

우리나라 현존 토양정화 기술의 해양오염퇴적물 정화사업 적용 가능성 검토: 중금속 Feasibility of Present Soil Remediation Technologies in KOREA for the Control of Contaminated Marine Sediment: Heavy Metals

김경련[†] · 최기영 · 김석현 · 홍기훈
Kyoungrean Kim[†] · Ki-Young Choi · Suk-Hyun Kim · Gi-Hoon Hong

한국해양연구원
Korea Ocean Research and Development Institute

(2010년 9월 10일 접수, 2010년 12월 17일 채택)

Abstract : Soil remediation technologies were experimented to evaluate whether the technologies could be used to apply remediation of contaminated marine sediment. In this research, marine sediments were sampled at “Ulsan” and “Jinhae” where remediation projects are considered, and then the possibility of heavy metal removal was evaluated throughout the technologies. Heavy metal concentration of silt and clay fraction was higher than that of sand fraction at “Ulsan”. Heavy metal removal of the silt and clay fraction was arsenic (As) 81.5%, mercury (Hg) 93.8% by particle separation, cadmium (Cd) 72.2%, mercury (Hg) 93.8% by soil washing technology, cadmium (Cd) 70.8%, lead (Pb) 65.6% by another soil washing technology. Based on experimental results, tested particle separation and soil washing technologies could be used to remove heavy metals of sand fraction and silt and clay fraction. Heavy metal removal by soil washing technology which was composed of separation, washing and physical or chemical reaction by additives such as acid, organic solvents was more effective comparing to that of particle separation. Since heavy metal concentration of all treated samples was suitable for national soil standards, all the tested technologies were could be used not only to remove heavy metals of marine contaminated sediment but also to reuse treated samples in land.

Key Words : Contaminated Marine Sediment, Heavy Metals, Particle Separation, Soil Washing, Reuse

요약 : 해양오염퇴적물 정화기술의 조속한 국내 정착을 위하여, 육상 토양오염 정화공법들이 해양퇴적물에도 적용될 수 있는지를 해양오염퇴적물 정화사업이 고려되는 울산 방어진과 진해 행암만의 퇴적물을 대상으로 해양오염퇴적물에 활용 가능한 설비를 갖춘 입자분리 및 세척의 세 공법을 사용하여 중금속 제거 가능성을 위주로 평가하였다. 모래에 비하여 중금속 농도가 높은 울산 방어진의 니질 및 점토질에서 각 공법별 중금속 제거 정도는 입자분리의 경우, 비소(As) 81.5%, 수은(Hg) 93.8%이고, 세척의 경우, 카드뮴(Cd) 72.2%, 수은(Hg) 87.1%이며, 같은 분야의 다른 세척의 경우, 카드뮴(Cd) 70.8%, 납(Pb) 65.6%로 나타났다. 실증실험 결과로부터 사용한 입자분리 및 세척 공법은 모래뿐만 아니라 니질과 점토질 크기의 미세입자에 함유된 중금속까지 효과적으로 처리할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한 입자분리보다 입경별 분리, 공정수에 의한 세척, 산 또는 유기용매 등 첨가제에 의한 물리적, 화학적 반응 등 처리공정으로 구성된 세척공법에 의한 중금속 제거가 보다 효과적인 것으로 나타났다. 한편 모든 조건에서 처리한 산물의 중금속 농도는 토양오염우려기준 중 3지역 기준에 적합하므로, 중금속 처리뿐만 아니라 처리한 산물을 육상에서 매립지용 복토재, 토목, 건설용 재생토사 등으로 재이용하기 위한 처리기술로서 적합한 것으로 판단된다.

주제어 : 해양오염퇴적물, 중금속, 입자분리, 토양 세척, 재이용

1. 서론

사람의 생활이나 산업활동에 기인한 유기물, 지속성유기 오염물질(persistent organic pollutants: POPs), 중금속을 포함한 각종 오염물질들은 하천, 대기 등 다양한 경로를 통하여 해양에 유입된다.^{1,2)} 유입된 각종 오염물질들은 해류에 의해 이동, 확산되면서, 침강, 재부유 및 재침강의 순환을 거치면서 해저면에 침적되어 퇴적물을 오염시킨다.³⁻⁵⁾ 해양에서 오염된 퇴적물은 저서생물 등 해양생물에 만성 또는 급성 독성을 포함한 악영향을 미치며, 먹이사슬에 따라 상위 생태계 파괴, 생물농축 등 해양환경에 문제를 유발한다.^{6,7)} 연안의 폐쇄된 지형의 해역에서 퇴적물에 유기물이 다량 축적되면, 유기물을 분해하는 과정에서 다량의 산소가 소모

되어 퇴적물과 해수층에 산소결핍을 유발하여 저서생물의 서식환경을 파괴할 수 있다. 또한, 퇴적물이 부패되는 과정에서 황화수소 등 악취를 수반한 가스가 발생하여 생활환경에 악영향을 미친다. 특히 중금속은 쉽게 분해되지 않으며,^{8,9)} 지속성유기오염물질은 반감기가 수년에서 수십년에 이르므로,¹⁰⁾ 해양오염퇴적물의 정화에는 많은 시간과 재원이 소요된다.¹¹⁾

우리나라의 해양오염퇴적물 정화사업은 1988년 마산만 오염해역 준설사업으로부터 시작되었으며, 2010년 현재 정화사업은 6개 해역에서 완료되었고, 2개 해역에서 추진되고 있다. 정화사업이 완료된 6개 해역에서는 해양오염퇴적물을 물리적으로 제거하는 준설로 처리한 다음, 마산만의 경우 해면매립, 나머지 해역의 경우 해양배출로 처분하였다.

[†] Corresponding author E-mail: kyoungrean@kordi.re.kr Tel: 031-400-6185 Fax: 031-408-4493

그러나 2008년 해양배출처리기준(해양환경관리법 시행규칙 제12조 제2항 관련 [별표 8])이 강화됨에 따라 기준 이상의 오염물질을 함유하고 있을 경우, 해양배출이 금지된다. 따라서, 해양오염퇴적물 정화사업을 위해서는 수거 예정 해양오염퇴적물에 함유된 유해화학물질의 위해도를 제어할 수 있는 처리방안 및 재활용을 포함하는 처분방안의 사전 확보가 시급히 요구되고 있다. 수거된 해양오염퇴적물에 대하여 육상처리는 토양환경보전법에서 정한 기준에 따르거나 폐기물관리법에서 정한 규정에 따라 처리가 가능하다. 토양환경보전법의 적용을 받을 경우, 같은 법에서 정한 토양환경기준을 준수하도록 하고 있다. 최종 처리하고자 하는 대상 오염퇴적물이 처분 장소에 적용되는 토양환경기준을 초과할 경우, 법에서 정한 항목들에 대하여 그 기준이 충족될 수 있도록 오염도를 저감시키기 위한 처리기술의 적용이 요구된다.

국내에서는 2008년 이전까지 수거된 준설토사에 대하여 해양배출기준의 적용이 이루어지지 않은 관계로 대부분 해양배출로 처리됨에 따라, 오염도를 저감시키기 위한 처리기술의 적용이 이루어진 사례가 없다. 한편, 국내·외 육상 토양오염 정화현장에서는 입자분리(particle separation), 세척(soil washing), 추출(extraction), 생물학적처리(bioremediation), 화학적처리(chemical treatment), 고정·안정화(solidification/stabilization), 열처리(thermal deposition/incineration) 등 7가지 정화기술이 주로 사용되고 있다.^{9,12)} 해양퇴적물은 토양과 하천 퇴적물에 비해 대개 입자의 크기가 작은 니질(silt, 입경 4~63 μm)과 점토(clay, 입경 4 μm 이하)로 구성되며, 유기물 함량이 많으며 또한, 염분을 함유하고 있다. 입경이 작아질수록 표면적이 증가하므로 오염물질들이 흡착 또는 결합하기가 용이하여 오염도는 상대적으로 증가한다. 미국, 유럽, 일본 등의 경우, 해저면에서 제거(준설토)한 오염된 퇴적물에 함유된 중금속을 제거하기 위하여, 오염물질들의 제거 원리가 유사한 상기 7가지 토양오염 정화기술이 주로 사용되고 있으며,¹³⁾ 처분방안으로는 재활용을 포함하여 연안, 육상, 해상 등에서 고립처분이 사용되고 있다.¹⁴⁾ 그러나 현재 국내에서는 해양오염퇴적물 정화사업에 이러한 정화기술들이 사용된 사례가 없다. 또한, 해양오염퇴적물에 활용 가능한 오염토양 정화기술은 미세입자(입경 75 μm 이하)에 함유된 중금속 제거에 한계가 있기 때문에 매우 제한된다.^{15,16)}

그러므로 본 연구의 목적은 현재 우리나라에서 해양오염퇴적물에 활용 가능한 상용화된 토양오염 정화기술 중 대표적인 정화기술을 이용하여, 정화사업이 예정된 해역의 퇴적물에 대한 실증실험을 통하여 해양오염퇴적물에 함유된 중금속의 제거 가능성을 검토함에 있다. 본 연구에서 획득된 결과는 향후 수거 해양오염퇴적물의 처리에 유용한 참고자료로 활용될 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 퇴적물 시료 채취

수질 및 저질의 환경개선을 목적으로 오염퇴적물 정화사업^{17,18)}이 고려되고 있는 울산 방어진항(area "A")과 진해항만(area "B")에서 각각 2곳의 정점을 선정하여, 2009년 5월에 그랩(grab, 유효용량: 1 m^3) 준설토선으로 각 정점별로 평균적인 조성의 시료를 획득하기 위하여, 해저 퇴적층(표층)으로부터 1 m 이내 깊이에서 2~3 m^3 의 퇴적물을 채취하였다. 채취된 퇴적물들은 현장에서 협잡물을 제거한 후 해역별로 2 정점들의 퇴적물을 균질하게 혼합하였다. 해역별 실증실험용 시료는 대형 플라스틱 컨테이너에 분배하여 뚜껑을 닫아 밀봉한 후 봉인을 하였다. 단위처리기술별 실증실험용 시료의 부피는 각각 1 m^3 단위로 하였다. 처리 전의 퇴적물 특성 분석용 시료는 별도로 세척된 플라스틱 용기에 담아 냉장 상태로 운반하여 실험실에 도착한 다음 항목에 따라 바로 분석하거나 동결건조(freezing drying)한 다음 보관 및 분석하였다.

2.2. 처리기술 실증실험

해양퇴적물에 함유된 중금속 제거 실증실험을 위한 기술 선정을 위하여 국내 처리기술에 대한 실태 조사를 실시하였다. 처리기술 실태조사는 언론매체, 환경관련 단체 홈페이지 공고, 등록된 토양정화업체에 협조공문 발송 등의 과정을 거쳤으며, 해양퇴적물에서의 활용 가능성, 현재 보유 기술의 개발상태, 효율성, 운용가능설비의 보유여부 및 처리용량, 단위 처리비용 등의 문항을 포함하는 설문지를 사용하였다. 설문조사를 통하여 현재 우리나라의 상용 토양오염 정화기술 중 실증실험에 활용 가능한 운용설비를 갖춘 3개의 업체를 선정하였다. 이들 중 1곳은 입자분리 공법을 2 업체는 세척공법을 보유하고 있었다. 각 공법별 처리 흐름도는 Fig. 1~3에 나타내었다.

입자분리 공법인 "C"는 진동스크린, 드럼스크린, 믹서, 2단 싸이클론, 테칸다 및 부대장치로 구성된 10 m^3/h 용량의 연속흐름식 상용 처리장치로 구성되어 있다(Fig. 1). 시료 투입 후 협잡물을 분리하고, 진동스크린과 드럼스크린에서 입경 2 mm 이상의 자갈을 분리한 다음, 혼합기와 싸이클론 및 모래 분리장치를 사용하여 입경 0.075 mm 이상의 모래를 분리한다. 이 과정에서 입자분리 효율을 높이기 위하여 시료대비 1:2의 비율로 물(tap water)을 사용하므로 부가적으로 수세(washing)된다. 그 다음 입경 0.075 mm 이하의 해양퇴적물을 포함하는 분리된 오니에 고분자응집제를 첨가하여 침전지에서 응집·침전시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 최종산물로 탈수케익을 생성한다. 공법 C의 실증실험 과정에서는 처리전 시료, 중간처리 산물로서 분리된 모래 및 최종 처리산물로서 탈수케익을 시료로 채취하였다. 실증실험의 목적은 입자분리 공법에 의한 해양오염퇴적물의 중금속 처리 가능성을 검토하는 것이며, 입자분리 공정중 발생하는 폐액은 별도의 수처리 과정을 거치므로, 공정중 발생하는 폐액에 대한 검토는 하지 않았다.

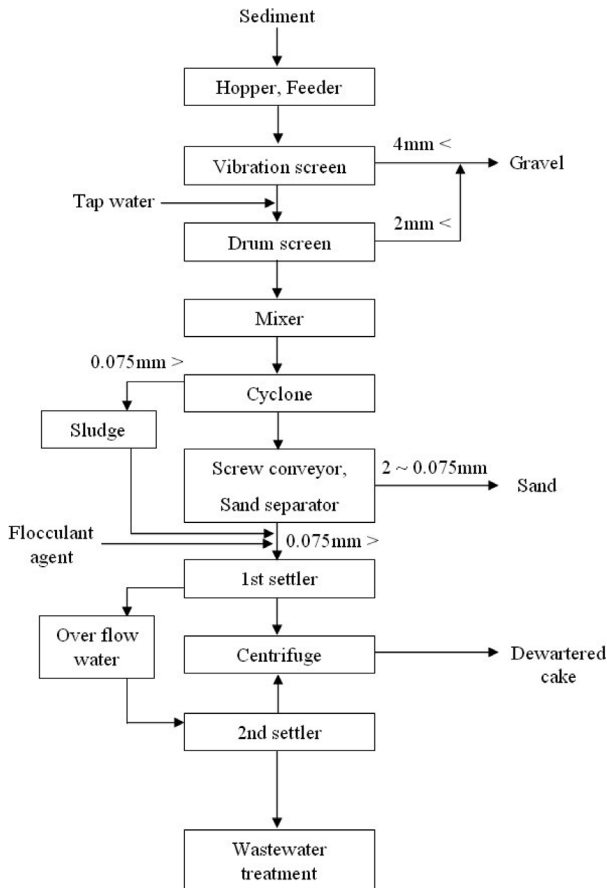


Fig. 1. Schematic diagram of process "C".

입자분리공법은 퇴적물에서 오염물질이 높은 유기물질 함량과 부피에 비해 높은 표면적을 가진 적은 크기의 입자에 더 잘 흡착되는 경향이 있다는 가정에서 출발한다.¹⁹⁾ 이 공법은 입자별로 분리 후 오염도가 낮은 모래나 자갈 성분은 토목 혹은 건축 자재로 활용하고 나머지 점토(clay)나 니질(silt) 성분은 별도로 관리하게 된다. 이 공법의 장점은

공정이 비교적 간단하고 처리하고자하는 퇴적물에서 모래나 자갈의 성분이 많을 경우, 최종 처분을 포함하여 별도로 관리하여야 될 부분의 부피를 축소시킬 수 있다는 장점이 있다.¹²⁾ 미육군공병대 디트로이트지구에 따르면, 75%의 모래와 25%의 점토 및 이토로 구성된 7,600~76,000 m³ 용량의 오염퇴적물을 처리하는데 드는 단가는 미국에서 30~72 US\$/m³인 것으로 알려져 있다.²⁰⁾

세척 공법인 "D"는 진동스크린, 2단계 토양세척장치, 미세기포반응조, 미세입자 분리용 사이클론, 약품 반응조, 필터프레스 등 제반장치로 구성되어 있다(Fig. 2). 처리용량은 0.24 m³/h로 실험실 실증실험에 적용 가능한 소규모 연속흐름식 처리장치를 사용하고 있다. 시료투입 후 진동스크린을 사용하여 입경 3 mm 이상의 자갈(gravel)과 협잡물을 분리하여 제거한 다음, 시료 대비 1:4의 비율로 물(tap water)과 혼합 후, 분산제(슬러리의 1%)를 투입하고 산도(pH)를 12 정도로 조정하는 다음, 1만 psi의 고압을 이용하여 Stainless steel 재질의 반응조에서 물리적, 화학적 반응에 의해 1차로 중금속(반응시간: 5분)을 제거한다. 그 다음 사이클론을 이용하여 입경 10 μm 이상을 분리한 다음, pH 6~7로 조정 후 필터프레스로 탈수하여 1차 탈수 케익을 생성한다. 한편, 분리된 입경 10 μm 이하의 중금속 및 유기물 제거를 위하여 계면활성제와 산화제를 주입하여 20분간 반응시킨 다음, 1차 침전(2 h) 후 침전된 오니(sludge)에 산과 염기를 단계적으로 주입하여 화학적 반응에 의해 2차로 중금속(반응시간: 10분)을 제거한다. 2차 침전(2 h) 후 침전된 오니를 분리하여 pH 6~7로 조정 후 필터프레스로 탈수하여 2차 탈수 케익을 생성한다. 공법 D의 실증실험 과정에서는 처리 전 시료, 중간처리 산물로서 1차 탈수 케익 및 최종 처리산물로서 2차 탈수케익을 시료로 채취하였다.

세척 공법인 "E"는 진동선별기, 가압부상조, 약품반응조, 하이드로사이클론, 초음파반응조 및 필터프레스 등 제반장치로 구성되어 있다(Fig. 3). 처리용량은 30 kg/h로 "D"와 마

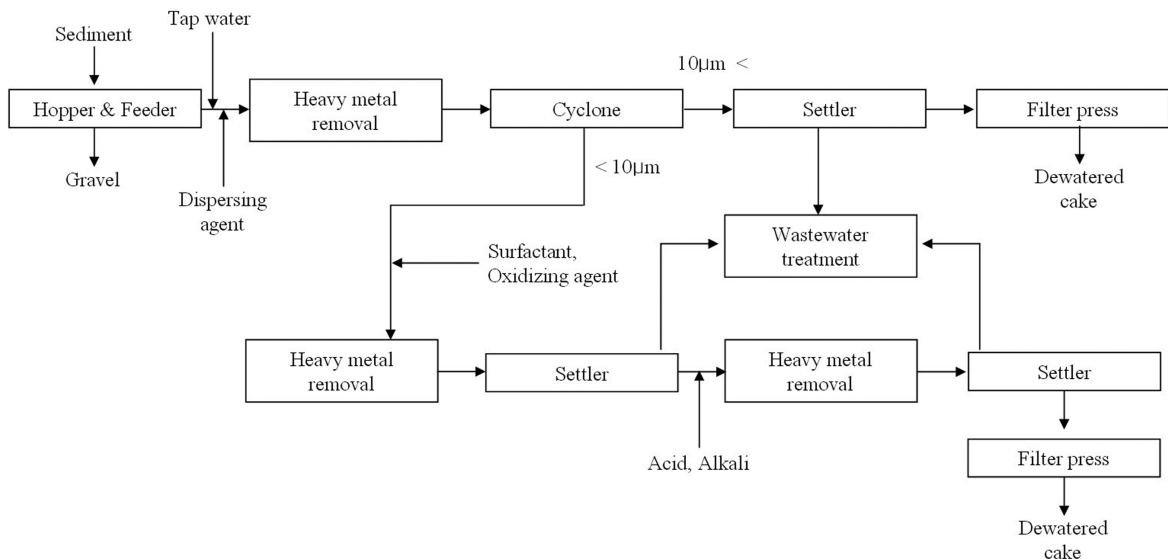


Fig. 2. Schematic diagram of process "D".

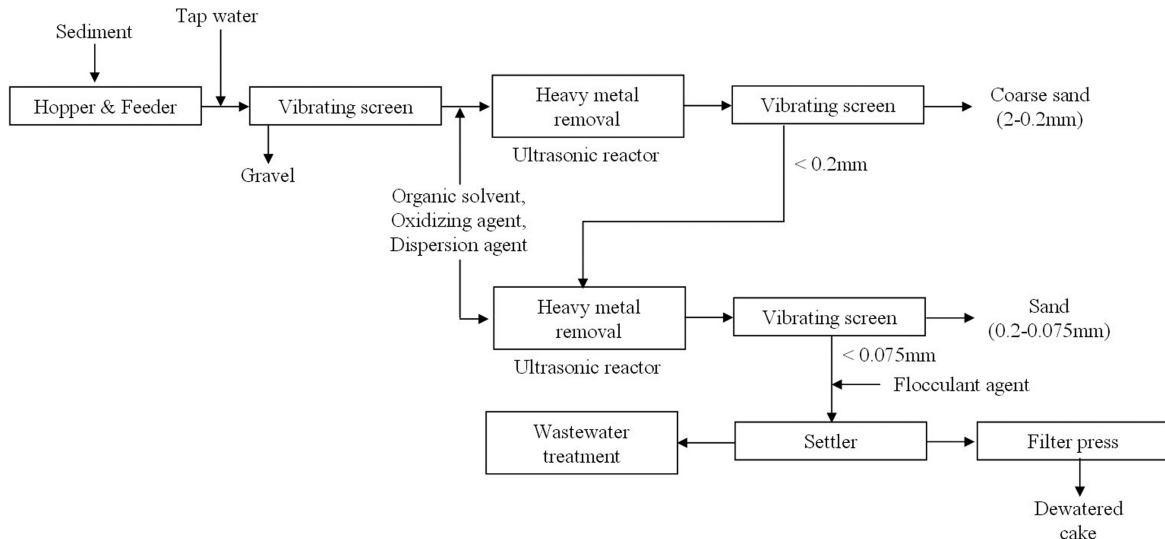


Fig. 3. Schematic diagram of process "E".

찬가지로 실험실 실증 규모이며 소규모 회분식 장치를 사용한다. 시료 투입 후, 시료 대비 1:2의 비율로 물(tap water)과 혼합 후, 진동선별기로 입경 2 mm 이상의 자갈과 협잡물을 선별하여 제거한 다음, 첨가제로 유기용매인 Ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), 산화제인 Hydrogen peroxide (H_2O_2) 및 분산제를 투입 후 혼합 및 반응(반응시간: 15분)시킨 다음 초음파 반응조에서 물리·화학적 반응에 의한 1차 중금속 처리(반응시간: 5분)를 한다. 1차 처리 후 진동선별기로 입경 2~0.2 mm의 굵은 모래를 분리하고, 분리된 입경 0.2 mm 이하를 위와 같은 공정(첨가제, 산화제, 분산제 투입 후 혼합, 초음파 반응)으로 다시 한 번 2차 중금속 처리를 한 다음 진동선별기로 입경 0.2~0.075 mm를 분리한다. 최종 분리된 입경 0.075 mm 이하를 pH 7로 조정 한 다음 응집제로 Poly aluminum chloride (PAC)와 고분자 응집제(polymer)를 주입하여, 응집·침전시킨 다음, 침전된 오니를 필터프레스를 이용, 탈수하여 탈수케익을 생성한다. 공법 "E"의 실증실험 과정에서는 처리전 시료, 중간처리 산물로서 입경 0.2~0.075 mm의 처리후 생성물 그리고 최종 처리산물로서 탈수케익을 시료로 채취하였다. 세척 공법 "D"와 "E" 역시 공정중 폐액이 발생하지만, 입자분리 공법에 대한 실증실험과 같은 이유로 발생하는 폐액은 검토하지 않았다.

실증실험에 사용한 세척 공법 "D"와 "E" 모두 입경 0.02 mm 정도의 미세한 입자를 분리하여 세척하는 것이 특징이다. 실증실험 과정에서 채취한 시료 역시 별도로 세척된 플라스틱 용기에 담아 냉장 운반하여 실험실에 도착한 다음 항목에 따라 바로 분석하거나 동결건조(freezing drying)한 다음 보관 및 분석하였다.

세척공법은 퇴적물에 있는 오염물질을 세척용액으로 전이, 분리하기 위하여 일종의 화학 용액을 첨가하는 과정을 포함하고 있다. 이 공법은 중금속이 수산화물, 산화물 혹은 탄산화물 형태로 비교적 약하게 붙어 있을 경우에 매우 적

합한 기술로 알려져 있다.¹³⁾ 첨가제로는 산, 염기, 계면활성제, 킬레이트 화합물 등 다양하며, 공정에서 사용되는 첨가제와 첨가제를 사용하여 효율적으로 오염물질을 세척해 내기 위하여 사용되는 공정은 업체별 고유의 특허 영역에 속한다. 미국의 Biogenesis와 Roy F. Weston 두 회사는 기계식과 화학 두 공정을 결합하여 유기오염물질의 90%, 무기오염물질의 70%를 제거하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾

2.3. 분석방법

각 해역별로 채취한 퇴적물의 특성을 파악하기 위하여 총유기탄소(Total organic carbon: TOC)는 원소분석기(ThermoFinnigan, EA1112)로 측정하였으며, 총다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)와 폴리클로리네이트드비페닐(Polychlorinated biphenyl: PCBs)는 해양환경공정시험기준 및 미국 환경보호청(US EPA)의 시험법^{22,23)}을 참고하여 분석하였다. 퇴적물의 특성 파악 및 실증실험에서 채취한 시료를 평가하기 위하여, 해양오염퇴적물 정화사업 추진 여부를 평가하는데 사용되는 중금속 8개 항목 즉, 크롬(Cr), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 수은(Hg) 역시 해양환경공정시험기준에 규정된 완전분해법에 따른 전함량분석을 하였다. 수은을 제외한 중금속 항목의 전처리 및 분석방법은 다음과 같다. 냉동 건조 후 곱게 간 시료를 105°C 오븐에서 하룻밤 동안 건조시킨 후에 고압용 테프론 용기에 시료 약 20 mg과 HNO_3 , HF, $HClO_4$ 의 혼합산을 넣고 뚜껑을 닫은 후, 가열판 위에서 용해시켰다. 용해된 시료는 가열판에서 산을 날려 보낸 후에 1% 질산에 녹여 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Thermo X series)로 측정하였다. 수은의 경우 시료 약 20 mg과 HNO_3 , HCl의 혼합산을 넣고 뚜껑을 닫은 후, 가열판에서 120°C로 4시간 가열 후 냉각시켜²⁴⁾ 수은분석기(Cold vapour atomic fluorescence spectroscopy: CV-AFS, Tekran 2610)를 이용하여 분석하였다. 분석자료의 신뢰성

을 확보하기 위하여 캐나다 국립연구소(NRC)의 표준퇴적물 비교시료인 MESS-3와 미국국립기술표준원(NIST)의 SRM 2702를 퇴적물 시료와 함께 분석하였다. 중금속 각 항목들의 회수율은 MESS-3의 경우 78~122%, NIST-2702의 경우 84~115%로 나타났다.

한편, 입자 크기에 따른 퇴적물의 중금속 오염도와 처리 정도를 평가하기 위하여, 퇴적물 시료의 경우, 테프론 재질의 10메쉬(-1Φ, 2 mm) 규격의 체로 입경 2 mm 이상의 자갈과 협잡물을 분리한 다음, 230메쉬(4Φ, 0.063 mm) 규격의 체를 이용하여 체에 걸리진 모래(sand)와 체를 통과한 니질(silt) 및 점토질(clay)로 나누어서 각각 분석하였다. 실증실험 과정에서 채취한 시료의 경우, 각 공법에 따라 분리되는 입자의 크기가 다르기 때문에, 중간처리 산물로서 채취한 시료를 모래(sand) 부분(Fraction 1)으로 그리고 최종 처리산물로서 채취한 시료를 니질(silt)과 점토질(clay) 부분(Fraction 2)으로 각각 구분하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시험 대상 해양퇴적물 특성

실증실험을 위하여 “A” 및 “B” 해역에서 각각 채취한 퇴적물 시료를 분석한 결과는 Table 1과 같다. 입자를 분리하기 전 시료에서의 중금속 함량은 “A”, “B” 해역에서 Cr이 각각 36, 39 mg/kg으로 상부지각평균인 35, 92 mg/kg 중 낮은 값과 유사하며, 이암(shale)에서의 평균값인 110 mg/kg에 비하여 매우 낮다. 이는 두 해역에서 Cr이 오염되지 않은 것을 지시한다. Ni의 경우, 두 해역에서 각각 17, 21 mg/kg으로 상부지각 평균값인 20, 47 mg/kg 중 역시 낮은 값에 속한다. 따라서, Ni 또한 대상해역 퇴적물이 오염되지 않은 것으로 판단된다. “A” 해역의 경우, Cu, Zn, Pb이 각각 80, 202, 75 mg/kg으로 상부지각 평균에 비하여 수배 정도 높은 값을 보여 “A” 해역은 이들 중금속으로 오염된 것으로 판단된다. “B” 해역의 경우, Cu, Zn, Pb이 각각 37, 138, 46 mg/kg으로 Cu 가 상부지각 평균에 비하여 다소 높으나 평균 이암에서의 농도에 비하여서는 다소 낮은 값을 보였다. Zn과 Pb은 상부지각 평균 및 평균 이암에서의 농도에 비하여 다소 높아 “B” 해역에서도 역시 Cu, Zn, Pb의 오염을 시사한다. 전체적으로 Cr, Cu, Zn, Cd, Pb은 대체로 국내 연안지역 퇴적물의 함량 범위와 유사한 것으로 나타났

다.^{15,16)} 한편, 두 해역 퇴적물의 입경에 따른 중금속 함량을 살펴보면, “A” 해역의 퇴적물은 모래보다 니질 및 점토질에서 모든 항목들의 중금속 농도가 상대적으로 높은 것으로 나타났으며, “B” 해역의 퇴적물은 Hg의 경우, 모래에서, 그리고, Zn의 경우, 니질 및 점토질에서 상대적으로 높게 나타났다. “B” 해역 퇴적물의 경우, Cu, Zn, Pb, Hg의 농도가 모래와 니질 및 점토로 분획된 다음의 농도 보다 높은 값으로 나타났다. 연안지역에서 선박의 수리나 녹(rust) 제거 작업(scraping) 등에 의해 입경이 수 mm 크기의 철산화물이 해양으로 유입되어 퇴적물에 축적되고 있다. 이러한 철산화물에는 선박의 방오도료(antifouling agent)로 사용되는 Tributyl tin (TBT), 도료(paint)의 성분인 Cu, Zn, Pb, Hg등 중금속이 포함되어 있으므로 연안지역 퇴적물에서 TBT, Cu, Zn, Pb, Hg 등 중금속 오염이 보고되고 있다.^{25,26)} 해역별 퇴적물 시료는 직경 2 mm 이상의 자갈과 협잡물을 분리하여 제거한 다음 모래와 니질 및 점토질로 분획하였는데, 협잡물 등을 분리하는 과정에서 직경 수 mm 정도의 철산화물도 함께 제거되었기 때문에 분획된 다음 Cu, Zn, Pb, Hg의 농도가 퇴적물에서의 농도 보다 낮게 나타난 것으로 사료된다. 해역별 퇴적물 시료의 총유기탄소는 1.4~1.6%로 나타났으므로, 두 해역의 유기물 함량은 유사한 것으로 판단된다. “A” 해역의 퇴적물 조성은 단위 중량당 모래 77.1%, 니질 및 점토질 21.6%이며 함수율은 47.6%로 나타났으며, “B” 해역의 경우, 단위 중량당 모래 72.1%, 니질 및 점토질

Table 1. Heavy metal concentration of marine sediment at area “A” and “B” (Unit: mg/kg, dry weight)

Specification	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	P,S,D.
Area "A"									
Bulk sediment	36	17	80	202	14	0.50	75	0.424	
Sand	38	18	76	216	13	0.57	68	0.414	77.1
Silt, clay	52	25	93	298	20	0.73	94	0.677	21.6
Area "B"									
Bulk sediment	39	21	37	138	11	0.45	46	0.117	
Sand	44	27	24	104	11	0.50	41	0.083	72.1
Silt, clay	47	26	23	121	11	0.47	39	0.045	25.1
Upper crust ^a	92	47	28	67	4.8	0.09	17	-	
Upper crust ^b	35	20	25	71	1.5	0.10	8	-	
Average shale ^c	110	55	50	85	13 ^c	-	20	-	

^a Ref. 27, ^b Ref. 28, ^c Ref. 29

P,S,D. : Particle size distribution (unit %) of sample per unit dry weight

Table 2. Relationship between marine sediment sampled at area “A” and “B” and ocean dumping standards of KOREA

Specification		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	PCBs ^b	PAHs ^b
Area "A"		36	17	80	202	14	0.50	75	0.424	16	85,792
Area "B"		39	21	37	138	11	0.45	46	0.117	7	13,293
Ocean dumping standards ^a	1st level	370	52	270	410	70	10	220	1.2	180	45,000
	2nd level	80	35	65	200	20	2.5	50	0.3	23	4,000

^a Ref. 30, ^b µg/kg, dry weight

Table 3. Variation of heavy metal concentration at each fraction of marine sediment treated by process C, D and E (Unit: mg/kg, dry weight)

Specification	Process	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
Area "A"									
Bulk sediment		36	17	80	202	14	0.50	75	0.424
Sand		38	18	76	216	13	0.57	68	0.414
Fraction 1	C	8	5	16	42	11	0.13	21	0.104
	D	40	19	78	268	15	0.53	71	0.383
	E	42	15	55	104	10	0.22	32	0.138
Silt, clay		52	25	93	298	20	0.73	94	0.677
Fraction 2	C	48	30	54	390	4	0.37	53	0.042
	D	147	44	68	130	10	0.20	64	0.087
	E	52	27	40	138	20	0.22	32	0.651
Area "B"									
Bulk sediment		39	21	37	138	11	0.45	46	0.117
Sand		44	27	24	104	11	0.50	41	0.083
Fraction 1	C	9	6	8	64	1	0.12	27	0.005
	D	37	21	27	145	13	0.40	44	0.133
	E	34	17	27	103	8	0.28	30	0.054
Silt, clay		47	26	23	121	11	0.47	39	0.045
Fraction 2	C	52	34	55	365	4	0.55	53	0.101
	D	77	37	23	116	6	0.16	16	0.585
	E	50	26	20	140	11	0.22	30	0.051

25.1%이며 함수율은 48.7%로 나타났다. “A” 해역의 경우, 모래의 분율이, “B” 해역의 경우, 니질 및 점토질의 분율이 상대적으로 조금 높은 것을 제외하면, 두 해역의 퇴적물 조성은 현격한 차이가 없는 것으로 사료된다.

채취한 퇴적물 시료를 해양투기처리기준과 비교하면(Table 2), “A” 해역의 경우, PAHs가 해양배출처리기준의 1기준을 초과하고, Zn과 Pb은 2기준을 초과하고, “B” 해역의 경우, PAHs가 2기준을 초과한다. 1기준 이하이면서 2기준 이상인 경우, 2011년부터는 국토해양부장관이 정하는 정밀평가를 거쳐야 해양에 배출할 수 있다.

3.2. 실증실험 결과

실증실험에서 세 공법에 의해 처리된 해역별 퇴적물의 입경별 분획에 따른 중금속 농도 변화를 Table 3에 나타내었다.

“A” 해역의 퇴적물을 시료로 사용한 실증실험 결과, Fraction 1에서 중금속 항목별 제거 정도는 “A” 해역 모래의 초기 중금속 함량에 비하여 입자분리 공법 “C”의 경우, Cr 77.5%, Ni 72.4%, Cu 78.3%, Zn 80.4%, Cd 77.9%, Hg 74.8%로 나타났다. 세척공법인 “D”의 경우, Cd 8.2%, Hg 7.6%로 나타났으며, “E”의 경우, Zn 51.7%, Cd 60.8%, Pb 52.9%, Hg 66.8%로 나타났다. 나머지 항목들의 제거 정도는 모든 공법에서 27% 미만으로 나타났다. 그러나 공법 “D”의 경우, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb 항목과, 공법 “E”의 경우, Cr 항목의 제거 정도는 처리전 시료에 비하여 오히려 높게 나타났다(Fig. 4).

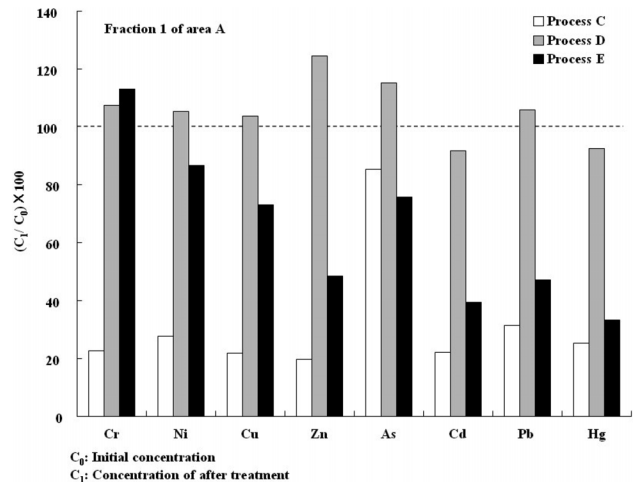


Fig. 4. Change of heavy metal concentration of Fraction 1 in marine sediment sampled at area "A" treated by process C, D and E.

Fraction 2에서 중금속 항목별 제거 정도는 “A” 해역 니질과 점토질의 초기 중금속 함량에 비하여 입자분리 공법 “C”의 경우, As 81.5%, Hg 93.8%로 나타났고 “D”의 경우, Zn 56.5%, Cd 72.2%, Hg 87.1%이며 “E”의 경우, Cu 56.7%, Zn 53.5%, Cd 70.4%, Pb 65.6%로 나타났다. 나머지 항목들의 제거 정도는 모든 공법에서 50% 미만으로 나타났다. 한편, 공법 “C”로 처리한 결과 Ni, Zn 항목, 공법 “D”의 경우, Cr, Ni 항목 그리고 공법 “E”의 경우, Ni, As 항목의 제거 정도는 처리전 시료에 비하여 더 높게 나타났다(Fig. 5).

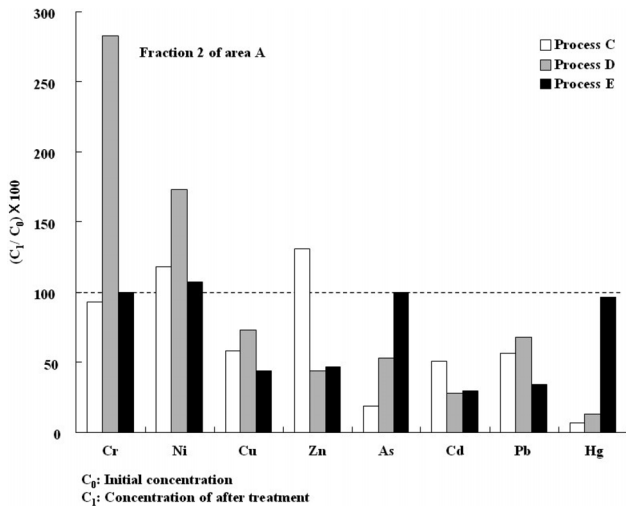


Fig. 5. Change of heavy metal concentration of Fraction 2 in marine sediment sampled at area "A" treated by process C, D and E.

“B” 해역의 퇴적물을 시료로 사용한 실증실험 결과, Fraction 1에서 중금속 항목별 제거 정도는 “B” 해역 모래의 초기 중금속 함량에 비하여 입자분리 공법 “C”의 경우, Cr 78.8%, Ni 77.1%, Cu 65.9%, As 90.9%, Cd 75.8%, Hg 94.1%로 나타났다. 세척공법인 “D”의 경우, Cr 16.0%, Ni 23.7%, Cd 19.0%로 나타났으며, “E”의 경우, Ni 37.4%, Cd 43.7%, Hg 35.5%로 나타났다. 한편 공법 “D”의 경우, Cu, Zn, As, Pb, Hg 항목과 공법 “E”의 경우, Cu 항목의 제거 정도는 처리전 시료보다 높은 것으로 나타났다(Fig. 6).

Fraction 2에서 중금속 항목별 제거 정도는 “B” 해역 니질과 점토질의 초기 중금속 함량에 비하여 입자분리 공법 “C”의 경우, As 65.5%로 나타났다. “D”의 경우, As 47.2%, Cd 66.2%, Pb 58.3% 그리고 “E”의 경우, Cu 13.0%, Cd 53.6%, Pb 24.7%로 각각 나타났다. Cr, Ni, Hg은 모든 공법에서 그리고 공법 “C”의 경우, Cu, Zn, Cd, Pb 항목, 공

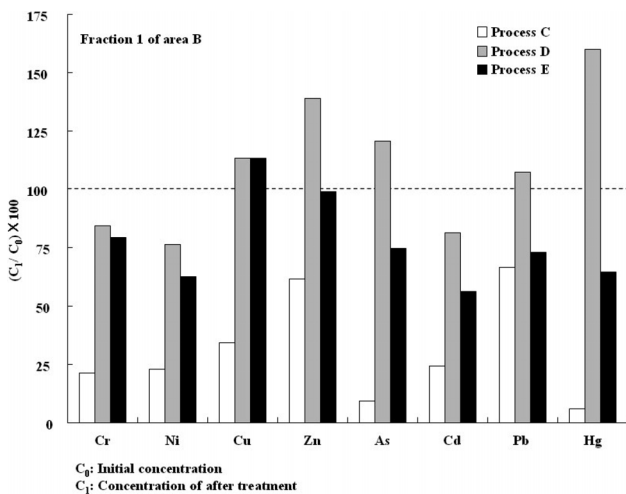


Fig. 6. Change of heavy metal concentration of Fraction 1 in marine sediment sampled at area "B" treated by process C, D and E.

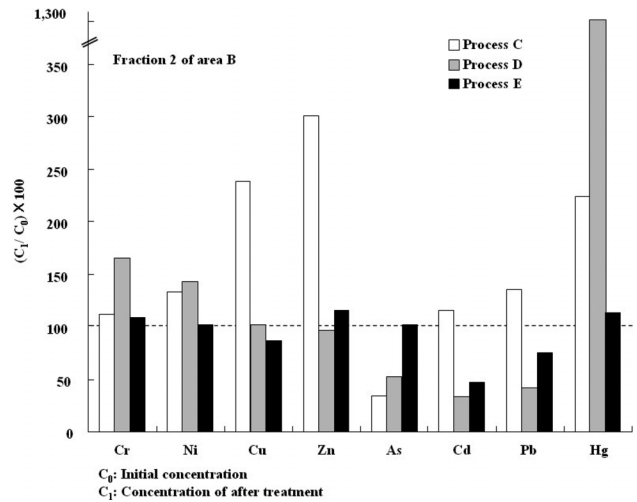


Fig. 7. Change of heavy metal concentration of Fraction 2 in marine sediment sampled at area "B" treated by process C, D and E.

법 “E”의 경우, Zn 항목의 제거 정도는 처리전 시료에 비하여 보다 높게 나타났다(Fig. 7).

3.3. 고찰

오염퇴적물 정화사업이 고려되고 있는 “A” 및 “B” 해역에서 채취한 퇴적물을 대상으로 육상 토양오염 정화기술 중 입자분리와 세척의 세 공법에 의한 해양오염퇴적물의 중금속 제거 실증실험 결과로부터 “A” 해역의 Fraction 1에서 공법 “C”는 As를 제외한 모든 항목들이, 공법 “E”는 Zn, Cd, Pb, Hg 항목이 그리고 Fraction 2의 경우, 공법 “C”는 As, Hg 항목, 공법 “D”는 Zn, Cd, Hg 항목, 공법 “E”는 Cu, Zn, Cd, Pb 항목의 제거 정도가 50% 이상으로 나타났다. 또한 “B” 해역의 Fraction 1에서 공법 “C”는 Zn, Pb를 제외한 모든 항목들이, 공법 “E”는 Cd, Hg 항목이, Fraction 2에서 공법 “C”는 As 항목이, 공법 “D”는 Cd, Pb 항목이, 공법 “E”는 Cd 항목의 제거 정도가 50% 이상으로 나타났다. 이 결과는 실증실험에 사용한 세 공법은 모래뿐만 아니라 니질과 점토질 크기의 미세입자에 함유된 Cu, Zn, Pb 등 중금속 제거에 활용할 수 있다는 것을 의미한다.

입자분리 과정에서 물(tap water)과 분산제를 사용하는 “C” 공법의 실증실험 결과로부터 “A” 해역의 Fraction 1에서 Cd의 제거 정도는 77.9%이며, Fraction 2에서는 49.2%이고, “B”해역의 Fraction 1에서 Cd의 제거 정도는 75.8%로 나타났다. 이 결과는 진해만 퇴적물의 중금속 중 Cd은 증류수에 의한 수세만으로도 70.8% 추출된다는 Hong 등³¹⁾의 연구결과와 부합한다. 한편 퇴적물은 오염물질들과의 물리·화학적 결합상태에 따라 물(distilled water)에 의해 추출될 수 있는 흡착상태(absorbed fraction), Hydroxylamine hydrochloride (in acetic acid)에 의해 추출될 수 있는 산화상태(oxidizable fraction), Hydrogen peroxide에 의해 추출될 수 있는 환원상태(reducible fraction) 및 Hydrofluoric acid에 의해 추출될 수 있는 잔류상태(residual fraction)로

구분된다.³¹⁾ 그러므로 입자표면에서 흡착 등 물리적으로 결합된 흡착상태의 오염물질들은 입자분리 및 물을 사용한 세척과정으로도 비교적 용이하게 제거될 수 있다는 것은 상기 실증실험 결과로 설명될 수 있다.

세척공정 중 물과 첨가제로서 계면활성제, 산화제, 산 및 염기를 사용하는 “D” 공법의 실증실험 결과에서 “A”해역의 Fraction 2에서 Cu의 제거 정도는 27.4%로 나타났다. 본 연구에서 실증실험의 목적은 특정 공법 자체의 우수성이나, 최적화 및 경제성 평가 또는 최대 중금속 제거 공법을 평가하는 것이 아니라, 국내 현존 토양정화 기술에 의한 해양오염퇴적물의 중금속 처리 가능성을 평가하고, 처리과정에서 발생할 수 있는 문제점을 파악하며, 향후 이러한 기술들이 해양오염퇴적물 정화사업에 조속히 사용될 수 있도록 개선방향을 검토하기 위함이다. 그러므로 이 결과를 문헌에 나타난 오염토양에 대한 산세척 결과와 비교하면, 납제련소 부지 중금속 오염토양을 HCl (0.3 N)로 3시간 세척한 결과 Cu의 제거율이 50%이며,³²⁾ 폐금속 광산 광미를 HCl (1.0 N)로 6시간 세척한 결과 Cu의 제거율이 32.8%³³⁾로 보고한 문헌 보다 조금 낮게 나타났다. 실증실험에 사용한 두 해역의 퇴적물에 함유된 Cu 농도가 오염토양 및 폐금속 광산 광미에 함유된 Cu 농도에 비하여 낮고, 산처리 과정에서 반응시간이 짧았기 때문에 Cu 제거 정도가 낮게 나타난 것으로 사료된다.^{32,33)} 세척공정에서 첨가제로서 산의 사용은 퇴적물에 함유된 Cu 등 중금속 중 산에 용해될 수 있는 부분을 화학적으로 용출시키기 때문에 중금속 제거에 효과적이다. 세척공정 중 물과 첨가제로서 EDTA, H₂O₂ 및 응집제로서 PAC 및 polymer를 사용하는 “E” 공법의 실증실험 결과에서 “A” 해역의 Fraction 1과 2에서 Pb의 제거 정도는 52.9%, 65.6%이며, “B” 해역의 Fraction 1과 2에서는 각각 27.0%, 24.7%로 나타났다. 이 결과 역시 실증실험의 목적을 기초로 문헌의 결과와 비교하면, 폐금속 광산 광미를 EDTA (0.01 M, 0.05 M, 0.1 M)로 6시간 세척한 결과 Pb의 제거율이 각각 28.3%, 65.2%, 78.6%로 보고한 문헌값과 유사한 것으로 나타났다.³³⁾ 이 결과 역시 첨가제로서 유기용매인 EDTA의 사용은 퇴적물에 함유된 Pb 등 중금속 중 EDTA에 용출될 수 있는 부분을 화학적으로 용출시켜서 제거하기 때문에 중금속 제거에 효과적임을 보여준다.

입자분리 및 세척공법은 분리, 세척과정에서 물(tap water) 또는 용매를 사용하므로, 작은 크기의 입자들은 처리과정에서 유실될 가능성이 있다. 그러나 현재 실증실험의 “D” 공법처럼 10 μm 또는 그 이하의 입자를 분리할 수 있는 사이클론(cyclone) 등 상용 장치가 정화사업 현장에서 사용되고 있으므로, 이러한 장치를 기존 공정에 도입하면 수 μm 정도의 니질을 분리할 수 있으며, 수 μm 이하의 니질과 점토질은 응집·침전 및 탈수 공정을 통하여 분리할 수 있다. 그러므로 작은 크기의 입자를 입경별로 분리하여, 함유된 오염물질의 특성에 따라 처리가 가능한 것으로 판단된다. 또한, 실증실험의 “D” 및 “E” 공법은 정화사업 현장에서 사용되는 대부분의 공법처럼 부가적인 수처리 설비를

갖추고 있으며, 공정 중 발생하는 폐액을 전량 처리하여 공정수로 재활용하고 있다. 그러므로 육상 토양오염 정화기술로 해양오염퇴적물을 처리할 경우에도, 처리과정에서 발생하는 폐액의 처리 및 공정수로 재활용은 가능한 것으로 판단된다.

한편, 사용한 처리기술별로는 입경별 분리가 주된 공정인 입자분리보다 입경별 분리, 공정수에 의한 세척, 첨가제에 의한 물리적, 화학적 반응 등의 처리공정으로 구성된 세척공법에 의한 중금속 제거가 보다 효과적인 것으로 나타났다. 또한, 실증실험의 모든 조건에서 처리된 산물의 중금속 농도는 토양환경보전법 시행규칙 별표3 토양오염우려기준 중 3지역(공장용지, 주차장, 주유소 용지, 도로 철도 용지, 제방, 잡종지 등) 기준에 부합되므로, 실증실험에 사용한 세 공법은 해양오염퇴적물의 중금속 처리뿐만 아니라 처리한 산물을 육상에서 매립지용 복토재, 토목, 건설용 재생토사 등으로 재이용을 위한 처리기술로서 적합한 것으로 판단된다.

실증실험 결과에서 Cr, Zn 등 일부 항목의 경우, 각 해역별로 채취한 퇴적물 시료의 모래 또는 니질과 점토질의 초기 중금속 농도 보다 각 공법별로 처리 후 각 항목의 농도가 높게 나타난 경우가 있었다. 세척공법 “D”에서 “A” 해역의 Fraction 1과 2, “B” 해역의 Fraction 2에서 Cr의 제거 정도가 초기값에 보다 더 높게 나타난 이유는 산 처리과정에서 산에 의한 침식이나 용해에 의해 Stainless steel의 표면에서 Cr이 용출된다는 Singhal 등³⁴⁾의 연구결과로부터, 산 처리 과정에서 Stainless steel 재질의 반응조 표면으로부터 Cr이 용출될 가능성이 있기 때문으로 판단된다. 또한, 물은 입계면에 가까울수록 반응성이 증가하며, 반응성이 강한 물에 의해 Stainless steel 재질의 반응기로 부터 Cr이 용출된다는 Faisal 등³⁵⁾의 연구결과로부터, 산화제 등 첨가제의 사용으로 세척공정에 사용되는 물의 반응성이 증가함에 따라 반응조 표면으로부터 Cr이 용출되었을 가능성도 있다. 입자분리 공법 “C” 및 세척공법 “D”와 “E”에 의한 퇴적물 중금속 제거 정도가 Cu, Zn 등 나머지 항목에서 초기 농도에 비하여 보다 높게 나타난 이유는 각 공법별로 처리과정에서 미세입자(니질과 점토질)의 분획기준이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 두 해역 퇴적물의 중금속 농도는 육상 오염토양의 중금속 농도에 비해 수 배 이상 낮기 때문에,^{32,33)} 각 공법별로 사용한 처리장치 내부에 잔류된 육상 오염토양에 의해 처리산물이 오염되었을 가능성도 있다.

입자분리 또는 세척 처리기술을 실제 해양오염퇴적물 정화사업에서 사용할 경우, 퇴적물에 함유된 중금속 제거 효율을 향상시키기 위해서는 각 사례별로 사전에 입도분포 등 해역별 퇴적물의 특성과 함유된 중금속 등 오염물질의 농도 및 퇴적물과 오염물질들의 결합상태³¹⁾에 따라 각 공법별로 퇴적물을 상기 특성별로 구분하여 단계별 처리시간, 물과 산, 염기, 킬레이트제, EDTA 등 화학적 추출용매 그리고 산화제, 분산제 등 기타 첨가제의 비율과 주입량 등

처리기술을 최적화한 다음 적용할 필요가 있다. 그러므로 향후 육상 오염토양 정화기술 중 해양오염퇴적물 정화사업에 활용 가능한 중금속 처리기술의 최적화를 위하여 다음 다섯 가지 사항을 제안한다. 첫째, 해양퇴적물에는 선박의 녹 제거 작업(scraping)에 기인한 방오도로 등 도료를 함유하는 입경 수 mm의 철산화물이 유입되거나, 선박의 도장작업 등에서 오염물질이 유입되므로, 인근에 상기 선박 활동이 활발한 해역에서는 선박 방오도로나 도료의 주요 성분인 TBT 및 Cu, Zn, Pb, Hg 등 중금속 함량이 높은 것으로 보고되고 있으므로,^{25,26)} 자갈과 협잡물을 분리하여 제거하는 과정에 자석(magnet)을 사용하면 철산화물 형태의 오염물질에 대한 분리 및 제거 효율을 높일 수 있을 것으로 판단된다. 처리공정의 초기 단계에서 퇴적물의 중금속 농도를 감축하는 것은 후단 처리공정의 부하를 경감하므로 중금속 제거에 효과적이다. 둘째, 입자의 크기가 작아질수록 표면적은 증가하므로, 입자의 크기가 큰 입자보다 상대적으로 넓은 표면적을 가진 작은 크기의 입자에 오염물질들의 흡착량이 증가하는 경향¹⁹⁾이 있으므로, 모래, 니질, 점토질 등 입경에 따라 분리한 다음, 각 입경별로 오염된 정도, 주요 오염물질 및 퇴적물과 오염물질들의 결합상태에 따라 첨가제 사용, 처리시간 등 공정을 최적화하여 처리하는 것이 중금속 제거에 효과적이다. 셋째, 입자분리 공법은 대부분 물을 사용하므로, 입자분리 과정에서 물에 의한 세척만으로 Cd 중 일부를 용출시켜 제거할 수 있으므로,³¹⁾ 첨가제로서 분산제, 산화제, 유기용매 등을 적절하게 사용하면, Cd 등 중금속 제거 효율을 높일 수 있을 것으로 판단한다. 넷째, 세척 공법은 세척 과정에서 물과 산 및 유기용매인 EDTA 등 첨가제를 사용하는데, 이러한 공정을 단계적으로 그리고 반복해서 처리한다면 각 단계에서 처리시간이 증가하므로 Cu, Pb 등 중금속 제거^{32,33)}에 효과적일 것으로 판단한다. 금속원소가 해양퇴적물에 존재하는 형태는 (i) 해양퇴적물 표면에 약하게 이온결합으로 흡착되어있거나, (ii) 철과 망간 산화물에 공침되어있거나, (iii) 조개껍질 등의 탄산염광물에 포함되어있거나, (iv) 유기물에 포함되어있거나 황화합물에 공침되어있거나, (v) 지각기원 광물의 결정구조에 포함되어있다.³¹⁾ 해양퇴적물은 입자크기별로 63 μm 이상의 모래와 이보다 작은 니질(4~63 μm)과 점토질(4 μm 이하)로 이루어져 있다. 입경이 작아질수록 표면적이 증가하여 중금속 등 오염물질의 흡착량이 증가하며, 해양퇴적물 중 더 작은 입자는 주로 유기물로 되어있는 경우가 많아서 유기물과 결합되어있는 금속함량이 더 높다. 해양퇴적물의 입자를 분리하거나, 이들 금속원소의 담체(carrier phase)를 특정 화학물질로 분해하면 해양퇴적물로부터 금속을 분리할 수 있다. 이러한 특성을 이용하여 금속으로 오염된 해양퇴적물 또는 토양을 정화시키는 방법이 입자분리법과 세척법이다.^{13,32,36)} 해양퇴적물과 오염물질들의 결합형태가 잔류상태일 경우, 입자분리 또는 물을 사용하는 세척으로 처리할 수 없고, 산 등을 사용하는 화학적 처리에서도 비교적 안정한 상태의 화학적 결합을 파괴하기 어렵다.³¹⁾ 그러므로

상기 공정에서 초음파³⁷⁾ 또는 고압에 의한 물리적인 충돌¹³⁾을 함께 사용한다면, 부가적인 에너지의 공급에 의해서 큰 입자가 잘게 부서지거나, 퇴적물과 화학적으로 강하게 결합된 오염물질들을 보다 짧은 시간에, 보다 효율적으로 그 결합을 파괴할 수 있기 때문에 오염물질들이 보다 쉽게 분리되는 등 중금속 제거에 효과적일 것으로 판단한다. 다섯째, 해양오염퇴적물의 처리 정도는 목표로 설정한 최종처분에 적합하면 되므로, 처리 후 육상에서 매립지용 복토재, 토목, 건설용 재생토사 등으로 재활용하기 위해서는 처분 장소에 적합한 토양환경기준에 충족될 수 있도록 중금속 등 오염물질들을 저감시킬 수 있는 처리기술의 실현이 필요하다.

해양은 생물과 환경이 공존하므로 해양배출처리기준 등 환경기준이 육상의 토양오염우려기준 등 환경기준에 비하여 보다 엄격한 낮은 기준값이 적용되고 있다. 토양 환경기준은 해양 환경기준과 큰 차이가 있으며, 외국의 해양오염퇴적물 정화사업에서는 육상 토양오염 정화기술과 반응기작(mechanism)이 유사한 분리, 세척, 열처리, 생물학적 처리, 전기분해, 고화, 안정화, 화학적 처리 등 다양한 처리공법이 사용되고 있으므로,¹³⁾ 해양오염퇴적물의 해양배출을 대체하고, 육상에서 최종처분 시 처분량을 감축시키기 위하여, 해양오염퇴적물을 적합한 토양오염 정화기술로 처리한 다음 육상에서의 재활용은 실현 가능할 것으로 판단된다. 한편, 토양오염공정시험기준은 육가크롬을 제외한 중금속 항목의 분석에서 염산과 질산을 사용하여 시료를 분해시키는 전함량 분석법에 따르므로, 전처리 시 일부 불용성 잔재물이 발생할 수 있다. 해양환경공정시험기준 또는 미국 환경보호청 등 외국의 시험법에서 수은을 제외한 중금속 항목의 분석은 전처리 시 염산, 질산 및 불산을 사용하여 불용성 잔재물까지 완전히 용해시키는 완전분해법에 따른 전함량 분석법을 사용한다. 수은의 분석방법은 토양오염공정시험기준과 해양환경공정시험기준 및 외국의 시험법에서 전처리 과정 등 시험법에 현격한 차이가 없다. 다만, 해양환경공정시험기준에는 크롬 항목이 있지만, 토양오염공정시험기준에는 크롬 항목은 없고, 육가크롬(Cr^{6+}) 항목이 규정되어 있다. 그러므로 육가크롬(Cr^{6+})을 제외하면, 해양환경공정시험기준 및 외국의 시험법에 의한 중금속 분석은 토양오염공정시험기준에 의한 분석에서 검출되지 않는 부분까지 모두 검출할 수 있다는 것이 토양오염공정시험기준에 의한 분석과의 차이점이다.

4. 결론

육상 토양오염 정화기술 중 해양오염퇴적물에 활용 가능한 운송설비를 갖춘 입자분리와 세척의 세 공법에 의한 해양오염퇴적물의 중금속 제거 실증실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 입자분리 및 세척 공법은 모래뿐만 아니라 니질과 점토질 크기의 미세입자에 함유된 중금속까지 효과적으로 처리할 수 있으며, 모든 조건에서 처리한 산물의 중금속 농도는 토양오염우려기준 중 3지역 기준에 적합하므로, 중금속 처리뿐만 아니라 처리한 산물을 육상에서 재활용을 위한 처리기술로서 적합한 것으로 판단된다.

2) 퇴적물의 중금속 농도가 가장 높은 조건인 "A" 해역, Fraction 2에서, 각 공법별 중금속 제거율은 공법 "C"는 As 81.5%, Hg 93.8%이며 공법 "D"는 Cd 72.2%, Hg 87.1%이며, 공법 "E"의 경우 Cd 70.4%, Pb 65.6%로 나타났다. 그러나 같은 조건에서 Cr과 Ni은 모든 공법에서, 아연은 공법 "C"에서 처리전 퇴적물의 초기값보다 오히려 증가하거나, 제거효율이 10% 미만으로 나타난 결과로부터 각 공법별로 실제 해양오염퇴적물의 중금속을 처리하기 위해서는 해역별 퇴적물 특성에 적합하도록 공정의 개선이 필요하다고 판단된다.

3) 입경별 분리가 주된 처리공정인 입자분리보다 입경별 분리, 공정수에 의한 세척, 첨가제에 의한 물리적, 화학적 반응 등 처리공정으로 구성된 세척공법에 의한 중금속 제거가 보다 효과적인 것으로 나타났다.

4) 또한, 같은 분야의 처리기술이라도 각 공법별로 중금속 제거율에 다소 차이가 나타난 이유는 각 공법별로 처리장치의 구조, 용량, 산, 유기용매 등 첨가제, 각 단계별 반응시간 등 공정별 특성에 기인한 것으로 사료된다.

5) 그러므로 입자분리 또는 세척 처리기술을 실제 해양오염퇴적물 정화사업에서 사용할 경우, 각 사례별로 사전에 해역별 퇴적물의 특성과 함유된 중금속 등 오염물질의 농도에 따라 각 공법별로 단계별 처리시간, 물과 추출용매, 산화제 및 분산제 등 첨가제의 비율과 주입량 등 처리기술을 최적화한 다음 적용할 필요가 있다.

향후 입자분리 및 세척 공법을 해양오염퇴적물의 중금속 처리에 사용하기 위해서는 보다 많은 사례 연구(case study)가 필요하며 또한 실제 정화사업의 처리과정에서 공법별 물질수지(material balance) 및 에너지 효율(energy efficiency)을 평가할 필요가 있다.

사사

본 연구는 2009년도 한국해양연구원의 연구비 지원(PM 54720)으로 수행되었으며, 관계자 여러분들에게 감사드립니다.

KSEE

참고문헌

1. 김순오, 정영일, 조현규, "삼산제일·삼봉 동광산 주변 수

계의 중금속 오염도 평가," 한국광물학회지, **19**(3), 171~187 (2006).

2. 이준기, 김석구, 송재홍, 이태운, "부산시 하천퇴적물의 유기 오염도 평가," 대한환경공학회지, **31**(11), 975~982(2009).

3. 이미경, 배우근, 엄인권, 정희수, "영일만 해역 표층퇴적물의 금속 분포 특성," 대한환경공학회지, **26**(5), 543~551 (2004).

4. 주현수, 박종천, 김진, 이우범, 이성우, "광양만의 퇴적물에 대한 이화학적 조성 및 중금속 함량," 한국육수학회지, **33**(1), 31~37(2000).

5. Alan, G. Stevenson, "Metal concentrations in marine sediments around scotland: a baseline for environmental studies," *Continental Shelf Research*, **21**, 879~897(2001).

6. 이찬원, 전홍표, 하경애, "마산만 오염 준설토사의 생태회복," 한국환경과학회지, **17**(1), 29~36(2008).

7. 나춘기, "북포연안 갯벌 및 서식생물에서의 중금속 함량," 자원환경지질, **37**(3), 335~345(2004).

8. Takaski Yorifuji, Toshihide Tsuda, Saori Kashima, Soshi Takao and Masazumi Harada, "Long-term exposure to methylmercury and its effects on hypertension in Minamata," *Environ. Res.*, **110**, 40~46(2010).

9. 환경부, "오염토양 정화방법 가이드라인," p. 213(2007).

10. Seija Sinkkonen and Jaakko Paasivirta, "Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling," *Chemosphere*, **40**, 943~949(2000).

11. U.S. EPA., "EPA's contaminated sediment management strategy," p. 105(1998).

12. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G. and Richer-Lafleche, M., "Soil washing for metal: A review of physical/chemical technologies and field applications," *J. Harzad. Mater*, **152**(1), 1~31(2008).

13. Catherine N. Mulligan, Raymond N. Yong and Bernard F. Gibbs, "An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments," *J. Harzad. Mater.*, **85**(1-2), 145~163(2001).

14. U.S. EPA., "Selecting remediation techniques for contaminated sediment," EPA 823/B93/001(1993).

15. 국토해양부, "해양오염퇴적물 처리방안 및 기술개발(II)," pp. 440(2009).

16. 이성재, 배범한, 박규홍, 강성원, 황규대, 지재성, "준설퇴적물 분류 및 오염물질의 물리화학적 전처리," 대한환경공학회지, **25**(1), 55~63(2003).

17. 진해시, 행암만 오염해역 준설토사업 실시설계용역 보고서, p. 566(2007).

18. 울산광역시, 오염해역(방어진항)준설토사업 실시설계용역 보고서. p. 386(2004).

19. Zagula, S. J. and Beltinger, E. W., "Developing a remediation strategy for contaminated sediments: selecting, removal, treatment, disposal and re-use alternatives," *Proceedings of the 48th Purdue Industrial Waste Conference*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, pp. 199~213(1993).

20. US Army Engineer Buffalo District, "Pilot-scale Desorption for the Treatment of Buffalo River Sediments, Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program," Great Lakes National Program Office, EPA 905-

- R94-21, EPA, Chicago(1994).
21. Amiran, M. C., Wilde, C. L., Haltmeier, R. L., Pauling, J. D. and Sontag, Jr. J. G., "Advanced sediments washing for decontamination of New York/New Jersey Harbor dredged materials," Proceedings of the 19th Western Dredging Association (WEDA XIX) and 31st Texas A&M University Dredging Seminar, Louisville, KY, USA(1999).
 22. U.S. EPA., Method 8100 Polynuclear aromatic hydrocarbons.
 23. U.S. EPA., Method 8082 Polychlorinated biphenyls by GAS chromatography.
 24. Smith, R.G., "Determination of mercury in environmental samples by isotope dilution/ICPMS," *Anal. Chem.*, **65**, 2485~2488(1993).
 25. 김경태, 김은수, 조성록, 박준건, 심원준, 김남숙, "진해만 주변해역의 진주담치 중의 중금속 농도 분포," 한국해양환경공학회 추계학술대회 논문집, pp. 311~317(2007).
 26. Andrew Turner, "Marine pollution from antifouling paint particles," *Mar. Pollut. Bull.*, **60**, 159~171(2010).
 27. Rudnick, R. L. and Gao, S., "Composition of the continental crust," *The Crust*, **3**, 1~64(2004).
 28. Taylor, S. R. and McLennan, S. M., "The continental crust: its composition and evolution," Blackwell scientific, Oxford, p. 312(1985).
 29. Wedepohl, K. H., "Handbook of zgeochemistry," Springer-Verlag, p. 442(1969-1978).
 30. 국토해양부, "해양환경관리법 시행규칙 별표8 해양배출처리기준"(2008).
 31. Hong, G. H., Park, Y. A. and Lee, K. W., "Partitioning of heavy metals in sediments from Jinhae bay, Korea," *J. Ocean. Soc. Korea*, **15**(2), 180~184(1983).
 32. 황선숙, 박성수, 남궁환, "토양세척기법을 이용한 중금속 오염토양 처리의 동역학적 해석," *대한환경공학회지*, **26**(11), 1181~1190(2004).
 33. 김정대, 남궁완, "토양세척용매의 종류 및 농도에 따른 폐 금속광산 폐기물내 중금속의 추출특성," *대한환경공학회지*, **27**(8), 787~798(2005).
 34. Anupam Singhal, V. K. Tewari and Satya Prakash, "Characterization of stainless steel pickling bath sludge and its solidification/stabilization," *Building and Environ.*, **43**, 1010~1015(2008).
 35. Muhammad. Faisal, Armando. T. Quitain, Shin-ya. Urano, Hiroyuki. Daimon and Koichi. Fujie, "Metal elution from Ni- and Fe-based alloy reactors under hydrothermal conditions," *J. Harzad. Mater.*, **B108**, 213~216(2004).
 36. 황선숙, 이노섭, 남궁완, "토양세척기법을 이용한 중금속 오염토양 처리에서 중금속 추출특성," *대한환경공학회지*, **27**(10), 1072~1080(2005).
 37. 정병길, 노기현, 성낙창, "초음파세척을 이용한 오염토양 내 TPHs 및 중금속 제거특성," *한국환경과학회지*, **18**(4), 473~478(2009).