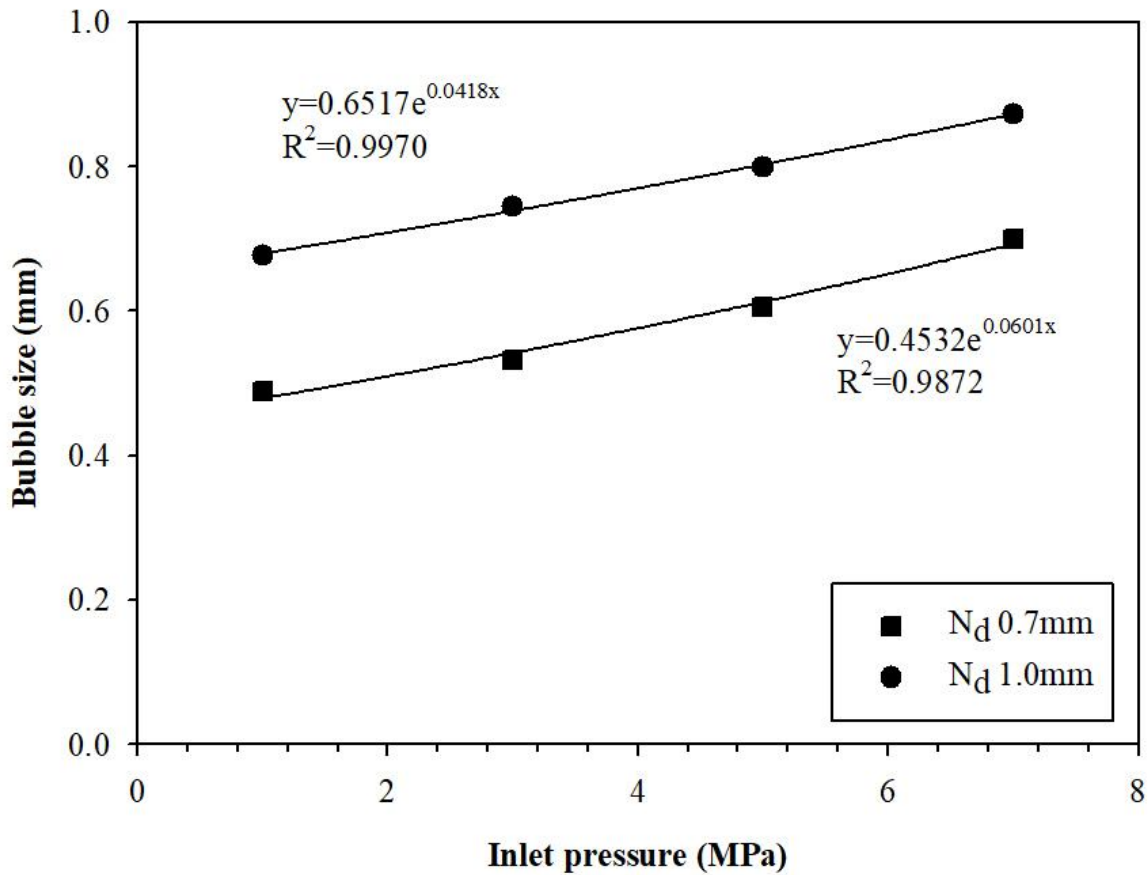


Figure 2.7. Bubble size as a function of nozzle diameter by inlet pressure

캐비테이션 현상에 의해 생성된 기포는 성장과 붕괴과정을 통해 이젝터 외부로 배출되며 붕괴과정에서 발생하는 충격파는 응집되어 있는 토양의 분리와 표면에 결합되어 있는 중금속의 분리에 중요한 역할을 한다. 기포의 표면적 플럭스(Surface area flux)가 클수록 붕괴시 발생하는 충격파의 세기도 증가하며 기포의 표면적을 통해 토양의 분리 효율을 간접적으로 예측할 수 있다.

기포의 표면적 플럭스는 단위 시간당 기포가 이동하는 관의 단위 면적당 기포의 표면적으로 정의되며, 유체의 속도와 평균 기포의 직경 비율로 다음과 같은 식을 통해 구할 수 있다[66].

$$S_b = \frac{6 V}{d_b} \quad (\text{식 2.6})$$

여기서, S_b 는 기포의 표면적 플럭스, V 는 유체의 속도(m/s) 그리고 d_b 는 평균 기포 크기(mm)를 의미한다.

기포의 표면적 플럭스에 따른 토양 내 중금속(As, Cu, Pb)의 제거 효율을 확인하기 위해 석포 제련소 토양을 대상으로 실험을 수행하였다. 대상토양 내 중금속의 초기농도는 As는 141.67 mg/kg, Cu는 548.73 mg/kg 그리고 Pb는 638.67 mg/kg 이었으며 토양과 물의 비율을 1:2로 하여 기포의 표면적 플럭스에 따른 중금속 제거 효율을 확인하였다.

2.2.3.3 레이놀즈 수

레이놀즈 수(Reynolds number, Re)는 유체의 유동이 층류(Laminar flow)인지 난류(Turbulent flow)인지 예측하는데 사용되는 무차원 수이며, 일반적으로 $2300 < Re$ 일 경우 층류, $4000 > Re$ 일 경우 난류로 구분된다. 레이놀즈 수는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$Re = \frac{\rho v_s^2 / L}{\mu v_s / L} = \frac{\rho v_s L}{\mu} = \frac{v_s L}{\nu} \quad (\text{식 2.7})$$

여기서, v_s 는 유체의 평균 속도, L 은 특성길이, μ 는 유체의 점성계수, ν 는 유체의 동점성 계수 그리고 ρ 는 유체의 밀도이다.

레이놀즈 수에 따른 토양 내 중금속(As, Cu, Pb)의 제거 효율을 확인하기 위해 석포 제련소 토양을 대상으로 실험을 수행하였다. 대상토양 내 중금속의 초기농도는 As는 141.67 mg/kg, Cu는 548.73 mg/kg 그리고 Pb는 638.67 mg/kg 이었으며 토양과 물의 비율을 1:2로 하여 레이놀즈수 변화에 따른 중금속 제거 효율을 확인하였다.

2.2.3.4 오염 토양의 특성

캐비테이션 수, 기포의 표면적 플럭스, 레이놀즈 수에 따른 중금속의 제거 효율을 확인한 결과, 캐비테이션 수가 감소할수록 기포의 표면적 플럭스가 증가할수록 그리고 레이놀즈 수가 증가할수록 중금속의 제거 효율이 증가하는 것을 확인하였다. 캐비테이션 수, 기포의 표면적 플럭스 및 레이놀즈수에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 벤츄리 노즐의 입구 압력으로 확인되었다. 하지만 토양 내 중금속들은 다양한 형태로 존재하므로 토양의 특성에 따른 제거 효율을 검토해야 한다.

물리적 분리기술을 이용한 오염 토양의 처리효율에 가장 큰 영향을 미치는 토양 특성은 미립자 함량이다. 점토 크기 이하의 미립자는 단위 질량당 비표면적이 크기 때문에 중금속을 흡착하고 유지할 수 있는 용량이 크며, 토양 내 유기물과 철 산화물 등은 큰 입자보다 작은 입자에 더 많이 분포하기 때문에 중금속의 오염도가 더 높게 나타난다. 토양 내 미립자 함량에 따라 물리적 분리기술은 단일공정으로 사용되거나 다른 처리기술과 함께 복합공정으로 사용된다.

세척 이젝터를 이용하여 점토 함량에 따른 중금속의 제거 효율을 평가하기 위해 점토 함량이 다른 석포 제련소 토양과 장항제련소 토양을 이용하여 중금속 제거 효율을 비교하였다. 초기 중금속 농도와 점토 함량은 Table 2.7에 나타내었다.

Table 2.7. Characteristics of soil in Seokpo and Janghang Smelter

	Seokpo	Janghang
As (mg/kg)	141.67	139.53
Cu (mg/kg)	548.73	252.4
Pb (mg/kg)	638.67	490.74
Clay content (%)	14	21

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 세척 이젝터 형상별 유동 특성

2.3.1.1 벤츄리 노즐의 영향

벤츄리 노즐의 직경에 대한 CFD 해석결과는 Figure. 2.8-2.9에 나타내었다. 고압수의 압력이 증가함에 따라 유체의 유량은 비례하여 증가하였으며, 벤츄리 노즐에서 혼합부까지의 속도가 증가되는 것을 확인하였다. 하지만, 고압수의 압력이 너무 높을 경우 고압수 노즐에서 확산부까지 거의 일직선상으로 배출되는 현상이 나타났다. 고압수의 압력이 높을 경우 분사되는 유체와 흡입부에서 분사되는 유체의 혼합이 적절하게 이루어지지 않을 것으로 판단되어 적정 압력은 3MPa로 적용하여 이젝터 형상에 따른 실험을 수행하였다.

노즐 직경별 압력에 따른 유량비 효율을 확인한 결과, P1-P3는 0.39-0.26이었으며, P4-P6은 0.19-0.13으로 나타났다. 노즐 직경이 작을수록, 고압수의 압력이 낮을수록 유량비 효율이 높은 것으로 확인되었다. Kwon et. al.(2015)의 연구결과에 의하면 노즐 직경이 작을수록 유량비 효율이 증가하며, 캐비테이션 발생 시점도 노즐 직경이 작을수록 감소한다고 보고하였다[81].

이젝터의 경계조건에 대한 압력변화의 결과는 Figure 2.10.-2.11에 나타내었다. 혼합부 입구(Line A)에서 혼합부 출구 압력(Line B) 차이는 노즐 직경이 0.7mm인 P1, P2 및 P3에서 각각 0.2555 Kpa, 0.2681 Kpa 및 0.2781 Kpa 이었으며, 노즐 직경이 1.0mm 인 P4, P5 및 P5에서 각각 0.2883 Kpa, 0.2984 Kpa 및 0.3104 Kpa로 확인되었다. 노즐 직경이 클수록 고압수의 압력이 높을수록 혼합부 입구와 출구의 압력 차이가 다소 크게 나타났다. Jing et al.(2022)의 연구에 의하면 혼합부 입구와 출구의 압력 차이는 이젝터의 형상 및 운전조건에 따라 다양하게 나타나며, 평균 5-25 % 차이가 발생 된다고 보고하였다[61]. 혼합부 및 확산부의 형상에 따른 유동특성은 혼합부 내 유체의 혼합이 이 잘 이루어지기 위해 노즐 직경을 1 mm로 정하였다.

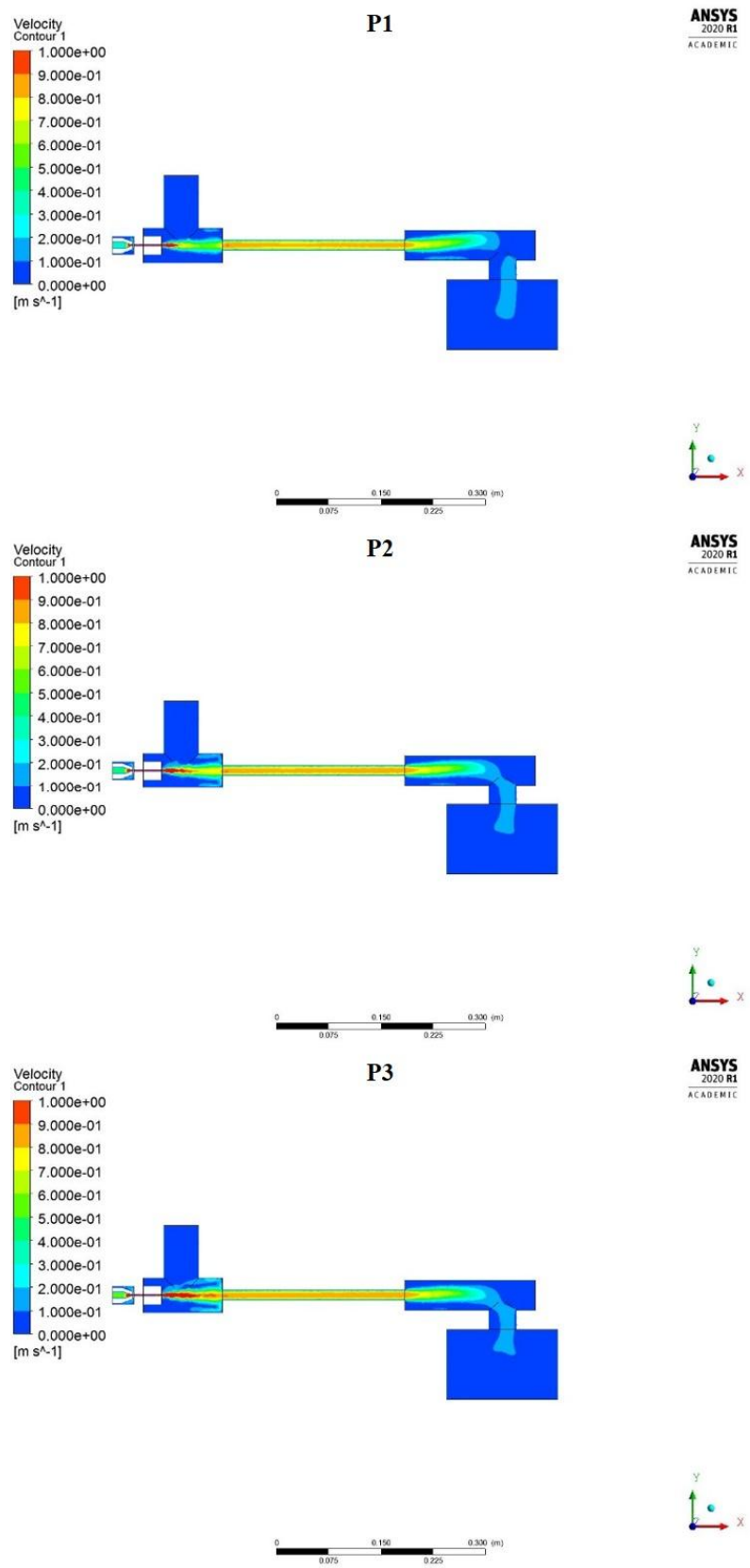


Figure 2.8. Velocity distribution of washing ejector(P1-P3)

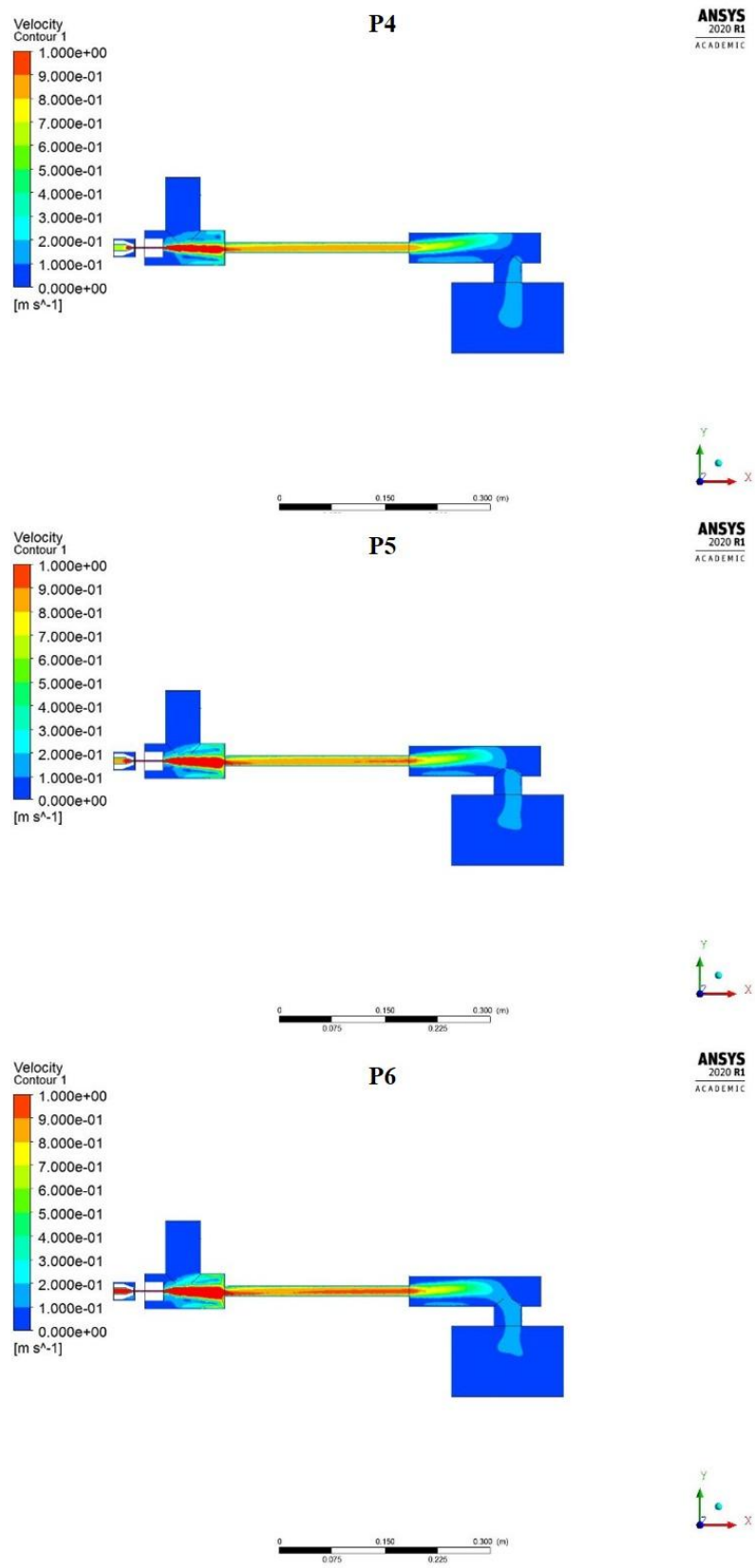


Figure 2.9. Velocity distribution of washing ejector(P4-P6)

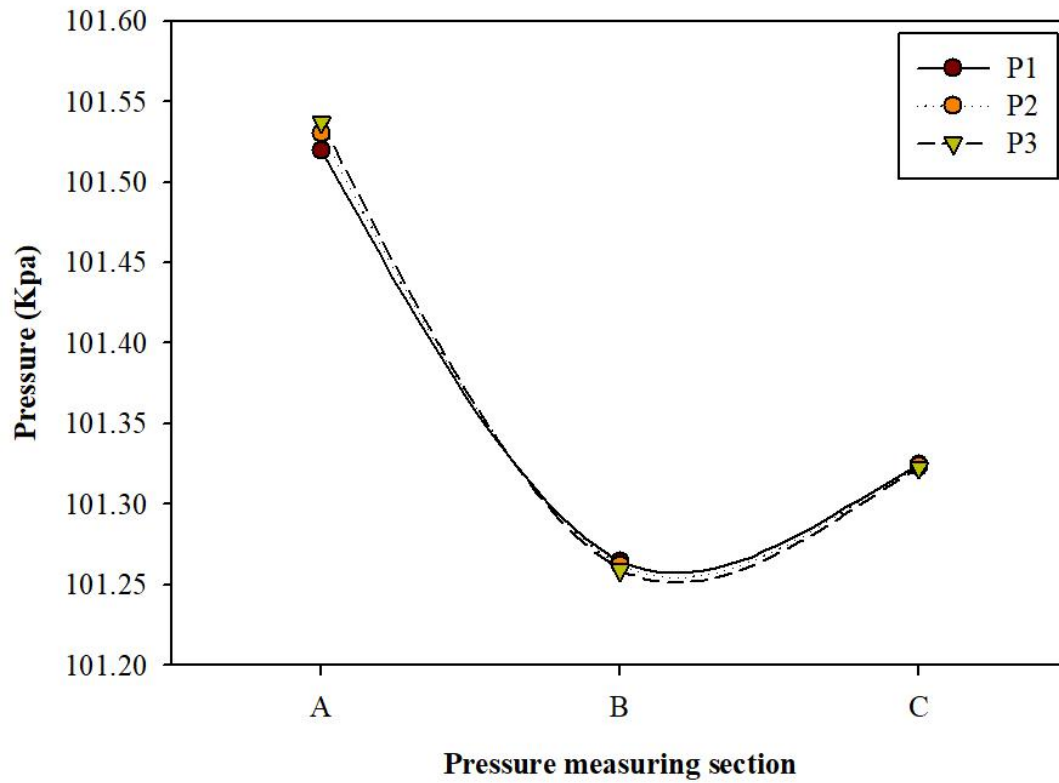


Figure 2.10. Distribution of pressure for the boundary conditions of the ejector(P1-P3)

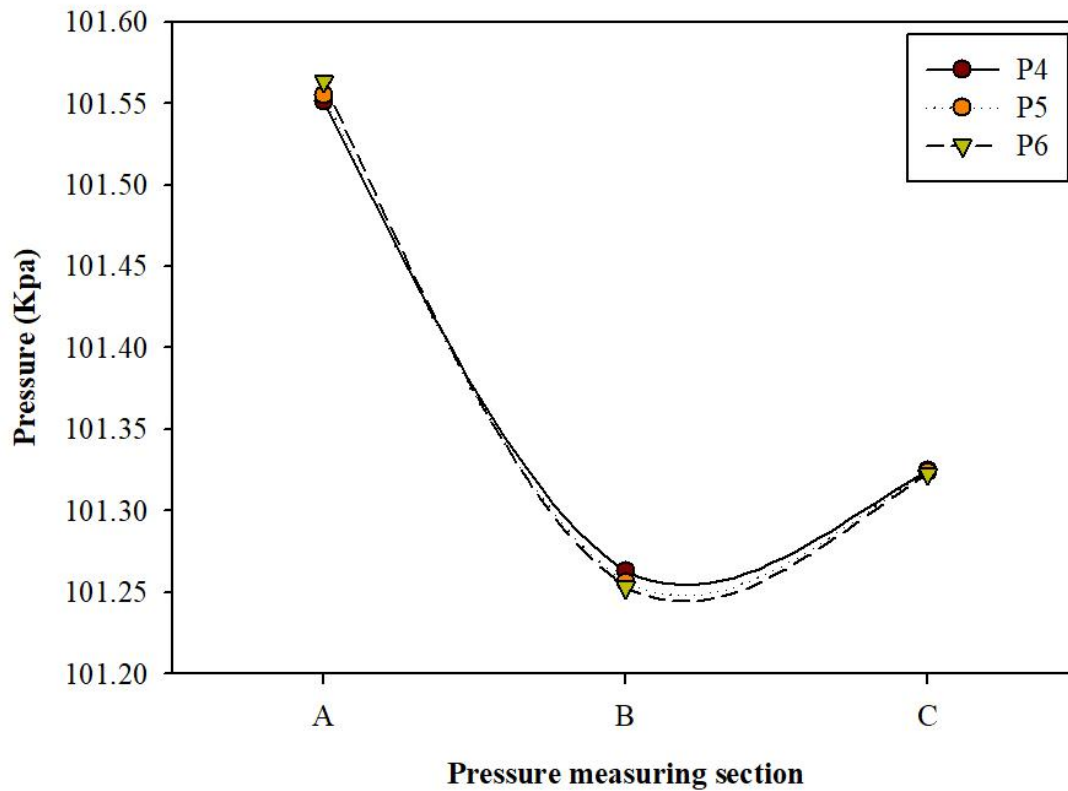


Figure 2.11. Distribution of pressure for the boundary conditions of the ejector(P4-P6)

2.3.1.2 혼합부 형상의 영향

Figure 2.12-2.14는 혼합부의 길이/직경비에 따른 이젝터 내 유체의 속도에 대한 분포를 나타내었다. 고압수의 압력과 흡입부에서 들어오는 유량을 일정하게 유지하였기 때문에 유량은 일정하게 유지되었다. 유체의 속도는 C1-3 > C4-6 > C7-9 순으로 나타났으며, 혼합부의 직경이 증가할수록 구동 노즐을 통과한 속도는 급격히 감소하였다. Manea and Jadir(2021)의 연구결과에 따르면 혼합부의 직경이 클수록 혼합부 내 유체의 속도는 낮아지고 유체의 혼합효율을 감소 시킬수 있다고 보고하였다[63].

이젝터의 경계조건에 대한 압력변화 결과는 Figure 2.15.-2.17에 나타내었다. 혼합부 입구(Line A)에서 혼합부 출구 압력(Line B) 차이는 C1, C2 및 C3에서 각각 0.2883 Kpa, 0.3434 Kpa 및 0.4342 Kpa로 나타났다. 동일한 혼합부 길이조건에서 혼합부 직경에 따른 압력차를 비교한 결과 C1, C4 및 C7의 압력차는 각각 0.2883 Kpa, 0.0854 Kpa 및 -0.0326 Kpa 로 확인되었다. C2, C5 및 C8의 경우 압력차는 각각 0.3434 Kpa, 0.1339 Kpa 및 0.0207 Kpa 였으며, C3, C6 및 C9의 경우 압력차는 0.4342 Kpa, 0.1520 Kpa 및 0.0418 Kpa로 확인되었다. 혼합부의 직경이 증가함에 따라 혼합부 입구와 출구의 압력차인 차압은 감소하였으며, 혼합부의 길이가 증가함에 따라 차압이 증가하였다.

C7의 경우 혼합부 입구 압력보다 혼합부 출구 압력이 더 높게 나타났다. 이젝터 혼합부에서 확산부 입구와 출구의 차압이 낮으면 유체가 역류할 수 있어 이젝터의 안정성에 영향을 미칠 수 있다. Kakkirala and Parvathy(2022)의 연구에 의하면 혼합부의 직경이 증가함에 따라 유체의 유입률 및 혼합 효율이 증가하나 일정 직경 이상에서는 유입률 및 혼합효율이 감소한다고 보고하였다[62]. 혼합부의 길이는 유체의 혼합율 및 압력손실에 영향을 미치며 운영조건에 따른 적절한 길이가 필요하다.

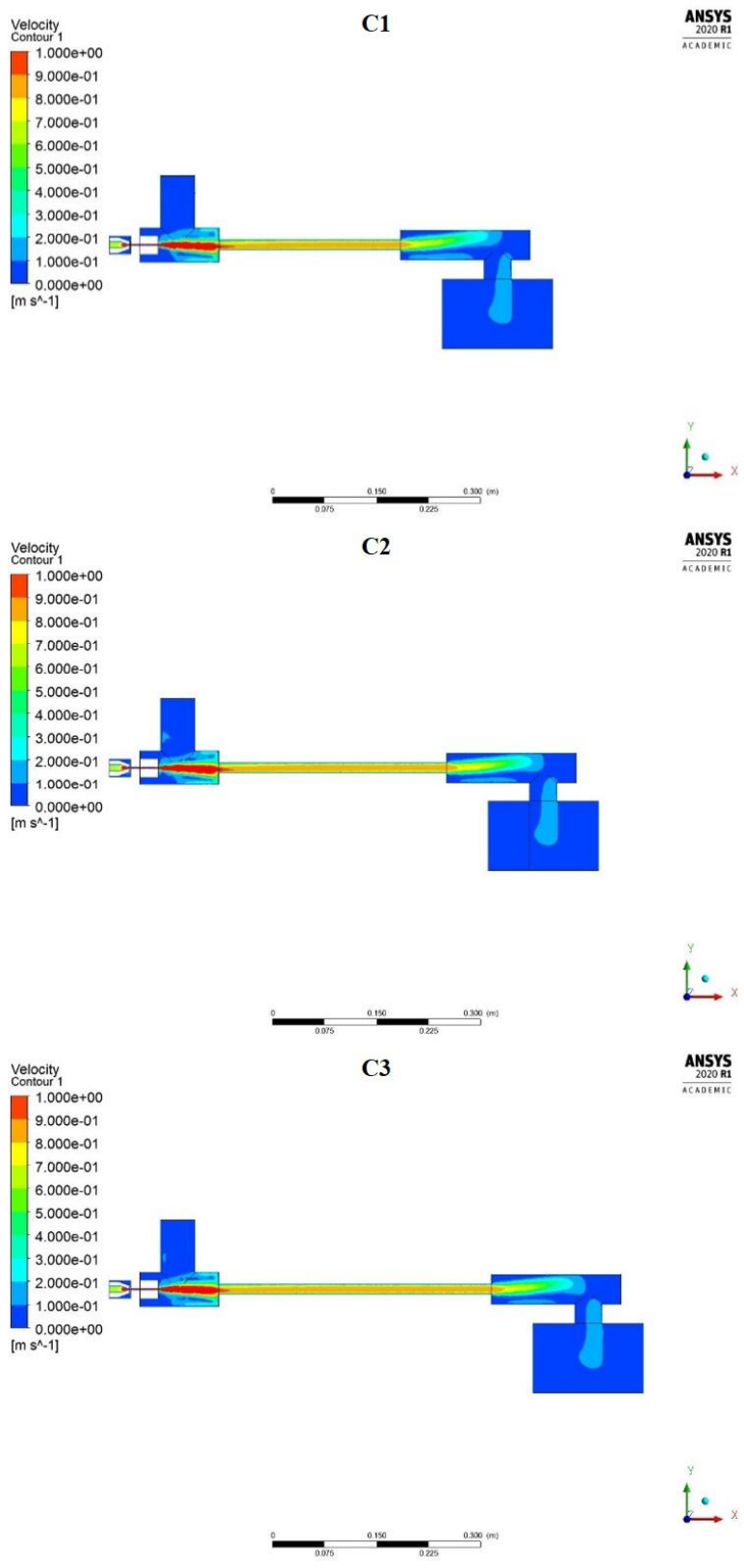


Figure 2.12. Velocity distribution of washing ejector(C1-C3)

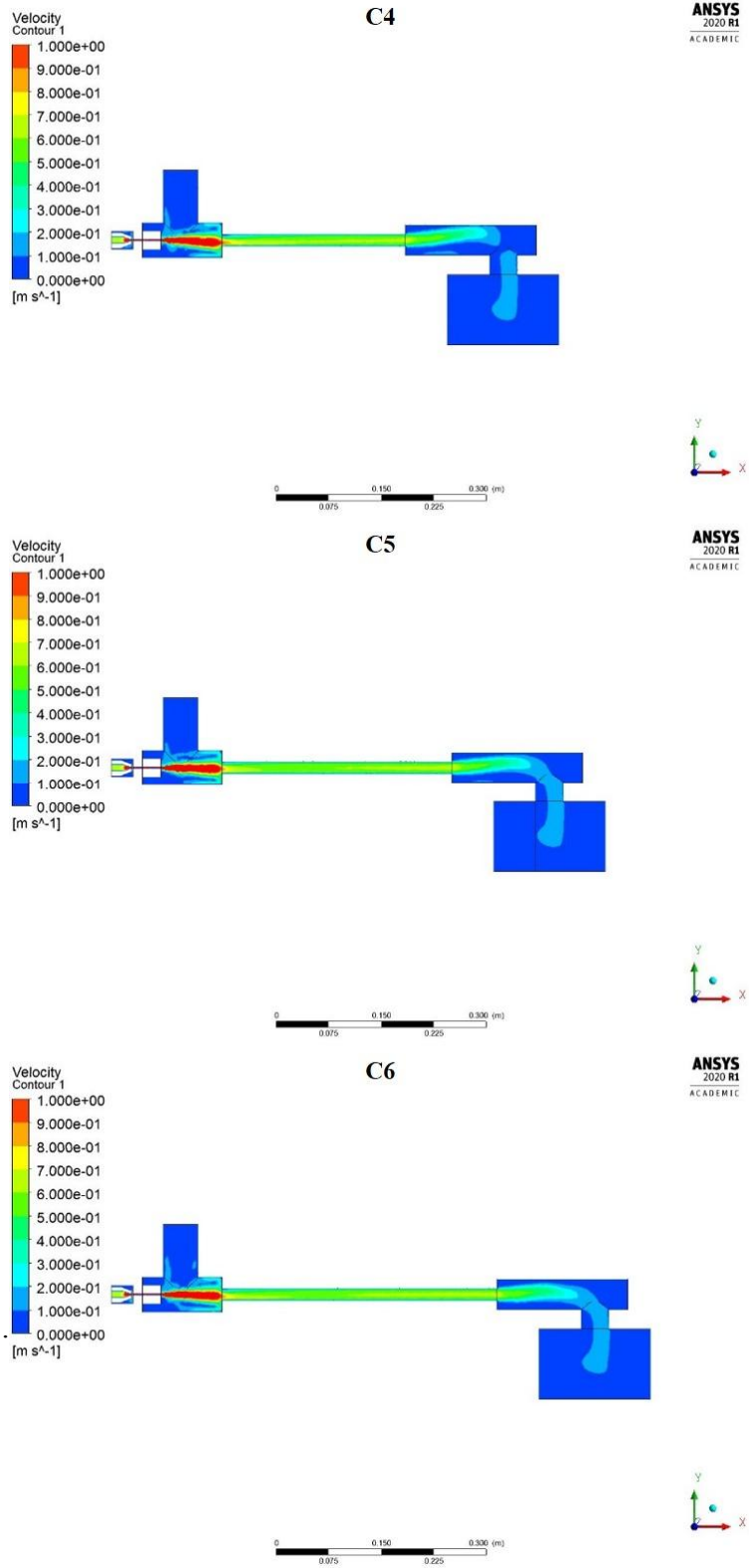


Figure 2.13. Velocity distribution of washing ejector(C4-C6)

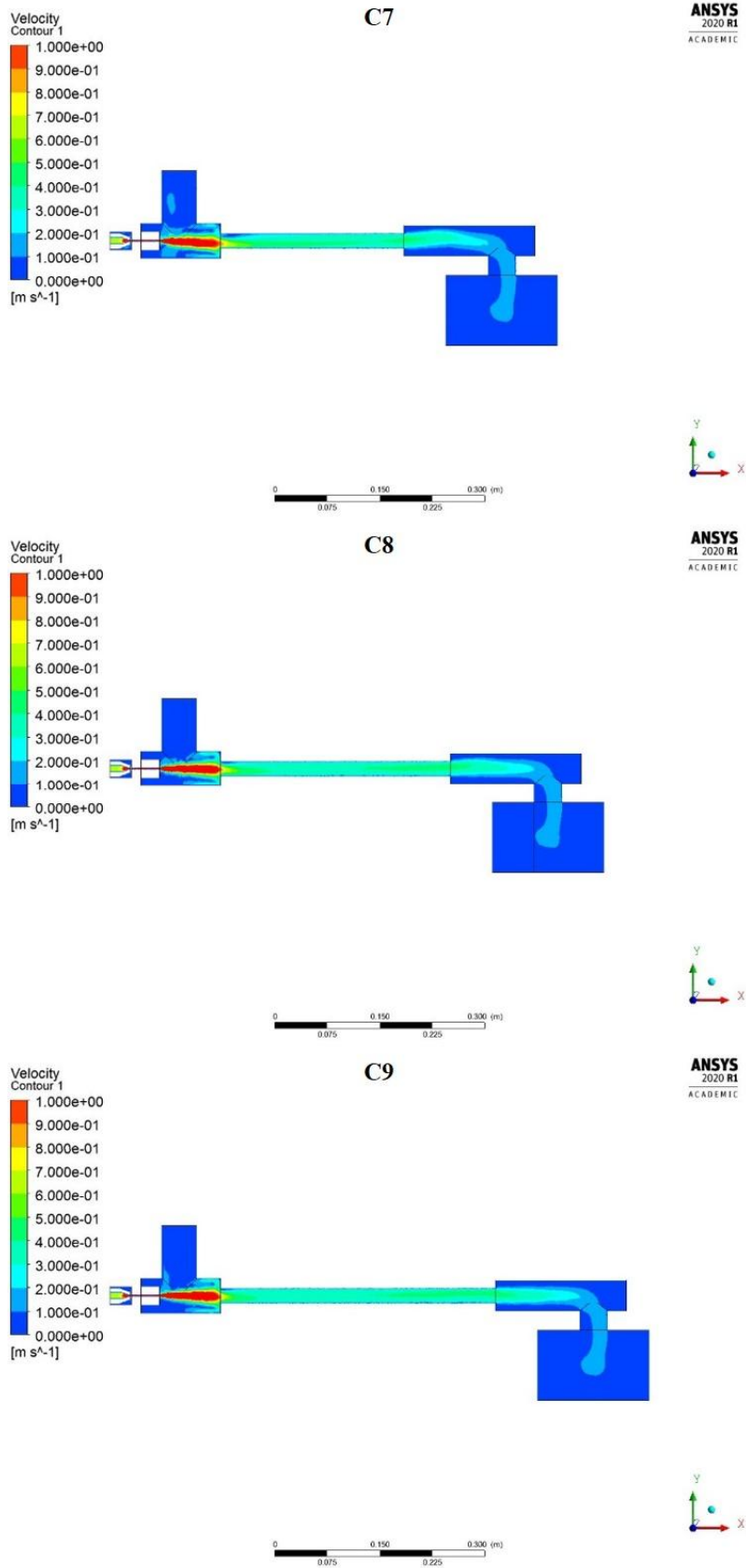


Figure 2.14. Velocity distribution of washing ejector(C7-C9)

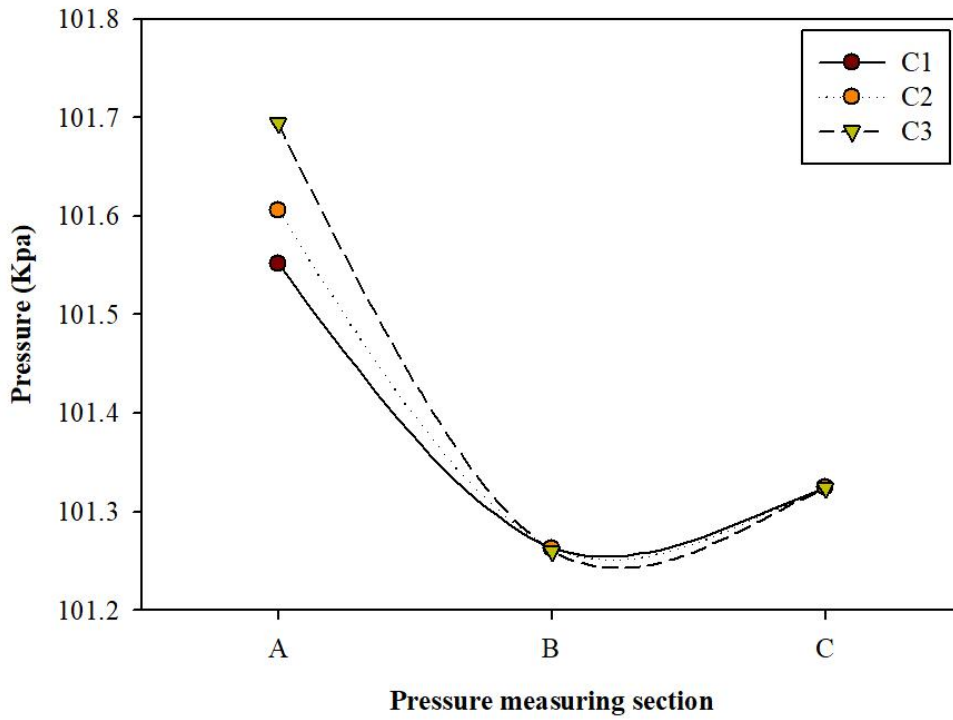


Figure 2.15. Distribution of pressure for the boundary conditions of the ejector(C1-C3)

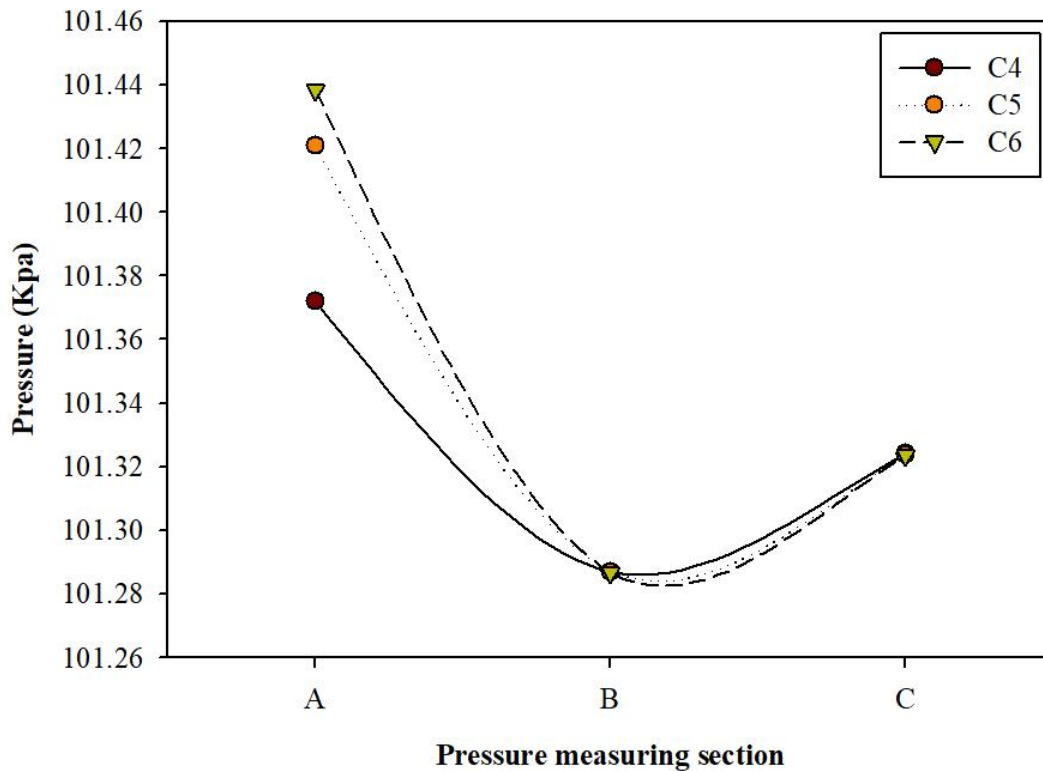


Figure 2.16. Distribution of pressure for the boundary conditions of the ejector(C4-C6)

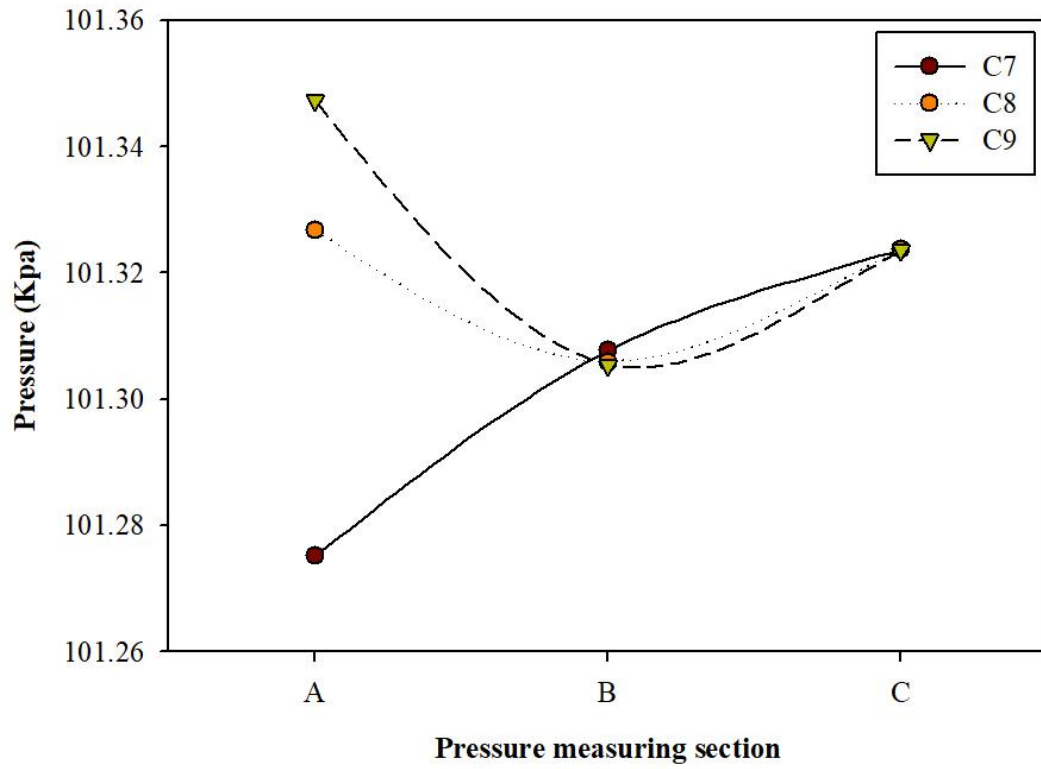


Figure 2.17. Distribution of pressure for the boundary conditions of the ejector(C7-C9)

2.3.1.3 확산부 형상의 영향

Figure 2.18에 확산부의 길이/직경비에 따른 유체의 속도분포를 나타내었다. 혼합부를 통과하는 유체의 속도는 확산부의 길이가 길어질수록 점차 감소하였다. 차압은 E1, E2, E3 그리고 E4에서 각각 0.2512 Kpa, 0.2856 Kpa, 0.2883 Kpa 그리고 0.2910 Kpa로 확인되었다(Figure 2.19). 확산부의 길이가 너무 길 경우 압력손실은 감소하지만 유체의 속도분포는 불규칙해진다는 단점이 있다.

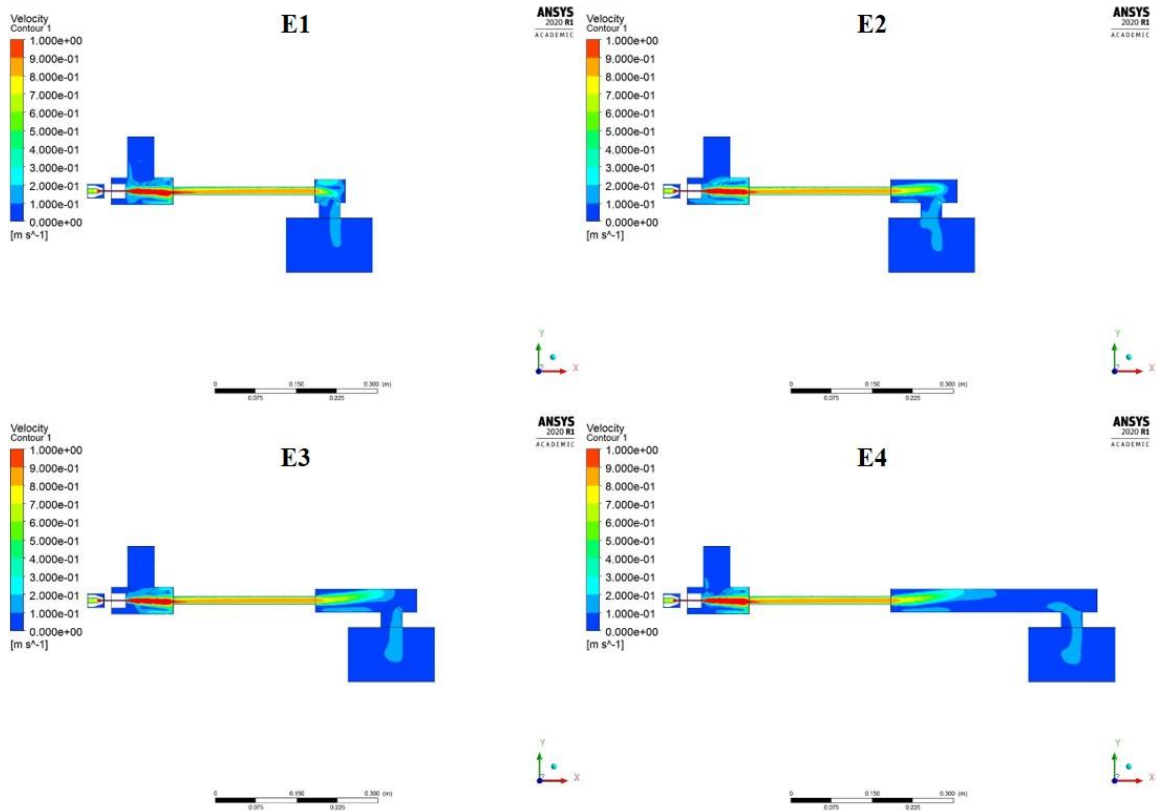


Figure 2.18. Velocity distribution of washing ejector(E1-E4)

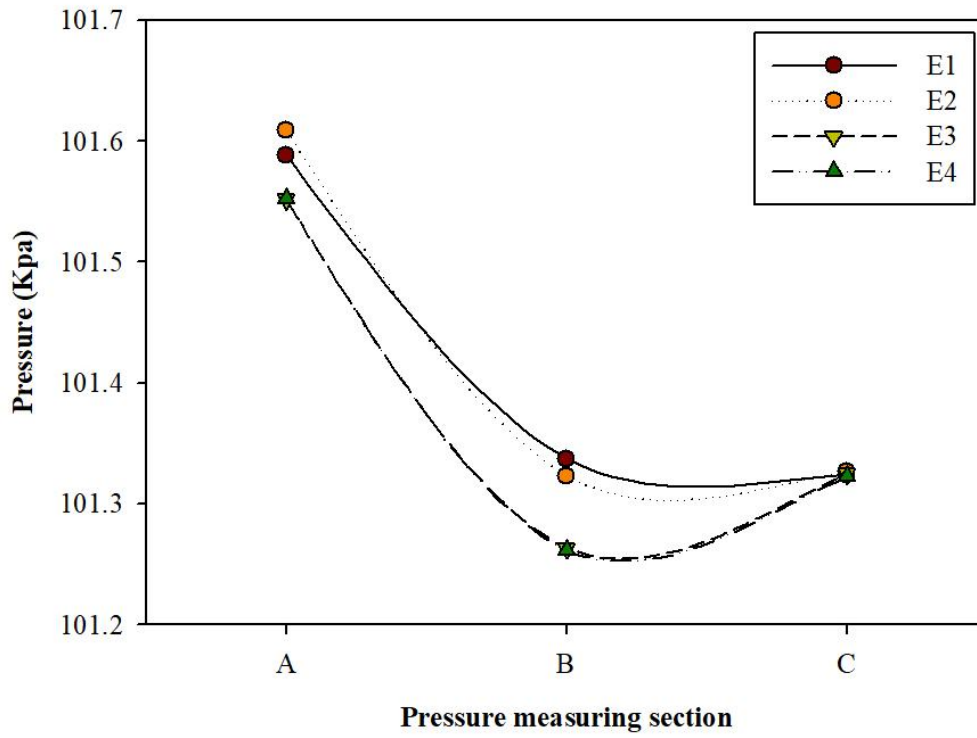


Figure 2.19. Distribution of pressure for the boundary conditions of the ejector(E1-E4)

2.3.2 오염물질 제거에 영향을 미치는 요소

2.3.2.1 캐비테이션 수

Figure 2.20은 캐비테이션 수에 따른 중금속의 제거효율을 나타낸 결과이다. 캐비테이션 수가 증가함에 따라 중금속의 제거 효율은 감소하였다. 캐비테이션 수의 감소는 캐비테이션 강도가 증가되는 것을 의미하며 이는 캐비테이션 기포의 생성 수가 증가하는 것을 의미한다. 생성된 기포는 토양과 충돌 및 마찰을 통해 토양 표면에 약하게 결합되어 있는 중금속을 분리시킬 수 있다. 캐비테이션 수는 캐비테이션 발생의 지표로 사용되며 중금속의 제거 효율에 미치는 영향을 확인하기 위해서는 생성된 기포의 특성에 관한 연구가 필요하다.

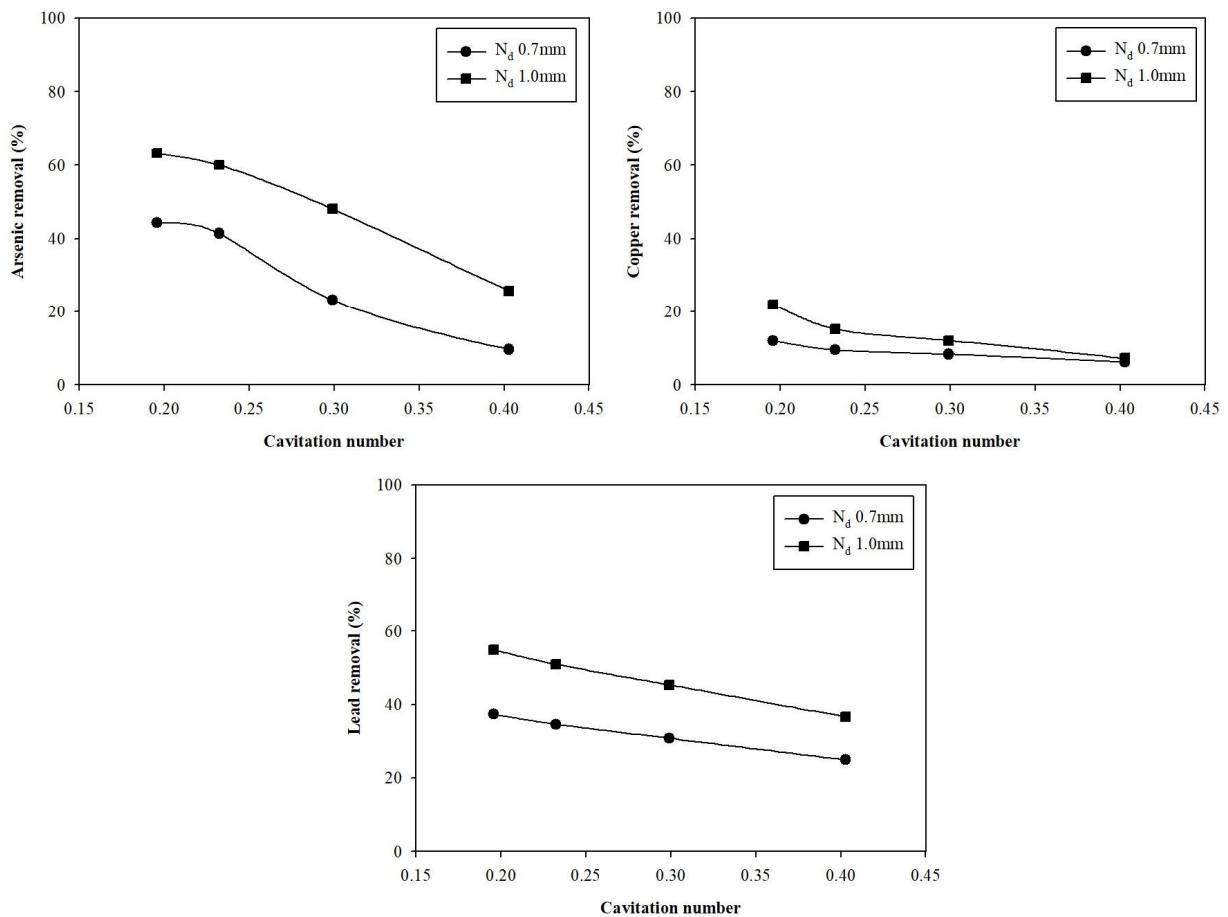


Figure 2.20 The removal of heavy metals as a function of cavitation number

2.3.2.2 캐비테이션 기포

세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 중금속 분리 과정에서 캐비테이션 현상에 의해 생성된 기포는 성장과 붕괴과정을 거치며 붕괴과정에서 발생하는 충격파는 응집되어 있는 토양의 분리와 표면에 결합되어 있는 중금속의 분리에 중요한 역할을 한다. 기포의 표면적 플럭스(Surface area flux)가 클수록 붕괴시 발생하는 충격파의 세기도 증가하며 기포의 표면적을 통해 토양의 분리효율을 간접적으로 예측할 수 있다.

기포 크기에 따른 기포의 표면적 플럭스는 Figure 2.21에 나타내었다. 생성된 기포의 크기가 증가할수록 기포의 표면적 플럭스는 $131.45 \text{ cm}^2/\text{s}/\text{cm}^2$ 에서 $309.01 \text{ cm}^2/\text{s}/\text{cm}^2$ 로 증가하였다.

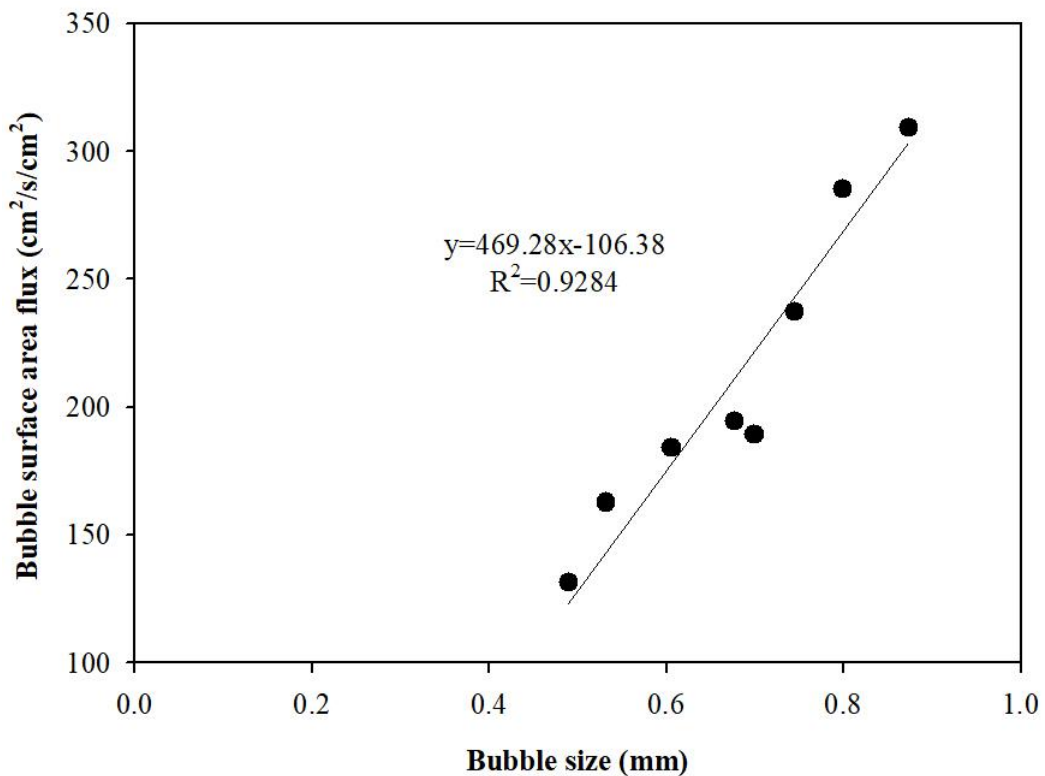


Figure 2.21. Bubble surface area flux as a function of bubble size

Figure 2.22은 기포의 표면적 플럭스에 따른 중금속의 제거 효율을 나타낸 결과이다. 기포의 표면적 플럭스가 증가함에 따라 토양 내 중금속의 제거 효율이 증가하였다. 이는 표면적 플럭스 증가로 인해 토양과 접촉할 수 있는 면적이 증가하여 중금속의 제거 효율이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 기포의 표면적 측정을 통해 토양 내 중금속의 제거 효율을 예측할 수 있다.

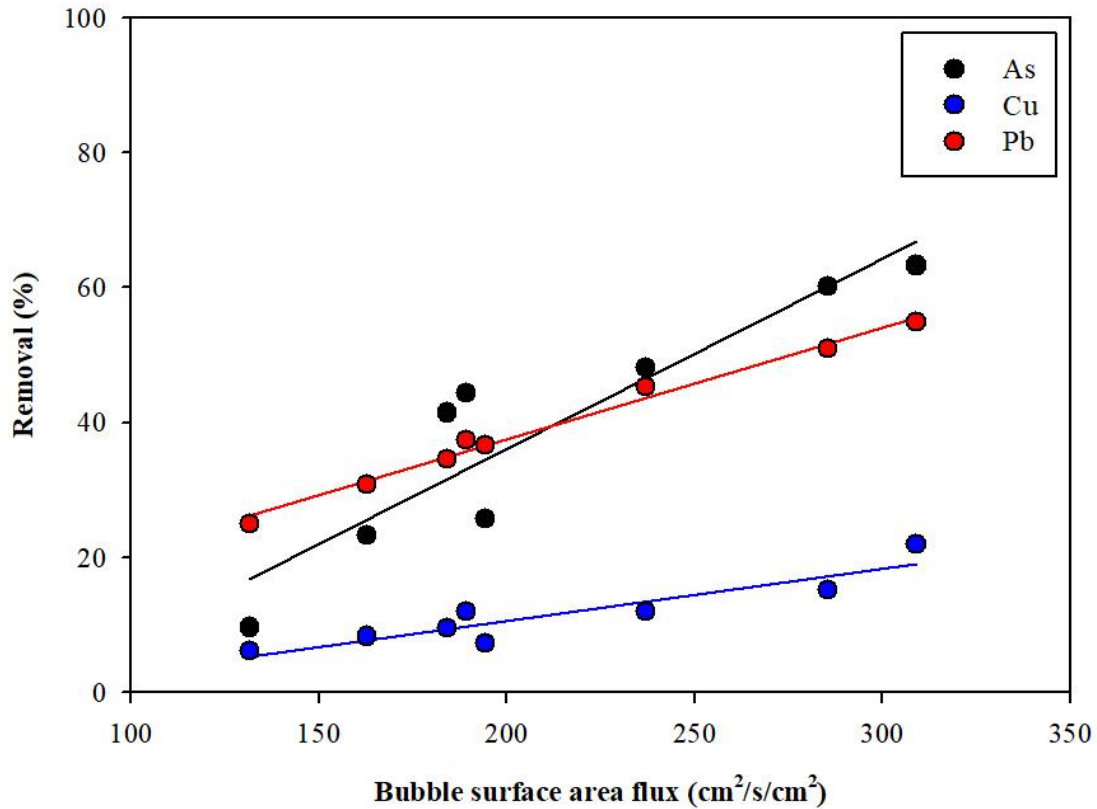


Figure 2.22. The removal of heavy metals as a function of the bubble surface area plus

2.3.2.3 레이놀즈 수

Figure 2.23는 세척 이젝터의 혼합부를 통과하는 유체의 레이놀즈 수를 벤츄리 노즐 직경별 입구 압력 변화에 따라 나타내었다. 전체적인 세척 이젝터 내 유체의 유동은 난류를 나타내며 동일한 유체와 장치조건에서 레이놀즈 수는 유체의 속도에 영향을 미치며, 벤츄리 노즐의 직경이 클수록, 입구 압력이 클수록 레이놀즈 수가 증가하였다.

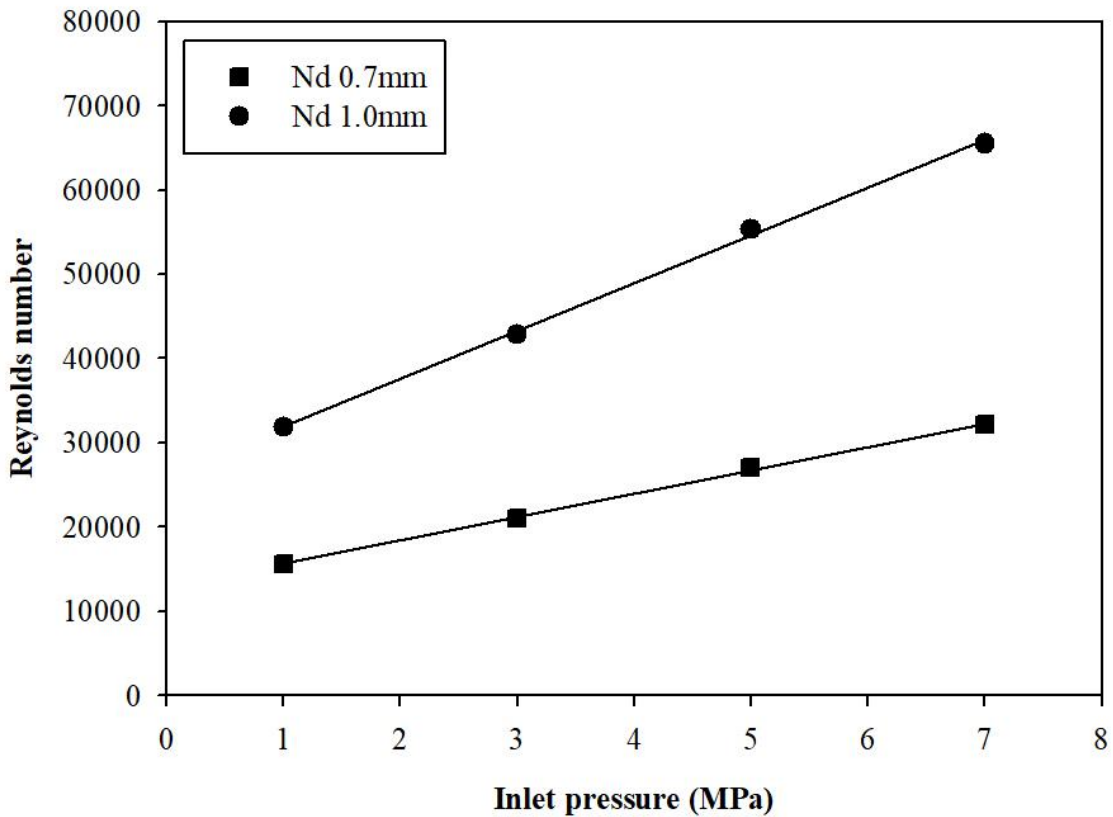


Figure 2.23. Reynolds number as a function of nozzle diameter by inlet pressure

Figure 2.24은 레이놀즈 수에 따른 중금속의 제거 효율을 나타낸 결과이다. 레이놀즈 수가 증가함에 따라 중금속의 제거 효율도 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 유체와 혼합된 토양이 혼합부에서 난류의 강도 증가로 인해 혼합효율 및 마찰 증가에 기인한 것으로 판단된다.

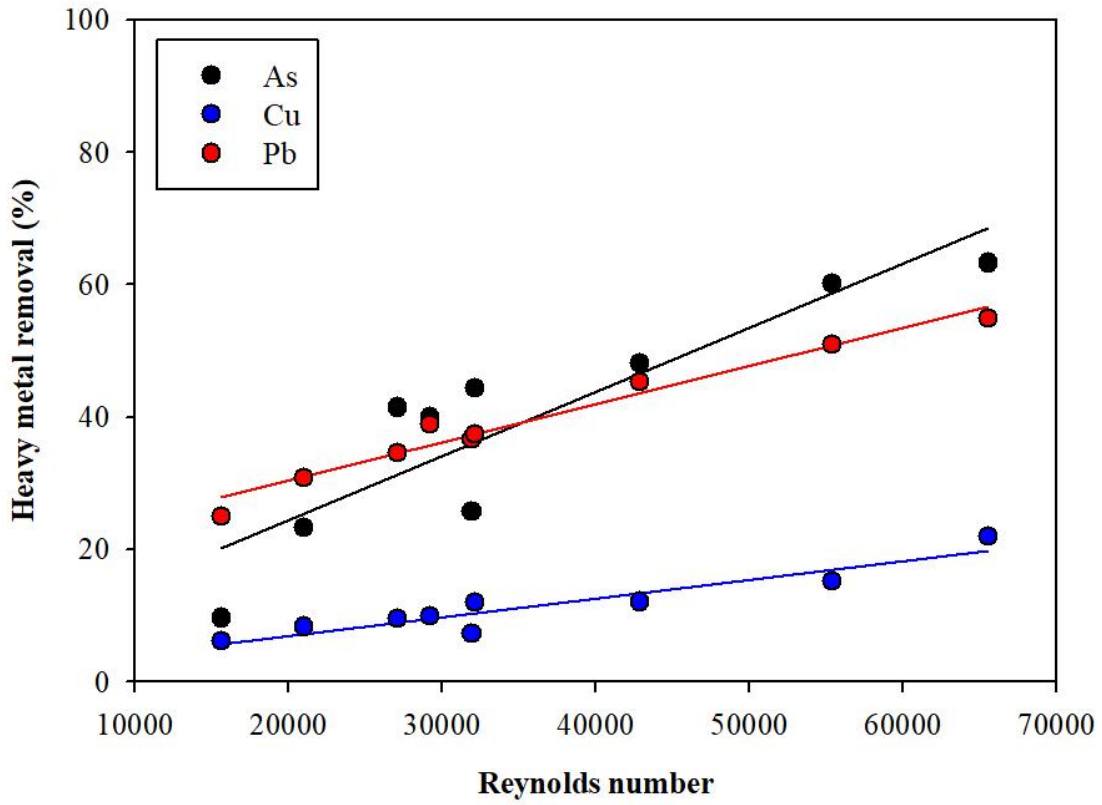


Figure 2.24. The removal of heavy metals as a function of Reynolds number

2.3.2.4 중금속 오염 토양 특성

벤츄리 노즐의 입구 압력에 대한 토양 내 중금속(As, Cu, Pb)의 제거 효율을 확인한 결과는 Figure 2.25에 나타내었다. 초기 중금속 농도에 다소 차이가 있으나 점토 함량이 상대적으로 높은 장항제련소 토양의 중금속 제거 효율이 높게 나타났다. 세척 이젝터의 운전조건 및 토양 특성에 따른 중금속 제거의 영향 인자를 확인한 결과, 벤츄리 노즐의 입구 압력에 가장 큰 영향을 받으며, 이와 관련되어 캐비테이션 수, 기포의 표면적 플럭스, 레이놀즈수 및 토양 내 점토 함량에 영향을 받는 것으로 확인되었다. 중금속 오염 토양 정화를 위해 물리적 분리기술인 세척 이젝터를 이용할 경우 토양 내 중금속의 오염형태에 관한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

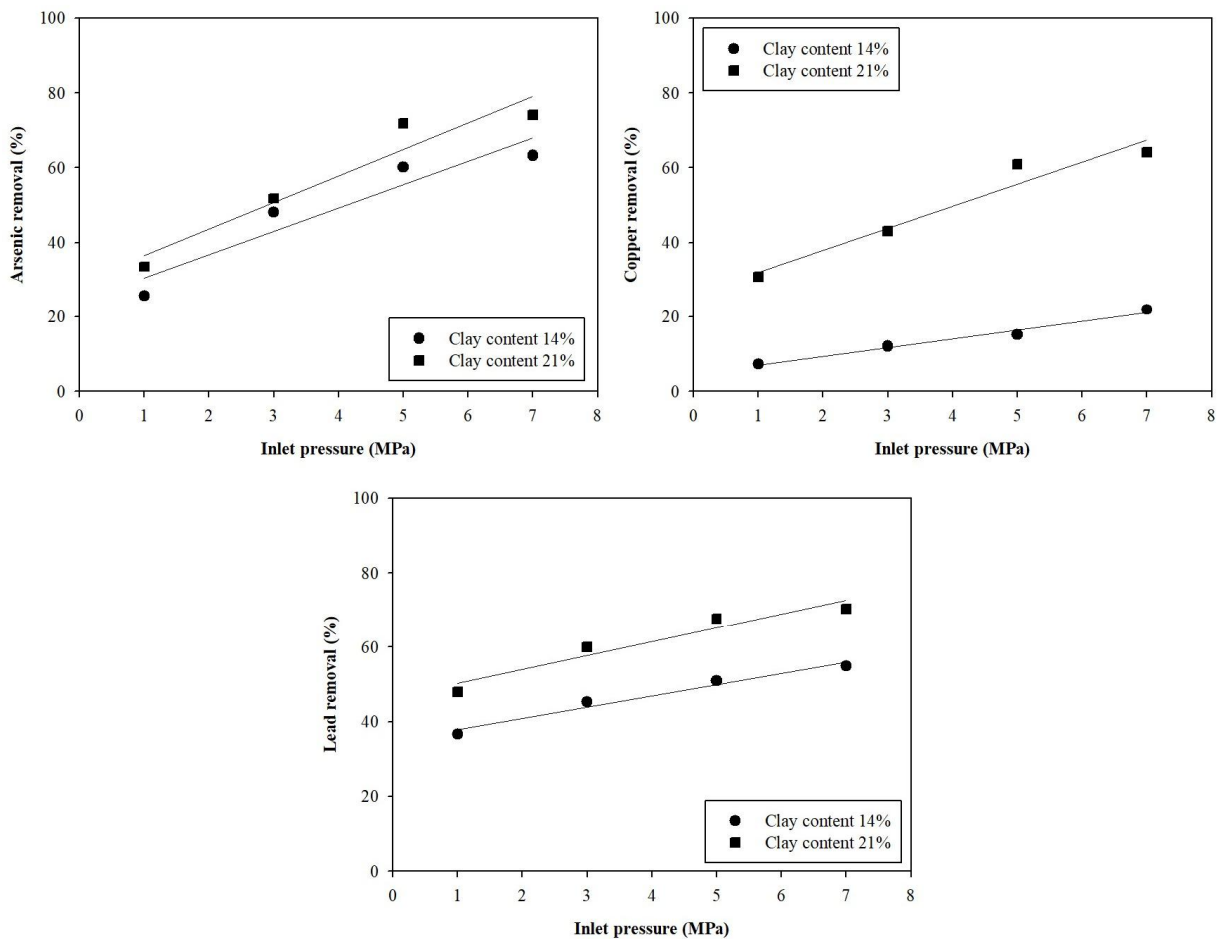


Figure 2.25. The removal of heavy metals as a function of clay content

2.4 결론

본 연구에서는 세척 이젝터의 형상에 따른 유체의 유동특성을 확인하기 위해 벤츄리 노즐의 직경과 입구 압력, 혼합부 및 확산부 형상에 유동특성을 확인하였으며, 토양 내 오염물질 제거에 영향을 미치는 요소에 대한 연구를 수행하였다.

벤츄리 노즐의 직경이 작을수록, 고압수의 압력이 낮을수록 유량비 효율이 높은 것으로 확인되었다. 또한, 이젝터의 경계조건에 대한 압력변화를 확인한 결과, 노즐 직경이 클수록 고압수의 압력이 높을수록 혼합부 입구와 출구의 압력 차이가 다소 크게 나타났다. 혼합부 형상에 따른 유체의 유동특성을 확인한 결과, 혼합부의 직경이 작을수록 유체의 속도는 증가하였으며, 혼합부 입구와 출구의 압력 차이는 증가하였다. 세척 이젝터 내 유체의 유동에 큰 영향을 미치는 요소는 벤츄리 노즐 직경, 입구 압력 및 혼합부의 형상으로 확인되었다.

세척 이젝터를 이용하여 오염물질 제거에 미치는 영향을 확인한 결과, 캐비테이션 수는 벤츄리 노즐의 입구 압력에 영향을 받으며 입구 압력이 증가할수록 캐비테이션 수가 감소하였다. 캐비테이션 기포는 입구 압력이 증가할수록 기포 크기가 증가하였으며 기포 크기가 증가함에 따라 기포 표면적 플럭스가 증가하였다. 세척 이젝터 내 유체는 난류 유동을 나타내었으며 벤츄리 노즐의 직경과 입구 압력이 클수록 레이놀즈 수도 증가하였다.

세척 이젝터의 운전조건 및 토양특성에 따른 중금속 제거의 영향 인자를 확인한 결과, 벤츄리 노즐의 입구 압력에 가장 큰 영향을 받으며, 이와 관련되어 캐비테이션 수, 기포의 표면적 플럭스, 레이놀즈수 및 토양 내 점토 함량에 영향을 받는 것으로 확인되었다. 중금속 오염토양 정화를 위해 물리적 분리기술인 세척 이젝터를 이용할 경우 토양 내 중금속의 오염형태에 관한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3. 캐비테이션 기반의 세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 물리적 분리

3.1 서론

독성 중금속으로 오염된 토양은 여러 국가에서 환경문제로 적용되고 있으며, 그중 비철금속의 제련과정에서 발생하는 미세 분진 입자는 주요 환경문제로 주목 받고 있다. 이러한 오염물질은 주로 슬래그 파편 및 용융되지 않은 광석을 포함하는 $2\ \mu\text{m}$ 이하 또는 $0.5\ \mu\text{m}$ 이하의 미세 또는 초미세 입자이다[83]. 또한, 미세 분진 입자는 바람의 방향에 따라 표토를 오염시켜 주변 지역 환경에 부정적인 영향을 미친다. 독성 중금속의 축적은 토양 내 유기물질, 점토광물 및 Fe 산화물의 함량에 크게 영향을 받는다[84]. 일반적으로, 미세 토양입자는 표면 대 질량 비율이 높기 때문에 다양한 복합반응을 통해 거친 토양입자보다 더 많은 오염물질을 흡착할 수 있다[85]. 따라서 토양입자 크기가 작아질수록 독성 중금속의 함량이 증가하며, 미세 토양입자에서 오염물질을 제거하는 것이 더 어려워진다. 또한, Si-OH와 Al-OH에 의해 생성된 산화물은 독성 중금속의 흡착 부위로 작용할 수 있으며[86], 미세 토양 내 Fe 산화물의 반응성 표면은 음이온 종에 대한 흡착 사이트를 제공한다[87].

제련과정에서 발생된 오염물질로 오염된 토양은 토양세척(Soil washing), 고형화/안정화(Solidification/Stabilization), 식물정화(Phytoremediation) 등 다양한 기술을 통해 처리된다. 이러한 기술 중에서 토양세척이 주로 사용되며, 토양세척은 광범위한 독성 중금속의 처리가 가능하고 토양의 복원시간과 비용을 줄일 수 있다[88]. 그러나, 토양의 질을 보장하기 위해 후처리가 필요하다.

예를 들어, 미세 입자의 비율이 높은 토양의 경우 용해력이 높은 용액으로 세척하는 것이 선호될 수 있지만, 이러한 화학 용액에 의해 토양의 질에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 기존 토양세척과 관련된 연구에서는 산과 알칼리와 같은 다양한 세척 용액을 사용하여 독성 중금속을 제거하기 위한 여러 매개변수(예; 세척시간, 교반속도 및 토양 대 세척제 비율 등)의 영향을 보여주었다. 그러나, 토양세척

은 많은 양의 세척제를 소비함에 따라 많은 양의 폐수를 발생시켜 후처리 문제가 발생하고 처리비용이 증가한다[89]. 따라서, 제련 관련 오염물질로 오염된 토양은 2차 오염을 방지하기 위한 적절한 전처리가 필요하다. 현장 적용 측면에서 토양 내 오염물질 제거를 위한 효율적인 처리기술의 개발은 비용 효율성을 개선하고 자원과 에너지 절약 효과도 기대할 수 있다.

토양 내 오염물질의 분포는 토양의 입도와 관련이 있으며, 주로 미세 입자에 오염물질의 농도가 집중되어 있다[90]. 물리적 분리방법은 입자의 특성을 이용하여 오염된 토양 및 퇴적물의 정화를 위해 수행될 수 있다. 입자 분리를 위해 사용되는 물리적 분리방법은 스크리닝(Screening), 유체역학 분류(Hydrodynamic classification), 밀도(중력(Gravity), 부유-침강(Float-sink))분리, 부유선별(Froth flotation), 자력선별(Magnetic separation) 및 마찰 스크러빙(Attrition scrubbing) 등이 이용되고 있다[91]. 독성 중금속추출의 효율성을 향상시키기 위해 토양세척과 함께 물리적 및 화학적 방법을 결합한 통합공정이 이용되고 있다[92]. 하지만, 거친 입자에 결합된 미세 입자들은 토양세척의 전반적인 효율성을 방해한다. 이는 토양에 함유된 유기물 및 토양 광물 성분(예; 산화물)에 의해 발생한다. 오염물질의 제거 효율은 입자의 형태(크기 및 표면 특성)에 따라 달라지며, 이는 토양 특성에 의해 결정된다. Ma et al.,(2019)에 따르면, As의 형태는 콜로이드 특성을 가진 미세 토양입자(예; Fe 산화물)에서 발견되며, 이는 토양입자 크기의 영향을 의미한다[93]. 따라서, 오염물질을 처리하기 전에 오염된 토양에서 입자의 표면 세척과 함께 미세 입자의 물리적 분리가 필요하다. 이러한 미세 입자의 물리적 분리는 오염물질의 후처리 공정에서 제거 효율을 증가시킬 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 제련소 주변 토양의 오염특성을 파악하고 물리적 분리 기술인 캐비테이션 기반 세척 이펙터를 이용하여 토양의 오염물질 분리를 통한 효율적인 물리적 분리기술을 제시하고자 한다.

3.2 재료 및 방법

3.2.1 오염 토양의 특성

오염 토양 시료는 경북 봉화군 석포면에 위치한 제련소 주변에서 채취하였다. 이 지역은 제련소에서 배출되는 분진으로 인해 독성 중금속이 광범위하게 오염되어 있다. 제련소에서 배출되는 미립자와 관련된 오염물질은 초미세 입자의 비율에 집중되어 있으며, 토양오염은 제련소 반경 약 4 km 주변 지역에서 비소(As), 납(Pb), 아연(Zn)을 포함한 중금속에 의해 광범위하게 오염된 것으로 알려져 있다 [94].

오염 토양 시료는 풍건 후 자갈을 분리하기 위해 2 mm 체를 이용하여 체질 후 모든 실험 및 분석에 사용하였다. 연구지역의 오염 토양의 기본적인 물리·화학적 특성을 확인한 결과(Table 3.1), pH 8.85, 유기물 함량 4.25 %로 확인되었다. 토양의 주요 광물학적 성분은 규산염 광물로 SiO₂(65.8 wt.%), Al₂O₃(17.6 wt.%), Fe₂O₃(5.33 wt.%)가 주성분으로 구성되어 있었다(Table 3.2).

또한, XRD를 이용하여 토양의 광물 조성을 확인한 결과, 석영(Quartz, SiO₂), 디카이트(Dickite, Al₂Si₂O₅(OH)₄), 백운모(Muscovite, K(OHF)₂A₁₃Si₃O₁₀)가 검출되었다. 입도분석 결과, 사질양토의 토성 분류를 나타내는 모래(Sand) 58.4 %, 실트(Silt) 27.6 %, 점토(Clay) 14.0 %의 조성을 나타냈다(Figure 3.1).

또한, 토양 300 g을 대상으로 체를 4개 구간(2-0.5, 0.5-0.25, 0.25-0.075, -0.075 mm)으로 나누어 진동 스크린을 이용하여 분류하였다. 그 결과, 각 입도 구간별 무게비율은 2-0.5 mm(22.5 %), 0.5-0.25 mm(18.7 %), 0.25-0.075(18.8 %), -0.075mm(40.0 %)로 미립자의 비율이 높은 것으로 확인되었다(Table 3.2).

Table 3.1. Physicochemical properties of contaminated soil

pH	Organic matter(%)	Soil composition (%)			Classification
		Sand	Silt	Clay	
8.85	4.25	58.4	27.6	14.0	Sandy loam

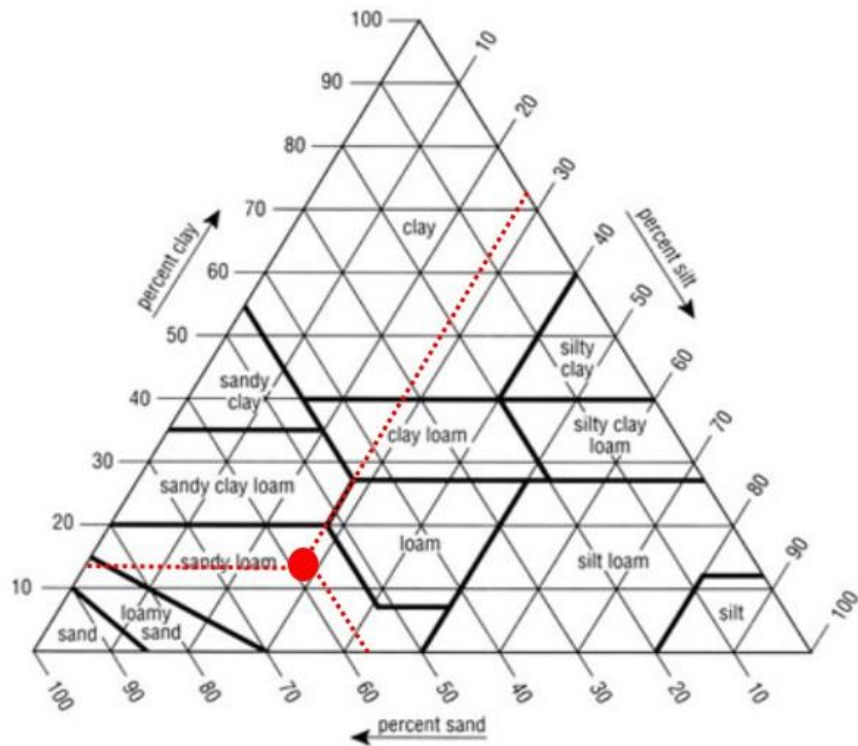


Figure 3.1. Soil classification by USDA method

Table 3.2. Composition of major element of contaminated soil By XRF

Compound	wt.%	Compound	wt.%
SiO ₂	65.8	SO ₃	0.99
Al ₂ O ₃	17.6	Na ₂ O	0.82
Fe ₂ O ₃	5.33	TiO ₂	0.53
K ₂ O	3.94	ZnO	0.33
CaO	2.75	MnO	0.05
MgO	1.45	As ₂ O ₃	0.02

3.2.2 세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 분리

세척 이젝터는 미세 입자를 분리하여 오염된 토양을 정화하기 위해 사용되는 전처리 기술이다. 벤츄리 노즐은 세척 이젝터에 연결된 캐비테이션 장치에 연결하였으며, 벤츄리 노즐은 혼합부와 평행하게 위치하였다. 벤츄리 노즐의 직경(D)은 5 mm, 벤츄리 목의 직경(d) 3 mm, 직경비는 2.78이다. 벤츄리 목의 압력은 디지털 압력계(PX409-015GUSBH, Omega Engineering Inc., Norwalk, CA, USA)를 이용하여 측정하였다.

세척 이젝터의 전반적인 흐름은 벤츄리 노즐을 통과하는 고압수는 챔버에서 캐비테이션이 발생하며 피더를 통해 투입되는 오염 토양과 충돌한다. 이때 거친 토양입자에 응집되어있는 미세 입자들의 분리가 이루어지며, 특히, 규산염 광물 표면에 약하게 결합된 금속상 등 토양표면에서 충돌이 일어날 수 있다. 혼합된 토양과 유체는 혼합튜브에서 완전히 혼합되며 확산부를 통해 배출된다.

본 연구에서 유체는 수돗물을 사용하였으며, 캐비테이션 흐름과 비 캐비테이션 흐름의 흐름 특성을 비교하기 위해 액체/고체의 비율이 2인 낮은 물의 부피를 사용하면서 세척 이젝터에서 다양한 입구 압력(1-5 Mpa)에 따른 미세 입자의 분리효율을 조사하였다.

미세 입자의 분리효율이 가장 높게 확인된 입구 압력 5 MPa를 기준으로 물리적 세척실험을 수행하였으며, 세척 후 처리된 토양은 세척 이젝터의 후단에 설치된 진동 스크린(0.075 mm)을 이용하여 미세토양을 분리하였다. 처리된 토양(+0.075 mm)은 물리적 세척에 따른 중금속 제거 효율을 확인하기 위해 건조 후 왕수분해로 전처리한 다음 ICP-OES를 이용하여 중금속 농도를 비교하였으며, 연속추출, XRD, FT-IR, SEM/EDS 분석을 통해 처리토의 물리·화학적 특성변화를 확인하였다.

3.2.3 분석방법

토양의 pH는 토양과 물의 비율을 1:5(v:v)로 하여 측정하였으며, 유기물 함량은 강열 감량법을 이용하여 측정하였다. 토양의 입자 크기 구간은 모래, 미사, 점토 구간으로 나누었으며, ASTM method(D422-63)에 따라 입자 크기 분포 분석을 수행하였다. 또한, 체분석을 통해 각 입도 구간별 토양의 무게를 측정하였다.

토양을 구성하고 있는 주요 구성 광물을 확인하기 위해 XRD(X'Pert Pro MRD, PANalytical, The Netherlands)를 이용하여 Cu-K α X선, 가속전압 40 kV, 전류 30 mA의 조건에서 10-70°의 2 θ 값의 분석을 수행하였다.

푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광법은(Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific, USA) 토양표면의 작용기를 확인하기 위해 사용되었으며, ATR(Attenuated Total Reflection)법을 이용하여 분석하였다.

토양의 구성 원소의 조성은 XRF(S4 PIONEER, Bruker AXS, Germany)를 이용하였다. 토양 시료에 대한 연마편은 에폭시 수지에 토양을 넣고 경화 후 평탄성을 확보하기 위해 연마하여 제작하였다.

토양 내 중금속의 분포형태는 주사전자현미경(FE-SEM, S4800, Hitachi, Tokyo, Japan)과 에너지분산분광분석기(EDS, ISIS310, Jeol, Tokyo, Japan)을 사용하여 분석하였다.

토양의 중금속 함량은 한국표준시험법(왕수)을 이용해 추출하였으며, 추출된 용액은 ICP-OES (Perkin Elmer Optima Model 5300DV, Waltham, MA, USA)를 이용하여 분석하였다.

토양의 중금속 존재 형태는 Wenzel et al.(As, Fe)과 Tessier et al.(Cd, Cu, Pb and Zn)이 제시한 추출 방법을 통해 확인하였다. 각 추출 단계 후 추출된 시료는 3,000 rpm에서 10분간 원심분리 후 여과하여 ICP-OES를 이용하여 분석하였다.

Table 3.3. Extraction procedures of two sequential extraction procedures

(Wenzel et al., 2001)		
Step	Extractable Phase	Extraction Conditions
F1	Non-specially bound	0.05M (NH ₄) ₂ SO ₄
F2	Specially bound	0.05M (NH ₄)H ₂ PO ₄
F3	Fe- and Al-bound amorphous hydrous oxides	0.2M NH ₄ -oxalate buffer; pH 3.25
F4	Fe- and Al-bound crystalline hydrous oxides	0.2M NH ₄ -oxalate buffer +0.1M ascorbic acid; pH 3.25
F5	Residual	18mL HNO ₃ + 8mL HF + 2mL H ₂ O ₂ + 2mL H ₂ O
(Tessier et al., 1979)		
Step	Extractable Phase	Extraction Conditions
F1	Exchangeable	1M MgCl ₂ ; pH 7.0
F2	Bound to carbonate	1M NaOAc; pH 5.0
F3	Bound to amorphous Fe and Mn hydroxides	0.04M NH ₂ OH-HCl in 25% (v/v) HOAc
F4	Bound to organic matter and sulfides	0.02M HNO ₃ + 5mL of 30% H ₂ O ₂ ; pH 2.0, 30% H ₂ O ₂ ; pH 2, 3.2M NH ₄ OAc in 20% (v/v) HNO ₃
F5	Residual	HClO ₄ (2mL) + HF (10mL), HClO ₄ (1mL) + HF (10mL), HClO ₄ (1mL), 12N HCl

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 오염 토양의 특성

오염 토양의 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn) 농도는 국내 토양환경 보전법에 규정된 토양오염 우려 기준(제1조 5) 1 지역의 농도를 초과한 것으로 확인되었다(Table 3.4). Zn은 중금속 중 가장 높은 농도(5,034±57.5 mg/kg)로 오염되어 있으며, 토양오염 우려 기준 17배 이상을 초과된 것으로 확인되었다..

Table 3.4. Concentration of heavy metal in the contaminated soil

Heavy metals	Concentrations (mg/kg)	Regulation Level in Korea(mg/kg)
As	135.5±10.7	25
Cd	90.2±8.2	4
Cu	524.6±45.0	150
Pb	613.4±44.8	200
Zn	5,034±57.5	300

컷오프 크기(±0.075mm)에 따른 입도별 중금속의 농도를 확인한 결과(Figure 3.3), 미세토(-0.075 mm)의 중금속 농도는 조립토(+0.075 mm)의 중금속 농도보다 약 2배 높게 나타났다. 미세토는 표면 대 질량 비율이 높아 중금속을 크게 흡착할 수 있다. 또한, 원 토양, 미세토양 및 조립토의 Fe 농도는 각각 26,920 mg/kg, 31,290 mg/kg 및 31,810 mg/kg으로 확인되었다.

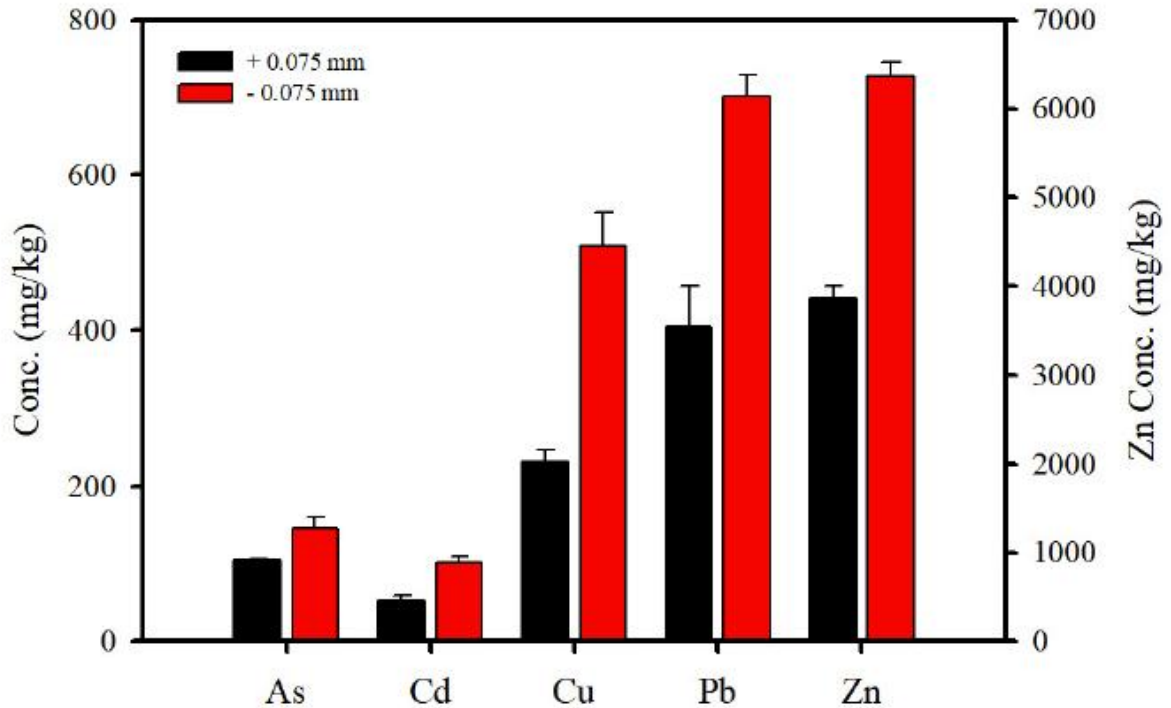


Figure 3.3. Concentration distribution of toxic heavy metals according to particle size (± 0.075 mm)

토양 내 As와 Fe의 5단계 연속추출은 Wenzel et al.(2001)가 제시한 추출 방법을 이용하여 수행하였다(Figure 3.4). 토양의 As와 Fe는 대부분 결정질 산화물 형태(crystalline oxide)인 4단계와 잔류성 형태(residual phase)인 5단계로 존재하며, 이는 Fe 산화물이 토양 내 As의 잔류에 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 특히, 높은 Fe 농도와 잔류성 Fe(Step 5, 60.1%)의 존재는 토양 내 Fe 산화물이 디카이트 및 백운모와 같은 필로규산염(Phyllosilicates) 또는 황화광물과 연관이 있음을 의미한다[95]. 토양 내 As는 주로 유기물보다는 Fe 산화물에 흡착된다[96]. 또한, Fe 산화물 광물의 콜로이드 특성은 많은 양의 As를 고정하는데 중요한 역할을 한다[97, 98].

Cd, Cu, Pb 그리고 Zn의 연속추출은 Tessier et al(1979)가 제시한 추출 방법을 이용하여 수행하였으며, Cd, Cu, Zn은 대부분 탄산염 결합형태인 2단계로 존재하였으며, 이는 높은 용해도와 이동성의 특징을 나타낸다. Pb는 주로 잔류성 형태로 존재하는 것을 확인하였다. 이것은 토양 내 Pb의 오염이 광석 파편 또는 황화광물과 연관되어 있음을 나타낸다.

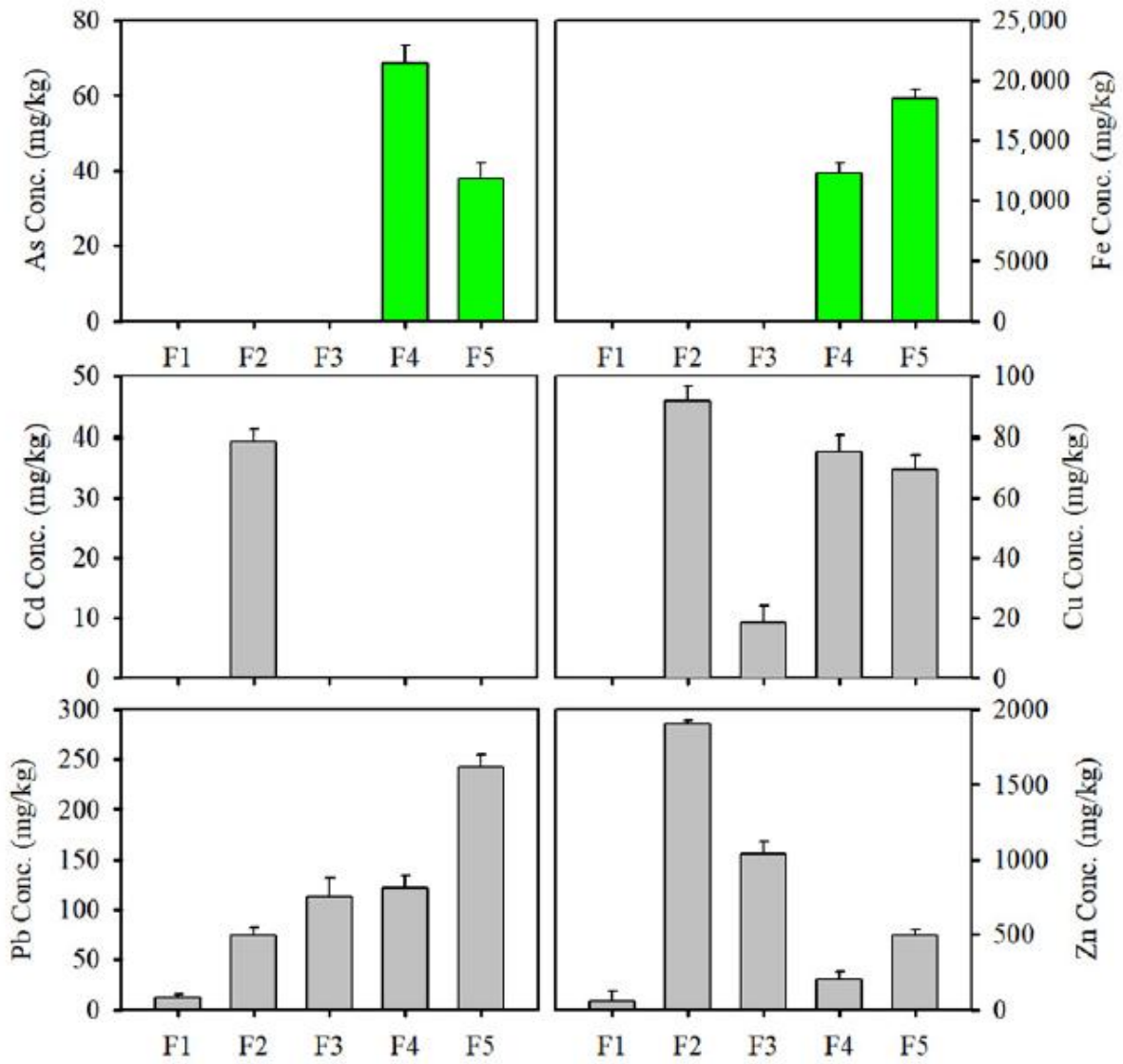


Figure 3.4. Sequential extracted metal fractions from bulk soil (+0.075 mm)

SEM/EDS 분석은 제련과정에서 배출되는 미립자와 관련된 오염물질의 존재를 확인하기 위해 수행하였다(Figure 3.5). 토양에서 금속을 함유하고 있는 입자의 SEM-EDS 결과는 토양입자가 비정질 산화물로 둘러싸진 규산염 입자로 구성되어 있음을 확인하였다. 이러한 입자들은 반자형(subhedral) 및 타형(anhedral) 등의 형태를 가진다. EDS 분석결과, 토양입자에는 Al, Si, O 및 미량 원소(Fe, Mn, S, Zn)가 포함되어 있다. Figure 3.5(b)에서 확인된 입자는 규산염 광물과 황화광물의 혼합물로 확인되며, Figure 3.5(a)에서 확인된 입자는 비정질 중금속으로 둘러싸인 규산염 입자이다. 첨가연석은 광석 가공에 의해 생성된 입자에 해당되며, 독성 중금속이 2차 상으로 토양에 존재하는데, 이는 황화광물의 풍화 또는 비철금속의 제련에 의한 것으로 추정된다.

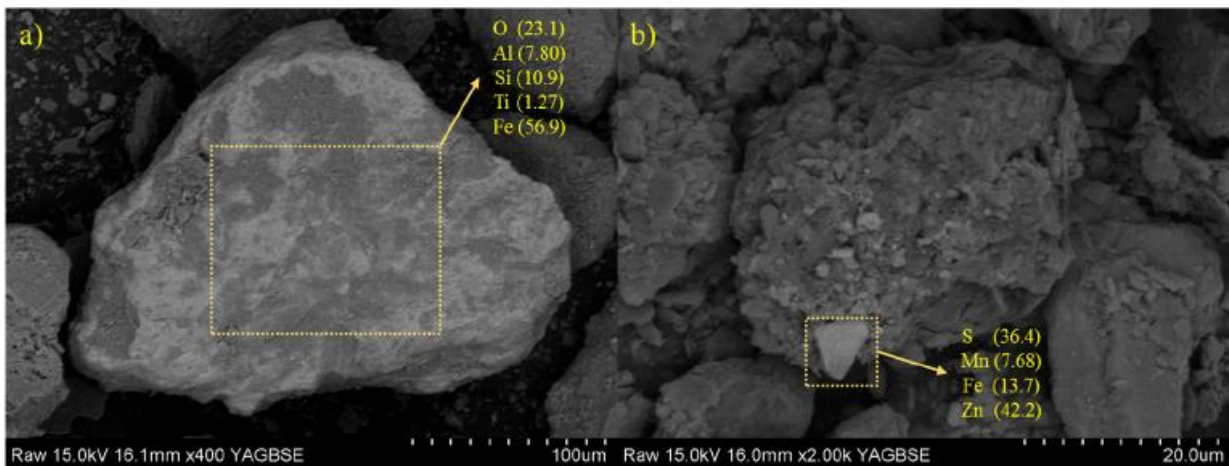


Figure 3.5. Scanning electron micrographs in backscattered electrons(BSEs) of a bulk soil. (a) Soil particle associated with Fe oxides. (b) Sphalerite occurred as discrete particle. Element concentrations are expressed in wt%.

토양 연마편의 현미경관찰 결과, 광물상은 석영의 형태로 관찰되었으며, secondary phase의 크기는 1-30 μm 로 확인되었다(Figure 3.6, a). SEM-EDS 분석을 통해 연마편 단면의 미세구조는(Figure 3.6, b) 규산염 조직 내에 포함된 금속 산화물 상으로 구성되어 있다. 금속 산화물 상은 후방산란전자(BSE) 이미지에서 밝은 회색의 흰색 후광으로 관찰된다. EDS에 의한 원소의 mapping 결과, Al, Si, Pb 및 O의 4가지 다른 구성 영역을 나타내었다. 밝은 회색 입자가 있는 위치에 초점을 맞추면 Pb 산화물이 규산염 입자의 공간에 함침되어 있음을 나타낸다. 이러한 이차 상은 불규칙한 형태를 가진 반자형 또는 자형의 입자로 존재한다.

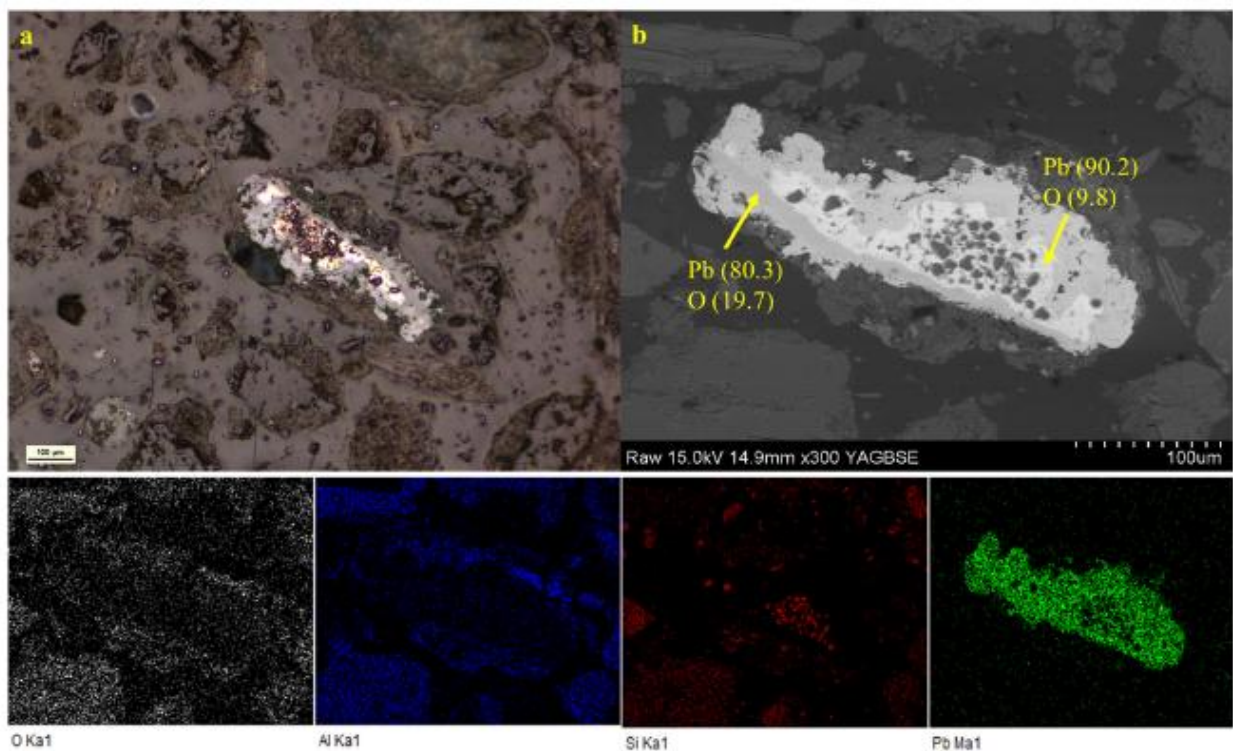


Figure 3.6. (a) Reflected light image of a polished sample on bulk soil. (b) Scanning electron micrographs in backscattered electrons (BSEs) of polished sample and EDS mapping. Element concentrations are expressed in wt%.

3.3.2 세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 분리

토양에는 유기물과 다양한 입자 크기 분포를 가진 입자가 포함되어 있다. 세척 이젝터를 사용하여 분산된 토양입자 크기의 분포를 비교하였다. 미세 입자 제거를 위한 다양한 초기 압력의 영향을 조사하기 위해 분산된 토양을 확산부 후단에 위치한 진동 스크린(0.075 mm)을 이용하여 분리하였다. Table 3.5.는 초기 압력 1, 3, 5 MPa에서 분리된 토양의 입자 분포도를 나타내었다.

기계적 마찰은 토양표면에 결합된 금속상의 제거 정도를 증가시키기 때문에 유체 압력이 증가할수록 미세토양의 분리효율이 증가하였다.

Table 3.5. Effect of fluid pressure on size distribution of the dispersed soil.

Pressure (MPa)	Weight (%)	
	+0.075mm	-0.075mm
1	88.6	11.4
3	87.0	13.0
5	81.1	18.9

5 MPa의 조건에서 유기물 함량은 4.25 %에서 1.45 %로 감소하였다. 이는 세척 이젝터를 통해 토양의 미세 입자(토양 콜로이드)가 제거되었음을 의미한다. 따라서, 크기가 큰 입자에 결합되어 있던 미립자와 유기물이 제거됨에 따라 석영 피크의 강도가 증가하였다(Figure 3.7). 또한, 처리된 토양의 XRD 피크는 금홍석(TiO₂)과 우스타이트(FeO)가 검출 되었으며, 이러한 광물은 유기물, 점토광물, 오염물질이 반응하여 형성된다[99].

세척 이젝터로 처리 전/후 토양의 FT-IR 결과는 Figure 3.8에 나타내었다. 세척 후 스펙트럼의 주요 밴드의 강도가 증가하는 것으로 나타났다. 처리 전 토양의 스펙트럼은 3969, 3619, 3412 cm⁻¹(O-H stretching), 1636, 1419⁻¹(C=N stretching), 1031, 912, 778, 694, 534 cm⁻¹(Si-O stretching)이 확인되었다. Si-O 신축 진동 밴드(stretching vibration band)는 석영에 해당하며, 이 석영 밴드는 토양의 스펙트럼에서 주로 확인되어 진다. 2917과 2849 cm⁻¹의 피크는 유기물에 해당하는 지방족 탄화수소에서 비대칭 C-H 신축 진동(stretching vibration)(-CH₂, -CH)에 기인한다

[100]. 따라서, 미세 입자는 유기물의 영향을 받아 표면에 금속상이 흡착되었을 가능성이 있다. 처리 후 토양의 표면은 유기물 밴드가 사라지고 OH, C=N, Si-O 신축 진동에 의한 밴드의 강도가 증가하였다.

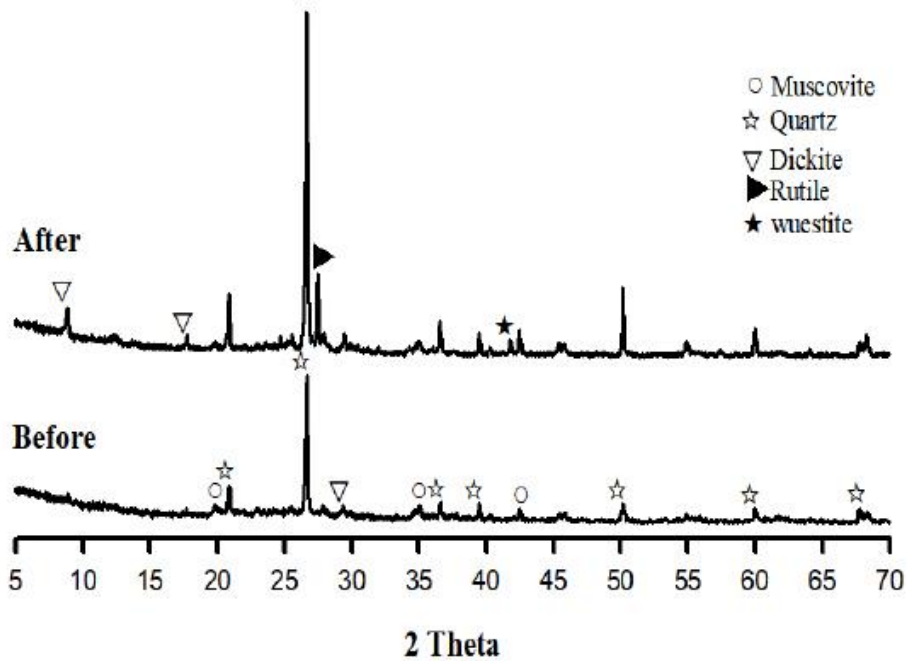


Figure 3.7. XRD patterns for soil of washing ejector before/after

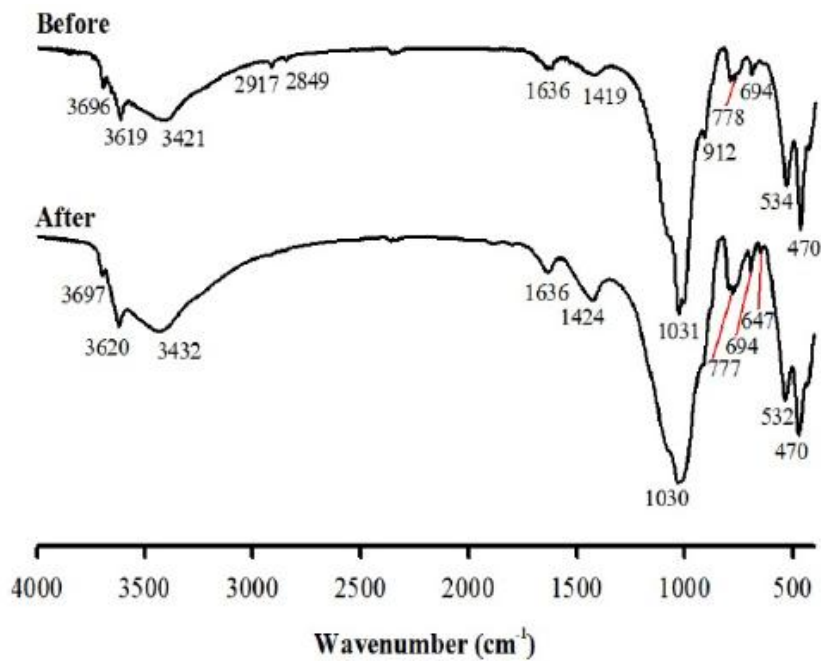


Figure 3.8. FT-IR spectra for soil of washing ejector before/after

3.3.3 세척 이젝터를 이용한 처리 토양의 특성

Figure 3.9는 세척 이젝터를 사용해 처리된 토양에서 중금속의 제거효율을 나타내었다. 물리적 분리 후 제거 효율이 크게 증가하였으며, 제거효율은 $Cd > Zn > As > Pb > Cu$ 의 순으로 나타났다. 이는 미세 입자의 분리가 토양에서 중금속 제거에 영향을 미칠 수 있음을 나타낸다. 토양의 중금속 농도는 토양 내 점토광물, 유기물, 산화물 및 $CaCO_3$ 의 함량과 상관관계가 있다[96, 101]. 특히, Fe 산화물 표면과 As 중 사이의 복합체 형성은 산화물 표면에 As를 흡착시켜 복합체 형성이 진행된다는 것을 의미한다[97]. 따라서, Fe 산화물 분리를 통한 As의 제거효율을 높일 수 있다.

또한, 금속 산화물의 분리는 미립자와 관련이 있다. 오염된 토양의 특성은 입자 크기에 의존성을 보였다. 토양은 주로 디카이트, 백운모, 석영으로 구성되어 있다. 그러나, XRD 분석결과(Figure 3.7)에 따르면, 큰 입자에 결합된 작은 입자를 제거한 후 금홍석과 우스타이트의 존재가 확인되었다. 중금속은 점토광물과 같은 작은 입자에 흡착될 수 있다. 특히, 작은 입자는 비정질 산화물이 있는 디카이트 및 백운모와 같은 점토 크기의 필로규산염에 우세하게 나타난다.

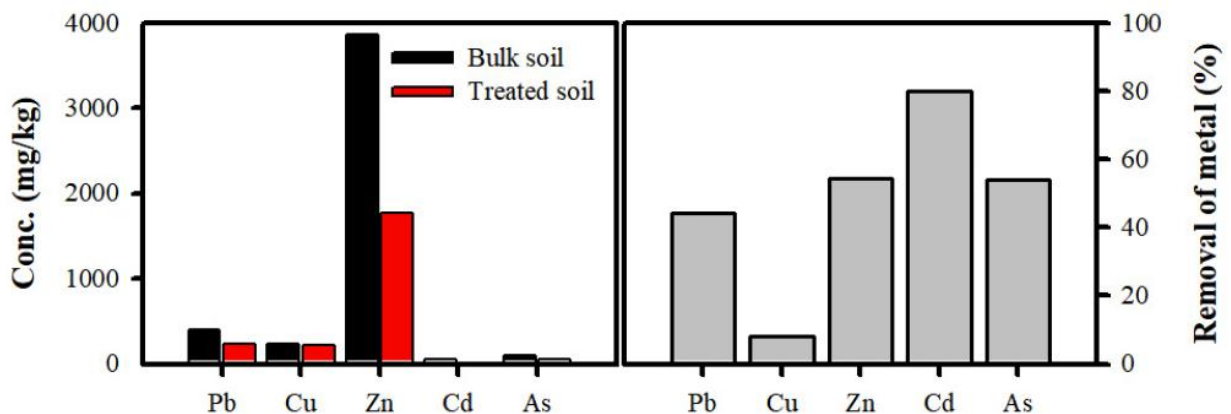


Figure 3.9. The toxic heavy metal concentration (mg/kg) in the bulk soil (+0.075 mm) and treated soil and removal (%) of toxic heavy metals in treated soil by a washing ejector at 5 MPa

Figure 3.10은 세척 이젝터로 처리된 토양 내 중금속의 존재 형태 변화를 비교하여 나타내었다. 토양 내 As의 화학적 형태는 Fe 산화물과 관련이 있으며, As의 제거는 Fe 산화물의 분리효율과 상관관계가 있다[102, 103]. 분리 후 As의 화학적 형태는 잔류성 형태의 As가 제거된 것을 확인하였다. 이것은 토양에 중금속이 개별 미립자로 존재하는 경우 물리적 분리의 영향을 받을 수 있음을 의미한다.

반면, 토양 내 Pb와 Zn은 처리된 토양에 다른 특성을 가질 수 있다. 토양의 광물학적 구성성분은 점토광물인 디카이트와 백운모와 같은 필로규산염(Phyllosilicates)이다. 필로규산염은 비정질 산화물로 둘러싸여 있으며, 특정 흡착(sorption), 공침(co-precipitation) 및 내부 구 복합체 형성(forming inner sphere complexes)을 통해 미량 원소에 잠재적으로 결합할 수 있다[98]. 중금속을 함유한 입자는 필로규산염에 포함된 금속상으로 구성되어 있으며, 금속 상의 표면은 필로규산염 또는 Fe 산화물과 약하게 결합되어 있다[98]. 조사된 중금속의 화학적 형태를 기반으로 Pb와 Zn은 미세 입자의 변화에 영향을 받지 않았다. 이는 미량원소가 다양한 고체상으로 존재하거나 필로규산염에 포획되어 있음을 의미한다. 분리 과정에서 표면 규산염 광물과 약하게 결합된 금속 상과 같은 표면 토양에서 출몰이 발생할 수 있다. 그러나 필로규산염에 포획된 미량 원소의 제거는 광물학적 복잡성으로 인해 어렵다.

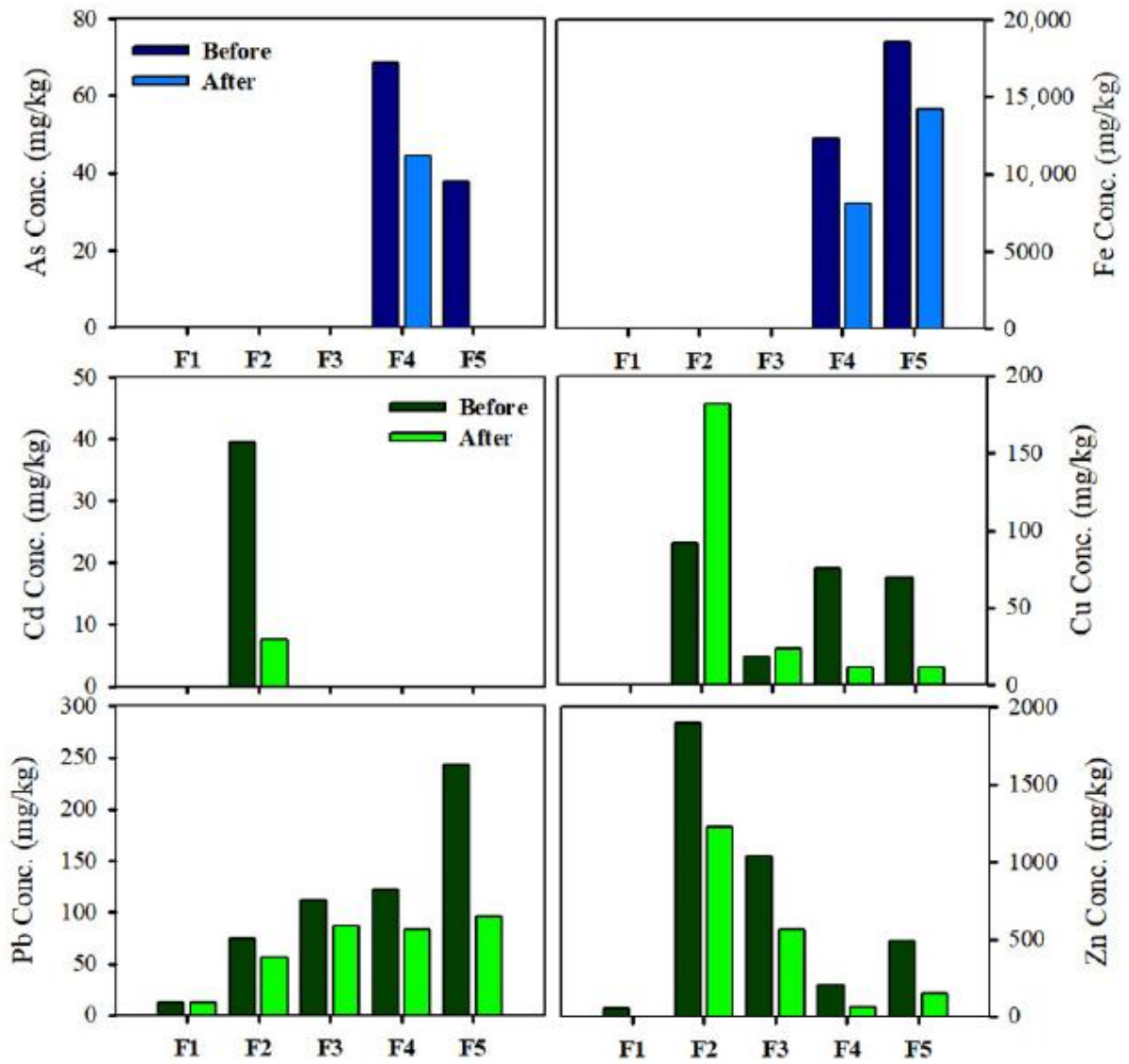


Figure 3.10. Sequential extracted metal fractions from bulk soil and treated soil

3.4 결론

본 연구는 제련소 주변 인근 토양의 오염물질을 제거하기 위해 세척 이젝터를 사용하였다. 세척 이젝터는 규산염 광물에 결합된 미세 입자를 제거하고 토양입단을 분산시키는 데 사용할 수 있다. 입자간 충돌을 통해 분리가 이루어지므로 분리 효율이 향상되었다. 분리하는 동안 표면 규산염 광물과 약하게 결합된 금속상과 같은 표면 토양에서 충돌이 발생할 수 있다. 이러한 방식으로 이젝터의 벤츄리 노즐을 통한 유체의 캐비테이션 흐름은 개별 입자를 제거할 수 있다. 분산된 토양의 분리는 처리토에서 중금속의 결합과 광물학적 특성이 변하였다. 분리가 토양입단에 미치는 영향은 토양 특성의 변화가 산화물, 유기물 및 점토광물의 양 변화와 관련이 있음을 보여주었다. 토양입단에서 금속을 제거하는 것은 입자 크기에 크게 의존하였다. 표면의 산화물과 유기물로 인해 거친 토양에서 독성 중금속의 전반적인 제거가 미세한 토양보다 높았다. 오염물질이 유기물 및 미립자와 결합된 경우 세척 이젝터를 사용하여 분리하는 것이 더 효과적일 수 있다. 따라서 이러한 유형의 분리는 토양에서 중금속의 제거 효율을 향상시킨다. 오염된 토양을 정화하기 위해서는 오염물질의 부피와 토양의 특성을 고려하여 최적의 컷오프 크기를 결정해야 한다.

4. 세척 이젝터와 토양세척 공정을 결합한 중금속 오염 토양의 정화

4.1 서론

최근, 광산 및 제련소 주변의 오염 토양은 많은 국가에서 환경적인 문제가 되고 있다. 광업 및 제련과 같은 산업 활동의 증가는 광범위한 환경적인 문제를 원인이 되었으며, 특히, 토양은 독성 중금속 및 준금속의 축적으로 인해 오염되고 있다 [104, 105]. 이러한 광업 및 광물처리 산업에서 배출되는 오염물질은 유해 폐기물로 분류되며 토양에 국부적 및 확산 오염을 유발한다. 일반적으로 산업 현장의 토양은 산업 유형에 따라 다른 독성 중금속 오염 물질에 노출된다[106]. 예를 들어, 비철 금속 제련소의 토양은 주로 제련 가스 또는 광석 더미에서 배출되는 미세 분진 입자에 노출된다. 입자성 물질 중 금속을 함유하는 입자가 오염된 토양에 가장 큰 영향을 미쳤다. 다양한 형태의 독성 중금속을 포함하는 이러한 오염물질은 용융 온도까지 가열되지 않은 금속 파편 및 Fe 산화물과 관련이 있다[107, 108]. 많은 이전 연구에서 지역 규모의 대기오염물질 배출이 바람의 방향 및 제련소에서 배출되는 입자성 물질의 크기와 관련이 있다고 보고하였다. 특히, 표토에서 높은 수준의 중금속들이 발견되었다. 비철금속 제련소와 관련하여 표토의 미세 금속 입자는 용융되지 않는 광석(unmelted ore), 미반응 플럭스(unreacted flux) 및 황화광물(sulfide minerals)이 포함된다[94].

오염물질의 독성 중금속은 풍화작용에 의해 천천히 방출되어 금속을 수산화물 형태로 공침시키고 Fe, Ti, Mn과 같은 금속 산화물이 발생한다. Fe를 함유한 광물상은 토양 환경의 산화환원 전위에 의해 2차 금속 종으로 변형되며, Fe 산화물은 페리하이드라이트(Ferrihydrite), 하이드로헤마타이트(Hydrohematite), 마그헤마이트(Maghemite) 등과 같은 함수산화물(Hydrous oxide) 및 침철석(Goethite), 레피도크로사이트(Lepidocrocite) 및 페록시하이트(Feroxyhyte) 등과 같은 옥시수산화물(Oxyhydroxide)과 같은 다양한 형태로 존재한다[109, 110, 111]. 이러한 Fe 산화물은 반응성, 표면적, 표면전하로 인해 비정질 독성 중금속 흡착에 중요한 역할을 한

다. 또한, 점토광물은 독성 중금속의 흡착 및 탈착과 관련이 있다. 필로규산염(Phyllosilicates) 그룹에 속하는 점토광물은 4면체와 8면체 층 구조로 이루어져 있으며, 독성 중금속 흡착 부위를 표면, 층간, 수화물 층간 부위로 구분한다[112]. 따라서, 필로규산염과 관련된 Fe 산화물은 비정질 독성 중금속의 흡착을 촉진할 수 있다. 유기물과 무기물을 포함하는 토양의 특성은 흡착 및 침전의 대상이 되며 독성 중금속이 토양에 잔류될 수 있다. 결과적으로 오염된 토양은 토양 광물 입자와 금속 함유 입자 사이의 결합과 관련이 있다. 토양 특성에서 이러한 결합은 자성을 가질 수 있다. 유기물, 상자성 광물, 유기금속, 철 또는 제 2철 광물을 포함하는 토양의 자기적 특성은 양(+) 또는 음(-) 자화율로 나누어진다[113].

널리 사용되는 물리적, 화학적 및 생물학적 토양 정화기술 중 토양세척은 그 속도와 효율성으로 인해 고도로 오염된 토양을 정화하기 위해 일반적으로 사용된다. 토양세척은 오염물질의 농도뿐만 아니라 오염된 토양의 부피도 효과적으로 감소시킬 수 있다. 또한, 저렴한 비용으로 간단한 작업을 수행하므로 현장 복구에 적용할 수 있다[114]. 일반적으로 토양세척은 오염물질과 세척제 사이의 물리·화학적 반응을 기반으로 한다. 따라서, 세척제의 선택은 토양세척 공정에서 매우 중요한 요소이다[115]. 일반적으로 무기산, 유기산, 킬레이트제가 중금속 오염 토양 정화를 위한 세척제로 사용된다. 특히, 유기산 및 무기산은 오염된 토양에서 훨씬 더 높은 중금속 추출효율을 나타내는 것으로 알려져 있다[116]. 그러나, 이러한 산들은 비소와 중금속이 모두 오염된 토양은 특성이 다르기 때문에 효과가 낮다. 정화 과정은 산화·환원 전위와 관련하여 화학적 중분화에 의존한다[117]. 특히, 토양세척에 의한 Fe 산화물과 강하게 결합되어 있는 비소의 제거에 어려움이 있다. 대부분의 연구는 다양한 세척제를 사용하여 중금속 제거 효율에 대한 실험 매개변수(예; pH, 토양, 고체/액체 비율 등)의 영향을 비교하는데 중점을 두었다. 이중, 대부분의 연구는 중금속 제거 메커니즘의 효율성에 초점을 맞추었지만 토양 특성이 토양세척에 미치는 영향을 조사한 연구는 일부에 불과하다[117, 118]. 세척 처리공정이 토양 정화에 미치는 부정적인 영향을 최소화 하는데 관심이 있기 때문에 효과적인 토양세척 공정 개발을 위한 추가 연구가 필요하다. 특히, 물리적 분리와 결합된 토양세척은 금속을 더 작은 토양 부피로 농축시킬 수 있어 효과적인 중금속 제거를 초래하여 오염된 토양의 부피를 줄일 수 있다[119].

세척 이젝터는 유체역학 캐비테이션을 사용하는 장치이다. 유체역학 캐비테이션의 캐비테이션 흐름은 액체압력과 운동에너지의 특성에 의해 결정된다[120]. 본

연구는 캐비테이션 흐름을 활용하여 오염된 토양의 미세 입자를 제거하는 세척 이젝터를 개발하였다. 본 연구를 통해 점토와 Fe 산화물 상의 오염 토양 변화 등 토양의 물리·화학적 특성을 조사하였다. 이를 위해 토양의 주요 특성과 성분, 오염 토양의 화학적 및 광물학적 특성을 분석하였다. 본 연구의 주요 목적은 세척 이젝터를 이용하여 오염된 토양의 미세 입자를 분리하고자 하였다. 구체적으로 본 연구의 목적은 비소 및 중금속 제거를 위한 최적의 조건을 찾고 물리·화학적 특성과 자기 특성을 이용하여 토양 오염물질의 특성을 평가하는 것이다. 또한, 오염된 토양을 정화하기 위해 2단계 토양 정화 공정으로 물리적 분리 및 토양세척을 수행하였다.

4.2 재료 및 방법

4.2.1 오염 토양의 특성

(구)장항제련소는 1936-1989년까지 약 50년 동안 운영되었으며, 2008년도에 환경관리공단에서 토양오염에 대한 정밀조사결과, 제련소 인근 토양이 비소, 구리, 납, 아연 등의 중금속에 의해 심각하게 오염되어 있는 것으로 보고되었다. 제련소 인근 토양의 주요 중금속 오염 원인은 제련과정에서 발생 되는 분진, 정제 잔류물, 광석 운반 시 발생 되는 비산 등으로 확인되었으며, 제련소 주변 반경 4km 이내의 주변 지역은 비소, 구리, 납, 아연 등의 중금속에 의해 광범위하게 오염된 것으로 나타났다.

토양에서 오염물질의 분포는 바람의 방향, 미립자의 크기, 오염원으로부터의 거리에 영향을 받을 수 있다. 제련과정에서 배출되는 미립자와 관련된 오염물질은 초미세 입자 비중이 높게 나타났다. 본 연구에 사용된 오염 토양은 제련소에서 약 2.5 km 떨어진 곳에서 채취하였다. 채취된 토양 시료(0-30 cm)는 혼합-균질화-풍건 후 체질을 통해 2 mm 이상 자갈을 제거 후 대표 시료로 사용하였다. 토양의 기본 물리·화학적 특성을 확인하기 위해 토성 분류, pH, 양이온 교환능력(CEC), 유기물 함량 및 중금속 오염 농도를 확인하였다(Table 4.1).

Table 4.1. Physicochemical characteristics of the contaminated soil.

Soil Characteristic	Value s	Contaminants	Values (mg/kg)	Regulation Level in Korea 1 (mg/kg)
pH	8.85	As	139.53 ± 2.65	25
CEC(cmol/kg)	4.25	Cu	252.40 ± 2.55	150
Oranic matter(%)	2.74	Pb	490.74 ± 3.55	200
Texture	Loam	Zn	135.37 ± 3.58	300

토성은 토양 시료를 대상으로 입도분석 후 모래(sand, 0.02-2 mm), 실트(silt, 0.002-0.02 mm), 점토(Clay, >0.002 mm)의 비율로 나타내었으며, 각각 34.6 %, 43.7 %, 21.7 %로 확인되었다. 이를 토성 분류 삼각도에 적용하여 토성을 확인한 결과 양토(Loam)의 토성 분류를 나타내었다(Figure 4.1). 토양의 기본 물성 중 pH는 6.40으로 중성 토양인 것으로 확인되었으며, 유기물 함량은 2.74 %로 국내 농경지의 평균 유기물 함량(2.4-2.9 %)과 비슷한 함량을 나타내었고, 양이온 교환용량은 19.7 cmol/kg으로 확인되었다. XRD를 통해 오염 토양의 광물 조성을 확인한 결과, 규산알루미늄나트륨(sodium aluminum silicate, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), 디카이트(dickite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), 백운모(muscovite, $\text{K}(\text{OHFS})_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$), 석영(quartz, SiO_2)으로 구성되어있는 것으로 나타났다. 토양 내 주요 오염 중금속의 농도는 비소 139.53 mg/kg, 구리 252.40 mg/kg, 납 490.74 mg/kg, 아연 135.37 mg/kg 이었으며, 아연을 제외한 나머지 중금속의 농도는 국내 토양오염 기준을 훨씬 초과한 것으로 확인되었다.

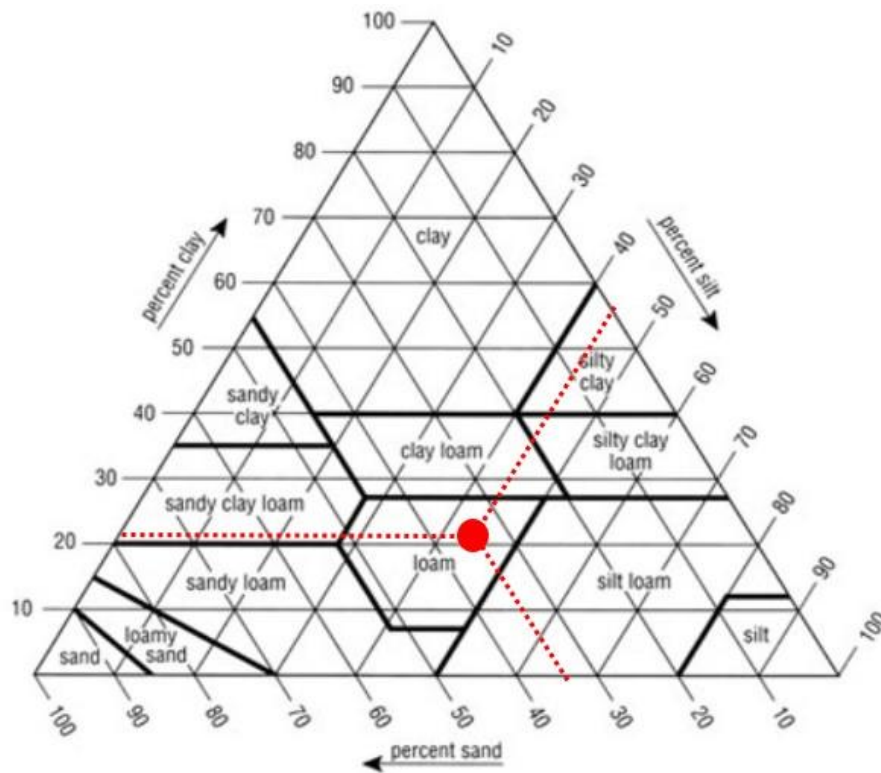


Figure 4.1. Soil classification by USDA method

4.2.2 세척 이젝터를 이용한 토양의 물리적 분리

세척 이젝터는 미세 입자를 분리하여 오염된 토양을 정화하기 위해 사용되는 전처리 기술이다. 벤츄리 노즐은 세척 이젝터에 연결된 캐비테이션 장치에 연결하였다. 벤츄리관의 직경(D)은 5 mm, 벤츄리 목의 직경(d) 3 mm, 직경비는 2.78이다. 벤츄리 목의 압력은 디지털 압력계(PX409-015GUSBH, Omega Engineering Inc., Norwalk, CA, USA)를 이용하여 측정하였다. 피더는 챔버 상단에 위치하고 있으며, 벤츄리 노즐은 이젝터의 축과 평행하게 위치하였다. 세척 이젝터의 전반적인 흐름은 벤츄리 노즐을 통과하는 고압수는 챔버에서 캐비테이션이 발생하게 되며 이때 피더를 통해 투입되는 오염 토양과 충돌한다. 이때, 큰 입자의 토양에 응집되어있는 미세 입자들의 분리가 이루어지며, 특히, 규산염 광물 표면에 약하게 결합된 금속상과 같은 표토에서 충돌이 일어날 수 있다. 혼합된 토양과 유체는 혼합부를 통해 확산부로 배출된다.

토양 내 오염은 독성 중금속을 함유한 미세입자는 필로규산염에 포함된 금속상과 표면 필로규산염에 약하게 결합된 금속 상으로 구성되었다. 미세한 점토광물은 세척 이젝터로 제거하였다. 처리토의 컷오프는 미세 입자의 손실을 고려하여 0.053 mm 크기로 설정하였다. 일반적으로 비소는 토양 내에서 가장 중요하고 널리 분포된 자성 광물을 형성하는 Fe 산화물에 흡수되는 경우가 많다. 이러한 미립자는 흡착 및 결정 구조로의 결합을 통해 금속의 운반체 역할을 할 수 있다. 따라서, 미세입자는 토양에 중금속 축적의 원인이 된다. 세척 이젝터로 처리한 후 진동 시료 자력계(VSM, LakeShore 7407-S, Lake Shore Cryotronics, Inc, USA)를 사용하여 세척된 토양의 자기 특성을 관찰하였다.

4.2.3 토양 세척실험

오염된 토양에서 중금속의 제거 효율은 세척제의 종류, 세척 조건, 중금속 분포 및 토양 특성 등과 관련이 있다. 일반적인 구리, 납, 아연 등의 중금속으로 오염된 토양은 세척제로 염산(HCl) 또는 질산(HNO₃)을 이용하고 있다. 반면에 비소로 오염된 토양의 경우 비소는 양이온 중금속들과 다르게 음이온 형태(AsO₄³⁻, AsO₃³⁻)로 존재하기 때문에 기존의 중금속 제거에 사용된 세척제로는 효율이 낮게 나타난다. 따라서, 음이온과 경쟁이 가능한 인산(H₃PO₄) 또는 황산(H₂SO₄)이 비소의 제거 효율이 높다고 알려져 있다[121]. 본 연구에서 사용된 세척제는 토양 내 중금속의 오염형태를 고려하여 인산을 선정하여 세척실험에 적용하였다.

토양세척실험은 회분식으로 진행하였으며, 세척 이젝터를 이용하여 처리된 토양을 대상으로 수행하였다. 50 ml 코니컬 튜브에 35 ml의 세척제(H₃PO₄ 0.1, 0.3, 0.5 M)와 토양 5 g을 혼합 후, 웨이킹 인큐베이터(20 °C)에서 2시간 동안 250 rpm으로 교반하였다. 교반 후 3,000 rpm으로 10분간 원심분리하였으며, 상등액은 0.45 μm 실린지 필터로 여과 후 AAS로 분석하였다.

4.2.4 분석방법

토양 시료의 pH는 토양오염 공정시험기준(ES 07302.1)에 의하여 측정하였으며, 증류수와 토양을 1:5의 비율로 혼합하여 측정하였다. 토양의 양이온 교환능력(CEC)은 EPA method 9081법에 의하여 측정하였다. 유기물 함량은 강열 감량법을 이용하여 측정하였다. 자갈류들은 2 mm 스크린을 체질하여 토양에서 분리하였다. 풍건된 토양 시료 300 g을 진동 스크린의 크기를 7개 구간(>2.0 mm, 2-1 mm, 1-0.5 mm, 0.5-0.15 mm, 0.15-0.106 mm, 0.106-0.053 mm, <0.053 mm)으로 나누어 체질하였으며, 각 입도 구간별 토양 무게를 측정 후 입도 구간별 토양의 분포를 확인하였으며, 입도 구간별 중금속 함량을 분석하였다.

토양의 광학적 특성을 확인하기 위해 에폭시 수지에 토양을 넣고 경화 후 평탄성을 확보하기 위해 연마를 실시하였으며, 토양의 연마된 부분은 편광반사현미경(ECLIPSE LV100DOL, Nikon, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 토양 시료의 형태와 표면 구조는 SEM-EDS(FE-SEM; S4800, Hitachi, Japan, EDS; ISIS310, Jeol, Japan)를 이용하여 분석하였다. 토양 내 광물조성은 XRD(X'Pert Pro MRD, Panalytical, Netherlands)를 통해 확인하였으며, Cu-K α , 가속전압 40kV, 전류 30mA의 조건에서 10°에서 70°의 구간의 2 θ 값을 분석하였다. 또한, 푸리에 변환 적외선 분광법(Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용하여 토양시료 표면의 작용기를 확인하였다.

토양(원 토양 및 처리 토양)의 총 중금속 농도는 왕수분해법(Aqua regia)을 이용하여 전처리를 수행하였으며, 원자 흡수 분광광도법(AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)을 이용하여 분석하였다. 분석 후 중금속 농도는 국내 토양 오염기준과 비교하였다. 토양 시료 내 오염된 중금속의 화학적 존재 형태를 확인하기 위하여 연속추출을 이용하였다. 비소의 화학적 형태는 Wenzel et al. (2001)이 제시한 방법을 이용하여 확인하였다. 또한, Cu 및 Pb의 화학적 형태는 Tessier이 제시한 방법을 이용하였다. 각 연속추출 단계 후, 추출된 시료는 3,000 rpm에서 10분 동안 원심분리 후 여과하여 AAS를 통해 농도를 확인하였다.

4.3 결과 및 고찰

4.3.1 오염 토양의 특성

오염 토양 내 중금속의 농도는 Table 4.1에 정리하였다. 토양 시료는 비소(As), 구리(Cu), 납(Pb) 및 아연(Zn) 등으로 오염되어 있었다. 오염 농도는 각각 As 139.53 mg/kg, Cu 252.40 mg/kg, Pb 490.74 mg/kg로 확인되었으며, 한국토양환경보전법(KSECA) 정화기준(As : 25 mg/kg, Cu : 150 mg/kg, Pb : 200 mg/kg)을 초과하였다. 반면, Zn의 농도는 135.37 mg/kg으로, KSECA 우러기준인 300mg/kg 이하로 나타났다.

토양의 입도 구간별 중금속 오염 물질의 농도를 확인하기 위해 분석을 수행한 결과(Figure 4.2), 토양의 구간별 입도 분포는 >2.0 mm는 7.17 %, 2-1 mm는 5.87 %, 1-0.5 mm는 18.6 %, 0.5-0.15 mm는 4.16 %, 0.15-0.106 mm는 5.00 %, 0.106-0.053 mm는 40.9 % 그리고 <0.053 mm는 18.3 %였으며, 미립자 토양의 비율이 조립자 토양의 비율보다 높게 분포하는 것을 확인하였다. 또한, 토양의 입도에 따른 중금속 분포농도를 확인한 결과, 토양의 입도가 작아질수록 중금속의 오염 농도가 증가하는 것을 확인하였다. 일반적으로 모래 크기의 입자는 주로 석영 및 장석류로 구성되어 있으며, 실트 및 점토에 비해 비표면적과 반응성이 낮다고 알려져 있다. 반면에, 미세토양(실트 및 점토)의 경우 높은 비표면적과 반응성으로 인해 중금속 등과 같은 오염물질이 더 쉽게 흡착된다.

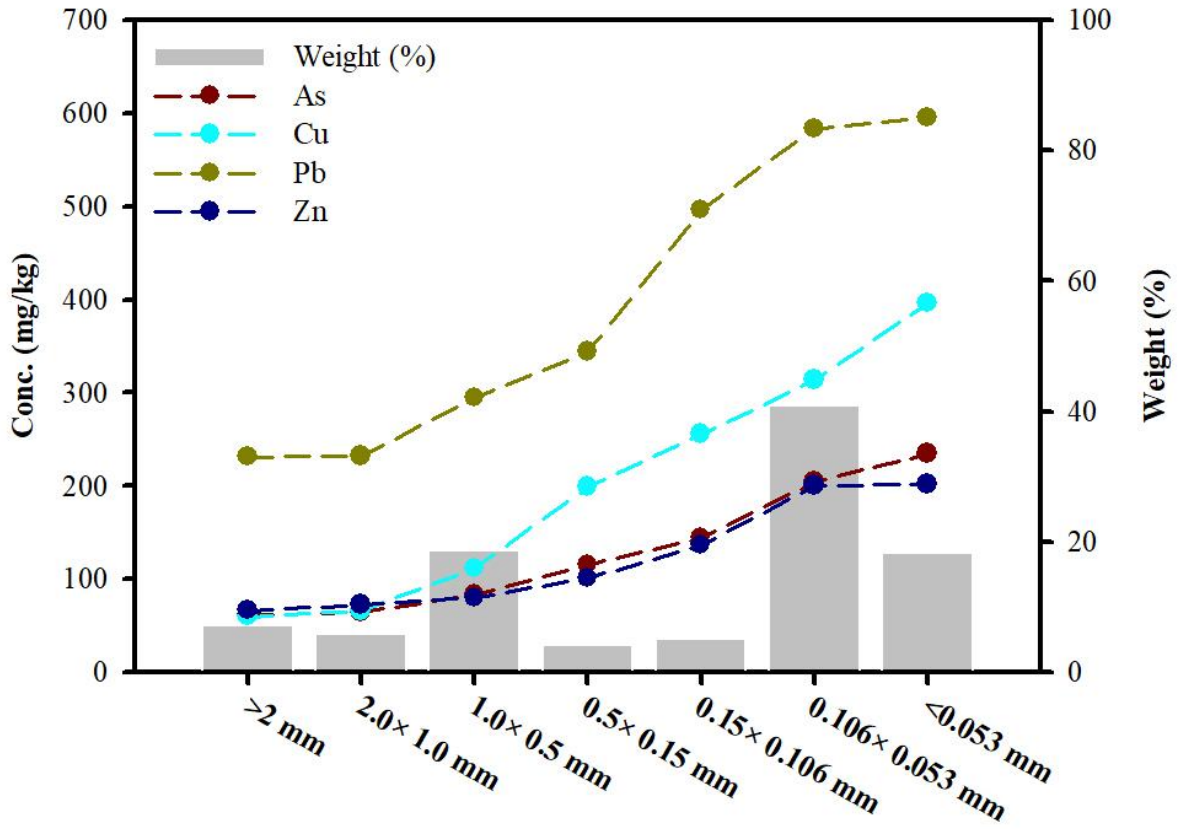


Figure 4.2. Concentration distribution of toxic heavy metals (mg/kg) and weight (%) according to particle size

토양 내 As의 연속 추출결과는 Figure 4.3에 나타내었다. As의 존재 형태는 As-F3 >> As-F4 > As-F5 > As-F2 > As-F1 순으로 나타났다. 토양 시료 내 As는 대부분 Fe/Al에 결합된 비정질 산화물 형태(As-F3)로 존재하며, 전체 As 함량의 약 76.4 %의 비중을 차지하는 것으로 확인되었다. Fe/Al에 결합된 결정질 산화물 형태(As-F4)인 As는 전체 As 함량의 약 11.5 %를 차지하였다. As는 자연상태에서 음이온 상태로 존재하며, 토양의 구성 광물중 필로규산염 계열 및 Fe-산화물에 결합되어 있다. 이는 토양의 구성 광물에 표면 전하와 관련하여 결정질 Fe-산화물(Crystalline iron oxide)의 PZC 값은 9.2, 비정질 Fe-산화물(Amorphous iron oxide)은 7.8 그리고 필로규산염 계열은 7.5-8.1로 자연상태에서 (+)전하를 띠고 있기 때문에 음이온 상태로 존재하는 As의 주요 흡착 매질이 된다. 또한, 환경에 따라 비소는 흡착 이외에 필로규산염 계열 또는 Fe-산화물에 산화물 형태로 공침되어 존재한다.

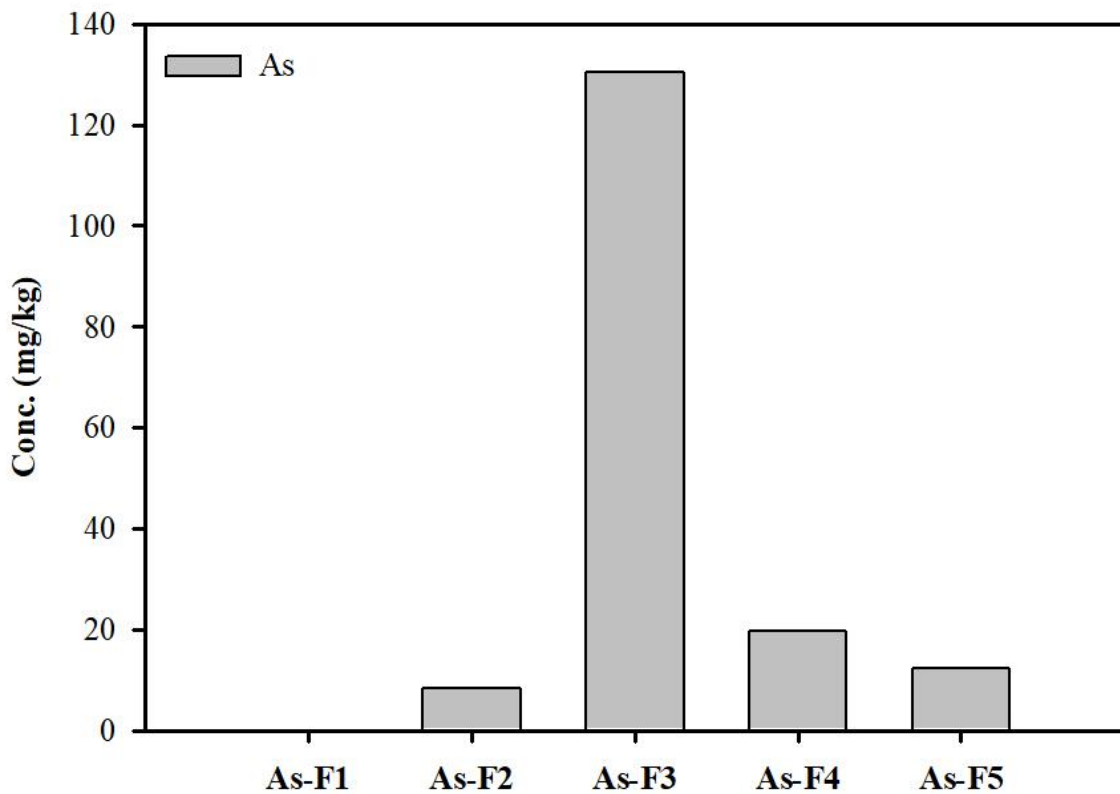


Figure 4.3. Sequentially extracted arsenic fractions from the contaminated soil

Cu와 Pb의 연속추출 결과는 Figure 4.4에 나타내었다. 토양 내 Cu와 Pb는 3단계(F3)인 비정질 Fe/Mn 산화물에 결합된 형태(Cu 39.8 %, Pb 30.4 %), 4단계(F4)인 유기물에 결합된 형태(Cu 34.9 %, Pb 51.2 %) 및 5단계(F5)인 잔류성 형태(Cu 15.7 %, Pb 12.5 %)에 주로 존재하는 것으로 확인되었다. 중금속이 3, 4단계에서 높은 비율은 금속이 토양 내 광물과 강하게 연관되어 있음을 나타낸다.

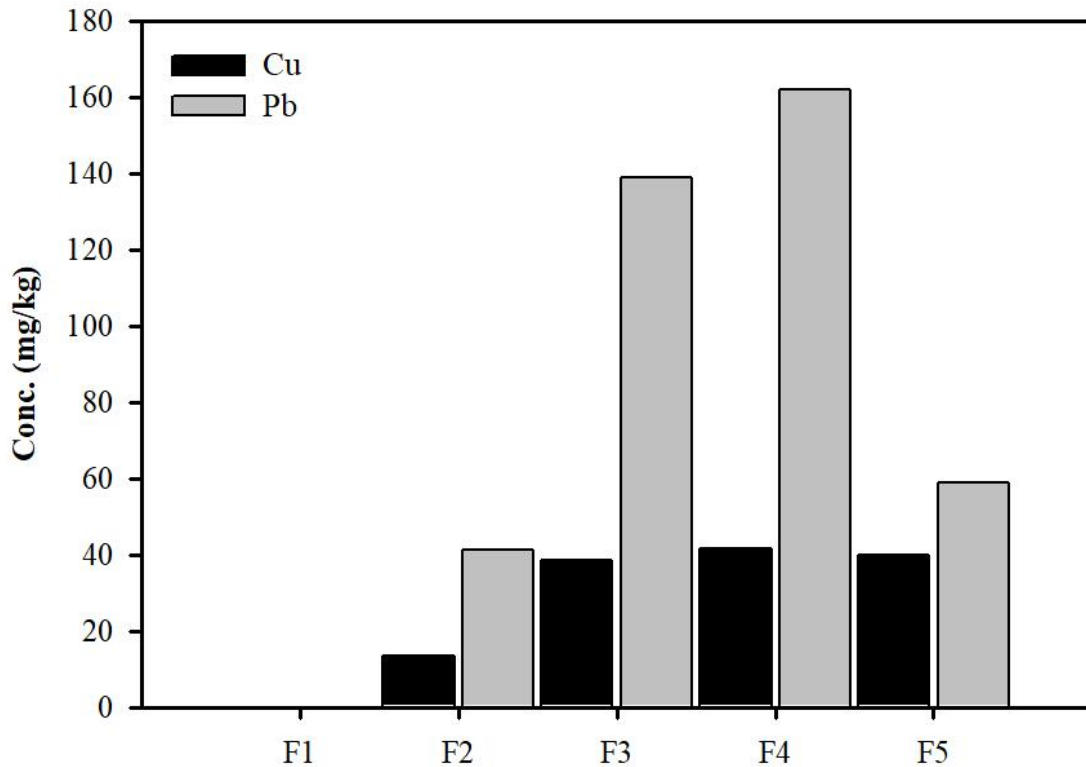


Figure 4.4. Sequentially extracted copper and lead fractions from the contaminated soil.

오염 토양에 대한 SEM/EDS 분석결과(Figure 4.5), 토양 입자는 비정질 산화물로 둘러싸인 규산염 입자로 구성되어 있음을 확인하였다. EDS mapping은 필로규산염이 토양의 기본 구성요소이기 때문에 토양에 Al, Si 및 O가 많이 포함되어 있음을 보여주었으며, Fe 함량이 높게 나타났다. 그러나, 토양 내 As, Cu, Pb의 높은 농도에도 불구하고 As, Cu 및 Pb 함유 입자의 낮은 검출 수준은 토양에 다양한 형태의 As, Cu 및 Pb가 존재함을 의미하며, 이는 광물 상으로 존재하지 않기 때문에 SEM/EDS에서 관찰되지 않았다.

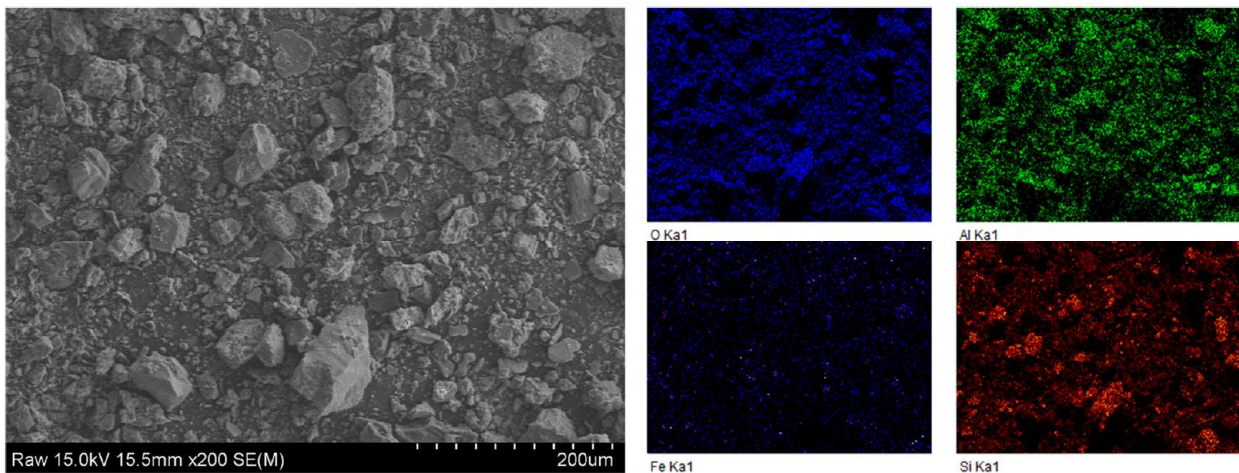


Figure 4.5. FE-SEM micrograph and corresponding EDS elemental mapping of the contaminated soil

연마된 토양 연마편의 단면을 현미경 이미지에서 광물은 석영, Ti 산화물, 적철석 및 자철석과 같은 Fe 산화물 형태로 관찰되었다. 토양 광물학은 산업 활동과 풍화 과정에서 생성되는 1차 광물(예; 필로규산염(phyllsilicates)과 2차 광물의 혼합물이다. 2차 상의 크기는 1 μm 에서 30 μm 범위이다. SEM/EDS 분석을 통해 조사된 부분의 미세구조는 규산염 조직 내에서 매립된 Fe 산화물로 구성되었다. Fe는 산화물은 후방산란전자(BSE) 이미지에서 밝은 회색 입자의 흰색 후광으로 볼 수 있다. 연마된 부분의 현미경 이미지에서 광물상은 석영, Ti 산화물 및 Fe 산화물과 같은 형태로 관찰되었다. Figure 4.6(a)의 EDS에 의한 원소 mapping은 Al, Si, Fe 및 O의 4가지 다른 구성영역을 나타내었으며, 밝은 회색 입자가 있는 영역에 초점을 맞추면 Fe 및 Ti 산화물이 규산염 입자의 공간에 함침되었음을 나타낸다. 이러한 2차상은 불규칙한 형태를 가진 반자형에서 자형의 형태로 존재하였다. 밝은 회

색 입자의 원소 조성 분석에 따르면 규산염 조직 내의 광물은 Fe-O, Fe-Ti-O, Ti-O, Al-Si-O 그리고 Fe-As-S로 분류되어 진다. Al, Si, Ti 및 Fe와 관련된 광물은 규산염 광물과 Fe 및 Ti 산화물로 분류되었다. SEM 이미지는 토양에서 확인된 다양한 금속 산화물 상을 보여준다. 이러한 단계는 풍화과정을 거치거나 물-토양 상호 작용 중에 금속을 방출할 수 있다.

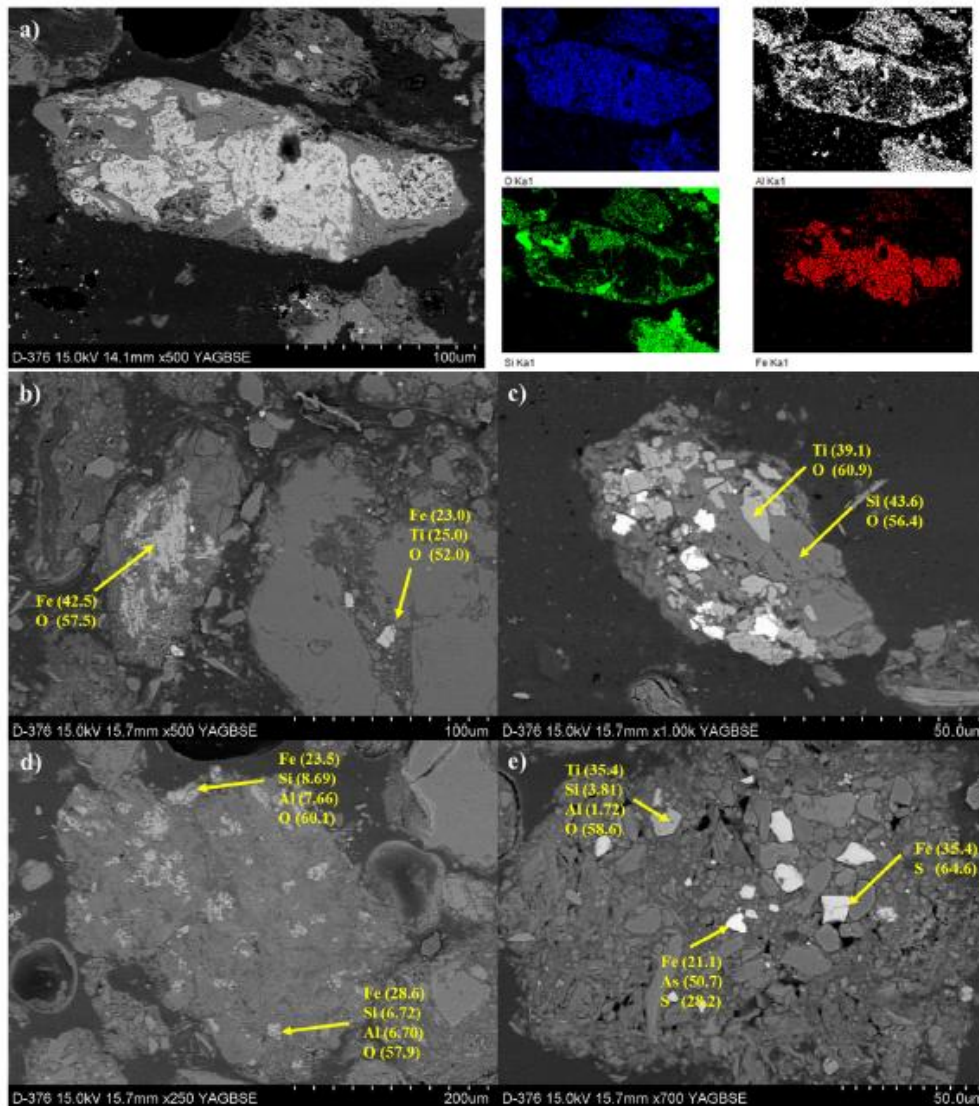


Figure 4.6. Scanning electron micrographs in backscattered electrons (BSE) of polished sample. (a) Scanning electron micrographs in backscattered electrons (BSE) and EDS mapping. (b.e) Back-scattered electron (BSE) image and EDS spot analysis. Element concentrations are expressed in wt%

4.3.2 세척 이젝터를 이용한 오염 토양의 물리적 분리

모든 실험은 캐비테이션 흐름의 특성을 사용한 세척 이젝터가 선행되었다. 토양과 물은 1:2의 질량비로 세척 이젝터에서 혼합하였다. 전처리 후 진동체(0.053 mm)로 혼합물을 분리하여 처리토를 얻었다. 상온에서의 자화율 측정 결과는 세척 이젝터 처리 전후에 따라 차이를 보였다. 처리 전후의 포화 자화율은 약 0.15 emug⁻¹ 및 0.12 emug⁻¹인 것으로 나타났다(Figure 4.7). 처리 전 토양의 자기적 특성은 상대적으로 많은 양의 점토와 미세한 토양입자의 존재로 인한 것으로 판단된다.

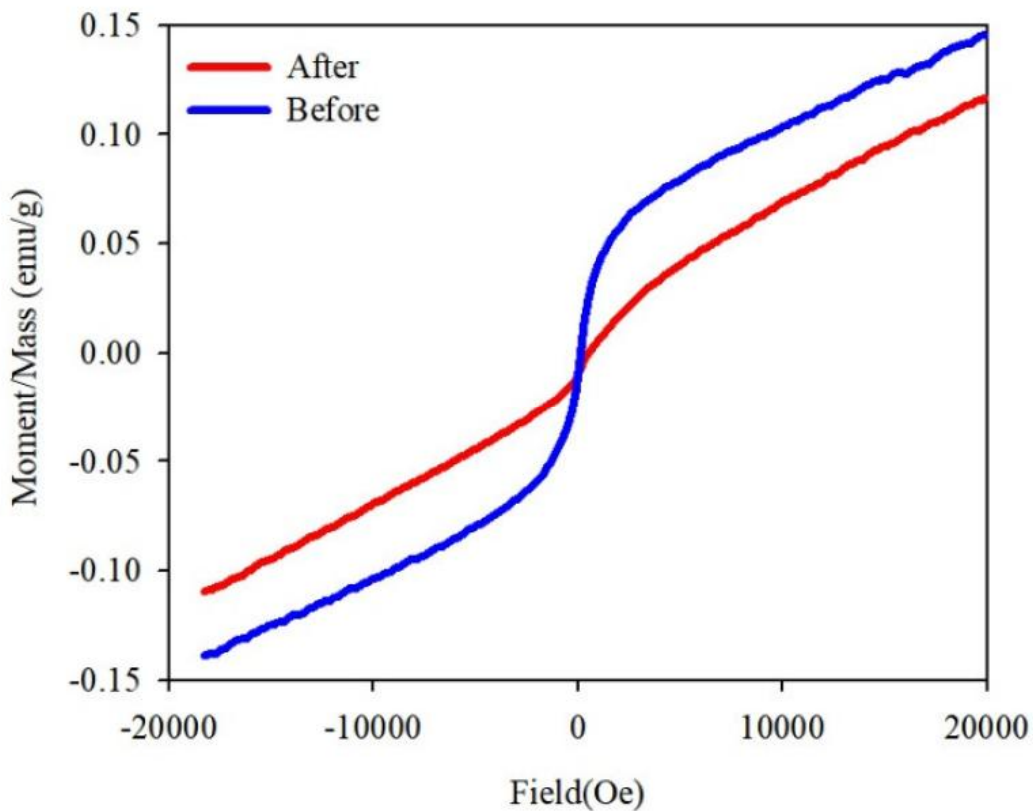


Figure 4.7. Hysteresis loop of the original soil and treated soil

Figure 4.8은 세척 이젝터를 사용하여 처리된 토양에서 필로규산염 구조의 변화를 보여주는 XRD 결과이다. 이러한 결과는 캐비테이션 흐름이 토양의 미세 입자 부분을 효과적으로 제거한다는 것을 나타낸다. 따라서 석영 피크 강도의 변화는 Fe 산화물을 포함하는 점토광물로 둘러싸인 입자의 분리가 일어났음을 의미한다. 또한, 이는 석영과 같은 반자성 물질이 다량으로 존재하기 때문이다.

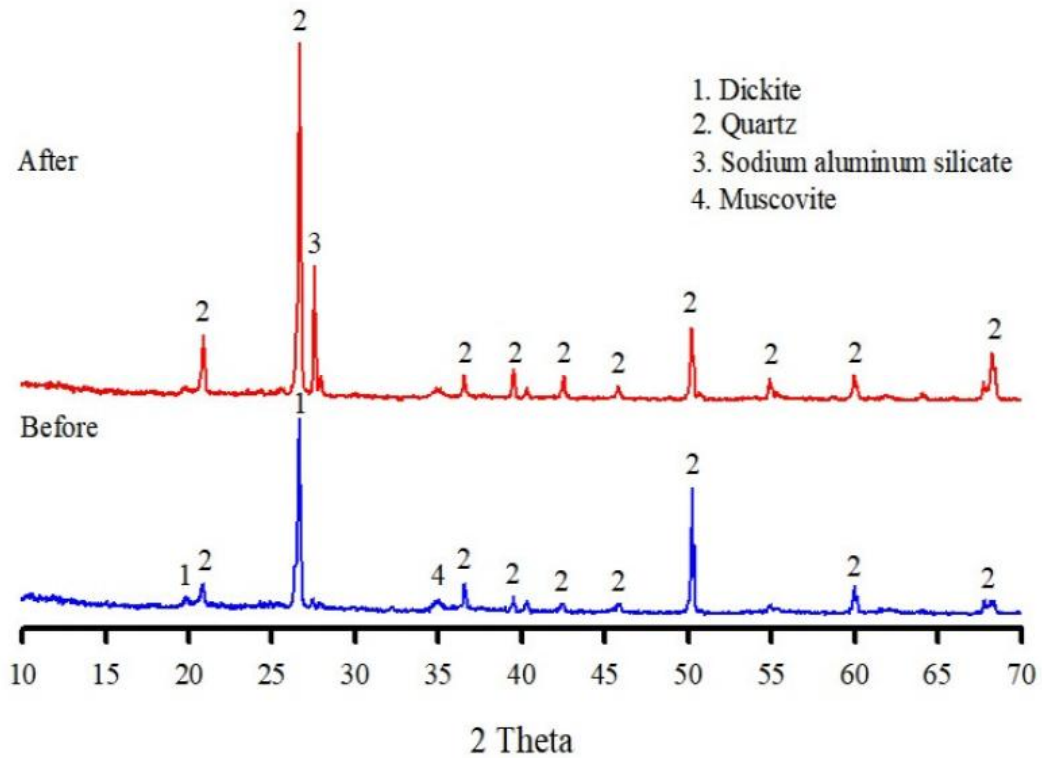


Figure 4.8. XRD patterns of the original soil and treated soil

Figure 4.9는 세척 이젝터로 처리 전/후 토양의 적외선 분광 스펙트럼의 분석 결과이며, 토양의 주요 작용기의 특징적인 밴드를 나타내었다. 토양의 주요 작용기는 OH 그룹, 흡착된 물 분자, 신장된 카르복실 그룹, Si-O 신장, Si-O-Si 신장 및 Si-O-Al 신장이 나타났다. 3697과 3620 cm^{-1} 는 각각 점토 광물에서 Si와 Al의 수산기(OH)의 신축 진동에 해당한다. 1637 cm^{-1} 에서 흡수 피크는 카르복실기(-COO)의 C=O 신축 진동의 결과이다. Si-O-Si 밴드는 Si-O 진동의 결과로 1032 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 911 cm^{-1} 의 밴드는 수산기의 OH 변형에 해당한다. 694와 781 cm^{-1} 에서 Si-O 굽힘 진동은 석영의 특징적인 과장이다[98, 122].

세척 이젝터로 처리 후, 처리된 토양 작용기의 대표적인 밴드가 편향된 위치에 나타나 구조적 특성의 변화를 확인하였다. FTIR 스펙트럼은 주요 밴드의 세기가 증가함을 보여주었고, 물리적 분리 결과, 수산기의 새로운 밴드인 Si-O-Al과 Si-O-Si가 1008 cm^{-1} , 912 cm^{-1} , 796 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 693 cm^{-1} , 669 cm^{-1} , 649 cm^{-1} , 533 cm^{-1} , 469 cm^{-1} 가 나타났다. 특히, 구조적 특성의 주요 변화는 대기 CO_2 로 인한 C=O 비대칭 신축 진동에 기인한 2360 cm^{-1} 의 강한 밴드로 나타났다.

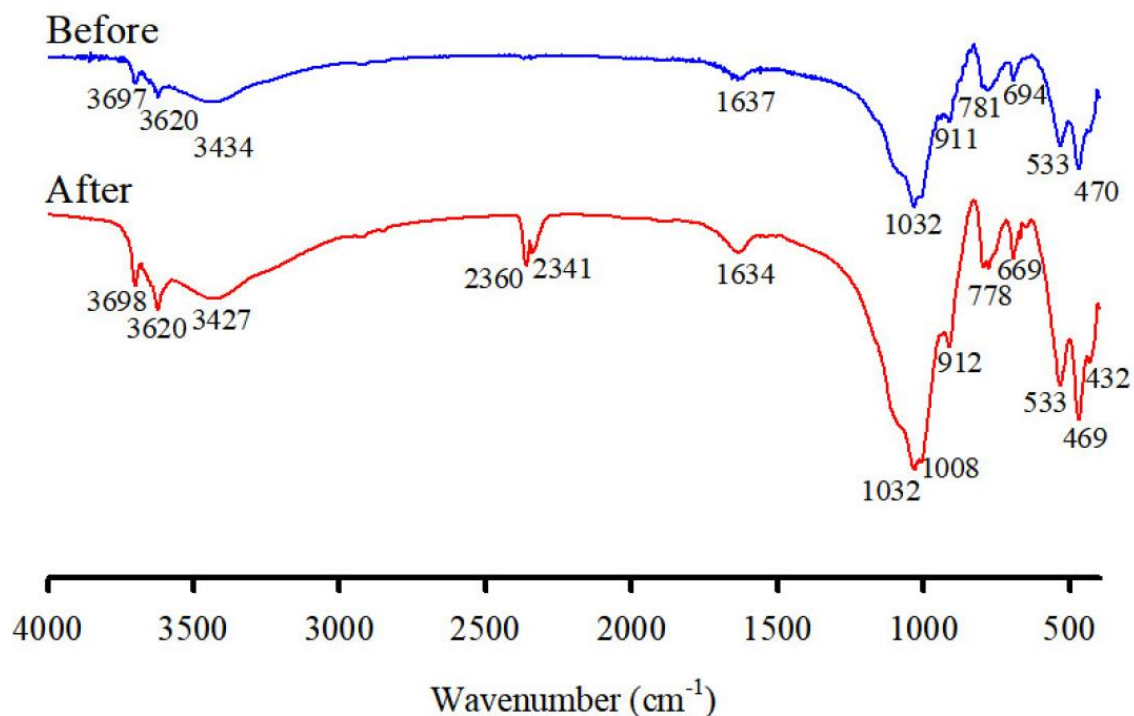


Figure 4.9. FT-IR spectra of the original soil and treated soil by a washing ejector

4.3.3 토양 세척실험

세척 이젝터는 토양 내 미세 입자를 제거하는데 효과적이다. 세척 이젝터 처리 전/후 중금속의 농도를 비교한 결과 독성 중금속 제거 효율이 크게 향상되었음을 확인하였다(Figure 4.10). 처리된 토양(처리토)의 중금속 농도는 As의 경우 139.5에서 39.3 mg/kg, Cu의 경우 252.4에서 98.5 mg/kg, Pb의 경우 490.7에서 158.6 mg/kg으로 감소하였다. 처리토 내 Cu, Pb의 잔류 농도는 KSECA 정화 수준 이하로 확인되었다. 반면, 원 토양의 농도에 비해 많이 감소하였으나 KSECA 정화 수준보다 약간 높게 나타났다. 이러한 원인은 토양 내 비소의 존재 형태 중 물리적 분리로 처리하기 어려운 잔류성 형태 또는 2차 광물 형태로 토양 광물에 포획되어 있기 때문에 잔류되어 있는 것으로 판단된다.

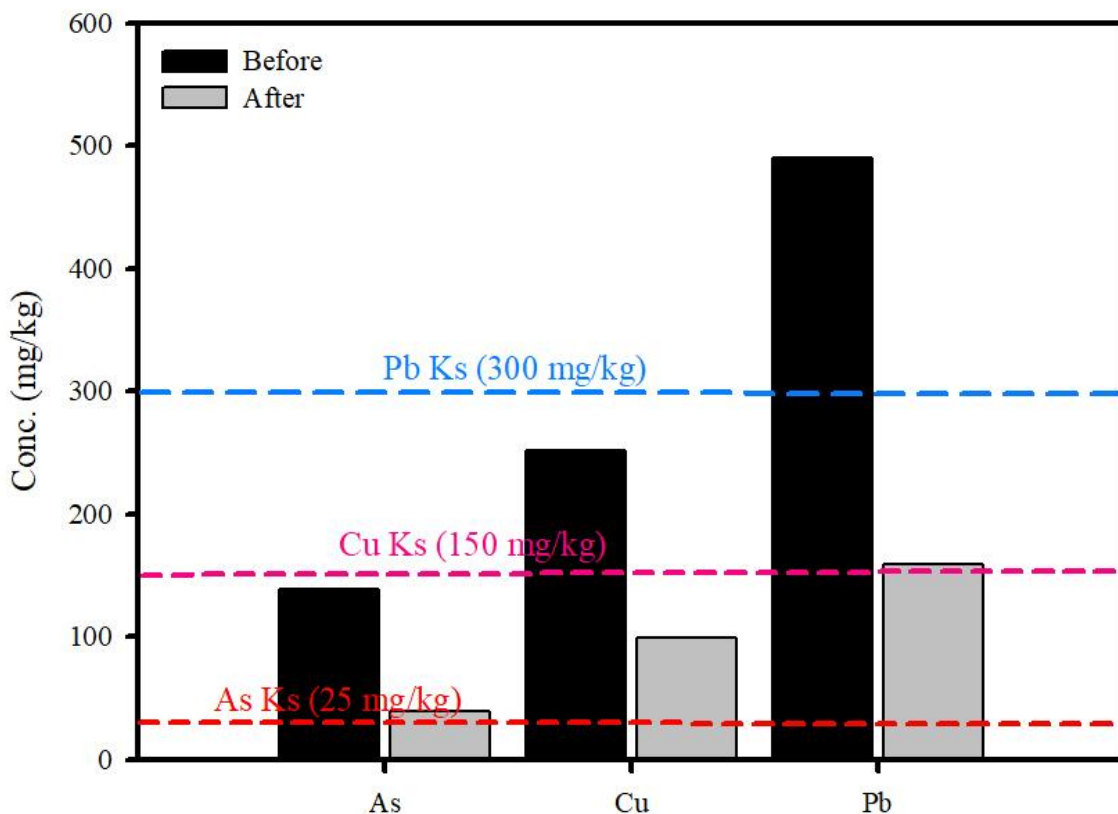


Figure 4.10. The toxic heavy metal concentrations (mg/kg) in the original soil and treated soil by a washing ejector

세척 이젝터 전/후 컷(cut) 사이즈(+0.053 mm)를 기준으로 토양의 입도 분포를 확인한 결과, 처리토보다 원 토양에서 미세입자들의 분포율이 높게 나타났다 (Figure 4.11). 이는 원 토양의 입자에 더 많은 미세 입자가 결합되어 있음을 의미한다.

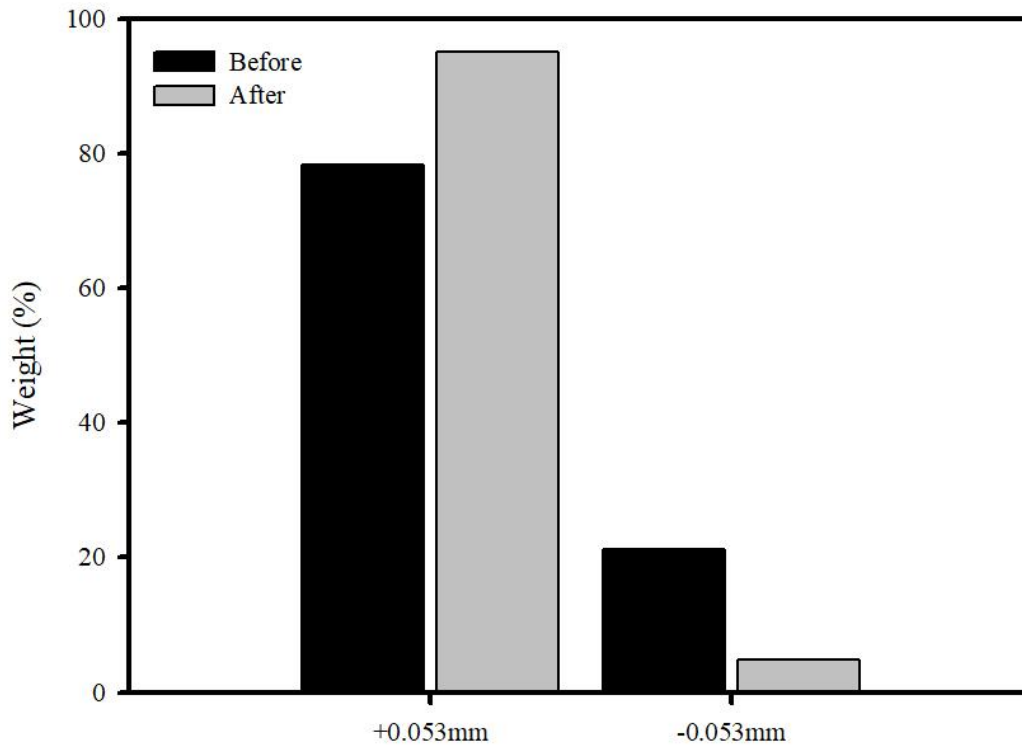


Figure 4.11. The recovery weight (%) of soil by a washing ejector

세척 이젝터를 이용하여 인산이 미립자 양에 미치는 영향을 연구하기 위해 원 토양과 처리토에 다양한 농도에 따른 세척실험을 수행하였다. 추출된 As, Cu, Fe, Pb는 인산 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 원 토양의 As는 연속추출에 의해 Fe/Al에 결합된 비정질 산화물 형태(As-F3) 및 Fe/Al에 결합된 결정질 산화물 산화물(As-F4)과 크게 연관되어 있다. 원 토양과 처리토의 총 Fe 농도는 각각 57,490 및 17,605 mg/kg이었다. 원 토양은 처리토에 비해 Fe 산화물의 비율이 더 높았지만 As 및 Fe의 유사한 추출 경향이 관찰되었다. 따라서 이는 토양에서 As의 흡착이 Fe 산화물과 상관관계가 있음을 나타내며, 특히, As의 방출은 Fe 산화물의 추출에 의한 영향으로 판단된다. 그 결과, 인산 농도가 증가함에도 불구하고 원 토양에 As가 잔존 되어 있다. 따라서 Fe 산화물은 필로규산염의 표면과 층 사이의 토양 성분에 주로 포획되었을 가능성이 있다.

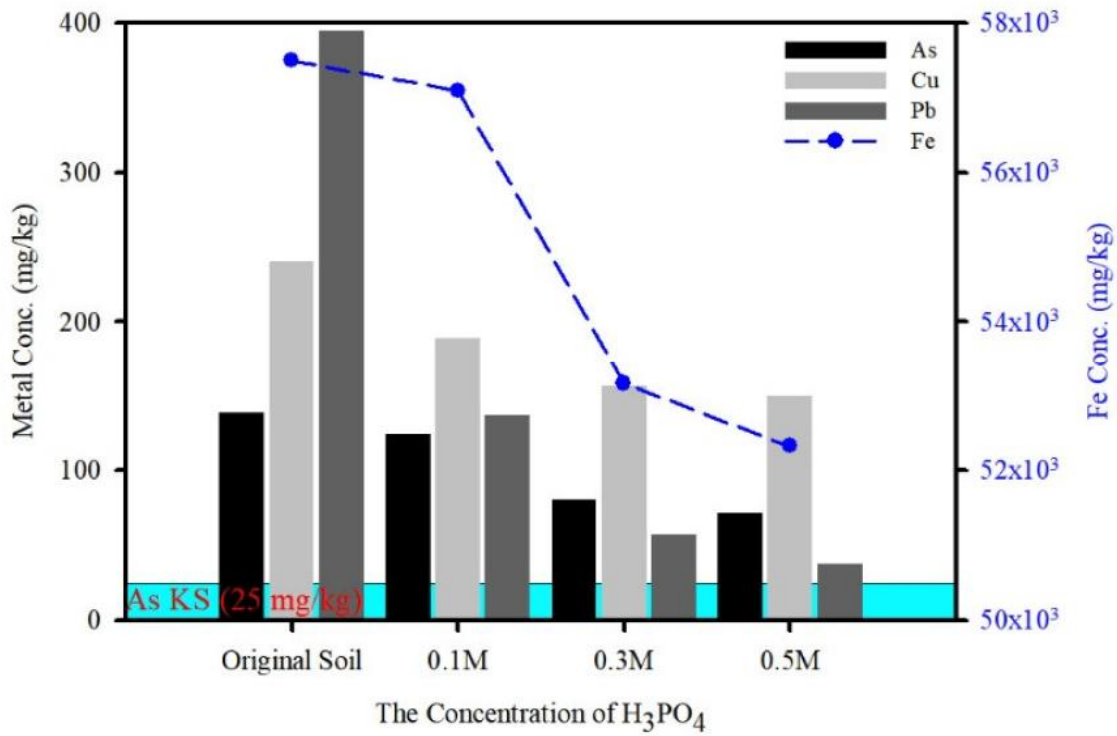


Figure 4.12. Effect of phosphoric acid concentrations on toxic heavy metals extractions from the original soil

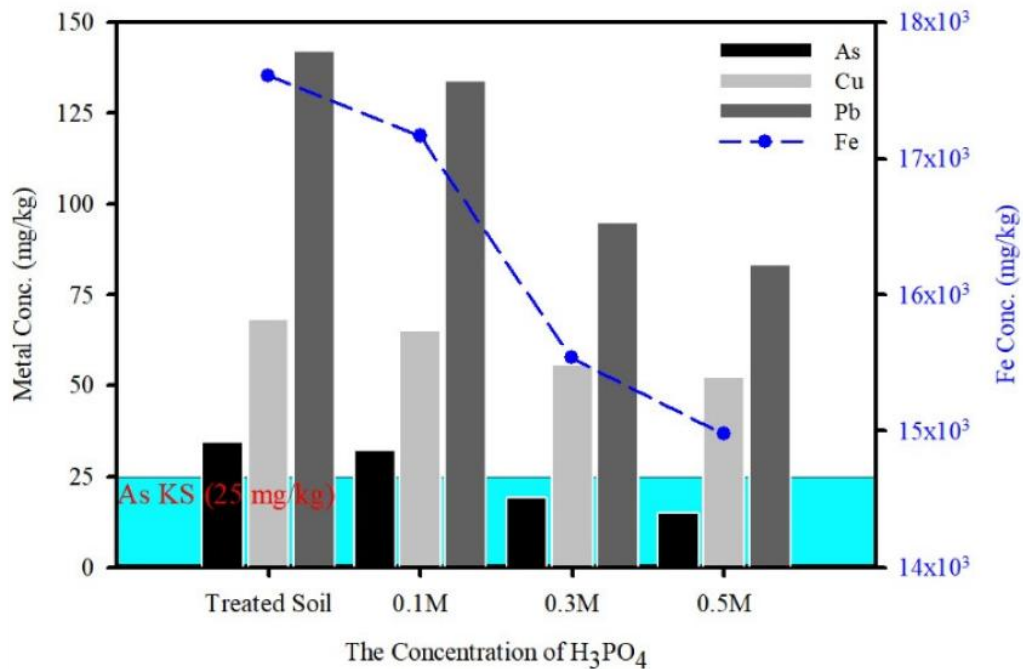
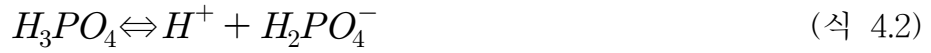


Figure 4.13. Effect of phosphoric acid concentrations on toxic heavy metals extractions from the treated soil

인산은 다염기성이며 산성조건에서 양이온 금속의 제거하는데 도움이 되는 더 많은 H^+ 를 방출할 수 있다(식 4.2-4.4).



인산세척 후 토양 시료의 XRD 분석결과는 Figure 4.14에 나타내었다. 토양세척 후 처리토의 XRD 결과는 원 토양과 비교하여 sodium aluminum silicate의 존재를 확인하였으며, 석영의 (100)과 (101)면의 피크 강도가 증가하였다. 그러나 세척된 토양이 인산과 반응할 때 sodium aluminum silicate 피크의 강도는 인산 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 인산의 소비가 증가함에 따라 필로규산염 표면에 결합된 비정질 중금속이 추출되어 식 4.5에 의해 sodium aluminum silicate가 용해되었다. 결과적으로, 세척 이젝터는 독성 중금속을 포함하는 토양 입자가 주로 필로규산염에 포획되기 보다는 필로규산염 표면에 비정질 독성 중금속으로 결합되어 있는 것으로 판단된다.

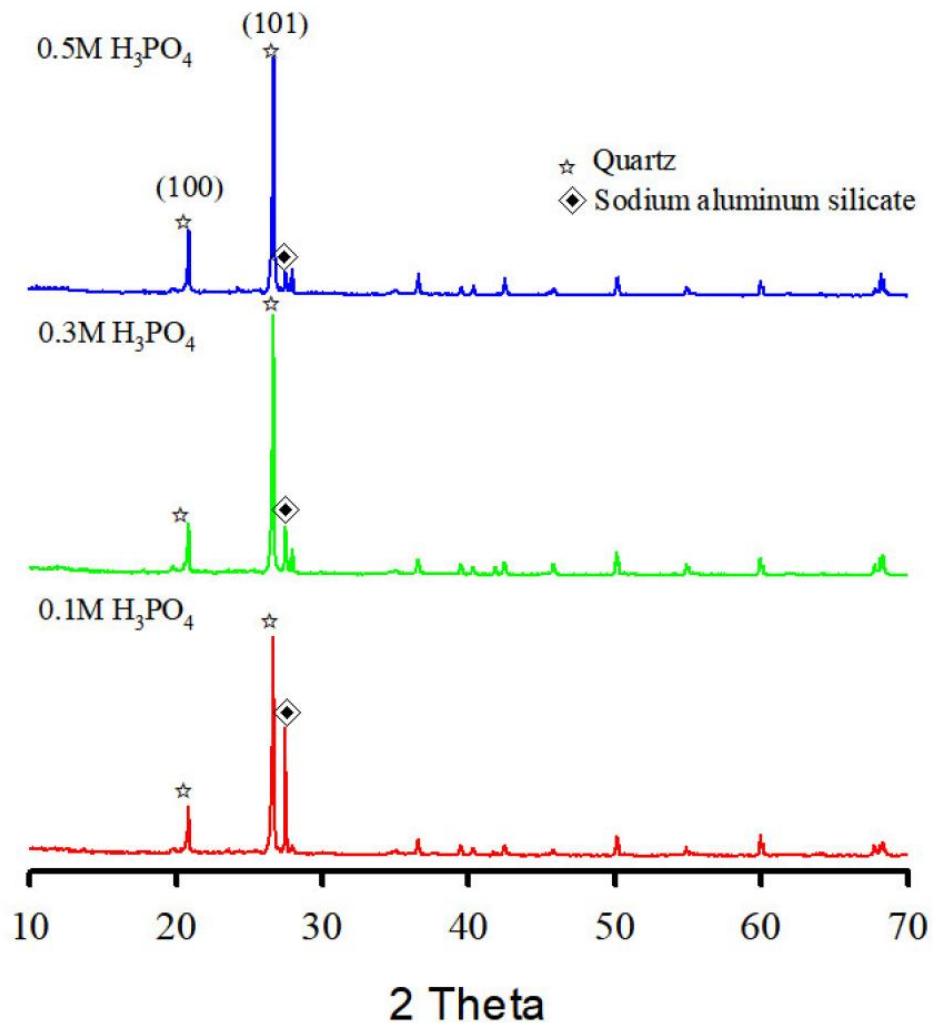


Figure 4.14. X-ray diffraction patterns for residual solid after soil washing by phosphoric acid (H_3PO_4)

4.4 결론

토양은 제련소에서 대기로 배출되는 독성 중금속이 축적되어 오염된다. 본 연구에 사용된 오염된 지표 토양 시료는 As, Cu, Pb와 같은 유독성 중금속의 농도가 KSECA의 정화 수준을 초과함을 보여주었다. 토양의 광물학적 성분은 주로 규산염 광물이다. 독성 중금속을 함유한 입자는 필로규산염(Phyllosilicates)로 포획된 금속상과 표면 필로규산염에 약하게 결합된 금속상으로 구성되었다. 본 연구에서 개발된 장치는 유체역학적 캐비테이션의 특성을 기반으로 캐비테이션 흐름을 활용하였다. 현재 연구는 미세 입자 제거를 위한 세척 이젝터의 운전조건을 특성화하기 위해 무차원 매개변수를 사용하였다. 세척 이젝터로 인해 개별 광물의 방출이 증가하였다. 따라서 처리 토양보다 원 토양에서 더 많은 미세 입자가 관찰되었으며, 이는 원토의 입자에 더 많은 미세 입자가 결합 되었음을 의미한다. 전반적으로 여러 작용기(카복실 및 하이드록실)의 토양 유기물이 유리되어 점토광물 또는 비정질 산화물이 분리되어 석영 피크가 증가할 수 있다. 인산은 물리적 분리 후 토양에서 독성 중금속의 제거 효율을 향상시킬 수 있다. 본 연구의 결과는 독성 중금속으로 오염된 토양의 정화에 활용될 수 있을 것이다.

5. 최종 결론

본 연구의 목적은 유체역학 캐비테이션 기반의 세척 이젝터를 이용하여 중금속 오염 토양의 정화효율을 향상시키는데 있다. 이를 위해 먼저 1) 캐비테이션 세척 이젝터를 설계 및 제작하고 전산유체역학 모델링을 통해 이젝터의 형상별 유동 특성 및 핵심인자 특성을 조사하였다. 이를 바탕으로, 오염 토양의 분리를 위한 2) 캐비테이션 기반 물리적처리, 3) 물리적/화학적처리 공정이 결합된 최적조건 실험을 수행하였다. 한편 각각의 공정에서 처리된 토양 내 구성물질의 성상/구조 및 중금속 존재 형태 등 물리·화학적 특성 조사를 통해 정화효율을 확인하였다.

세척 이젝터의 형상에 따른 연구 결과, 유체의 유동에 영향을 미치는 요소는 벤츄리 노즐의 직경과 입구 압력 및 혼합부의 길이/직경의 비로 확인되었다. 벤츄리 노즐의 직경이 클수록 유체의 속도 및 혼합부의 압력 차이가 증가하였다. 또한, 혼합부의 직경이 작을수록, 길이가 길수록 통과하는 유체의 유속은 증가하였으며 혼합부 입구와 출구의 압력 차이도 증가하였다. 오염물질 제거에 미치는 영향을 확인한 결과, 캐비테이션 수는 벤츄리 노즐의 입구 압력에 영향을 받으며 입구 압력이 3MPa 이하부터 캐비테이션 수가 1 이하로 나타났다. 캐비테이션 기포의 크기는 0.49 mm에서 0.87 mm의 범위로 나타나며, 벤츄리 노즐의 직경과 입구 압력이 클수록 캐비테이션 기포의 크기도 증가하였다. 기포 크기가 증가함에 따라 기포 표면적 플럭스는 $131.45 \text{ cm}^2/\text{s}/\text{cm}^2$ 에서 $309.01 \text{ cm}^2/\text{s}/\text{cm}^2$ 로 증가하였다. 세척 이젝터 내 유체는 난류 유동을 나타내었으며 벤츄리 노즐의 직경과 입구 압력이 클수록 레이놀즈 수도 증가하였다. 세척 이젝터의 운전조건 및 토양 특성에 따른 중금속 제거에 영향을 미치는 핵심 인자는 벤츄리 노즐의 입구 압력으로 확인되었다. 입구 압력은 캐비테이션 수, 기포 크기, 기포 표면적 플럭스, 레이놀즈수에 영향을 미치며 토양 내 점토 함량이 높을수록 중금속의 제거 효율이 높게 나타났다.

캐비테이션 기반의 세척 이젝터를 이용한 물리적 분리에 따른 오염 토양과 처리된 토양의 물리·화학적 특성을 조사하였다. 세척 이젝터는 규산염 광물에 결합된 미세 입자를 제거하고 응집된 토양을 분산시키는데 효과적이었다. 이는 이젝터에서 발생된 캐비테이션 기포와 토양입자 또는 토양 입자간의 충돌 및 마찰에 의해 미립자 형태의 중금속 분리효율을 향상 시킨 것으로 판단된다. 중금속 (As, Zn 및 Pb) 제거 실험 결과, 제거 효율은 약 40-60 % 이었으며 이때 정화된 토양의 미립

자의 부피는 오염토양에 비해 약 28-47 % 감소하였다. 한편 물리적 분리에 있어서, 토양내 산화물, 유기물 및 점토광물로 존재하는 미립자의 함량이 중금속을 제거하는데 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

세척 이젝터와 토양세척을 결합한 물리적/화학적처리 공정을 이용하여 중금속 오염토양의 정화효율을 확인한 결과, As, Cu 및 Pb는 각각 89.17 %, 78.22 % 및 90.47 % 제거되었다. 단일 화학적 처리에 비해 중금속 처리효율은 더 효과적으로 나타났다. 중금속 입자는 광물에 포획된 금속상과 광물 표면에 약하게 결합된 금속상으로 구성되어 있었다. 세척 이젝터는 1차적으로 조립자 표면에 결합된 미세 입자를 제거하고 응집된 토양을 분산시키는 역할을 하고 인산을 활용한 화학적 처리법은 비정질 철산화물에 흡착된 비소를 효과적으로 제거하는 것으로 판단된다. 따라서 물리적/화학적 처리법이 오염된 토양 정화에 보다 효과적임을 확인할 수 있었다.

결론적으로, 중금속 오염토양의 정화에 영향을 미치는 세척 이젝터의 주요 인자는 벤츄리 노즐의 입구 압력, 혼합부 형상, 캐비테이션 수, 기포의 표면적 플럭스 및 레이놀즈 수로 확인되었으며 토양 내 점토 함량, 유기물 및 중금속의 존재 형태가 세척 이젝터의 효율에 영향을 미치는 것으로 사료 된다. 향후 캐비테이션 기반의 세척 이젝터 기술을 중금속 오염 토양 정화에 적용할 경우, 본 연구에서 정립된 분리/제거시스템은 토양 특성별 사전조사와 함께 단일공정, 혼합공정 및 산업공정 등에 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Ali, H., Khan, E., and Ilahi, I., 2019, Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of chemistry*.
2. He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V.C., Zhang, T., Stoffella, P.J., 2015, Heavy metal contamination of soils: sources, indicators and assessment.
3. Selvi, A., Rajasekar, A., Theerthagiri, J., Ananthaselvam, A., Sathishkumar, K., Madhavan, J., Rahman, P.K., 2019, Integrated remediation processes toward heavy metal removal/recovery from various environments-a review. *Frontiers in Environmental Science*, 7, 66.
4. Uddin, M.K., 2017 A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
5. Zhu, J.; Fu, Q.; Qiu, G.; Liu, Y.; Hu, H., Huang, Q., Violante, 2019, A. Influence of low molecular weight anionic ligands on the sorption of heavy metals by soil constituents: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1271-1280.
6. Shi, M., Min, X., Ke, Y., Lin, Z., Yang, Z., Wang, S., Peng, N., Yan, X., Luo, S., Wu, J., 2021, Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr) oxides. *Science of the Total Environment*, 752, 141930.
7. Masoom, H., Courtier-Murias, D., Farooq, H., Soong, R., Kelleher, B.P., Zhang, C., Maas, W.E., Fey, M., Kumar, R., Monette, M., 2016, Soil organic matter in its native state: unravelling the most complex biomaterial on earth. *Environmental science & technology*, 50, 1670-1680.
8. Kulikowska, D., Gusiatin, Z.M., Bułkowska, K., Kierklo, K., 2015, Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil. *Chemosphere*, 136, 42-49.
9. Zhou, S., Chen, S., Yuan, Y., Lu, Q., 2015, Influence of humic acid complexation with metal ions on extracellular electron transfer activity. *Scientific reports*, 5, 17067.
10. Gong, C., Ma, L., Cheng, H., Liu, Y., Xu, D., Li, B., Liu, F., Ren, Y., Liu, Z., Zhao, C., 2014, Characterization of the particle size fraction associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 139, 109-114.
11. Yu, H., Hou, J., Dang, Q., Cui, D., Xi, B., Tan, W., 2020, Decrease in bioavailability of soil heavy metals caused by the presence of microplastics varies

across aggregate levels. *Journal of hazardous materials*, 395, 122690.

12. Huang, B., Yuan, Z., Li, D., Zheng, M., Nie, X., Liao, Y., 2020 Effects of soil particle size on the adsorption, distribution, and migration behaviors of heavy metal (loid) s in soil: A review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22, 1596-1615.

13. Song, B., Zeng, G., Gong, J., Liang, J., Xu, P., Liu, Z., Zhang, Y., Zhang, C., Cheng, M., Liu, Y., 2017, Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. *Environment international*, 105, 43-55.

14. Gong, Y., Zhao, D., Wang, Q., 2018, An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water research*, 147, 440-460.

15. Boente, C., Sierra, C., Rodríguez-Valdés, E., Menéndez-Aguado, J., Gallego, J., 2017, Soil washing optimization by means of attributive analysis: Case study for the removal of potentially toxic elements from soil contaminated with pyrite ash. *Journal of cleaner production*, 142, 2693-2699.

16. Liao, X., Li, Y., Yan, X., 2016, Removal of heavy metals and arsenic from a co-contaminated soil by sieving combined with washing process. *Journal of Environmental Sciences*, 41, 202-210.

17. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of hazardous materials*, 152, 1-31.

18. Islam, M.N., Taki, G., Nguyen, X.P., Jo, Y.-T., Kim, J., Park, J.-H., 2017, Heavy metal stabilization in contaminated soil by treatment with calcined cockle shell. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 7177-7183.

19. Hu, W., Niu, Y., Zhu, H., Dong, K., Wang, D., Liu, F., 2021, Remediation of zinc-contaminated soils by using the two-step washing with citric acid and water-soluble chitosan. *Chemosphere*, 282, 131092.

20. Wang, Y., Luo, Y., Zeng, G., Wu, X., Wu, B., Li, X., Xu, H., 2020, Characteristics and in situ remediation effects of heavy metal immobilizing bacteria on cadmium and nickel co-contaminated soil. *Ecotoxicology and environmental safety*, 192, 110294.

21. Bandala, E.R., Rodriguez-Narvaez, O.M., 2019, On the nature of hydrodynamic cavitation process and its application for the removal of water pollutants. *Air, Soil and Water Research*, 12, 1178622119880488.

22. Asaithambi, N., Singha, P., Dwivedi, M., Singh, S.K., 2019, Hydrodynamic cavitation and its application in food and beverage industry: A review. *Journal of Food Process Engineering*, 42, e13144.
23. Bandala, E.R., Rodriguez-Narvaez, O.M., 2019, On the nature of hydrodynamic cavitation process and its application for the removal of water pollutants. *Air, Soil and Water Research*, 12, 1178622119880488.
24. Zupanc, M., Pandur, Ž., Perdih, T.S., Stopar, D., Petkovšek, M., Dular, M., 2019, Effects of cavitation on different microorganisms: The current understanding of the mechanisms taking place behind the phenomenon. A review and proposals for further research. *Ultrasonics sonochemistry*, 57, 147-165.
25. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafèche, M., 2008, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of hazardous materials*, 152, 1-31.
26. Yang, Z., Rui-Lin, M., Wang-Dong, N., Hui, W., 2010, Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy*, 103, 25-29.
27. Tokunaga, S., Hakuta, T., 2002, Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere*, 46, 31-38.
28. Chang, J.-S., Kim, Y.-H., Kim, K.-W., 2008, The ars genotype characterization of arsenic-resistant bacteria from arsenic-contaminated gold - silver mines in the Republic of Korea. *Applied microbiology and biotechnology*, 80, 155-165.
29. Galal, T.M., Gharib, F.A., Ghazi, S.M., Mansour, K.H., 2017, Phytostabilization of heavy metals by the emergent macrophyte *Vossia cuspidata* (Roxb.) Griff.: a phytoremediation approach. *International journal of phytoremediation*, 19, 992-999.
30. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafèche, M., 2008, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of hazardous materials*, 152, 1-31.
31. Arctander, E., Bardos, P. Remediation of Contaminated Land. Technology Implementation in Europe [Online]. Working Group 'Remediation Technologies' of the Concerted Action Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies (CLARINET)(2002).
32. Mann, M.J., 1999, Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of hazardous materials*, 66, 119-136.
33. Griffiths, R.A., 1995, Soil-washing technology and practice. *Journal of Hazardous Materials*, 40, 175-189.

34. Wuana, R.A., Okieimen, F.E., 2011, Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011.
35. Mercier, G., Duchesne, J., Blackburn, D., 2001, Prediction of the efficiency of physical methods to remove metals from contaminated soils. *J. Environ. Eng*, 127, 348-358.
36. Development and Demonstration of Site Remediation Technology (DESRT) Program, Application of Tallon Technology in The Dickson Remediation Project
37. Soil Washing at the King of Prussia Technical Corporation Superfund Site, Winslow Township
38. Soil Washing System for Lead Battery Site Treatment
39. Bergeron, M., 2005, Method of decontaminating soil.
40. Paff, S.W., Bosilovich, B.E., Kardos, N.J., 1994, Kreiton, K.L. Acid extraction treatment system for treatment of metal contaminated soils, US Environmental Protection Agency, Superfund Innovative Technology Evaluation.
41. North Atlantic Treaty Organization's Committee on the Challenges of Modern Society (NATO/CCMS), Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment and Clean Up of Contaminated Land and Groundwater.
42. FRTR, Table 3.8 Completed Projects: Ex situ Physical/Chemical Treatment for Soil
43. Ehrenreich, L., Matuson, A., Peters, J., Evans, J., 1993, Toronto Harbour Commissioners (THC) soil recycle treatment train. Applications analysis report, Science Applications International Corp., Cincinnati, OH (United States).
44. Alex-Sol, INRS, 1999, Soil And Sediment Decontamination by a Physical, Chemical and Biological Metal-Separation Process, St. Lawrence Technologies data sheets, Environment Canada, Eco-Technology Innovation Section, Montreal, QC, Canada.
45. USEPA, 1998, Document for Land Disposal Restrictions Phase IV, Appendix E: Soil Treatment Capacity, www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/ldr/ldrmetal/p4cappe.pdf.
46. Mercier, G., Blais, J.-F., Chartier, M., 2007, Décontamination à l'échelle pilote de sols pollués en métaux toxiques par des procédés miniers et lixiviation chimique. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6, 53-64.
47. Ko, I., Lee, C.H., Lee, K.P., Lee, S.W., Kim, K.W., 2006, Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot scale soil washing. *Environmental Progress*, 25, 39-48.
48. Royer, M.D., Smith, L.A., 1995, Contaminants and remedial options at selected

metals contaminated sites-a technical resource document. Environmental Protection Agency, Cincinnati.

49. Williford, C., Bricka, R.M., 2000, Physical separation of metal-contaminated soils. Environmental restoration of metals-contaminated soils, 1, 121-165.

50. Tejowulan, R., Hendershot, W., 1998, Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques. Environmental Pollution, 103, 135-142.

51. Tampouris, S., Papassiopi, N., Paspaliaris, I., 2001, Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques. Journal of hazardous materials, 84, 297-319.

52. Balasundaram, B., Harrison, S., 2006, Disruption of Brewers' yeast by hydrodynamic cavitation: Process variables and their influence on selective release. Biotechnology and bioengineering, 94, 303-311.

53. Saharan, V.K., Badve, M.P., Pandit, A.B., 2011, Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. Chemical Engineering Journal, 178, 100-107.

54. Soyama, H., 2021, Luminescence intensity of vortex cavitation in a venturi tube changing with cavitation number. Ultrasonics Sonochemistry, 71, 105389.

55. Carpenter, J., George, S., Saharan, V.K., 2017, Low pressure hydrodynamic cavitating device for producing highly stable oil in water emulsion: Effect of geometry and cavitation number. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 116, 97-104.

56. Ramamurthi, K., Patnaik, S., 2002, Influence of periodic disturbances on inception of cavitation in sharp-edged orifices. Experiments in fluids, 33, 720-727.

57. Plesset, M.S., 1949, The dynamics of cavitation bubbles.

58. Xu, K., Wang, G., Wang, L., Yun, F., Sun, W., Wang, X., Chen, X., 2020, Parameter analysis and optimization of annular jet pump based on Kriging model. Applied Sciences, 10, 7860.

59. Shaheen, Y., 1988, An Experimental Study of the Slurry Jet Pump. M. Sc. Thesis, Mechanical Power Engineering Dept., Cairo Univ., Cairo, Egypt.

60. Arrojo, S., Benito, Y., 2008, A theoretical study of hydrodynamic cavitation. Ultrasonics Sonochemistry, 15, 203-211.

61. Jing, Q., Xu, W., Ye, W., Li, Z., 2022, The Relationship between Contraction of the Ejector Mixing Chamber and Supersonic Jet Mixing Layer Development. Aerospace, 9, 469.

62. Kakkirala, V., Velayudhan Parvathy, C., 2022, Optimized mixing chamber length and diameter of a steam ejector for the application of gas turbine power plant: a computational approach. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 8881-8894.
63. Al-Manea, A., Al-Jadir, T., 2021, Effect of ejector design parameters on flow structure inside the mixing chamber. In *Proceedings of the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, p. 012033.
64. Wilson, D.A., Pun, K., Ganesan, P.B., Hamad, F., 2021, Geometrical optimization of a venturi-type microbubble generator using CFD simulation and experimental measurements. *Designs*, 5, 4.
65. Huang, J., Sun, L., Liu, H., Mo, Z., Tang, J., Xie, G., Du, M., 2020, A review on bubble generation and transportation in Venturi-type bubble generators. *Experimental and Computational Multiphase Flow*, 2, 123-134.
66. Leiva, J., Vinnett, L., Contreras, F., Yianatos, J., 2010, Estimation of the actual bubble surface area flux in flotation. *Minerals Engineering*, 23, 888-894.
67. Doltade, S.B., Dastane, G.G., Jadhav, N.L., Pandit, A.B., Pinjari, D.V., Somkuwar, N., Paswan, R., 2019, Hydrodynamic cavitation as an imperative technology for the treatment of petroleum refinery effluent. *Journal of Water Process Engineering*, 29, 100768.
68. Sežun, M., Kosel, J., Zupanc, M., Hočevár, M., Vrtovšek, J., Petkovšek, M., Dular, M., 2019, Cavitation as a potential technology for wastewater management: an example of enhanced nutrient release from secondary pulp and paper mill sludge. *Strojniški vestnik*, 65, 641-649.
69. Rajoriya, S., Bargole, S., Saharan, V.K., 2017, Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: Effect of geometrical parameters and different oxidizing additives. *Ultrasonics sonochemistry*, 37, 192-202.
70. Sawant, S.S., Anil, A.C., Krishnamurthy, V., Gaonkar, C., Kolwalkar, J., Khandeparker, L., Desai, D., Mahulkar, A.V., Ranade, V.V., Pandit, A.B., 2008, Effect of hydrodynamic cavitation on zooplankton: A tool for disinfection. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 320-328.
71. Sreedhar, B., Albert, S.a., Pandit, A., 2017, Cavitation damage: Theory and measurements - A review. *Wear*, 372, 177-196.
72. Yan, Y., Thorpe, R., 1990, Flow regime transitions due to cavitation in the flow through an orifice. *International journal of multiphase flow*, 16, 1023-1045.
73. Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2001, Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the

- art review. *Reviews in chemical engineering*, 17, 1-85.
74. Sežun, M., Kosel, J., Zupanc, M., Hočevár, M., Vrtovšek, J., Petkovšek, M., Dular, M., 2019, Cavitation as a potential technology for wastewater management: an example of enhanced nutrient release from secondary pulp and paper mill sludge. *Strojniški vestnik*, 65, 641-649.
75. Saharan, V.K., Badve, M.P., Pandit, A.B., 2011, Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering Journal*, 178, 100-107.
76. Šarc, A., Stepišnik-Perdih, T., Petkovšek, M., Dular, M., 2017, The issue of cavitation number value in studies of water treatment by hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 51-59.
77. Sarvothaman, V.P., Simpson, A., Ranade, V.V., 2020, Comparison of hydrodynamic cavitation devices based on linear and swirling flows: degradation of dichloroaniline in water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 13841-13847.
78. Jang, J.-W., Sin, W.-H., Park, Y.-C., 2014, Study on the performance of the shape of the air-liquid ejector diffuser. *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 15, 6412-6418.
79. Long, X., Yao, H., Zhao, J., 2009, Investigation on mechanism of critical cavitating flow in liquid jet pumps under operating limits. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52, 2415-2420.
80. Caupin, F., Herbert, E., 2006, Cavitation in water: a review. *Comptes Rendus Physique*, 7, 1000-1017.
81. Kwon, K., Yun, J., Yu, S., Sohn, I., Seo, Y., 2015, Secondary flow patterns of liquid ejector with computational analysis. *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers*. 39, 183-190.
82. Engineered Venturi Products Since 1961, 2023.05.20., www.foxvalve.com.
83. Boente, C., Sierra, C., Rodríguez-Valdés, E., Menéndez-Aguado, J., Gallego, J., 2017, Soil washing optimization by means of attributive analysis: Case study for the removal of potentially toxic elements from soil contaminated with pyrite ash. *Journal of cleaner production*, 142, 2693-2699.
84. Cho, K., Kang, J., Kim, S., Purev, O., Myung, E., Kim, H., Choi, N., 2021, Effect of inorganic carbonate and organic matter in thermal treatment of mercury-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 48184-48193.
85. Liao, X., Li, Y., Yan, X., 2016, Removal of heavy metals and arsenic from a co-contaminated soil by sieving combined with washing process. *Journal of*

Environmental Sciences, 41, 202-210.

86. Oh, C., Rhee, S., Oh, M., Park, J., 2012, Removal characteristics of As (III) and As (V) from acidic aqueous solution by steel making slag. *Journal of Hazardous Materials*, 213, 147-155.

87. Im, J., Yang, K., Jho, E.H., Nam, K., 2015, Effect of different soil washing solutions on bioavailability of residual arsenic in soils and soil properties. *Chemosphere*, 138, 253-258.

88. Li, Y., Liao, X., Li, W., 2019, Combined sieving and washing of multi-metal-contaminated soils using remediation equipment: A pilot-scale demonstration. *Journal of Cleaner Production*, 212, 81-89.

89. Komínková, D., Fabbicino, M., Gurung, B., Race, M., Tritto, C., Ponzo, A., 2018, Sequential application of soil washing and phytoremediation in the land of fires. *Journal of environmental management*, 206, 1081-1089.

90. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of hazardous materials*, 152, 1-31.

91. Lin, R., Howard, B.H., Roth, E.A., Bank, T.L., Granite, E.J., Soong, Y., 2017, Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations. *Fuel*, 200, 506-520.

92. Ko, I., Chang, Y.-Y., Lee, C.-H., Kim, K.-W., 2005, Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 1-13.

93. Ma, J., Lei, M., Weng, L., Li, Y., Chen, Y., Islam, M.S., Zhao, J., Chen, T., 2019, Fractions and colloidal distribution of arsenic associated with iron oxide minerals in lead-zinc mine-contaminated soils: Comparison of tailings and smelter pollution. *Chemosphere*, 227, 614-623.

94. Lee, P.-K., Kang, M.-J., Jeong, Y.-J., Kwon, Y.K., Yu, S., 2020, Lead isotopes combined with geochemical and mineralogical analyses for source identification of arsenic in agricultural soils surrounding a zinc smelter. *Journal of hazardous materials*, 382, 121044.

95. Ettler, V., Chren, M., Mihaljevič, M., Drahot, P., Kříbek, B., Veselovský, F., Sracek, O., Vaněk, A., Penížek, V., Komárek, M., 2017, Characterization of Fe-Mn concentric nodules from Luvisol irrigated by mine water in a semi-arid agricultural area. *Geoderma*, 299, 32-42.

96. Kim, E.J., Yoo, J.-C., Baek, K., 2014, Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: sequential extraction and mineralogical investigation. *Environmental Pollution*, 186, 29-35.
97. Ma, J., Lei, M., Weng, L., Li, Y., Chen, Y., Islam, M.S., Zhao, J., Chen, T., 2019, Fractions and colloidal distribution of arsenic associated with iron oxide minerals in lead-zinc mine-contaminated soils: Comparison of tailings and smelter pollution. *Chemosphere*, 227, 614-623.
98. Kim, E.J., Baek, K., 2015, Enhanced reductive extraction of arsenic from contaminated soils by a combination of dithionite and oxalate. *Journal of Hazardous Materials*, 284, 19-26.
99. Jeong, S., Hong, J.K., Jho, E.H., Nam, K., 2019, Interaction among soil physicochemical properties, bacterial community structure, and arsenic contamination: Clay-induced change in long-term arsenic contaminated soils. *Journal of hazardous materials*, 378, 120729.
100. Yang, K., Kim, B.-C., Nam, K., Choi, Y., 2017, The effect of arsenic chemical form and mixing regime on arsenic mass transfer from soil to magnetite. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 8479-8488.
101. Im, J., Yang, K., Jho, E.H., Nam, K., 2015, Effect of different soil washing solutions on bioavailability of residual arsenic in soils and soil properties. *Chemosphere*, 138, 253-258.
102. Xu, J., Kleja, D.B., Biester, H., Lagerkvist, A., Kumpiene, J., 2014, Influence of particle size distribution, organic carbon, pH and chlorides on washing of mercury contaminated soil. *Chemosphere*, 109, 99-105.
103. Qi, Y., Zhang, T.C., 2016, Sorption of testosterone on partially-dispersed soil particles of different size fractions: Methodology and implications. *Water research*, 92, 1-10.
104. Lee, P.-K., Yu, S., Jeong, Y.-J., Seo, J., Choi, S.G., Yoon, B.-Y., 2019, Source identification of arsenic contamination in agricultural soils surrounding a closed Cu smelter, South Korea. *Chemosphere*, 217, 183-194.
105. Kang, M.-J., Kwon, Y.K., Yu, S., Lee, P.-K., Park, H.-S., Song, N., 2019, Assessment of Zn pollution sources and apportionment in agricultural soils impacted by a Zn smelter in South Korea. *Journal of hazardous materials*, 364, 475-487.
106. Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012, A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust

- and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment*, 433, 58-73.
107. Sierra, C., Martínez, J., Menéndez-Aguado, J.M., Afif, E., Gallego, J., 2013, High intensity magnetic separation for the clean-up of a site polluted by lead metallurgy. *Journal of hazardous materials*, 248, 194-201.
108. Lee, P.-K., Kang, M.-J., Jeong, Y.-J., Kwon, Y.K., Yu, S., 2020, Lead isotopes combined with geochemical and mineralogical analyses for source identification of arsenic in agricultural soils surrounding a zinc smelter. *Journal of hazardous materials*, 382, 121044.
109. Ettler, V., Cihlová, M., Jarošíková, A., Mihaljevič, M., Drahotka, P., Kříbek, B., Vaněk, A., Penížek, V., Sracek, O., Klementová, M., 2019, Oral bioaccessibility of metal (loid) s in dust materials from mining areas of northern Namibia. *Environment international*, 124, 205-215.
110. Contessi, S., Calgaro, L., Dalconi, M.C., Bonetto, A., Bellotto, M.P., Ferrari, G., Marcomini, A., Artioli, G., 2020, Stabilization of lead contaminated soil with traditional and alternative binders. *Journal of hazardous materials*, 382, 120990.
111. Portillo, H., Zuluaga, M.C., Ortega, L.A., Alonso-Olazabal, A., Murelaga, X., Martinez-Salcedo, A., 2018, XRD, SEM/EDX and micro-Raman spectroscopy for mineralogical and chemical characterization of iron slags from the Roman archaeological site of Forua (Biscay, North Spain). *Microchemical Journal*, 138, 246-254.
112. Abukhadra, M.R., Mostafa, M., 2019, Effective decontamination of phosphate and ammonium utilizing novel muscovite/phillipsite composite, equilibrium investigation and realistic application. *Science of the Total Environment*, 667, 101-111.
113. Uddin, M.K., 2017, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
114. Li, Y., Liao, X., Li, W., 2019, Combined sieving and washing of multi-metal-contaminated soils using remediation equipment: A pilot-scale demonstration. *Journal of Cleaner Production*, 212, 81-89.
115. Jho, E.H., Im, J., Yang, K., Kim, Y.-J., Nam, K., 2015, Changes in soil toxicity by phosphate-aided soil washing: Effect of soil characteristics, chemical forms of arsenic, and cations in washing solutions. *Chemosphere*, 119, 1399-1405.
116. Im, J., Yang, K., Jho, E.H., Nam, K., 2015, Effect of different soil washing solutions on bioavailability of residual arsenic in soils and soil properties. *Chemosphere*, 138, 253-258.
117. Andreozzi, R., Fabbricino, M., Ferraro, A., Lerza, S., Marotta, R., Pirozzi, F.,

- Race, M., 2020, Simultaneous removal of Cr (III) from high contaminated soil and recovery of lactic acid from the spent solution. *Journal of Environmental Management*, 268, 110584.
118. Bianco, F., Race, M., Papirio, S., Oleszczuk, P., Esposito, G., 2021, The addition of biochar as a sustainable strategy for the remediation of PAH - contaminated sediments. *Chemosphere*, 263, 128274.
119. Im, J., Yang, K., Jho, E.H., Nam, K., 2015, Effect of different soil washing solutions on bioavailability of residual arsenic in soils and soil properties. *Chemosphere*, 138, 253-258.
120. Shi, H., Li, M., Nikrityuk, P., Liu, Q., 2019, Experimental and numerical study of cavitation flows in venturi tubes: From CFD to an empirical model. *Chemical Engineering Science*, 207, 672-687.
121. Deng, B., Li, G., Luo, J., Ye, Q., Liu, M., Rao, M., Jiang, T., Bauman, L., Zhao, B., 2019, Selectively leaching the iron-removed bauxite residues with phosphoric acid for enrichment of rare earth elements. *Separation and Purification Technology*, 227, 115714.
122. Derakhshan Nejad, Z., Jung, M.C., Kim, K.-H., 2018, Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology. *Environmental geochemistry and health*, 40, 927-953.