

토양세척공정을 이용한 군사격장 납 오염토양의 제거특성

안성균[†], 김철[†], 이정만[†], 이강춘[§], 손장호, 정병길, 윤태경*

동의대학교 환경공학과

614-714 부산광역시 부산진구 엄광로 176

[†](주)금송이엔지

613-813 부산광역시 수영구 남천 2동 6-4

[†]동의과학대학교 환경분석센터

614-715 부산광역시 부산진구 양지로 54

[§]동의대학교 화학공학과

614-714 부산광역시 부산진구 엄광로 176

(2012년 8월 6일 접수; 2012년 10월 9일 수정본 접수; 2012년 10월 10일 채택)

Removal Characteristics of Lead-contaminated Soil at Military Shooting Range by Using Soil Washing Process

Sung-Kyun Ahn[†], Chul Kim[†], Joung-Man Lee[†], Gang-Choon Lee[§]
Zang-Ho Shon, Byung-Gil Jung, and Tae-Kyung Yoon*

Department of Environmental Engineering, Dong-eui University

176 Eomguang-ro, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea

[†]Kumsong Engineering Co., Ltd,

6-4 Namcheon 2-dong, Suyeong-gu, Busan 613-813, Korea

[†]Environmental Analysis Center, Dong-eui Institute of Technology

54 Yangji-ro, Busanjin-gu, Busan 614-715, Korea

[§]Department of Chemical Engineering, Dong-eui University

176 Eomguang-ro, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea

(Received for review August 6, 2012; Revision received October 9, 2012; Accepted October 10, 2012)

요 약

토양 세척공정을 이용한 창원시 군사격장 내 납(Pb) 오염토양의 물리·화학적 특성을 분석하였으며, 토양 세척인자(세척제 (HCl) 농도(0.001, 0.01, 0.1, 0.2 N), 진탕비(1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5), 오염토양 입경 4~0.075 mm, 세척시간(5, 10, 15, 20, 30, 60, 120분) 등)에 따른 오염토양 중 납의 제거특성을 평가하였다. 세척제 농도에 따른 제거효율은 세척제의 농도가 증가할수록 높게 나타났다. 이 중 세척시간 15분에서 납(Pb) 제거효율은 56.3%로 0.1 N 염산(HCl)이 실제 토양 세척공정에 적용 가능한 최적의 농도로 나타났으며, 토양과 세척제의 진탕비가 1 : 2에서 1 : 5로 증가할수록 제거효율은 높아지는 경향을 보였지만, 진탕비가 높아질수록 토양 세척설비의 규모 증대로 인한 경제적 측면을 고려해 볼 때 최적의 진탕비는 1 : 3으로 생각된다. 세척시간 20분까지 납 제거효율은 75.3%까지 증가하다가 이후 유사한 경향을 보여 최적의 세척시간은 20분으로 판단된다. 토양 입경 0.075 mm 이상의 입경에서 납 제거효율은 77.0~82.0%의 범위를 나타내었으나, 입경 0.075 mm 이하의 경우 52.8%로 감소하였다. 오염토양의 입경별 제거효율은 0.075 mm 이상의 입경에서는 높은 제거효율을 나타낸 반면에 0.075 mm 이하의 입경에서는 제거효율이 현저히 감소되어 컷오프(cut-off) 크기는 0.075 mm가 적절할 것으로 기대된다. 토양 세척공정에 초음파 발생장치를 적용한 제거효율 평가 결과, 입경 0.075 mm 이상에서 물세척 및 염산의 단독세척보다 염산과 초음파의 동시 세척방법이 가장 높은 납 추출율을 나타내었다.

주제어 : 납오염토양, 군사격장, 토양세척, 염산용액, 초음파세척

Abstract : Removal characteristics of lead-contaminated soil at the military shooting range located in the Changwon city were studied experimentally using soil washing process. As a washing solution, hydrogen chloride (HCl) concentrations of 0.001, 0.01, 0.1 and 0.2 N were used, and soil : solution ratios were 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, and 1 : 5. Particle diameter of contaminated soil of 4- 0.075 mm, and washing period of 5, 10, 15, 20, 30, 60, and 120 min were used as operating parameters. The optimum concentration

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tkyoon@deu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.4.390

of HCl solution was 0.1 N (56.3% of Pb removal efficiency) with 15 minutes operation period in views of economics, and the optimum soil : solution ratio was determined as 1 g : 3 mL for 69.7% of Pb removal efficiency with 0.1 N HCl and 15 minutes washing period. As washing period increased, removal efficiency was increased until 20 min of the removal efficiency of 75.3%, and then almost stable. Pb removal efficiency in soil particle diameters of 0.075 mm or more was ranged from 77.0% to 82.0%, but it was decreased to 52.8% in diameter of less than 0.075 mm. Therefore, the optimum cut-off size of the soil particle diameter was found less than 0.075 mm. Combined HCl solution and ultrasonic washing method showed better removal efficiency compared to only water or HCl washing method for particle sizes above 0.075 mm.

Keywords : Pb contaminated soil, Military shooting range, Soil washing, HCl solution, Ultrasonic washing

1. 서론

최근 주한미군기지 이전이 본격화되면서 군사격장 내 트리니트로톨루엔(2,4,6-trinitrotoluene, TNT), 헥사하이드로트리니트로트리아진(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, RDX) 및 옥타하이드로테트라니트로테트라조신(octahydro-1,3,5,7-tetra-nitrotetrazocine, HMX)과 같은 고성능 화약물질과 납(Pb), 구리(Cu) 및 카드뮴(Cd) 등의 중금속에 의한 토양오염이 보고되고 있다[1,2]. 특히 불발탄 및 탄피 등에 의한 납 오염이 심각한 것으로 나타나고 있어 이에 대한 대책마련이 시급한 실정이다.

군부대 사격장에서 사용하는 총알에는 일반적으로 합금이 사용되고 곁에는 납, 구리, 안티몬, 비스무스, 수은 등이 존재한다[3]. 매년 상당한 양의 총알이 군용 사격 연습용으로 사용되어 토양으로 방출되고 있어 이들의 풍화작용으로 인한 총알의 부식으로 방출된 납, 구리, 안티몬, 니켈, 아연 등에 의한 토양오염이 심각하다[4-6]. 특히 Sorvari et al.[7]의 연구에서 핀란드의 사격장 피탄지 토양의 납 오염정도는 10,000 mg/kg으로 매우 높은 것으로 보고하였다. 국내에서도 최근 사용 종료 군사격장 중 한 부지의 토양 중금속 오염도를 정밀 조사한 결과 166개 지점 중 구리는 20개 지점(최고 농도 1,555 ppm)이, 납은 82개 지점(최고 농도 21,709 ppm)이 우려기준(나지역(지적법 제5조제1항의 규정에 의한 공장용지·도로·철도용지 및 잡종지) 기준 - 구리 200 ppm, 납 400 ppm)보다 수십 배 초과 검출되어 군부대 내 중금속 토양오염문제가 매우 심각함을 보여주었다. 또한 미군의 폭격장이었던 매향리의 토양 오염도 조사에서도 납 검출량이 4,786 ppm으로 전국 평균보다 무려 923배나 높았다는 발표가 있다[8].

토양에서 납의 이동은 흡착, 이온교환, 침전, 유기물과의 착화반응 등에 의해 영향받게 된다. 납 이온은 토양표면에 결합되어 있는 다른 금속과 치환하여 흡착되며, 용해도 이상의 납 이온은 토양과 토양용액의 성분에 따라 침전물로 존재한다. 이는 유기물함량이 높고 pH가 6~8의 조건에서 납은 비용해성 유기 납 착화합물을 형성하고, 유기물함량이 낮은 토양의 경우 같은 pH 조건하에서 수산화납, 탄산납, 인산납 등의 침전물을 형성하기 때문이다[9]. 토양에 유입된 중금속은 자연적으로 분해되지 않고 오랫동안 잔류하게 되며, 식물이나 지하수로 이동하여 생태계 먹이사슬을 통해 인간에게 독성으로 작용할 수 있기 때문이다. 이는 적절한 처리방법을 적용하여 오염부지를 복원할 필요가 있다.

중금속 오염토양에 적용 가능한 정화기술로는 화학적 처리(chemical treatment), 용매추출(solvent extraction), 토양세척 및

세정(soil washing / flushing), 동전기법(electrokinetic method), 식물정화법(phytoremediation) 등이 있다[10]. 이들 대부분은 pH 변화와 산성강우 등의 환경조건이 변함에 따라 오염물질이 용출될 가능성이 있기 때문에 토양오염을 저감할 수 있는 가장 확실한 방법은 토양으로부터 직접적으로 오염물질을 분리·제거하는 것이다. 이러한 관점에서 처리대상 오염물질에 따라 물, 계면활성제, 유기산, 무기산, 염기, 착화제 등의 적절한 세척제를 선별하여 토양입자와 결합되어 있는 유해 오염물질을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 분리하는 토양세척기법은 중금속 오염토양 정화를 위한 적절한 기술로 인정받고 있다. 특히 토양세척기술은 비교적 짧은 시간 내에 복원이 가능하고 경제성이 우수하다는 장점이 있어 현장에서 널리 사용되고 있다[11-14].

따라서, 본 연구에서는 토양세척공정을 이용한 군사격장 내 납 오염토양의 물리·화학적 특성을 분석하고, 나아가 토양세척인자(세척제 농도, 진탕비, 세척시간 등)에 따른 오염토양 중 납의 제거특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 중금속 오염토양은 C시 J구에 위치한 군사격장 부지에서 채취하였다. 이 지역의 납 오염도는 지하 2 m 이내에서 높은 수준이므로 토양 수집은 지표면 아래 약 20~50 cm 깊이의 표토에서 채취하였다. 채취된 토양은 토양오염 공정시험기준[15]에 준하여 각각 분석하였다. 풍건 후 기본적인 물리·화학적 특성을 측정하여 Table 1에 나타내었고, 표준체를 사용하여 입경크기별(4~0.075 mm 범위)로 분류한 후 각 입경에서의 농도수준을 Table 2에 나타내었다. 오염토양의 초기 pH는 5.6 약산성으로, 유기물 함량은 일반 토양의 유

Table 1. Characteristics of the lead-contaminated soil

Properties	Units	Values
Soil pH	-	5.6
Moisture content	%	14.2
Organic content	%	5.6
Conductivity	dS/m	26.1
Pb	mg/kg	3,081.1
Cu	mg/kg	460.7

Table 2. Particle diameter distribution of the lead-contaminated soil

Mesh (#)	Size (mm)	Mass (g)	Mass fraction (%)	Pass fraction (%)
5	Above 4	68.94	13.79	86.21
7	2.8-4	43.49	8.70	77.51
10	2-2.8	55.03	11.01	66.51
18	1-2	91.07	18.21	48.29
30	0.6-1	58.08	11.62	36.68
70	0.212-0.6	105.21	21.04	15.64
100	0.15-0.212	27.97	5.59	10.04
140	0.106-0.15	18.20	3.64	6.40
200	0.075-0.106	11.49	2.30	4.10
>200	Below 0.075	19.73	3.95	0.16

기물 함량범위(0.5~5%)보다 다소 높은 5.6%, 또한 납의 농도는 3,081.1 mg/kg으로 높게 검출되었다.

일반적으로 토양의 유기물 함량이 높을수록 중금속 이온의 흡착능이 증대되는데[16], 이는 유기물 자체의 양이온 교환능력이 토양 무기성분들의 양이온 교환능력보다 커서 많은 양의 중금속 이온을 흡착하기 때문이다. Lin et al.[17]과 Cao et al.[18]은 군사격장 오염토양의 납 농도가 종종 1,000 mg/kg을 초과한다고 보고하였다. 또한, 연속추출법을 적용한 결과 비교적 제거가 용이하다고 알려진 1~2단계에 해당하는 분율(fraction)이 전체의 70.0% 이상으로 높았으며, 토양과 강하게 결합되어 있는 3~4단계에 해당하는 분율은 모든 항목에서 전체 농도의 35.6% 정도를 차지하는 것으로 나타났다. 연속추출법을 적용한 결과 비교적 제거가 용이하다고 알려진 1~2단계에 해당하는 분율이 전체의 70% 이상으로 높았으며, 토양과 강하게 결합되어 있는 3~4단계에 해당하는 분율은 모든 항목에서 전체 농도의 35.6% 정도를 차지하는 것으로 나타났다.

미국 농무성(united states department of agriculture, USDA)의 분류방법[19]에 따라 군사격장 오염토양의 토성(soil texture)을 삼각도표에 도시하여 Figure 1에 나타내었다. 군사격

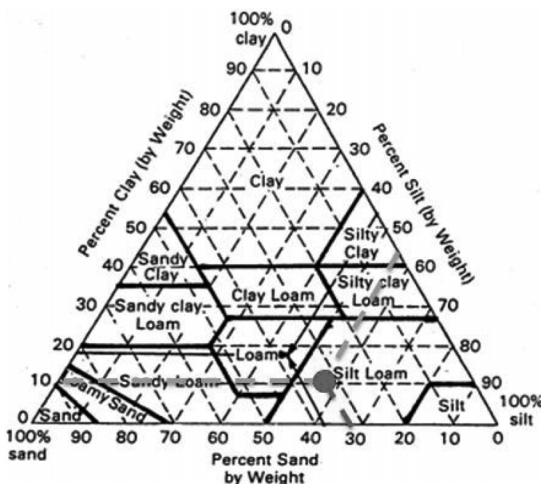


Figure 1. Point of the soil texture classification.

장 오염토양에 대한 입경 분포를 체거름으로 실시하여 모래(sand), 미사(silt), 점토(clay)의 상대적 백분율을 산출한 결과 모래 32.5%, 미사 57.0%, 점토 10.5%로 각각 나타나, 오염 토양이 토성삼각도(soil texture triangle) 상의 미사질 양토(silt loam, SiL)에 속하는 것으로 나타났다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 세척제의 농도 선정실험

중금속 오염토양 세척 시 효율적이면서 경제적인 세척제 농도의 산정을 위해 세척제 농도별 회분식 실험을 진행하였으며, 이를 Figure 2에 나타내었다. 또한, 세부적인 실험조건을 Table 3에 정리하여 제시하였다. 입경 2 mm 이하인 토양 20 g에 진탕비 1 : 5로 교반기를 사용하여 20 °C, 200 rpm에서 세척제 농도를 0.001~0.2 N으로 달리하면서 15분간 실험을 수행하였다. 교반이 끝난 후 여과지로 여과한 후 상등액을 유도 결합플라즈마발광분광계(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, Varian, model 730-ES, ICP-OES)로 납 농도를 분석하였다. Astrup et al.[20]과 Rooney et al.[21]은 군사격장에서 총알 파편으로 인한 토양 중 납 오염을 발견하였으며, 이 오염토양 중 2 mm 미만의 입경을 가진 토양이 전체 납 농도의 절반에 달하는 것으로 보고하였다. 또한 Kim and Choi[22]는 교반강도에 따른 시간별 군사격장 납 오염토양의 세척효율을 분석한 결과, 염산과 에틸렌디아민사아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)를 사용한 경우 교반강도의 증가와 비례하여 토양내 제거효율이 증가하였으나 200 rpm과 300 rpm에서의 제거효율은 유사한 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 토양 세척공정에서 중금속 추출에 가장 많이 사용되고 있는 세척제인 염산을 사용하여 실험을 실시하였다 [23-26].

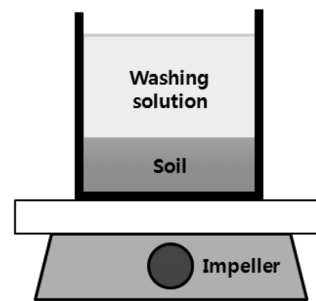


Figure 2. Schematic diagram of the batch soil washing reactor.

Table 3. Operating conditions for selection of washing solvent

Parameters	Units	Conditions
Particle diameter of soil	mm	Below 2
Kind of washing solvent	-	Distilled water, HCl
Washing solution concentration	N	0.001, 0.01, 0.1, 0.2
Soil : solution ratio	g : mL	1 : 5
Soil washing period	min	15

Table 4. Operating conditions for the selection of soil : solution ratio

Parameters	Units	Conditions
Particle diameter of soil	mm	Below 2
Kind of washing solvent	-	HCl
Washing solution concentration	N	0.1
Soil : solution ratio	g : mL	1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5
Soil washing period	min	15

2.2.2. 세척 진탕비(soil: water ratio)의 선정실험

본 실험은 토양 세척공정의 적용 시 효율적이며 경제적인 진탕비를 선정하기 위하여 실시하였다. 진탕비가 과도하게 클 경우에는 처리효율과 경제성 그리고 장비의 운전에 많은 영향을 주게 된다. 토양과 세척수의 비율인 진탕비에 따른 중금속 제거효율을 알아보고 중금속 오염토양 세척 시 효율적이며 경제적인 세척수 공급비 산정을 위해 토양과 세척수의 비를 달리하면서 실험실 규모의 회분식 실험을 진행하였다. 실험에서 사용한 토양의 입자크기와 세척수의 종류 및 진탕비(soil : solution)를 Table 4에 정리하였다. 토양은 Table 4에 제시한 것처럼 2 mm 이하인 토양 20 g에 진탕비(1 : 2~1 : 5)를 달리하여 교반기로 20 °C, 200 rpm에서 15분 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 5B 여과지로 여과한 후 ICP-OES로 상등액의 납 농도를 분석하였다.

2.2.3. 세척시간의 선정실험

토양의 세척시간에 따른 납(Pb)의 제거효율을 알아보고 중금속 오염토양 세척 시 효율적이며 경제적인 세척시간의 산정을 위해 세척시간을 달리하면서 실험실 규모의 회분식 실험을 진행하였으며, 실험조건을 Table 5에 나타내었다. 실험은 입경 2 mm 이하인 토양 20 g에 진탕비(soil : solution)를 1 : 5로 하였으며, 교반기를 사용하여 20 °C, 200 rpm에서 세척시간을 5~120분으로 달리하면서 교반을 실시하였다. 교반이 끝난 후 5B 여과지로 여과한 후 ICP-OES로 상등액의 납 농도를 분석하였다.

2.2.4. 세척효율에 대한 컷오프 크기 선정실험

중금속 오염토양 세척을 통해 경제적인 세척이 가능한 최소입경을 분석하기 위해 회분식 실험을 진행하였으며, 실험조건을 Table 6에 제시하였다. 토양은 4 mm 이상, 4~2 mm,

Table 5. Operating conditions for the selection of soil washing period

Parameters	Units	Conditions
Particle diameter of soil	mm	Below 2
Kind of washing solvent	-	HCl
Washing solution concentration	N	0.1
Soil washing period	min	5, 10, 15, 20, 30, 60, 120
Soil : solution ratio	g : mL	1 : 5

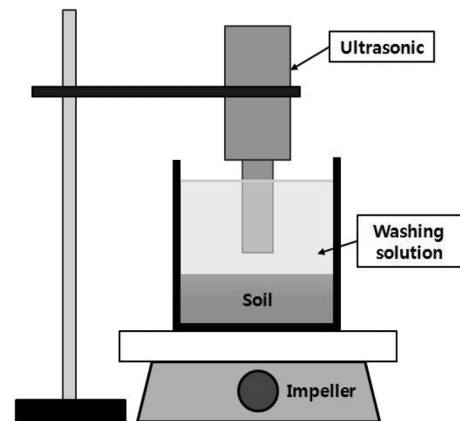
Table 6. Operating conditions for the cut-off size selection

Parameters	Units	Conditions
Particle diameters of soil	mm	Above 4, 4-2, 2-0.075, below 0.075
Kind of washing solvent	-	HCl
Washing solution concentration	N	0.1
Soil : solution ratio	g : mL	1 : 3
Soil washing period	min	15

2~0.075 mm, 0.075 mm 이하인 것을 사용하여 실험을 진행하였으며, 토양 20 g에 진탕비를 1 : 3으로 하였으며, 교반기를 사용하여 20 °C, 200 rpm에서 15분 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 5B 여과지로 여과한 후 ICP-OES로 상등액의 납 농도를 분석하였다.

2.2.5. 토양세척과 초음파를 결합한 중금속 오염토양 추출 실험

초음파 추출장치는 세척교반장치, 초음파 발생부로 구성되어 실험하였으며, 실험장치를 Figure 3에 나타내었다. 대상시료는 토양 50 g, 세척수 종류로는 물과 0.1 N 염산을 사용하였으며, 용량은 150 mL로 하였다. 실험조건으로는 물로 세척한 시료, 0.1 N 염산으로 교반한 시료, 0.1 N 염산에 초음파 추출장치를 적용하여 교반하고, 세척수를 걸러낸 후에 ICP-OES

**Figure 3.** Schematic diagram of the batch ultrasonic washing reactor.**Table 7.** Experimental conditions of the ultrasonic washing process

Parameters	Units	Conditions
Particle diameters of soil	mm	1-0.15, 0.15-0.075, below 0.075
Kind of washing solvent	-	HCl
Washing solution concentration	N	0.1
Soil : solution ratio	g : mL	1 : 3 (50 : 150)
Soil washing period	min	30
Ultrasonic frequency	kHz	20
Sonication period	min	30

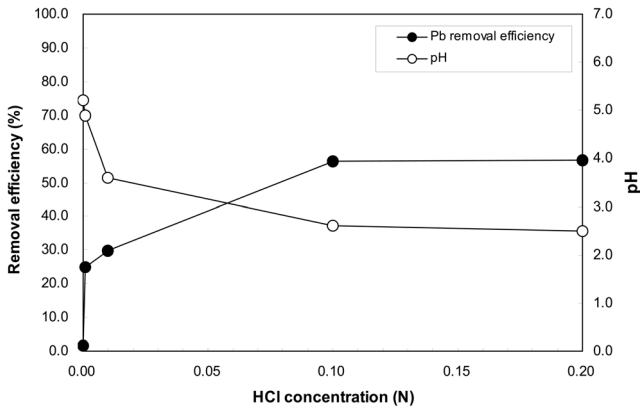


Figure 4. Effect of HCl concentration on Pb removal efficiency and pH to soil washing.

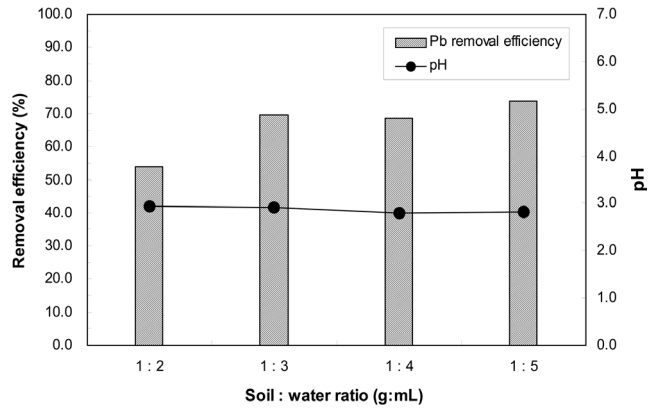


Figure 5. Effect of soil : water ratio on Pb removal efficiency and pH to soil washing.

로 분석하였다. 실험에 적용된 운전조건을 Table 7에 나타내었다. 초음파 발생장치의 가동시간은 30분으로 하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 세척제의 농도 선정결과

세척제(HCl)의 농도(0.01~0.2 N)에 따른 군사격장 오염토양의 세척시 납 제거효율 및 pH 변화를 Figure 4에 나타내었다. 세척제 농도(0.001, 0.01, 0.1, 0.2 N)변화에 따른 납 제거효율은 각각 24.8, 29.7, 56.3, 56.6%로 나타나, 세척제의 농도가 증가할수록 제거효율이 증가하는 경향을 보였으며, 실제 현장에서 토양세척공정 적용 시 회분식 실험에서 사용된 0.2 N 이상의 세척수 농도는 경제성 측면에서 타당성이 없다고 보여지기 때문에 실제로 적용이 가능한 최적의 농도는 0.1 N로 판단된다. 납은 양이온의 중금속이기 때문에 pH가 낮은 조건에서 수소이온과 쉽게 이온교환이 일어나 토양 표면으로부터 탈착될 수 있다. 그리고, 염산의 농도가 증가할수록 납 제거효율은 높게 나타났다.

3.2. 세척 진탕비의 선정결과

진탕비(1 : 2~1 : 5)에 따른 군사격장 오염토양의 세척시 납 제거효율 및 pH 변화를 Figure 5에 나타내었다. 토양과 세척제의 진탕비(1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5)에 따른 납 제거효율은 각각 53.9, 69.7, 68.8, 73.6%로 나타나, 진탕비가 1 : 2에서 1 : 5로 증가할수록 제거효율은 높아지는 경향을 보였지만, 진탕비가 높아질수록 토양 세척설비의 규모 증대로 인한 경제적 측면을 고려해 볼 때 최적의 진탕비는 1 : 3으로 판단된다. Choi et al.[27]은 대규모 연속 토양세척공정을 이용한 비소 오염토양 정화 효율을 평가한 결과 경제성 및 효율성 제고를 위하여 적용된 운전조건 중 세척제 농도 0.2 N 염산, 1.0 N 염산, 1.0 N 수산화나트륨, 컷오프 크기 0.150 mm, 진탕비 1 : 3이 가장 적합한 것으로 보고하였으며, 이 세척비는 본 연구의 결과와 일치하였다.

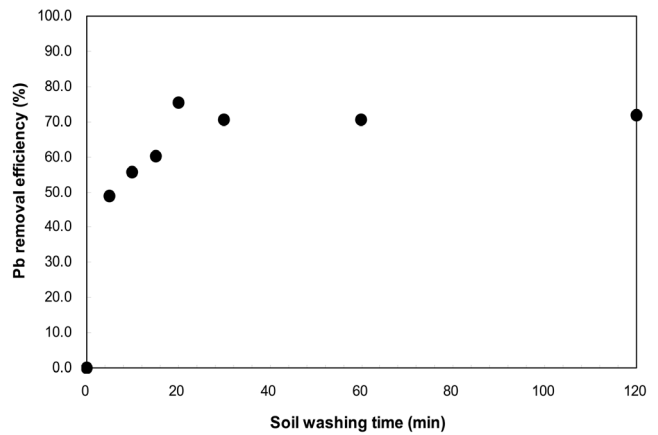


Figure 6. Variation of Pb removal efficiency as a function of soil washing time.

3.3. 최적 세척시간의 선정결과

토양세척시간에 따른 납 제거효율 실험결과를 Figure 6에 나타내었다. 세척시간(5, 10, 15, 20, 30, 60, 120분)에 따른 납 제거효율은 각각 49.0, 55.6, 60.2, 75.3, 70.6, 70.5, 71.8%로 나타나, 세척시간 20분까지 제거효율은 증가하다가 이후 유사한 경향을 보였다. 실제 현장에서 토양세척공정 적용 시 회분식 실험에서 사용된 30분 이상의 세척시간은 경제성 측면에서 타당성이 없다고 보여지기 때문에 실제로 적용 가능한 최적 세척시간은 20분이라고 판단된다. Kim and Choi[22]는 교반강도에 따른 시간별 사격장 납 오염토양의 세척효율을 분석한 결과, 염산과 EDTA를 사용한 경우 반응 초기 10분 이내에 대부분의 용출이 이루어지고 60분 경과 후에는 제거효율 증가가 둔화되었다고 보고하였다. 또한 Baek et al.[28]은 염산을 사용한 납 오염 토양의 토양 세척에 의한 정화시 입경별 토양세척 효율은 온도와 교반시간에 영향을 받았으며, 20분 이상 교반할 경우 0.075 mm 이하, 0.075~2.0 mm, 2.0~4.0 mm의 입경을 가진 토양에서 모두 99.0%의 제거효율을 나타내었음을 보고하였다.

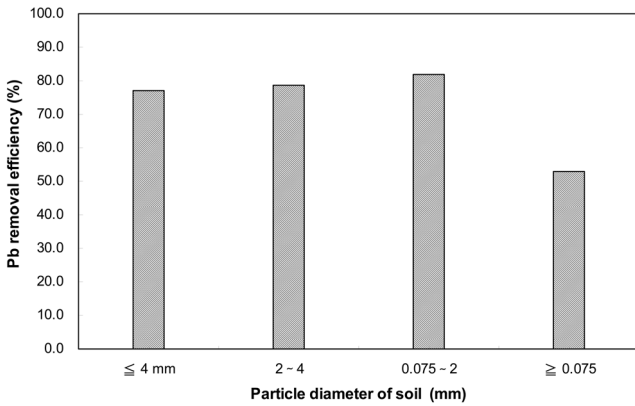


Figure 7. Effect of soil particle diameter on Pb removal efficiency to solid washing.

3.4. 오염토양의 컷오프 크기 선정결과

토양의 입도분포는 오염물질인 중금속농도에 영향을 미치며, 토양세척(soil washing)이나 토양수세(soil flushing)의 처리효율 및 적용가능성을 판단하거나 정화에 필요한 처리량을 감소시킬 수 있다는 점에서 아주 중요한 물리적 인자이다. 토양세척기술은 비교적 입자가 큰 토양에 적합한 기술이고, 0.25~2 mm 크기의 입자에 비교적 효과적인 것으로 알려져 있다 [29]. 오염토양 중 입경크기에 따른 납 제거효율 실험결과를 Figure 7에 나타내었다. 입경크기가 작아질수록 납 제거효율은 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며, 0.075 mm 이하의 크기에서는 제거효율이 약 50.0% 정도로 낮게 나타났다. 토양입경별(4 mm 이상, 2~4 mm, 0.075~2 mm, 0.075 mm 이하) 납 제거효율은 각각 77.0, 78.7, 82.0, 52.8%로 나타나, 0.075 mm 이상의 입경에서는 높은 제거효율을 보인 반면에 0.075 mm 이하의 입경에서는 제거효율이 현저히 감소되어 컷오프 크기는 0.075 mm가 적절한 것으로 기대된다. Park et al.[2]은 일반적으로 입자가 작은 토양의 경우 표면적이 커서 오염물질이 많이 축적되지만, 사격장에서 오염물질의 배출이 파편 형태의 포탄탄피와 불완전 폭발을 일으킨 물질이 입자상으로 배출되기 때문에 입자크기별 중금속의 농도분포가 일정하다고 하였다. 즉 큰 입자는 피탄지점 인근에 낙하하지만, 미립자는 먼지의 형태로 배출되므로 바람에 의해 원거리로 이동 가능하여 피탄지점 인근 토양 내 소구경 입자에서의 오염도가 높지 않다고 보고하였다. 국제토양학회에서는 0.02 mm 이하부터, 미국 농무부에서는 0.05 mm 이하부터 미사로 분류하기 때문에 0.075 mm의 체로 걸러진 토양이라고 해도 모두 미사라고 하기에는 어려움이 있다. 실험에 사용된 토양의 경우 미사와 점토의 함량이 67.0% 이상이므로 입자 크기가 더 작아진다면 납 제거효율은 더 감소할 것으로 생각된다.

3.5. 토양세척과 초음파 추출장치의 적용실험 결과

토양 세척공정에 초음파 장치를 이용하여 납 오염토양의 처리가능성을 평가하기 위해 물세척과 0.1 N 염산, 그리고 0.1 N 염산과 초음파 추출장치를 적용하여 실험하였으며, 각 입

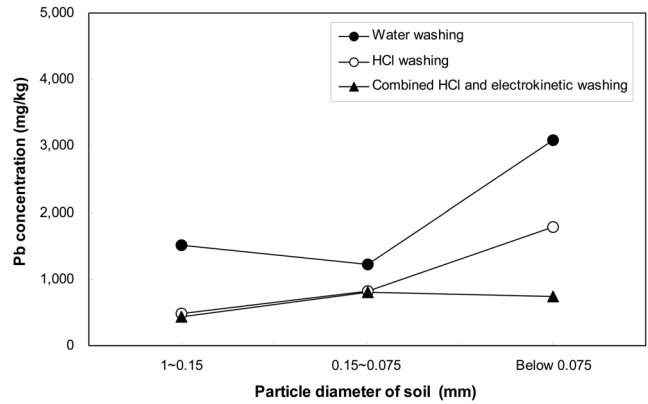


Figure 8. Variations of Pb concentration extracted by only water or HCl solvent and combined HCl and electrokinetic washing methods with soil particle diameters.

경별 처리결과를 Figure 8에 나타내었다. 실험결과 물세척보다는 염산을 이용하여 세척한 경우 납 제거효율이 높게 나타났으며, 입경 0.075~1 mm을 가진 오염토양을 염산 용매로 세척한 경우 염산과 동전기를 적용하여 세척한 실험결과와 유사한 경향을 보였으나 입경 0.075 mm 이하에서는 모든 조건에서 제거효율이 크게 낮아지는 경향은 보이지 않았다. 하지만 초음파를 적용한 경우 입경 0.075 mm 이하의 입경에서도 물세척보다 납 제거효율은 높은 것으로 나타났다. 따라서 토양세척공정에 초음파 발생장치를 적용하여 납 제거효율을 평가한 결과 입경 0.075 mm 이하에서 물세척 및 염산의 단독세척보다 염산과 초음파의 동시세척방법에서 납 추출율이 가장 높게 나타났다. Hwang[30]은 초음파의 출력변화에 따라 중금속 추출율의 증가·감소가 반복하여 나타났으며, 모든 중금속이 30 W 조건에서 추출율이 가장 높게 나타났음을 보고하였다.

4. 결론

본 연구에서 토양 세척공정을 이용한 군사격장 내 납 오염토양의 물리·화학적 특성을 분석하고, 토양세척인자(세척제 농도, 진탕비, 세척시간 등)에 따른 오염토양 중 납의 제거특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 군사격장 오염토양에 대한 입경 분포를 체거름으로 실시하여 모래, 미사, 점토의 상대적 백분율을 산출한 결과 모래 32.5%, 미사 57.0%, 점토 10.5%로 각각 나타나, 토성삼각도 상의 미사질 양토에 속하는 것으로 나타났다.
- 2) 세척제 농도(0.001, 0.01, 0.1, 0.2 N)에 따른 군사격장 토양 중 납 제거효율은 각각 24.8, 29.7, 56.3, 56.6%로 나타나, 세척제의 농도가 증가할수록 제거효율이 높게 나타났다. 이 중 가장 높은 제거효율의 차이를 보인 0.1 N이 실제 토양 세척공정에 적용 가능한 최적의 농도로 여겨진다.
- 3) 토양과 세척제의 진탕비(1:2, 1:3, 1:4, 1:5)에 따른 군사격장 토양 중 납 제거효율은 각각 53.9, 69.7, 68.8, 73.6%로 나타나, 진탕비가 1:2에서 1:5로 증가할수록 제거효율은

높아지는 경향을 보였지만, 진탕비가 높아질수록 토양 세척설비의 규모 증대로 인한 경제적 측면을 고려해 볼 때 최적의 진탕비는 1:3으로 생각된다.

4) 세척시간(5, 10, 15, 20, 30, 60, 120분)에 따른 군사격장 토양 중 납 제거효율은 각각 49.0, 55.6, 60.2, 75.3, 70.6, 70.5, 71.8%로 나타나, 세척시간 20분까지 제거효율은 증가하다가 이후 유사한 경향을 보였다. 따라서, 최적의 세척시간은 20분으로 판단된다.

5) 군사격장 오염토양의 입경별(4 mm 이상, 2~4 mm, 0.075~2 mm, 0.075 mm 이하) 납 제거효율은 각각 77.0, 78.7, 82.0, 52.8%로 나타나, 0.075 mm 이상의 입경에서는 높은 제거효율을 보인 반면에 0.075 mm 이하의 입경에서는 제거효율이 현저히 감소되어 컷오프 크기는 0.075 mm가 적절할 것으로 기대된다.

6) 토양세척공정에 초음파 발생장치를 적용한 군사격장 토양 중 납 제거효율을 평가한 결과 입경 0.075 mm 이상에서 물세척 및 염산의 단독세척보다 염산과 초음파의 동시세척방법에서 가장 높은 납 추출율을 나타내었다.

감사

이 논문은 2012 학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(과제번호 2012AA185).

참고문헌

- Moon, D.-H., Cheong, K.-H., Kim, T.-S., Kim, J.-H., Choi, S.-B., and Ok, Y.-S., "Stabilization of Pb Contaminated Army Firing Range Soil Using Calcined Waste Oyster Shells," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(2), 185-192 (2010).
- Park, S.-H., Bae, B.-H., Kim, M.-K., and Chang, Y.-Y., "Distribution and Behavior of Mixed Contaminants, Explosives and Heavy Metals, at a Small Scale Military Shooting Range," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **24**(5), 523-532 (2008).
- Johnson, C. A., Moench, H., Wersin, P., Kugler, P., and Wenger, C., "Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges," *J. Environ. Qual.*, **34**(1), 248-254 (2005).
- Hardison, D. W., Ma, L. Q., Luongo, T., and Harris, W. G., "Lead Contamination in Shooting Range Soils from Abrasion of Lead Bullets and Subsequent Weathering," *Sci. Total Environ.*, **328**, 175-183 (2004).
- Ackermann, S., Giere, R., Newville, M., and Majzlan, J., "Antimony Sinks in the Weathering Crust of Bullets from Swiss Shooting Ranges," *Sci. Total Environ.*, **407**(5), 1669-1682 (2009).
- Fayiga, A. O., Saha, U., Cao, X., and Ma, L. Q., "Chemical and Physical Characterization of Lead in Three Shooting Range Soils in Florida," *Chem. Speciation and Bioavailability*, **23**(3), 148-154 (2011).
- Sorvari, J., Antikainen, R., and Pyy, Q., "Environmental Contamination at Finnish Shooting Ranges-the Scope of the Problem and Management Options," *Sci. Total Environ.*, **366**, 21-31 (2006).
- Oh, B.-T., "Remediation of Explosives and Heavy Metals Contaminated Soil," *J. Environ. Hi-Technol.*, **7**, 1-11 (2010).
- Korea Environment Institute, "Environmental Impact Assessment Schemes Considering Fate and Transport of Soil Contaminants," Report No. 20, December, 2003.
- Mulligana, C. N., Yong, R. N., and Gibbs, B. F., "An Evaluation of Technologies for the Heavy Metal Remediation of Dredged Sediments," *J. Hazard. Mater.*, **85**(1-2), 145-163 (2001).
- U.S. EPA, "A Citizen's Guide to Soil Washing," Report No. 542-F-96-002, 1-4, 1996.
- Abumaizar, R., and Khan, L. I., "Laboratory Investigation of Heavy Metal Removal by Soil Washing," *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **46**(8), 765-768 (1996).
- Korea Environment Corporation, "Remediation Technique of the Pollution Soil," 151-158, December, 2001.
- Park, S.-H., "A Study on the Remediation Strategy for the Contaminated Soil in the Military Shooting Range," Master's Dissertation, Kwangwoon University, Seoul, 2007.
- Ministry of Environment (Korea), "Korean Standard Test Method for Soils," Notice No. 2009-255, October, 2009.
- Tapan, A., and Singh, M. V., "Sorption Characteristics of Lead and Cadmium in Some Soils in India," *Geoderma*, **114**, 81-92 (2003).
- Lin, Z., Comet, B., Qvarfort, U., and Herbert, R., "The Chemical and Mineralogical Behaviour of Pb in Shooting Range Soils from Central Sweden," *Environ. Pollut.*, **89**(3), 303-309 (1995).
- Cao, X., Ma, L. Q., Chen, M., Hardison, D. W., and Harris, W. G., "Lead Transformation and Distribution in the Soils of Shooting Ranges in Florida, USA," *Sci. Total Environ.*, **307**(1-3), 179-189 (2003).
- Eweis, J. B., Ergas, S. J., Chang, D. P. Y., and Schroeder, E. D., *Bioremediation Principles*, McGraw-Hill Co., Malaysia, 1998, pp. 26-27.
- Astrup, T., Boddum, J. K., and Christensen, T. H., "Lead Distribution and Mobility in a Soil Embankment Used as a Bullet Stop at a Shooting Range," *J. Soil Contam.*, **8**, 653-665 (1999).
- Rooney, C. P., McLaren, R. G., and Cresswell, R. J., "Distribution and Phytoavailability of Lead in a Soil Contaminated with Lead Shot," *Water, Air, & Soil Pollut.*, **116**, 534-548 (1999).
- Kim, H.-S., and Choi, S.-I., "Effects of HCl and EDTA on Soil Washing to Remediate Lead-contaminated Soil in a Firing Range," *J. Soil and Groundwater Environ.*, **13**(1), 60-66 (2008).
- Paek, C.-S., Hyun, J.-H., Cho, M.-Y., and Kim, S.-J., "Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Washing Process," *J. Soil and Groundwater Environ.*, **5**(1), 45-54 (2000).
- Hwang, S.-S., Park, S.-S., and Nam, K.-W., "Extraction Kinetics of Heavy Metals from Contaminated Soil by Soil Washing," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**(11), 1181-1190 (2004).

25. Hwang, S.-S., Lee, N.-S., and Nam, K.-W., "The Extraction Characteristics of Metal-contaminated Soil by Soil Washing," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(10), 1072-1080 (2005).
26. Ko, I.-W., Lee, C.-H., Lee, K.-P., and Kim, K.-W., "Remediation of Soils Contaminated with Arsenic and heavy Metals by Soil Washing," *J. Soil and Groundwater Environ.*, **9**(4), 52-61 (2004).
27. Choi, S.-I., Kim, K.-H., and Han, S.-K., "Performance Evaluation of the Field Scale Sequential Washing Process for the Remediation of Arsenic-Contaminated Soils," *J. Soil and Groundwater Environ.*, **10**(6), 68-74 (2005).
28. Baek, K.-T., Kim, D.-H., Seo, C.-I., Yang, J.-S., and Lee, J.-Y., "Remediation of Pb-Contaminated Soil by Soil Washing using Hydrochloric Acid," *J. Soil and Groundwater Environ.*, **12**(3), 17-22 (2007).
29. Kim, J.-D., "Extraction Characteristics of Heavy Metals for Soil Washing of Mine Tailings-contaminated Soil according to Particle Size Distribution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(1), 98-104 (2008).
30. Hwang, S.-S., "Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil by Soil Washing and Sonication," Ph.D. Dissertation, Konkuk University, Seoul, 2008.