



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](#)

2018년 2월
석사학위논문

고도선별과 토양세척을 이용한
중금속 비산 오염토양의 As, Pb
처리 특성

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

명 은 지

고도선별과 토양세척을 이용한 중금속 비산 오염토양의 As, Pb 처리 특성

Advanced separation and soil washing processes for the
removal of heavy metals from soils

2018 년 2 월 23 일

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

명 은 지

고도선별과 토양세척을 이용한 중금속 비산 오염토양의 As, Pb 처리 특성

지도교수 박 천 영

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2017 년 10 월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

명 은 지

명은지의 석사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교수 고진석 (인)

위원 조선대학교 교수 박철현 (인)

위원 조선대학교 교수 박천영 (인)

2017 년 11 월

조선대학교 대학원

목 차

Abstract

1. 서론	1
가. 연구배경	1
나. 대상부지 현황	2
다. 연구의 범위 및 목적	4
2. 이론적 배경	5
가. 토양오염	5
나. 중금속 오염토양의 정화기술	6
다. 고도선별	7
1) 입도선별	7
2) 자력선별	8
라. 토양세척	9
3. 실험재료 및 방법	10
가. 토양시료 및 분석	10

나. 실험방법	13
1) 전함량분석 및 연속추출	13
2) 입도선별 및 자력선별	14
3) 토양세척	16
다. 분석방법	17
4. 결과 및 고찰	18
가. 오염특성평가	18
1) 이화학특성	18
2) 토성분류	21
나. 비산거리에 따른 오염물질의 존재형태	23
1) 전함량분석	23
2) 연속추출	27
다. 고도선별에 따른 토양오염도	30
1) 입도선별에 따른 토양오염도	30
2) 자력선별에 따른 토양오염도	34
라. 토양세척 영향인자 파악	38
1) 토양세척 적용성시험	38
2) 최적영향인자에 대한 토양세척	44

3) 고도선별에 대한 토양세척	47
4) 토양 반복세척	50
5. 결론	51
참고문헌	53
Appendix	55

List of figures

Fig. 1-1 Map of heavy metal levels accordance with distance in this study area	3
Fig. 3-1 Map of soil sampling site in this study area	10
Fig. 3-2 Photographs of field location with soil sampling in this study area	11
Fig. 3-3 Particle separation and hydro-cyclone	14
Fig. 3-4 Photograph of magnetic separation equipment (I-hgms, DAEBO magnetic)	15
Fig. 4-1 The triangle diagram for soil types accordance with sand, silt and clay percent	21
Fig. 4-2 The distribution rate accordance with soil type and cation exchange capacity in this study soils	22
Fig. 4-3 The distribution of heavy metal content in this study soils	24
Fig. 4-4 The determination coefficient according to the heavy metal concentration and distance from the pollution source	26
Fig. 4-5 Distribution of As species in the soil from sequential extraction test	28
Fig. 4-6 Distribution of Pb species in the soil from sequential extraction test	29
Fig. 4-7 The distribution particle size in this study soils	30
Fig. 4-8 Variation of heavy metal content accordance with particle size in this study soils	33

Fig. 4-9 Variation of heavy metal concentration accordance with magnetic and non-magnetic fraction in this study soils	37
Fig. 4-10 Removal efficiencies of As and Pb accordance with on the washing reagents	39
Fig. 4-11 Removal efficiencies of As and Pb on the concentration of H ₂ SO ₄ ·	40
Fig. 4-12 Removal efficiencies of As and Pb accordance with solid to liquid ratio(g/mL)	41
Fig. 4-13 Removal efficiencies of As and Pb on stirring speed	42
Fig. 4-14 Removal efficiencies of As and Pb on duration time	43
Fig. 4-15 The As contents and removal efficiencies accordance with soil washing experiment on the optimum factors in this study soils	45
Fig. 4-16 The Pb contents and removal efficiencies accordance with soil washing experiment on the optimum factors in this study soils	46
Fig. 4-17 The As contents and removal efficiencies accordance with soil washing experiment on the magnetic and non-magnetic fraction in this study soils	48
Fig. 4-18 The Pb contents and removal efficiencies accordance with soil washing experiment on the magnetic and non-magnetic fraction in this study soils	49
Fig. 4-19 The variation of As content accordance with repeated washing times in this study soils	50

List of Tables

Table 2-1. Classification of soil remediation methods accordance with the contaminated site, excavation and principal process	6
Table 3-1. Characteristic soils accordance with soil sampling locations, soil sampling depths, contamination levels and heavy metals in this study area ...	12
Table 3-2. Sequential extraction method (Tessier et al., 1979)	13
Table 3-3. Particle size distribution analysis by sieve and hydro-cyclone in this study soils	14
Table 3-4. Particle size distribution analysis by mastersizer 2000	15
Table 3-5. Experiment conditions for soil washing parameters in this study soil	16
Table 3-6. Detection limits of elements for atomic absorption spectrophotometry ..	17
Table 3-7. Coefficient of determination for atomic absorption spectrophotometry ..	19
Table 4-1. Characteristics of physico-chemical properties in this soils	20
Table 4-2. The heavy metal contents in this study soils	23
Table 4-3. Contamination on the dispersed distance form pollution sources ..	25
Table 4-4. The results of sequential extraction on the soil samples	27
Table 4-5. Classification range on particle size	31
Table 4-6. The cut off size point accordance with particle size and heavy metal content in this study soils	35
Table 4-7. Weight percent ratio accordance with magnetic and non-magnetic fraction from magnetic separation in this study soils	36
Table 4-8. Experiment conditions for soil washing in this study soils	38

Advanced separation and soil washing processes for the removal of heavy metals from soils

Myung, Eun Ji

Advisor : Prof. Park, Cheon-Young

Dept. of Energy & Resource Engineering

Graduate School, Chosun University

The marginal soil has been seriously contaminated with heavy metals such as As, Pb and Cu due to smelting activity for such a long time. As these heavy metal contents exceeded both the worrisome level and countermeasure level for Region 1 under the Soil Environment Conservation Act of Korea. Farming activities have been restricted by the Korean Government. For this reason, studies on effective removal of the heavy metals from agricultural land contaminated with As and Pb are needed. To identify the characteristics of paddy soils and upland soils contaminated with AS and Pb, this study carried out physico-chemical analyses including soil classification, moisture content, organic content, cation exchange capacity and pH. Then, for investigation of the types of heavy metals in the contaminated soil with As and Pb, the sequential extraction experiment was carried out. The primary metal removal experiment determined washing reagent, concentration of washing reagent, solid-liquid ratio, stirring speed, and duration time which would work for the optimal removal of As and Pb from the contaminated

soils(refers to initial contaminated soil). As the optimum factors determined from these removal heavy metal experiments, 30% of As and 60% of Pb were only removed. Therefore, in order to increase the removal efficiency for As and Pb, the advanced separation method was applied to the initial contaminated soils. The initial contaminated soil was sampled and then it was classified into magnetic soil and non-magnetic soil through the particle size separation and the magnetic separation. The optimum factors elicited from the primary metal removal experiment were applied for the classified soil and a soil washing test was given to it.

As the results of the advanced separation process, removal efficiency of As and Pb was 35.5% and that of the magnetic soil was 64.9%. In the non-magnetic soil, removal efficiency of As was 35.0% and that of Pb was 67.9%. The contents of heavy metal from the magnetic and non-magnetic soil were below the worrisome level for Region 1, but only the As content exceeded the worrisome level for Region 1.

Therefore, to effectively remove As from the magnetic soil, the initial contaminated soil sample was again classified into +0.053 mm and -0.053 mm through the particle size separation. Five soil washing experiments were repeated on the classified samples with the optimal factors obtained from the primary metal removal experiments. The washing tests were carried out twice for the +0.053 mm soil sample and five times for the -0.053mm soil sample. As a result, it was discovered that the content of As was below the reference level of the Korean Soil Environment Conservation Act.

Therefore, it is suggested that for effective removal of As and Pb from the contaminated soil, the soil washing is an economic and efficient disposal process.

1. 서론

가. 연구배경

유해중금속으로 인해 발생된 토양오염은 일반적으로 휴·폐광산, 산업시설 등과 같은 산업 활동으로 인해 발생된 산업폐기물로 인해 발생되며 특히, 제련소에서 배출되는 비산재(fly ash)는 환경규제가 강화되기 전까지 마땅한 정화시설 없이 무분별하게 배출되어 주변토양환경을 교란시키는 원인이 되었다. 이러한 토양오염의 특징은 오염원에 가까울수록 중금속의 오염도가 높고, 멀어질수록 낮아지며, 표토층에 축적되어 심도가 깊어질수록 오염도는 낮아진다. 더욱이 산업화에 따라 배출되는 난분해성 유해중금속과 같은 무기성분은 농경지를 오염시킬 뿐만 아니라 농작물의 생육 장애를 일으키며, 먹이 연쇄계를 거치는 동안 사람과 가축에까지 해를 끼치고 있다. 중금속 자체는 반영구적으로 토양에 잔류하여 분해되지 않고, 어떠한 변화에도 그 본래의 성질이나 유해 작용이 없어지지 않으므로, 오염된 중금속을 완전히 제거하여 원래의 오염되지 않은 토양으로 되돌리기란 매우 어렵고, 오염토양의 복원에는 막대한 경비가 소요된다.

토양 내 중금속이 미치는 잠재적인 위해도는 중금속의 특성에 의해 결정된다. 중금속의 특성은 중금속의 종류뿐 아니라 토양 특성, 수용체, 노출경로 등 다양한 요소들의 영향을 받는다^[1]. 따라서 중금속 오염 토양의 위해성을 평가하고, 이를 바탕으로 합리적이고 효율적인 정화 수준과 방법을 결정하기 위해서는 토양 내 존재하는 중금속의 오염특성과 토양특성을 비교, 평가하는 과정이 반드시 필요하다. 최근 환경부에서는 산업단지 및 휴·폐금속 광산지역의 중금속 오염에 대한 실태조사를 확대 및 강화하고 있다. 향후 국내 산업단지 내 중금속 오염형태의 분포특성을 예측하고 이에 따라 정화사업도 활발히 이루어 질 것으로 판단된다. 마지막으로 오염된 토양을 정화하는 것은 그동안 무한 자원으로 인식하였던 토양을 유한 자원으로 인식하는 계기가 되어 토양의 가치를 보전하고 상승시키는 데 그 의의가 있다.

나. 대상 부지 현황

본 연구의 토양오염 조사지역의 행정구역은 충청남도 서천군 장항읍 장압리, 송림리 일원에 위치한 (구)장항제련소이다. 장항제련소는 1900년대 설립된 이후 약 60년간 제련소를 운영하였으며, 1989년 굴뚝에서 배출되는 납이나 비소 같은 중금속이 환경을 오염시킨다는 이유로 폐쇄되었다. 제련소 주변 부지는 73.5% 이상 농경지(전, 답)로 이용되고 있으며, 일부 해안가 임야 등으로 구성되어 있다. 제련소 주변토양은 원광석과 동 제련 활동의 부산물인 아비산(As_2O_3)의 비산 및 제련소 발생 폐기물의 매립으로 토양이 오염된 것으로 추정되며 현재 환경관리공단에서 토양오염복원 사업을 진행하고 있다.

장항제련소 주변 정밀조사 보고서^[2]에 의하면 본 연구대상부지는 오염원인 굴뚝을 중심으로 반경 2km가 토양환경보전법상의 우려기준을 초과하는 것으로 조사되었다. 토양오염 조사결과, 비소 항목이 총 1,223개 지점 중 662개 지점(약 54%)이 토양환경보전법상의 우려기준 및 대책기준을 초과하였고, 납(약 18%)은 우려기준을 초과되었다. 거리별 오염항목은 (구)장항제련소 굴뚝을 기준으로 반경 약 0 ~ 0.5km 이내에서는 비소, 카드뮴, 구리, 납, 니켈, 아연 등 6개 항목이, 0.5 ~ 1km 이내에서는 비소, 구리, 납, 니켈, 아연 등 5개 항목이, 1.0 ~ 1.5km 이내에서는 비소 및 니켈 등 2개 항목이 토양환경보전법상의 우려기준 및 대책기준을 초과되었다. 특히 비소의 경우 굴뚝을 중심으로 반경 약 2km까지 우려기준을 초과하는 등 조사 지역 전반에 걸쳐 오염이 확인되었다.

(구)장항제련소 주변지역은 제련소에서 발생된 중금속류가 제련소 주변 지역 토양에서 검출된 중금속류와 동일한 것으로 보아 굴뚝에서 발생하는 분진 및 광석의 운반과정 중 분진의 비산에 의해 토양오염이 유발된 것으로 보고되고 있다^[3]. 정밀조사보고서^[2]에 의하면 주 오염물질인 As 외에도 Pb, Cd, Ni, Zn, Cu의 중금속 오염토양이 제련소 굴뚝을 중심으로 반경 2km까지 분포하고 있으며, 수직적으로는 지표아래 최대 1m까지 분포되어 있는 것으로 보고되고 있다. 이러한 토양오염 현황은 굴뚝으로부터 거리가

멀어질수록 오염물질의 종류, 농도, 심도가 점차 감소되는 경향을 보였다. 대상 부지의 용도별 오염토양분포현황은 전, 답 등 농작물 재배지역이 46.09%로 가장 높은 비율을 차지하고 있고, 해안가 모래로 이루어진 임 지역이 26.74%로 전, 답 다음으로 많이 분포되어 있다. 전, 답의 농경지와 같이 주민이용 부지 비율이 높은 관계로 연구대상부지는 정화기간이 짧고 현장적용성이 높은 오염토양 정화공법이 고려되어야 할 것이다. 한국환경공단에서 작성한 정밀조사보고서에서 제안된 정화공법은 부지용도, 관계법에 따른 정화공법을 제시하고 있으며, 토양환경보전법에 따른 정화공법으로는 토양세척과 고형화 및 안정화를 제안하고 있다.

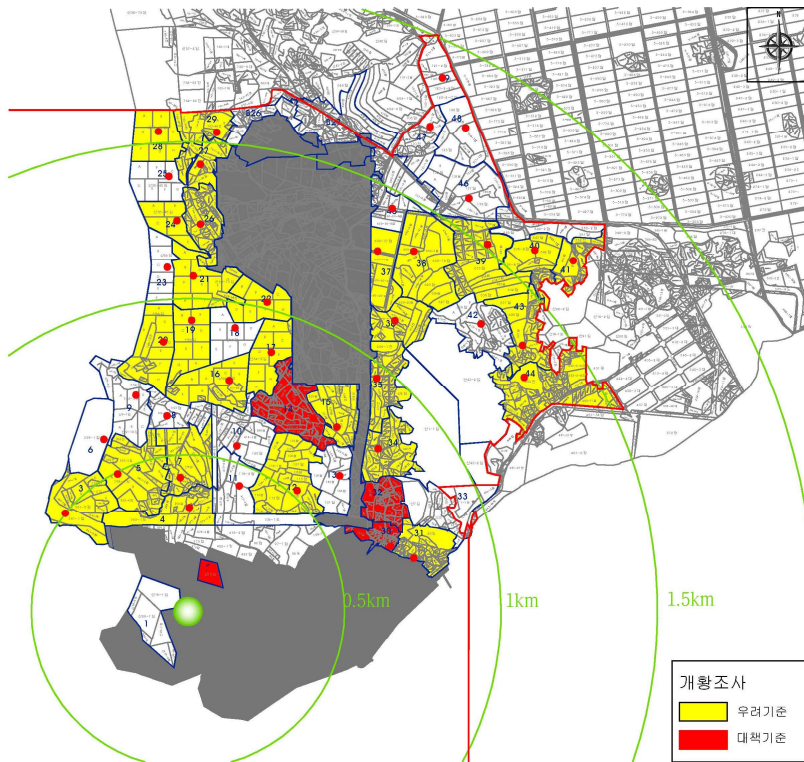


Fig. 1-1 Map of heavy metal levels accordance with distance in this study area.

다. 연구의 범위 및 목적

본 연구의 범위는 제련소 주변지역 내 중금속오염토양에 대한 토양 이화학 분석, 실험실 규모실험을 통해 최적 토양세척 적용을 위한 물리적선별(입도 및 자력선별) 및 화학적 세척 조건을 도출하고 이를 토대로 공정을 설계함으로써 비산으로 오염된 중금속 오염토양의 정화효율 개선에 관한 연구를 수행하는데 있다.

1) 오염토양의 특성조사

본 연구에서는 제련소 주변지역에 분포하는 중금속오염토양을 국내 토양 환경보전법에서 규정하는 기준에 맞도록 정화하기 위해 중금속 오염토양에 대한 이화학 특성분석을 수행하고, 이에 따라 중금속의 비산거리별로 오염원의 특성을 조사한다.

2) 세척효율향상을 위한 물리적 선별적용

입도 및 자력선별을 이용한 물리적 선별을 통해 토양세척공법의 효율을 높이며, 경제성을 확보할 수 있는 방안을 모색하고, 중금속의 비산거리별로 토양 특성에 따른 중금속의 추출양상을 파악함으로써, 제련소 주변부지 매입구역 현장에 적용 가능한 물리·화학적 처리방법을 도출한다.

3) 세척조건에 따른 세척효율비교와 최적인자도출

토양세척공법의 다양한 영향인자를 비교하며 대상토양에 적합한 최적 영향인자를 도출하고자 한다.

2. 이론적 배경

가. 토양오염

토양오염이란 광산이나 공장 등에서 배출되는 폐기물이나 농약살포 등으로 유해한 특정 물질이 집적 및 축적되는 현상이다. 토양 오염은 오염 물질이 토양에 직접 배출되거나, 대기 오염 또는 수질 오염을 거친 후 토양에 축적되는 과정을 통해 일어나며, 유입되는 오염 물질의 양이 토양이 스스로 정화시킬 수 있는 능력의 한계를 벗어나면 토양 오염이 발생한다. 대체로 지하자원의 이용으로 암석 중의 무기성분이 지표에 쌓이게 되거나, 농약에 의해 합성 유기염소계화합물이나 알킬수은화합물 등 천연계에 거의 존재하지 않는 유기물질이 축적되어 유발된다. 또한 산업화에 의한 도시의 매연가스, 식품 포장 폐기물, 시설축산의 폐기물 등에 의해서도 발생한다.

토양오염의 대표적인 원인물질로 카드뮴, 구리, 비소, 수은, 납, 크롬, 아연, 니켈 등과 같은 무기오염원과 페놀류, 유류(BTEX : Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene / TPH : total petroleum hydrocarbon), 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 벤조(a)피렌 등과 같은 유기오염원으로 구분하고 있다^[4]. 또한 토양오염은 각종 물질의 개발, 사용 및 폐기를 통한 순환 과정에서 직접 혹은 간접으로 오염물질이 토양으로 유입되어 일어난다. 특히 중금속은 느린 이동성을 가지며 지속적으로 잔류하기 때문에 토양오염을 심각하게 일으키는 요인으로 작용하고 산업 활동 속에서 많이 배출되고 있다^[5].

토양이 오염되면 토양 내 생존하고 있는 토양 생물들의 사멸과 지하수의 오염을 야기 시키고 급성적인 영향보다는 장기간 누적되어 피해를 일으키는 만성적인 영향을 준다. 대부분의 환경오염처럼 한번 오염되면 그 개선이 어려우면서도 대기나 수질에 비해 더 많은 시간과 금액이 필요한 특징을 가지고 있다.

나. 중금속 오염토양의 정화기술

오염토양의 정화기술은 크게 생물학적 처리, 물리·화학적 처리, 열적처리 방법으로 구분하고 있으며, 이러한 오염토양을 정화하고자하는 경우에는 이들 중에서 부지와 오염상황에 적합한 방법을 선택하여 수행한다. 처리 장소에 따라 오염장소에서 직접 처리하는 현장 내 처리(on site)와 부지 밖으로 이송하여 처리하는 방법인 현장 외 처리(off site)가 있다. 현장 내 처리방법은 다시 오염토양을 굴착해 내지 않고 현 위치에서 처리하는 지중처리기술(in-situ)과 오염토양을 굴착하여 부지 내 다른 장소로 굴착 후 처리하는 지상처리기술(ex-situ)방식으로 구분하고 있다. Table 2-1은 오염토양 정화기술 분류를 나타낸 것이다^[6].

Table 2-1. Classification of soil remediation methods accordance with the contaminated site, excavation and principal process

기준	분류	내용
오염의 위치	불포화 처리기술	지하수위 상부의 오염토양을 처리하는 기술
	포화대 처리기술	지하수위 하부(대수층)의 오염토양과 지하수를 동시에 정화하는 기술
굴착의 유무	지중처리기술	오염된 토양 및 지하수를 굴착 또는 양수하지 않고 지중에 관정을 삽입하여 원위치에서 직접 처리하는 기술
	지상처리기술	오염된 토양 및 지하수를 굴착 및 양수 후 적정한 장소로 이송하여 처리하는 방법
공정원리	생물학적 처리기술	미생물의 분해 작용 및 식물의 흡수작용과 같이 생물학적 원리를 이용하여 오염토양을 처리하는 기술
	물리·화학적 처리기술	흡착, 화학적 분해 등의 물리·화학적 원리를 이용하여 오염토양을 처리하는 기술
	열적처리기술	오염토양에 열을 가하여 오염토양을 분리 또는 분해하거나 고정화시키는 기술

다. 고도선별

1) 입도선별

오염된 토양을 처리하는데 적용될 수 있는 물리적 전처리 방법으로 입도선별이 제시된다. 토양오염은 다양한 경로로 발생하기 때문에 오염 특성에 대한 충분한 이해가 요구되며, 토양에 대한 특성 고려가 반드시 필요하다. 토양은 고상 50%와 액상, 기상이 약 50%로 구성되어 있다. 그 중 토양의 고상을 입자크기에 따라 모래, 미사, 점토로 구분한다. 모래, 미사, 점토의 함량에 따라 복원공법을 적용하는데 경제적인 비용의 차이가 발생한다.

오염물질이 토양 입자의 크기와 함수관계를 갖고 있는 경우가 많으며, 처리효율 또한 입자의 크기와 유관함을 보여주고 있다. 입도선별은 일반적으로 3가지 범위의 입자크기(>2 mm(Range I), 0.25~2 mm(Range II), <0.25 mm(Range III))에 대하여 시험되어 왔다.

- Range I는 조대입자 범위로서 오염물질이 보다 작은 입자에 농축되어 있을 경우, 단순히 큰 입자를 분리함으로써 효과적인 세척을 할 수 있다. 이 범위에 들어가는 토양은 일반적으로 돌덩이나 자갈이며, 입자가 큰 관계로 입자의 크기에 따른 분리는 타당하지 않지만, 용해성 오염물질은 세척액으로 제거할 수 있다.
- Range II는 대부분의 오염 토양이 분포하는 범위로서, 오염물질의 형태에 따라 세척액의 조성 및 전체 공정의 효율이 영향을 받는다. 또한 공정 효율은 토양 입도분포형태와 미세입자에 존재하는 오염물질의 분율(fraction)에 따라 영향을 받는다. 이 범위에서는 입자의 크기에 따른 분리와 오염물질의 용해, 모두가 낮은 비용으로 효과적인 토양처리를 위해 중요한 인자로 작용한다.
- Range III은 미세한 모래, 실트, 점토 범위며, 이러한 토양은 종종 높은 부식질을 함유하고 있어 유기화합물이 강하게 흡착되어 있을 수 있다. 입자 크기에 따른 분리는 이 범위에 포함된 토양에 흡착된 오염물질을 보다 작은 부피로 효과적인 농축을 할 수 있다.

2) 자력선별

토양 내 산화철, 산화망간 및 잔류(Residual)형태의 중금속을 함유하는 광물은 상자성, 반강자성, 강자성의 자기적 특성으로 인해 일반적인 규산염(Silicate) 광물에 비해 대자율(Magnetic susceptibility)이 상대적으로 높다. 대자율이 높은 광물은 주변 자기장에 의해 광물이 쉽게 자화되는 특성을 갖는다. 석영, 카올리나이트 등의 반자성광물은 자기장을 이용한 분리가 어렵지만, 산화철과 산화망간 등은 자기장의 강도와 자기구배(Magnetic gradient)의 조절에 의해 토양에서 분리가 가능하다.

고구배 자력분리기(High gradient magnetic separation)는 강자성 매트릭스를 사용하여 자장을 교란시킴으로써 자기장의 강도 및 자기구배를 높여 자성물질의 분리효율을 높이게 됨으로써 비교적 자성이 약한 상자성 광물까지 분리가 가능한 것으로 알려져 있다. 특히 2차 광물인 산화철과 산화망간은 비표면적이 크고, 중금속에 대한 화학적 친화도가 높아 오염토양 중금속의 60% 이상이 잔류성 형태의 결합력을 지니며, 흡착 또는 공침된 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 이처럼 중금속은 적철석(Hematite), 자철석(Magnetite)등의 철 산화물 및 망간 산화물과 함께 거동하면서 토양 내 대자율에 영향을 미치고 있으며, 최근 대자율을 이용한 중금속 오염과 관련된 연구들이 많이 진행되고 있어, 대자율과 중금속이 서로 상관성이 높은 것으로 알려지고 있다.

고구배 자력분리기를 통한 오염정화기술은 오염원이 서로 다르며 서로 다른 자력특성을 가지고 자화율이 다른 토양 중, 토양세척으로 충분히 오염물이 제거되지 않는 토양을 포함한 중금속 오염토양에 대하여 중금속 제거 연구를 수행한 사례가 네덜란드에 있었으며, 토양세척만 수행했을 경우와 비교하여 자력선별법을 병행하였을 경우 더 효율적으로 중금속을 제거 할 수 있음을 보였다.

라. 토양세척

토양세척은 경제성과 처리능력이 입증된 토양정화기술이며, ex-situ와 in-situ 방식으로 나뉜다. in-situ 방식의 토양세척기법은 soil flushing 이라고 하며 토양의 투수성에 제약을 받는 반면, ex-situ 방식의 토양세척기법인 soil washing은 오염토양을 굴착하여 처리하는 기법이다.

토양세척 방법에 의한 오염토양의 정화 원리 중 첫 번째는 오염토양을 입경 크기별로 분리하여 고농도 오염분포 토양만을 선별하여 처리대상 오염토양의 부피를 감소시키는 고도선별(입도선별, 자력선별) 방법이다. 두 번째는 토양에 존재하는 오염물질을 세척액으로 용해시켜 토양에 분포하는 오염물질을 세척용액으로 이동(mass transfer)시켜 정화 처리하는 세척 방법이다. 일반적으로 오염토양 정화처리에 적용되는 토양세척은 두 가지의 원리 중 선택 또는 연계하여 적용되며, 공정의 선택을 위해서는 처리대상 오염토양의 토성분포 등 물리/화학적 특성과 오염물질의 토양 내 존재 형태 및 분포특성을 평가한 결과에 따라 선정된 최적 방안을 적용하여야 한다.

토양 세척법은 일반적으로 단독적인 기술로서 사용되는 것이 아니며, 세척 후 미세토양(silt, clay)과 사용된 세척액의 추가적인 처리 또는 처분함으로써 완전한 정화를 달성할 수 있다. 대개 세척액은 일반적인 폐수처리 방법으로 처리하며, 발생된 슬러지는 고형화/안정화, 생물학적 분해, 또는 소각하여 처분한다. 용매, 사용한 수지(resin), 대기 배출과 같이 처리과정에서 부가적으로 발생된 물질들 또한 적절한 방법으로 처분하여야 한다.

3. 실험재료 및 방법

가. 토양시료 및 분석

연구대상지역인 (구)장항제련소 주변매입구역은 충청남도 서천군 장항읍 일대에 위치하고 있으며, 북고남저형 지형으로 표고 100m 이하가 86.9%로 낮은 구릉지 및 평지로 이루어져 있다. 시료채취지점을 선정함에 있어 토양정밀조사보고서^[2]를 통해 연구지역의 부지용도(전(田),답(畓,)) 오염물질의 종류, 오염원인 및 지질현황을 조사하였으며, 대상지역은 토양에 포함된 오염물질 분포가 수직 및 수평방향으로 균일하지 않은 특성을 파악하였다.

시료 채취과정에서 오염토양의 균질성을 확보할 수 있도록 연구대상지역은 (구)장항제련소 굴뚝을 기준으로 반경 1.5km 이내 범위를 설정하였으며, 이격거리를 고려하여 시료채취는 22개 지점을 선정하였다.(Fig. 3-1).

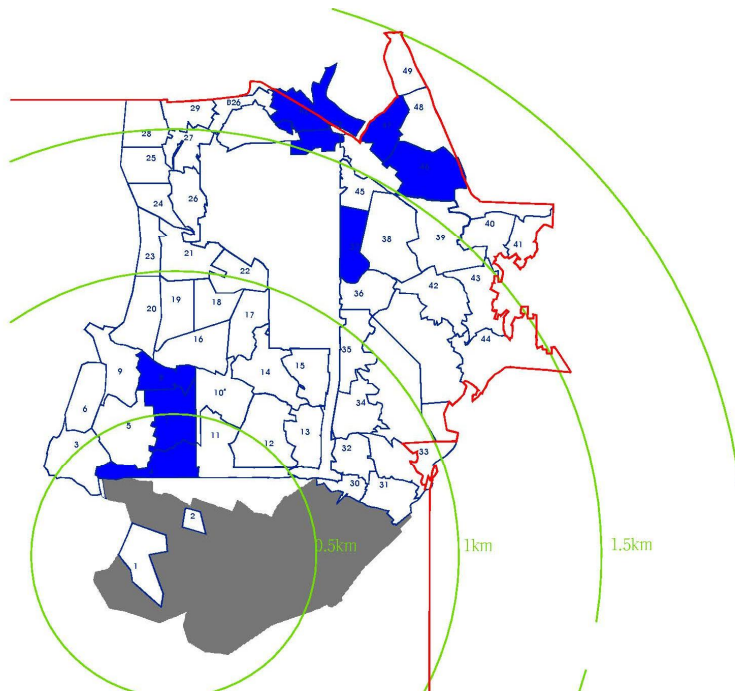


Fig. 3-1 Map of soil sampling site in this study area.

토양시료 채취는 Fig. 3-2와 같이 조사 대상지역 토양의 대표성을 높이기 위해 해당부지에서 지그재그형으로 5개 이상 지점을 채취한 후 각 지점을 혼합하였으며, 대상지점의 시료깊이는 잡초나 유기물 등이 함유된 표토를 제거한 후 지표면 기준 30~60cm깊이의 시료를 채취하였다(Table 3-1). 이와 같이 채취된 대상지역 22개의 토양시료는 토양오염공정시험기준에 따라 폴리에틸렌재질의 시료채취용기에 담아 4℃로 유지한 후 실험실로 운반한 후 토양시료는 실험실에서 자연건조 하였다.

대상토양의 이화학분석은 토양오염공정시험법 및 한국산업규격을 준수하여 pH(KS F 2103-93), 유기물함량(KS F 2104-93), 함수비(KS F 2306-95) 및 양이온치환용량(Ammonium acetate법)을 각각 진행하였다.



Fig. 3-2 Photographs of field location with soil sampling in this study area.

Table 3-1. Characteristic soils accordance with soil sampling locations, soil sampling depths, contamination levels and heavy metals in this study area

No.	지목	시료	채취심도 (cm)	면적 (m ²)	오염도	특징	비고
1	전	J-1	60	608	대책초과	복합오염	Cu, As, Pb
2		J-2	60	175	대책초과	복합오염	Cu, As, Pb
3		J-3	60	102	우려초과	As 오염	As
4		J-4	60	1,398	대책초과	복합오염	As, Pb
5		J-5	30	1,706	대책초과	복합오염	As, Pb
6		J-6	60	261	대책초과	복합오염	Cu, As, Pb
7		J-7	30	479	대책초과	복합오염	As, Pb
8		J-8	30	259	대책초과	복합오염	Cu, As, Pb
9		J-9	60	2,453	우려초과	복합오염	Cu, As, Pb
10		J-10	30	1,328	우려초과	As 오염	As
11		J-11	30	1,519	대책초과	복합오염	As, Pb
12	답	D-1	60	1,383	대책초과	복합오염	Cu, As, Pb
13		D-2	30	956	대책초과	복합오염	Cu, As, Pb
14		D-3	30	1,104	우려초과	As 오염	As
15		D-4	60	1,450	대책초과	복합오염	Cu, As, Pb
16		D-5	60	1,312	대책초과	복합오염	As, Pb
17		D-6	30	268	대책초과	복합오염	Cu, As, Pb
18		D-7	30	1,185	대책초과	As 오염	As
19		D-8	30	2,294	대책초과	As 오염	As
20		D-9	60	2,413	우려초과	As 오염	As
21		D-10	60	1,611	대책초과	복합오염	As, Pb
22		D-11	30	807	우려초과	복합오염	Cu, As

나. 실험방법

1) 전함량 분석 및 연속추출

토양의 중금속함량(비소, 납)을 분석하기 위해 토양오염공정시험기준을 준용하여 왕수분해를 실시하였으며, 토양 내 중금속과 토양의 결합강도에 따른 존재형태를 파악하기 위한 연속추출시험은 Tessier et al. method^[7]를 이용하여 수행하였다(Table 3-2).

Table 3-2. Sequential extraction method^[7].

Step	Extraction condition
I Exchangeable fraction	1 g of sample, 10 mL of 0.5 M MgCl ₂ pH 7, 1 h, 25°C, continuous agitation(2 h)
II Carbonate and specifically adsorbed fraction	10 mL of 1 M NaOAc pH 5(adjusted with HOAc) 5 h, 25°C(6 h)
III Fe-Mn(hydro)oxides	(1) 20 mL of 0.04 M hydroxyl-ammonium hydrochlorite (NH ₂ OH HCl) in 25% HOAc, 9 5°C, 6 hr, occasional agitation (2) After extraction, extractant solutions were diluted to 20 mL with DW and continuous agitation for 10 min (7 h)
IV Organic matter and sulfide	(1) 3 mL of 0.02M HNO ₃ and 5 mL of 30% H ₂ O ₂ (adjusted to pH 2 with HNO ₃), 85°C, 2 hr, occasional agitation (2) 3 mL of 30% H ₂ O ₂ (adjusted to pH 2 with HNO ₃) added, 85°C, 3 hr, occasional agitation (3) After cooling, 5 mL of 3.2 M ammonium acetate (NH ₄ OAc) in 20%(v/v) HNO ₃ added (4) Dilution to a final volume of 20 mL with DW and agitation for 30 min (8 h)
V Residual fraction	7.5 mL of HCl + 2.5 mL of HNO ₃ , 70°C, 1 hr, continuous agitation (1 h)

2) 입도선별 및 자력선별

토양입도선별은 Fig. 3-3과 같이 습식 체가름과 하이드로사이클론을 이용하여 입도선별을 진행하였으며 각 시료의 입도선별은 2~0.005mm범위에서 10개 구간으로 분류하였다(Table 3-3). 2~0.053mm범위(6개 구간)는 습식 체가름을 이용하였으며, 미립구간인 0.053mm이하 4개 구간시료는 하이드로사이클론을 이용하여 미립구간을 선별하였다.



습식 체가름



하이드로사이클론

Fig. 3-3 Particle separation and hydro-cyclone.

Table 3-3. Particle size distribution analysis by sieve and hydro-cyclone in this study soils

No.	입도구간		비고
1	2.0 mm 이상	+10 mesh	습식 체분석
2	2.0~1.0 mm	10×18 mesh	습식 체분석
3	1.0~0.5 mm	18×35 mesh	습식 체분석
4	0.5~0.15 mm	35×100 mesh	습식 체분석
5	0.15~0.106 mm	100×140 mesh	습식 체분석
6	0.106~0.053 mm	140×270 mesh	습식 체분석
7	0.053~0.02 mm	270×625 mesh	하이드로
8	0.02~0.01 mm	625×1,250 mesh	하이드로
9	0.01~0.005 mm	1,250×2,500 mesh	하이드로
10	0.005mm 이하	-2,500 mesh	하이드로

하이드로사이클론의 입도분리는 압력조절(0.2~3bar)을 통해 조립자와 미립자 산물로 구분할 수 있으며, 선별된 산물(토양시료)의 입도측정은 레이저회절입도분석기(mastersizer 2000)를 이용하여 평균 입도크기를 확인하였다. 각 압력조건에 따른 조립과 미립자의 평균범위는 Table 3-4와 같다.

Table 3-4. Particle size distribution analysis by mastersizer 2000

압력	조립자 평균 입도크기	미립자 평균 입도크기
0.2 bar	19.52 μ m (0.019mm)	7.32 μ m (0.007 mm)
0.5 bar	16.61 μ m (0.017mm)	5.47 μ m (0.005mm)
2.5 bar	16.44 μ m (0.016mm)	4.21 μ m (0.004mm)
3.0 bar	14.62 μ m (0.015mm)	3.96 μ m (0.004mm)

토양의 자성특성에 따른 토양세척실험의 영양인자를 파악하기 위해 고구배 자력선별기(Fig. 3-4)를 이용하여 자성토양과 비자성 토양을 획득하였으며, 토양현탁액(고액비 10%)을 자장세기 5,000G조건에서 10분 동안 진행한 후 선별하였다.



Fig. 3-4 Photograph of magnetic separation equipment (I-hgms, DAEBO magnetic).

3) 토양세척

중금속 오염토양의 토양세척실험의 설계인자 도출을 위해 토양 입도범위, 세척제 종류, 세척제 농도, 고액비, 세척강도 및 세척시간 등을 고려하여 다음과 같이 최적인자를 도출하였다(Table 3-5).

Table 3-5. Experiment conditions for soil washing parameters in this study soil

구분	시험내용
실험 방법	1) 입도범위 : 2.0 ~ -0.005 mm (10개 구간)
	2) 세척제 : 염산, 황산, 인산
	3) 적용농도 : Blank, 0.1M, 0.2M, 0.4M, 0.6M, 0.8M, 1.0M
	4) 고액비 : 1:2, 1:3, 1:5, 1:7, 1:10
	5) 교반강도(교반회전속도) : 70, 100, 150, 200, 250 rpm
	6) 세척시간 : 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 min

본 연구에서 세척제의 선택범위는 중금속의 종류 및 농도, 중금속 화학종의 존재형태 토양 특성 등을 고려하였다. 일반적으로 중금속 세척제로 많이 사용되는 것은 염산, 황산, 인산 등의 무기산과 구연산, 아세트산, 시트릭산 등의 유기산 등이 있지만, 유기산의 경우 비용적인 측면과 폐수처리문제를 고려할 때 적용성이 낮아 본 연구에서는 세척제로 염산, 황산 및 인산을 사용하여 중금속(As, Pb)의 용출정도를 확인한 후 세척제를 결정하였다. 대상토양의 세척효율을 확보하기 위해 세척제의 농도는 0~1.0M범위에서 진행하였고, 경제성 있는 세척공정을 도출하기 위해 고액비, 교반강도 및 세척시간을 확인하였다.

다. 분석방법

연구에서 진행된 전함량분석, 연속추출 및 토양세척실험의 중금속분석은 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, AA-7000, Shimadzu)를 이용하여 분석을 실시하였다. 정도관리를 위해 모든 시료를 반복하여 수행하였으며, 모든 원소의 분석결과가 5%미만의 상대표준편차 값으로 나타났다. 본 연구에서 이용된 분석기기의 검출한계는 Table 3-6에 정리하였다.

Table 3-6. Detection limits of elements for atomic absorption spectrophotometry

Analysis instrument	Element	Detection limit(ppm)
atomic absorption spectroscopy	Cu	2.0
	Zn	1.0
	Pb	5.0
	As	0.02
	Ni	5.0
	Cd	0.5

토양오염공정시험 기준보다 강화된 국립환경관리원 시험기관의 기준인 결정계수(R^2)가 0.995이상 되도록 정도관리기준을 설정하였으며, 본 연구에서 시료분석과정 중 ICV 검증에서는 전체 결정계수가 0.999이상으로 도출되어 본 항목에 대한 검증은 적합한 수준이다(Table 3-7).

Table 3-7. Coefficient of determination for atomic absorption spectrophotometry

Elements	a	b	r^2
Cu	0.1136	0.0006	0.9995
As	0.0067	0.0004	0.9998
Zn	0.4724	0.0006	0.9994
Ni	0.0652	0.0013	0.9993
Cd	0.3789	0.0001	0.9999
Pb	0.0141	0.0007	0.9999

4. 결과 및 고찰

가. 오염특성평가

1) 이화학특성

오염토양의 알맞은 정화 및 개선대책의 수립을 위해 대상토양 내 오염물질의 농도와 더불어 정화효율에 영향을 미칠 수 있는 토양의 특성을 확인하기 위해 대상지역 시료채취 토양에 대해 pH, 유기물함량, CEC(양이온치환용량) 및 수분함량을 분석한 결과 pH 3.40~7.90(평균 6.36), 유기물함량 0.68~3.71%(평균 1.83%), 수분함량 13.00~33.40%(평균 24.25%) 및 양이온치환용량 3.88~19.65cmol/kg(평균 13.38 cmol/kg)으로 나타났다(Table 4-1).

Table 4-1. Characteristics of physico-chemical properties in this soils

Sample	pH	유기물함량 (%)	CEC (cmol/kg)	수분함량 (%)
D-1	6.4	2.74	19.65	32.20
D-2	6.7	1.66	16.70	31.50
D-3	6.8	3.02	15.13	32.80
D-4	6.3	0.68	11.69	19.70
D-5	3.4	0.83	15.38	20.40
D-6	5.2	2.20	18.77	29.60
D-7	7.1	1.53	16.06	32.10
D-8	5.0	2.33	13.17	19.50
D-9	5.9	2.04	9.78	33.40
D-10	7.4	1.89	15.28	27.80
D-11	7.9	1.74	11.99	27.50

Table 4-1. Continued

Sample	pH	유기물함량 (%)	CEC (cmol/kg)	수분함량 (%)
J-1	7.2	3.71	16.16	22.20
J-2	6.5	1.04	12.33	21.90
J-3	5.4	2.17	15.62	33.00
J-4	6.3	1.47	14.25	24.40
J-5	6.2	2.44	15.77	18.80
J-6	5.9	1.63	11.15	17.30
J-7	6.9	1.46	9.97	17.10
J-8	7.9	1.84	5.11	14.90
J-9	6.4	0.72	3.88	13.00
J-10	6.8	0.97	13.41	19.50
J-11	6.3	2.12	13.07	24.90

대상지역 토양의 pH는 D-5(pH 3.40)를 제외하고, 부지용도와 관계없이 평균 6.36으로 조사되었다. 중금속은 중성, 약알칼리성토양보다 산성토양에서 용해도가 높아 용출가능성이 높으나, 비소의 경우 자연조건에서 중금속과 다른 음이온적인 거동을 하며 pH변화에 따라 다양한 형태로 존재한다. 또한, 토양 내 비소의 형태는 토양 pH조건에 따라 달라지며, pH < 2에서는 $H_3AsO_4^0$ 형태, pH가 5로 증가함에 따라 함량은 감소하고, $H_2AsO_4^-$ 형태의 비소가 대부분을 차지하게 된다. 그리고 pH가 9~10으로 높아질수록 $H_2AsO_4^-$ 는 감소하고 $HAsO_4^{2-}$ 는 증가하며, pH 14로 증가할수록 $HAsO_4^{2-}$ 는 감소하고 AsO_4^{3-} 의 함량은 증가하게 된다^[8].

따라서 D-5를 제외하고, 중성을 나타나고 있어 오염된 중금속의 용해도가 낮으며, 비소의 존재형태는 $H_2AsO_4^-$ 형태가 우세할 것으로 판단된다.

토양의 유기물함량은 수리전도도, 수분함량, 양분의 흡수 저장, 통기성, 배수능력 등의 토양환경에서 물리·화학적으로 중요한 역할을 하고 있으며, 토양정화의 중요한 영향인자이다. 토양의 유기물 함량이 높으면 유기물의 COOH그룹이 중금속과 강한 결합으로 중금속의 용해를 방해할 수 있다^[9]. 대상토양의 부지용도별 유기물함량을 비교한 결과 전토양(평균 1.78%)과 답토양(평균 2.11%)으로 조사되어, 답시료가 토양세척 적용 시 중금속의 용해성이 떨어질 것으로 예상할 수 있다.

토양에서 전기적 인력에 의해 다른 양이온과 교환이 가능한 형태를 나타내는 양이온치환용량(Cation exchange capacity, CEC)은 무기 및 유기콜로이드가 흡착할 수 있는 양이온의 총량이다. 대상 토양의 부지용도별 양이온치환용량은 답(畓, 평균 14.31 cmol/kg)보다 전(田, 평균 11.88 cmol/kg) 토양에서 낮게 조사되어 중금속 함량에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

대상토양의 수분함량은 13.00~33.40%(평균 24.25%)의 범위를 보이며, 부지용도별 수분함량은 답(畓, 28.96%)과 전(田, 20.64%)으로 조사되어 답토양이 다소 높게 나타나고 있으나, 대상지역의 시료채취가 겨울철 진행한 점을 고려한다면, 부지용도별 수분함량에 따른 차이는 확인하기 어려웠다.

2) 토성분류

토성은 입자의 크기에 따라 모래(2~0.05mm), 실트(0.05~0.002mm) 및 점토(0.002mm 이하)로 구분된다. 본 연구에서는 미국 농무성의 분류체계를 이용하였으며, 세부적으로는 12가지의 주요 토성으로 분류하였다.

연구지역 대상토양의 입도선별을 통해 Fig. 4-1과 같이 토양삼각도에 도시한 결과 모래, 실트, 점토의 비율이 균일한 Loam유형이 높게 조사되었다. 또한, 부지용도별 토성을 비교한 결과 전토양(토성 평균비율 : 모래 46.65%, 실트 33.88%, 점토 17.82%)은 Loamy sand, Sand, Sandy Loam, Loam, Silt Loam, Silty Clay Loam, Silty Clay로 전체적으로 다양한 토성분포를 보인 반면, 답토양(토성 평균비율 : 모래 35.79%, 실트 46.39%, 점토 19.47%)은 Loam, Silty Loam 두 가지 토성으로만 구분되었다(Fig 4-1).

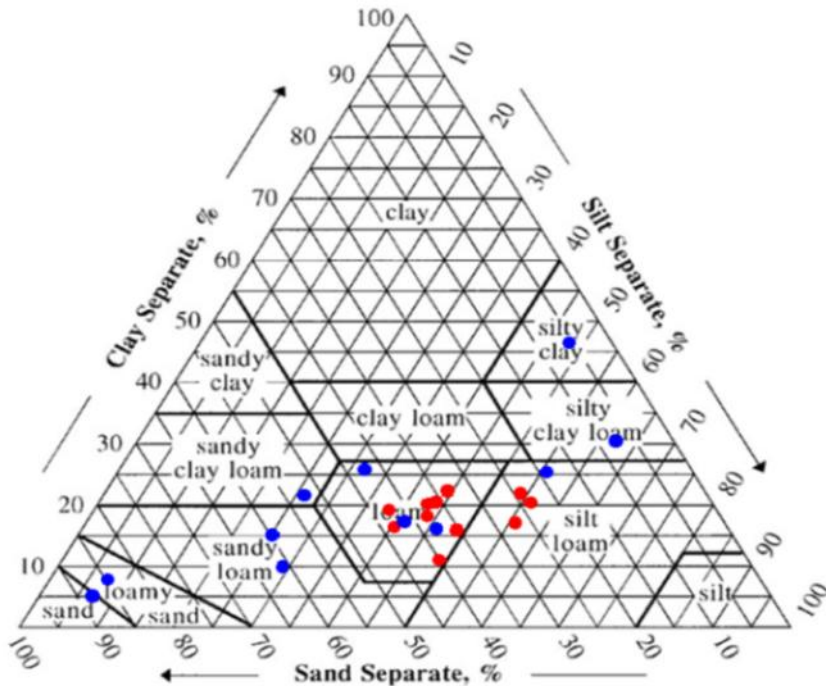


Fig. 4-1 The triangle diagram for soil types accordance with sand, silt and clay percent.

토성은 토양의 수분함량, 투수성 등과 같은 물리·화학적 특성에 영향을 미치며, 이중 양이온교환용량은 토양의 토성과 상관성을 보이고 있다. 일반적으로 모래와 미사는 점토에 비해 표면적이 낮아 양이온교환용량이 떨어진다고 조사되고 있다. 대상토양의 토성과 양이온교환용량을 비교한 결과, 답토양(평균 14.31 cmol/kg)은 전토양(평균 11.88 cmol/kg)보다 더 미립자로 존재함을 예측할 수 있으며, 시료채취 토양 중 양이온교환용량이 낮은 J-9(3.88 cmol/kg)시료에 대한 입경분포 비율을 확인한 결과 Sand(89.32%), Silt(6.20%), Clay(4.48%)임을 확인하였다(Fig. 4-2).

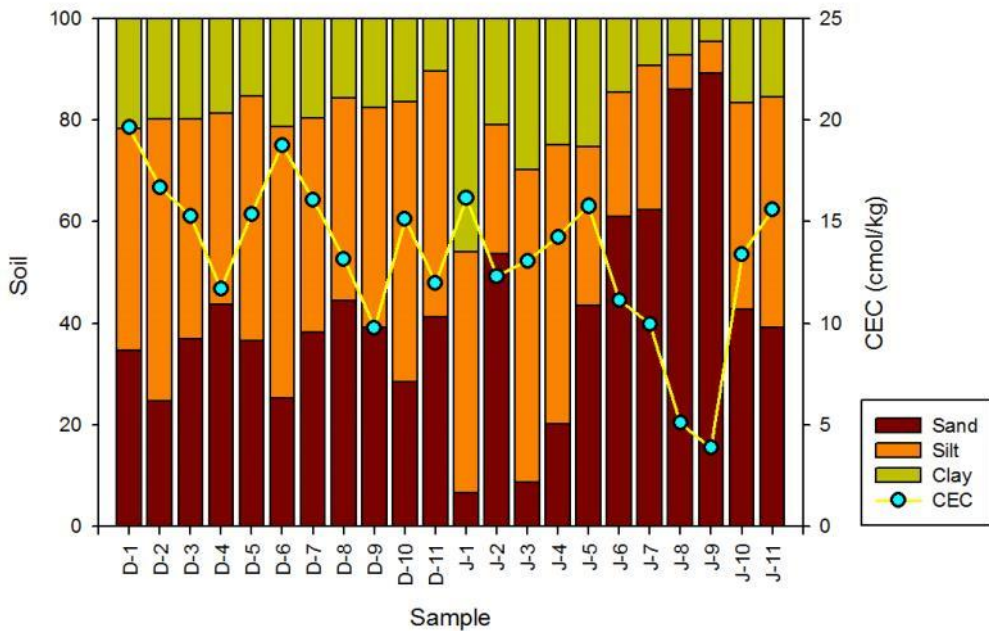


Fig. 4-2 The distribution rate accordance with soil type and cation exchange capacity in this study soils.

나. 비산거리에 따른 오염물질의 존재형태 특성

1) 전함량 분석

대상지역의 토양시료(22개 지점)를 대상으로 비산거리에 따른 중금속의 토양 오염도를 전함량 분석을 통해 확인한 결과 구리(64.75~401.71 mg/kg), 비소(16.03~139.53 mg/kg), 아연(47.34~257.78 mg/kg), 니켈(6.12~19.45 mg/kg), 카드뮴(N.D~1.95 mg/kg), 납(29.32~695.06 mg/kg)으로 각각 조사되었다(Fig. 4-3). 토양환경보전법(제4조의 2)을 기준으로 중금속의 오염도를 비교한 결과 구리, 비소, 납 오염농도는 우려기준 1지역을 대다수 초과하며, 아연, 니켈, 카드뮴은 우려기준 1지역미만으로 나타났다(Table 4-2).

부지용도별 토양 오염도를 비교한 결과, 전시료의 경우 답시료 보다 구리와 납의 오염농도가 높게 나타나며, 비소는 유사한 농도범위를 보이고 있다.

Table 4-2. The heavy metal contents in this study soils

구분		중금속 (mg/kg)					
		Cu	As	Zn	Ni	Cd	Pb
1지역 우려기준		150	25	300	100	4	200
1지역 대책기준		450	75	900	300	12	450
전	Min.	79.6	21.16	47.34	6.89	0.00	51.05
	Max.	401.71	120.44	245.42	19.45	0.89	695.06
	Mean	178.47	71.38	115.69	12.40	0.17	331.31
답	Min.	64.75	16.03	61.39	6.12	0.00	29.32
	Max.	252.40	139.53	257.78	17.86	1.95	490.74
	Mean	133.32	75.42	108.23	12.95	0.40	221.47

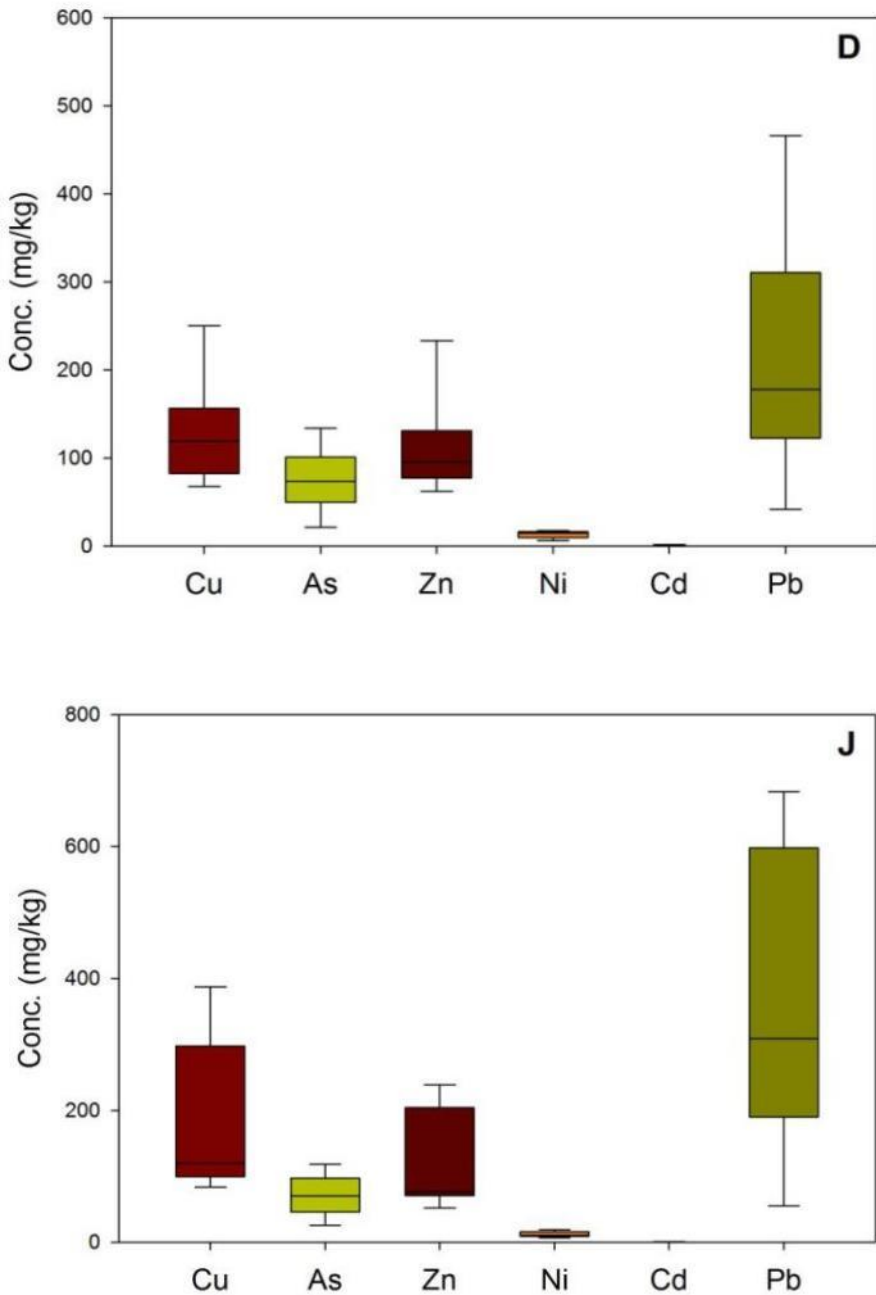


Fig. 4-3 The distribution of heavy metal content in this study soils.

오염원인 (구)장항제련소 굴뚝을 기준으로 대상토양의 거리에 따른 중금속 오염농도를 확인한 결과, Table 4-3과 같이 비소와 납의 경우 오염원과 반경이 가까울수록 오염도가 높은 경향을 보이고 있다. 토양환경보전법을 기준으로 비교한 결과, 비소의 경우 거리에 따른 오염도는 우려기준 1지역(25 mg/kg)을 초과하고 있으며, 1.0km범위 내에서는 대책기준 1지역(75 mg/kg)을 초과하였으며, 납의 경우 1.5km범위 내에서 우려기준 1지역(200 mg/kg)을 초과되고 있다. 이는 오염원으로부터 비산되는 오염물질에 의한 표층오염, 낙하거리 등에 따른 오염도 감소와 상관성이 있음을 보여준다.

Table 4-3. Contamination on the dispersed distance form pollution sources

Distance	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Sample
~ 0.5Km	95.82	383.17	J-1, J-2, J-5, J-6, D-1, D-2, D-4, D-5, D-10
0.5-1.0km	65.84	248.62	J-4, J-7, J-8, J-11, D-3 D-6, D-7, D-8
1.0-1.5km	71.10	246.30	J-9, D-9
1.5km ~	27.82	50.20	J-3, J-10, D-11

비소의 경우, 다른 중금속과 비교하였을 때 오염분포 반경이 넓은 특성을 보이며, 다른 중금속에 의한 오염지역을 포함하고 있어 대상지역은 비소를 포함한 여러 종의 중금속이 포함된 복합오염지역으로 조사되며, 이는 토양정화를 설계함에 있어 고려해야 하는 영향인자로 예상된다.

오염원 기준거리에 따른 중금속(비소, 납)오염농도의 상관성은 비소($R^2=0.7397$), 납($R^2=0.5706$)과 같이 조사되어 각 중금속의 특성에 따라 이동성이 다르다는 것을 확인하였다(Fig. 4-4). 비산에 의한 오염원의 거동형태는 fume형태로 이동하여 토양입자에 착상된 후 강우나 기타 작용에 의해 토양에 스며드는 경로를 거치고 있으므로 오염원과 거리가 가까운 시료일수록 오염농도가 높은 것으로 판단된다.

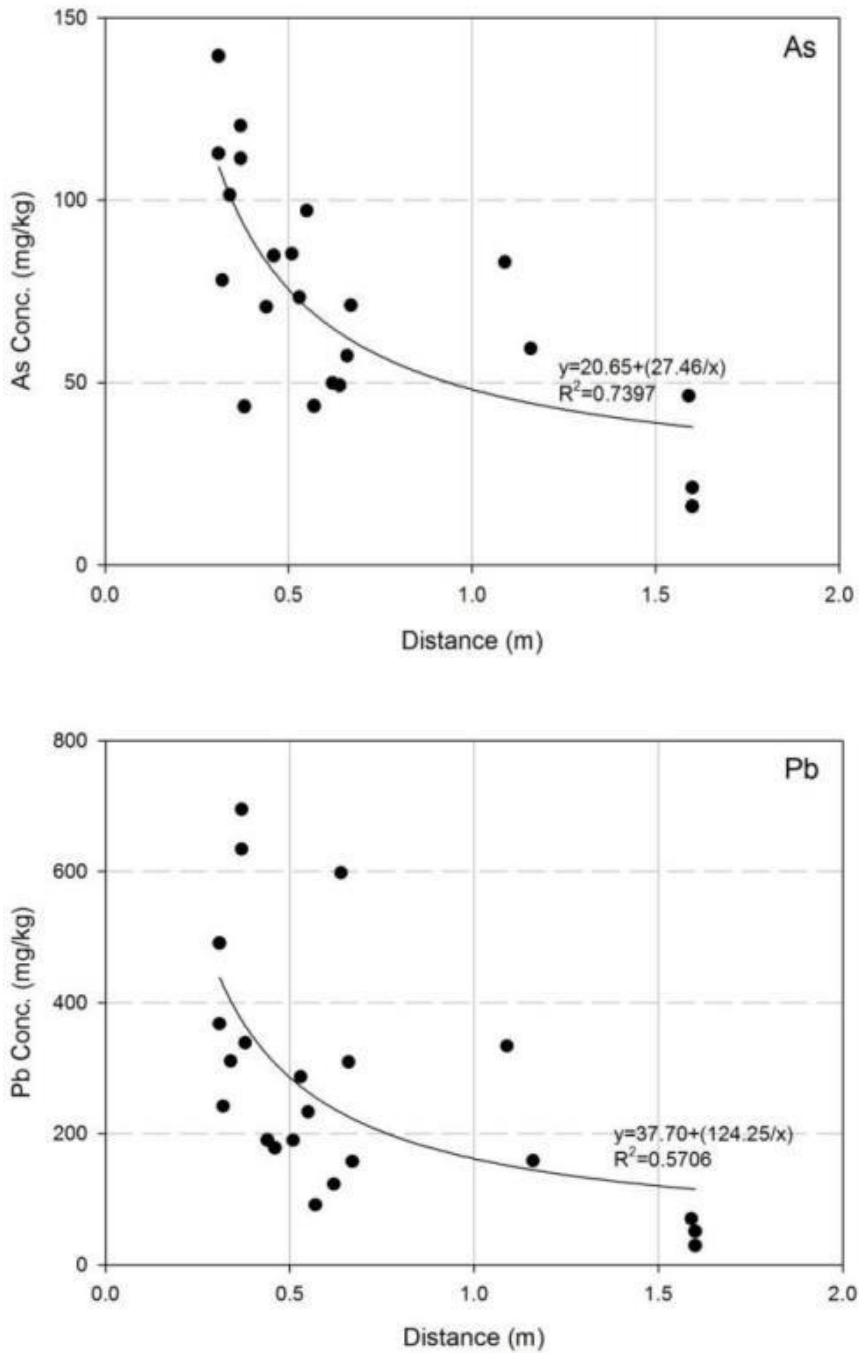


Fig. 4-4 The determination coefficient according to the heavy metal concentration and distance from the pollution source.

2) 연속추출

대상지역의 토양시료 중 비산거리에 따른 토양의 오염도를 확인한 후 토양환경보전법을 기준으로 우려와 대책기준 미만인 원소를 제외하고 토양세척의 영향인자로 판단되는 중금속 원소(비소, 납)와 거리에 따른 토양 오염특성이 구분되는 부지용도별 토양시료 각 3점을 선택하여 중금속의 존재형태를 확인하였다. 토양 내 중금속의 존재형태를 파악하기 위해 연속추출은 물리·화학적 환경변화에 따른 중금속의 거동(흡착, 탈착, 용해, 침전)을 예측할 수 있는 매우 유용한 평가방법이다. 따라서 오염된 토양 내 중금속 원소가 안정한 형태(잔류성 형태) 혹은 불안정한 형태(표면에 흡착되거나 용해가 가능한 형태로의 침전 또는 공침)로 존재하는가에 따라 오염원으로서 환경에 미치는 영향의 차이가 있다^[10].

부지용도별 시료 각 3개 지점(총 6개 지점)의 토양 내 오염물질의 존재형태를 Tessier method^[7]의 방법으로 분석한 결과, As의 경우 약 80% 이상이 잔류성 형태로 나타나며, Pb는 산화철망간(Fe-Mn)형태와 유기물형태가 85%이상으로 확인되었다(Table 4-4).

Table 4-4. The results of sequential extraction on the soil samples

구분	As (%)				
	1 STEP	2 STEP	3 STEP	4 STEP	5 STEP
Min.	0.00	0.00	4.81	6.56	71.86
Max.	0.68	3.79	13.54	14.60	85.09
Mean	0.38	1.89	7.50	9.63	80.59
구분	Pb (%)				
	1 STEP	2 STEP	3 STEP	4 STEP	5 STEP
Min.	0.53	3.74	30.44	39.95	6.3
Max.	1.45	8.11	46.03	51.01	13.89
Mean	0.88	5.76	39.55	43.86	9.94

부지용도별 비소의 존재형태를 비교한 결과(Fig. 4-5) 전시료와 답시료는 단계가 높아짐에 따라 순차적으로 비율이 증가하며, 비소는 광물의 결정구조 속에 존재하고 있어 자연적 환경(풍화 및 분해 등)에서는 유출가능성이 떨어지므로, 오염토양 처리를 위한 토양세척공법을 단독으로 사용하여 오염물질을 이동(Mass transfer)하는 것 보다 입도선별을 통해 고농도 미세토를 선별하여 오염토양의 부피 및 토양세척으로 발생될 오염물질의 세척수를 감소할 수 있는 설계인자가 필요할 것으로 예상된다.

대상토양의 거리에 따른 중금속의 존재형태를 비교한 결과, 오염원인(구)장항제련소 굴뚝을 기준으로 0.5km이하(D-1, D-2, J-1, J-2)는 부지용도와 관계없이 labile한 1, 2단계의 비율이 높으며(2.74~4.29%), 1.0km이상(D-3, J-3)은 불검출 되었다. 따라서 오염원과 거리가 가까운 비소오염토양은 토양환경변화(산화·환원)에 따라 토양표면 및 토양 내 공극수가 조건 변화에 의해 pH가 낮아지거나 혐기성 상황이 되면 이동성이 높아질 것으로 예측된다. 또한, 유기물에 흡착된 중금속은 호기성 상태에서 유기물의 분해 시 용출이 일어날 가능성이 크므로 토양 내 유기물의 분해의 정도를 평가할 수 있는 부식화도를 분석하여 이동가능성에 대한 결과를 알아보는 것이 중요할 것으로 판단된다.

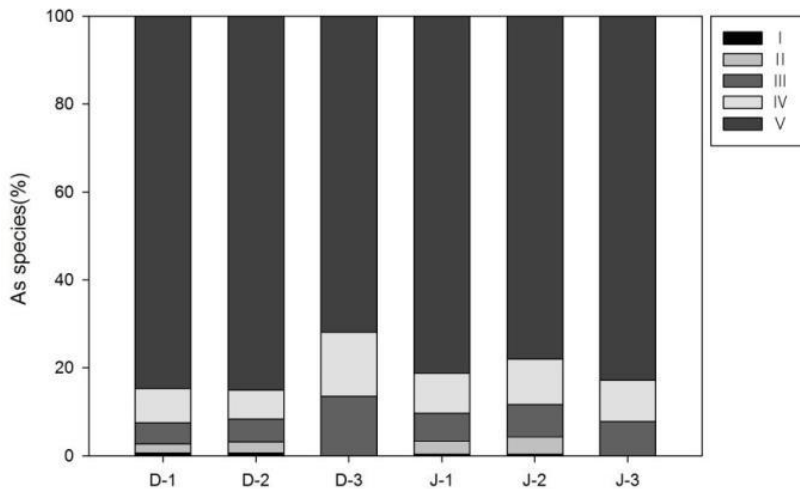


Fig. 4-5 Distribution of As species in the soil from sequential extraction test.

납의 존재형태를 확인한 결과 중성상태에서 용출가능성 높은 교환성 형태에서는 0.49~1.45%의 낮은 비율로 나타나며, 탄산염 형태는 3.74~8.11%, 비율로 부지용도별 차이가 나타나지 않았다. 하지만, 산화물형태는 30.44~46.03%, 유기물형태는 40%이상의 높은 비율로 나타났다.

산화물 및 유기물형태에서는 교환성형태나 탄산염 형태에 비하여 이동성은 작지만, 산화·환원조건에서는 쉽게 용출될 수 있다. 납은 토양 내 무기물 CO_3^{2-} 와 휴믹(humic), 펄빅산(fulvic acid) 등과 같은 유기물과 착화합물을 형성되며, 흡착, 이온교환, 침전, 유기물과의 착화반응 및 pH환경에 따라 이동성이 크게 좌우된다^[11].

대상토양의 거리에 따른 납의 존재형태를 확인한 결과, (구)장항제련소 굴뚝을 기준으로 부지용도에 관계없이 거리에 따라 비잔류성 형태(1~4단계)가 증가되며(0.5km; 88.17% → 1.5km; 93.84%), 잔류성 형태(5단계)는 이와는 반대로 감소된다(0.5km; 11.83% → 1.5km; 6.16%). 대상토양의 중금속 존재형태를 확인한 결과 비잔류성 형태인 납과 잔류성 형태인 비소로 조사되었으며, 비잔류성 형태인 납은 불안정한 결합 형태로 존재하는 비율이 높기 때문에 비소에 비해 오염원으로서 위험성이 상대적으로 높다고 판단된다.

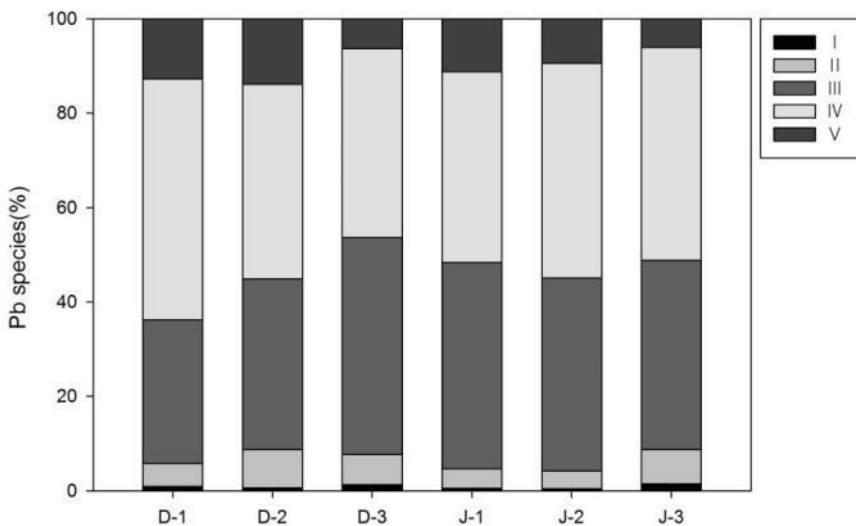


Fig. 4-6 Distribution of Pb species in the soil from sequential extraction test.

다. 고도선별

1) 입도선별에 따른 토양오염도

토양오염은 다양한 경로로 발생되며, 토양의 입자크기의 함량은 토양세척공법에 있어 정화효율에 직접적인 영향을 미치므로 대상토양의 입도분급에 대한 정확한 특성과약이 필요하다.

대상토양의 입도분포곡선을 도시한 결과 Fig. 4-7과 같이 입도분급크기는 $0.053 \times 0.02\text{mm}$ 구간에서 평균 42.14%로 가장 높게 나타났으며, 부지용도별 입도분급크기($0.053 \times 0.02\text{mm}$ 기준)는 답(畓, 평균 42.75%)토양이 전(田, 평균 30.37%)토양 보다 높은 분포율을 보였다. 또한, 부지용도별 입도분포는 J-1시료를 제외한 전토양의 경우 $0.5 \times 0.15\text{mm}$, $0.053 \times 0.02\text{mm}$ 구간의 비율이 각각 30%내외로 답토양에 비해 고르게 분포하고 있으며, 답토양은 $0.053 \times 0.02\text{mm}$ 구간이 40%내외로 높은 입도분포율을 보였다.

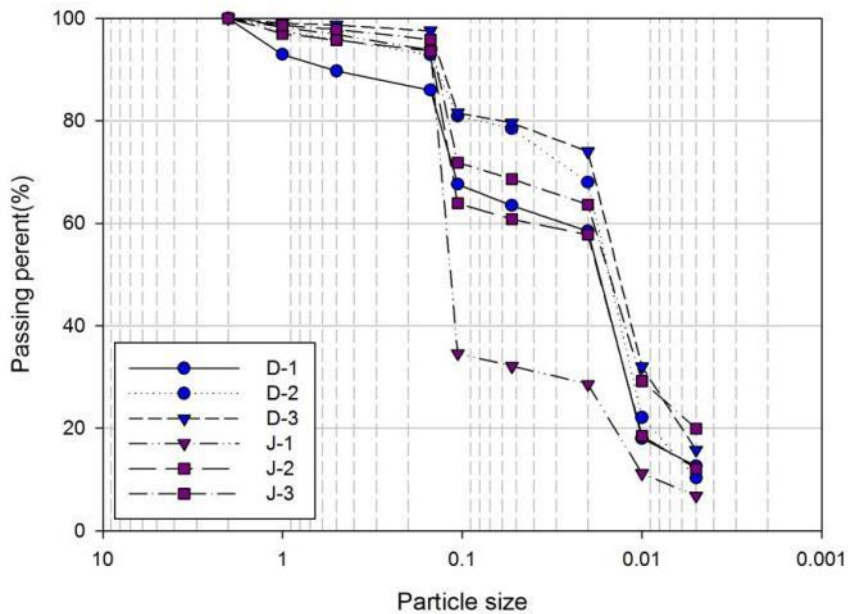


Fig. 4-7 The distribution particle size in this study soils.

Table 4-5. Classification with particle size in this study soils

Sample	Range I (%)	Range II (%)	Range III (%)	Clay(%)
D-1	7.08	74.86	9.36	8.70
D-2	2.59	75.29	15.41	6.70
D-3	0.96	67.01	24.13	7.90
답 평균	3.54	72.39	16.30	7.77
J-1	1.72	87.08	7.03	4.17
J-2	3.07	78.42	10.83	7.68
J-3	1.37	69.41	17.07	12.14
전 평균	2.05	78.30	11.64	8.00

본 실험에서는 진행된 입도선별은 3가지 범위의 입자크기(2mm이상; Range I, 2~0.02mm; Range II, 0.02mm이하; Range III, 0.005mm이하; Clay)에 대해 분류한 결과 조대입자 범위인 Range I 은 일반적으로 돌이나 자갈이며, 부지용도별로 답토양과 전토양이 각각 3.54%, 2.05%로 함량이 미량이며, 단순히 큰 입자를 분리함으로서 효과적인 세척을 기대할 수 없다고 판단했다.

대부분의 오염 토양이 분포하는 Range II 는 부지용도별로 비슷한 양상을 보였으나, 전토양이 답토양보다 5.91% 높게 나타났기 때문에 오염물질의 형태에 따라 세척액의 조성 및 전체 공정의 효율이 영향을 받을 것이라고 예상된다. 이 범위에서는 입자의 크기에 따른 중금속의 분리 및 세척액의 용해도가 중요한 세척인자로 작용하기 때문에 토양 입도 분포 형태에서 가장 중요한 구간이므로 해당 입자구간의 분포율을 분석한 결과, J-1시료를 제외한 나머지 5개 지점 모두 0.053×0.02mm구간의 비율이 평균 42.14%로 가장 높게 분포하고 있으며 J-1시료의 경우 1.0×0.5mm구간의 비율이 59.12%로 나타났다.

Range III는 미세한 모래, Silt, Clay의 범위며, 이 구간의 토양은 유기화합물이 강하게 흡착되어있을 수 있다. 이 구간에 대한 대상 6개 지점의 입도선별을 비교한 결과, 부지용도별로 큰 차이가 없었으며, 평균 7.89%로 분석되었으며, J-3시료의 경우 12.14%로 평균보다 약 4.26% 높게 나타났다.

Fig. 4-8은 오염원 기준으로 거리(A; ~0.37km, B; ~0.37km, C; ~1.6km)에 따른 입경별 중금속 오염도를 도시한 결과, 각 부지용도별 오염도는 미립으로 진행될수록 농도가 증가된다. 하지만, 거리에 따른 대상토양의 오염도는 감소되는 경향을 보인다. 이는 연구대상지역인 (구)장항제련소 주변 지역은 제련소굴뚝에서 발생하는 분진 및 광석의 운반과정 중 분진의 비산에 의해 토양오염이 유발된 것으로 판단된다. 이러한 토양오염 현황은 굴뚝으로부터 거리가 멀어질수록 오염물질의 종류, 농도, 심도가 점차 감소되는 경향을 보인다^[2].

토양환경보전법(제4조의 2)을 기준으로 입경별 중금속의 오염도를 비교한 결과 비소의 경우, 1.00mm 이하에서 우려기준 1지역(25mg/kg)을 초과하며, 0.15mm 이하에서 대책기준 1지역(75mg/kg)을 초과한다. 하지만, C지역은 대책기준 1지역기준 미만으로 조사된다. 납의 경우, C지역과 일부입경(B지역, D-2)을 제외하고 전 입경구간에서 우려기준 1지역(200mg/kg)을 초과하며, 0.15mm 이하에서 대책기준 1지역(450mg/kg)을 초과한다. 하지만, C지역은 토양환경보전법 기준미만으로 조사된다. 이와 같이 비산먼지에 의한 오염발생은 대기에 노출된 지표면에서 풍력에 의해 발생하는 먼지로 불규칙적으로 흩어지는 성질을 갖기 때문에 오염의 발생량 및 확산특성이 불규칙하다.

[12]에 의해 (구)장항제련소부지의 기상 및 부지특성을 반영한 비산계수를 산출한 결과 비산계수는 $5.5 \times 10.14 \text{ g/cm}^3$ 에서 $6.8 \times 10.10 \text{ g/cm}^3$ 로 조사되어 부지 내 식생면적 비율과 토양입경분포 최빈값을 어떻게 설정하는지에 따라 큰 차이가 발생된다고 보고하였다. 즉, 대상지역은 토양에서 부유한 비산먼지가 잘 확산되지 않으며, 오염면적에 비해 오염길이가 짧아 확산계수가 낮게 도출되었다. 이처럼, 중금속으로 오염된 표토는 비산되어 주변의 주거지로 이동할 가능성이 높기 때문에 보다 정확하고 과학적인 비산계수의 결정은 주변 위해성평가에 결정적인 역할을 할 것으로 예상된다. 이를 위해서는 USEPA에서 수정, 제안한 방법과 같이 오염특성 및 기상특성 등에 관한 국가적 데이터베이스 구축 등이 필요하다.

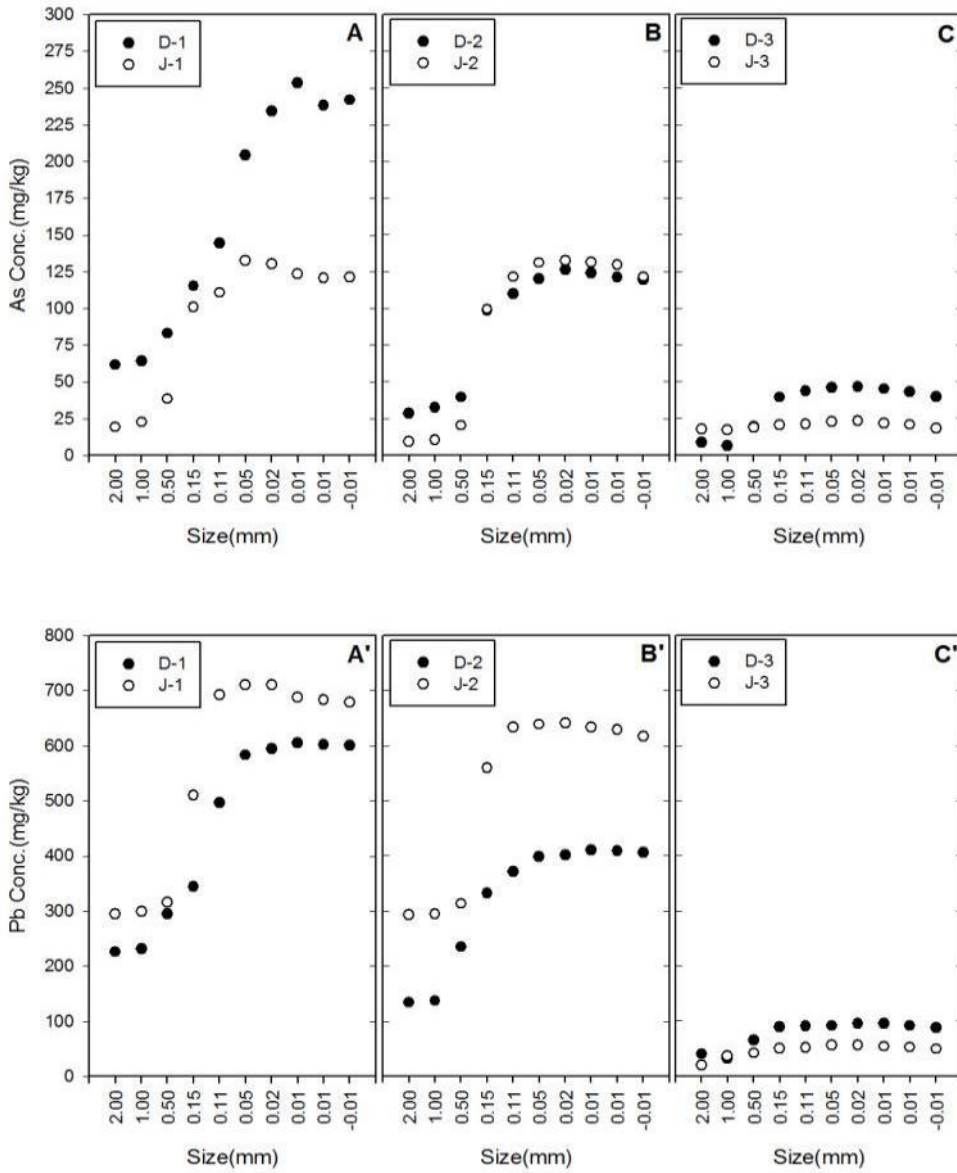


Fig. 4-8 Variation of heavy metal content accordance with particle size in this study soils.

2) 자력선별에 따른 토양오염도

토양입자는 다양한 광물질과 유기물로 구성되어 있으며 이러한 입자들은 다양한 크기의 입자와 유기물이 응집되어 입단(aggregate)을 형성하고 있다. 광물은 다양한 대자율을 가지고 있으며 대부분의 토양광물은 대자율이 매우 낮은 반자성이다. 토양의 산화철과 산화망간은 1차광물의 풍화작용에 의하여 생성된 2차 광물이 주를 이룬다. 1차광물의 풍화과정에서 생성된 철, 망간이 토양공극수로 용출되어 산화광물형태로 침전되는데, 이때 규산염광물의 표면 및 입자사이에 침전하며, 입자사이에 침전된 산화철과 산화망간은 토양 입자사이에서 입단을 형성시킨다^[13].

본 연구대상지역의 토양에 함유되어 있는 비소와 납의 존재형태는 산화물 및 유기물형태와 잔류성 형태에서 높은 비율을 나타내고 있다(Table 4-4). 일반적으로 토양의 대자율은 중금속 함량과 정의 상관관계를 보이며, 대자율이 높은 광물은 낮은 광물에 비해 중금속 함량이 높게 나타난다. 비소는 대부분 광물의 결정구조 내에 존재하기 때문에 화학적인 방법을 이용하여 토양 광물로부터 탈착시키기 어려우므로 이를 선택적으로 분리가 필요하며, 납의 경우, 화학적인 존재형태가 다양하므로 복합적 선별을 이용하여 각 중금속과의 상관성이 높은 광물들을 순차적으로 분리가 필요할 것으로 판단된다. 또한, 중금속을 고농도로 함유한 토양입자는 크게 4종류(included in volume, associated, surface bound, free)로 분류할 수 있다. 4개의 유형 중 표면접촉(surface bound)과 독립입자(free)형태로 존재하는 중금속 함유입자가 대자율이 높으며, 토양에 많이 존재할 경우 자력분리로 쉽게 토양으로부터 중금속을 추출할 수 있다^[14].

이와 같은 중금속 오염토양의 특성을 고려하여 고구배 자력선별기의 선별효율을 높이고자, 입도구간($0.5 \times 0.15\text{mm}$, $0.053\text{mm} \times 0.02\text{mm}$), 자장세기($2,500 \sim 7,500\text{G}$)조건에서 예비실험(Appendix. 1)을 진행하였으며, 토양입도분급($\pm 0.053\text{mm}$), 고액비(10%)와 같은 영향인자를 산출하였으며, 자력세기에 따른 선별효율을 비교한 결과, 자력세기가 증가할수록 선별효율이 증가하나, 불균일한 토양의 특성으로 인해 세기에 따라 선별효율이 감소되었다.

Table 4-6. The cut off size point accordance with particle size and heavy metal content in this study soils

Sample	입도구간 (mm)	Weight (%)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Fe (mg/kg)
D-1	+0.053	41.53	111.35	364.36	351.84
	-0.053	58.47	241.94	600.86	751.65
D-2	+0.053	32.01	71.45	267.81	161.56
	-0.053	67.97	122.60	406.27	254.36
D-3	+0.053	25.98	27.20	68.17	153.32
	-0.053	74.02	43.56	92.34	315.84
J-1	+0.053	71.40	65.24	455.34	433.12
	-0.053	28.60	128.69	630.32	1,054.89
J-2	+0.053	42.22	70.79	470.61	313.56
	-0.053	57.77	123.9	689.93	515.65
J-3	+0.053	36.37	32.94	51.08	917.56
	-0.053	63.63	49.26	73.19	995.12

대상토양을 습식체분석을 통해 $\pm 0.053\text{mm}$ 기준으로 선별한 결과(Table 4-6) 부지용도별 전토양(1:1)이 답토양(1:2)보다 평균 무게비가 균일하고 나타났으며, 미립토양(-0.053mm)의 중금속 농도는 높게 형성되었다. 각 대상 지역의 Fe농도를 분석한 결과 최대 1,054.89mg/kg이 측정된 것으로 보아 토양 내 서로 다른 자성특성을 갖는 여러 광물들이 존재하고 있으며, 토양 내 중금속은 Fe-, Mn-oxide형태 및 잔류성형태(metal oxide, metal sulfate, metal hydroxide) 등과의 상호 결합상태가 다양할 것으로 예상된다. 이러한 중금속 형태는 silicate광물에 비해 대자율이 높게 나타나며, 이처럼 토양 내에서 대자율이 높은 중금속 함유광물을 제거하기 위해서는 토양 입단의 효율적인 분산이 필요하며, 대상토양에 적합한 분산실험을 통해 결정된 분산조건을 이용하여 영향인자를 도출하는 것이 필요하다.

$\pm 0.053\text{mm}$ 기준으로 5,000G조건에서 자력선별을 통해 토양을 선별한 결과, 자성으로 선별된 weight(%)는 +0.053mm(5.22~17.64%), -0.053mm(5.75~13.25%) 비자성 weight(%)는 +0.053mm(82.36~94.78%), -0.053mm(85.79~92.06%)로 각각 조사되었다(Table 4-7). 고구배 자력선별 운영조건(고액비 10%, 자장세기 5,000G)에 따른 선별효율은 자성 20%, 비자성 80%의 선별효율을 보인다.

Table 4-7. Weight percent ratio accordance with magnetic and non-magnetic fraction from magnetic separation in this study soils

Sample	입도구간 (mm)		Weight (%)	Sample	입도구간 (mm)		Weight (%)
D-1	+0.053	자성	17.64	J-1	+0.053	자성	12.97
		비자성	82.36			비자성	87.03
	-0.053	자성	5.75		-0.053	자성	13.25
		비자성	92.06			비자성	85.79
D-2	+0.053	자성	5.22	J-2	+0.053	자성	17.29
		비자성	94.78			비자성	82.71
	-0.053	자성	8.70		-0.053	자성	10.78
		비자성	90.22			비자성	89.63
D-3	+0.053	자성	7.13	J-3	+0.053	자성	7.39
		비자성	92.87			비자성	92.61
	-0.053	자성	8.54		-0.053	자성	10.32
		비자성	89.68			비자성	89.68

자력선별을 통해 선별된 자성과 비자성의 중금속 오염도는 자성시료가 비자성 시료에 비해 중금속(비소와 납)의 농도가 높게 나타난다. 자력선별을 통해 선별된 자성토양은 토양환경보전법 우려기준 1지역이상, 비자성토양은 토양환경보전법 우려기준 1지역미만으로 90%이상 선별된다(Fig. 4-9). 자력선별을 이용한 중금속 오염토양의 선별효율은 높으나, 풍화과정에서 생성된 산화철과 산화망간은 silt-sand입자의 표면에 불균일하게 침전되어 입단을 형성하기 때문에 대상토양의 중금속 존재형태, 광물학적 특성 등과 같은 예비조사가 반드시 필요하다. 또한, 토양의 분산 및 응집은 입자의 표면전하와 수용액의 화학적 특성에 의해 결정되므로, 토양입단에서 응집물질로 작용하거나, 조립질 입자표면에 침전된 중금속 함유 광물을 분산시켜 개별입자로 존재하도록 고려해야 한다.

중금속 존재형태가 산화철과 잔류성형태의 중금속 함량이 높은 토양을 대상으로 토양세척공법을 단독으로 적용하기 보다는 고도선별을 통해 오염토양을 선별한 후 토양세척공법을 적용한다면 일반적으로 사용되는 세척용액의 농도감소 및 세척효율을 증대시킬 수 있을 것으로 판단된다.

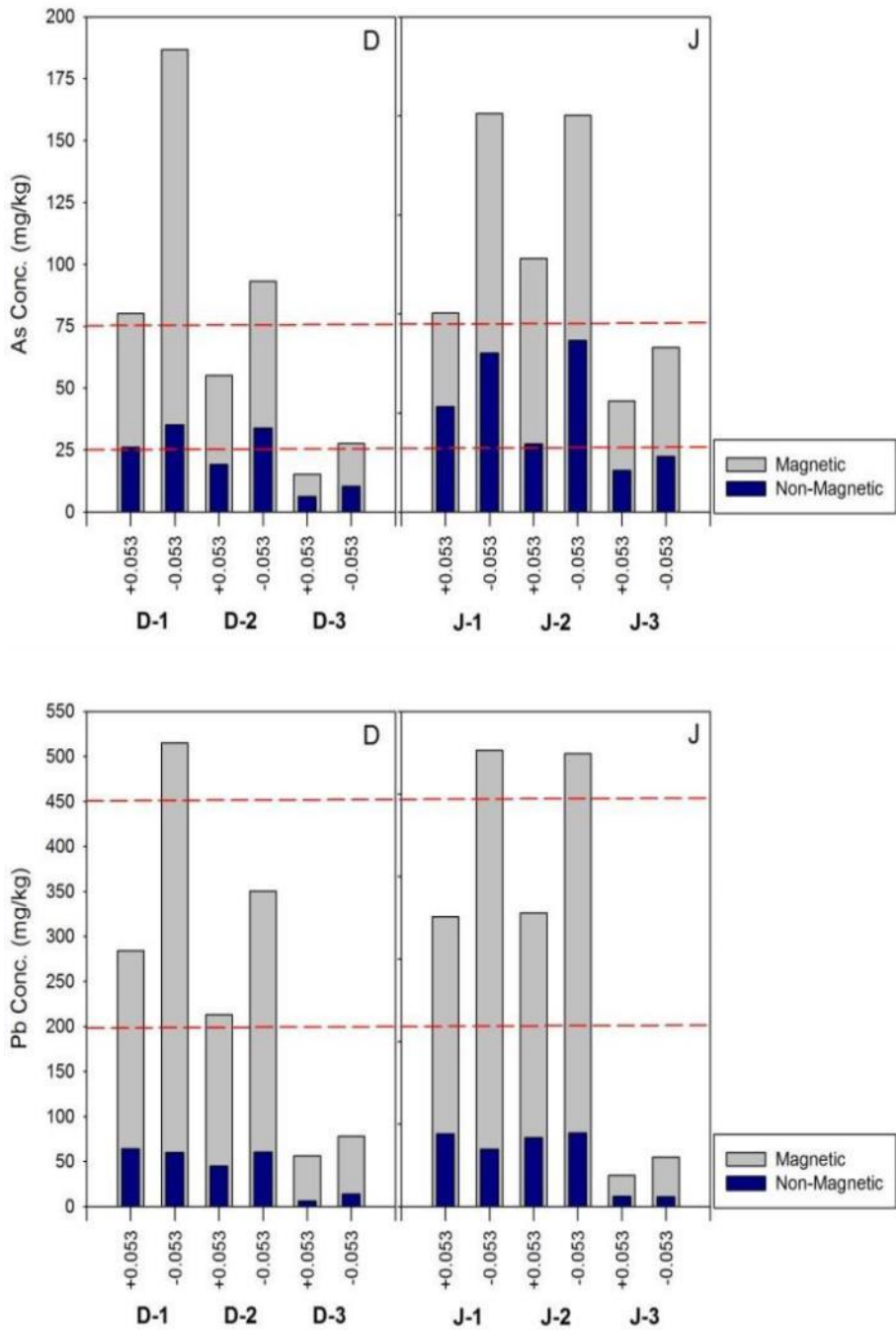


Fig. 4-9 Variation of heavy metal concentration accordance with magnetic and non-magnetic fraction in this study soils.

라. 토양세척 영향인자 파악

1) 토양세척 적용성 시험

대상오염토양의 설계인자를 도출하기 위해 예비실험인 토양세척 적용성 시험을 실시하였으며, 예비실험의 영향인자로는 적정입도범위, 세척액, 세척농도, 고액비, 교반강도 및 세척시간에 대한 평가하였다. 토양세척 적용성 시험은 D-1, J-1시료를 대상으로 실험을 실시하였다.

Table 4-8. Experiment conditions for soil washing in this study soils

구 분	시험내용
시험 방법	1) 입도범위 : 2.0 ~ -0.005 mm (10개 구간)
	2) 세척제 : 염산, 황산, 인산
	3) 적용농도 : Blank, 0.1M, 0.2M, 0.4M, 0.6M, 0.8M, 1.0M
	4) 고액비 : 1:2, 1:3, 1:5, 1:7, 1:10
	5) 교반강도(교반회전속도) : 70, 100, 150, 200, 250 rpm
	6) 세척시간 : 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 min

가) 세척액 선정시험

세척액 선정시험은 세척적용농도(1.0M), 고액비(1:10), 교반강도(250rpm), 세척시간(120min) 인자를 선정한 후 산세척제인 염산, 인산, 황산을 이용하여 실험을 실시하였다. 물 세척(Blank)을 이용한 부지용도별 대상토양(D-1, J-1)의 입도구간(-0.005~+2.0mm, 10구간)에 따른 실험을 실시한 결과, 중금속원소별 제거율은 10%미만으로 조사되었으며, 산세척액(황산, 염산, 인산)에 대한 중금속원소 제거율(Fig. 4-10)은 구리의 경우 황산과 염산에서 약 60%이상, 납의 경우 황산(70% 이상)과 염산(80% 이상)으로 제거되었다.

비소의 경우 황산과 염산 세척액에서 약 30%의 제거율을 보인 반면, 인산의 경우 약 60%의 제거율을 보인다. 황산과 염산에 비해 인산세척액에

서 비소의 제거율이 높은 이유는 인(P)과 비소(As)는 주기율표의 5A족에 속하고 그들의 oxyanion인 phosphate(PO_4^{3-})와 arsenate(AsO_4^{3-})는 화학적인 구조와 반응성이 매우 유사하기 때문에 안정화반응 과정에서 phosphate와 토양에 흡착된 arsenate가 교환되어 As의 유동성을 증가시키며^[15], 산세척제의 음이온이 토양에 흡착된 비소와 리간드 치환기작 즉, 토양과 물의 경계면에서 강한 표면착물(Surface Complexation)을 형성하는 As(V) 음이온이 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 와 리간드 치환을 해서 떨어져 나오기 때문에 다른 세척액보다 높게 형성된 것으로 판단된다.

시험결과 인산이 효율적인 세척제로 나타났지만, 세척 수 내 오염물질의 응집 및 침전제거 공정에서 수 처리의 처리효율이 감소되기 때문에 본 실험에서는 황산을 세척제로 선택하였다(Appendix 2).

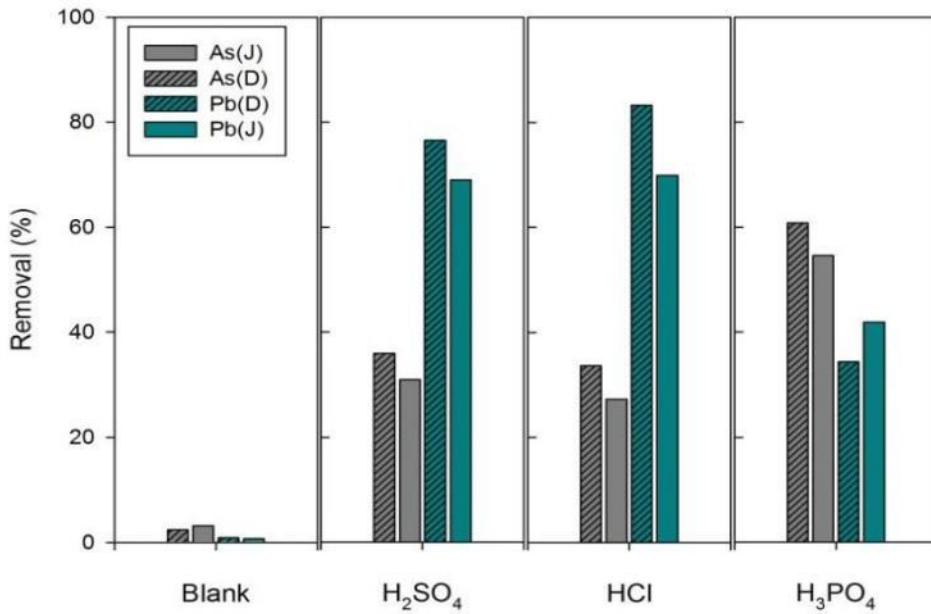


Fig. 4-10 Removal efficiency of As and Pb accordance with on the washing reagents.

나) 세척액 농도 선정시험

세척액 선정시험을 통해 황산(H_2SO_4)을 세척제로 선정하였으며, 세척제의 농도별 처리효율을 평가하기 위하여 고액비(1:10), 교반강도(250rpm), 세척시간(120min)인자를 선정 한 후, 황산의 적용농도 0.1M, 0.2M, 0.4M, 0.6M, 0.8M, 1.0M에 대하여 실험을 실시하였다(Fig. 4-11). 세척액 선정시험 결과를 통해 세척액 황산의 경우 중금속 중 비소의 제거효율(약 30%)이 낮은 것으로 조사되었으며, 아연, 니켈, 카드뮴의 경우 토양환경보전법 우려기준 1지역 미만으로 조사되어 본 실험에서는 납을 대상으로 적정농도를 선정하였다. 황산의 농도별 중금속 제거율은 농도가 증가할수록 처리효율은 비례하여 증가하며, 적정농도는 0.4~0.6M로 최적농도는 0.6M로 선정하였다(Appendix 3).

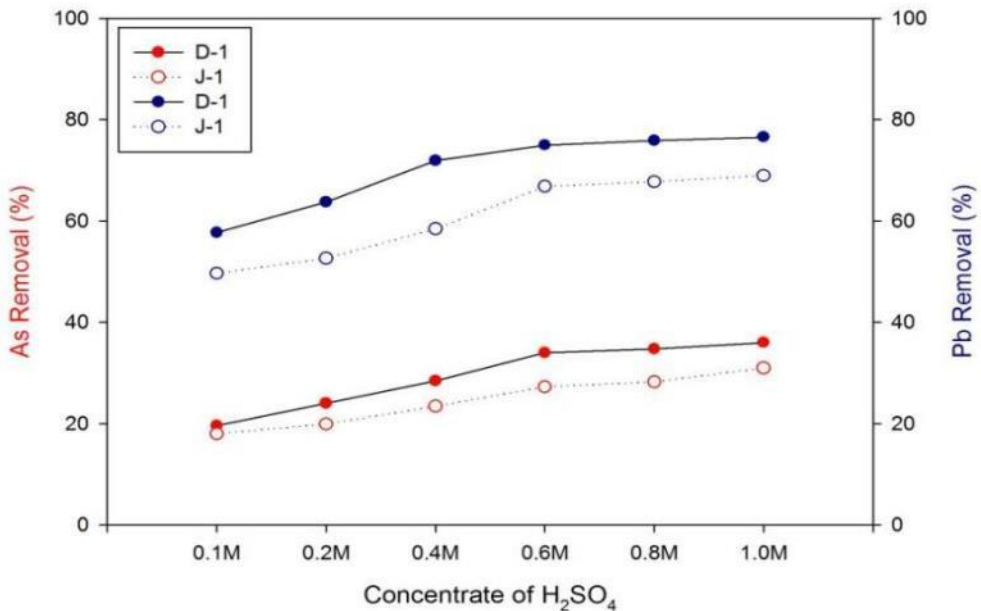


Fig. 4-11 Removal efficiency of As and Pb on the concentration of H_2SO_4 .

다) 세척 고액비 선정시험

세척액, 세척농도시험을 통해 황산(H_2SO_4) 0.6M을 선정하였으며, 세척제의 고액비별 처리효율을 평가하기 위하여 교반강도(250rpm), 세척시간(120min)인자를 선정한 후, 세척 고액비는 1:2, 1:3, 1:5, 1:7, 1:10에 대하여 실험을 실시하였다(Fig 4-12). 고액비 선정시험 결과 토양 처리량에 대한 세척수의 양이 증가할수록 세척효율이 증가된다. 이러한 원인은 고액비 증가로 인해 용해도가 증가되었으며 평형상태에 도달할 때까지 중금속용출을 유도되는 것으로 판단되며, 세척액의 증가는 발생하는 폐수처리 비용을 증가시킨다는 점과 고액비가 낮을 경우 충분한 H^+ 이온의 공급이 어려워 세척효율이 감소될 수 있는 점을 고려하여 적정 고액비는 1:5~1:7로 판단하였으며, 최적 고액비는 1:7로 선정하였다(Appendix 4).

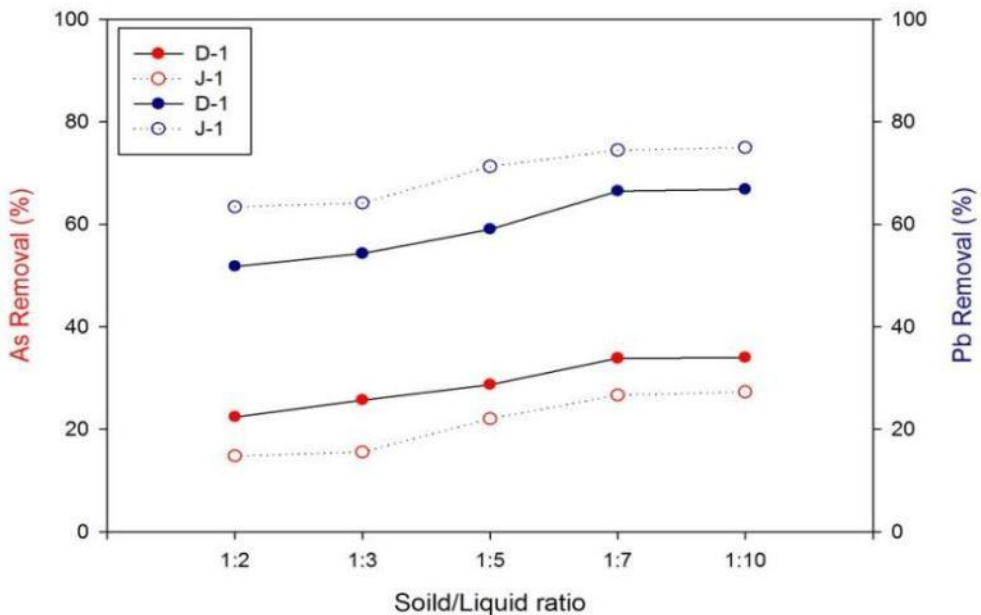


Fig. 4-12 Removal efficiency of As and Pb accordance with solid to liquid ratio(g/mL).

라) 세척강도 선정시험

세척액(황산, H₂SO₄), 세척농도(0.6M), 고액비(1:7)시험을 통해 최적인자를 선정하였으며, 세척강도에 따른 처리효율을 평가하기 위하여 세척시간(120min)인자를 선정한 후, 세척강도는 0, 70, 100, 150, 200, 250rpm에 대하여 실험을 실시하였다(Fig. 4-13). 토양세척공정에서 세척교반은 세척용액과 오염토양간의 효과적인 접촉을 유도하고, 용출된 오염물질을 용액으로 물질전달을 빠르게 되도록 도와주는 역할을 하게 된다. 세척강도 선정 시험 결과 세척효율과 세척강도는 비례하며, 적정 세척강도는 150~250rpm으로 조사되며 최적 세척강도는 250rpm으로 선정함(Appendix 5).

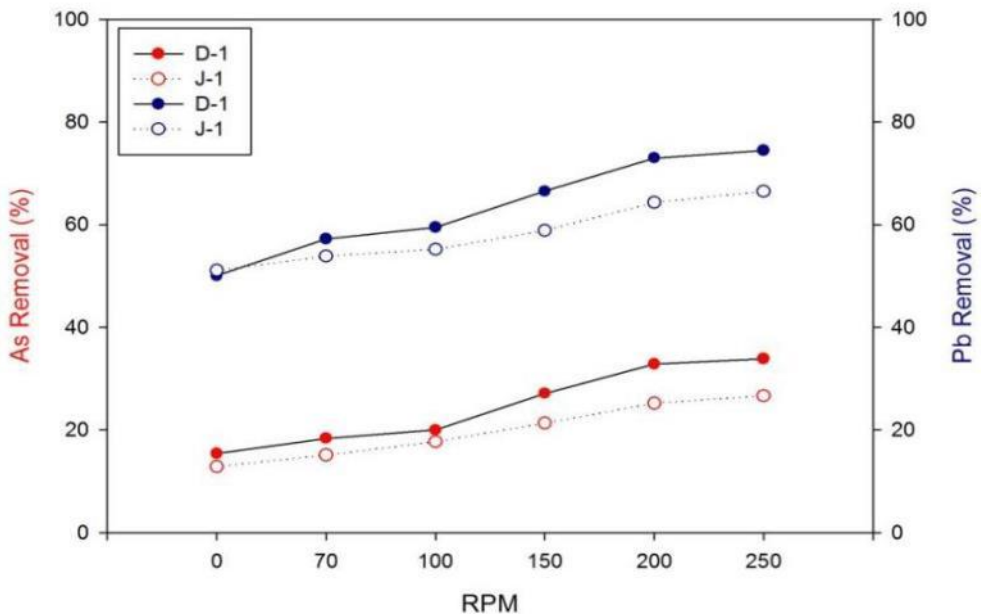


Fig. 4-13 Removal efficiencies of As and Pb on string speed.

마) 세척시간 선정시험

세척액(황산, H_2SO_4), 세척농도(0.6M), 고액비(1:7), 세척강도(250rpm)시험을 통해 최적인자를 선정하였으며, 세척시간에 따른 처리효율을 평가하기 위하여 세척시간은 20, 40, 60, 80, 100, 120min에 대하여 실험을 실시하였다(Fig. 4-14). 세척시간은 체류시간선정과 관련되며, 오염토양의 주입속도, 규모 등과 같은 설계인자에 연관된다. 또한, 세척시간에 따라 중금속의 용출량은 세척액에 의한 토양에 흡착된 중금속의 탈착특성 등에 영향을 주게 된다. 세척시간 선정시험결과 부지용도별 토양의 특성에 관계없이 60분 이상 토양세척이 필요할 것으로 판단되며, 토양세척법의 실제 현장적용을 고려하여 최적 세척시간은 80분으로 선정하였다. 세척시간과 세척강도는 상호보완효과를 나타내므로 동일한 조건에서 세척강도를 높일 경우 세척시간을 줄일 수 있을 것으로 판단된다(Appendix 6).

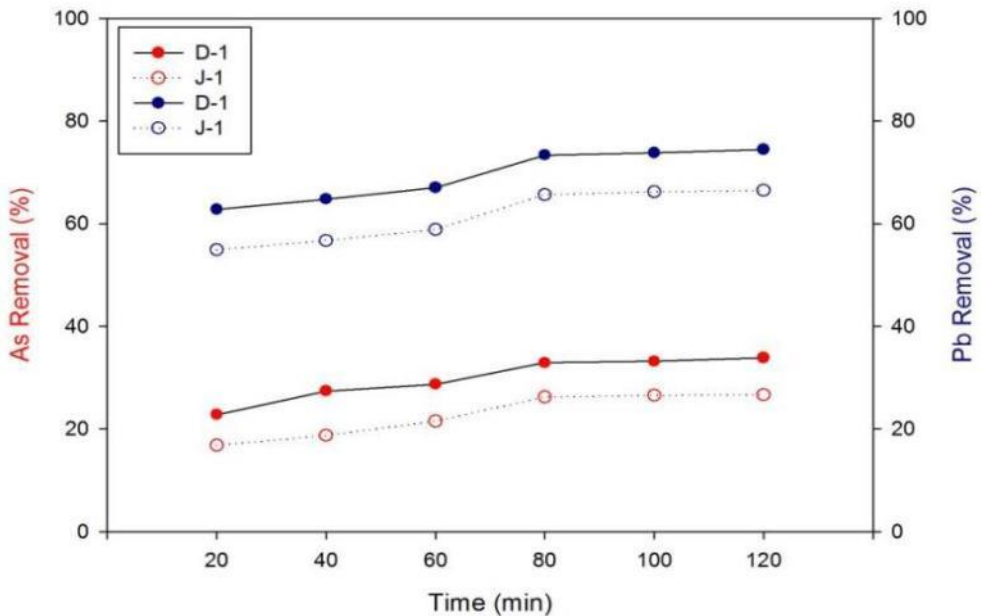


Fig. 4-14 Removal efficiencies of As and Pb on duration time.

2) 최적 영향인자에 대한 토양세척

대상토양에 대한 적용성 실험을 통해 확인된 세척액(황산), 세척농도(0.6M), 고액비(1:7), 세척강도(250rpm) 및 세척시간(80분)의 세척 영향인자를 고려하여, $\pm 0.053\text{mm}$ 의 입도분급크기를 대상으로 토양세척실험을 진행하였다(Fig. 4-15). 수행한 결과 비소의 평균효율은 40%로 이는 비소의 존재형태와 비교해 보았을 때, 산화물 및 유기물에 결합된 비소까지 제거되는 것으로 유추할 수 있다. 오염원기준으로 거리가 증가할수록 토양환경보전법 우려기준 1지역 기준치 미만으로 나타난다. 조립자와 미립자 토양의 세척효율에 차이가 발생된다. 이는 미립자 토양의 경우, 용출된 중금속은 부유된 미세토양과의 재흡착 및 상대적으로 안정한 금속 화합물을 형성하고 있기 때문이다.

납의 평균제거율은 80% 내외로 토양환경보전법 우려기준 1지역 미만으로 제거되었다(Fig. 4-16). 대상토양 납의 존재형태는 교환성 형태(0.49~1.45%), 탄산염 형태(3.74~8.11%), 산화물형태(30.44~46.03%) 및 유기물형태(40%이상)로 존재하고 있어 이동성이 높은 단계비율이 높아 강산의 세척환경에서 H^+ 농도가 증가함에 따라 토양입자의 계면에서 에너지 준위차가 감소하게 되어 흡착된 중금속 납은 쉽게 탈착하게 된다. 대상지역의 오염토양의 납의 존재형태는 비잔류성 형태인 불안정한 결합 형태로 존재하는 비율이 높기 때문에 산성조건에서 납의 용출효율이 높을 것으로 예상되었으며, 강산인 황산(0.6M, pH 1이하)의 세척조건에서 세척효율이 높게 나타났다. 오염토양의 납과 비소의 제거율은 각각 80%, 40%로 나타났으며, 비소의 경우 토양환경보전법 대책기준 1지역 기준치 이상으로 나타나 2차 세척이 필요할 것으로 판단된다.

또한, 토양세척은 최종 슬러지인 미세입자의 분리와 세척에 의한 오염물 용출이 주요한 인자이기 때문에 처리된 토양의 입경에 따른 오염농도 분포가 토양전체 처리효율에 직접적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.

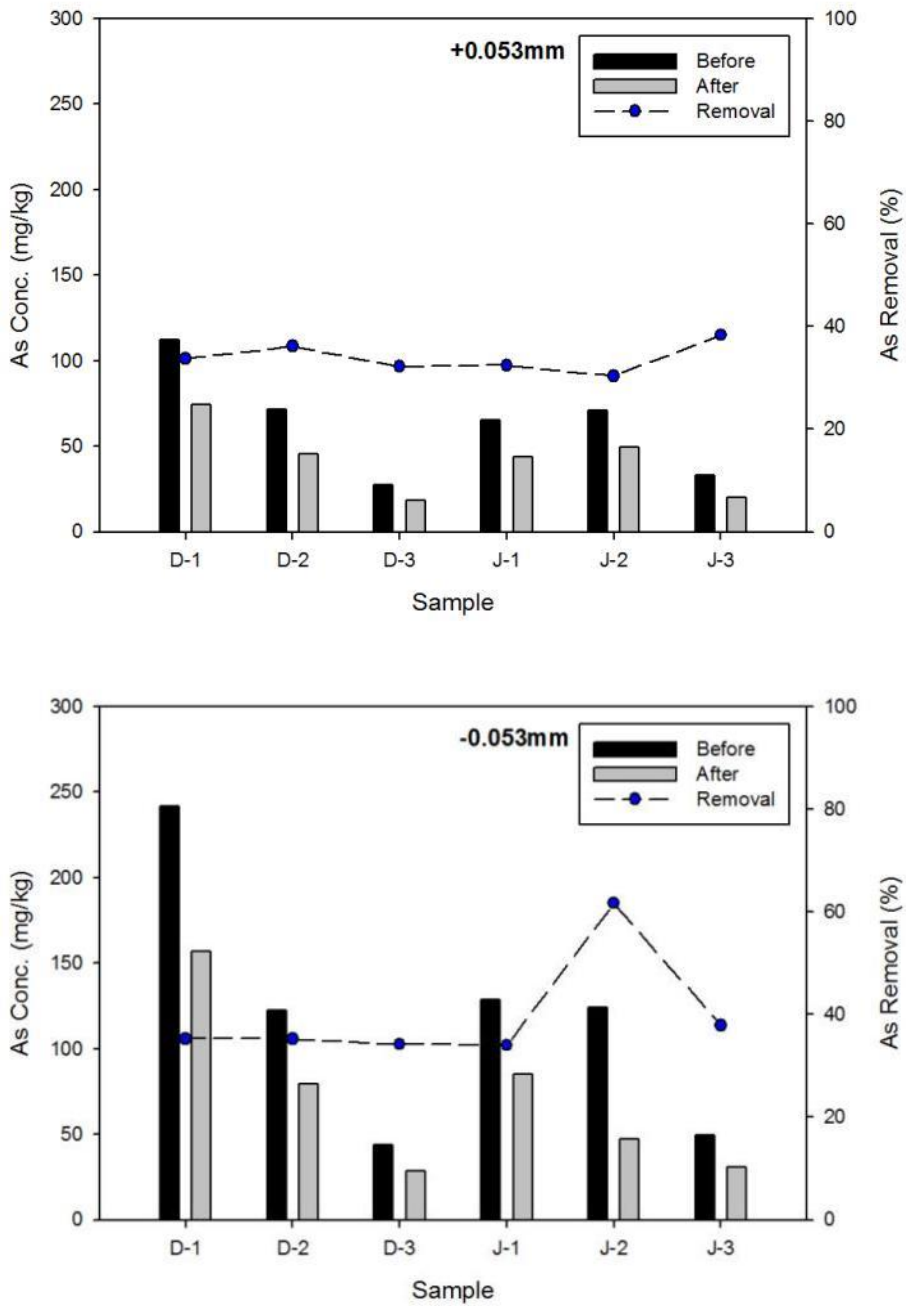


Fig. 4-15 The As contents and removal efficiencies accordance with soil washing experiment on the optimum factors in this study soils.

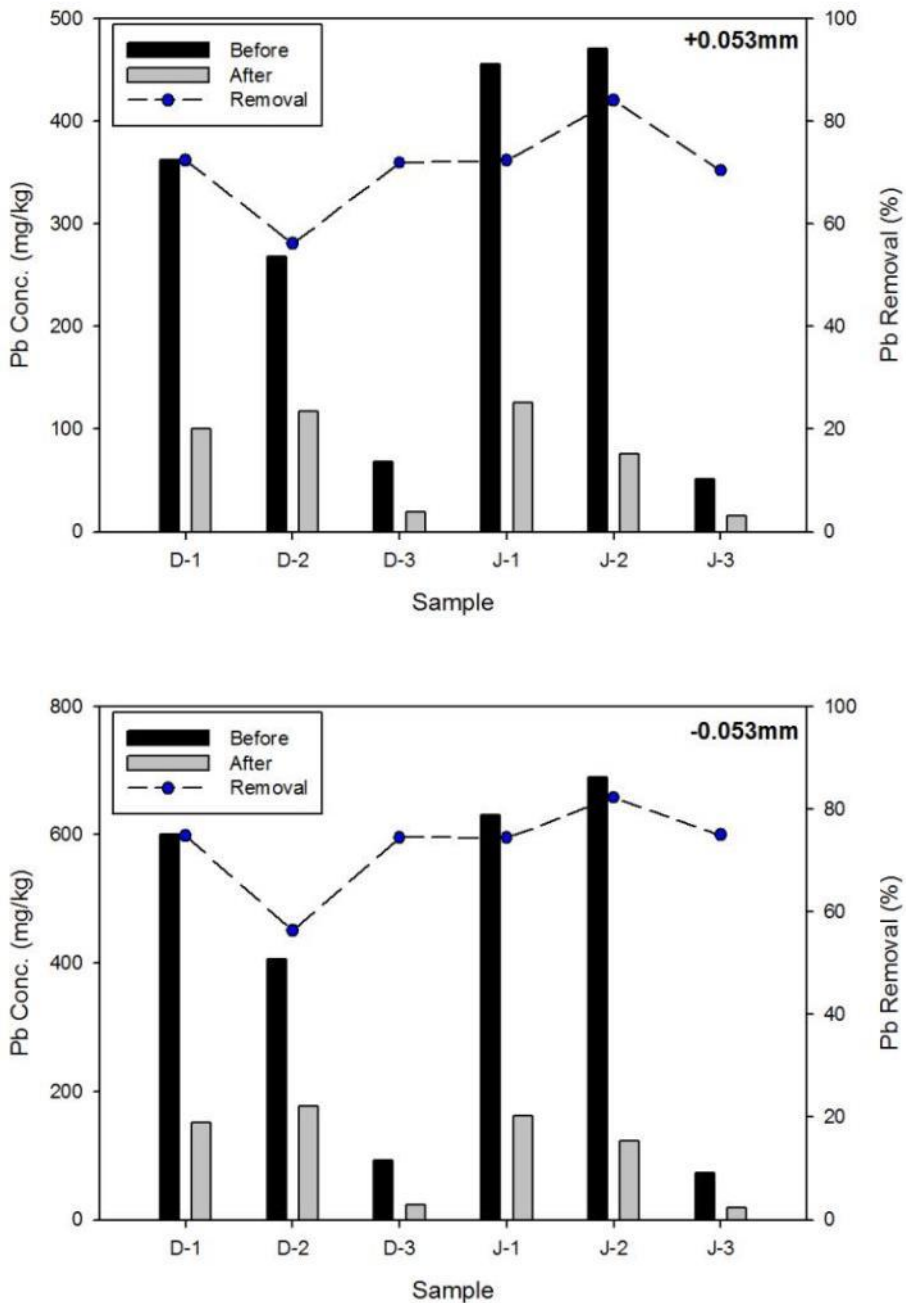


Fig. 4-16 The Pb contents and removal efficiencies accordance with soil washing experiment on the optimum factors in this study soils.

3) 고도선별 토양에 대한 토양세척

대상지역의 토양에 함유되어 있는 비소와 납의 존재형태는 산화물 및 유기물형태와 잔류성 형태에서 높은 비율을 보이고 있다. 또한, Fe농도를 분석한 결과 161.56~1,054.89mg/kg범위로 조사되어 1차광물의 풍화작용으로 생성된 2차 광물이 높고, 고구배 자력선별 운영조건(고액비 10%, 자장세기 5,000G)에 따른 선별효율은 자성 20%, 비자성 80%의 선별효율을 나타내고 있다. 연구지역의 토양은 중금속오염토양의 선별효율 높은 점을 고려하여 고구배 자력선별을 통해 선별된 자성/비자성 토양에 대해 각각 입도분급크기($\pm 0.053\text{mm}$)에 따른 선별효율을 확인하였다.

고구배 자력선별을 통해 분리된 자성/비자성 토양에 대하여 황산세척액(0.6M)을 이용하여 토양세척시험을 실시한 결과, 비자성 토양의 경우 토양환경보전법 우려기준 1지역 미만으로 제거되고, 자성토양의 경우 비소를 제외하고 우려기준 1지역 미만으로 제거되는 것으로 조사되었다(Fig 4-17, 4-18). J-1 자성토양의 경우 비소와 납 항목에서 우려기준 1지역 이상으로 검출되어, 자성토양을 대상으로 토양세척을 실시할 경우, 세척액의 농도조절 및 재세척이 필요할 것으로 판단된다.

대상지역에 적합한 토양세척의 영향인자를 도출하기 위해 세척액, 농도, 고액비, 세척강도 및 세척시간을 확인하였으며, 최적영향인자를 이용하여 세척한 결과 토양세척을 단독으로 적용 시 미세토양의 오염물질의 결합력 즉, 잔류성 결합 비율이 높아 경제성이 떨어질 것으로 판단된다. 이러한 토양세척정화의 적용성을 높이기 위해 입도 및 자력선별과 같은 고도선별을 적용한 토양세척 정화설계가 필요할 것으로 판단된다.

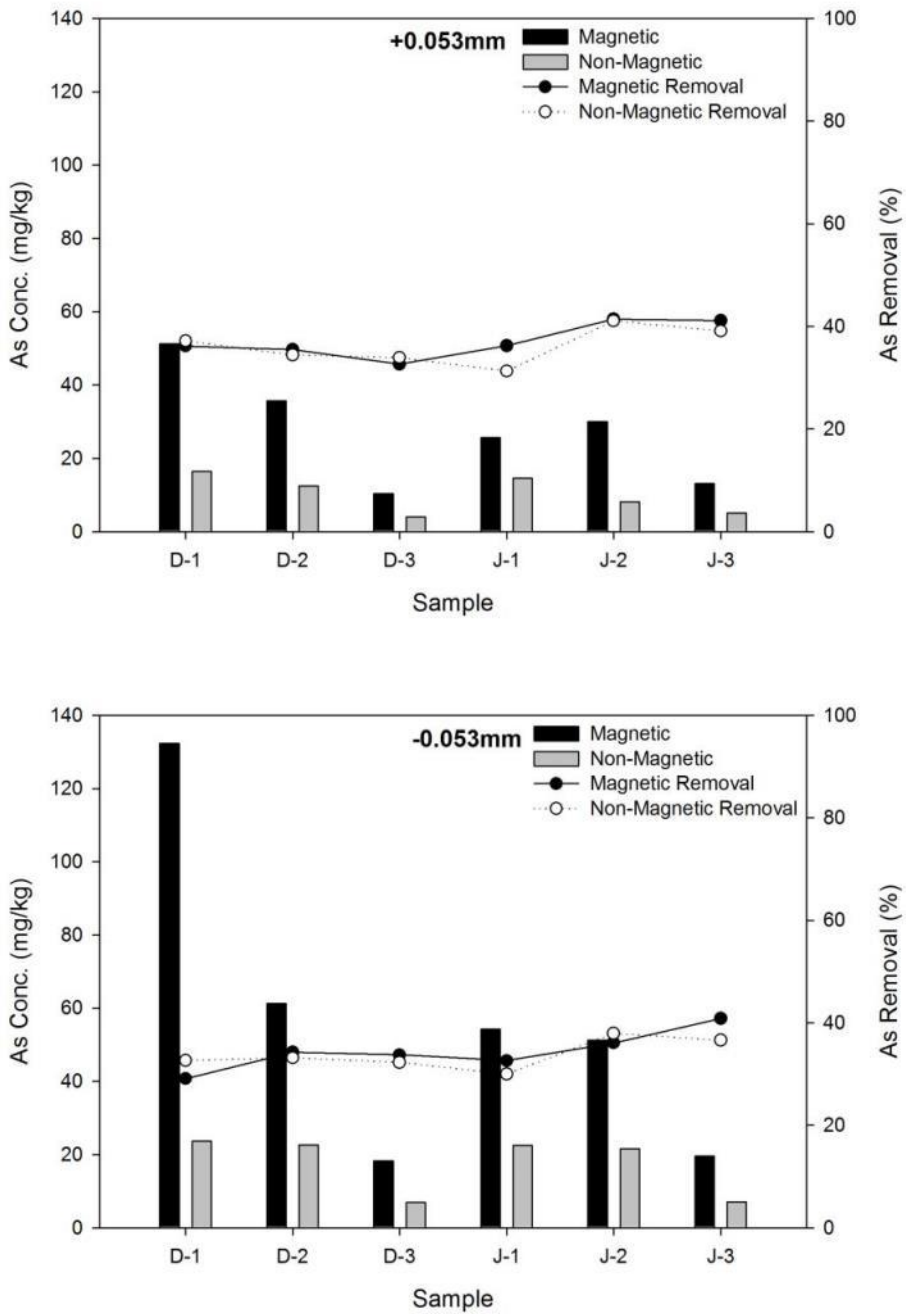


Fig. 4-17 The As contents and removal efficiencies accordance with soil washing experiment on the magnetic and non-magnetic fraction in this study soils.

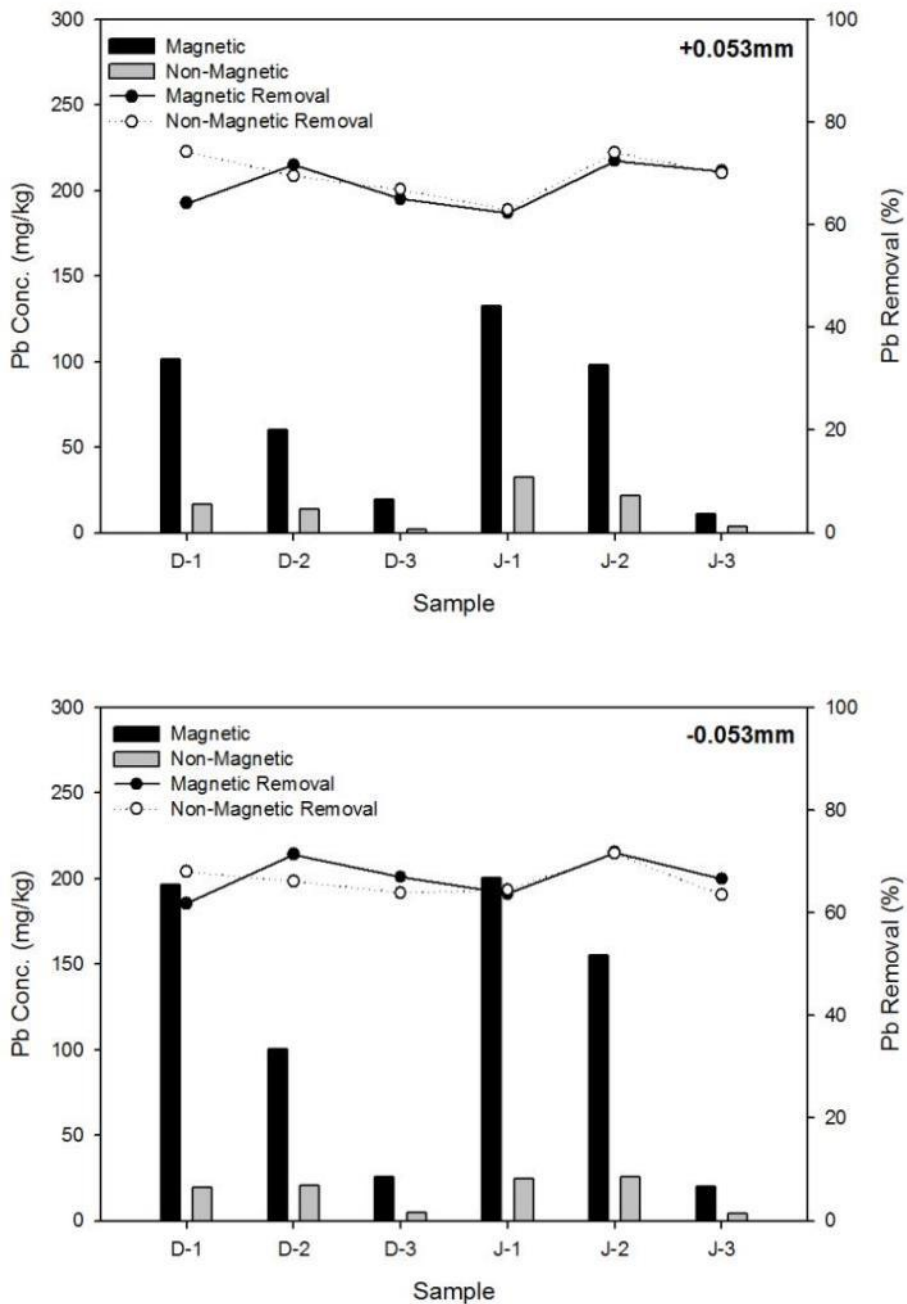


Fig. 4-18 The Pb contents and removal efficiencies accordance with soil washing experiment on the magnetic and non-magnetic fraction in this study soils.

4) 토양 반복세척

비소오염에 대한 토양세척의 한계점을 보완하기 위해 비소 오염토양과 세척액의 충분한 접촉 및 교반시간을 확보하는 것이 필요하다고 판단하여 반복세척을 실시하였다. 황산세척액을 이용한 토양 반복세척시험을 실시한 결과 납의 경우 세척횟수가 증가할수록 토양환경보전법 우려기준 1지역 미만으로 감소한 것으로 나타났으며, -0.053mm 입경범위의 고농도 비소로 오염된 토양의 경우, 반복세척에 따른 비소농도감소는 토양환경보전법 우려기준 1지역 미만으로 감소되지 않으며, $+0.053\text{mm}$ 입경범위의 비소오염의 경우 5회 반복세척 후 우려기준 1지역 미만으로 감소되었다(Fig. 4-19).

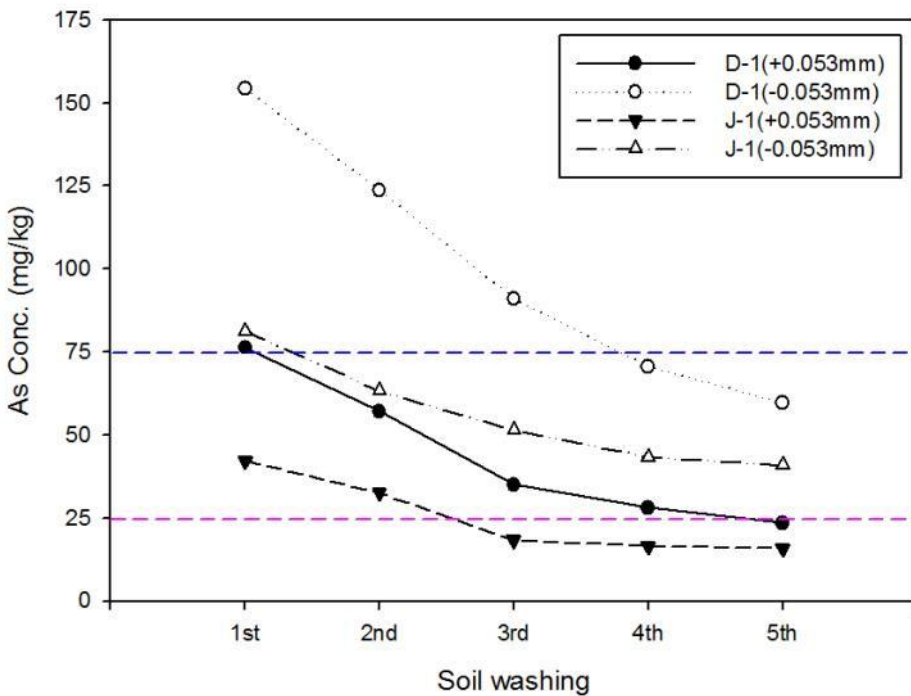


Fig. 4-19 The variation of As content accordance with repeated washing times in this study soils.

5. 결론

본 연구에서는 (구)장항제련소 굴뚝을 중심으로 비산 중금속에 의해 오염된 토양을 선정하여 고도선별과 토양세척을 이용한 비소 및 납의 처리 특성을 확인하고자 하였으며, 본 연구를 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) (구)장항제련소 굴뚝을 기준으로 반경 1.5km 이내 22개 지점을 연구범위로 선정하여 대상지역의 오염토양에 적합한 정화대책 수립을 위해 토양 내 중금속의 오염현황 및 토양의 특성을 분석한 결과, 부지용도별로 토양특성(pH, 유기물함량, CEC, 수분함량)은 유사하게 나타나고 있으나, 입도분류를 통한 토성은 전토양(토성 평균비율 : 모래 46.65%, 실트 33.88%, 점토 17.82%)은 Loamy sand, Sand, Sandy Loam, Loam, Silt Loam, Silty Clay Loam, Silty Clay로 다양한 토성특성을 보인 반면, 담토양(토성 평균비율 : 모래 35.79%, 실트 46.39%, 점토 19.47%)은 Loam, Silty Loam 토성으로 나타나 토양세척효율이 부지용도별로 영향을 미칠 것으로 판단되었다.
- 2) (구)장항제련소 굴뚝을 중심으로 거리에 따른 채취된 토양의 중금속 오염도를 토양환경보전법 기준으로 비교한 결과, 0.5km 이내에서 비소와 납은 우려기준 1지역을 초과되며, 1.0~1.5km 범위 내에서는 대책기준 1지역을 초과되며, 1.5km 이후에서는 우려/대책기준 1지역 미만으로 조사된다. 이는 오염원으로부터 비산되는 오염물질에 의한 표층오염, 낙하거리 등에 따른 오염도 감소와 상관성이 있음을 보여주며, 원소별 상관성은 비소($R^2=0.7397$)와 납($R^2=0.5706$)이 각각 상이하게 나타났다. 거리에 따른 토양오염특성이 구분되는 부지용도별 토양시료 각 3점을 선택하여 중금속의 존재형태를 확인한 결과, 납은 비잔류성 형태, 비소는 잔류성 형태로 조사되었으며, 비잔류성 형태인 납은 불안정한 결합 형태로 존재하는 비율이 높기 때문에 비소에 비해 오염원으로서 위험성이 상대적으로 높다고 판단된다. 또한, 잔류성 형태로 존재하는 비소는 광물의 결정구조 속에 존재하고 있어 자연적 환경(풍

화 및 분해 등)에서는 유출가능성이 떨어지므로, 오염토양 처리를 위한 토양세척공법을 단독으로 사용하여 오염물질을 이동(Mass transfer)하는 것 보다 고도선별을 통해 고농도 미세토를 선별하여 오염토양의 부피 및 토양세척으로 발생될 오염물질의 세척수를 감소할 수 있는 설계인자가 필요할 것으로 예상되었다.

- 3) 대상지역에 적합한 토양세척의 영향인자(세척액, 농도, 고액비, 세척강도 및 세척시간)에 따른 세척효율을 확인한 결과 세척액(H_2SO_4), 세척농도(0.6M), 고액비(1:7), 세척강도(250rpm) 및 세척시간(80min)과 같은 영향인자를 도출하였으며, 세척효율은 비소(40%), 납(80%)로 조사되었다. 토양환경보전법 기준으로 세척효율을 적용한 결과 토양세척을 단독으로 적용 시 비소의 경우, 잔류성 형태로 존재하는 비율이 높아 경제성이 떨어질 것으로 조사되었다. 이러한 토양세척정화의 효율성을 높이고자 자력선별을 통해 선별효율과 그에 따른 토양 오염도를 확인하였다.
- 4) 입도선별($\pm 0.053mm$)과 자력선별(5,000G)을 적용한 결과, 비자성 토양의 경우 토양환경보전법 우려기준 1지역 미만(비소: 25mg/kg, 납: 200mg/kg)으로 제거되고, 자성토양의 경우 비소를 제외하고 우려기준 1지역 미만으로 제거되는 것으로 조사되었다. 이와 같이 고도선별을 활용한 정화공정은 오염토양의 처리량을 감소시킬 수 있으며, 토양세척공법과 적용 시 처리효율이 증대할 것으로 판단되었다.
- 5) 잔류성 형태로 존재하는 비소오염토양의 정화 임계점을 확인하기 위해 황산세척액의 최적영향인자를 이용한 반복세척을 실시한 결과 $-0.053mm$ 입경범위의 고농도 비소로 오염된 토양의 경우, 5회 반복세척 후 대책기준1지역(75mg/kg)미만으로 감소되었으며, $+0.053mm$ 입경범위의 토양의 경우 2회 세척으로 대책기준1지역미만으로 조사되었다.

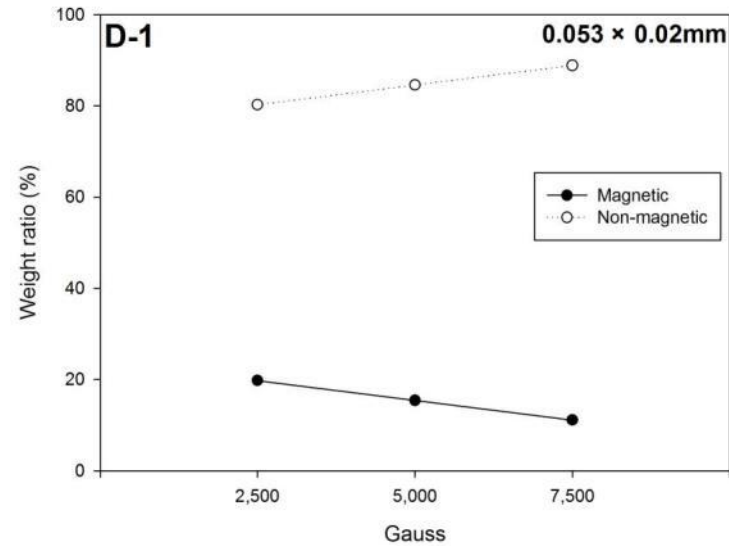
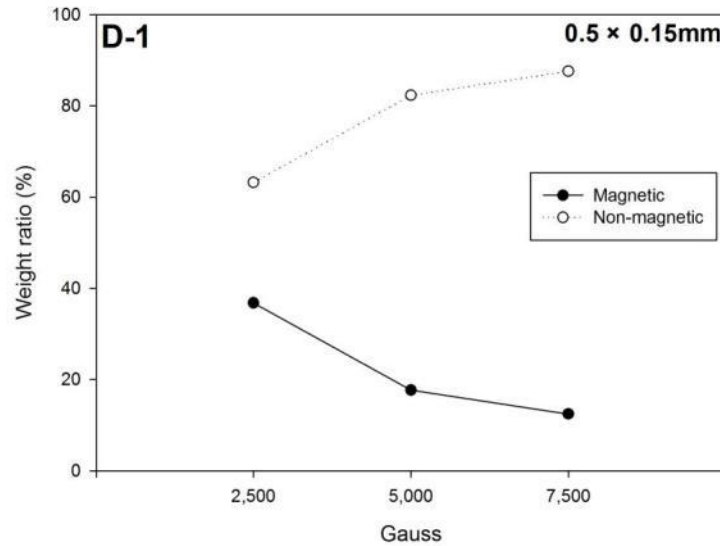
참고문헌

- [1] Moturi, M.C.Z., Rawat, M. and Subramnian, V., “Distribution and fractionation of heavy metals in soil waste from selected sites in the industrial belt of Delhi” , Environ Monit Assess, Vol.95, pp.183-199, 2004.
- [2] 환경관리공단, “(구)장항제련소 주변 매입구역 토양정밀조사 보고서” , 2013
- [3] 김주용, 전효택, “장항제련소지역 토양과 분진층의 Cu, Pb, Zn 및 Cd의 지구화학적분산과 산출상태” ,광산지질, Vol.26, pp.175-185, 1993.
- [4] 환경부, “토양환경보전법 시행규칙 제1조(토양오염물질)” , 2009.
- [5] 국가환경산업기술정보시스템, 2002.
- [6] 환경부, “오염토양 가이드라인” , 2007.
- [7] Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals” , Analytical Chemistry, Vol.51, pp.844-851 ,1979.
- [8] Sadiq, M., “Arsenic chemistry in soil: An overview of thermodynamic predictions and field observations” , Water, Air and Soil pollution, vol.93, pp.117-136, 1997.
- [9] Isoyama, M. and Wada, S.I., “Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil” , Journal of Hazardous Materials, vol.143, pp.636-642, 2007.
- [10] 이평구, 강민주, 최상훈, 신성천, “광미 및 오염된 토양에서 중금속의 존재형태 및 잠재적인 이동도” , 자원환경지질, vol.37, pp.87-98, 2004.
- [11] 한국환경정책·평가연구원, “토양오염 물질의 물리·화학적 특성과 이동성에 따른 환경영향평가 방안” , 2003.
- [12] 정재웅, 양경, 이광현, 류혜림, 남경필, “다양한 위해성평가 방법에 따라 도출한 토양오염 판정기준의 차이에 관한 연구(II): (구)장항제련소부지의 기상 및 부지 특성을 반영한 비산계수 결정, 한국지하수토양환경학회,

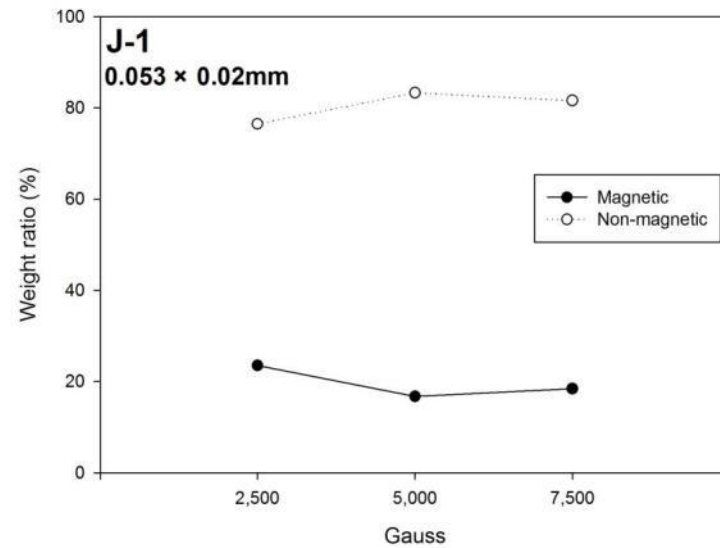
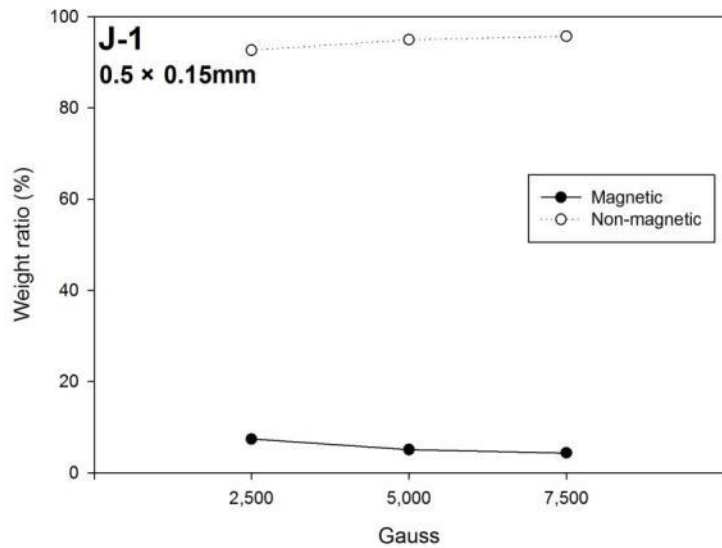
vol.17(3), pp.21-31, 2012.

- [13] Bronick, C.J. and Lal, R., “Soil structure and management: a review” , Geoderma, vol.124, pp.3-22, 2005.
- [14] 한국지질자원연구원, “복합오염토양 복원을 위한 분산-세척-자력분리 융합공정 실용화” , 2014.
- [15] Violante, A. and Pigna, M., “Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils” , Soil Science, vol.66, pp.1788, 2002.

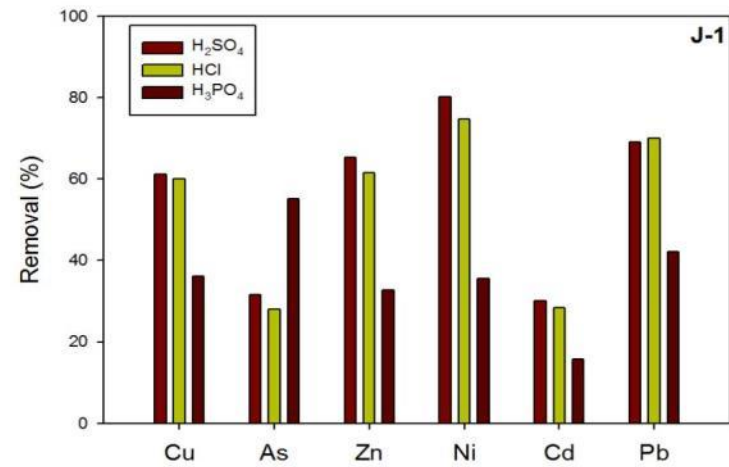
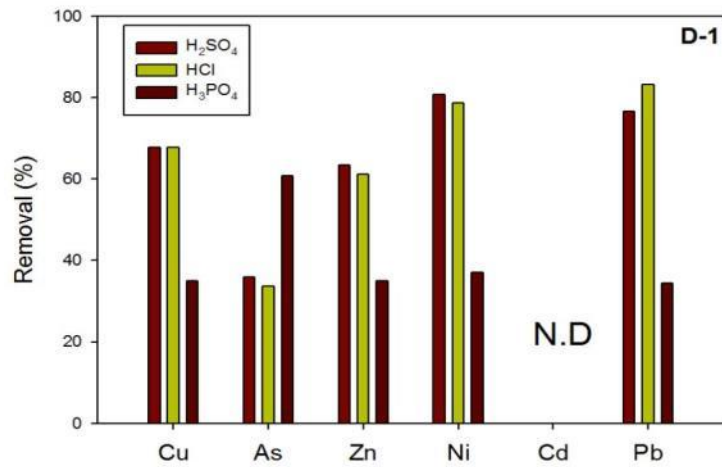
Appendix



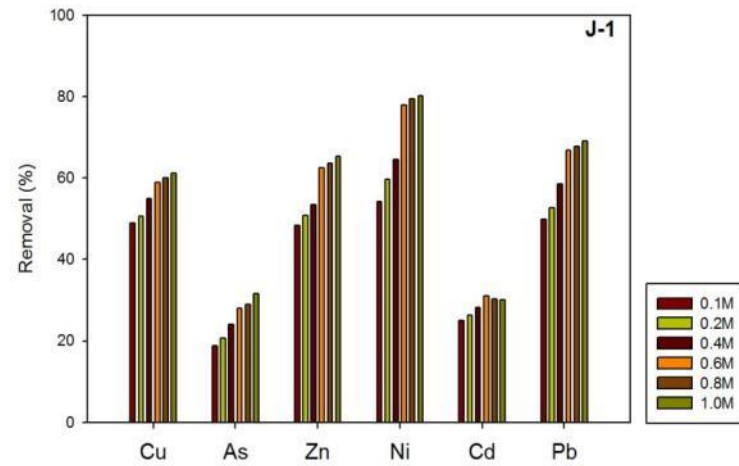
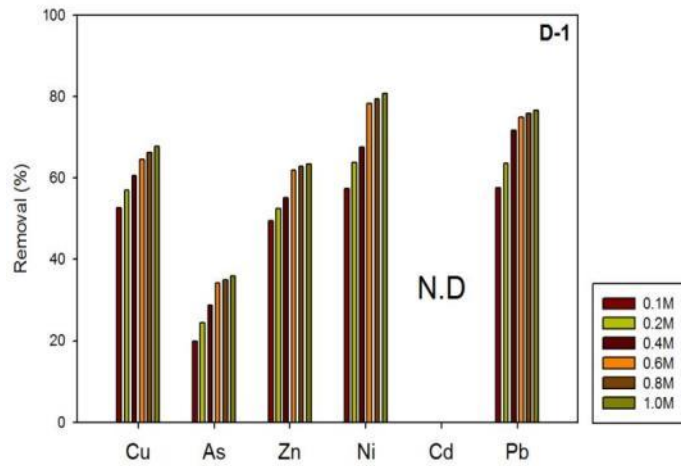
Appendix. 1 Magnetic separation efficiency on magnetic strength.



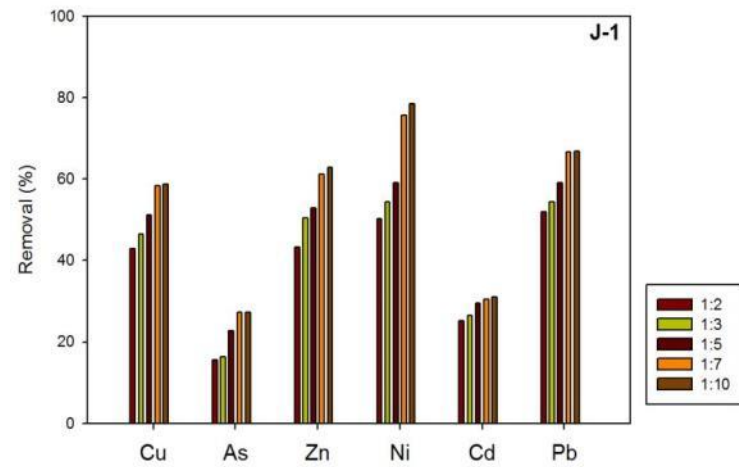
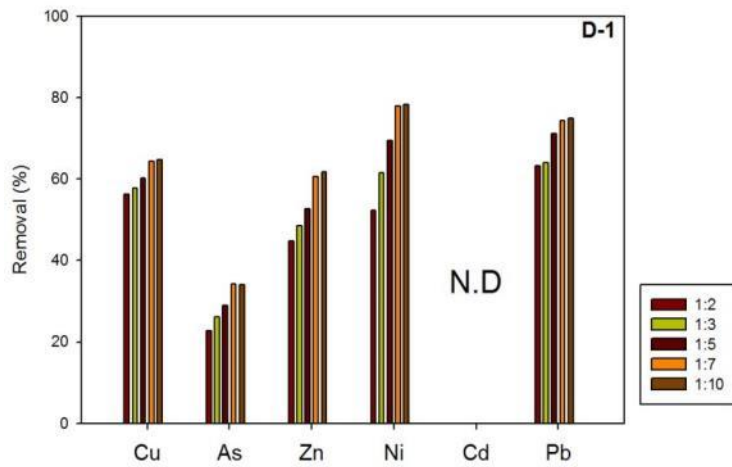
Appendix. 1 Continued.



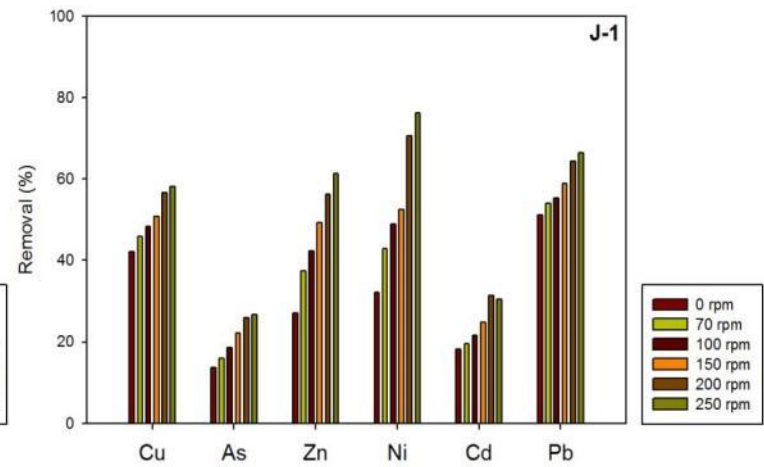
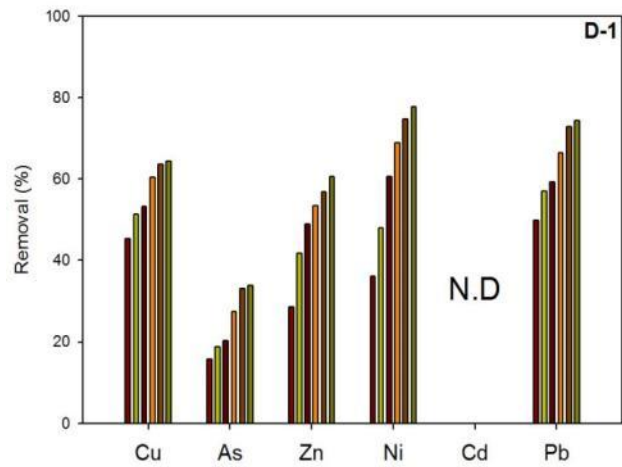
Appendix. 2 Selection test for soil washing reagent accordance with heavy metals in this study soils.



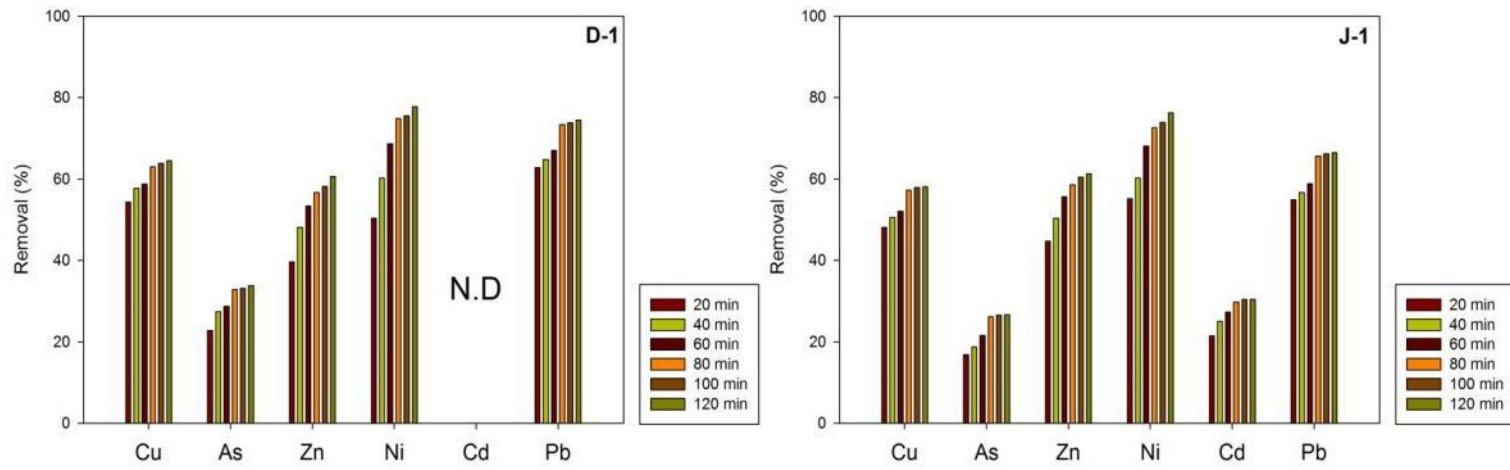
Appendix. 3 Selection test for sulfuric acid concentration accordance with heavy metals in this study soils.



Appendix. 4 Selection test for solid to liquid accordance with heavy metals in this study soils.io.



Appendix. 5 Selection test for stirring speed accordance with heavy metals in this study soils.



Appendix. 6 Selection test for duration time accordance with heavy metals in this study soils.