

물리화학적 처리를 이용한 군부대 사격장 내 중금속 오염 토양의 정화

이상우¹ · 이우춘¹ · 이상환² · 김순오^{1*}

¹경상대학교 지질과학과 및 기초과학연구소(RINS)

²한국광해관리공단 경인지사

Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soil Within a Military Shooting Range through Physicochemical Treatment

Sang-Woo Lee¹ · Woo-Chun Lee¹ · Sang-Hwan Lee² · Soon-Oh Kim^{1*}

¹Department of Geology and Research Institute of Natural Science (RINS), Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

²Gyeongin Branch, Mine Reclamation Corporation, Seoul 03151, Korea

ABSTRACT

This study evaluated the feasibility of combined use of physical separation and soil washing to remediate heavy metals (Pb and Cu) contaminated soil in a military shooting range. The soils were classified into two types based on the level of heavy metal concentrations: a higher contaminated soil (HCS) with Pb and Cu concentrations of 6,243 mg/kg and 407 mg/kg, respectively, and a lower contaminated soil (LCS) with their concentrations of 1,658 mg/kg and 232 mg/kg. Pb level in both soils exceeded the regulatory limit (700 mg/kg), and its concentration generally increased with decreasing soil particle size. However, in some cases, Pb concentrations increased with increasing soil particle size, presumably due to the presence of residues of bullets in the soil matrix. As a pretreatment step, a shaking table was used for physical separation of soil to remove bullet residues while fractionating the contaminated soils into different sizes. The most effective separation and fractionation were achieved at vibration velocity of 296 rpm/min, the table slope of 7.0°, and the separating water flow rate of 23 L/min. The efficiency of ensuing soil washing process for LCS was maximized by using 0.5% HCl with the soil:washing solution mixing ratio of 1:3 for 1 hr treatment. On the contrary, HCS was most effectively remediated by using 1.0% HCl with the same soil:solution mixing ratio for 3 hr. This work demonstrated that the combined use of physical separation and soil washing could be a viable option to remediate soils highly contaminated with heavy metals.

Key words : Heavy metal contaminated soil, Military shooting range, Physical separation, Soil washing

1. 서 론

전 세계적으로 1960년대 이후 급격한 산업화와 도시화가 진행됨에 따라 금속으로 이루어진 제품들이 많이 생산되면서 금속은 우리 생활에 없어서는 안 될 중요한 물질이 되었다(Jeong et al., 2017). 이는 인간 삶의 질적 수준을 높이는데 도움을 주었으나 인간의 무분별한 금속자원의 개발과 그에 대한 사용은 다양한 환경 문제를 끊임

없이 유발해 오고 있다. 이중 카드뮴, 구리, 비소, 납 등의 중금속은 토양환경에 유출될 경우 잘 없어지지 않고 거의 영구적으로 잔류하며, 농작물이나 지하수 섭취 등의 경로를 통하여 인체에 축적되어 인간에게 치명적인 영향을 끼칠 수 있다(Jeong et al., 2006; Lee et al., 2015). 우리나라 토양의 중금속 오염은 주로 금속 광산, 산업시설, 군부대 사격장 등에서 발생하며 이중 군부대 사격장의 오염 토양에는 납과 구리 등의 중금속이 고농도로 존재하며, 이러한 중금속 오염물질들이 주변 지역으로 확산 또는 이동되어 이차적인 환경문제를 야기하는 것으로 보고되고 있다(Lee et al., 2021).

우리나라의 경우 2000년대 초반부터 부산시 문현동 군부대 부지를 시작으로 오염 부지 정화사업이 활발하게 진행되어 왔다(Han et al., 2019). 국내 사격장 운영 현황은

주저자: 이상우, 연구교수

공저자: 이우춘, 연구교수; 이상환, 지사장

*교신저자: 김순오, 교수

E-mail: sokim@gnu.ac.kr

Received : 2021.09.06 Reviewed : 2021.09.09

Accepted : 2021.09.24 Discussion until : 2021.12.31

군부대 1,300개, 미군부대 95개, 레저용 사격장 95개, 사격경기장 15개 등으로 알려져 있으며, 대부분의 사격장이 군부대 시설로 이용 중이다(Jeon, 2013). 군사 활동지역에서 가장 많이 발견되는 중금속 오염물질은 주로 납이며 그 외 구리, 카드뮴, 크롬 등으로 보고되고 있다(Moon et al., 2010; Jung and Chang, 2019). 2013~2017년에 이루어진 국내 군부대 소총탄 사격장에 대한 오염도 조사 결과에 따르면 대부분의 사격장이 납으로 오염되어 있으며(Jung, 2019), 이는 주로 불발탄, 탄피, 총알의 파편에 의한 것으로 보고되었다(Ministry of National Defence, 2006). 사격장 내 중금속 오염물질은 대부분 입자형태로 존재하는 금속 파편으로 이들은 오랜 기간의 풍화로 표면이 산화물 또는 탄산화물로 존재할 가능성이 매우 높다. 사격장 토양에 존재하는 납은 녹는점이 낮고 연성이 높아 무르고 잘 늘어나므로 더 미세한 입자로도 존재할 수 있기 때문에(Ministry of National Defence, 2002), 납으로 오염된 사격장 토양의 정화효율을 높이기 위해서는 다양한 크기로 존재하는 금속파편을 물리적으로 선별하는 것이 필요하다.

지난 10년간 중금속으로 오염된 부지 정화를 위해 토양 세척법이 가장 많이 적용되어 왔으며, 주로 산세척법이 사용되었다(Ricardo et al., 2010; Kim and Lee, 2012; Rosas et al., 2013). 토양세척법은 크게 미세입자를 선별하는 입자선별과정과 세척액을 활용하여 토양으로부터 오염물을 분리하는 세척과정, 폐세척액을 처리하는 후처리 과정 등으로 구성된다(Evanko and Dzombak, 1997). 현재 토양세척에 사용되는 대표적인 세척 용액으로 염산, 질산, 황산과 같은 강산(Ko et al., 2004), EDTA(Kim, 1999; Paek et al., 2000; Hwang et al., 2004, 2005), 아세트산, 구연산(citric acid) (Chenog et al., 1997) 등이 있으며, 사격장 중금속 토양의 정화를 위해서는 주로 강산을 이용한 처리가 적용되어 왔다(Baek, et al., 2007; Kim, et al., 2013).

사격장 오염 토양의 경우 납과 같은 중금속 오염물질이 용해된 이온 형태로도 존재하지만, 불발탄, 탄피, 총알 등과 같은 다양한 크기와 형태의 파편으로도 존재할 수 있다. 따라서 그러한 입자형태의 오염물질을 완전히 용해시켜서 제거하기 위하여 토양세척공정을 적용하는 것은 비효율적이며 비경제적이다. 사격장 오염 토양에 대한 Kim et al.(2013)의 연구에서 EDTA를 이용한 중금속 오염물질의 추출에 의한 토양세척 시 5회 이상의 연속추출을 수행한 경우에도 정화기준을 만족시키는데 어려움이 있다는 것이 보고되었다. 따라서 본 연구에서는 사격장 중금속 오염 토양에 진동 테이블을 이용한 물리적 기술을 적용하여

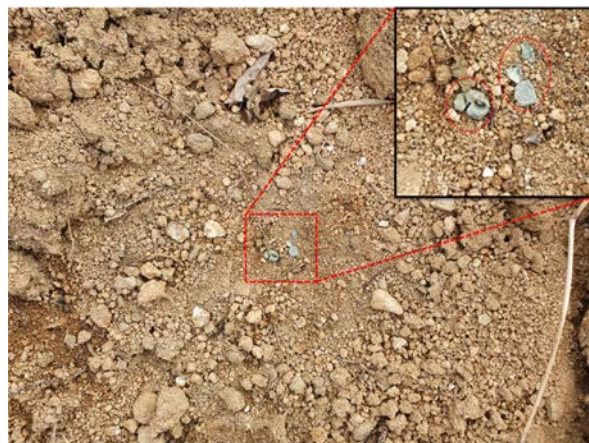


Fig. 1. Photos showing bullet residues within contaminated soils in a military shooting range site.

탄환의 금속파편입자의 선별 및 제거 가능성을 살펴보고자 하였으며, 이를 통해 전처리된 토양에 대해 다양한 산을 이용한 산세척의 정화 타당성을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 토양

과거 사격장으로 사용되었던 연구 대상 부지의 토양에는 사격장으로 운영 시 사용된 탄피와 총알, 그리고 불발탄의 금속파편들이 산재되어 있다(Fig. 1). 사격장 오염토양에 대한 물리적 선별과 산세척을 이용한 정화공정을 평가하기 위하여 사격장 토양 중 납과 구리의 오염수준에 따라 사격장의 탄착지 주변의 고농도 오염토양(higher contaminated soil; 이하 HCS)과 사격장 탄착지 외 지역의 저농도 오염토양(lower contaminated soil; 이하 LCS) 2종을 채취하였다. 토양의 물리화학적 특성 분석을 위한 시료는 실험실에서 풍건 후 2 mm 체를 이용하여 체거름한 후 다양한 이화학적 특성을 측정하였다. 본 연구에서 분석한 특성과 각 항목별로 준용한 측정 방법을 정리하면 다음과 같다: 수소이온농도(pH)(NAAS, 2010), 전기전도도(EC)(NAAS, 2010), 수분보유력(water holding capacity, WHC)(OECD, 2008), 입자밀도와 용적밀도(NAAS, 2010), 토양유기물함량(soil organic matter, SOM)(NAAS, 2010), 강열감량(loss of ignition, LOI)(Hoogsteen et al., 2015), 유효인산(available P, Av. P)(NAAS, 2010), 양이온교환용량(CEC)(US EPA, 1986). 또한 납과 구리의 오염도 분석을 위해 토양오염공정시험기준을 준용하여 제조된 토양시료 1 g을 50 mL 용기에 넣어 HNO₃과 HCl을 1:3의 비율로 혼합하여 제조한 왕수를 10 mL를 넣고 heating

block에서 105°C에서 1 hr 동안 반응시키고 0.45 μm 필터로 여과한 후 증류수를 추가하여 최종적으로 25 mL로 맞춰서 분석용 시료를 준비하였으며, 중금속 농도는 ICP-OES(iCAP7400, Thermo Fisher)를 이용하여 분석하였다. 모든 분석은 삼중시료(triplicate)를 이용하여 이루어졌으며, 이를 바탕으로 각 분석결과와 표준편차를 제시하였다.

2.2. 토양 입도별 납과 구리의 오염농도 분포 특성 분석

사격장 오염토양에 대한 물리적 선별 및 산세척을 이용한 정화 실험 대상인 2종의 토양(HCS, LCS)에 대한 입도 분포 및 입도별 납과 구리의 오염도 분석을 수행하였다. 토양의 입도 분리를 위한 방법은 대상 시료의 입경이 모래 크기 이상으로만 구성되어 있는 경우에는 건식 체질법으로 수행하였고, 실트와 점토 등 미세토가 혼합되어 있는 경우에는 건식체질과 습식체질을 동시에 실시하는 것이 일반적이지만, 실트질 이하의 미세토의 경우에는 습식 체질법이 더 효과적인 것으로 알려져 있다(Oh et al., 2010). 본 실험의 경우 실트질 이하의 입도분석에 유용하고 토양세척법에 의한 입경별 분리방법과 유사한 방법인 습식 체질법을 이용하여 입도 분석을 수행하였다. 토양의 입도별 분리는 미리 건조된 토양시료 300 g을 정밀저울로 분취한 뒤 깨끗이 세척한 비커에 토양과 물의 비율을 중량비 1:1로 혼합하여 30분간 교반한 후, 다단으로 구성된 체(sieve)를 이용하여 체분리를 실시하였으며, 이때 충분히 증류수를 살포하여 효과적인 체분리가 이루어질 수 있게 하였다. 이때 체의 규격은 5 mm(#4), 2 mm(#10), 0.85 mm(#20), 0.425 mm(#40), 0.25 mm(#60), 0.15 mm(#100), 0.075 mm(#200)를 이용하였다. 각각의 체는 실험 전 저울에 무게를 달아 표준무게를 기입하였으며, 습식 입경분리 작업 후 각각의 체에 잔류하는 토양을 오븐에서 105°C로 건조시킨 후 더 이상 무게가 변하지 않을 때까지 데시케이터에서 항냉시킨 후 건조된 입경별 토양의 무게를 측정하고, 건량 기준으로 입도분포를 환산하였다. 또한 입도별로 분리된 토양에 대한 납과 구리의 오염도 분석은 앞서 제시한 방법과 동일한 방법으로 전처리를 수행한 후 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. 또한 SEM-EDS(JSM-7610F, JEOL)를 이용하여 각 오염물질의 함량 분포(wt%)를 분석함으로써 오염물질이 입자 형태로 존재하는지 아니면 토양입자에 흡착되거나 용해된 형태로 존재하는지 확인하였다.

2.3. 사격장 오염토양의 정화과정 평가

본 연구에서는 납과 구리로 오염된 2종의 사격장 탄착

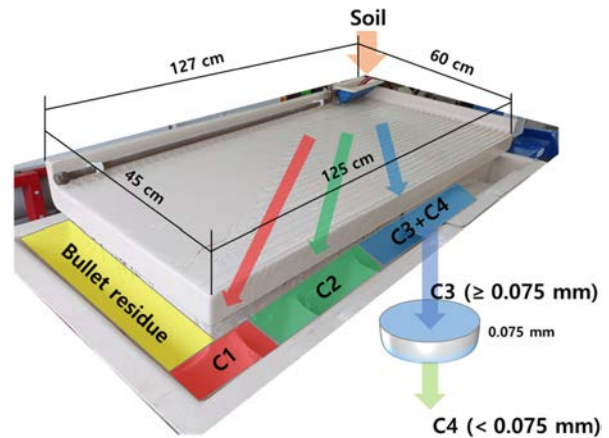


Fig. 2. Fractionation of contaminated soil using a shaking table.

지의 HCS, 주변지역의 LCS를 대상으로 물리적 선별과 화학적 추출 방법인 토양세척기법을 조합한 물리화학적 처리에 의한 정화 가능성을 평가하기 위하여 진동테이블을 이용한 입자형태의 오염물질의 선별과 다양한 산(HCl, H₂O₄, HNO₃)을 이용한 토양세척 실험을 진행하였으며, 이에 대한 각각의 실험방법은 아래와 같다.

2.3.1. 진동 테이블(shaking table)을 이용한 물리적 선별 공정 실험

2종의 사격장 토양 내 존재하는 탄환으로부터 기인된 다양한 크기의 중금속 파편의 물리적 선별을 위하여 진동테이블을 이용하였다. 2종의 토양에 혼재된 다양한 크기의 파편이 효율적으로 분리되는 조건을 도출하기 위하여 진동테이블의 진동 속도, 테이블의 각도, 그리고 물리적 선별을 위한 용수 공급 유량 등과 같은 다양한 운전 인자의 조건을 변화시키면서 실험을 수행하였으며, 진동테이블에 의한 선별 시 유수에 의해 분리되는 토양현탁액은 4개의 구획(C1~C4)으로 나누어 채취하였다(Fig. 2). 진동테이블에 의해 구획화된 토양(C1~C4)은 입도 분포 및 입도별 함량을 습식 체거름과 입도분석기(1090LD, Cilas)를 이용하여 분석하였으며, 각 입도별 납과 구리의 농도 차이도 분석하였다.

2.3.2. 토양정화를 위한 토양 산세척 실험

진동테이블을 이용하여 금속파편을 선별한 토양을 대상으로 산세척 공정의 정화효율을 알아보기 위한 토양세척 실험에서는 효율적인 세척조건의 도출을 위해 산의 종류(HCl, H₂O₄, HNO₃), 산의 농도(0.5, 1.0, 3.0%), 고액비(1:2, 1:3, 1:5), 세척 시간(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 hr) 등

을 변화시키면서 오염물질의 제거효율을 조사하였다. 산 세척 효율은 앞에서 제시한 토양 내 중금속 함량분석 방법과 동일하게 수행하였으며, 세척 전후에 토양을 건조한 후 5g을 분취해서 50 mL 용기에 넣고 왕수를 이용한 산 분해 후 분해 용액을 ICP-OES로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 특성

사격장 토양은 탄환(탄두 및 탄피)의 파편이 주로 존재하는 사격장 탄착지 주변토양(HCS)과 그 외 주변지역의

Table 1. Physicochemical properties and heavy metal concentrations of soil taken from a military shooting range

	LCS ¹	HCS ²
pH	7.4 ± 0.05	6.1 ± 0.05
EC (μS/cm)	23.9 ± 6.41	17.9 ± 2.89
WHC (%)	22.3 ± 0.85	27.9 ± 0.67
Particle density (g/cm ³)	2.70 ± 0.02	2.65 ± 0.004
Bulk density (g/cm ³)	1.62 ± 0.04	1.55 ± 0.03
SOM (%)	0.34 ± 0.04	1.40 ± 0.03
LOI (%)	2.50 ± 0.05	4.00 ± 0.05
CEC (cmolc/kg)	3.27 ± 0.39	7.16 ± 0.79
Av. P (mg/kg)	4.45 ± 1.52	7.56 ± 1.40
Pb (mg/kg)	1,658 ± 156	6,243 ± 451
Cu (mg/kg)	232.0 ± 39	407.4 ± 73

¹Lower contaminated soil, ²higher contaminated soil

토양(LCS)을 채취하였으며, 이들에 대한 이화학적 특성 및 중금속 농도를 분석하여 Table 1에 제시하였다. 토양의 pH는 LCS의 경우 7.4, HCS의 경우 6.1 정도로 중성 또는 약산성을 띠는 것으로 확인되었고, EC는 LCS와 HCS에서 각각 23.9, 17.9 μS/cm의 값으로 비염류토양(2 dS/m 이하)으로 확인되었다. WHC, 진밀도, 가밀도는 일반 토양과 유사한 것으로 조사되었고, 유기물 함량은 우리나라 평균인 2.5% 이하로 산비탈에 위치한 HCS가 노지상태인 LCS에 비해 높은 것으로 확인되었으며, 유효인산과 CEC는 임야 토양에 비해 낮은 것으로 확인되었다. 본 연구에서 사용된 군부대 사격장 토양인 LCS와 HCS 모두에서 납이 3지역 우려기준(700 mg/kg)을 초과하는 것으로 나타났으며, 구리의 경우 두 토양 모두 3지역의 우려기준(2,000 mg/kg)은 초과하지 않은 것으로 나타났다.

3.2. 입도별 오염농도 분포

사격장 토양에 대한 입도 분포를 조사한 결과, 탄착지 지역 외 사격장 인근 부지의 LCS는 사격장 탄착지의 HCS에 비하여 모래크기의 함량이 상대적으로 낮은 반면 점토크기 함량이 높으며, 두 토양의 2 mm 이상의 함량은 각각 44.3%와 37.8%로 다량의 자갈이 혼재되어 있는 것으로 나타났다(Fig. 3). 두 토양 모두에서 풍화가 덜된 온전한 형태와 크기의 금속파편이 혼재된 2 mm 이상의 입경분포 시료에서 각각 2,425 mg/kg, 2,8380 mg/kg의 높은 수준의 납 농도를 보였다. LCS의 경우 2~0.85 mm

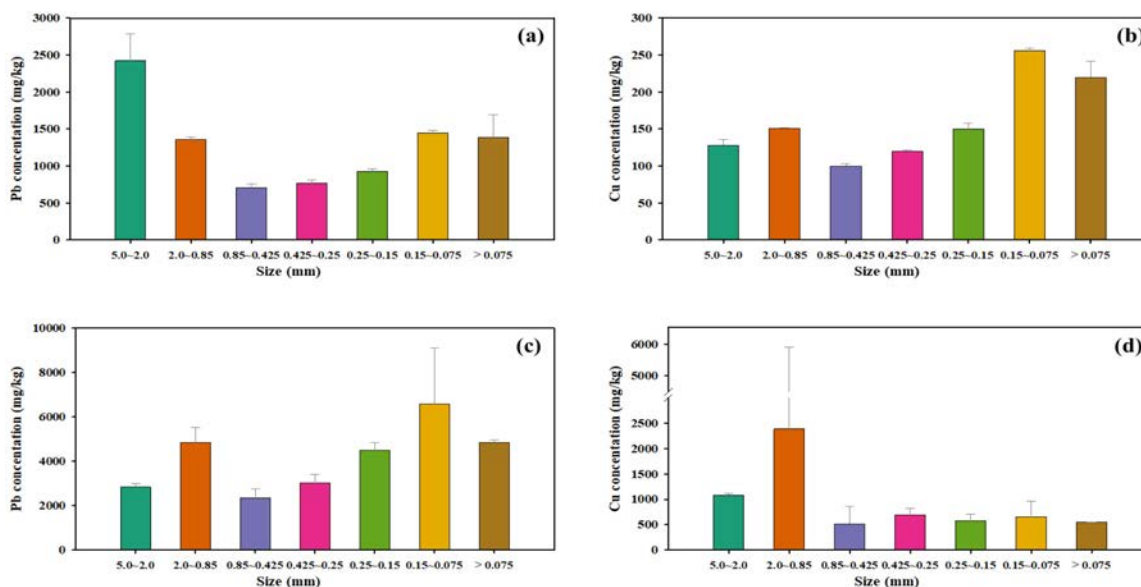


Fig. 3. Variation in the concentrations of lead and copper according to soil particle sizes. (a) Pb concentration of LCS, (b) Cu concentration of LCS, (c) Pb concentration of HCS, and (d) Cu concentration of HCS.

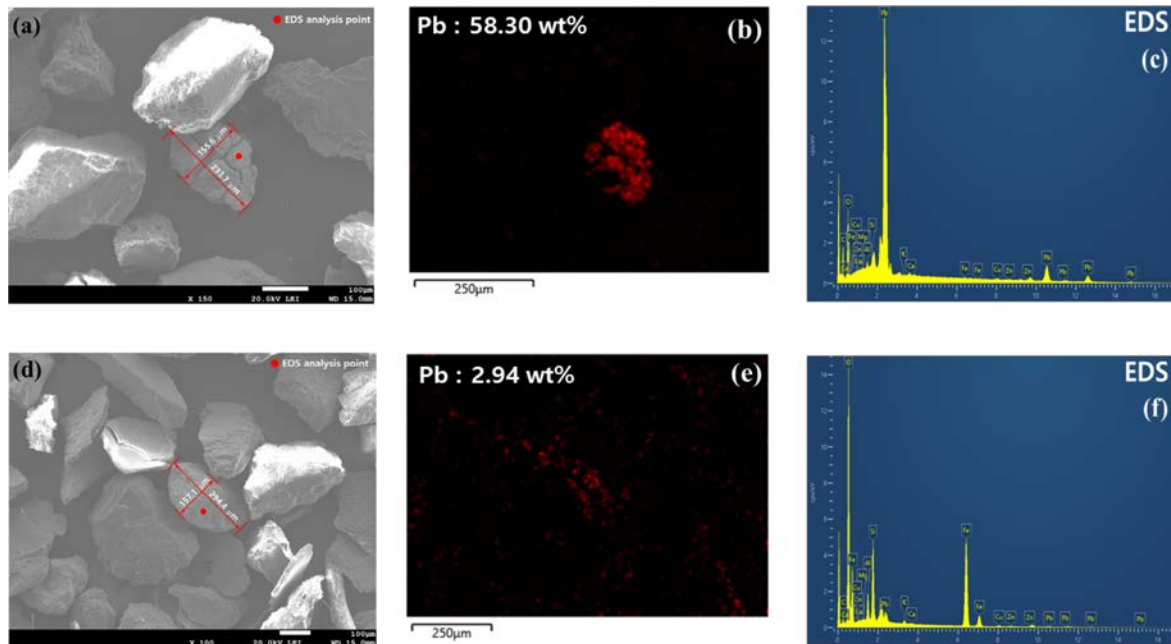


Fig. 4. Results of SEM analyses of contaminated soil. (a) and (d) SEM images, (b) and (e) Pb mapping, and (c) and (f) EDS analytical results.

(1,359 mg/kg)과 0.15~0.075 mm(1,488 mg/kg), 0.075 mm 이하(1,385 mg/kg) 등의 분획된 토양에서 납 함량이 상대적으로 높았으며, 그 외 다른 입경에서는 706~923 mg/kg의 납 농도를 보였다(Fig. 3a). LCS의 각각의 입도별 구리의 농도는 100~256 mg/kg 범위로 3지역 우려기준인 2,000 mg/kg 이하의 값을 보였으며, 비교적 작은 입자크기에서 상대적으로 높은 농도로 구리가 분포하는 특징을 보였다(Fig. 3b). HCS의 모든 입도 범위에서 납의 함량은 2,348~6,589 mg/kg의 수준으로 토양오염우려기준(700 mg/kg)을 초과하는 결과를 보였다(Fig. 3c). LCS와 유사하게 HCS에서도 작거나 큰 토양 입경에서 상대적으로 높은 납의 함량을 나타내었다. 이와 같은 결과는 다른 사격장과 관련된 Jung(2019)의 연구에서도 보고된 바 있다. HCS의 입도별 구리 함량은 515~2,385 mg/kg의 수준이며, 2~0.85 mm의 입자크기에서 상대적으로 높은 농도(2,385 mg/kg)를 확인하였으며(Fig. 3d), 이는 파쇄된 탄두 입자에 의한 것으로 보인다.

사격장 토양 내에 존재하는 납의 존재형태를 규명하기 위해 SEM-EDS를 분석한 결과, 금속파편과 토양 표면에 흡착된 형태로 존재하는 것을 확인하였다(Figs. 4a and d). 토양 내 혼재된 미세한 금속파편에 대한 EDS 분석결과, 납에 해당되는 피크가 매우 컸으며, 납의 함량은 58.3 wt%로 확인되었다(Figs. 4b and c). 반면 흡착된 형태는 전반적으로 토양 표면에 분포하고(Fig. 4e), EDS의 분

석결과에서도 납의 함량은 낮고 일반적인 토양에 함유된 원소들이 검출되는 것을 확인하였다(Fig. 4f). 따라서 사격장 토양의 경우 주된 오염물질인 납의 농도 저감을 위해서는 먼저 토양과 혼재된 탄두 및 탄피 잔류물의 선별이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

3.3. 진동 테이블(shaking table)을 이용한 선별

본 연구 대상인 사격장 토양 내 고농도의 납은 탄환으로부터 기인한 금속 파편이 토양 내 혼재되어 있기 때문에 조사되었으며, 3지역 토양오염우려기준(700 mg/kg)을 만족시키기 위한 정화를 위해서는 먼저 이러한 파편을 토양으로부터 분리하는 것이 필요할 것으로 판단되었다. 이에 본 연구에서는 토양과 금속파편의 선별 분리를 위해 진동 테이블을 이용하였다. 먼저 선별 전 2 mm 이상의 자갈과 비교적 큰 크기의 금속 파편은 습식 체거름을 통해 제거하였으며, 진동 테이블을 이용하여 체거름된 토양으로부터 금속 파편을 선별하였다. 진동테이블의 운전은 금속 파편이 토양과 뚜렷하게 분리되는 조건이 되도록 진동 속도, 테이블의 각도, 그리고 용수 공급 유량을 조정하면서 반복실험을 수행하였다. 이를 통해 토양과 금속 파편이 효율적으로 C1 구역에 큰 입자와 미세입자(검은 띠 형성) 형태로 선별되는 최적조건(진동 속도 296 rpm/min, 테이블 경사 7.0°, 용수 유량 23 L/min)을 도출하였다.

진동테이블에 의해 선별된 LCS의 C1~C4의 함량 분획

비율은 각각 10.7%, 74.1%, 5.6%, 9.5%로 대부분 진동 테이블의 C2 구역으로 분리되었으며, HCS의 경우 각각 25.5%, 63.3%, 5.5%, 5.8%으로 역시 C2 구역으로 많은 부분이 분리되는 것으로 나타났다(Table 2). 또한 진동테이블에서 분리된 C1~C4 구역 내 토양에 대한 입도분석

결과는 Table 2와 같이 C1과 C2 구역으로 분리된 시료는 조대 입자가 상대적으로 많고 세립질 입자가 상대적으로 적었으나, C3, C4 구역으로 선별될 입자의 경우 대부분 미세 실트질과 점토질 입자로 존재하고 있어 입자의 중량(비중) 차이에 의한 분리가 이루어짐을 확인하였다.

Table 2. The results of soil fractionation after the physical separation process using a vibration table

Soil	Particle size (mm)	C1	C2	C3	C4
LCS ¹	2 ~ 0.85	2.8	28.1	0.1	0.0
	0.85 ~ 0.425	3.2	15.1	0.6	0.0
	0.425 ~ 0.25	2.0	7.1	0.8	0.0
	0.25 ~ 0.15	1.6	8.2	0.5	0.0
	0.15 ~ 0.075	0.5	10.7	1.7	0.2
	> 0.075	0.6	4.9	1.9	9.3
	Total content (%)	10.7	74.1	5.6	9.5
HCS ²	2 ~ 0.85	3.3	16.7	0.0	0.0
	0.85 ~ 0.425	6.5	15.2	0.8	0.0
	0.425 ~ 0.25	9.3	9.9	0.7	0.0
	0.25 ~ 0.15	3.7	9.8	0.4	0.0
	0.15 ~ 0.075	1.2	7.0	1.6	0.3
	> 0.075	1.6	4.7	2.0	5.5
	Total content (%)	25.5	63.3	5.5	5.8

¹Lower contaminated soil, ²higher contaminated soil

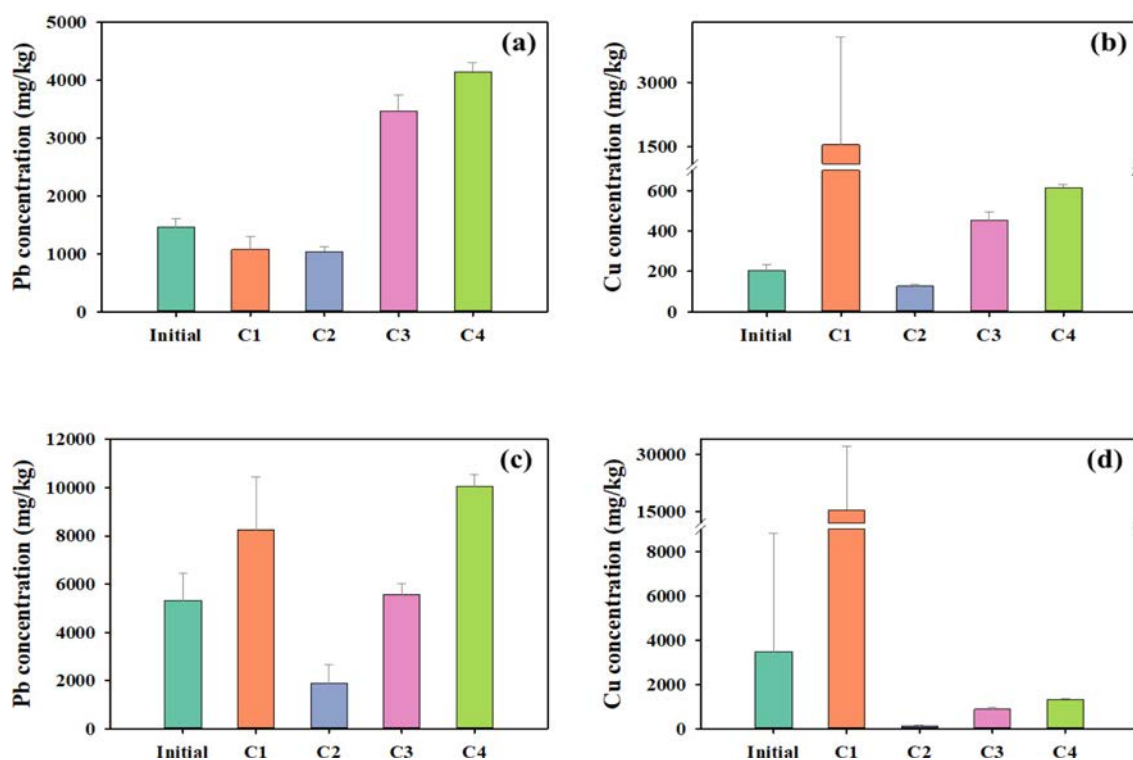


Fig. 5. The concentrations of Pb and Cu of each soil fractionated by a shaking table. (a) Pb concentration of LCS, (b) Cu concentration of LCS, (c) Pb concentration of HCS and (d) Cu concentration of HCS.

진동테이블을 이용하여 금속 파편을 선별함으로써 얻어지는 오염저감효과를 확인하기 위하여 LCS와 HCS 각각에 대하여 분획된 C1~C4로부터 토양 시료를 채취하여 납과 구리의 농도를 분석하였다. Table 1에 제시된 바와 같이 진동테이블에 의한 선별 전 LCS의 평균 납과 구리의 농도는 각각 1,658 mg/kg, 232 mg/kg, HCS의 경우 각각 6,243 mg/kg, 407 mg/kg이었으나 진동테이블을 이용한 분획된 저농도 토양(LCS)의 C1~C4 내 각각의 납 농도는 1,078 mg/kg, 1,042 mg/kg, 3,469 mg/kg, 4,150 mg/kg로 C1과 C2에 분획된 토양 시료는 금속 파편이 분리되어 초기 농도를 기준으로 할 때 각각 65.0%, 62.9% 수준으로 납의 농도가 크게 감소되는 것으로 나타났다. 또한, C3와 C4에 분획된 시료에는 점토질 입자의 함량이 증가하여 납에 대한 흡착효과로 인하여 초기 농도에 비해 오히려 209%, 250% 정도로 증가된 결과를 보였다(Fig. 5a). 구리의 경우 C2에서 초기 농도(232 mg/kg)에 비하여 54.6% 수준으로 낮아진 경향을 보였으며, C1, C3, C4에서는 각각 667%(1547 mg/kg), 195%(425 mg/kg), 265%(615 mg/kg) 수준으로 오히려 농도가 증가하였다(Fig. 5b). 진동테이블을 이용하여 금속 파편을 제거한 HCS에서의 납의 농도는 C1~C4에서 각각 8,237 mg/kg, 1,890 mg/kg, 5,566 mg/kg, 10,035 mg/kg, 구리의 경우 각각 15,432 mg/kg, 143 mg/kg, 888 mg/kg, 1,336 mg/kg의 농도를 보였다. 초기 HCS를 기준으로 C1~C4에서의 납의 경우 6131.9%, 30.3%, 89.2%, 160.7%(Fig. 5c), 구리의 경우 3,791%, 35.1%, 218%, 328% 수준으로 C1~C4의 분획된 토양에 따라서 농도의 증감이 있는 결과를 확인하였다(Fig. 5d). 이와 같은 결과로부터 두 종류의 토양시료에 대한 진동테이블을 이용한 선별 결과 63.3~74.1%를 차지하는 C2에 분획된 토양의 경우 다양한 크기로 토양과 혼재된 탄화과 탄피 조각이 효율적으로 분리되어 납과 구리의 농도가 크게 감소함을 확인하였으며, 이러한 물리적 선별에 의한 오염저감효과와 토양세척을 통해서 납의 농도를 3지역 토양오염우려기준(700 mg/kg) 이하로 낮출 수 있는 가능성을 알아보고자 C2로 분획된 시료에 대한 산세척실험을 수행하였다.

3.4. 물리적 선별공정으로 전처리된 오염 토양에 대한 토양세척 적용 결과

진동테이블을 이용하여 금속 파편을 걸러낸 두 종류의 토양시료(LCS_{C2}, HCS_{C2})를 이용하여 산세척 실험을 수행하였다. 3지역 토양오염우려기준(700 mg/kg)을 초과하는 납의 오염도를 저감시키기 위한 최적의 세척 운전조건을

찾기 위하여 세척 용액의 종류(HCl, H₂SO₄, HNO₃), 세척용액의 농도(0.5%, 1.0%, 3.0%), 고액비(1:2, 1:3, 1:5) 등을 바꾸면서 18시간 세척 실험을 수행한 후 납의 제거효율을 알아보았으며, 이로부터 도출한 각각의 최적 운전조건을 조합하여 세척시간(0.5, 1.0, 1.5 hr)에 따른 납의 제거효율을 검토하였다. 구리의 경우 사격장 원토양에서의 함량은 LCS와 HCS에서 각각 232 mg/kg과 407 mg/kg이었으며, 선별된 C2 토양에서도 각각 127 mg/kg과 143 mg/kg로 3지역 토양오염우려기준(2,000 mg/kg)을 넘지 않는 낮은 농도를 보였기 때문에 본 세척 실험에서는 주로 납의 제거효율을 중점적으로 조사하였다.

산세척 시 납으로 오염된 LCS_{C2}, HCS_{C2}의 효율적인 세척을 위한 산의 종류를 결정하기 위해 HCl, H₂SO₄, HNO₃를 이용하여 산농도 1%, 고액비 1:3 세척시간 18 hr의 조건에서 실험을 수행하였다. 토양 내 존재하는 납의 세척 전 초기 농도는 LCS_{C2}와 HCS_{C2}에서 각각 1,042 mg/kg과 1,890 mg/kg로서, HNO₃를 세척용액으로 적용한 경우에 326 mg/kg(LCS_{C2})와 438 mg/kg(HCS_{C2})로 가장 높은 제거효율을 보였으며, 그 다음으로 HCl(LCS_{C2} 338 mg/kg, HCS_{C2} 540 mg/kg), H₂SO₄(LCS_{C2} 951 mg/kg, HCS_{C2} 1957 mg/kg) 등의 제거효율을 보였다(Fig. 6). H₂SO₄를 이용한 경우 납의 제거가 거의 이루어지지 않는 결과를 보였는데 이는 H₂SO₄를 이용한 산세척 시 세척용액에 용해된 납 이온(Pb²⁺)과 황산이온(SO₄²⁻)이 반응하여 불용성의 침전물(anglesite 등)을 형성하기 때문인 것으로 판단되며, 기존 연구에 따르면 특히 낮은 pH에서 이러한 침전물이 잘 형성되는 것으로 알려져 있다(Li et al., 2021).

토양세척에 있어 세척 용액의 농도와 고액비는 투입되는약품량과 세척수의 처리와 관련이 있기 때문에 세척

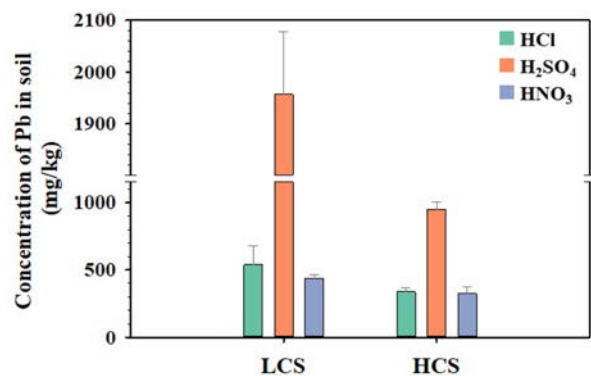


Fig. 6. Comparison of Pb concentrations in the soil between different types of acids used in soil washing tests. Washing solutions were 1% HCl, H₂SO₄, and HNO₃, the weight ratio of soil and washing solution was 1:3, and the duration was 18 hr.

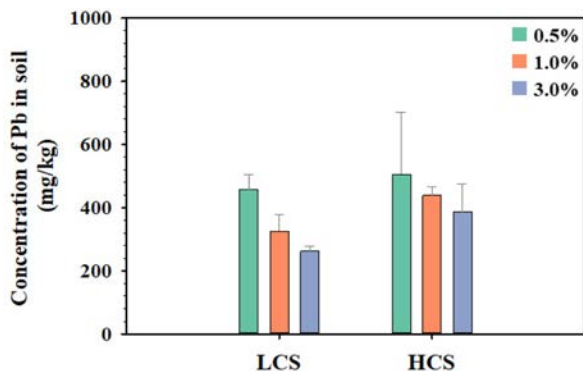


Fig. 7. Comparison of Pb concentrations in the soil between different concentrations of nitric acid. Washing solutions were 0.5, 1.0, and 3.0% HNO₃, the weight ratio of soil and washing solution was 1:3, and the duration was 18 hr.

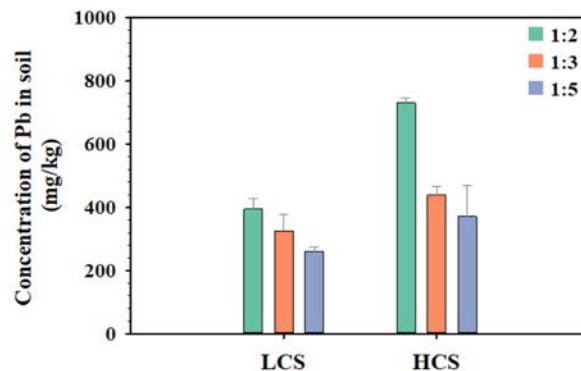


Fig. 8. Comparison of Pb concentrations in the soil between different ratios of soil and washing solution. Washing solution was 1.0% HNO₃, the weight ratios of soil and washing solution were 1:2, 1:3, and 1:5, and the duration was 18 hr.

공정에 있어 매우 중요한 인자이다. 이들에 대한 최적 조건을 도출하기 위해 산 농도와 고액비에 관한 실험을 수행하였다. 먼저 토양 세척용액의 농도의 변화에 따른 실험 결과, Fig. 7에 보인 바와 같이 LCS_{C2}와 HCS_{C2}에서 모두 산세척액(HNO₃)의 농도가 1, 3, 5%로 증가함에 따라 LCS_{C2}의 경우 각각 458 mg/kg, 326 mg/kg, 261 mg/kg, HCS_{C2}의 경우 각각 740 mg/kg, 731 mg/kg, 619 mg/kg

kg로 감소하는 경향을 보였다. 또한 고액비(1:2, 1:3, 1:5)에 의한 영향을 알아보기 위한 세척실험에서도 고액비가 증가함에 따라 LCS_{C2}에서는 각각 395 mg/kg, 326 mg/kg, 260 mg/kg, HCS_{C2}에서는 각각 731 mg/kg, 438 mg/kg, 370 mg/kg으로 감소하는 결과를 보였다(Fig. 8).

앞의 실험 결과를 바탕으로 얻어진 최적의 산의 종류와 농도, 고액비를 이용한 산세척 공정을 통하여 선별된 C2

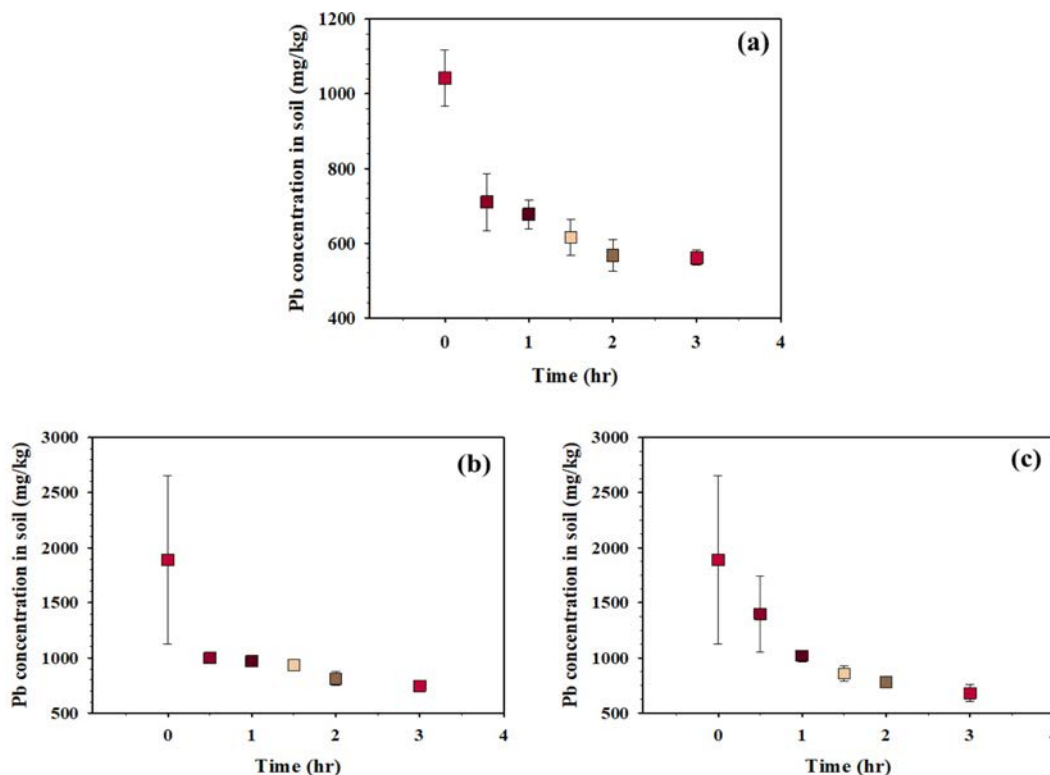


Fig. 9. Kinetics of Pb removal by the soil washing process using NO₃ solution. (a) LCS by 0.5% HNO₃, (b) HCS by 0.5% HNO₃, and (c) HCS by 1.0% HNO₃. The weight ratio of soil and washing solution was 1:3.

토양의 납의 농도가 3지역 토양오염우려기준 이하로 저감되기 위하여 필요한 적정 세척시간을 산정하기 위해 세척시간(0.5, 1.0, 1.5, 2, 3 hr)에 따른 납의 제거효율을 살펴보았다. 세척시간에 따른 납의 제거율은 초기 30 min까지 급격하게 증가하였으며, 이후 시간이 경과함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 9). LCS_{C_2} 의 납 함량은 0.5% HNO_3 를 이용하여 1 hr의 세척을 진행하는 경우 토양오염우려기준(3지역)인 700 mg/kg 이하로 저감이 가능한 결과를 보였다(Fig. 9a). 반면 HCS_{C_2} 는 탄착지 토양으로 상대적으로 LCS 비해 납의 농도가 높으며 이는 대부분 다량의 미세분 금속 파편에 의하여 초래된 것으로 추정되기 때문에 동일 조건의 실험 시 토양오염우려기준을 충족시키지 못하는 결과를 보였다(Fig. 9b). 따라서 다량의 미세분 금속 파편의 용해 제거를 위해 HNO_3 의 농도를 0.5%에서 1.0%로 증가시켜 동일 조건에서 실험을 수행하여 보았으며, 이 경우 HCS_{C_2} 의 납의 농도는 3 hr 세척을 진행할 경우 토양오염우려기준을 충족시키는 결과(679 mg/kg)를 얻을 수 있었다(Fig. 9c).

4. 결 론

본 연구에서는 군부대 사격장 탄착지와 인근 주변 지역의 중금속(납, 구리) 오염 토양을 대상으로 진동테이블에 의한 금속 파편 선별 및 토양 분획화와 토양세척을 연계한 처리공정의 토양정화 가능성을 알아보았다. 사격장 토양의 중금속 오염도 조사 결과, 사격장 탄착지 토양인 HCS 의 경우 납과 구리의 농도가 각각 $1,658 \pm 156$ mg/kg과 232.0 ± 39.1 mg/kg, 사격장 탄착지 인근 주변지역 토양인 LCS 에서는 각각 $6,243 \pm 450.5$ mg/kg, 407.4 ± 73.3 mg/kg 등으로 나타났으며, 납의 농도는 토양오염우려기준(3지역, 700 mg/kg)을 크게 초과하는 것으로 조사되었다. 이와 같이 사격장 토양의 납과 구리의 오염은 사용된 탄환에 의한 것으로 Hong and Hyun(2014)은 소총 탄두(5.56 mm M16 기준)가 납 69%, 구리 28%, 기타 3% 정도로 구성되어 있기 때문인 것으로 보고한 바 있다. 탄환에 의한 사격장 토양오염은 탄두가 작게 파쇄되어서 만들어진 입자형태의 중금속 파편이 토양과 혼재되어 있거나 탄두로부터 용해되어 토양의 점토질 입자에 흡착된 형태, 또는 침전물 형태로 존재하는 중금속으로부터 기인한 것으로 알려져 있다(Ju, 2011). 본 연구에서 토양 입도별 납과 구리의 오염도를 분석한 결과와 SEM-EDS 분석 결과에서도 이와 같은 사격장 토양의 오염특성을 확인할 수 있었다.

사격장 오염토양의 정화를 위한 전처리로 진동테이블을 이용하여 오염토양 내 존재하는 입자형태의 중금속을 선별하기 위하여 4개의 구획($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)으로 나누어 분획하였다. 그 결과, 진동 속도 296 rpm/min, 테이블 경사 7.0°, 용수 유량이 23 L/min의 조건으로 운전한 진동테이블로부터 분획된 네 개의 전체 구획 중에 C_2 에 분획된 토양이 63.3~74.1%의 비율을 차지하였다. 이러한 C_2 구획으로 탄환이나 탄피 조각이 효율적으로 분리되어 납과 구리의 농도가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 물리적 선별과정을 거친 오염토양을 토양세척 공정을 이용하여 중금속 오염물질의 농도를 3지역 토양오염우려기준(700 mg/kg) 이하로 저감하기 위한 최적의 산세척 공정조건을 도출하였다. 이러한 실험 결과, 저농도 토양(LCS)의 경우 우려기준을 초과하는 납의 초기 농도(1,042 mg/kg)가 0.5% HNO_3 , 고액비 1:3, 공정시간 1 hr 등의 조건으로 세척 후 677 mg/kg으로 낮아지는 결과를 얻을 수 있었으며, 고농도 토양(HCS)의 경우 초기 농도(1,890 mg/kg)인 납을 1.0% HNO_3 , 고액비 1:3, 세척시간 3 hr의 세척공정으로 처리하였을 때 679 mg/kg로 감소하여 토양오염우려기준을 충족시키는 결과를 보였다.

사격장의 중금속 토양오염의 경우 다른 중금속 토양오염과 달리 다양한 형태 및 크기로 존재하는 탄환 또는 탄피 잔류물이 존재하여 이전 Baek et al.(2007)과 Kim et al.(2013) 등의 연구에서와 같이 일반적인 토양세척 공정으로는 오염도 저감이 어려우며, 토양과 혼재된 입자상 오염물질(탄환 잔류물)을 토양으로부터 선별하거나 분리하기 위한 전처리 과정이 선행되어야 토양세척에 의한 효율적인 오염도 저감이 이루어질 것으로 판단된다. 또한 진동테이블에 의한 물리적 선별 후 오염물질 농도가 증가한 C_1 , C_3 , C_4 으로 분획되어 선별된 약 30% 수준의 토양에는 다양한 크기와 형태의 탄환 잔류물이 존재하고 이러한 잔류물을 효과적으로 분리하기가 어렵기 때문에 폐기처리를 우선적으로 고려해 볼 수 있다. 하지만, 실제 현장 적용 시에는 이에 의한 폐기물 처리 비용이 과다하게 발생할 수 있기 때문에 싸이클론 등을 이용한 부가적인 처리공정이 요구된다. 따라서 이러한 부가공정에 대한 경제성 평가 등의 추가적인 사항들이 면밀하게 검토되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부의 재원으로 환경산업기술원(KEITI)의 사업 지원을 받아 수행되었다(과제번호: 2020002480002).

References

- Baek, K.T., Kim, D.H., Seo, C.I., Yang, J.S., and Lee J.Y., 2007, Remediation of Pb-contaminated soil by soil washing using hydrochloric acid, *J. Soil Groundw. Environ.*, **12**(3), 17-22.
- Chenog, D.C., Lee, J.H., and Choi, S.I., 1997, Application of soil washing technology to the soil contaminated by heavy metals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **2**(2), 53-60.
- Evanko, C.R. and Dzombak, D.A., 1997, Remediation of metals-contaminated soils and groundwater, GWRTAC Technology Evaluation Report, 28.
- Han, Y.K., Lee, M.H., Wang, S.K., and Choi, W.W., 2019, Soil washing coupled with the magnetic separation to remediate the soil contaminated with metal wastes and TPH, *Econ. Environ. Geol.*, **52**(1), 1-12.
- Hong, S.T. and Hyun, J.H., 2014, The comparison of the relationship between the gunfire shot and its resulting heavy metal pollution rate, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(6), 1-5.
- Hoogsteen, M.J., Lantinga, E.A., Bakker, E.J., Groot, J.C., and Tittone, P.A., 2015, Estimating soil organic carbon through loss on ignition: effects of ignition conditions and structural water loss, *Europ. J. Soil Sci.*, **66**(2), 320-328.
- Hwang, S.S., Lee, N.S., and Namkoong, W., 2005, The extraction characteristics of metal-contaminated soil by soil washing, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(10), 1072-1080.
- Hwang, S.S., Park, S.S., and Namkoong, W., 2004, Extraction kinetics of heavy metals from contaminated soil by soil washing, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**(11), 1181-1190.
- Jeon, J., 2013, A study on fractionation and contamination of heavy metals in shooting range site, Ph. D thesis, Jeonbuk National University.
- Jeong, H.H., Kim, D.W., Lam, N.H., Choi, T.B., and Cho, H.S., 2017, Heavy metal pollution in the surface sediments of the Korean south-west environmental preservation sea areas, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **20**(2), 93-99.
- Jeong, J.H., Seo, P.S., Kong, S.H., Seo, S.W., Kim, M.K., Lee, J.Y., and Lee, S.S., 2006, The biological treatment of soil washing water contaminated with heavy metal, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**(11), 1222-1227.
- Ju, E.S., 2011, A study on the characteristics of contaminated soil and the prevention of soil contamination dispersion of a fire-arms shooting range, MS thesis, Kwangwoon University.
- Jung, J.Y., 2019, Efficacy of physical remediation for the soil contaminated with highly concentrated of heavy metal in a military shooting range. Ph. D thesis, Kwangwoon University.
- Jung, J.Y. and Jang, Y.Y., 2019, A study on the application of physical soil washing technology at lead-contaminated shooting range in a closed military shooting range area, *J. Environ. Impact Assess.*, **28**(5), 492-506.
- Kim, C.S., 1999, Effective method for lead extraction from Pb-contaminated soil with EDTA, *J. Korea Soil Environ. Soc.*, **4**(1), 3-11.
- Kim, I.S. and Lee, M.H., 2012, Pilot scale feasibility study for in-situ chemical oxidation using H₂O₂ solution conjugated with biodegradation to remediate a diesel contaminated site, *J. Hazard. Mater.*, **241-242**, 173-181.
- Kim, J.E., Kim, J.G., Bae, B.H., and Kim, Y.H., 2013, Characterization of heavy metal-enriched particles from contaminated soils in a military shooting range, *J. Korean Geo-Environ. Soc.*, **14**(11), 25-31.
- Ko, I.W., Lee C.H., Lee, K.P., and Kim, K.W., 2004, Remediation of soils contaminated with arsenic and heavy metals by soil washing, *J. Soil Groundw. Environ.*, **9**(4), 52-61.
- Lee, J.J., Cho, W.R., Chang, J.M., and Lee, J.Y., 2021, Evaluation of the potential stabilization of lead-contaminated soil using coal gasification slag and flue gas desulfurization gypsum, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **38**(3), 257-265.
- Lee, S.W., Kim, J.J., Park, M.J., Lee, S.H., and Kim, S.O., 2015, Human risk assessment of arsenic and heavy metal contamination and estimation of remediation concentration within abandoned metal mine area, *J. Miner. Soc. Korea*, **28**(4), 309-323.
- Li, X.X., Azimzadeh, B., Martinez, C.E., and McBride, M.B., 2021, Pb mineral precipitation in solutions of sulfate, carbonate and phosphate: Measured and modeled Pb solubility and Pb²⁺ activity, *Minerals*, **11**(6), 620.
- Ministry of National Defense, 2002, Study on soil contamination investigation and prevention of contamination spread at shooting ranges.
- Ministry of National Defense, 2006, Contamination status by ammunition flow at the shooting range waste ammunition disposal facility.
- Moon, D.H., Cheong, K.H., Kim, T.S., Kim, J.H., Choi, S.B., Ok, Y.S., and Moon, O.R., 2010, Stabilization of Pb contaminated army firing range soil using calcined waste oyster shells, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(2) 185-192.
- National Academy of Agricultural Science (NAAS), 2010, Methods of soil chemical analysis, 62-66.
- Oh, H.S., Shin, W.S., Kim, J.H., Hwang, I.S., Hur, J., Shin, H.S., Oh, J.G., Huh, I.A., and Kim Y.H., 2010, Comparison of particle size analysis and distribution of heavy metals in river and lake sediments, *J. Korean Geo-Environ. Soc.*, **11**(5), 15-23.
- Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), 2008, OECD guideline for the testing of chemicals No. 314-Simulation tests to assess the biodegradability of chem-

icals discharged in wastewater, Paris, France.

Paek, C.S., Hyun, J.H., Cho, M.Y., and Kim, S.J., 2000, Remediation of heavy metal contaminated soil by washing process, *J. Korea Soil Environ. Soc.*, **5**(1), 45-54.

Ricardo, D., Alam, G., Raquel F., and Pupo, N., 2010, Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation, *J. Hazard. Mater.*, **174**(1-

3), 770-775.

Rosas, J.M., Vicente, F., Santos, A., and Romero, A., 2013, Soil remediation using soil washing followed by Fenton oxidation, *Chem. Eng. J.*, **220**, 125-132.

United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1986, SW-846 test method 9081: Cation-exchange capacity of soils (Sodium Acetate), 1-4.