

생물학적으로 향상된 동전기 처리를 이용한 사격장 오염토양 정화 현장실증 연구

Field application on bioelectrokinetic remediation of shooting range soil

권영호¹⁾, Young-ho Kwon, 김병규¹⁾, Byeong-kyu Kim, 김정래¹⁾, Jeong-rae Kim, 김정연¹⁾, Jeong-yeon Kim, 오희진¹⁾, Hee-jin Oh

¹⁾ 한라건설 기술연구소, R&D Center, Halla Engineering and Construction Corp.

개요(SYNOPSIS) : 본 연구는 군부대 사격장의 중금속 오염토양에 대하여 생물학적 용출기술(BT)과 전기동력학적 기술(ET)의 통합공정의 적용성 평가 연구에 대한 것이다. 사격장 오염 토양의 경우 사격에 의해 탄두가 피탄지에 박히면서 오염토양 내에 잔존하여 탄두를 구성하는 주성분인 납과 구리 등에 의해 지속적인 오염원으로 작용하는 특징을 가진다. 따라서 사격장 토양오염정화를 위해서는 이 탄두를 물리적으로 선별하는 물리적 선별공정을 전처리공정으로 수행한 후 인공적으로 조성된 셀에 통합공정 적용성 평가를 위한 현장실증시험을 수행하였다. 생물학적 용출을 통해 토양내 잔류하는 중금속을 이온화시켜 이동성을 크게 한후 전기동력학적 기술을 통해 토양내에서 전해질로 이동시켜 최종적으로 전해질을 처리하는 시스템으로써 공정 모니터링결과 납과 구리 모두 주목할 만한 제거효율을 얻을수 있었다. 오염물질별 공정 적용성 평가결과 납의 경우 황산화박테리아에 의해 이온화가 되지만 황산화박테리아의 생장 부산물인 황산염이온(SO_4^{2-})과 반응하여 안정성이 큰 Anglesite(PbSO_4)를 형성하므로 전체적인 제거효율이 저하되는 것을 확인하였고 기타 미생물을 이용한 생물학적 용출기술 연구의 필요성을 확인하였다. 구리의 경우 황산염박테리아를 이용한 생물학적 용출공정 및 전기동력학적 처리공정의 통합공정을 통해 주목할 만한 제거효율을 얻을수 있었으며 통합공정의 효율성을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통하여 미생물학적 용출기술과 전기동력학적 기술의 통합공정은 현장특이성(Site-specific) 확인후 적용가능성이 있음을 확인하였다.

주요어(Key words) : Bioremediation, Electrokinetics, hybrid, shooting range, heavy metal removal, contaminated soil

1. 서 론

전국의 클레이 사격장 및 군 관련 사격 연습장의 오염은 주로 피탄지 부근의 탄두에 의해 발생하고 있으며, 사격장 토양은 탄두를 구성하는 주성분인 납과 구리 등에 의해 지속적인 오염원으로 작용하는 특징을 가진다. 이러한 탄두에 의한 오염은 통상의 토양오염과는 다른 특성을 보이며, 자연적으로 분해되지 않고 오랜 기간 동안 토양에 잔류해 토양 및 지하수를 오염시키며, 지하수 등을 통해 생태계로 유입되어 동식물 및 인간에 유해하게 작용하게 된다. 사격장 토양오염정화를 위해서는 오염원으로 작용하는 탄두를 물리적으로 선별하는 전처리공정을 수행하여야 하며, 그 이후 토양에 대한 오염처리를 진행하여야 한다. 본 연구에서는 생물학적 용출 및 전기동력학적 처리기법의 실증시험을 위하여 지속적인 오염원으로 작용하는 탄두를 제거하기 위한 선별공정을 실시하였으며, 탄두가 제거된 토양을 대상으로 생물학적 용출 및 전기동력학적 공정을 적용하였다. 생물학적 용출을 통해 토양 내 오염 중금속을 이온화시켜 이동성을 크게 한 후 전기동력학적 기술을 적용해 토양에서 전해질로 이동시켜 최종적으로 전해질을 처리하는 통합

공정 실증시험을 수행하였으며, 이를 통해 본 기술의 현장 적용성을 평가하고자 하였다.

2. 시험방법 및 운전조건

2.1 사격장 현황 및 토양 특성

본 시험부지는 경기도 파주시 민통선 통제구역 내에 위치한 즉각조치 사격장으로 81년도부터 소화기 사격장으로 사용되어 피탄지 주변에 중금속 토양오염이 발생하였다. 주요 사용화기는 K-1, K-2 5.56mm 보통탄이며 인접부대 철수에 따라 2005년도부터 실질적으로 사용이 중지된 상태이다. 격발장 및 폐타이어, 흙주머니를 쌓아올린 피탄지 등이 있으며, 부지면적은 약 400m²이다. 토성은 모래 14.2%, 실트 67.9%, 점토 17.9%으로 실트가 큰 비중을 차지하고 있으며, 지하수위는 약 GL-1.4~3.5m로 나타났다. 사격장 부지 내 표토와 심토, 주변 산 토양을 조사한 결과 피탄지 및 피탄지 후방의 절개지 일부 토양을 중심으로 집중적인 오염을 나타내었다. 토양의 전함량 분석결과 납(Pb)이 최대 3,219mg/kg이었으며, 구리(Cu)의 경우도 최대 220mg/kg으로 나타났다. (토양오염 우려기준 '1지역' 기준치 : 납 200mg/kg, 구리 150mg/kg)

2.2 현장실증부지 조성 및 시험방법

본 현장실증 부지는 사격장으로 사용되어 피탄지 표토층에는 육안으로도 확인되는 산화된 납탄 파편이 다수 존재하였으며, 이 납탄들이 지속적인 오염원으로 작용한다. 그러므로 토양정화 시 오염원으로 작용하는 납탄 파편을 제거하는 전처리 공정이 필수적이다. 본 연구에서는 습식선별, 건식선별, 중액선별 등을 고려하였으며 선별의 효과 및 제거효율은 중액선별이 가장 좋은 것으로 나타났으나 현장부지 특성, 현장설치, 운전 및 연구목적 등을 고려하여 건식선별을 채택해 납탄을 제거하였다.

전극 설치는 현장적용을 고려하는 확장성을 가지며, 본 현장실증에서는 그 일부를 모사하여 그림 1과 같이 설치하였다. 양극 전극관 6개당 음극 하나를 설치하여 비활성지역이 최소화되고 효율이 극대화 되도록 하였다. 양극 전극관 10개, 음극 전극관 2개를 설치하였으며, 전극관의 길이는 1.5m, 전극 간격은 1m, 오염토양 심도는 1.0m로 총 5.2m³의 토양을 대상으로 하였다(그림 2). 전해질 용액의 pH는 질산(HNO₃)을 이용하여 항시 2 이하로 유지하였으며 정화운전기간은 총 100일(1,920시간)이다.



그림 1. 현장설치

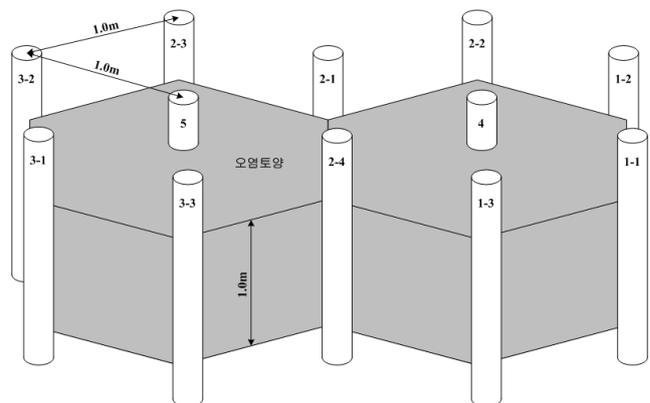


그림 2. 전극배열 모식도

현장토양은 지하수위가 낮고 투수계수가 다소 높은 편이어서 운전 중 전극관에서의 전해질액 유출이

발생할 것이라 판단되어 이를 방지하기 위해 전극 외관과 내관 사이에 카울린을 충전하였다(그림 4). 카울린은 전해질의 수리적인 흐름을 차단하고 전기삼투에 의한 흐름은 가능하게 하므로 토양으로의 전해질 유출을 최소화한다. 또한 각각의 전극관은 카울린의 유출을 막으면서 용액 및 기타물질은 통과할 수 있도록 여과포(통기도 $2.0\text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{sec}$)를 감싸서 설치하였다.(그림 3) 각각의 전극관은 양극 및 음극 전해질탱크와 연결되어 전해질 용액을 주입, 추출 하였으며, 수위센서 및 펌프제어시스템을 이용하여 전극관 내의 적정한 수위를 유지하였다. 전극관 내의 전해질 용액은 자연수위 및 펌프를 활용하여 충분히 순환시켜 중금속의 침전물 형성을 방지하였다. 양극 전극부는 수위조절센서 및 유입/유출 배관은 세 개의 분지를 가진 전극에만 설치되어 수위가 제어되며, 분극관을 통해 세 개의 전극관으로 전해질이 공급되어 항시 동일한 수위를 유지함으로써 전해질 유입, 유출의 효율성을 극대화 하였다.



그림 3. 여과백 결합



그림 4. 카울린 충전 및 내전극관 설치

전기동력학적 처리공정을 위하여 전원공급장치를 설치하였으며 초기에는 토양내의 전기저항이 높아 110V의 정전압으로 운전하였다. 공정이 진행됨에 따라 토양 내 함수량 증가, 이온의 이동성 증가 등에 따라 전기저항이 감소하게 되므로, 이에 따라 전류가 일정 전류(4A)에 도달하게 되면 정전류로 전환하여 운전하였다. 미생물학적 용출처리공정을 위해 미생물 혼양탱크를 설치하여 배지(ATCC medium 125)를 조성하고 *A. thiooxidans* 농화액을 접종하여 황산화 박테리아를 혼양하였다. 미생물 혼양액은 초기에 토양에 주입되었으며, 미생물학적 용출공법 적용에 의한 효율성은 토양시료를 채취하여 연속추출법(sequential extraction method)을 통해 중금속의 존재형태를 파악하였다.

3. 시험결과 분석

현장실증 결과분석을 위해 토양 pH 및 함수율, 전기적 특성(전압, 전류), 전기삼투, 전해질 용액의 액성변화 측정, 토양 내 중금속 제거효율 측정 등을 실시하였다. 생물학적 용출공정을 적용한 초기분석 결과 구리의 경우 이동성이 증가되었으나, 납은 이동성이 저하되고 있는 것이 확인되었다. 생물학적 용출공정의 현장실증 설계인자를 도출하기 위한 실내실험결과 황산화 기작이 과도하게 일어났을 때 생물학적 용출단계에서 많은 양의 황산염(SO_4^{2-}) 이온이 발생하게 되고 이것이 토양으로부터 용출된 납(Pb^{2+}) 이온과 만났을 때 황산납(PbSO_4)으로 재침전되는 현상을 알 수 있었다. 따라서 생물학적 용출공정의 적용시에는 오염물질별 특성에 따른 미생물의 종류 선택 등에 신중한 접근이 필요하다. 전기동력학적 공정을 진행함에 따라 토양 pH는 4.45에서 3.16으로 감소하였으며 이는 침전방지를 위한 산성 전해질용액과 전기분해로 발생된 수소이온의 전기이동으로 인한 결과로 보여진다. 토양 산성화는 양이온성 중금속 오염물질의 탈착과 용해 등의 반응을 촉진하여 오염물질 제거에 유리한 환경을 조성하게 된다. 토양의

함수량은 4.5%에서 23.7%까지 증가하였으며, 이는 전기삼투에 의한 토양 내 공극수가 이동한 것으로 토양의 함수량이 증가할수록 전기저항이 감소하므로 전체 전력소모량도 감소하게 된다. 초기에는 전기저항이 높아 110V로 운전하였으며, 점차 저항이 감소함에 따라 4A의 정전류로 운전을 진행하였다. 약 33일 후 침전물이 발생하여 일시적으로 전압이 급격히 증가하는 현상이 발생되었으나 운전이 진행됨에 따라 저항이 줄어들어 전압은 점차 감소하였다. 전극과 토양사이의 전압 즉 충전재에 걸리는 전압은 전체 전압 중 다소 높게 나왔으며, 일정하게 유지되다가 운전이 진행함에 따라 점차 감소되는 경향을 보인다. 충전재에 걸리는 전압이 높은 이유는 음극으로 갈수록 전류밀도가 높아져 중금속 오염물질이 집중적으로 농집되면서 음이온과 반응하여 침전물을 형성하기 때문으로 보인다. 공정완료 후 충전재의 중금속 농도를 분석해 본 결과 구리는 78.4~479.8mg/kg, 납은 247.4~335.4mg/kg으로 나타나 구리는 다소 높으며 납은 다소 낮게 나타났다. 이는 구리의 이동성이 높아 충전재에 먼저 침전물을 형성하였기 때문으로 보인다. 음극의 전해질 용액은 물의 전기분해 반응으로 인해 수산화이온이 지속적으로 발생하기 때문에 침전을 방지하기 위해 주기적으로 질산용액(HNO₃)을 첨가하여 pH를 2 이하로 유지하였다. 전해질 용액의 전기전도도(EC)는 운전안정기인 약 70일 이후 지속적으로 증가하는 경향을 보이며, 이는 전기삼투 및 전기 이동에 의해 토양 내 중금속의 이동이 활발해진 것으로 추정된다. 음극 전해질 용액 내 납의 농도는 최대 52.9mg/l, 구리는 11.6mg/l로 나타났으며 운전이 지속되며 점차 증가하는 경향을 보이는데 이는 토양 내 존재하는 중금속이 전기동력학적 공정에 의해 토양으로부터 제거되어 전해질 용액으로 이동되는 것으로 보인다. 양극 전해질 용액 내 납과 구리 농도는 최대 0.9mg/l로 거의 증가하지 않았으며, 이는 전기이동에 의한 양극으로의 중금속 이동이 높지 않음을 알 수 있다.

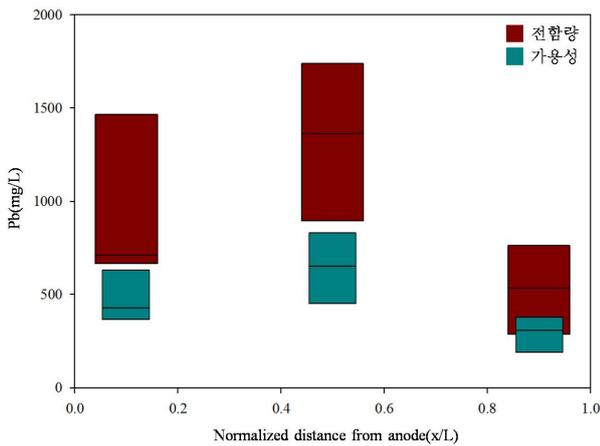


그림 5 전극거리에 따른 토양 내 Pb 농도

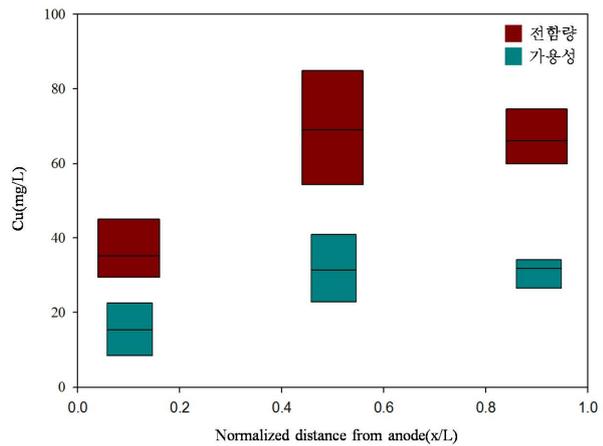


그림 6 전극거리에 따른 토양 내 Cu 농도

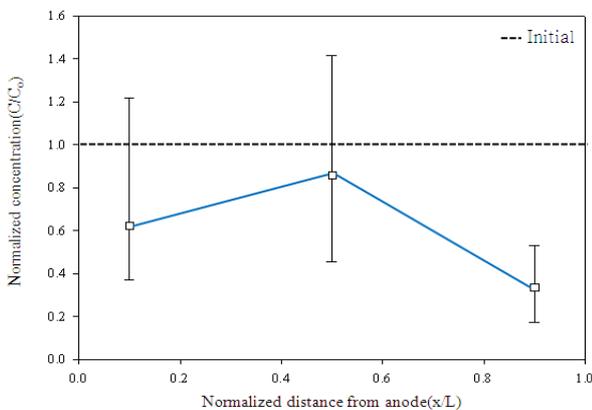


그림 7 전극거리에 따른 Pb 제거효율

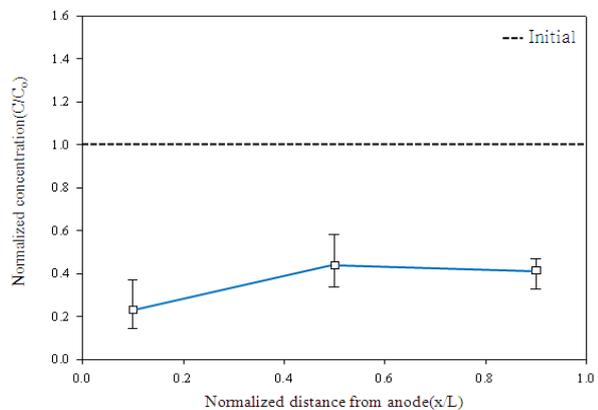


그림 8 전극거리에 따른 Cu 제거효율

토양 내의 중금속 제거효율을 파악하기 위해 자체분석 5회, 실증평가 2회로 총 7회의 토양 시료채취를 실시하였으며, 그 결과 납은 39.5%, 구리는 63.8%의 제거효율을 나타내었다.(그림 7, 8) 토양의 납 및 구리의 농도변화는 그림 5, 6과 같이 나타났으며, 전함량 분석의 경우 농도가 저감되었으나 납의 산가용석 분석의 경우 오히려 379% 증가함을 볼 수 있다. 이는 고정화된 납이 전기동력학적 공정 진행 중 이동성이 높은 형태로 변질되어 전함량은 감소하고 산 가용성이 증가하는 것으로 볼 수 있으며, 운전이 지속된다면 더욱 높은 제거효율을 볼 수 있을 것으로 판단된다. 운전이 진행됨에 따라 전극의 거리에 따라 납 및 구리의 농도가 변화되는 것을 볼 수 있는데 납의 경우 음극에 가까운 토양의 전류밀도가 높아 음극부터 납의 제거가 이루어진 것으로 보이며 점차 양극쪽의 납 이동이 계속되면서 중간부위의 토양 농도가 높아진 것으로 보인다. 추후 운전이 지속될 경우 양극 근처의 납 이동 계속 전체 납 농도가 낮아질 것으로 보이며, 구리의 경우 이동성이 높으므로 양극에 가까운 토양의 구리가 이동되어 음극 부위의 농도가 높아진 것으로 판단된다.

최종 시료의 연속추출 결과를 보면 음극에 가까울수록 1, 2 단계의 납 농도가 감소하는 것을 볼 수 있으며 이는 전류밀도가 높은 음극부터 1, 2단계의 납이 급격히 감소되는 것을 알 수 있다(그림 9).

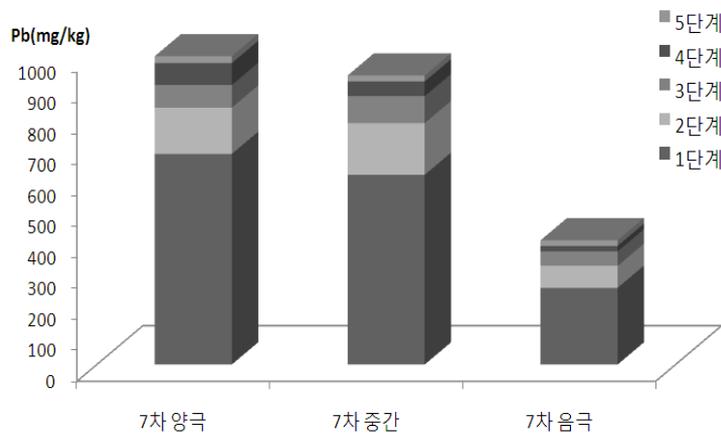


그림 9 최종 시료 납(Pb)의 연속추출법 분석 결과

4. 결론 및 고찰

본 연구는 중금속으로 오염된 사격장을 대상으로 하였으며, 중금속을 이온화시켜 이동성을 크게 하는 생물학적 용출공정과 이온화된 중금속을 토양으로부터 전해질로 이동시켜 제거하는 전기동력학적 처리공정의 통합 현장실증시험을 수행하여 현장적용성을 평가하였다. 현장실증시험 결과 중금속의 종류에 따른 제거효율의 편차가 나타났으나 주된 오염 중금속인 납과 구리 모두 이동 및 제거가 확인되어 추후 공정이 지속된다면 충분한 제거효율을 보여 본 기술의 현장적용이 가능함을 확인하였다. 오염물질별 공정 적용성 평가결과 구리의 경우 황산화박테리아를 이용한 생물학적 용출공정 및 전기동력학적 기술의 통합공정을 통해 주목할 만한 제거효율을 보임으로써 통합공정의 효율성을 확인할 수 있었으나, 납의 경우 황산화박테리아에 의해 이온화가 되지만 황산화박테리아의 생장 부산물인 황산염이온(SO₄²⁻)과 반응하여 안정성이 큰 Anglesite(PbSO₄)를 형성하여 전체적인 제거효율이 저하되는 것을 확인함으로써 황산화 미생물과 납의 연관성에 대한 추가 연구와 기타 미생물을 이용한 생물학적 용출기술 연구의 필요성을 확인하였다. 본 연구를 통하여 미생물학적 용출기술과 전기동력학적 기술의 통합공정은 오염 중금속의 종류 및 형태 등 현장특이성(Site-specific) 확인 후 적용하여야함을 확인하였으며 이에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구과제는 환경부가 주관하고 한국환경산업기술원에서 시행하는 GAIA Project(토양·지하수 오염방지 기술개발사업) 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 김호식, 최상일(2008), “사격장 납 오염토양 복원을 위한 토양세척시 HCL과 EDTA의 영향 연구”, **한국지하수토양환경학회지**, 제 13권, 제 1호, pp.60~66.
2. 임태호, 김유택, 이기강, 김영진, 강승구, 김정환(2002), “점토광물에 의한 중금속 흡착 특성”, **한국세라믹학회지**, 제 39권, 제 7호, pp.663~668.
3. 이근영, 김경용, 김순오(2009), “생용출과 전기동력학을 연계한 통합기술을 이용한 비소 오염 토양의 정화”, **한국지하수토양환경학회지**, 제14권, 제 2호, pp.33~44.
4. 정찬호, 김수진(2003), “점토의 중금속 흡착에 대한 통계모델링”, **대한지질공학회**, 제 13권, 제 3호, pp.369~378.
5. 한상재, 김수삼, 김병일(2007), “납으로 오염된 클레이 사격장의 원위치 동전기정화 복합공법”, **대한토목학회논문집**, 제 27권, 제 4호, pp.255~262
6. 한상재, 김병일, 이정철, 김수삼(2003), “중금속으로 오염된 사격장토의 동전기 정화 - 실내 파일럿 실험 중심으로-”, **한국지하수토양환경학회**, 추계학술발표회, pp.69~72.
7. Keun-Young Lee, Ki-Rak Kim, Byung-Tae Lee, Ju-Yong Kim, Kyoung-Woong Kim, Soon-Oh Kim(2009), “Evaluation on the Feasibility of Microbially Enhanced Electrokinetic Removal of Multiple Heavy Metals from Tailing Soil”, *Separation Science and Technology*, Vol. 44, No. 10, pp. 2322~2340