

## 중금속 오염토양의 정화 및 복원

김 명 진

한국과학기술연구원 미래기술연구본부

### 1. 서 론

전세계적으로 중금속으로 오염된 토양은 심각한 환경문제로 대두되고있다. 미국에서는 오염토양 중 그 정도가 심한 1200 곳이 우선순위(National Priority List, NPL)로 정해져있는데, NPL 중 약 63%가 중금속으로 오염되어 있다. 구체적으로 살펴보면 납이 전체의 15%를 차지하고, 크롬(11%), 카드뮴(8%), 구리(7%)가 그 뒤를 따른다. 또한 미국의 superfund site 오염물질 중 중금속이 차지하는 비중도 매우 크다(Figure 1). 그래프에서 보는 바와 같이 미국의 superfund site에서 가장 문제를 일으키는 오염물질은 납이고, 그 외 크롬, 비소, 아연, 카드뮴 및 구리가 상당히 많은 곳에서 문제시되고 있다.

2001년 국내 토양측정망 운영결과를 살펴보면 중금속 오염이 지역에 따라 심각함을 알 수 있다. 측정결과 공장용지 및 철도용지의 Cd, Cu, Pb의 오염도가 타 토지용도에 비하여 약간 높게 나타났다. 또한 금속광산 지역의 중금속 농도가 매우 높았고 금속제련소 지역의 Cd, Pb, 그리고 특수용수 사용지역의 Cu 농도가 비교적 높았다. 토양측정망 4,500개 조사지점 중 20개 지점(약 0.4%)이 토양오염 우려기준을 초과했는데 모두 중금속과 관련이 있다. 전국망(토지용도별) 2개 지점에서 As 및 Cd 농도가 토양오염 우려기준을 초과했으며, 지역망(오염원별) 18개 지점에서 Cu, Cd, As, Pb, Hg의 농도가 토양오염우려기준을 초과(토양오염 대책기준초과는 8개 지점)했다.

산업자원부의 통계에 의하면 전국에 약 1000 여개의 휴·폐금속광산이 산재하고 있다. 광산지역의 오염원 관리에 관련되는 우리나라의 현행법이 가동중인 광산활동의 환경오염방지에 초점을 맞추고 있기 때문에 휴·폐광 이후 갭내수 및 침출수내 중금속 농도가 높아지는 경향을 보이고있다.

카드뮴, 구리, 납, 수은, 니켈 및 아연은 매우 유독하여 미환경청(U.S. Environmental Protection Agency, EPA)이 최우선적으로 고려하는 오염물질(priority pollutant)이다. 중금속의 오염원은 산업 폐수, 생활하수, 광산 폐기물, 대기, 암석 등이며, 폐수처리장을 통과하거나 시간이 흐르더라도 중금속이 분해되고 않고 그대로 남아있기 때문에 그 문제의 심각성이 더하다. 중금속은 유기물과는 달리 비휘발성이며 생물학적 분해가 거의 불가능하여 일단 토양에 유입되면 환경계에 장시간 남아있다. 중금속은 토양에 흡착되거나 식수원인 주변 하천, 호수 및 지하수로 유입될 수 있으며 결과적으로 호흡, 식수 및 음식물 섭취의 경로를 통해 중금속이 동식물과 인체에 들어오게 된다.

각 중금속은 독특한 물리화학적 특성을 가지며 토양에서의 거동특성이 다르다. 토양에서 중금속 거동은 또한 오염토양의 지화학적 특성에 따라 크게 달라진다. 즉 중금속의 움직임이 토양의 pH, 산화환원 상태, 함유 성분 등의 영향을 받는다.

과거 몇 십년동안 국내외에서 중금속으로 인한 토양오염 문제를 해결하기 위해 새롭고 혁신적인 여러 가지 기술이 연구되어왔다. 그러나 많은 노력에도 불구하고 유기오염물질과는 달리 중금속

은 비휘발성이고 분해 불가능하기 때문에 여러 가지 제약이 따른다.

지금까지 국내외에서 중금속 오염토양에 시도되었거나 성공한 기술은 크게 세 가지로 나눌 수 있으며 세부 관련 기술은 다음과 같다.

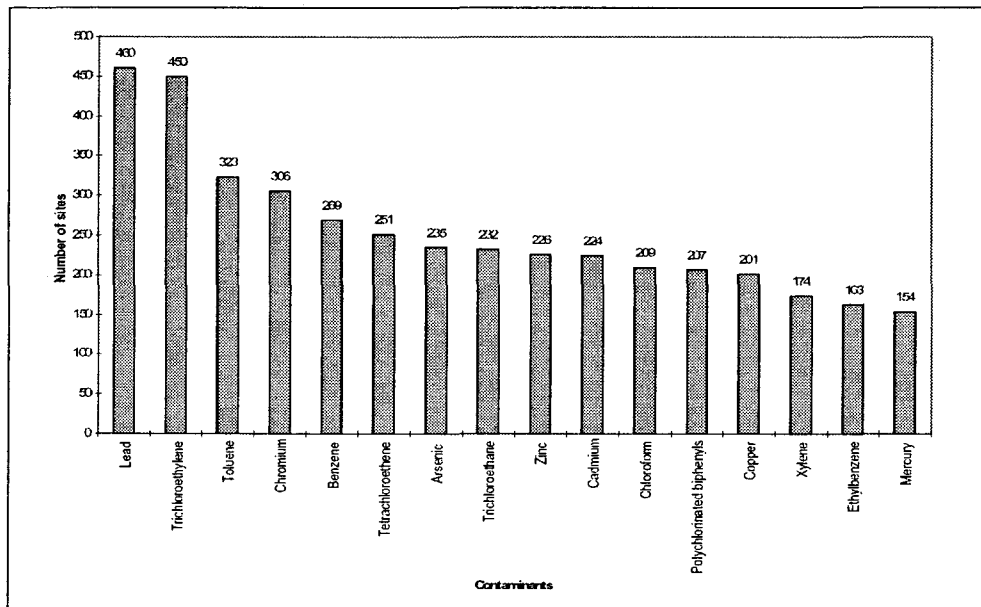


Figure 1. Contaminants Most Commonly Present in All Matrices at Superfund Sites

(1) 격리저장 및 처리 방법

- 차수벽 설치 및 복토 (Containment and Isolation, Capping)
- 투수성 반응벽체 (Permeable Reactive Barrier)

(2) 화학적 처리 방법

- 고형화/안정화 (Solidification/Stabilization)
- 유리화 (Vitrification)
- 화학적 산화·환원 (Chemical Oxidation and Reduction)

(3) 추출·처리하는 방법

- 토양세척 (Soil Washing)
- 토양수세 (Soil Flushing)
- 전기동력학적 기법 (Electrokinetic Method)
- 식물정화기법 (Phytoremediation)

본 글의 목적은 1) 이미 상용화되었거나 연구중인 중금속 오염토양 정화 기술의 원리를 설명하고, 2) 각각의 장단점 및 소요비용 등을 비교하고, 3) 국내외 기술동향을 파악하고, 4) 궁극적으로 국내에 적용가능한 기술을 모색하는 것이다.

## 2. 본 론

### 2.1 중금속 오염토양 처리 기술

#### 가. 격리저장 및 처리 방법

##### (1) 차수벽 설치 및 복토 (Containment and Isolation, Capping)

격리저장은 오염물질을 주변환경으로부터 완전히 차단하는 것을 목적으로 하며 엄밀히 말하면 오염물질 처리기술은 아니다. 오염물질이 다른 곳으로 이동하는 것을 방지하고 산소 및 지표수의 유입을 막기 위해 오염물질을 격리저장한다. 적절한 불투수성 벽체 및 차수물질의 선정이 매우 중요하다. 오염토양을 덮어씌우거나 수직/수평 차수벽을 만드는 재료로는 점토, 콘크리트, 벤토나이트, 그라우트, 아스팔트 및 합성차수막(liner) 등이 쓰인다. 위를 덮으면 지표로부터 물의 침투를 막고 가스가 새거나 냄새나는 것을 줄일 수 있다(Figure 2). 수직 장벽은 오염 지하수가 비오염 지역으로 이동하거나 비오염 지하수가 오염 지역으로 유입되는 것을 막을 수 있다. 슬러리 월, 그라우트, 슈트 파일 등이 사용된다. 그 중에서 슬러리 월이 가장 경제적이고 보편화되어있다(Figure 3). 수평 장벽이 실제 현장에서 설치된 예는 거의 없다.

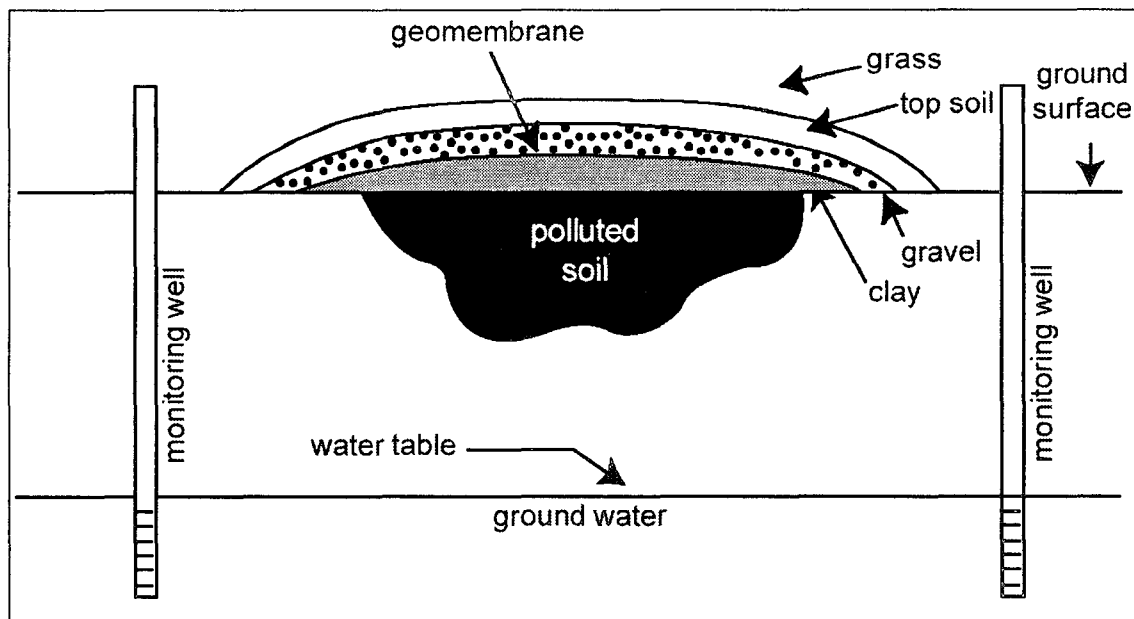


Figure 2. Capping

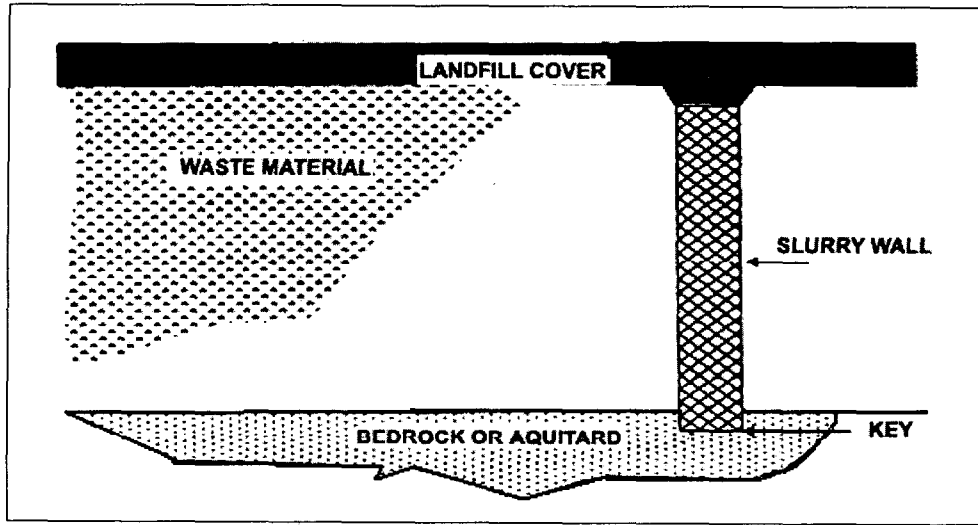


Figure 3. Slurry Wall and Capping

차수벽 재료의 장기간 안정성 여부가 격리저장 방법의 효과를 좌우하므로 차수벽 설치 전에 재료의 화학적인 안정성을 평가하는 것이 필요하다. 예를 들면 시멘트-벤토나이트 장벽은 고농도의 creosote, 수용성 금속(Cu, Cr, As), 혹은 비가연성 염(borate, phosphate, ammonia)에 접촉하면 벤토나이트의 불투수성이 크게 감소한다. 또한 pile wall에서 사용되는 탄소강은 약산에서 빠른 시간 내에 부식되고 염용액에서 서서히 부식된다. 강철도 역시 영향을 받는다. 그러므로 격리저장을 하기 전에 먼저 오염물질의 물리화학적 특성 및 주변토양의 수리지질학적 특성에 대한 조사가 꼭 이루어져야한다.

▶ 격리저장 기법의 사용이 적당한 경우

- 오염물질의 독성이 낮을 때
- 오염물질이 대부분 불용화되어 있을 때

▶ 격리저장 기법의 사용이 부적당한 경우

- 이 방법보다 더 경제적이고 영구적이며 오염물질을 잘 처리하는 방법이 있을 때
- 오염물질 아래에 수평 장벽을 설치하기가 어려울 때
- 격리저장 방법이 실패했을 때 식수원 등에 악영향을 미치는 경우

▶ 장점

- 설치가 간단하고 매우 경제적이다.
- 넓은 지역에 있는 다량의 오염토양을 처리할 수 있다.
- 금속이 불용화되어 있고 식수원이 멀리 있으면 사용하기 좋은 방법이다.

- 장벽에 쓰는 다양한 물질이 이미 상업화되어 있다.

▶ 단점

- 수명이 불확실하다.
- 오염물질이 그대로 남아있으므로 격리저장 방법이 실패했을 때 주변으로 오염물질이 이동 가능하다.
- 장시간 유지관리 및 모니터링이 필요하다.
- 모니터링이 적합한 장소에 설치해야한다.
- 실제로 현장에서 수평장벽을 설치하기가 어렵다.

(2) 투수성 반응벽체 (Permeable Reactive Barrier)

오염물질을 차단할 뿐만 아니라 오염지하수를 일정한 방향으로 유도해서 처리하는 처리벽체 (Treatment Wall)나 투수성 반응벽체(Permeable Reactive Barrier)에 관한 연구가 현재 활발히 진행 중이다(Figure 4).

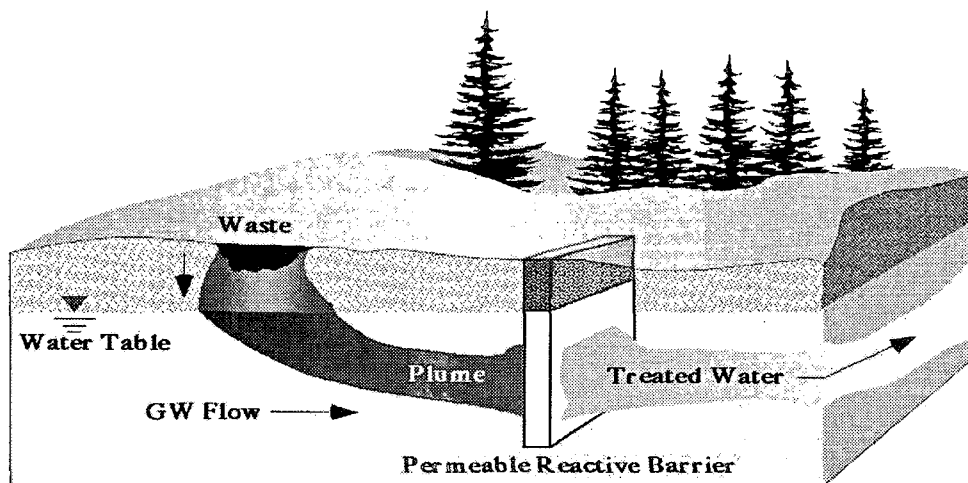


Figure 4. Permeable Reactive Barrier

자연적인 지하수의 흐름에 따라 오염지하수가 반응벽체로 이동하도록 하고 반응벽체를 통과하면서 오염물질이 분해, 불용화 혹은 독성이 낮은 형태로 전환된다. 오염물질의 농도, 반응벽체에서의 반응속도, 오염원의 위치, 지하수 이동방향 등을 바탕으로 해서 반응벽체의 위치, 설치방법, 수명 등이 결정된다. 일반적으로 철, 석회석, 탄소 등이 반응물질로 사용되고 투수성이 높은 물질과 혼합하여 반응벽체가 만들어진다. 예를 들어 다음과 같이 반응물질의 종류는 오염물질의 종류 및 특성에 따라 달라진다.

- 오염물질을 흡착하기위해 탄소 사용

- 물에 용해된 금속의 침전에 석회석 사용
- 독성 물질을 분해해서 무독성 물질로 전환하는데 철 사용
- 생물학적 분해를 위해 미생물 사용

투수성 반응벽체 처리기법은 단순히 오염물질의 유동방향만을 제어하는 것이 아니라 실질적인 현장 처리기술이며 추가적인 에너지, 지상 처리시설, 매립시설이 필요하지 않다는 장점이 있다. 반면 비교적 천부(15m 심도 이내)의 지반 오염원에 적용이 가능하며 오염물질에 대한 정확한 정보가 필요하다. 현재 연구가 진행중이므로 장기간의 효과에 대한 현장검증과 수명에 대한 자료가 부족하다. 미국과 캐나다에 40군데 이상 설치되어있다. 오염물질의 종류와 양에 따라 또한 지하수가 반응벽체를 얼마나 빠르게 통과하느냐에 따라 처리기간이 달라진다. 이 방법은 토양의 투수성이 좋고 지하수의 흐름이 일정한 장소에 적당하다.

## 나. 화학적 처리 방법

### (1) 고형화/안정화 (Solidification/Stabilization)

고형화/안정화는 물리화학적인 방법으로 오염물질의 이동성을 감소시키는 방법으로 중금속으로 오염된 토양을 처리하는데 효과적이다. 고형화/안정화 기술은 미국에서 많이 쓰이는 방법이다. 고형화는 오염물질이 이동하지 못하도록 물리적으로 가두는 방법이고 안정화는 첨가제와 오염물질의 화학반응에 의해 오염물질의 이동도를 감소시키는 방법이다. Table 1에는 1982년부터 1999년까지 미국 superfund site에서 다양한 오염물질 제거를 위해 적용된 기술을 정리했다. 표에서 보는 바와 같이 중금속 오염물질 처리에 가장 많이 쓰인 방법은 고형화/안정화이었다.

다양한 중금속을 처리하는데 이 기법이 적용되었지만 그 중에서도 납, 크롬, 비소, 카드뮴 등을 처리하기 위해 가장 많이 사용되었다(Figure 5).

Table 2에 미국의 superfund site에서 사용된 고형화제 및 안정화제가 정리되어있다. 시멘트나 포졸란을 이용한 고형화 방법은 이미 상업화되어 있다.

토양은 원위치(in-situ)에서 혹은 굴착 후에 처리할 수 있다(Figures 6-8). 그러나 in-situ 혼합이 쉽지 않기 때문에 in-situ 처리 방법을 적용하는 경우는 드물다. 시멘트를 이용한 ex-situ 처리방법이 가장 일반적이다. Ex-situ 처리기술은 처리 후에 부피가 크게 증가하기 때문에 물질에 대한 처분작업이 필요하다. 소규모 파일럿 플랜트에서 오염토양을 100 ton/일 정도까지 처리할 수 있고, 큰 플랜트에서는 500-1000 ton/일 정도를 처리한다.

In-situ 고형화/안정화 방법이 인건비와 소요경비가 적기 때문에 좋지만 기반암, 큰 자갈, 진흙, 끈끈한 성분 등이 있을 때는 혼합하는데 문제가 있다. In-situ 처리 방법은 오염된 토양의 깊이가 얇을 때 적당하며 다른 처리법과 함께 사용하거나 단독으로 사용할 수 있다. In-situ 고형화/안정화 공정은 오염물질의 유동을 95% 이상 감소시킨다. 처리과정에서 일어나는 화학반응에 따라 생성물질이 유해물질일 수도 있다.

Table 1. Superfund Remedial Actions: Contaminants Treated by Technology Type (FY 1982-FY 1999)

Technology	Halogenated Volatile Organic Compounds	Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes	Metals	Halogenated Semivolatile Organic Compounds (a)	Non-Halogenated Semivolatile Organic Compounds (b)	Non-Halogenated Semivolatile Organic Compounds (c)	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Organic Pesticides and Herbicides	Trichloroethene	Biotransform
Air Sparging	36	20	0	1	4	3	3	1	0	
Bioremediation	19	38	2 (d)	8	39	25	42	25	1	
Chemical Treatment	3	1	8 (e)	4	0	2	1	3	3	
Dual-Phase Extraction	11	6	0	3	2	2	1	1	0	
Electrical Separation	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
Incineration	48	29	2 (f)	63	37	23	22	32	38	
Mechanical Soil Aeration	4	1	0	1	0	0	0	0	0	
Open Burn/Open Dablation	0	0	0	0	1	0	0	0	0	
Permeable Reactive Barrier	4	0	3	0	0	0	0	0	0	
Physical Separation	0	0	0	0	0	0	0	1	0	
Phytoremediation	3	2	1	0	0	0	0	1	0	
Soil Flushing (in Situ)	8	6	4	4	5	5	3	1	0	
Soil Vapor Extraction	171	91	0	24	25	31	12	2	2	
Soil Washing	0	0	3	1	1	0	1	1	1	
Solidification/Stabilization	15	7	155	35	13	11	11	12	30	
Solvent Extraction	2	0	0	3	1	1	1	0	3	
Thermal Desorption	29	20	0	20	13	12	14	9	12	
Thermally Enhanced Recovery (in situ)	2	2	0	0	0	0	4	2	0	
Vitrification	2	1	0	2	0	0	0	0	1	
In-Well Air Stripping	2	1	0	0	0	1	0	0	0	
TOTAL PROJECTS	350	225	165	169	141	116	115	94	91	

(a) Does not include halogenated semi-volatile pesticides and herbicides.  
 (b) Does not include polycyclic aromatic hydrocarbons.  
 (c) Does not include benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene.  
 (d) Bioremediation of hexavalent chromium. Biological activity resulted in an environment which reduced hexavalent chromium to a trivalent state.  
 (e) Chemical reduction of hexavalent chromium to a trivalent state.  
 (f) Incineration of organics with high temperature metals recovery of lead or mercury.  
 Sources: 3, 4, 5, 6: Data sources are listed in the References and Data Sources section on page 38.

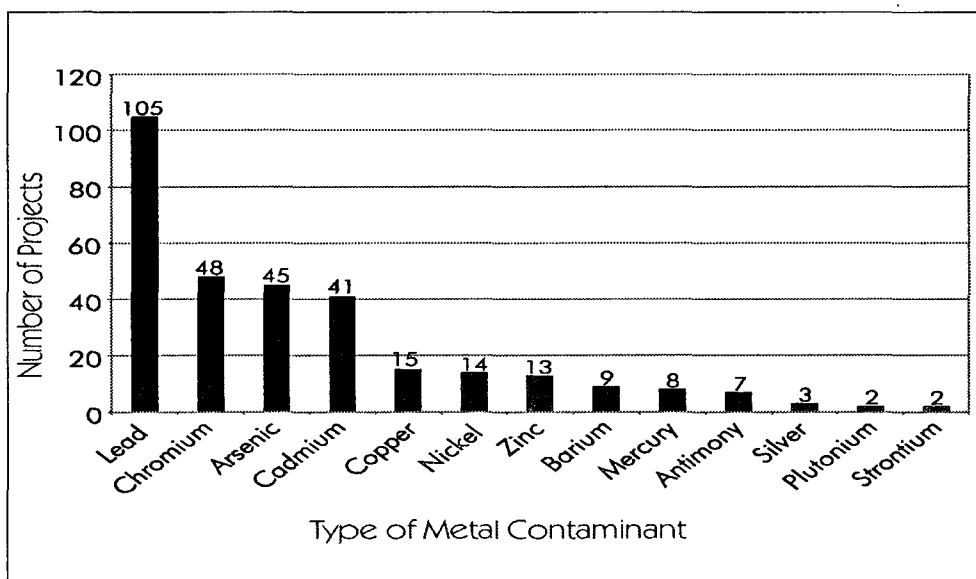


Figure 5. Number of S/S Projects Treating Specific Metals

Table 2. Binders and Reagents Used for S/S Projects

Binder or Reagent	Number of Projects
Cement	47
Proprietary reagents	22
Phosphate	14
pH controls	12
Fly ash	10
Lime	10
Sulfur	4
Asphalt	1

Other organic used include granular activated carbon and organophillic clay.  
 A project may use more than one binder or reagent.

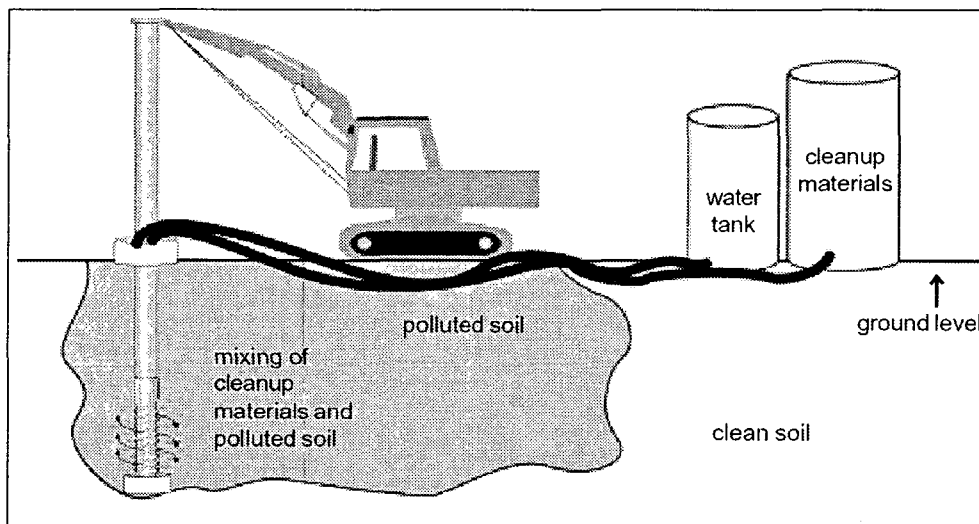


Figure 6. In-situ Solidification/Stabilization

이 기법을 적용하는데 있어서 금속과 고화제/안정화제의 물리화학적인 특성이 고려되어야한다. 여러 가지 인자들이 금속의 유동성에 영향을 미치므로 일반화하기는 어렵다. 예를 들어, 시멘트를 이용해서 중금속을 처리할 때 중금속 종류와 주변조건에 따라 다음과 같이 처리효율이 달라질 수 있다. 시멘트를 이용해서 금속을 불용화하는 주된 메카니즘은 수산화물, 탄산염, 규산염으로 침전시키는 것이다. 시멘트를 사용할 때의 pH(알카리성)에서 Pb와 Cd는 불용성의 침전물을 만들므로 Cd와 Pb를 처리하는데 시멘트를 이용하면 좋다. 그러나 pH가 변하면 금속이 재용해될 수도 있다. 한편 Hg는 양이온이면서도 시멘트를 가지고 불용화하기 어렵고, 또한 시멘트를 사용할 때의 높은 pH에서 음이온인 As나 Cr(VI)를 불용화하기 어렵다. 그러나 Cr(VI)는 Cr(III)로 환원하여 불용성인 수산화염을 생성할 수 있다.



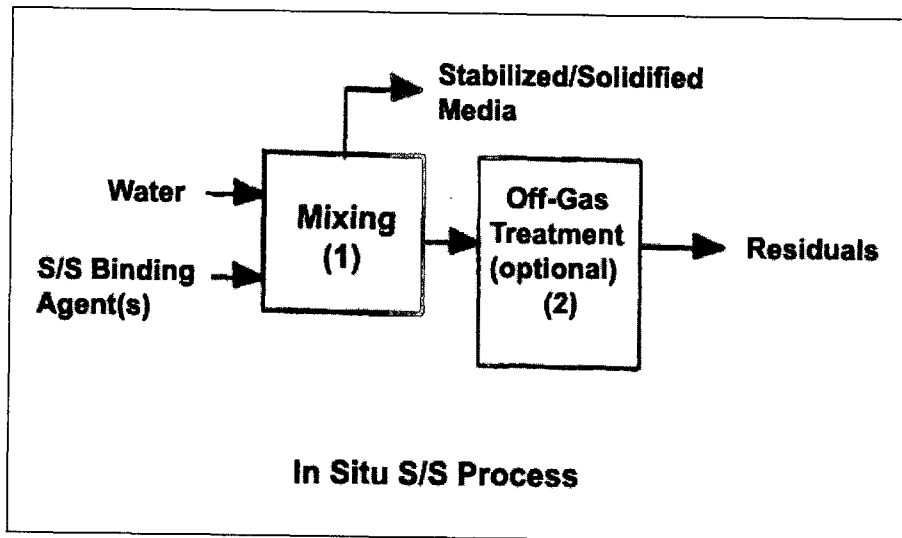


Figure 7. Schematic Diagram of In-Situ Solidification/Stabilization

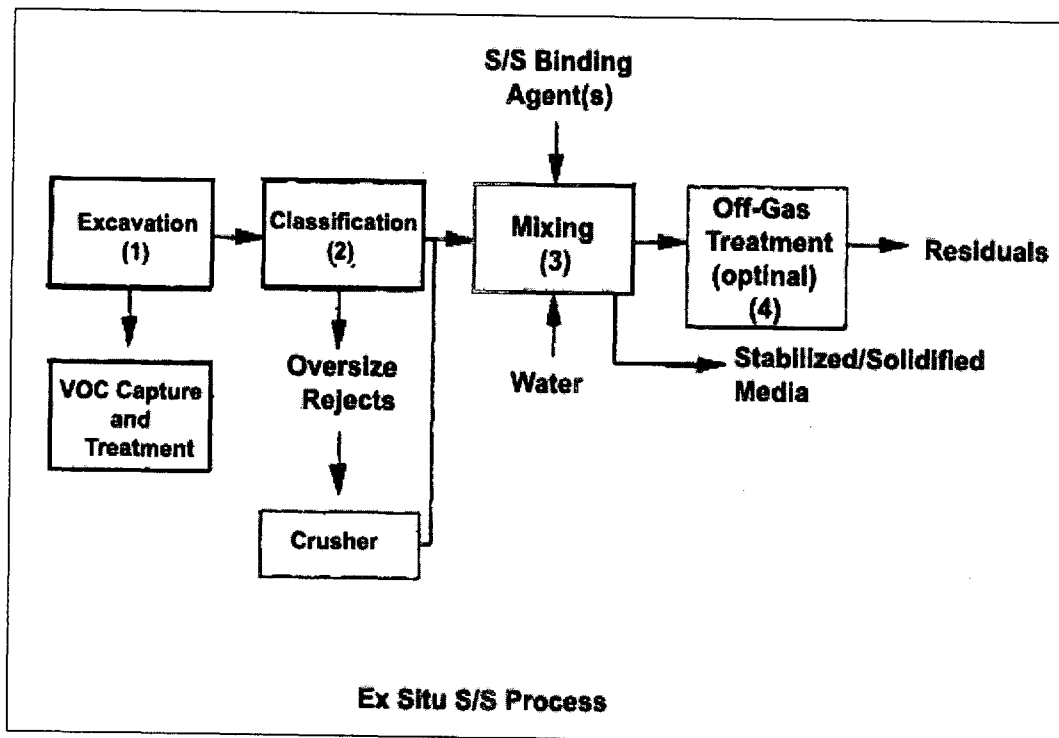


Figure 8. Schematic Diagram of Ex-Situ Solidification/Stabilization

고형화/안정화 방법을 이용해서 오염물질을 처리한 후 생성물을 매립하는 세 가지 방법이 있다. 그 중에서 가장 많이 쓰이는 방법은 덮어씌우는 방법이다(Figure 9).

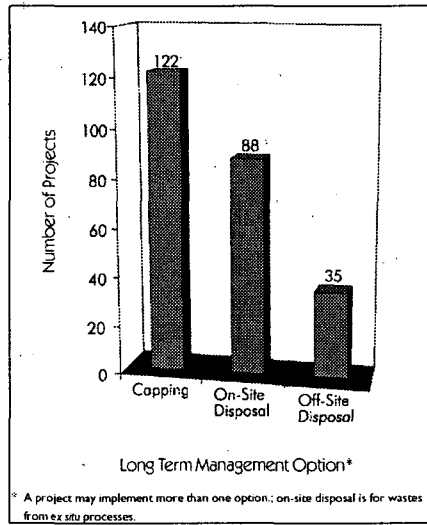
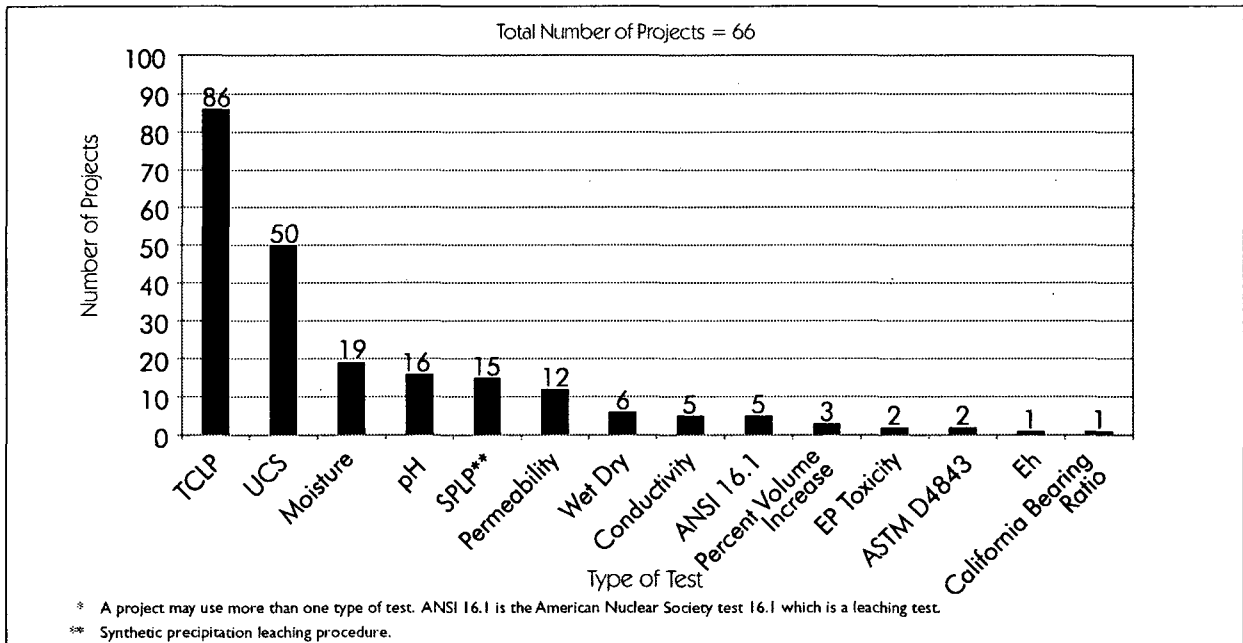


Figure 9. Long Term Management Options for S/S Projects

Superfund site에서 오염물질을 고형화/안정화 기법을 이용해서 처리한 후 유지관리한 방법이 Figure 10에 정리되어있다. 주로 용출 시험을 통해 관리가 이루어지고 있음을 알 수 있다.



toxicity characteristic leaching procedure (TCLP); unconfined compressive strength (UCS); synthetic precipitation leaching procedure (SPLP); ANSI 1.6 (leaching test)

Figure 10. Type of Post Cure Testing Used for S/S Projects

▶ 제약조건

- 처리 토양의 부피를 두배까지 증가시킬 우려가 있다.
- 여러 가지 오염물질이 혼합되어 있으면 처리시간이 길어진다.
- 장기간의 안정성에 문제가 있을 수 있다.

▶ 영향인자

- 토양의 입경, 수분함량, 중금속 농도, 황함유량, 유기물질 농도, 밀도, 투수성, 기타 물리화학적 특성

(2) 유리화 (Vitrification)

전기를 이용해서(in-situ) 오염토양 및 슬러지를 용융시켜 결정구조 자체를 바꾸어 오염물질이 용출되지 않도록 하는 고형화/안정화 처리 기술이다(Figure 11).

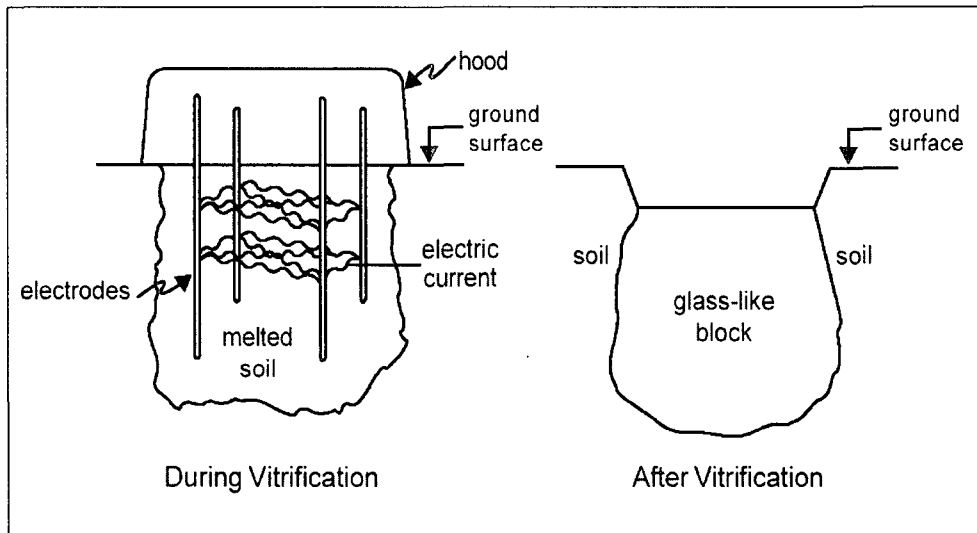


Figure 11. Vitrification

Ex-situ의 경우는 화석연료, 전기, 플라즈마 및 전자파를 이용해서 처리할 수 있다. 고온(1600-2000 ℃ 혹은 2900-3650 ℃)에서 토양에 있는 오염물질을 용융시켜 무기물(중금속)을 고정화하고 유기물을 분해한다. 유리화된 토양은 고밀도이며 오염물질의 용해도가 낮은 상태가 된다. 한번의 용융으로 1000 ton 정도까지 처리할 수 있고 6m 정도가 처리 가능한 최대 깊이이다. 처리 비용이 많이 들므로 넓은 면적의 오염토양에 이 기술을 적용하기는 어렵다. 처리 지역을 덮어서 유리화 공정에서 발생하는 유해한 방출가스를 모으고 따로 처리해야한다. 오염지역의 면적과 깊이, 오염물질의 종류와 양, 토양의 수분함량에 따라 처리기간이 달라질 수 있으나 대략 몇주 내지 몇 개월이 소요된다. 처리 후 오염물질의 용출을 주의깊게 모니터링해야한다.

비휘발성이고 유리화도(glass solubility)가 높은 금속 오염물질에 적용하기 좋은 방법이다. 이 방법은 Cr을 처리하기에 아주 좋고, Pb, As, Cd는 조건에 따라 사용가능하며, Hg를 처리하기에는 부적당하나 농도가 매우 낮을 때는 가능하다. As, Pb, Cr으로 오염된 토양에 대해 실규모로 적용되었으며, 혼합 폐기물에 대해서도 이 기술을 적용할 수 있다.

이 방법을 사용하기 위해서는 오염토양에 충분한 양의 유리화 물질( $\text{SiO}_2$ , >30wt.%)과 알카리 ( $\text{Na}+\text{K}$ , >1.4wt.%)가 포함되어 있어야하며 그렇지 않으면 유리화와 전기전도에 필요한 물질을 첨가해야한다.

▶ 제약조건

- 수분함량이 25% 이상이면 에너지 소모가 너무 크다.
- 자갈의 중량비가 20%가 넘으면 처리가 어렵다.
- 토양에 열을 가하므로 오염되지 않은 지역으로 오염물질이 이동할 가능성이 있다.
- Cd, Hg와 같이 휘발성인 금속을 처리할 때 나오는 기체를 따로 처리해야한다.
- As가 포함된 토양은 먼저 휘발성이 작은 형태로 바꾼 다음 처리하는 것이 좋다.
- 처리후 유리화된 물질이 토양에 그대로 남아있으므로 토양의 재사용에 제약이 따른다.

▶ 장점

- 유리화된 물질이 장시간 안정하다.
- 유리화하면 부피가 감소한다.
- 유리화한 물질을 재활용할 수 있다.
- 다양한 유기·무기 오염물질을 처리할 수 있다.
- ex-situ, in-situ 처리가 모두 가능하다.
- ex-situ 처리시 가연성 폐기물을 활용하면 소요경비를 절감할 수 있다.

**(3) 화학적 산화·환원 (Chemical Oxidation and Reduction)**

산화환원 반응이 일어나게 해서 오염물질을 화학적으로 더 안정되고 유동성이 없으며 비활성 상태로 만드는 방법이다(Figure 12). 산화환원은 전자의 이동을 수반하며 한 물질이 산화되면 다른 물질이 환원된다. 일반적으로 사용되는 산화환원 시약은 오존, 과산화수소, 차아염소산염, 염소, 이산화염소 등이다. 화학적 산화는 시약으로 오염된 토양에 일반적으로 쓰이는 방법이다. Fe(II)와 같은 환원제를 이용해서 6가 크롬을 3가로 환원한 다음 수산화물로 침전시켜 제거할 수 있다.

▶ 제약조건

- 오염물질과 사용 시약에 따라 불완전산화하거나 중간물질이 생성될 수 있다.
- 시약이 많이 필요하므로 오염물질 농도가 높으면 경제성이 떨어진다.
- 오염토양 내에 기름과 그리스 성분이 적어야한다.

▶ 영향인자

- 토양의 수분함량, 알카리 금속 유무, 부식도 함량, 총 유기할로젠 화합물

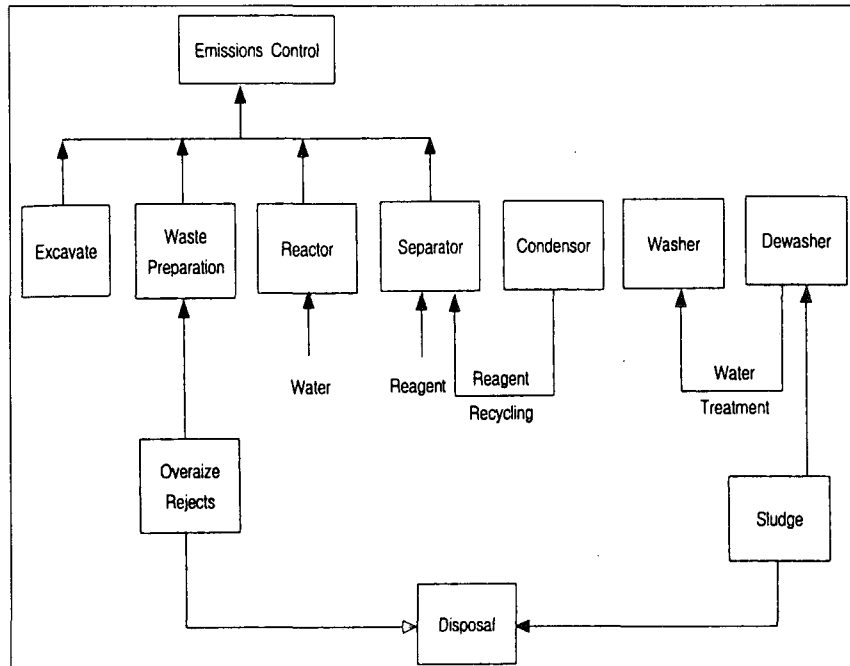


Figure 12. Chemical Oxidation and Reduction

다. 추출 - 처리

(1) 토양세척 (Soil Washing)

토양세척이란 오염토양으로부터 유기물이나 중금속을 제거하기 위해 물리적으로 토양을 씻어내는 것이다. 이 과정을 통해 더 이상의 정화가 필요한 토양의 양을 줄일 수 있다. 즉, 토양세척의 주된 목적은 전체 토양의 정화가 아니라 오염토양의 부피를 감소시키는 것이다.

일반적으로 입자가 작은 토양에 오염물질이 더 많이 분포하므로 입자크기별로 분리해서 오염토양의 부피를 줄인 후 처리하면 더 효율적이다. 예를 들면, 모래나 자갈과 같이 입자가 큰 것보다는 실트나 점토와 같이 입자가 작은 토양에 화학물질이 더 잘 흡착한다. 토양세척은 입자가 크고 깨끗한 토양으로부터 실트와 점토를 분리하는데 도움이 된다. 입자크기가 큰 토양일수록 이 방법의 효율은 커진다. 입자 크기가 >2 mm 인 토양이 80% 이상을 차지하는 오염토양에 이 방법을 적용하면 오염물질과 토양, 그리고 토양과 물 사이의 분리가 효과적으로 잘된다. Figure 13과 Figure 14는 토양세척 과정을 상세히 보여준다.

토양과 화학결합을 하지 않은 오염물질은 토양세척과 같이 물리적인 방법으로도 쉽게 분리할 수 있다. 토양세척 방법을 이용해서 토양에 흡착해있는 유기물, 금속 및 농약 등을 제거할 수 있다. 그러나 토양세척만으로는 오염토양을 완전히 정화하기가 어려우므로 대부분의 경우 다른 정화방법이 뒤따라 이어진다. 일반적으로 생물학적 복원기술, 소각, 고형화/안정화 등과 병행해서 사용된다.

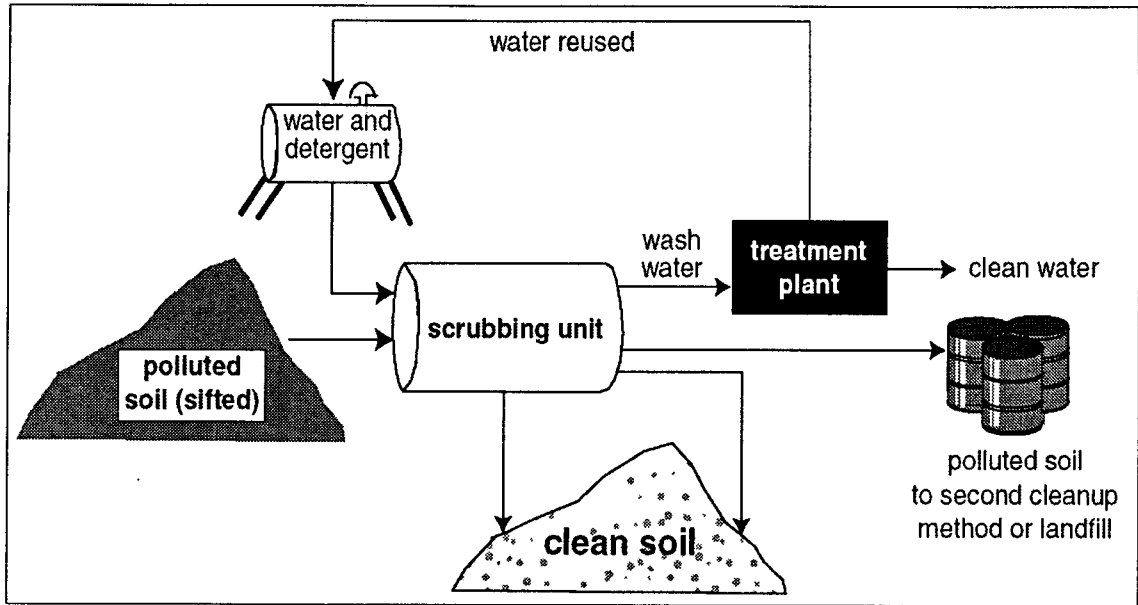


Figure 13. Soil Washing

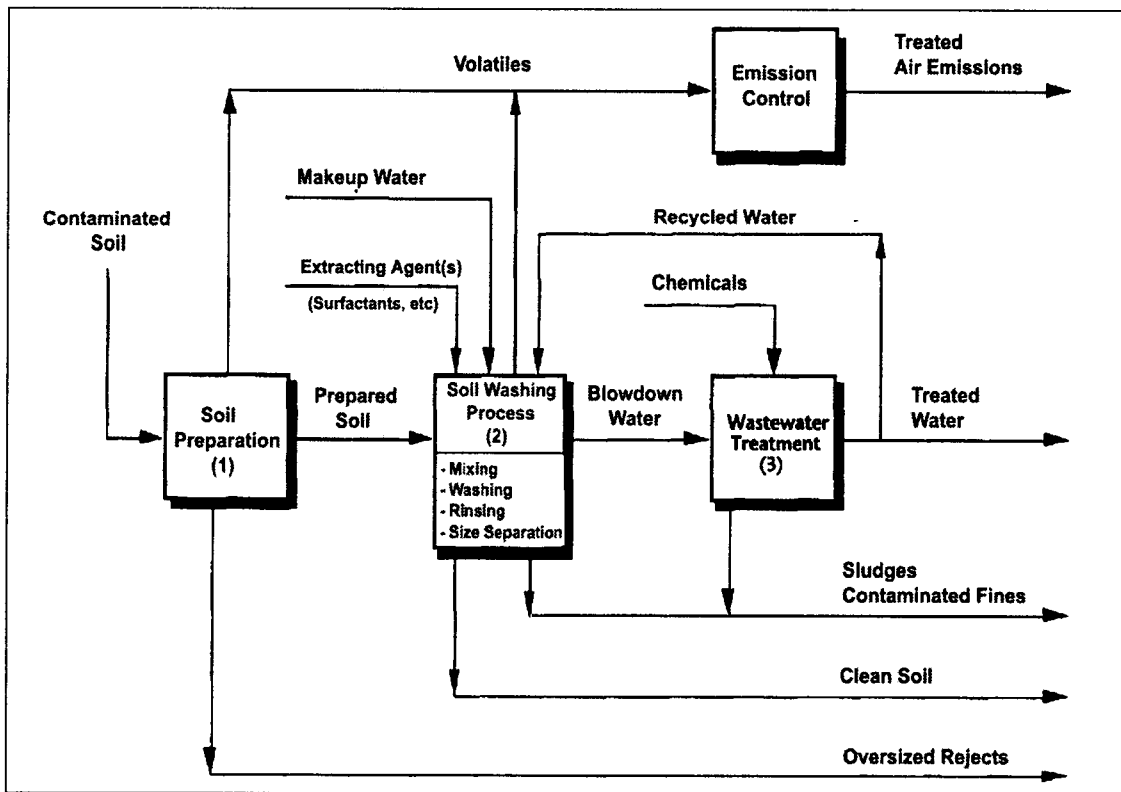


Figure 14. Schematic Diagram of Aqueous Soil Washing Process

오염된 미세입자를 분리하고 난 후 정화된 토양은 원위치에 되돌려진다. 처리 후 토양세척제나 미세토양에 대해서 후처리가 필요하다. 토양세척 후 분리된 폐액은 농축해서 처리하거나 기존 폐수 처리 방법으로 처리하며 중금속을 회수할 수도 있다. 토양세척에 의한 오염물질 제거효율은 다른 기술에 비해 높은 편이며 물질에 따라 99% 이상 제거되기도 한다. 시간당 처리용량은 1-10톤 정도가 경제적이며 처리비용은 비교적 높은 편이다. 오염정도가 낮거나 실트 및 점토의 함량이 높은 토양에 대해서는 경제적이지 못하다.

▶ 토양세척에 적당하지 않은 조건

- 실트와 점토 성분이 40% 이상인 토양
- 복합 오염물질(예, 유기물을 포함한 중금속)로 오염된 토양의 경우
- 오염물질이 토양으로부터 탈착하는데 방해가 되는 조건일 때, 즉 점토함량, 양이온 교환능력, 휴믹산의 함량이 높을 때
- 금속의 용해도가 매우 낮을 때

▶ 소요시간

다음 여러 가지 요인에 따라 걸리는 시간은 달라진다.

- 토양에 함유된 실트, 점토질의 양
- 오염물질의 종류와 양
- 세척기의 크기
- 몇 주 내지 몇 달 걸림

▶ 장점

- 추가 정화작업이 필요한 토양의 부피를 줄여서 정화비용과 오염물질 매립 비용을 줄인다.
- 토양세척은 여러 가지 종류의 오염물질을 제거할 수 있다. 또한 토양이 심하게 오염되어 있을 때 좋다.

**(2) 토양수세법(Soil Flushing)**

토양수세법은 순수한 물 혹은 첨가제가 함유된 물을 토양에 주입하여 오염물질을 지하수로 용해시킨 다음 오염된 지하수를 양수(pumping)하여 처리하는 기술이다. 오염물질을 처리(혹은 회수)한 후 지하수를 다시 오염지역에 주입한다. 투수성이 높은 토양에 적용가능한 경제적인 기술이다. 이 기술을 이용하여 중금속으로 오염된 토양을 처리하는 공정도가 Figure 15와 Figure 16에 나와있다.

오염물질이 포함된 지하수를 하수처리장이나 저류조에 보내기 전에 적절히 처리한다. 또한 재생된 세정액은 세정공정에 재사용한다. 계면활성제를 재생하는 것은 전체 처리 비용을 절감하는데 있어서 중요한 요소이다. 활성탄이나 이온교환수지를 이용해서 세정액을 처리한 후 발생하는 슬러지와 잔존 고형물은 적절하게 처리한 후 매립한다.

현장에서의 제거 효율은 토양의 수리지질학적인 요소와 오염물질의 성분에 따라 다르다. 불포화

대수층에서의 유체 흐름을 제대로 파악하는 것이 제거효율을 높일 수 있는 방법이다. 2차 오염의 차단이 가장 중요한 고려사항이므로 적용 전에 현장조사를 철저히 해야한다.

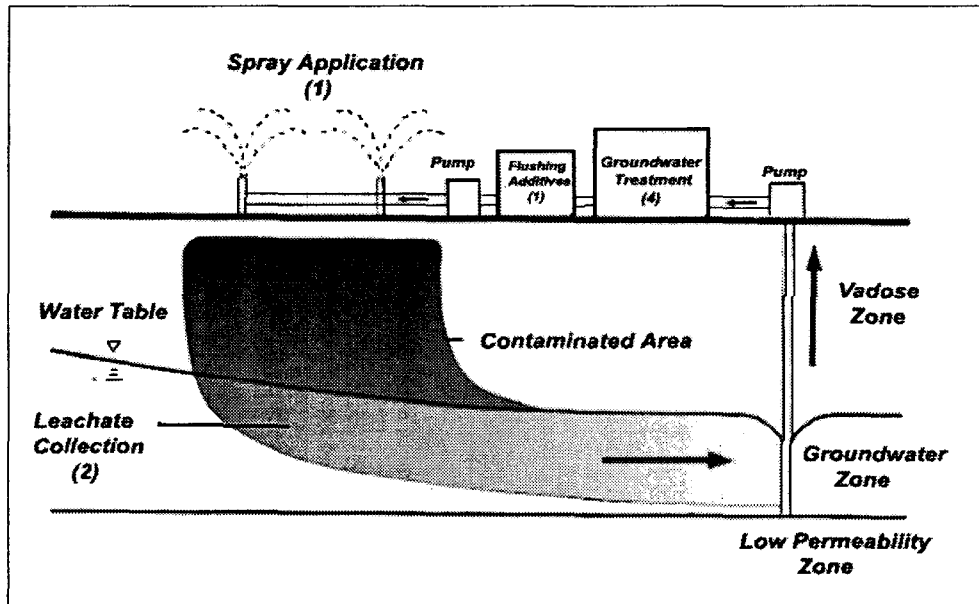


Figure 15. Soil Flushing



Figure 16. Schematic Diagram of In-Situ Flushing Field Test System



▶ 처리물질

주처리 대상물질은 방사능 오염물질을 포함한 무기물질이다. 또한 중금속으로 오염된 토양을 처리하는데도 효과가 좋다. 토양의 입자가 큰 장소에서 쓰기에 좋다.

농약, 휘발성 유기물, 준휘발성 유기물의 처리시 다른 기술에 비해 경제성이 떨어진다.

▶ 제약조건

- 세정액에 의해 2차 오염이 유발될 수 있다.
- 투수성이 낮은 토양을 처리하기 어렵다.
- 오염물질이 다른 지역으로 이동할 가능성이 있다.
- 불균일한 토양 특성으로 인해 오염물질을 완전히 제거하지 못할 가능성이 있다.
- 계면활성제가 토양에 부착되어 토양의 공극을 감소시킬 수 있다.

▶ 영향인자

- 토양의 물리화학적 특성  
 토양의 투수성, 구조, 성분, 공극률, 수분함량, 총 유기탄소, 양이온 교환능력, pH
- 오염물질의 농도 및 분배계수
- 토양과 오염물질의 특성에 따라 적절한 세정액의 종류와 양이 결정된다.

▶ 처리효율

토양수세는 미국에서만 사용하는 기술이다. 12개의 superfund site에서 정화기술의 일부로서 사용되었다. 토양수세법으로 중금속을 제거하고자할 때 각 중금속에 대해 다음 조건에서 적용하면 효과적이다.

- Cr(VI), As(III or V): 철산화물 및 점토 함량이 낮고 pH가 높은 투수성 토양
- Cd: 점토함량 및 양이온 교환능력이 낮고 약산성의 pH인 투수성 토양
- Pb: 산성 모래

**(3) Pneumatic Fracturing**

직접 오염물질을 처리하는 기술이 아니라 투수성이 낮은 오염토양의 처리효율을 향상시키기 위해 사용하는 보조 기술이다. 투수성이 낮거나 압밀된 미사 및 점토층에 균열을 만들기 위해 지표 아래로 압축공기를 주입한다(Figure 17). 토양에 균열이 생기면 토양에 흡착된 오염물질과 추출물질 사이의 접촉을 원활하게 하여 추출효과를 향상시키고 처리효율이 높아진다. 오염된 불투수 대수층에 큰 구멍(정)을 뚫은 다음, 정의 일정 구간마다 미세한 구멍을 뚫어 이 구멍으로 고압의 공기를 분사해서 기존의 균열을 확장시키거나 새로운 균열을 만든다. 이 기술은 지진의 위험이 있는 지역에서는 사용할 수 없다.

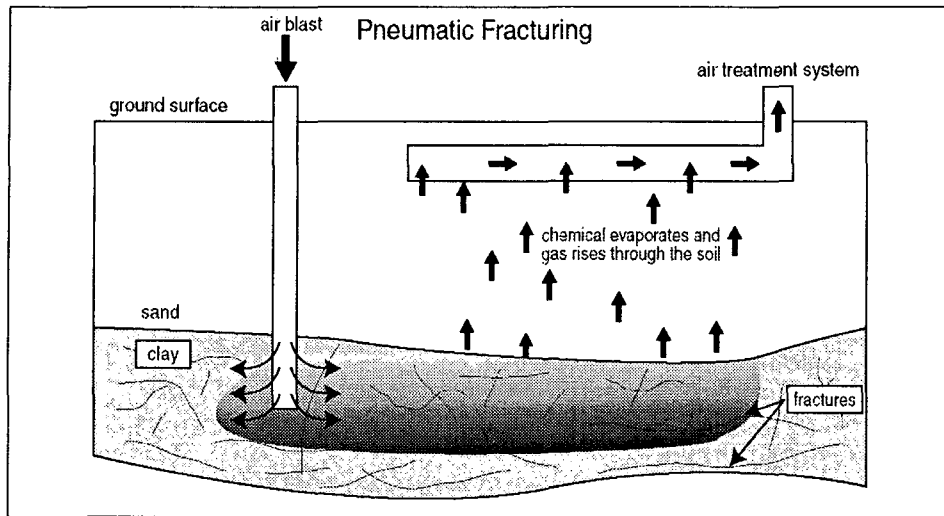


Figure 17. Pneumatic Fracturing

▶ 영향인자

오염물질이 분포되어있는 깊이, 넓이, 농도, 토양의 형태와 특성(구조, 유기물 함량, 투수성, 수분 함유능력, 수분 함량)

(4) 전기동력학적 방법 (Electrokinetic Soil Remediation)

토양에 설치한 두 개 이상의 전극을 통해 전류를 흘려보내 오염물질을 제거하는 방법이다 (Figure 18). 대부분의 토양은 물을 함유하고 있고 일정 정도의 전기전도도를 띠므로 전류를 통하면 토양에 있는 이온물질이 이동한다. 물이 전기분해되면서 양극(anode)은 수소이온과 산소기체가 생성되면서 산성화하고 음극(cathode)은 수산화이온과 수소기체가 생성되면서 염기성화한다. 양극에서 음극 쪽으로 수소이온이 이동하면서 토양표면으로부터 오염물질을 탈착시킨다.

이 방법은 입자가 작고 투수성이 높은 토양에서 효과적이다. 오염물질의 종류와 농도, 토양의 유형 및 구조 등에 따라 오염물질의 이동방향과 이동정도가 달라진다. 이 기법의 효율을 향상시키기 위해 물이나 염 용액을 첨가할 수 있다. (예를 들면 pH를 안정화하기 위해 완충액을 첨가한다.) 전극 가까이에 온 오염물질은 다음 방법으로 제거한다.

- electroplating at the electrode
- precipitation or coprecipitation at the electrode
- pumping of water near the electrode
- complexing with ion exchange resins

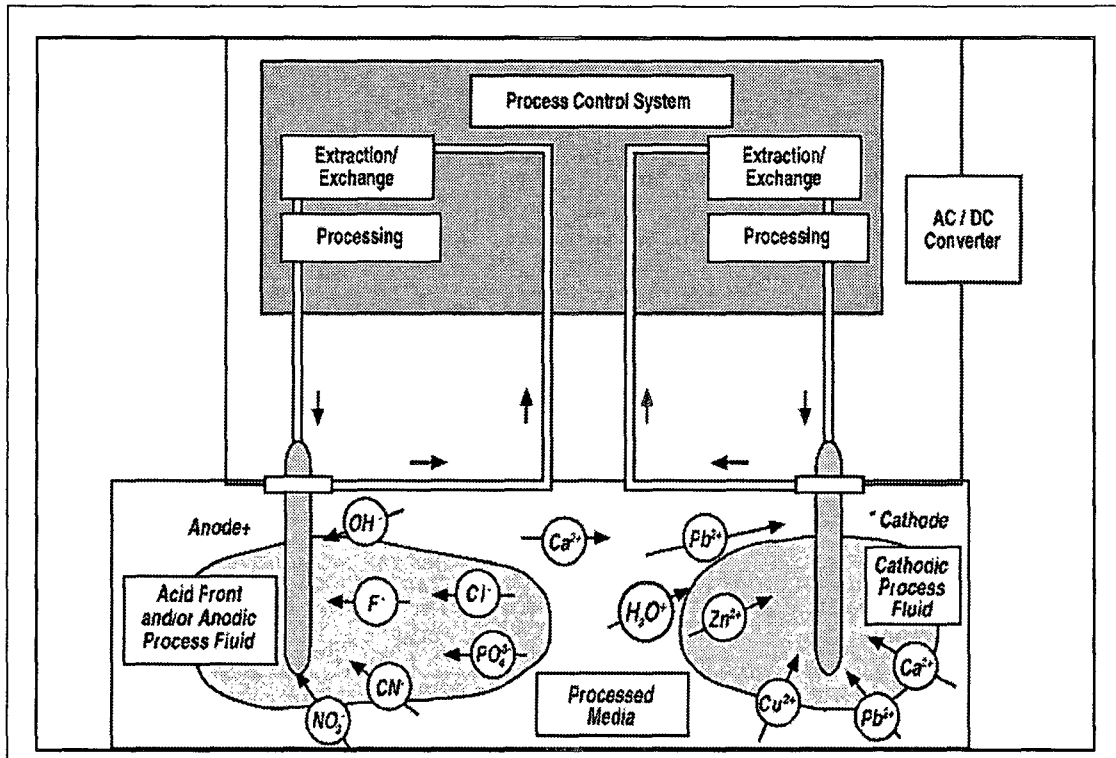


Figure 18. Schematic Diagram of One Electrode Configuration and Geometry Used in Field Implementation of Electrokinetic Remediation

이 방법은 주로 유럽에서 적용되었으며 미국의 superfund site에서도 적용되고 있고 국내에서도 적용된 바 있다. 실험실과 파일럿 규모의 연구 결과는 전기동력학적 방법이 납, 크롬, 카드뮴, 구리, 우라늄, 수은, 아연, PCB, 페놀, 클로로페놀, 톨루엔, TCE, 아세트산 등을 제거하는데 효과적임을 보여주었다.

▶ 단점

- 용액 중에 중금속이 계속 녹아나올 수 있는 산성상태가 지속적으로 유지되어야한다. 그러나 토양의 완충능력(buffering capacity)이 클 때 산성상태가 되기는 어렵다. 또한 토양의 산성화는 환경친화적인 방법이 아니다.
- 정화하는데 시간이 오래 걸린다. 며칠 내지 몇 년이 걸릴 수 있다.
- 제거대상 이온의 농도가 낮고 비대상인 이온의 농도가 높을 때 사용하기 어렵다.
- 정화 장소마다 철, 철산화물, 암석, 자갈 등의 함량이 다르고 토양이 비균질하므로 효율이 달라진다.

(5) 식물정화기법 (Phytoremediation)

식물을 이용하여 하천, 토양 및 지하수 등을 정화하는 환경친화적인 기술이다. 식물정화는 뿌리

가 접촉하는 부분에서만 일어나기 때문에 오염원의 깊이가 얇은 경우에 대해서만 한정적으로 이 방법을 사용할 수 있다(Figure 19). 식물의 종류, 식물의 성장속도, 오염물질의 농도 등도 처리 효율에 영향을 미치는 요인들이다. 이 기법은 현장 적용성이 뛰어나고 다른 생물학적 방법에 비해 20% 이상 경제적이다. 이 방법을 이용해서 유기물과 중금속류를 효과적으로 처리할 수 있으며, 부산물 생성이 적고 환경친화적이다.

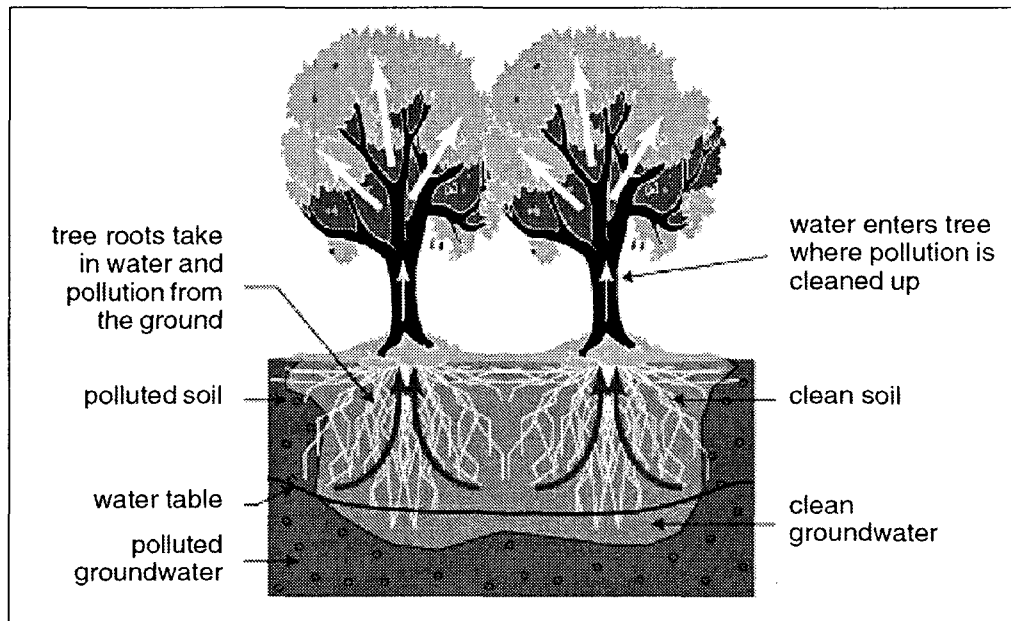


Figure 19. Phytoremediation

오염토양을 정화하는 식물정화기법에는 phytoextraction, phytostabilization, phytostimulation, phytovolatilization, phytotransformation 등이 있다. 식물정화에 사용되는 식물은 해바라기와 같은 1년생 초본류와 계피나무, 포플러, 미루나무, 버드나무 등과 같이 넓은 잎을 가진 식물과 오염지역의 토착식물 등이다. 중금속 오염토양의 정화와 관련이 있는 식물정화기법 두 가지를 살펴보면 다음과 같다.

#### 식물추출(phytoextraction)

오염물질을 식물체내로 흡수·농축시킨 다음 식물을 제거하는 방법이며 주로 오염토양에 함유된 중금속, 비금속, 방사성 동위원소의 제거를 위해 쓰인다. 중금속을 고농도로 축적할 수 있는 식물은 대부분 성장이 느리며, 중금속이 농축된 식물체를 잘 처리해야하는 어려움이 있다. 오염물질이 식물의 뿌리를 통해 흡수되어야 하므로 뿌리의 길이에 따라 제거효율이 달라진다.

#### 식물안정화(phytostabilization)

오염물질이 식물 뿌리 주변에 비활성인 상태로 축적되거나 식물에 의해 이동이 차단됨으로써 오염토양을 정화하는 방법이다. 예를 들면 식물 뿌리 주변 토양의 물리화학적인 조건이 변하면서 중금속이 불용화될 수 있다. 오염토양 및 식물을 제거할 필요가 없고 경제적이며 생태계 복원이 비

교적 쉬운 장점이 있다. 그러나 오염물질이 토양에 그대로 남아있으므로 장기간 관리가 필요하고 오염물질이 식물로 흡수되지 않도록하는 방지책이 필요하다.

▶ 영향인자

- 오염물질 특성: 유기물과 무기물 모두 처리가 가능하다. 그러나 오염물질의 농도가 높으면 그 자체의 독성으로 인해 정화효율이 높지 않다.
- 오염물 제거 깊이: 식물의 뿌리가 뺄 수 있는 1-3m 범위이다.
- 식물 종류: 오염원 및 오염면적에 따라 적절한 식물이 선택되어야한다. 특히 성장이 빠른 포플러 나무는 가장 처리효율이 높은 식물 중의 하나이다.

▶ 제약조건

- 오염 깊이가 얇은 토양에만 적용가능하다.
- 고농도 오염물질의 독성 때문에 처리에 한계가 있다.
- 다른 처리방법에 비해 처리 속도가 느리다.

## 2.2 중금속 오염토양 처리기술의 비교

중금속 오염토양의 정화에 적용가능한 몇 가지 기술의 차이점을 비교해서 Table 3에 정리했다.

Table 3. 중금속 오염토양 복원기술 평가

	격리저장	고형화/안정화	유리화	전기동력학적 방법	식물정화 기법
환경 영향	-중금속 확산 감소 -영구 복원 아님	-10-100%의 부피 증가 -물과 공기에 의한 오염물질 방출을 감소	-효과적으로 영구 복원 -금속을 유리화된 고체로 불용화해서 부피감소	-토양의 산성화를 촉진할 수 있음	-환경친화적
안정성	-지하수 오염에 대한 장기적인 감시 필요	-장기간 안정성에는 문제	-불활성 물질을 만들어 용출성을 낮추므로 안전	-오염물질을 제거하므로 안전 -정화장소에 따라 효율의 차이가 큼	-식물뿌리가 접촉하지 못하는 부분의 정화 불가
실용성 및 적합성	-수평차단을 제외하고 기실용화됨	-실용성과 신뢰성 있음 -다양한 오염물질의 경우 결합제 선정에 어려움	-pilot 단계의 실험필요 -조작에 특별한 기술이 필요 -상업적 적용의 한계 -좁은 오염지역에 대해 적용 가능	-유럽에서는 현장에 적용하고 미국에서도 시행되었으나 아직 실용화 되지 않음	-현재 pilot 단계 연구중

Table 4에는 중금속 오염토양을 정화하는 각 기술에 필요한 비용의 범위를 정리했다. 격리저장 및 식물정화기법은 다른 정화기법이 비해 매우 경제적이다.

Table 4. 중금속 오염토양 처리기법의 비용 비교

처리 방법	비용 (\$/ton)
Slurry Wall and Capping	10-90
Permeable Reactive Barrier	60-245
Solidification/Stabilization	60-290
Vitrification	400-870
Soil Washing	60-245
Soil Flushing	60-163
Phyrometallurgical	250-560
Electrokinetic	Little information
Phytoremediation	10-35

### 2.3 중금속 오염토양처리 기술의 국내외 동향

선진 외국에서는 일찍부터 오염우심지역(Redfields)과 재개발지역(Brownfields)의 정화에 주력하고 있으며, 저비용 자연친화적 혁신기술(ex. PRB, phytoremediation 등) 개발을 위한 연구가 활성화되어 있고 일부 기술은 이미 상용화 단계에 이르러있다. 이러한 국제적 기술개발 동향에 비해서 국내기술수준은 아직까지 외국의 기술을 도입하고 활용하는 수준에 머물고 있다.

#### 가. 국내 기술개발 동향

국내의 중금속 오염토양 관련연구는 몇 년 전까지만 해도 거의 그 사례를 찾을 수 없을 정도로 미미한 정도였다. 이는 기본적으로 유해폐기물로 인해 파생되는 위해성에 대한 사회적 인식이 낮았고 토양 오염과 관련된 정부 차원 또는 상업적인 기술 수요가 거의 전무하였기 때문이었다.

환경부는 광미의 유실 등으로 주변 토양이 중금속으로 오염될 우려가 큰 158개 광산을 중점관리하고 있으며 오염도가 높은 광산에 대해 우선적으로 방지사업을 추진하고 있다. '95년부터 '01년 말까지 환경부의 토양오염 방지사업 추진실적은 19개 광산, 총사업비 250억원(국고보조 50% 포함)이다. 또한 2002년도에는 3개 광산에 대하여 총 사업비 5,424백만원을 투자하여 사업을 추진하고 있다. 사업비는 개소당 평균 13억원이다. 앞으로도 정부는 토양오염이 심한 폐금속광산 주변의 토양오염방지사업을 연차적으로 확대 추진할 계획이다. 그런데 모든 광산에 대해 옹벽을 설치하고 복토를 하는 단순 토목공사 차원에서 사업이 행해지고 있어서 여러 가지 문제가 발생할 수 있다. 예

를 들면 지하수로 중금속이 용출될 가능성을 배제할 수 없다.

국내 중금속 오염토양을 처리하기 위해 다음과 같은 기법이 실험실 수준에서 혹은 파일럿 단계에서 시도되었다.

오염토양의 중금속을 고정화/안정화하기 위해서 광미에 시멘트를 이용한 고정화 실험과, 황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}$ ), 황화수소나트륨( $\text{NaHS}$ )을 이용한 금속화합물 침전 실험을 수행한 적이 있다. 또한 비소( $\text{As}$ ) 불용화 실험으로 염화제2철( $\text{FeCl}_3$ )과 과산화수소수( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 이용한 파일럿 연구를 수행하였다. 아직도 중금속을 불용화하는 기술에 대한 국내 연구는 매우 미흡한 편이다.

화학적 처리로서 국내에서는 산·알칼리를 침출액으로 이용하고, 황화나트륨

( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )과 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )을 침전제로 사용해서 비소를 제거하는 방법이 제안되었다. 이 방법은 비경제적이며 처리수가 과다 발생하는 문제점이 있었다. 그리고 석회석을 이용해서 광미를 중화하거나 흡착에 의한 중금속 오염방지 실험이 시도되었다. 전기화학적 방법으로는 전기동력학적 방법(electrokinetics)을 들 수 있는데, 광미내 중금속 처리에 이 기법을 적용한 바 있다.

국내에서 폐석의 효율적인 저장처리를 위한 실내모형실험 연구가 수행되었고 비소 불용화를 위해 매립시 광미와 석회석을 교차 시공하는 방법이 제시된 바 있으나, 국내에서 이러한 광산폐기물 저장모델에 대한 연구는 미비하다. 폐광산의 광미로 인한 지하수 오염과 농경지 오염 피해를 막기 위해 soil-cement 차수벽이 시공된 사례가 있으나, 투수성 반응벽체 기술이 적용된 사례는 없다. 국내에서 연구되고 있는 반응벽체 공법은 실험실 단계이며, 철 분말을 이용한 난분해성 유기 화합물 질의 처리에 집중되고 있다.

광미를 콘크리트용 잔골재, 또는 고기능성 폴리머, 시멘트 모르타르용 골재로 활용하기 위한 가능성이 검토된 바 있다. 그러나, 활용가능 물질의 질, 운송비용 등의 경제적 문제와 환경오염 가능성을 갖고있다.

#### 나. 국외 기술개발 동향

선진외국의 기술수준은 개념정립 단계를 벗어나 기업화 및 기술의 안정화 단계에 있다고 판단되며, 부분적으로 해결해야 하는 기술도 있지만 방지기술이 현장처리에 실적용되고 있다.

미국은 1980년대 CERCLA(일명 Superfund) 제정이래 토양/지하수 정화에 엄청난 노력과 비용을 투자하여 온 결과, 2000년에 이르러 오염우심지역(Redfields)의 우선순위(NPL)에 의한 정화가 많은 성과를 거두었으며 많은 project가 진행중이다.

유럽은 오염된 토양의 정화를 위해 국가적인 차원에서 적극적으로 재생 및 복원 사업을 추진함은 물론 기술의 연구, 개발에도 많은 노력을 하고 있다. 최근에는 오염물질의 종류 및 부하에 대응하는 복원 기술에 있어서 미국과 큰 차이가 없으며 기술 개발의 핵심적인 방향은 경비절감형 처리 기술 개발이다.

많은 superfund site에서 격리저장 방법을 적용해서 오염을 방지하고 있으며 기타 처리기술과 병행해서 적용한다. 쇠우기(caps), 수직차단벽(vertical barriers), 수평차단벽(horizontal barriers)용의 다양한 차단체가 이미 상업화되어 있다. 그러나 외국에서도 폐광산 실제 현장에 반응벽체 기술을

사용한 경우는 거의 없다.

시멘트, 석회, 점토 등의 무기성 결합제나 유기성 결합제를 이용해서 많은 현장실험을 했고, 결합제와 첨가제의 효과에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 다양한 고형화/안정화 기술이 이미 상업화되어있다. 그리고 열이나 plasma를 이용하여 중금속 오염토양을 유리화하는 방법도 실용화 단계에 있다.

산화 환원, 중화, 흡착 및 이온교환, 침전 등의 반응을 이용해서 다양한 중금속을 처리하고 있다. (예) 미국의 Richmond Hill 광산(폐석에 석회석 첨가 후 자연정화), 일본의 구송미 광산(산성폐수를 산화, 중화, 침전으로 정화), 미국 Crystal 광산(산성폐수를 산화, 중화, 침전으로 정화).

일본에서는 광산폐기물을 건설자재로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되어, 현재 도로포장재, 보도블럭 등 건설자재로 유용하게 쓰이고 있는 중이다.

### 3. 결 론

국내 중금속 오염토양 정화 및 복원 기술은 선진국에 비해 크게 뒤떨어져 있으며, 오염토양에서 발생하는 오염물질의 제거, 확산방지, 오염물질의 제거 후 자연생태계 복원 등의 기술이 종합적으로 시도된 바 없다. 현재 사용중인 기술은 오염된 토양을 처리하는 일시적인 방법에 불과하여 좀더 장기적인 관점에서 오염원을 완전히 제거할 수 있으며 한국적 지형과 오염특성이 반영된 기술이 개발되어야할 것이다. 앞에서 설명한 기술들 중 실험실에서 성공적이었다고 해도 국내 현장에 적용 가능하지 않은 처리기술도 있다. 모든 중금속과 토양에 대해 보편적으로 사용할 수 있는 한 가지 토양정화방법을 말하기는 어렵다. 대신에 정화할 토양의 상황에 맞는 방법 하나를 고르거나 몇 가지를 조합해서 쓰는 것이 필요하다. 그리고 오염토양에 들어있는 중금속의 특성이 서로 다르므로 특정 정화기술을 적용할 때 중금속의 물리화학적인 그리고 지질학적인 조건을 반드시 고려해서 전문적으로 처리해야한다. 앞으로 환경친화적이면서 동시에 효과적인 토양 정화방법을 개발하고 정착시키기 위해 지속적인 노력을 기울여야할 것이다.



<참고문헌>

과학기술부, 폐광산 복원기술, 1999.

국립환경연구원, 오염토양복원기술 및 제도발전에 관한 연구 용역 제 3권, 1997.

환경부, 오염토양/지하수 정화기술 개발, 1997.

환경부, 토양복원 기술 및 사례집, 2002.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., Remediation technology for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60:193-207, 2001.

U.S. EPA, Guide for Conducting Treatability Studies Under CERCLA: Soil Washing Interim Guidance. EPA-540-2-91-020A, September 1991.

U.S. EPA, Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils. March 1997

U.S. EPA, Engineering Bulletin: Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb. EPA-540-S-97/500, August 1997.

U.S. EPA, Presumptive Remedy for Metals-in-Soil Sites. EPA-540-F-98-054, September 1999.

U.S. EPA, Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites. EPA-542-R-00-010, September 2000.

U.S. EPA, Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Tenth Edition). EPA-542-R-01-004, February 2001.

U.S. EPA, A Citizen's Guide to Phytoremediation. EPA-542-F-01-002, April 2001.

U.S. EPA, A Citizen's Guide to Soil Washing. EPA-542-F-01-008, May 2001.

U.S. EPA, A Citizen's Guide to Pneumatic Fracturing. EPA-542-F-01-015, May 2001.

U.S. EPA, A Citizen's Guide to Capping. EPA-542-F-01-022, December 2001.

U.S. EPA, A Citizen's Guide to Solidification/Stabilization. EPA-542-F-01-024, December 2001.

U.S. EPA, A Citizen's Guide to Vitrification. EPA-542-F-01-017, December 2001.

Virkutyte, J., Sillanpaa, M., Latostenmaa, P. Electrokinetic soil remediation-critical overview. *Science of the Total Environment* 289: 97-121, 2002.