

공고
제49호

표면분쇄기법을 이용한 중금속 오염 토양 정화플랜트 설계기술 최종보고서

2020
창
업
사
업
화
지
원
부
국
토
교
통
과
학
기
술
진
흥
원

보안과제(), 일반과제(○) / 공개(○), 비공개()
국토교통기술사업화지원사업 제2차년도 최종보고서

R&D / 공고-제49호

표면분쇄기법을 이용한 중금속 오염토양 정화플랜트 설계기술 최종보고서

2020 . 02. 27.

주관연구기관 / 지우이앤이(주)

창업사업화지원부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘표면분쇄기법을 이용한 중금속 오염토양 정화플랜트 설계기술’(연구개발 기간 : 2017. 04. 01. ~ 2019. 12. 31.) 과제의 최종보고서 1부를 제출합니다.

2020. 02. 27.

주관연구기관명 : 지우이앤이(주) (대표자) 이 재 원 (인)
참여기관명 : 지우이앤이(주) (대표자) 이 재 원 (인)

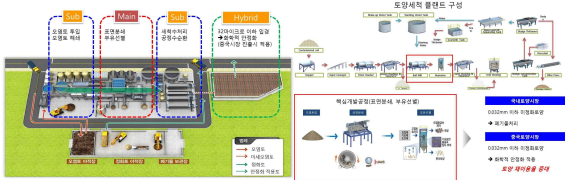
주관연구기관책임자: 이 재 원
참여기관책임자: 이 재 원

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	공고-제49호	해당 단계 연구 기간	2018.01.01. ~ 2019.12.31	단계구분	(해당단계)/ (총단계)
연구사업명	중사업명	국토교통기술사업화지원사업			
	세부사업명	국토교통기술사업화지원사업			
연구과제명	대과제명	표면분쇄기법을 이용한 중금속 오염토양 정화플랜트 설계기술			
	세부과제명	표면분쇄기법을 이용한 중금속 오염토양 정화플랜트 설계기술			
연구책임자	이 재 원	해당단계 참여연구원 수	총: 10명 내부: 10명 외부: 0명	해당단계 연구비	정부: 218,000천원 민간: 160,000천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 378,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 12명 내부: 12명 외부: 0명	총 연구비	정부: 440,000천원 민간: 320,000천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 760,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	지우이앤이(주) / 기업부설연구소			참여기업명	지우이앤이(주)
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유					
요약	입자표면분쇄기법과 부유선별기술을 핵심으로 구성된 중금속 오염토양 세척 플랜트 설계기술로 중금속 종류 및 결합강도에 제한 없는 복합오염처리가 가능함. 또한 미세토 처리입경의 한계를 32μm 이하로 확대함으로써 토양재이용을 향상시킴 				보고서 면수
	• 중금속으로 오염된 토양을 입경별 오염부하도에 따라 분급 • 분급된 오염토양을 개별입자로 분립하고 입자의 표면에 존재하는 오염물질을 표면분쇄공정을 적용하여 탈리 • 탈리된 오염물질에 소수성을 부여하여 토양으로부터 부유선별하여 제거 • 세척수에 존재하는 중금속 오염물질을 제거하고 공정수로 재활용				

요약문

연구의 목적 및 내용	목적 : 중금속 오염토양정화 플랜트의 가장 핵심인 탈리 및 분리기술에 대한 국제공동연구를 수행하면서 터득한 기술을 기반으로 파일럿 플랜트 설치 및 운영을 통한 노하우를 축적하고 공정/플랜트 기술을 정립 내용 : 1. 복합 중금속 오염토양 정화 2. 처리한계입경 확대를 통한 토양재활용율 향상				
연구개발성과	1. 중금속 3종이상, 한계입경 32마이크로미터 오염토양 정화플랜트 설계기술 2. 테스트 베드 구축 1건				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	최근 대형사업에서 요구되는 현장 파일럿에 대처하고, 실질적 현장토양에 대한 적용성평가결과에 근거하는 설계방안을 도출함으로써, 현장 data 기반의 사업화 추진전략 수립이 가능함				
국문핵심어 (5개 이내)	중금속	토양오염	정화플랜트	표면분쇄	포말부선
영문핵심어 (5개 이내)					

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

< 목 차 >

1. 연구개발성의 개요	5
가. 연구개발 목적	5
나. 연구개발의 필요성	5
다. 연구개발 범위	7
2. 연구수행내용 및 성과	8
가. 해외(중국) 테스트베드의 선정	8
나. 국내 테스트베드의 선정	15
다. 기초 물성 시험	20
라. 성능 시험	36
3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	89
가. 목표	89
나. 목표 달성여부	89
4. 연구개발성과의 활용 계획 등	91
가. 연구개발성과의 활용 방안	91
나. 사업화 계획	91
붙임 1. 참고문헌	101
붙임 2. 원가계산서	104

〈 표 목 차 〉

<표 1-1> 기존 기술과 신청 기술의 차별성	6
<표 1-1> 중금속 오염토양 정화기술의 한계	6
<표 2-1> 토성과 공극량	21
<표 2-2> 중금속 연속추출 방법(SM&T Method)	25
<표 2-3> 대상지역 중금속 오염농도 분석결과(중국)	28
<표 2-4> 대상지역 중금속 오염농도 분석결과(한국)	31
<표 2-5> 토양시료 중금속 오염농도(00제련소)	35
<표 2-6> Experimental conditions for attrition grinding test	36
<표 2-7> Pilot scale 실험조건	39
<표 2-8> 조암광물의 물성과 분쇄지수	41
<표 2-9> 비소 제거효율	46
<표 2-10> 카드뮴 제거효율	47
<표 2-11> 크롬 제거효율	47
<표 2-12> 납 제거효율	48
<표 2-13> 아연 제거효율	48
<표 2-14> 니켈 제거효율	49
<표 2-15> 토양 내 주요 중금속의 성분 함량	51
<표 2-16> 미분쇄 및 CuSO ₄ 첨가의 영향	58
<표 2-17> Pilot plant 실험조건	64
<표 2-18> 세척횟수에 따른 입도 분급을	65
<표 2-19> 싸이클론 전/후 입도분석 결과	69
<표 2-20> 부유선별 시험조건	70
<표 2-21> Raw 토양의 XRF 분석결과	72
<표 2-22> Raw 토양의 XRF 분석결과	72
<표 2-23> Raw 토양의 XRF 분석결과	75

<표 2-24> PAC조건에 따른 중금속 제거효율	76
<표 2-25> $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 조건에 따른 중금속 제거효율	77
<표 2-26> 중국의 기준 및 표준분류	80
<표 2-27> 중국토양환경보호 표준 및 관련 지침	81
<표 2-28> 중국토양환경보호 표준 및 지침	84
<표 2-29> 00제련소 결과를 이용한 한국 및 중국 토양환경보호 기준 비교	85
<표 2-30> 환경장비기계 제조 표준 규범	87
<표 3-1> 핵심연구성과 정량목표 및 달성치	90
<표 4-1> 사업화 전략 및 내용	95
<표 4-2> 주요 사업화 추진현황	99
<표 4-3> 투자 계획	100

〈 그림 목 차 〉

<그림 1-1> 토양 세척 플랜트 구성	7
<그림 2-1> 대상부지 위치도(중국)	20
<그림 2-2> 토성분석 예시	22
<그림 2-3> X-선 회절분석기(한국기초과학지원연구원)	23
<그림 2-4> 토양 중금속 농도분석 절차(전함량분해법)	24
<그림 2-5> 대상시료 및 수분함량(중국)	25
<그림 2-6> 대상시료의 가밀도 및 진밀도(중국)	26
<그림 2-7> 대상시료의 유기물함량(중국)	26
<그림 2-8> 대상시료의 입도분포곡선(중국)	27
<그림 2-9> X-선 회절분석 결과(중국)	27
<그림 2-10> 연속추출 시험결과(중국)	28
<그림 2-11> 대상시료 및 수분함량(한국)	29
<그림 2-12> 대상시료의 가밀도 및 진밀도(한국)	29
<그림 2-13> 대상시료의 유기물함량(한국)	30
<그림 2-14> 대상시료의 입경분포도(한국)	30
<그림 2-15> X-선 회절분석 결과(한국)	31
<그림 2-16> 00제련소 토양시료 수분함량	32
<그림 2-17> 00제련소 토양시료 밀도	32
<그림 2-18> 00제련소 토양시료 유기물함량	33
<그림 2-19> 00제련소 토양시료 입도분석 결과	33
<그림 2-20> 00제련소 토양시료의 XRD분석 결과	34
<그림 2-21> 00제련소 중금속과 토양의 결합형태	35
<그림 2-22> Separation sequence for the preparation of experiment	36
<그림 2-23> 실험 순서	37

<그림 2-24> Pilot-scale 오염토양 처리공정 흐름도	39
<그림 2-25> Pilot-scale 시험	40
<그림 2-26> 시간 및 회전속도에 따른 분쇄산물의 입경변화	41
<그림 2-27> 분쇄조건에 따른 입경별 중금속 포함분율 변화(2.5분/10rpm)	42
<그림 2-28> 단체분리를 위한 분쇄방법의 변경	42
<그림 2-29> 단체분리에 따른 입경구간별 오염부하량의 변화	43
<그림 2-30> 포수제 투입량에 따른 부선흡율의 변화	44
<그림 2-31> 포수제 투입량에 따른 부선흡율의 변화	45
<그림 2-32> 중금속 성분별 제거 효율변화, 재현성 확인시험	46
<그림 2-33> 중금속 오염 토양시료	50
<그림 2-34> 표준시료 사진	50
<그림 2-35> XRD pattern - 표준시료	51
<그림 2-36> XRD pattern - Sulfide Flotation 부유산물	52
<그림 2-37> XRD pattern - Sulfization Flotation 부유산물	52
<그림 2-38> 입도분포	53
<그림 2-39> 분쇄시간에 따른 입도분포 변화	53
<그림 2-40> 부유선별 실험 공정도(입도의 영향)	54
<그림 2-41> 부유선별 실험 결과(입도의 영향)	54
<그림 2-42> 부유선별 실험 결과(입도의 영향)	55
<그림 2-43> 부유선별 실험 공정도(Sulfide & Sulfidization 연계)	56
<그림 2-44> 부유선별 실험 결과(단일공정과 연계공정의 비교)	56
<그림 2-45> 부유선별 실험 결과(Na_2S 첨가량의 영향)	57
<그림 2-46> 부유선별 실험 결과(온도 및 pH조절의 영향)	58
<그림 2-47> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfide Flotation)	59
<그림 2-48> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfide Flotation)	59

<그림 2-49> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfide Flotation)	60
<그림 2-50> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfidization Flotation)	60
<그림 2-51> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfidization Flotation)	61
<그림 2-52> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfidization Flotation)	61
<그림 2-53> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfidization Flotation)	62
<그림 2-54> 00제련소 오염토양 대상 Pilot scale 처리공정 흐름도	63
<그림 2-55> 고압세척시험 과정	64
<그림 2-56> 고압파쇄(세척) 시험 모식도	65
<그림 2-57> 세척횟수에 따른 입도 분급을	66
<그림 2-58> 고압파쇄(세척) 연속운전에 따른 중금속 제거율(세척수 : 물)	67
<그림 2-59> 고압파쇄(세척) 연속운전에 따른 중금속 제거율(세척수 : 옥산살 0.05M) ..	68
<그림 2-60> 싸이클론 전/후 입도분포	69
<그림 2-61> 조건별 토양시료에 대한 XRD 분석결과	71
<그림 2-62> 부유선별 결과(Site 1)	73
<그림 2-63> 부유선별 결과(Site 2)	73
<그림 2-64> 연속공정을 통한 중금속 농도 변화	79
<그림 4-1> 적용성 시험절차	92
<그림 4-2> 국내 단독/연속공정 시험 설비(설치지역: 조선대학교)	93
<그림 4-3> 중국 표면분쇄(고압세척) 시험 설비(설치지역: 중국과학원 북경연구센터) ...	94
<그림 4-4> 중국 귀주성 동인시 00 수은오염부지 시범사업 현장 시험평가	94
<그림 4-5> 기술논증평가결과 및 국가수은공정기술센터 협약체결)	94
<그림 4-6> 기술 현지화 전략	97

<그림 4-7> 기술 규범화 전략	97
<그림 4-8> 기술 사업화 전략	98

1. 연구개발과제의 개요

가. 연구개발 목적

본 연구는 국내외 토양정화사업 부지의 토양 오염 정화를 위하여 입자표면분쇄기법과 부유선별기술을 핵심으로 구성된 중금속 오염토양 세척플랜트 설계기술을 개발하고, 국제공동연구를 수행하면서 터득한 기술을 기반으로 파일럿 플랜트 설치 및 운영을 통한 노하우를 축적하여 공정 및 플랜트의 기술을 정립하는 것을 최종 목표로 한다. 이에 따른 세부 목표는 다음과 같다.

첫째, 테스트베드를 선정하기위해 국내외 현장의 기초 조사를 실시한다. 물리적 및 화학적 특성 시험을 통해 기초 물성 시험을 진행하고 이후 표면분쇄실험과 포말부선실험을 통하여 중금속 제거 효율을 평가한다.

둘째, 정화 플랜트 각 단위 Unit별 단독 운전을 통한 처리효율이 검증된 각 플랜트 단위공정을 파일럿 규모의 플랜트로 설계 및 제작한다. 이 과정에서 복합오염토양은 중금속 3종 이상을 타겟으로 하며 미세토 처리 입경의 한계를 기존 75 μ m에서 32 μ m로 확대함으로써 토양 재이용율을 향상시킨다. 또한, 토양정화 공중 후단에 수처리 기술을 개발하여 세척수에 존재하는 중금속 오염물질을 제거하고 공정수로 재활용이 가능하게 한다.

셋째, 파일럿플랜트 연속 운전을 통한 처리효율 분석을 기반으로 Trouble Shooting 작성 및 운영 매뉴얼을 정립한다. 추출 및 세척처리에 사용되는 약품의 정량 및 운영 시간에 따른 효율 등을 정립하며 사용약품의 최소화 및 공정단순화를 통한 수처리 부하 저감 등의 경제성 또한 확보한다.

나. 연구개발의 필요성

(1) 기술의 창의성

기존 중금속 정화 세척기술은 토양 입경별 오염부하 차이에 착안한 ‘분급기술’과 중금속을 토양으로부터 제거하기 위한 ‘세척제기술’에 기반하고 있으나, 분급기술의 한계로 75 μ m 이하의 토양은 폐기물로 처분되며, 다양한 중금속의 종류 및 화학적 결합 형태에 적합한 세척제를 선정하는 것이 어려운 것이 현실이다. 또한, 국내 토양의 경우 분류상 입경 75 μ m 이하인 미사~점토의 함량이 20~80% 다르므로 토양세척공법의 처리이후 토양 재이용율이 낮은 편이다. 본 연구에서는 기존 중금속 정화 세척기술의 세척제(산/염기)의 배제 또는 최소화를 통한 토양 내 유기물 및 미생물 등 특성을 보존하며 사용약품의 최소화 및 공정단순화를 통한 수처리부하 저감 등 경제성 확보하고자 한다.

<표 1-1> 기존 기술과 신청 기술의 차별성

핵심1공정	기존 세척 기술	신청 기술
화학적 추출 VS. 물리적 탈리	입도별 연속추출 결과 기술적 한계 경제성 저하 1단계 - 교환가능 형태 (Exchangeable) 2단계 - 탄산염결합 형태 (Carbonates) 3단계 - 산화성 형태 (Fe-Mn oxides) 4단계 - 환원성 형태 (Organic Sulfides) 5단계 - 잔류성 형태 (Residuals)	Body Breakage Particle Size Surface Breakage Particle Size 분리 폐기 (약품비 절감, 범용성 증대)
핵심2공정	기존 분리 기술	신청 기술
입자크기 분리 VS. 습윤도 분리	진동체 방식 입자크기 차이 사이클론 방식	공기방울 + 중금속 부착력 차이

(2) 기술의 혁신성

유기물결합, 잔류태 단계로 존재하는 중금속오염물질은 결합강도가 강해 화학적인 세척제를 사용한 처리 및 생물학적, 전기적 처리가 현장규모에서는 불가능에 가깝다. 본 연구에서 사용하는 기술은 오염물질의 존재형태에 따른 정화효율의 변화가 작은 물리적 처리기술로써 안정적 정화품질 확보가 가능하다.

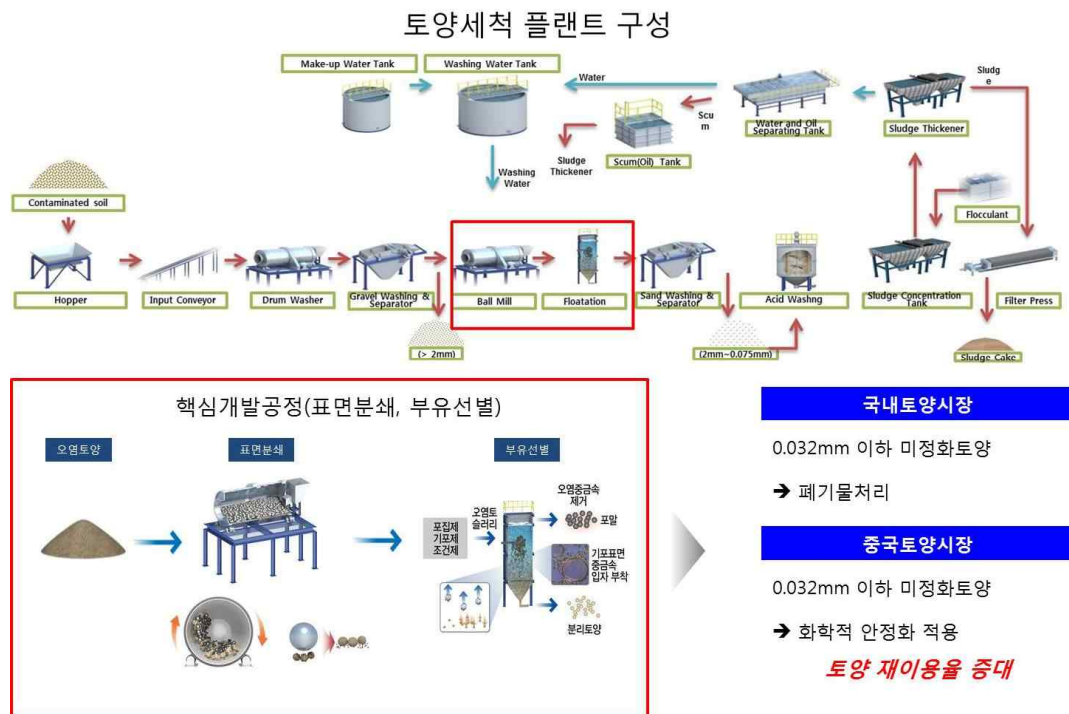
<표 1-2> 중금속 오염토양 정화기술의 한계

중금속 오염토양 정화기술의 한계					
	전기 및 화학적 용출이 쉬움 ← → 전기 및 화학적 용출이 어려움				
결합강도	1단계 (교환가능형태)	2단계 (탄산염 결합형태)	3단계 (산화성 형태)	4단계 (환원성 형태)	5단계 (잔류성 형태)
정화공법	식물정화 동전기 산용출	동전기 산용출	동전기 산용출	정화공법 부재	정화공법 부재
신청기술	○	○	○	○	○

다. 연구개발 범위

본 연구에서 중금속 3종 이상의 복합 오염된 토양을 정화하는 세척플랜트 설계기술을 개발하기 위한 연구의 범위는 다음과 같다.

- 본 연구에서 개발한 기술의 처리대상 물질을 선정하기 위하여 국내외의 테스트베드 현황을 조사한다. 기초조사를 토대로 처리대상 중금속은 Cu, Pb, Zn 으로 선정하였으며 오염토양은 국내 반입정화시설 토양 및 실제 토양정화사업 수행중인 현장의 토양을 사용한다.
- 파일럿 규모의 플랜트를 설계 및 제작한다. 미세토 처리입경의 한계는 32 μ m로 확대하며 후단에 수처리 공정을 개발하여 세척수를 재이용한다.
- 장기 운영을 통해 현장 오염토양에 적합한 운전 인자를 선정하고 운전 최적화 및 시스템의 안전성을 평가한다.
- 수요시장 조건에 맞는 맞춤형 하이브리드 공법조합을 구성한다.
(중국시장 : 개발기술(표면분쇄와 부유선별을 이용한 세척플랜트) + 화학적안정화)



<그림 1-1> 토양 세척 플랜트 구성

2. 연구수행내용 및 성과

가. 해외(중국) 테스트베드의 선정

(1) 중국 국가차원 토양오염 예방·관리 계획

(가) 토양 오염 예방·관리 행동 계획(토십조)

① 개요

중화인민공화국 국무원이 2016년 5월 31일에 <토양오염예방·관리행동계획>(〈토십조〉)를 발행했다. 〈토십조〉는 현재와 나중에 다음 단계에 중국 토양 오염 예방·관리 사업의 행동 지침이 된다.

중국 당중앙, 국무원은 토양 환경 문제를 중요시한다. 〈토십조〉는 중국의 국정과 발전 형상을 입각하여 중국 경제와 사회의 발전 비전에 중심을 두고 토양 환경 개선하는 것으로 목표하여 농산품의 품질과 인간의 거주 환경 안전이 출발점을 하여 예방위주(예방을 중심으로), 보호우선(보호가 선행하다), 위험관리의 원칙을 견지한다. 중점 구역, 업종, 오염물을 확인하고 유형별, 용도별, 단계별로 관리한다. 새 오염을 엄격히 통제하고 현존 오염물 총량을 감소시키고 정부가 선두하고 기업들이 책임지며 국민 참여하고 사회 감독하는 토양 오염 예방·관리 체계를 만든다.

<토십조>의 목표는 2020년까지 전국 토양 오염 정도를 통제하고 토양 환경 품질 총체적으로 안정화되고 농업 용지와 건설 용지의 토양 환경 안전은 기본적으로 보장을 받는다. 2030년까지 전국 토양 환경 리스크가 전면적 통제를 받고 21세기 중반까지 토양 환경 전면적 개선되었고 생태 체계는 양성적 순환을 실현된다.

<토십조>의 주요 지표는 2020년까지 오염된 농경지의 안전 이용률은 90%이상이 되고 오염 지괴의 안전 이용률은 90%이상이 된다. 2030년까지 오염 농경지 안전 이용률 95%이상이 되고 오염 지괴 95%이상이 된다.

② 계획의 주요 내용

<토십조>에서 10가지의 측면에서 구체적 임무를 제시했다.

- 토양 오염 조사를 전개하고 토양 환경 품질 상황을 파악하고 토양 환경 품질 조사를 전개하고 10년마다 토양 환경 품질 상황을 정기 조사 제도를 세운다. 토양 환경 품질 검측 체계를 건설하고 2020년 말까지 토양 환경 품질 검측 거점은 모든 현, 시, 지역에 설치하는 것으로 목표한다. 토양 환경 정보화 관리 수준을 높인다.
- 토양 오염 관리법을 만드는 과정을 촉진한다. 입법 체계의 표준화 촉진한다. 2020년 토양 오염 예방·관리 체계를 기본적으로 설립하고 표준 체계를 건설한다. 전면적 검독 관리 법률과 법규를 실행하고 실행의 정도를 감독한다. 토양 안의 카드뮴, 수은, 납, 비소, 크롬 등 중금속과 다환방향족 탄소 화합물, 석유탄화수소 등 유기물의 함량을 측정하고, 유색 금속 광물 채굴, 석유 채굴, 유색 금속 제련 등 업종을 중점으로 감독한다.

- 농업 용지 유형별로 관리하고 농업 생산 환경 안전을 보장한다. 오염 정도에 따라 농업 용지를 3가지 유형으로 분류시킨다. 보호를 강화하고 안전 이용을 촉진하고 통제를 엄격히 한다. 초원과 원림 토지 토양 환경 관리를 강화시킨다.
- 건설 용지의 사용 허가 관리를 실시하고 인간의 거주 환경 리스크를 예방·관리를 해야 한다. 관리의 요구를 명확히 규명하고 2016년 말까지 건설 용지 토양 환경 조사 평가 기술 규정을 발행하고 관리 조치를 규명하고 오염 지괴 명단 리스트와 부정 개발 이용 명단 리스트를 만들어서 감독 책임자를 지정하고 토지 사용 허가를 엄격히 통제한다.
- 아직 오염되지 않은 토지를 보호하고 새로운 토양 오염을 엄격히 통제한다. 신형 도시·농촌화, 산업 구조 조정과 잉여 생산 능력을 분해시킨다. 법에 의해 토양을 심각하게 오염시킨 기업들을 전이하거나 폐지시킨다.
- 오염원 관리를 강화시킨다. 토양 오염 예방·관리 사업을 촉진한다. 공광업 오염을 엄격히 통제하고 농업 오염을 관리하고 생활 오염을 감소시킨다.
- 오염 관리 및 복원을 진행한다. 지역 토양 환경 품질을 개선한다. 관리 및 복원의 주체를 규명하고 관리 및 복원 계획을 세운다. 관리 및 복원 사업을 질서 있게 전개하고 감독의 목표와 임무를 명확하게 규정한다. 2017년 말까지 토양 오염 관리 및 복원 효과의 평가 방법을 만든다.
- 과학 기술 및 연구를 크게 촉진하고 환경 보호 산업의 발전을 촉진한다. 토양 오염 예방·관리 연구를 강화시키고 적용 기술의 일반화 정도를 높인다. 관리 및 복원 산업의 발전을 촉진한다.
- 정부의 선두적 기능을 발휘하고 토양 환경 관리 체계를 세운다. 2016년 말까지 절강성 태주시, 호북성 황석시, 호남성 상덕시, 광둥성 소관시, 광서장족자치구 하지시와 귀주성 동인시 등 지역에서 토양 오염 종합 예방·관리 선행구를 건설한다.
- 목표 평가를 강화시키고 책임을 엄격하게 추구한다. 2016년 말까지 국무원과 각 성/구/시 인민정부와 토양 오염 예방·관리 목표 책임서약을 체결하고 목표와 임무를 규명한다.

③ 토양 오염 예방·관리 중점 지역과 구역

㉔ 공광업 오염을 엄격히 통제한다.

일상의 환경 감독을 강화시킨다. 각 지방에서 공광 기업의 분포와 오염물 배출의 상황에 따라 토양 환경 중점 관리 기업의 명단 리스트를 만들어야 한다. 실시간에 갱신하고 사회에 알리도록 한다. 명단에 신게 된 기업들이 해마다 자기 기업의 용지를 토양 환경 검측을 실행하고 검측 결과를 사회에 공개시켜야 한다. 관련된 환경보호 부속들이 정기적으로 중점 관리 기업과 공업지역 주변 지역을 검측하고 검측의 데이터를 전국 토양 환경 정보화 관리 플랫폼에 올리고 환경 법률과 법규를 집행하고 리스크 경고를 경보하는 데에 중요한 의거로 한다. 국가 경력하는 유독유해원료(제품) 대체목표를 제시간에 수정한다. 전기전자, 자동차 등 공업 제품에 함유한 유해 물질의 함량을 통제한다. 유색 금속 제련, 석유 가공, 화학 공업, 코크스화, 전기도금, 제혁 등 산업의 생산 설비, 건물과 오염 관리 설비 등을 철거할 때에 사전에 잔여 오염물을 안전하게 처리할 수 있는 처리 방안을 제정해야 하고 소재된 현급(縣級)환경보호, 공업 및 정보화 부속에 보고해야 한다. 관련된 규정으로 엄격하게 안전 처리를 진행해야 한다. 철거 활동

이 토양을 오염시키지 않도록 해야 한다. 2017년 말까지 기업 철거 활동 오염 예방·관리 기술 규정을 제정한다. (환경보호부, 공업 및 정보화부 책임)

광물 자원 개발이 토양 오염시키는 것을 막아야 한다. 2017년부터 내몽골, 강서, 하남, 호북, 호남, 광둥, 광서, 사천, 귀주, 운남, 협서, 감숙, 신강 등 성(지역)에서 광물 자원 개발 활동이 비교적 집중되는 지역에서 중점 오염물 특별 배출 제한 수치를 공포한다. 전면적으로 옛날에 남은 미광갱(尾礦庫)을 관리하고 라미네이팅, 토양 압밀 처리, 홍수 배출, 댐 강화 등 안전 위험을 관리하고 미광갱 폐쇄 조치 등을 완성시킨다. 미광갱 중점 관리 대상이 된 기업들이 환경 리스크 평가를 해서 오염 관리 시설을 완비하고 비상 물자를 준비해야 한다. 광물 자원의 개발 및 이용 활동 방사 안전성을 감독·관리를 하고 상관 기업체들이 매년 본 광구의 토양을 방사성 환경 검측을 해야 한다. (환경보호부, 안전검관총국이 선두하고 공업 및 정보화부, 국토자원부 참여함)

중금속과 관련된 산업의 오염 예방·관리를 강화시킨다. 중금속 오염물 배출 표준을 엄격히 실행하고 관련된 초양 통제 지표를 발행한다. 감독을 강화시키고 관리 후에 아직 표준에 달하지 못한 기업체들을 강제로 정지시키거나 폐업시킨다. 표준에 달하지 못한 기업들의 이름을 사회에 알린다. 중금속 관련 업종에서 심각하게 낙오된 기업들을 도태시키고 중금속 관련 기업 허가 조건을 완성한다. 설비 이용률이 낮은 프로젝트를 진행하는 것을 금지하고 낙오된 설비를 점차 도태시킨다. 중금속 중점 공업 산업 청결 생산 기술 촉진 방안을 제정한다. 기업들을 경력하고 선진한 생산 공예와 기술을 사용하도록 한다. 2020년 중점 산업의 중점 중금속 배출량을 2013년보다 10% 감소해야 한다. (환경보호부, 공업 및 정보화부 선구하고 국가발전개혁위 참여함)

공업 폐기물 처리를 강화시킨다. 전면적으로 미광, 석탄 맥석, 공업 부산물 석고, 분말 연탄재, 적니, 제련 슬래그, 카바이드 슬래그, 크롬 슬래그, 비소 슬래그 및 탈황, 탈질, 먼지 제거 등 과정에서 생산된 고체 폐기물의 저장 장소 등을 관리한다. 확산 및 유실, 침출 등 시설을 폐지시키고 관리 방안을 질서 있게 실행한다. 공업 고체 폐기물 종합적 이용을 강화시킨다. 전자 폐기물, 폐기 타이어, 폐기 비닐 등 재활용 활동 등 청결 정리하는 작업을 진행한다. 관련된 기업들을 인도하여 선진한 가공 공예를 사용하고 기업체 집중에서 발전시킨다. 오염 관리 시설을 집중 건설과 운영하고 토양과 지하수를 오염시키는 것을 예방한다. 2017년부터 북경·천진·하북, 장강 삼각주, 주강 삼각주 등 지역의 부분 지역에서 오수와 침적물, 폐가스 및 슬래그를 협동 관리하는 거점을 건설한다. (환경보호부, 국가발전개혁위가 선구하고 공업과 정보화부, 국토자원부 참여함)

㉣ 농업오염을 통제한다.

화비 농약을 합리적으로 사용한다. 농민들이 유기 비료를 사용하는 것을 경력하고 화비의 사용량을 감소시킨다. 과학적으로 농약을 사용하고 농작물 병충해 전문화 관리 및 녹색 관리를 실행한다. 효율적으로 저잔류(低殘留) 농약과 현대 식물 보호 기계를 일반화시킨다. 농약 포장 폐기물을 회수 처리한다. 2017년부터 강소, 산둥, 하남, 해남 등 성에서 일부분의 양식(기름) 많이 생산하는 현(아래에 "생산대현"으로 부른다)과 야채산업 중점현에서 거점을 만든다. 2020년, 전국 30%의 양식(기름)생산대현 산업 중점현에 보급시킨다. 농업 청결 생산을 촉진한다. 농업 폐기물 자원화 이용 거점을 전개하고 모방할 수 있고 일반화시킬 수 있는 농업 면원 오염

예방·관리 기술 모델을 개발한다. 도시 생활 쓰레기, 침적물, 공업 폐기물 등을 비료를 만든다. 2020년까지 전국 주요 농작물 화비 및 농약의 사용량 증가하지 않은 것으로 목표로 하고 이용률 40%이상이 되고 토양 테스트 처방 기술을 일반화하여 90%이상의 농업 용지에 쓰는 것을 목표로 한다. (농업부 선두하고 국가발전개혁위, 환경보호부, 주택도시·농촌건설부, 공급·판매 합작사 등 참여함)

농업용 비닐 회수 이용을 강화시킨다. 불합격 농용 비닐을 생산하고 판매하는 것을 엄격히 타격한다. 체계적 농업용 비닐 회수 센터와 종합 이용 체계를 만든다. 폐기 농업용 비닐 회수 이용 시행 거점을 건설한다. 2020년까지 하북, 료닝, 산둥, 하남, 감숙, 신강 등 농업용 비닐 용량이 비교적 높은 지역의 폐기 농업용 비닐 회수 이용을 전면적 실현한다. (농업부 선두하고 국가발전개혁위, 공업 및 정보화부, 공안부, 공상총국, 공급판매합작총사 등 참여함)

가축·가금 오염 예방·관리를 강화시킨다. 수의약, 사료 첨가제의 생산과 사용을 엄격히 규정한다. 과량 사용을 예방하고 근원 감량시켜야 한다. 가축·가금 대소변의 종합 이용을 촉진하고 돼지 생산 대현에서 종식과 양식 산업을 유기적으로 결합시키고 순환 발전 시행 거점을 발전한다. 가축·가금 대소변 처리 및 이용 시설을 건설하고 2020년까지 양식장과 양식 구역과 어울리는 폐기물 처리 시설을 건설하고 75% 이상 보급시킨다. (농업부 선두하고 국가발전개혁위, 환경보호부 참여함)

관개수 수질 관리를 강화시킨다. 관개수 수질 검측을 전개한다. 관개수가 농경지 관개수 수질 표준에 달해야 한다. 장기적 오수로 관개함에 인해 토양이 심각하게 오염되고 농산품의 품질 안전을 보장하지 못 하는 지역에서 최대한 빨리 종식 구조를 조정해야 한다. (수리부 선두하고 농업부 참여함)

㊤ 생활 오염을 감소시킨다.

정부, 지역 사회, 기업 및 주민 사이의 협조 기관을 설치한다. 유형별 수집, 종합 순환 이용, 쓰레기 감량화, 자원화, 무해화를 시킨다. 농촌 청결 제도를 제정하고 농촌 생활 쓰레기 관리를 촉진하고 농촌 생활 오수 관리 공정을 실시한다. 비정규 쓰레기 매립장을 관리한다. “상으로 관리를 촉진한다”의 정책을 실행하고 농촌 환경 전면 관리·처리를 확대한다. 생활 쓰레기를 시멘트 협동 처리하는 방식을 촉진한다. 처리 후의 표준에 달한 침적물을 원림의 녹화에 쓰이기를 권장한다. 건축 쓰레기를 이용해 건축 재료를 생산하는 자원화 이용 시범 사업을 진행한다. 폐기 산한 수은 전지, 니켈카드뮴 전지, 연산축전지, 수은을 함유한 형광등, 온도계 등 중금속 폐기물의 안전 처리를 강화시킨다. 과도한 포장을 감소하고 친환경 표시가 있는 제품을 사용하는 것을 권장한다. (주택도시·농촌건설부 선두하고 국가발전개혁위, 공업 및 정보화부, 재정부, 환경보호부가 참여함)

㊤ 관리 및 복원의 주체를 규명한다.

“오염시키는 자가 책임을 진다”의 원칙으로 토양을 오염시키는 기관이나 개인이 관리 및 복원의 주요 책임을 지어야 한다. 책임의 주체가 변경될 경우에 변경 후의 책임자가 이어서 원래 책임자의 채권, 채무의 기관이나 개인이 관련된 책임을 지어야 한다. 토지 사용권을 법에 의해 양도를 할 경우에 토지 사용권 양도의 쌍방이 약속한 책임자가 관련된 책임을 지어야 한다. 책임의 주체가 멸실하거나 불분명할 경우에 토지가 소재된 인민정부가 법에 의해 관련된 책임

등을 지어야 한다. (환경보호부 선두하고 국토자원부, 주택도시·농촌건설부 참여함)

㉮ 관리 및 복원 계획을 만든다.

각 성(지역, 시)는 농산품의 품질과 인간의 거주 환경 안전에서 심각한 토양 오염 문제를 중점으로 토양 오염 관리 및 복원 계획을 만들어야 한다. 중점 임무와 책임 기관을 규명하고 연도별로 계획을 실행하고 데이터베이스를 건설하고 2017년 말까지 완성한다. 계획은 환경보호부에 보고하고 등록한다. 북경·천지·하북, 장강삼각주, 주강삼각주 등 지역에서 먼저 완성해야 된다. (환경보호부 선두하고 국토자원부, 주택도시·농촌건설부, 농업부 등 참여함)

㉯ 관리 및 복원 사업을 질서 있게 전개한다.

관리 및 복원의 중점을 규명한다. 각 지방의 도시 환경 품질과 발전 구조에 맞춰서 주택, 비즈니스, 학교, 의료와 양노 기관 등 프로젝트의 오염 지괴를 개발하는 것을 중심으로 하고 관리 및 복원 사업을 진행한다. 강서, 호북, 호남, 광둥, 광서, 사천, 귀주, 운남 등 성에서 오염 농경지가 비교적 집중된 지역에서 최우선으로 관리 및 복원 사업을 진행한다. 다른 성에서 토양 오염의 정도와 환경 리스크, 영향 범위에 따라 관리 및 복원의 중점 지역을 규명해야 한다. 2020년까지 오염 농경지의 관리와 복원 면적은 1000만 묘에 달할 것을 목표로 한다. (국토자원부, 농업부, 환경보호부 선두하고 주택도시·농촌건설부 참여함)

관리 및 복원 공정의 관리를 강화시킨다. 관리 및 복원 공정은 원칙으로 현장에서 진행해야 한다. 필요하면 조치를 취해서 오염 토양의 파거나 퇴적하는 것이 2차적 오염을 일으키는 것을 예방해야 한다. 오염 토양을 전이해야 될 경우에 운송의 시간, 방식, 노선과 오염 토양의 수량, 목적지, 최종 처리 조치 등을 미리 관련된 기관에 보고해야 되고 소재 지역과 목적지 소재된 지방에 보고하고 책임을 추구하는 방법을 마련한다. (환경보호부 선두하고 국토자원부, 주택도시·농촌건설부, 농업부 참여함)

㉺ 감독 목표 임무를 규명한다.

각 성급의 환경보호 부속들이 정기적으로 환경보호부에 토양 오염 관리 및 복원 사업의 전개 상황을 보고해야 한다. 환경보호부에서 모든 관련된 부속들이 감독 및 검사를 협동한다고 요구할 것이다. 각 성(지역, 시)는 제3자 기관이 본 행정구역의 각 성(시, 지역)의 토양 오염 관리 및 복원의 성과를 평가하고 평가 결과를 사회에 공포한다. 2017년 말까지 토양 오염 관리 및 복원성과 평가 방법을 마련한다. (환경보호부 선두하고 국토자원부, 주택도시·농촌건설부, 농업부 참여함)

(나) 토양 오염 종합 예방·관리 선행구

<토양오염예방·관리행동계획>에서 토양 종합 예방·관리 선행구를 건설한다고 제안했다. 절강성 태주시, 호북성 황석시, 호남성 상덕시, 광둥성 소관시, 광성장족자치구 하지시, 귀주성 동인시 등 6개 토양 오염 종합 예방·관리 선행구를 선정했다. 이와 동시에 북경·천지·하북, 장강삼각주, 주강삼각주 등 지역들이 지방의 특징에 맞춰서 선행구 건설 프로젝트를 진행하는 것을 권장한다.

2017년 1월 환경보호부에서 전국환경보호사업 회의를 개최했다. 대회에서 대기 오염, 수오염, 토양 오염을 철저히 관리한다고 했다. <토양오염예방·관리행동계획>을 전면적 실시하고 토양 오염 종합 예방·관리 선행구 건설을 촉진한다고 했다. 경제와 사회의 발전 조건과 토양 오염 유형, 예방 작업 기초 등 차원에서 전형적 대표 지역들을 선정하여 선행구 프로젝트를 진행한다. 토양 오염 근원의 예방, 리스크 통제, 관리 및 복원, 감독·관리 능력 건설 등 면에서 적용할 수 있는 모델을 개발하고 점차 다른 지역에 적용시켜서 생태 환경 품질을 높이는 데에 목표가 있다.

<토양오염예방·관리행동계획>을 의하면 "토양오염종합예방·관리선행구"은 토양 오염 근원 예방, 리스크 통제, 관리 및 복원, 감독·관리 능력 건설 등에 있어서 유효적 조치를 연구하고 토양 환경이 전형적 문제가 존재한 지역에서 시를 단위로 진행할 토양 오염 예방·관리 시범 지역에서 시행하는 프로젝트이다. 선행구 프로젝트를 통해 제도를 마련하고 정책을 완성시켜서 모델을 개발해서 일반화시키는 것이 목표이다. 전면적 <토십조>의 각 목표와 임무를 제시 간에 완성한다. 현재, 관련된 부속들이 생태문명시행구, 생태문명건설시범구, 농업면원오염종합관리시범구 등 시범 사업을 촉진하고 있는데, 탐구 실천과 총결하고 일반화하는 사업들을 진행하고 있다.

토양오염종합예방·관리선행구의 목적은 "모델 개발, 경험 섭취, 성과 배양"이다. "모델 개발"은 선행 시험과 탐구적 혁신을 통해 선행구를 토양 오염 예방·관리 사업의 플랫폼으로 만들어서 토양 오염 예방·관리의 기제를 제정하고 토양 환경 보호 제도를 혁신을 시킨다. 최종적으로 토양 오염 예방·관리 기술, 공정, 관리의 종합 모델을 형성하고 이 선행구들이 전국 토양 오염 예방·관리 기제를 만들어낼 수 있는 선행구와 시행지가 된다. "경험 섭취"는 리스크 통제를 핵심으로 하고 토양 자원의 안전 이용을 실천한다. 토양 오염 관리 및 복원은 보통 난도가 높고 시간이 길고 투자가 많다는 특징들이 있다. 예방을 중심으로 하고 오염원 감독-오염물 배출 통제-책임 추구 및 처벌 체계를 만들어서 새로운 토양 오염이 발생하는 것을 막는다. 이미 오염된 토양들이 기술과 경제의 수준에 따라 토지의 용도에 맞춰서 리스크 통제 방법을 탐구한다. "효과 배양"의 각 지방의 토양 오염 종합 예방·관리 선행구의 선정에 있어서 이 지역들의 가장 심각한 토양 문제에 맞춰서 선행구를 건설하고 오염 근원을 절단하고 환경과 인간 건강에 위협하는 요소를 예방하고 토양 오염의 위해를 점차 제거한다.

(2) 중국내 잠재적 토양 복원 프로젝트 정보

(가) 00공장 부동산개발 프로젝트

구 분	내 용
오염현황	- 오염토량 : 987,100m³ - 생산물질 : BHC, DDT, 유기 및 화학 농약 등 - 오염물질 : 중금속(수은, 비소, 납, 구리, 카드뮴, 아연, 니켈) 유기물(나프탈렌, 크리센, 디벤조(a)안트라센, 벤조(b)플로란센, 벤조(k)플로란센, 벤조(a)피렌, 인데노(1,2,3-cd)피렌, 디벤조(a,h)안트라센)
복원기술(안)	- 토양세척, 고형화/안정화, 열탈착, 화학산화, 시멘트킬른처리
복원계획(예상)	- 2020~2022년
복원비용 조달방안	- 부동산개발사업(브라운필드)

(나) 00공장 부지 복원 프로젝트

구 분	내 용
오염현황	- 오염토량 : 147,312m³ - 생산물질 : 수은재처리 - 오염물질 : 중금속(수은, 비소, 안티몬)
복원기술(안)	- 중금속오염 : 고형화/안정화
복원계획(예상)	- 2020~2021년
복원비용 조달방안	- 00집단(오염원인자)

(다) 00 부지 복원 프로젝트

구 분	내 용
오염현황	- 오염토량 : 1,000,000m³ - 오염원인 : 상부적치 시안화나트륨 폭발로 인한 오염 - 오염물질 : 유기오염(시안화나트륨)
복원기술(안)	- 토양세척, 화학산화
복원계획(예상)	- 2019~2021
복원비용 조달방안	- 00집단(오염원인자)

나. 국내 테스트베드의 선정

(1) 국내 폐광산 및 00제련소 정화사업 부지

중금속 오염토양 정화효율을 검증하기 위한 테스트베드의 선정을 위하여 국내 폐광산지역과 현재 정화사업이 진행중인 00제련소에 대한 자료를 검토하였다. 검토된 정보의 유형은 과거 광산 활동과 관련된 자료 및 과거 또는 현재의 오염조사 자료 등을 포함하였다.

(가) 금능광산

① 일반현황

광산명	금능광산		광종	텡스텐, 몰리브덴		갱구수/ (존재형태)		1개소 / (개방 1개소)
소재지	충북 제천시 청풍면 도화리 산24-7		등록번호	16433				
			광구지적	황강리031호				
광업권소멸일 (폐광년월일)	1990		최종 소유자	안상수				
선광장	-	폐석장	-	광미장	-	갱내수	-	
*출처) 2010년 광해실태조사(한국광해관리공단)								

② 주요 오염원 현황

구분	일반오염원		토양오염원		수질오염원
	갱구	폐건물	광미(m ³)	폐석(m ³)	갱내수 (m ³ /day)
수량	1개소	-	-	-	-

③ 오염 현황

시료 번호	지번	토지용도		해당 기준	분 석 결 과 (mg/kg, 단 pH는 제외)								
		법정	현재		Cd	Cu	As	Hg	Pb	Cr6+	Zn	Ni	CN-
대책기준				1지역	12	450	75	12	600	15	900	300	5
우려기준					4	150	25	4	200	5	300	100	2
70% 기준					2.8	105	17.5	2.8	140	3.5	210	70	1.4
대책기준				2지역	30	1,500	150	30	1,200	45	1,800	600	5
우려기준					10	500	50	10	400	15	600	200	2
70% 기준					7	350	35	7	280	10.5	420	140	1.4
DP-001	산4-7	임	임	2지역	46.04	482.0	N.D	N.D	13,224	N.D	5,602	N.D	N.D
※ 해당지목 1지역 : 전, 답, 과수원, 목장용지, 광천지, 대(주거용도), 학교용지, 구거, 양어장, 공원, 사적지, 묘지, 어린이 놀이시설 부지 2지역 : 임야, 염전, 대(비주거용), 창고용지, 하천, 유수, 수도용지, 체육용지, 유원지, 종교용지, 잡종지(갈대밭, 실외에 물 건을 쌓아두는 곳, 돌을 깨내는 곳, 흙을 파내는 곳, 야외시장, 비행장, 공동우물을 말하며, 영구적 건축물 중 변전소, 송신 소, 수신소, 송유시설, 도축장, 자동차운전학원, 쓰레기 및 오물처리장 등의 부지를 제외한 다른 지목에 속하지 않는 토지)													
우려기준 70% 초과				우려기준 초과				대책기준 초과					

*N.D : 검출한계 이하

(나) 덕평리 광산

① 일반현황

광산명	덕평리광산		광종	석탄,흑연,우 라늄,바나듐		갱구수/ (존재형태)	2개소 / (함몰 2개소)	
소재지	충북 괴산군 청천면 덕평리 산16-1		등록번호	27514				
			광구지적	괴산 127호				
광업권소멸일 (폐광년월일)	1995년 01월 16일		최종 소유자	최천수				
선광장	-	폐석장	2,100㎡	광미장	-	갱내수	-	
*출처) 2010년 광해실태조사(한국광해관리공단)								

② 주요 오염원 현황

구분	일반오염원		토양오염원		수질오염원
	갱구	폐건물	광미(m ³)	폐석(m ³)	갱내수 (m ³ /day)
수량	2개소	-	-	2,100	-

③ 오염 현황(토양)

시료 번호	지번	토지용도		해당 기준	분 석 결 과 (mg/kg, 단 pH는 제외)								
		법정	현재		Cd	Cu	As	Hg	Pb	Cr6+	Zn	Ni	CN-
대책기준				1지역	12	450	75	12	600	15	900	300	5
우려기준					4	150	25	4	200	5	300	100	2
70% 기준					2.8	105	17.5	2.8	140	3.5	210	70	1.4
대책기준				2지역	30	1,500	150	30	1,200	45	1,800	600	5
우려기준					10	500	50	10	400	15	600	200	2
70% 기준					7	350	35	7	280	10.5	420	140	1.4
DP-001	산4-7	임	임	2지역	5.99	56.1	193.4	N.D	70.4	N.D	207.1	N.D	N.D
※ 해당지목 1지역 : 전, 답, 과수원, 목장용지, 광천지, 대(주거용도), 학교용지, 구거, 양어장, 공원, 사적지, 묘지, 어린이 놀이시설 부지 2지역 : 임야, 염전, 대(비주거용), 창고용지, 하천, 유수, 수도용지, 체육용지, 유원지, 종교용지, 잡종지(갈대밭, 실외에 물 건을 쌓아두는 곳, 돌을 깨내는 곳, 흙을 파내는 곳, 야외시장, 비행장, 공동우물을 말하며, 영구적 건축물 중 변전소, 송신 소, 수신소, 송유시설, 도축장, 자동차운전학원, 쓰레기 및 오물처리장 등의 부지를 제외한 다른 지목에 속하지 않는 토지)													
우려기준 70% 초과				우려기준 초과				대책기준 초과					

*N.D : 검출한계 이하

(다) 양당 광산

① 일반현황

광산명	양당광산		광종	구리, 아연, 텅스텐		갱구수/ (존재형태)	1개소 / (개방 1개소)
소재지	충북 단양군 단성면 양당리 산3		등록번호	10803			
			광구지적	황강리 6호			
광업권소멸일 (폐광년월일)	1996년 10월 15일		최종 소유자	대흥산업			
선광장	-	폐석장	200㎡	광미장	-	갱내수	-
*출처) 2010년 광해실태조사(한국광해관리공단)							

② 주요 오염원 현황

구분	일반오염원		토양오염원		수질오염원
	갱구	폐건물	광미(m ³)	폐석(m ³)	갱내수 (m ³ /day)
수량	1개소	-	-	200	-

③ 오염 현황(토양)

시료 번호	지번	토지용도		해당 기준	분 석 결 과 (mg/kg, 단 pH는 제외)								
		법정	현재		Cd	Cu	As	Hg	Pb	Cr6+	Zn	Ni	CN-
대책기준				1지역	12	450	75	12	600	15	900	300	5
우려기준					4	150	25	4	200	300	100	2	2
70% 기준					2.8	105	17.5	2.8	5	210	70	1.4	1.4
대책기준				2지역	30	1,500	150	30	140	1,800	600	5	5
우려기준					10	500	50	10	3.5	600	200	2	2
70% 기준					7	350	35	7	1,200	420	140	1.4	1.4
YD-001	산4-7	임	임	2지역	227.6	926.8	46,951	N.D	61,894	N.D	68,173	N.D	N.D
※ 해당지목 1지역 : 전, 답, 과수원, 목장용지, 광천지, 대(주거용도), 학교용지, 구거, 양어장, 공원, 사적지, 묘지, 어린이 놀이시설 부지 2지역 : 임야, 염전, 대(비주거용), 창고용지, 하천, 유수, 수도용지, 체육용지, 유원지, 종교용지, 잠종지(갈대밭, 실외에 물 건을 쌓아두는 곳, 돌을 깨내는 곳, 흙을 파내는 곳, 야외시장, 비행장, 공동우물을 말하며, 영구적 건축물 중 변전소, 송신 소, 수신소, 송유시설, 도축장, 자동차운전학원, 쓰레기 및 오물처리장 등의 부지를 제외한 다른 지목에 속하지 않는 토지)													
우려기준 70% 초과				우려기준 초과				대책기준 초과					

*N.D : 검출한계 이하

(라) 00제련소 정화사업 부지

① 일반현황

부지명	00 제련소	소재지	경북
업종	금속·재료·철강·요업	주생산품	황산·아연괴
설립일	1970년 09월 01일(업력 45년)	환경업구분	대기배출업소관리
사업내용	연 및 아연 제련, 정련 및 합금 제조업		
오염현황	- 오염물질 : As, Cd, Cu, Pb, Zn 및 Hg - 토양이화학 특성 : pH 중성, 낮은 함수비, 높은 유기물함량 및 가비증 - 입도분포 • 0.075~2.0mm : 44.4~61.4% • 0.075mm이하 : 21.2~34.8% • 원광석과 제련부산물은 0.075mm 이하가 88% 차지		
생산규모	아연 30만톤/년	광물찌꺼기	약 3,500m ³
*출처) 2016년 00제련소 주변지역 환경영향조사(환경부)			

② 오염 현황

시료 번호	지번	토지용도		해당 기준	분 석 결 과 (mg/kg, 단 pH는 제외)				
		법정	현재		Cd	Cu	As	Pb	Zn
대책기준				1지역	12	450	75	600	900
우려기준					4	150	25	200	100
70% 기준					2.8	105	17.5	5	70
대책기준				2지역	30	1,500	150	140	600
우려기준					10	500	50	3.5	200
70% 기준					7	350	35	1,200	140
1공장 보관장		1	2지역	190.71	998.40	238.28	2,913.00	22,881.0	
		2	2지역	24.43	101.10	44.00	327.90	1095.4	
		3	2지역	195.19	692.70	208.48	2312.70	22,370.1	
		4	2지역	23.94	96.50	43.95	309.80	2,256.9	
2공장 보관장		5	2지역	323.24	815.20	156.85	1,053.20	5,896.9	
		6	2지역	102.89	473.60	108.30	683.80	4,509.1	
		7	2지역	3,825.41	13,118.1	4,114.39	17,462.8	49,051.7	
		8	2지역	48.60	213.10	87.27	762.40	1,351.7	
※ 해당지목 1지역 : 전, 답, 과수원, 목장용지, 광천지, 대(주거용도), 학교용지, 구거, 양어장, 공원, 사적지, 묘지, 어린이 놀이시설 부지 2지역 : 임야, 엽전, 대(비주거용), 창고용지, 하천, 유수, 수도용지, 체육용지, 유원지, 종교용지, 잡종지(갈대밭, 실외에 물 건을 쌓아두는 곳, 돌을 깨내는 곳, 흙을 파내는 곳, 야외시장, 비행장, 공동우물을 말하며, 영구적 건축물 중 변전소, 송신 소, 수신소, 송유시설, 도축장, 자동차운전학원, 쓰레기 및 오물처리장 등의 부지를 제외한 다른 지목에 속하지 않는 토지)									
우려기준 70% 초과				우려기준 초과			대책기준 초과		

*N.D : 검출한계 이하4114.39

다. 기초 물성 시험

(1) 테스트베드의 선정

(가) 중국

중국의 국가정화표준 및 중국환경보호부 중점사업대상에 대한 정보 및 자문을 제공하기로 계약을 체결한 중절능대지환경수복유한공사로부터 제공받은 시료는 ‘중국잠재적토양복원 정보’보고서에서 제시한 8개 오염지역 가운데 하나인 「00 전기도금공장」으로부터 채취 및 전달받은 것이다.

해당지역은 화북지역에 소재하며 1970년대 설립되었으나 <퇴2진3(退二進三)>, <퇴성진원(退城進園)> 정책에 따라 폐쇄·이전 조치된 곳으로 장소의 면적은 2만m²에 다다른다. 주로 아연 도금, 구리 도금, 니켈 도금, 크롬 도금, 도금, 은 도금, 주석 도금, 코팅, 알루미늄 산화, 스테인리스강 전해 연마, 기계 연마, 모래 분사, 금속 편치 등 작업을 진행했던 곳으로 알려져 있다.

중국 오염토양에 대한 실험은 초기 물성실험 및 화학적특성 분석실험, Bench scale 실험 및 당사에서 기존 보유하고 있던 소규모 시험설비를 이용한 pilot scale 시험까지 수행하였으나, 이 후 토양시료의 국내반입에 차질이 생겨 이 후 실험의 수행이 불가하여 다음단계의 실험은 국내 토양시료를 사용하여 수행하였다.



<그림 2-1> 대상부지 위치도(중국)

(나) 한국

3개 폐광산 및 00제련소에 대한 오염현황 및 자료조사 결과 금능광산과 현재 정화사업이 진행 중인 00제련소 사업부지를 Bench scale 및 Pilot plant 실험 부지로 선정하였다. 상기 2개 부지의 경우 3종 이상의 중금속으로 복합오염되어 있으며, 또한 각 오염물질이 정화효율의 검증을 위하여 충분한 오염도를 가지고 있으며, 또한 각종 효율검증 실험을 위한 안정적인 시료공급이 가능한 풍부한 오염토양을 만족하였다. 최종 테스트베드로 선정된 00제련소의

행정구역 및 지리적 위치정보의 경우 보안상의 문제로 인하여 보고서에 명기하지 않았다.

(2) 물성시험 방법

(가) 물리적 특성시험

① 수분함량(Moisture content)

평량병 또는 증발접시 용기를 미리 105~110℃에서 1시간 건조시킨 다음 데시케이터 안에서 방냉하고 항량으로 하여 무게를 정확히 달고(W1) 여기에 시료를 적당량 취하여 용기와 시료의 무게(W2)를 정확히 잰다. 105~110℃ 건조기에서 4시간 건조시킨 다음 데시케이터 안에 넣어 방냉하고 항량으로 무게(W3)를 정확히 잰다.

$$\text{수분(\%)} = (W2 - W3) / (W2 - W1) \times 100$$

② 밀도(Density)

Core에 들어 있는 토양을 105℃ 건조기에서 48시간 건조시켜 얻은 건조토양의 무게를 Core의 부피로 나누어 계산한다. 삼상 중 액상과 고상은 각각 수분과 고형분의 무게를 구하여 전체 무게로 나누어 백분율로 나타낸다. 기상은 100-고상(%)-액상(%)으로 계산한다. 토양의 부피에는 공극의 것도 포함되므로 같은 토양의 입자밀도보다 낮은 값을 나타낸다. 가밀도는 토양의 물리적 상태를 나타내는 지표이며 점토함량이 증가하면 감소하고 모래의 함량이 높으면 증가한다.

<표2-1> 토성과 공극량

토성	가밀도	공극량(%)	점토 함량(%)
사토	1.6	40	12.5 이하
사양토	1.5	43	12.5~25
양토	1.4	47	25~37.5
식양토	1.2	55	37.5~50
식토	1.1	58	50 이상

③ 유기물 함량(Organic content)

토양 시료의 유기물 함량은 Walkley-Black법으로 정량하며 다음과 같다. 0.5mm체에 통과시킨 풍건 시료 0.5g을 500ml 삼각 flask에 취한다. 1N-K₂Cr₂O₇용액 10ml와 진한 황산 20ml를 차례로 가한 후 서서히 흔들어 주고 30분간 방치한다. 증류수 200ml를 가하고 지시약(0.025M o-Phenanthroline-ferrous Complex)을 넣은 후 0.5N-FeSO₄로 적정하여 유기물함량을 구한다.

$$\text{TOC(\%)} = \frac{(B - T) \times (\text{FeSO}_4 \text{농도}) \times 12 \times 100}{S \times 1000 \times 4 \times 77} \times 100$$

B : blank 적정시 소모된 FeSO₄의 양(ml)

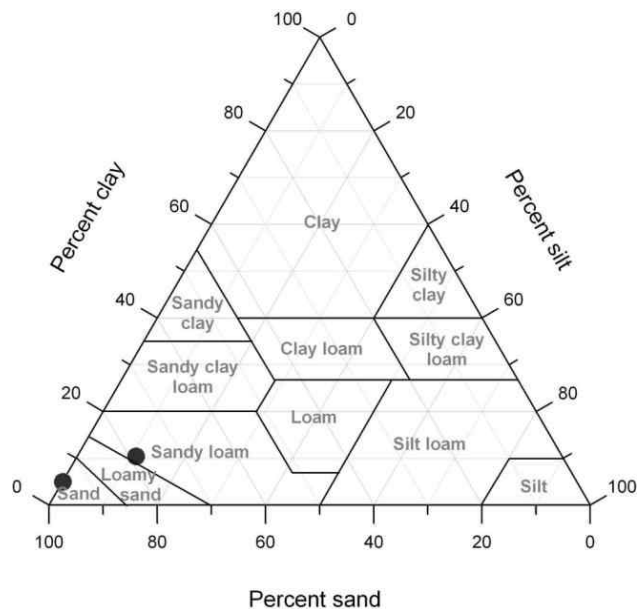
T : 시료 적정시 소모된 FeSO_4 의 양(ml)

S : 토양시료 무게(g)

$$\text{유기물함량(\%)} = \text{유기탄소(\%)} \times 1.724(\text{Van Bemmelem factor})$$

④ 입도분석(Particle size analysis)

토성 결정을 위한 입도분석은 체분석법 및 침강법을 사용하여 실시하였다. 105~110℃에서 24시간 건조시킨 토양시료 10g을 250ml flask에 취하고, 30% 과산화수소 10~20ml 가하여 24시간 처리하여 유기물을 분해한다. 분산제인 5% sodium hexametaphosphate 용액 10ml를 가한 후, 시료에 적당량의 물을 가하고 10분간 교반한다. 분산된 시료를 체로 옮겨 습식선별하여 크기별로 분류한 후 각각의 체에 남아있는 무게를 단다. 남은 시료를 침강 실린더로 옮긴 후 증류수를 가하여 전 용적이 1L가 되도록 하고 Hand stirrer로 현탁액을 상하로 흔들어 균일상이 되도록 1분간 교반시킨 후 정치한다. 입자별 침강시간에 따라 실린더의 수면 아래 10cm 깊이로 삽입한 pipette로 25ml를 취하여 건조한 후 정량하여 실트+점토함량과 점토함량을 각각 구한다. 모래함량은 100-(점토함량+실트함량)으로 계산, 입경구분은 미국 농무성법을 따른다. <그림 2-2>는 토성분석 예시를 보여주는 삼각도표이다.



<그림 2-2> 토성분석 예시

(나) 화학적 특성시험

① 화학조성분석

토양시료의 화학적 조성 및 광물형태를 확인하기 위하여 X-ray 회절분석(XRD, X-ray diffraction, Ultima IV, Rigaku, Japan)을 이용하여 수행하였다. X-ray를 결정에 부딪히게 하면 그중 일부는 회절을 일으키고 그 회절각과 강도는 물질구조상 고유한 것으로서 이 회절 X-ray를 이용하여 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 알 수 있다. 이와 같이 결정성 물질의 구조에 관한 정보를 얻기 위한 분석방법이 X-ray 회절분석법이다.

분석을 위한 토양시료는 5 μ m 이하로 분쇄하여 박막시편으로 만들었으며, XRD 회절각의 검출범위는 0°~100°로 설정하였다.



<그림 2-3> X-선 회절분석기(한국기초과학지원연구원)

② 중금속 농도(전함량 분해법)

○ 카드뮴, 구리, 납, 아연, 니켈 비소는 질산-염산에 의한 분해방법으로 다음과 같이 분석한다. 풍건시료를 분쇄하여 0.15mm의 표준체로 체걸음 토양 3g을 환류냉각기를 부착한 250ml 환저플라스크에 넣고 염산 21ml와 질산 7ml를 넣고 잘 저어준 후 다시 0.5M 질산 15ml를 넣고 흡수용기와 환류 냉각관을 반응용기에 연결시킨 후 상온에서 2시간 정치시켜 토양 내 유기물을 천천히 산화시킨다. 정치 후 반응혼합물의 온도를 서서히 올려 환류조건에 도달하도록 하고 2시간 동안 그 상태를 유지시키면서 분해한다. 상정액을 Whatman No.40으로 여과하여 100ml 용량플라스크에 표선을 맞춘 후 유도결합플라즈마발광광도계(ICP)를 이용하여 측정한다.

○ 크롬은 알칼리 분해를 하며 다음과 같이 분석한다. 습윤 토양 2.5를 250ml Conical 비커에

넣고 분해용액 (수산화나트륨20g와 탄산나트륨30g를 전제수로 녹여 1ℓ로 제조 pH11.5) 50ml와 무수염화마그네슘 인산완충용액 0.5ml를 넣고 90~95℃를 유지하면서 hot plate에서 60분 교반한다. 분해가 끝난 시료를 실온에서 방냉한 후 막여과지(0.45um)여지를 사용하여 여과한다. 이때 분해플라스크를 정제수로 3번 세척 후 세척액을 여과장치에 옮기고 5M 질산으로 여액의 pH를 7.5 ± 0.5 로 조절한 후 100ml 용량 플라스크에 정용한다(이때 pH가 7.5 ± 0.5 의 범위를 벗어나면 분해를 처음부터 다시 함). 분해한 용액 95ml를 취하고 여기에 0.5% 디페닐카바지드용액 2ml를 넣고 20%황산용액을 사용하여 pH를 2.0 ± 0.5 조절하여 다시 100ml에 정용한 후 흡광광도계 540nm에서 측정한다.

- 수은은 질산-염산에 의한 분해를 하며 다음과 같이 분석한다. 풍건시료를 분쇄하여 0.15mm의 표준체로 체걸음한 토양 3g을 환류냉각기를 부착한 250ml 환저플라스크에 넣고 염산 21ml와 질산 7ml를 넣고 잘 저어준 후 다시 0.5M 질산 15ml를 넣고 흡수용기와 환류 냉각관을 반응용기에 연결시킨 후 상온에서 2시간 정치시켜 토양 내 유기물을 천천히 산화시킨다. 정치 후 반응혼합물의 온도를 서서히 올려 환류조건에 도달하도록 하고 2시간 동안 그 상태를 유지시키면서 분해한다. 상정액을 Whatman No.40으로 여과하여 100ml 용량플라스크에 표선을 맞춘 후 냉증기 원자흡수분광광도계를 이용하여 측정한다.



시료준비



체분리



교반



정치



상등액 분리



왕수추출

<그림 2-4> 토양 중금속 농도분석 절차(전함량분해법)

③ 결합상태 분석

중금속의 결합형태를 분석하기 위하여 다단계연속추출법(SM&T; Standard Measurement and Testing Program)을 준용하였다. 이 방법은 <표 2-2>와 같이 4 가지의 단계로 구성되어 있다.

- 단계1은 Acetic acid에 의해 추출하며 이온교환태 중금속으로 명명.
- 단계2는 하이드록실아민으로 Fe-Mn 산화물에 결합된 형태의 중금속을 분석.
- 단계3은 과산화수소를 산성조건에서 적용하여 유기물을 산화하여 유기물과 결합되어 있는 형태를 추출하는 단계
- 단계4는 이렇게 단계4를 거처도 여전히 토양에 잔류하는 중금속을 잔류태라고 부르며 완전 분해에 의해 추출. 보통 완전분해대신 왕수 추출을 사용하기도 함. 잔류태는 중금속이 토양 구조 속에 있어 추출이 거의 되지 않는 형태라고 알려져 있음.

<표 2-2> 중금속 연속추출 방법(SM&T Method)

Extraction Sequence	Chemical Form Extracted	Chemical Extractant	Extraction Conditions
1st	Exchangeable	0.11 M CH ₃ COOH	Shake for 1 hr at room temp. with continuous agitation
2nd	Reducible	0.5 M NH ₂ OH · HCl at pH 1.5	Shake for 5 hrs at room temp. with continuous agitation
3rd	Oxidisable	H ₂ O ₂ (85° C) then 1.0 M CH ₃ COONH ₄	Shake for 6 hrs at 85°C with occasional agitation
4th	Residual	Aqua regia solution (HNO ₃ : HCl = 1:3)	Digest in hot block at 80°C for 1 hr with occasional agitation

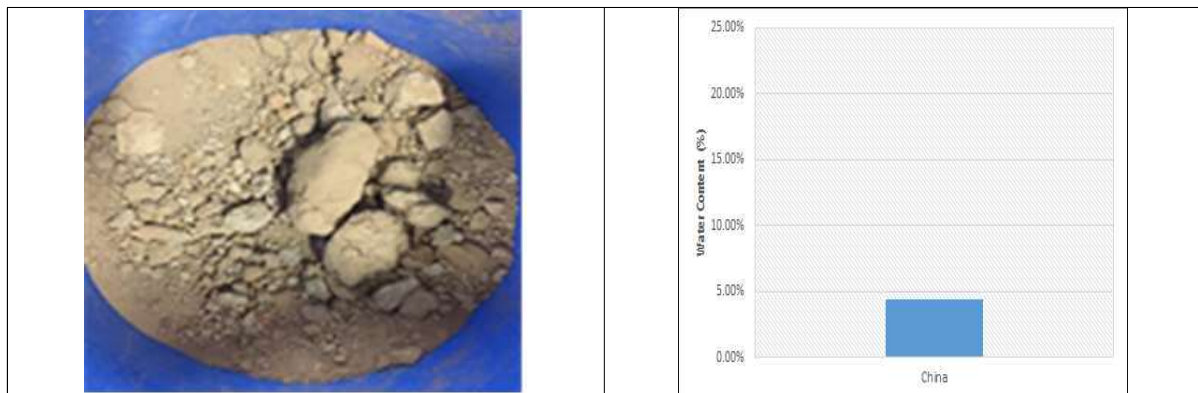
(3) 시험결과

(가) 중국시료

① 물리적 특성시험

㉠ 수분함량(Moisture content)

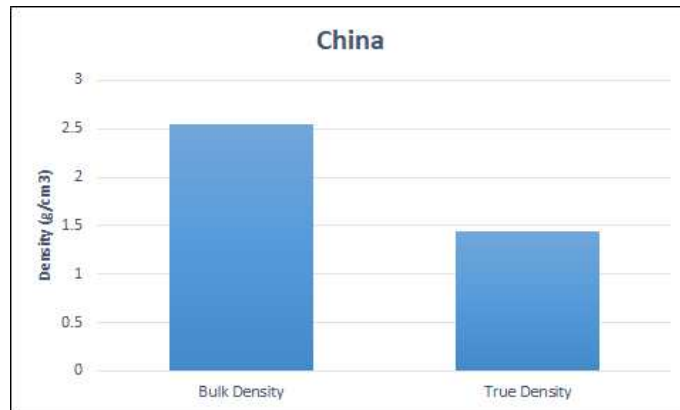
중질능대지환경수복유한공사로부터 전달된 대상지역(00 전기도금공장, 중국 화북지역)의 토양에 대한 초기 수분함량은 4.4% 미만으로 상당히 건조된 상태였다. 그림에서 보는 바와 같이 세립질로 구성된 토양의 수분이 작은 이유는 중국으로부터 시료를 국내로 이송하는 절차가 까다롭고 기간이 길어, 그 과정에서 건조가 진행되면서 반입된 것에 기인하는 것으로 판단된다.



<그림 2-5> 대상시료 및 수분함량(중국)

㉔ 밀도(Density)

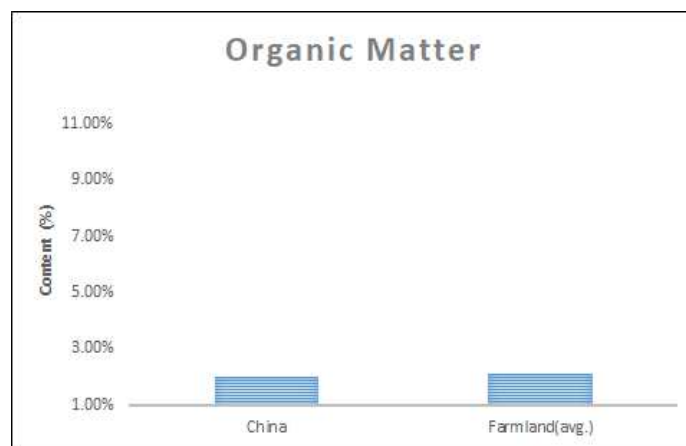
중국 토양의 진밀도(진비중)은 2.55g/cm^3 으로 대표적인 수치(2.65g/cm^3)보다 다소 작은 값을 나타내었고, 가밀도(가비중)은 1.44g/cm^3 으로 산정되었다. 통상적으로 농지토양의 경우 $1.1\sim 1.4\text{g/cm}^3$ 범위를 갖게 되는바, 현재는 공장으로 사용되었으나 과거에는 경작지였을 가능성이 높은 것으로 사료된다.



<그림 2-6> 대상시료의 가밀도 및 진밀도(중국)

㉔ 유기물함량(Organic content)

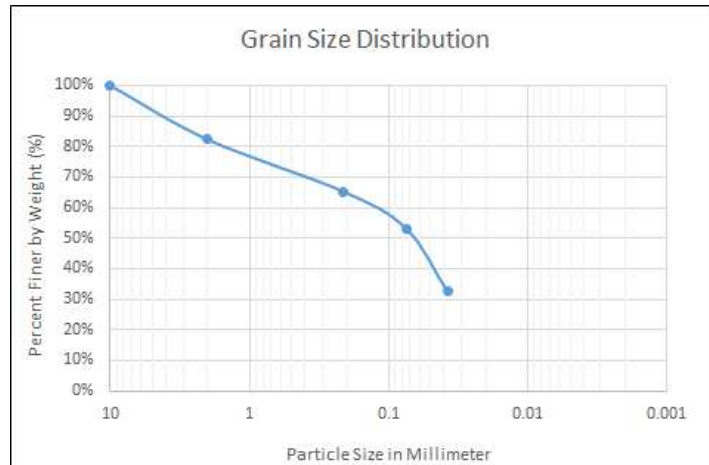
토양시료에서 측정된 유기물함량은 2.0%로 우리나라 농경지의 평균 2.1(논 2.2%, 밭1.9%)과 유사한 결과를 나타내었다.



<그림 2-7> 대상시료의 유기물함량(중국)

㉔ 입도분석(Particle size analysis)

대상지역의 토양시료는 전 입경범위에서 비교적 고르게 분포하고 있었으며, $75\mu\text{m}$ 이하의 토양이 53%이상을 나타내었다. 200번 체($75\mu\text{m}$) 이하의 토양이 30%를 넘을 경우 토양세척에 의한 정화는 기술적으로, 경제적으로 매우 불리하여 우리나라에서는 통상적으로 $75\mu\text{m}$ 이하의 토양은 정화하지 않고 폐기물로 분리하여 처리하고 있다.

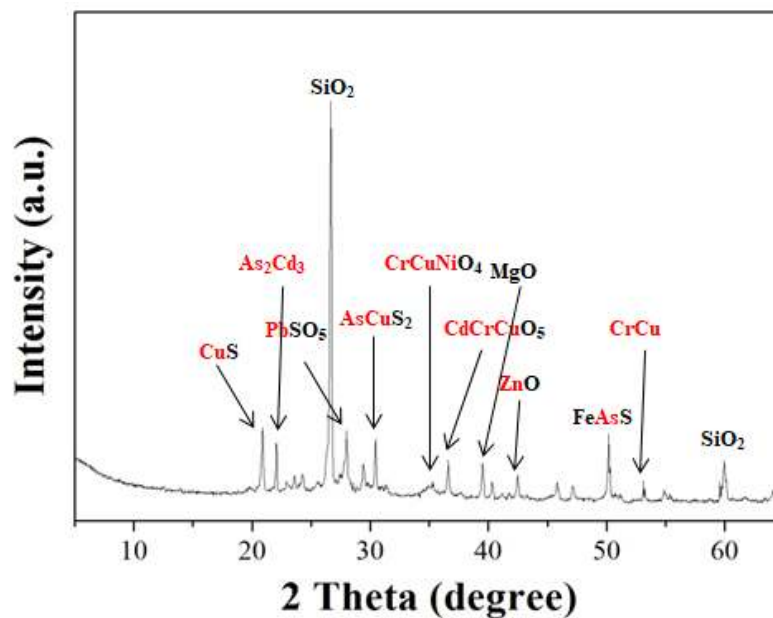


<그림 2-8> 대상시료의 입도분포곡선(중국)

② 화학적 특성시험

㉓ 화학조성분석

대상토양에 대하여 X-선 회절분석을 실시한 결과, 포함된 구리(Cu), 납(Pb), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 등이 황 또는 산소와 결합한 황화 및 산화광물로 존재하고 있음을 알 수 있었다.



<그림 2-9> X-선 회절분석 결과(중국)

㉔ 중금속 농도(전함량 분해법)

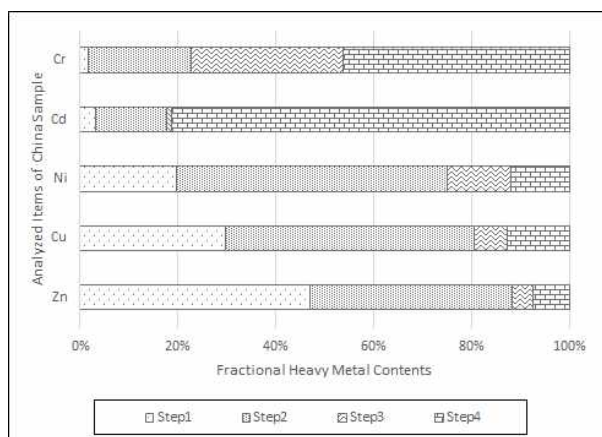
대상시료에 대한 중금속 농도는 토양오염공정시험기준의 전함량 분해법에 의해 실시되었다. 크롬, 구리, 아연에 대하여 중국 및 우리나라의 기준치를 초과하는 것으로 나타났고, 특히 아연의 경우에는 국내기준치의 5배, 중국기준치의 3배 이상의 매우 높은 오염 상태를 나타내고 있었다.

<표 2-3> 대상지역 중금속 오염농도 분석결과(중국)

Items	Unit	Soil Sample	China	Korea
		00 HB	3rd Level Standard	Warning Level Standard
As	mg/kg	8.24	30 (P); 40 (D)	50
Cr	mg/kg	909.14	400 (P); 300 (D)	15 (Cr6+ only)
Cu	mg/kg	384.69	400	500
Cd	mg/kg	2.11	1.0	10
Pb	mg/kg	12.50	500	400
Ni	mg/kg	63.92	200	200
Zn	mg/kg	1,534.72	500	600

㊤ 결합상태 분석

- 중국 토양 속 총 크롬(Cr)은 오염기준을 넘어 1,000 mg/kg에 육박하는 매우 높은 수치이다. 그리고 전체적인 입도의 크롬 존재형태를 보았을 때 Step1의 비율은 1.8%로 낮으며, Step2(reducible form), Step3(oxidisable form), Step4(residual form)형태로 갈수록 20.8, 31.2, 46.2%로 점차 증가하고 있는 모습을 보여준다.
- 구리(Cu)는 Step1(exchangeable form)의 형태가 약 30% 존재하고, Step2는 약 50%로 존재한다. Step3와 Step4는 7~12%로 존재하여 Cr이나 Ni에 비하여 상대적으로 느슨한 결합으로 이루어져 있다고 할 수 있다.
- 카드뮴(Cd)의 농도는 중국의 기준치를 2배 상회하는 농도인 2.1mg/kg으로 분석되었다. 카드뮴의 경우, Step4가 81% 이상을 차지하므로 기반암에 기인하거나 원광석 상태의 원료물질이 취급되었을 가능성이 높을 것으로 사료된다.
- 니켈(Ni)은 Step1형태와 Step2의 형태가 약 19.8%와 55.2%를 차지하며 Step3와 Step4는 약 12%~13%를 차지하는 것으로 나타났다. 니켈은 Step별로 골고루 분포되어있음을 알 수 있다.
- 구리(Cu)는 Step1의 형태가 약 30% 존재하고, Step2(Fe-Mn oxides form)는 약 50%로 존재한다. Step3와 Step4는 7~12%로 존재하여 Cr이나 Ni에 비하여 상대적으로 느슨한 결합으로 이루어져 있다고 할 수 있다.
- 아연(Zn)은 1,534.72mg/kg의 수치를 나타내 매우 높은 농도로 오염되었음을 알 수 있다. Step1의 비율이 46.9%, Step2의 비율이 50.9%로 나타나 80% 이상을 차지하므로 이는 생산과정에서 용액상태로 토양을 오염시켰을 가능성이 농후한 것으로 추정된다.



<그림 2-10> 연속추출 시험결과(중국)

(나) 금능광산

㉔ 수분함량(Moisture content)

금능광산의 갱구로부터 채취된 토양의 초기 수분함량은 21.56%로 나타나 우리나라 산지 토양의 평균(17~28%)범위에 해당하였고 이는 직접 시료채취를 하여 수분의 손실이 적었던 것에 기인하는 것으로 판단된다.



<그림 2-11> 대상시료 및 수분함량(한국)

㉕ 밀도(Density)

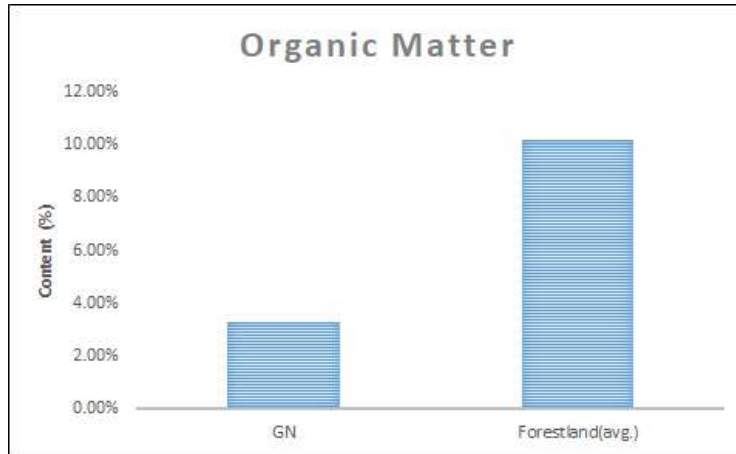
금능광산 토양의 진밀도(진비중)은 $2.747\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 대표적인 수치($2.65\text{g}/\text{cm}^3$)보다 다소 큰 값을 나타내었고, 가밀도(가비중)은 $1.394\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 산정되었다. 근소한 차이이지만 중국토양에 비하여 점토질 및 유기물질과 같은 토양내 부피를 차지하는 성분이 조금 더 많이 포함되어 있을 것으로 판단되었다.



<그림 2-12> 대상시료의 가밀도 및 진밀도(한국)

㉔ 유기물함량(Organic content)

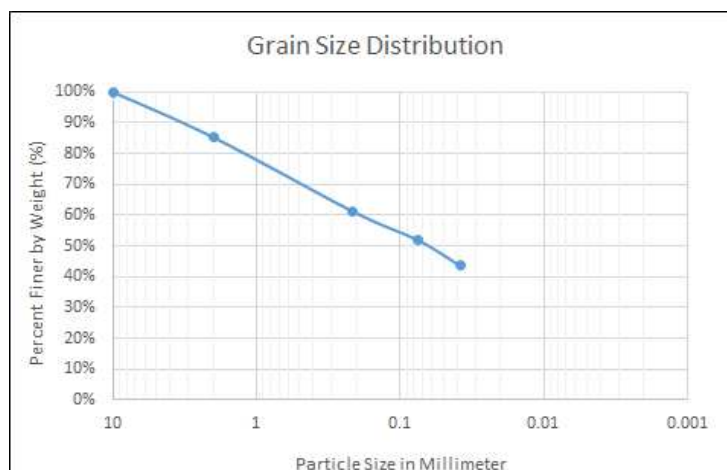
금능광산 토양시료에서 측정된 유기물함량은 3.31%로 우리나라 산림지역의 평균 10.17%(활엽수지역: 8.39%, 침엽수지역: 11.95%, 고미경, 2008) 보다는 현저하게 낮으나 중국토양에 비해서는 다소 높은 수치를 나타내었다. 이는 산지토양임에도 불구하고 오랜 광산 활동으로 인하여 모암의 노출영향에 의해 주변토양의 토성에 영향을 주었기 때문인 것으로 추정하였다.



<그림 2-13> 대상시료의 유기물함량(한국)

㉕ 입도분석 (Particle size analysis)

금능광산의 토양시료도 중국 토양시료와 유사하게 전 입경범위에서 비교적 고르게 분포하고 있었다. 75 μ m 이하의 토양은 51%로 중국의 53%와 크게 차이가 나지 않았으나, 38 μ m 이하의 토양은 43%로 중국의 32%보다 10%이상 높게 나타났다. 따라서 금능광산의 토양은 중국의 토양에 비하여 더 작은 입자가 많이 존재하므로 오염부하도 높고 정화하기 위한 기술적, 경제적 어려움도 더 많이 따를 것으로 추정되었다.

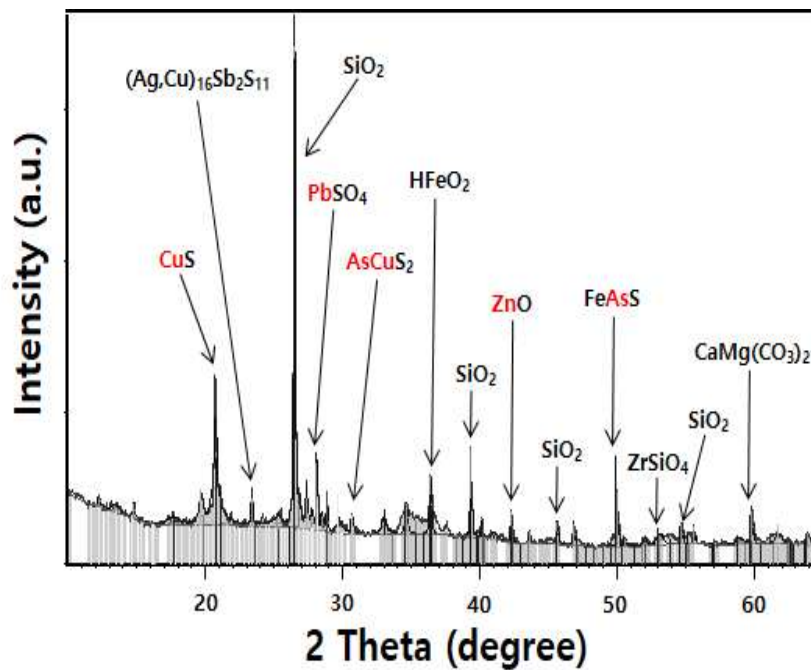


<그림 2-14> 대상시료의 입경분포도(한국)

② 화학적 특성시험

㉞ 화학조성분석

대상토양에 대하여 X-선 회절분석을 실시한 결과, 포함된 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn) 등이 황 또는 산소와 결합한 황화 및 산화광물로 존재하고 있음을 알 수 있었다.



<그림 2-15> X-선 회절분석 결과(한국)

㉟ 중금속 농도(전함량 분해법)

금능광산의 시료에 대한 중금속농도 분석은 중국시료와 마찬가지로 토양오염공정시험기준의 전함량 분해법에 의해 실시되었다. 구리(Cd), 카드뮴(Cu), 납(Pb), 아연(Zn)에 대하여 중국 및 우리나라의 기준치를 초과하는 것으로 나타났고, 특히 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn)의 경우에는 최대 20~46배 이상의 매우 높은 오염 상태를 나타내고 있었다.

<표 2-4> 대상지역 중금속 오염농도 분석결과(한국)

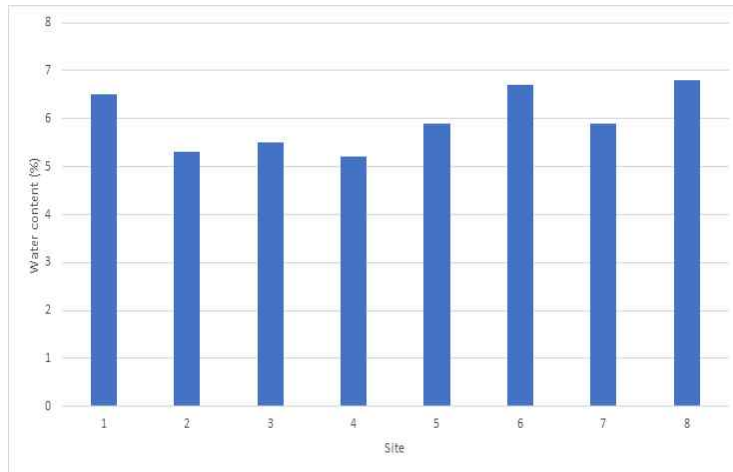
Items	Unit	Soil Sample	China	Korea
		00 HB	3rd Level Standard	Warning Level Standard
As	mg/kg	-	30 (P); 40 (D)	25
Cu	mg/kg	482.0	400	150
Cd	mg/kg	46.04	1.0	4
Pb	mg/kg	13,224.4	500	200
Zn	mg/kg	5,602.7	500	300

(다) 00제련소

① 물리적 특성 시험

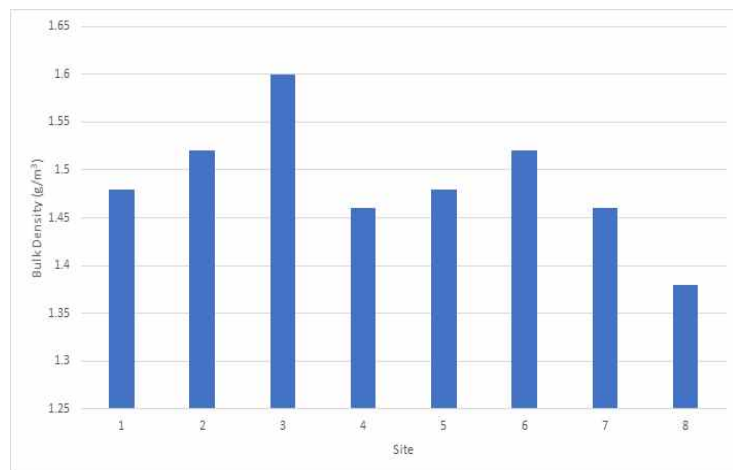
㉔ 수분함량(Moisture content)

토양의 초기 수분함량은 평균 5.98%로 나타났으며, 지점별로 유사한 경향을 보이고 있다.



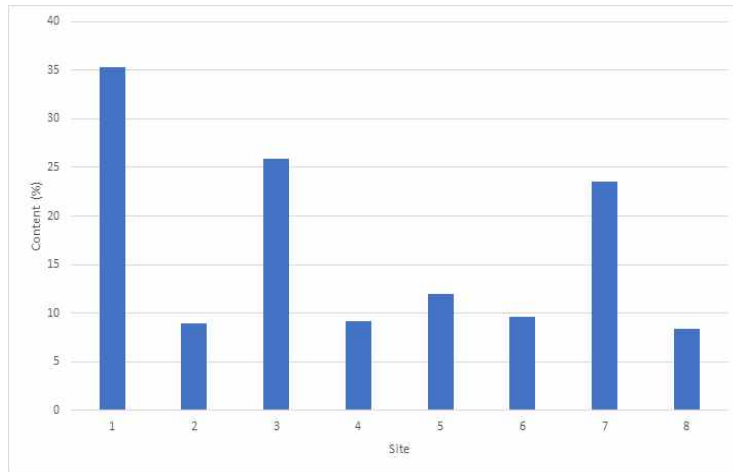
<그림 2-16> 00제련소 토양시료 수분함량

㉕ 밀도(Density)



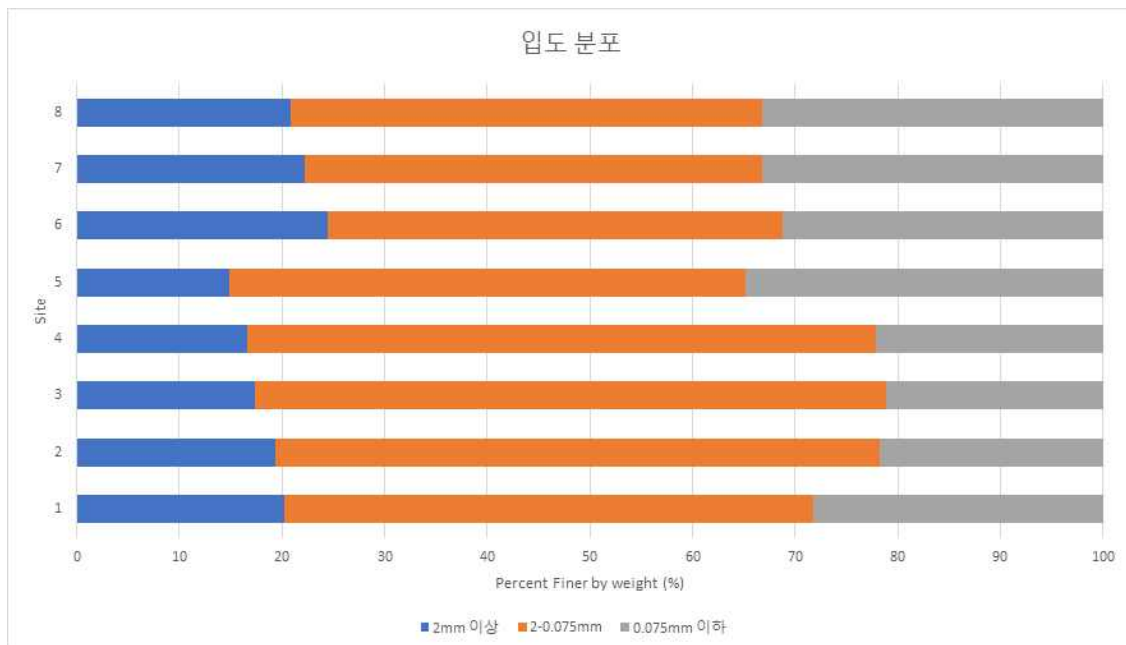
<그림 2-17> 00제련소 토양시료 밀도

㉔ 유기물함량(Organic content)



<그림 2-18> 00제련소 토양시료 유기물함량

㉔ 입도분석(Particle size analysis)

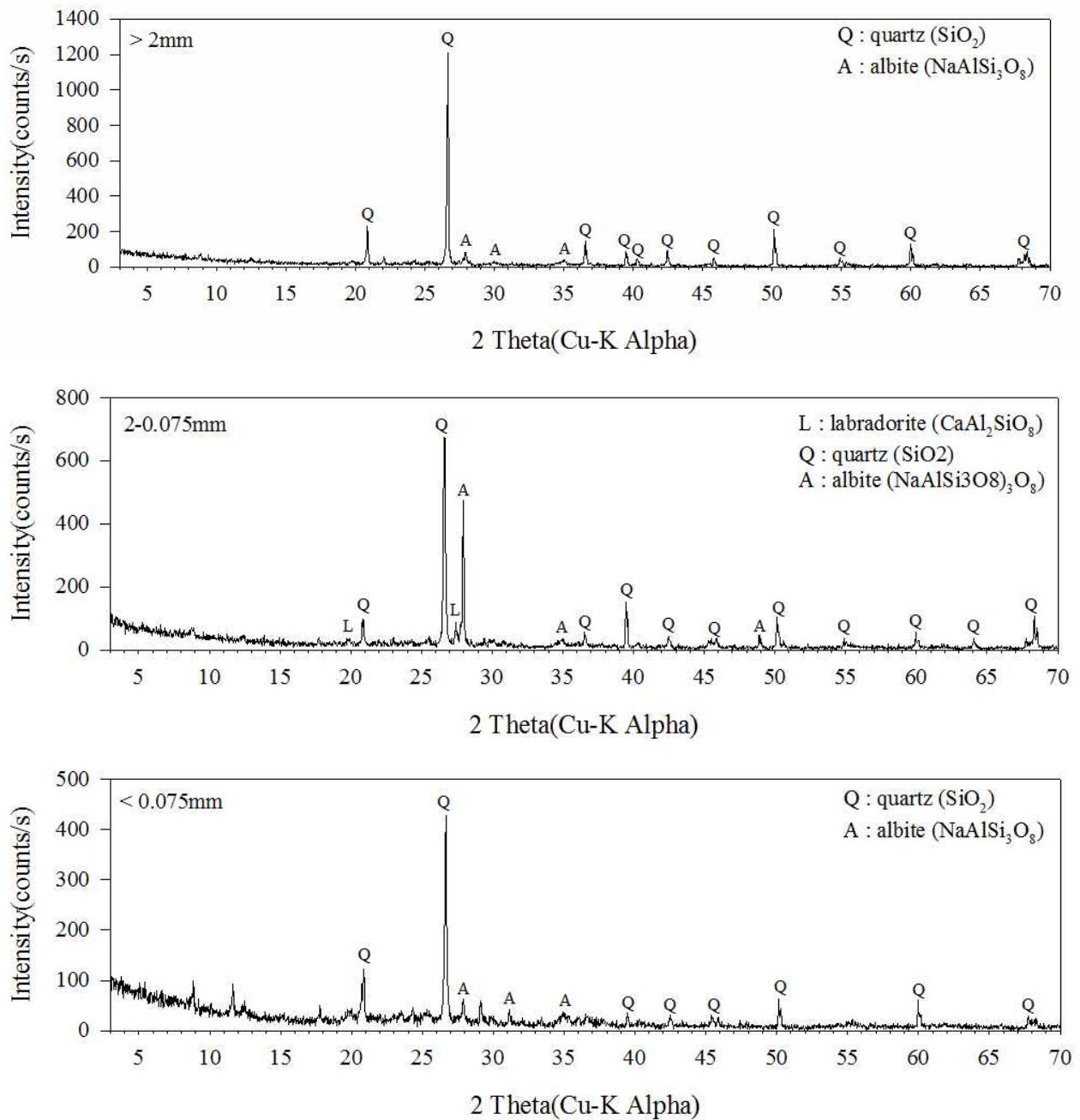


<그림 2-19> 00제련소 토양시료 입도분석 결과

② 화학적 특성시험

㉔ 화학조성분석

00제련소 오염토양 중 대표시료를 선정하여 대상 토양의 입도별 X-선 회절분석을 실시한 결과, 일반적인 토양에 존재하는 석영이나 운모류만 검출되었다.



<그림 2-20> 00제련소 토양시료의 XRD분석 결과

㉔ 중금속 농도(전함량 분해법)

00제련소 오염토양시료에 대한 중금속농도 분석은 이전 시료와 마찬가지로 토양오염공정시험기준의 전함량 분해법에 의해 실시되었다. 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn), 비소(As)에 대하여 중국 및 우리나라의 기준치를 초과하는 것으로 나타났고, 특히 카드뮴(Cd), 납(Pb), 아연(Zn)의 경우에는 최대 50배 이상 초과하여 매우 높은 오염 상태를 나타내고 있었다.

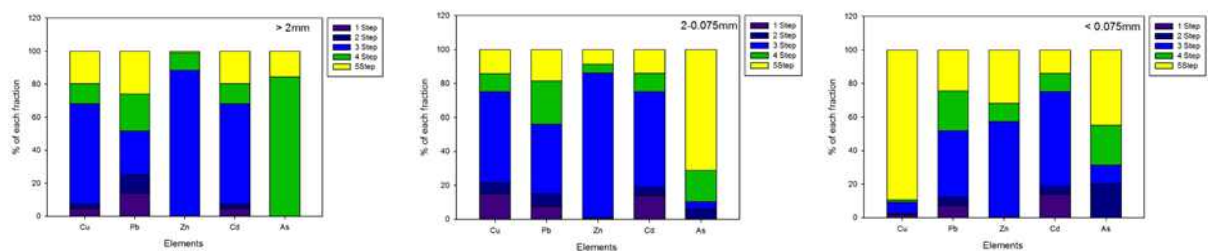
<표 2-5> 토양시료 중금속 오염농도(00제련소)

단위 : mg/kg

구분	1공장 보관장 부지				3공장 보관장 부지			
	1	2	3	4	5	6	7	8
비소	238.28	44.00	208.48	43.95	156.85	108.30	4,114.39	87.27
카드뮴	190.71	24.43	195.19	23.94	323.24	102.89	3,825.41	48.60
구리	998.40	101.10	692.70	96.50	815.20	473.60	13,118.1	213.10
납	2,913.00	327.90	2,312.70	309.80	1,053.20	683.80	17,462.8	762.40
아연	22,881.0	1,095.4	2,2370.1	2,256.9	5,896.9	4,509.1	49,051.7	1,351.7

㉔ 결합상태 분석

전함량 분석을 통해 중금속 3종(구리, 아연, 카드뮴, 납)이 대책기준을 초과하는 한 지점을 선정하여 입도별(>2mm, 2~0.075mm, <0.075mm)로 중금속과 토양의 결합형태를 조사하였다.



Unit %						Unit %						Unit %					
>2mm	Cu	Pb	Zn	Cd	As	2-0.075 mm	Cu	Pb	Zn	Cd	As	< 0.075 mm	Cu	Pb	Zn	Cd	As
1단계	4.67	13.98	0.09	4.67	0.00	1단계	15.02	7.55	0.42	15.02	0.00	1단계	1.71	7.02	0.25	13.90	0.00
2단계	2.66	10.94	0.08	2.66	0.00	2단계	6.37	7.30	0.39	6.37	6.04	2단계	0.59	5.28	0.12	4.76	19.95
3단계	60.77	26.61	88.25	60.77	0.00	3단계	53.72	41.00	85.37	53.72	4.16	3단계	6.94	39.65	56.88	56.53	11.39
4단계	12.15	22.55	10.73	12.15	84.49	4단계	10.62	25.56	5.24	10.62	18.55	4단계	1.33	23.59	10.85	10.84	23.80
5단계	19.75	25.93	0.85	19.75	15.54	5단계	14.26	18.59	8.58	14.26	71.24	5단계	89.43	24.46	31.90	13.97	44.87

<그림 2-21> 00제련소 중금속과 토양의 결합형태

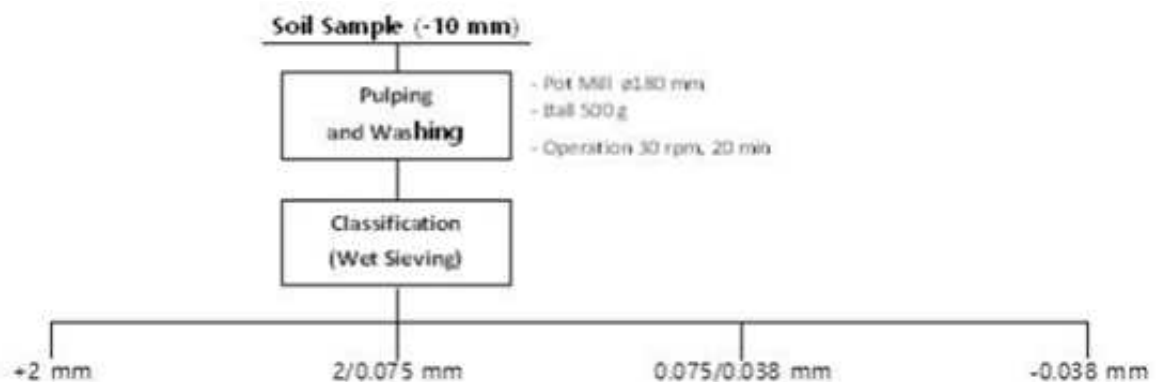
라. 성능 시험

(1) 성능시험 방법

(가) Bench-scale 테스트

① 세정분급실험

10mm 이하의 시료 1kg에 물 1L를 첨가하고, 철구 500g을 넣은 $\phi 180\text{mm}$ 자성포트밀을 이용하여 회전속도 30rpm으로 20분간 해쇄(pulping)를 실시한 후 2, 0.075, 0.038mm 표준체를 이용하여 분급을 실시하였다. 그런 다음, 분급된 범위의 각각의 시료에 대하여 농도분석을 실시하여 입도별 비소의 오염농도를 측정하였다. <그림 2-22>는 세정분급실험의 절차와 순서를 나타내고 있다.



<그림 2-22> Separation sequence for the preparation of experiment

② 표면분쇄실험

토양입자의 표면에 물리화학적으로 결합되어 잔류성 상태(Tessier et al. (1979))로 존재하고 있는 비소화합물의 탈리를 위하여 표면분쇄(마쇄)를 실시하였다. 세정분급실험에서 분리된 2/0.075mm의 토양을 대상으로 토양무게 대비 2.5배의 물을 첨가하고, 철구 4kg을 넣은 $\phi 180\text{mm}$ 자성포트밀을 이용하여 회전속도 15rpm으로 일정시간 동안 표면분쇄를 실시하였고 시간에 따른 표면분쇄 산물의 변화 및 농도를 측정하였다.

<표 2-6> Experimental conditions for attrition grinding test

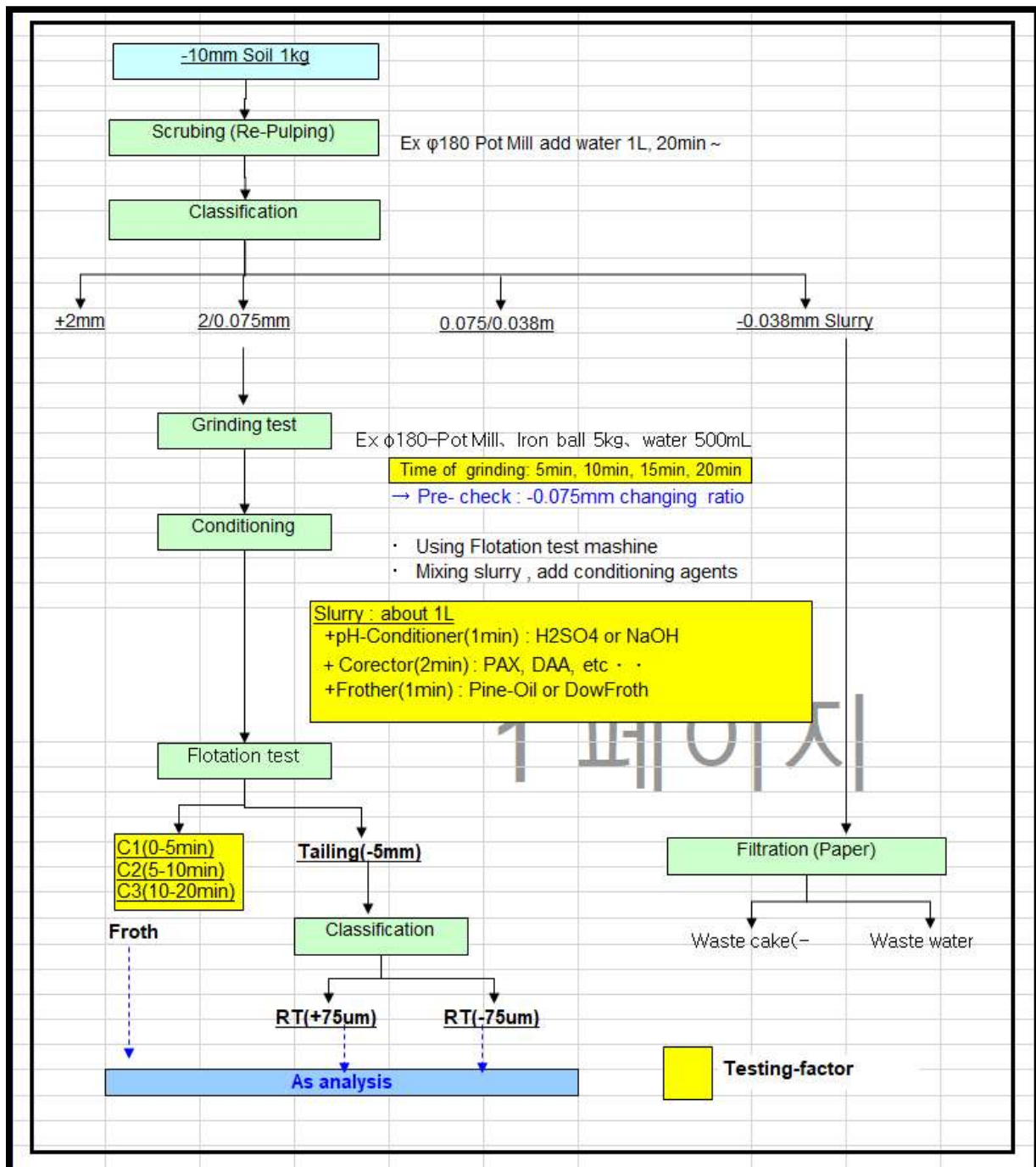
Filling Media	Grinding speed	Filling Amount of Slurry	Operating Time
4kg	15rpm	Mill volume 5%	2~20min

③ 포말부선실험

표면분쇄 처리된 토양슬러리에 다시 일정량의 물을 첨가하여 슬러리의 밀도를 12%에 맞추고, 1N NaOH와 1N HCl을 사용하여 pH7 로 조절하였으며, 포수제와 활성제 각각의

첨가량을 변화시키면서 포말부선을 실시한 후, 회수된 부상물(오염물질)과 침강물(정화산물) 각각의 건조중량과 함유된 비소의 농도를 측정하였다.

포말부선에 사용된 부선기는 덴버형(Denver Sub-A type)이었으며, 교반속도는 1200rpm, 부선시간 10분을 운전조건으로 수행하였다. 또한, 포말부선의 효율을 향상시키기 위하여 1차 포말부선실험이 끝난 후, 정화산물을 대상으로 동일한 조건에서 2차 포말부선실험(청소부선)을 실시하였다.



<그림 2-23> 실험 순서

㉔ 부선키약

효과적인 부유선별을 위해서는 부유대상물질인 오염성분(광물)과 토양(정화산물)의 부유도 차이를 크게 하는 것이 중요하다. 오염성분과 토양간의 부유도 차이를 부여하기 위해 사용되는 첨가제를 통틀어 부선키약(flotation reagent)라고 하며, 사용목적에 따라 크게 포수제, 기포제, 조건제로 구분할 수 있다. 포수제(collector)는 부유시킬 오염성분(광물)의 표면에 흡착하여 그 표면을 소수성으로 변화시켜 기포에 부착을 용이하게 하는 계면활성제를 말하며, 기포제(frother)는 물의 표면장력을 저하시켜 미세한 기포의 발생을 용이하게 할 뿐 아니라 기포의 안정성을 향상시키는 비이온성 계면활성제를 일컫는다. 또한 조건제(modifier)는 부유선별을 효과적으로 하기 위하여 조건을 부여하는 시약으로 다시, 억제제(depressant), 활성제(activator), pH 조절제(regulation agent), 분산제(dispersant) 등으로 세분할 수 있다.

포말부선키약에 사용되는 시약은 포수제로서 황화물로 존재하는 중금속 제거하기 위하여 황화광물의 부유에 일반적으로 사용되는 크산틴염(xanthate)계열의 포수제^{10,11)} 가운데, 칼륨 아밀 크산틴산염(potassium amyl xanthate; PAX, $C_5H_{11}OCS_2K$, Hong Yuan Industry & Trade Co., LTP)를 사용하였다. 또한 산화물 형태로 존재하는 중금속을 제거하기 위해서는 우선 중금속산화물 표면을 개질시킴으로써 황화물 형태로 변화시켜 같은 포수제(PAX)의 적용을 받을 수 있도록 하였다. 이때 중금속산화물을 중금속황화물 형태로 개질시키는 조건제(활성제)로 황화나트륨(sodium sulfide; Na_2S , Sigma-Aldrich)^{12,13)}을 사용하였다. 한편, 기포제로는 크산틴염 계열의 부유공정에 주로 사용되는 DF-250 (DowFroth-250; $CH_3(OC_3H_7)_4OH$, American Cyanamid)을 사용하였다)

㉕ 비소 제거효율 계산

비소의 제거효율은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{제거효율 (\%)} = \left(\frac{C_c}{C_f} \times 100 \right)$$

여기에서 C, F는 각각 부상물(Concentrate) 및 오염토양(Feed)의 중량분율(%)을 나타내며, c, f는 각각 부상물 및 오염토양의 비소 농도 (mg/kg)를 나타낸다.

(나) Pilot-scale 테스트

중국으로부터 전달된 시료의 실내 최적화 시험이 완료된 이후, Pilot-scale 시험을 실시하였다. 기존 비소(As) 단일물질의 처리의 단계에 머물러 있던 것에서 벗어나 복합오염되었을 경우의 처리효율변화 등을 살펴보고자 하였다. 아울러, 수처리 등 연계공정에 대한 연구가 이어져야 할 것이다.

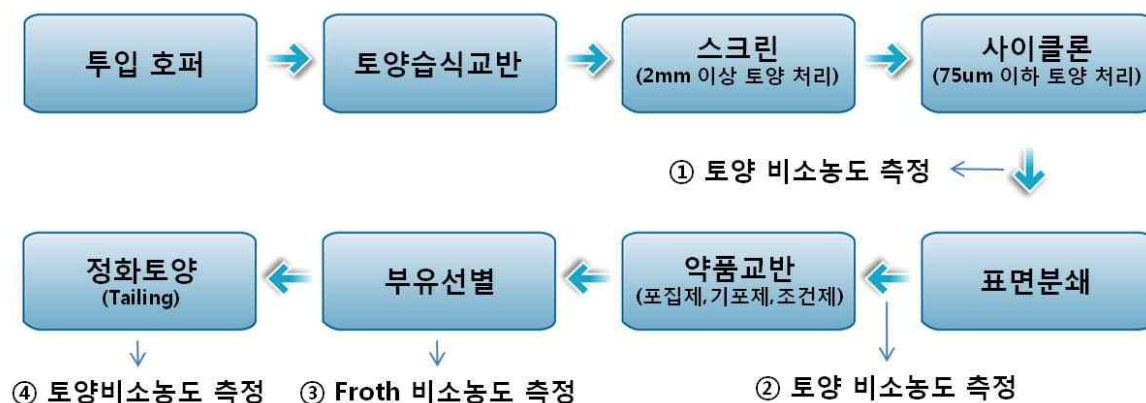
① 시험방법

○ 실험대상토양

- 채취장소 : 중국 00 전기도금 공장(Lab test 샘플과 동일)
- 오염물질 : Cr, Cd, Zn 등 다양한 종류 고농도 중금속 오염물질 포함

○ 실험조건

- Lab test 결과를 바탕으로 실험을 수행
- Pilot plant 해당 장치에서 시료를 채취하여 장비 효율을 평가
- 실험 종료 후, Froth 및 Tailing 중금속 농도 측정 및 제거효율 평가



<그림 2-24> Pilot-scale 오염토양 처리공정 흐름도

② 결과해석 및 설계기준 반영

<표 2-7> Pilot scale 실험조건

구 분	항 목	실 험 조 건
Hopper	처리토량	20kg/h
표면분쇄	Mill 용량	0.04m ³
	회전속도	10 rpm
	분쇄미디어 크기	1cm
	가수량	토양 무게대비 2.5배
	회전시간	5min
부유선별	pH	4.0
	부유시간	10min
	가수량	토양 무게대비 3배
	공기량(평균기포크기)	0.4cc/min(95.04μm)
	기포제	DowFroth(250ml/ton)
	조건제	Na ₂ S (2,000g/ton)
	포집제	PAX (2,000g/ton)



<그림 2-25> Pilot-scale 시험

(2) 성능시험 결과

(가) Bench-scale 테스트 결과(00 전기도금공장, 중국)

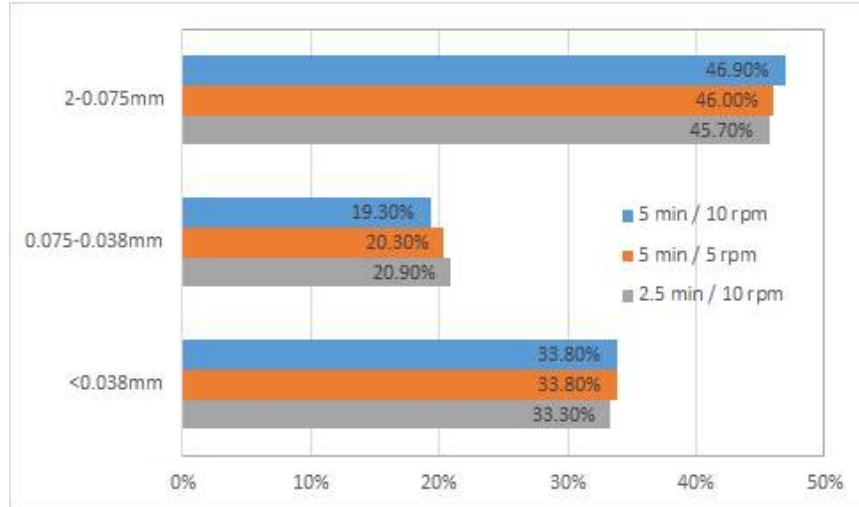
① 표면분쇄실험

표면분쇄 기술에 의한 중금속 제거 효율은 0.075mm 이상의 입경을 가진 오염 토양에 표면 분쇄 기술을 적용하여 0.075mm 미만으로 분쇄된 미세토양에서의 중금속 농도와 미세토양의 양으로 제거율을 산출할 수 있다. 중국토양의 볼밀 입도대상은 2-0.075mm에 해당 하였다. 이러한 입도 선정 이유로는 실험목적과 연관되어있다. 큰 입자 표면에 붙어있는 미세토를 제거하여야 하기 때문에 큰 입도로 선정하여야한다. 따라서 이전의 초기입도분석 결과를 토대로, 중국토양은 전체적으로 입도가 골고루 존재하기 때문에 2-0.075mm로 선정하였다.

제거효율을 산출하기 위해서는 2가지를 측정하여야 한다. 첫째는 0.075 mm미만 토양의 양(질량)을 측정해야 한다. 실험결과 중국토양의 경우 기존의 2-0.075mm의 입도를 가진 토양이 0.075-0.038mm, <0.038mm의 미세토로 분쇄 또는 식각된 볼 수 있다. 분쇄된 토양의 실험조건 별로 조금씩 상이하기는 하나, <0.075mm의 토양이 51-54% 정도를 차지하고 있다.

㉔ 시간 및 회전속도에 따른 분쇄산물의 입경변화

다음의 <2-26>은 분쇄조건에 따른 입경변화를 나타낸다. 기존 연구와 달리 짧은 시간과 분쇄속도에도 많은 양의 분쇄가 일어났다. 이는 XRD 분석에 의한 조암광물종 및 밀도에서 확인된 바와 같이 다소 분쇄가 용이하게 일어나는 특징을 가진 것으로 사료된다. 기존 국내 분쇄지수 Wi(work index) 보다는 작은 수치를 반영해야 할 것으로 판단된다.



<그림 2-26> 시간 및 회전속도에 따른 분쇄산물의 입경변화

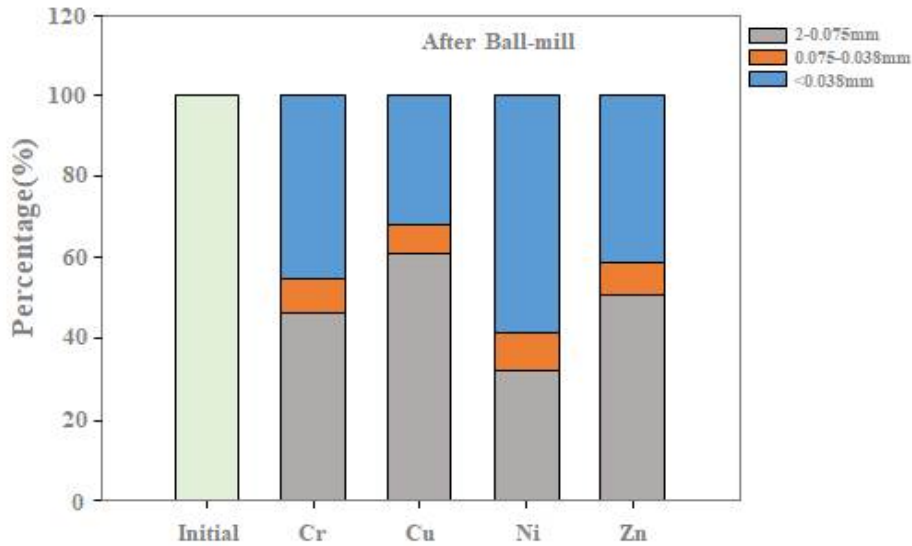
<표 2-8> 조암광물의 물성과 분쇄지수

Rock name	SiO ₂	Specific gravity	Wi (Bond)	Crush ability	Los A	Dynamic fragmentation	Abrasiveness
Amphibolite				25~46		15~24	300~1,600
Basalt	20~50	2.7~3.1	10~20	20~44	8~21	11~32	500~2,300
Diabase	45~55	2.6~3.1	14~22	18~44	7~34	11~21	450~1,700
Diorite	55~70	2.6~2.9	10~22	20~36	14~30	13~24	400~1,700
Dolomite	0~10	2.6~3.0	6~12	30~56	15~55	20~38	20~450
Gabbro	40~55	2.7~3.0	8~22	27~34	14~30	15~19	800~1,700
Gneiss	55~75	2.6~2.8	11~18	30~67	15~28	12~42	600~1,600
Granit	65~75	2.6~2.8	10~20	28~90	17~35	17~41	900~1,900
Gravel				30~55		15~30	300~2,500
Limestone	0~30	2.4~2.8	6~15	30~62	30~45	28~44	0~500
Rhyolite		2.6~3.0		15~56		8~31	700~1,900
Sandstone		2.5~2.7	8~16	32~60	15~55	20~35	300~2,200
Quartzite	90~99	2.5~2.7	9~17	22~65	17~30	14~40	1,400~2,400

㉔ 분쇄산물의 입경에 따른 농도의 변화

분리분급공정의 배치 또는 부유선별공정과의 연계를 고려하기 위하여 분쇄산물의 각 입경 구간간의 질량분율과 농도변화를 살펴보았다. [그림 2-27]에서 보는 바와 같이 시간 또는 분쇄속도를 변화함에도 불구하고 분쇄산물에서 각 중금속의 농도변화는 크지 않았다. 다시 얘기해서 중금속성분이 토양입자의 표면에만 존재하는 것이 아니라 입자내부에도 존재(함유)하고 있다는 것을 의미한다. 이러한 경우는 외부에서 오염물질이 토양으로 유입되어 토양입자를 오염시킨 형태라기보다는 토양성분이 모암에서 영향을 받아 형성된 토양이거나, 또는 광석찌꺼기를 포함하고 있는 경우에 해당한다고 할 수 있다. 이 지역은 과거의 전기도금공장의 영향으로 어

떠한 성분은 용액상태로 전입경구간을 오염시킨 것과 원료물질로서 중금속광석 자체의 분립된 형태가 혼용되어 존재하는 지역으로 판단되며, 이를 뒷받침하는 결과라 할 수 있다.

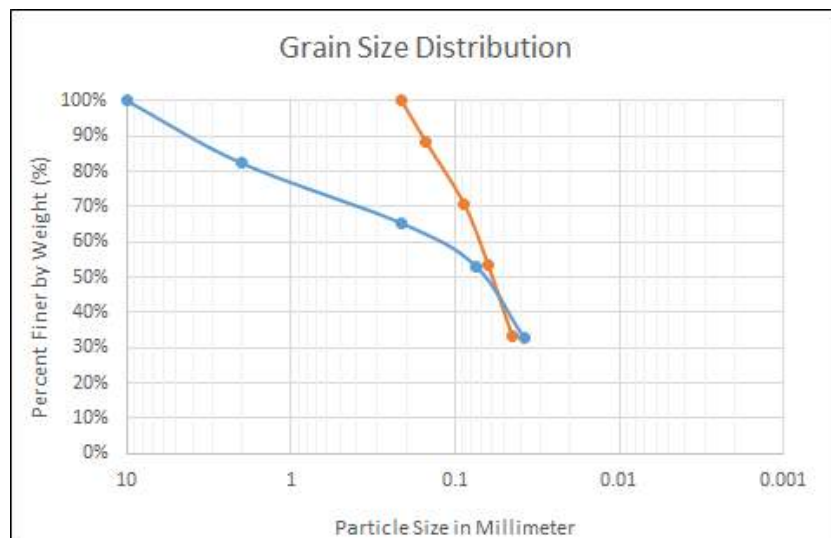


<그림 2-27> 분쇄조건에 따른 입경별 중금속 포함분율 변화(2.5분/10rpm)

㉔ 파분쇄 방법의 변화

■ 입경분포의 변화

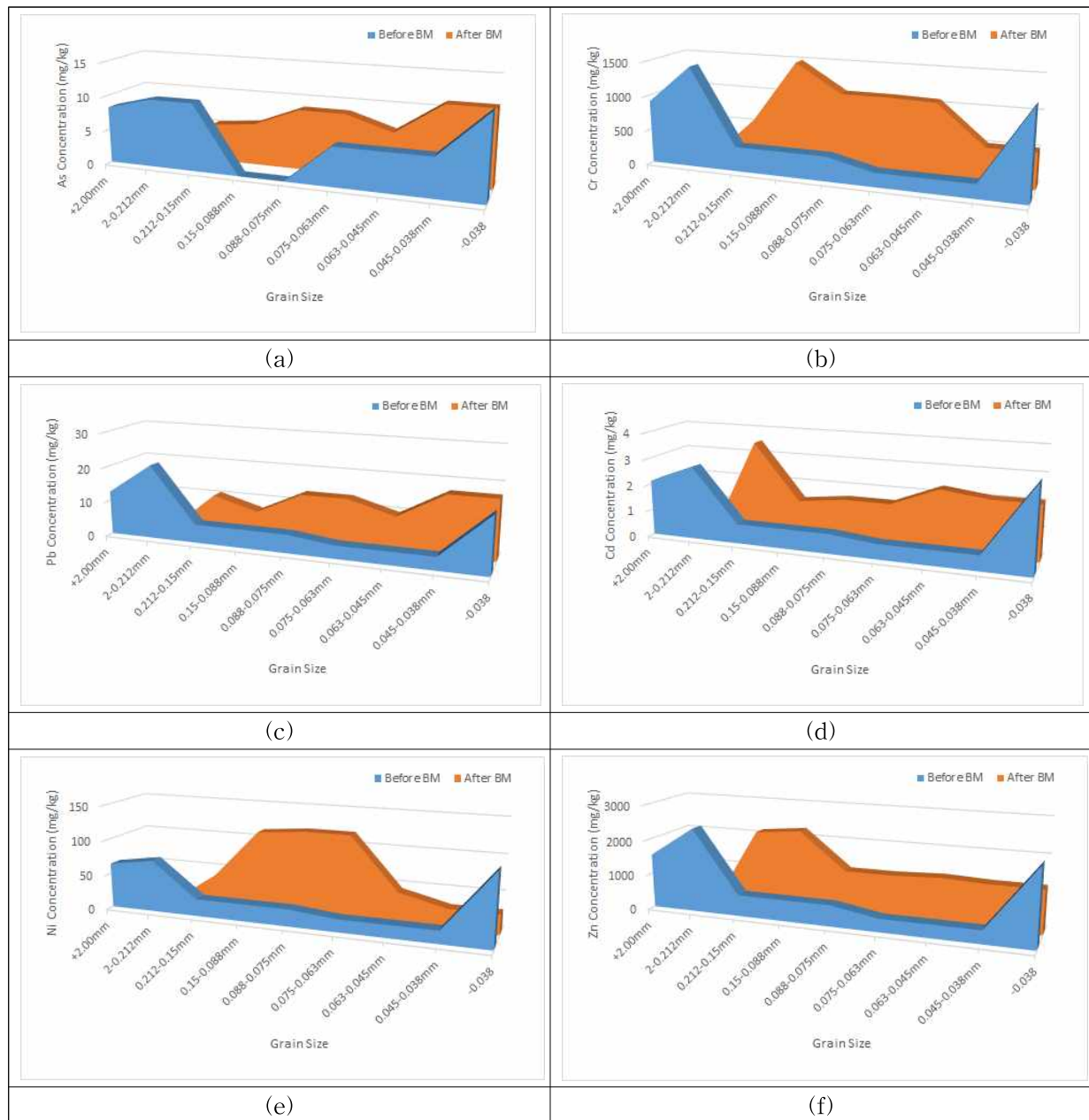
중국토양의 경우 전 구간에 대하여 중금속오염이 고르게 나타나고 있고, 토양의 특성상 오염물질이 표면에만 존재하지 않는 것으로 판단되었다. 따라서, 이 경우 중금속 오염을 제거하기 위해서는 토양입자와 중금속입자에 대하여 단체분립(libération)이 필요하다고 판단하였다. 하지만, 단체분립을 위하여 과분쇄를 할 경우 지나치게 미세입자가 많이 생겨 중금속입자와 토양입자를 물리화학적으로 선별해내기가 쉽지 않게 된다. 따라서 과분쇄가 일어나지 않도록 다단분쇄를 실시하였고, 원시료의 입경분포와 차이에 대한 결과를 <그림 2-28>에 나타내었다.



<그림 2-28> 단체분립을 위한 분쇄방법의 변경

㉔ 입경분포의 변화에 따른 중금속 농도의 변화

[그림 2-29]는 단체분립을 위한 분쇄이후 중금속 성분별 농도변화를 나타내고 있다. 입자의 크기를 일정이하로 만들었으므로 농도의 변화도 유사하게 일어날 것이라고 추측하였으나, 각 중금속성분마다 오염부하의 이동양상이 조금씩 다르게 나타났다. 이는 개별중금속 성분의 물성차이에 따른 분쇄도(단체분립도)에 차이가 있기 때문일 것으로 추측된다.

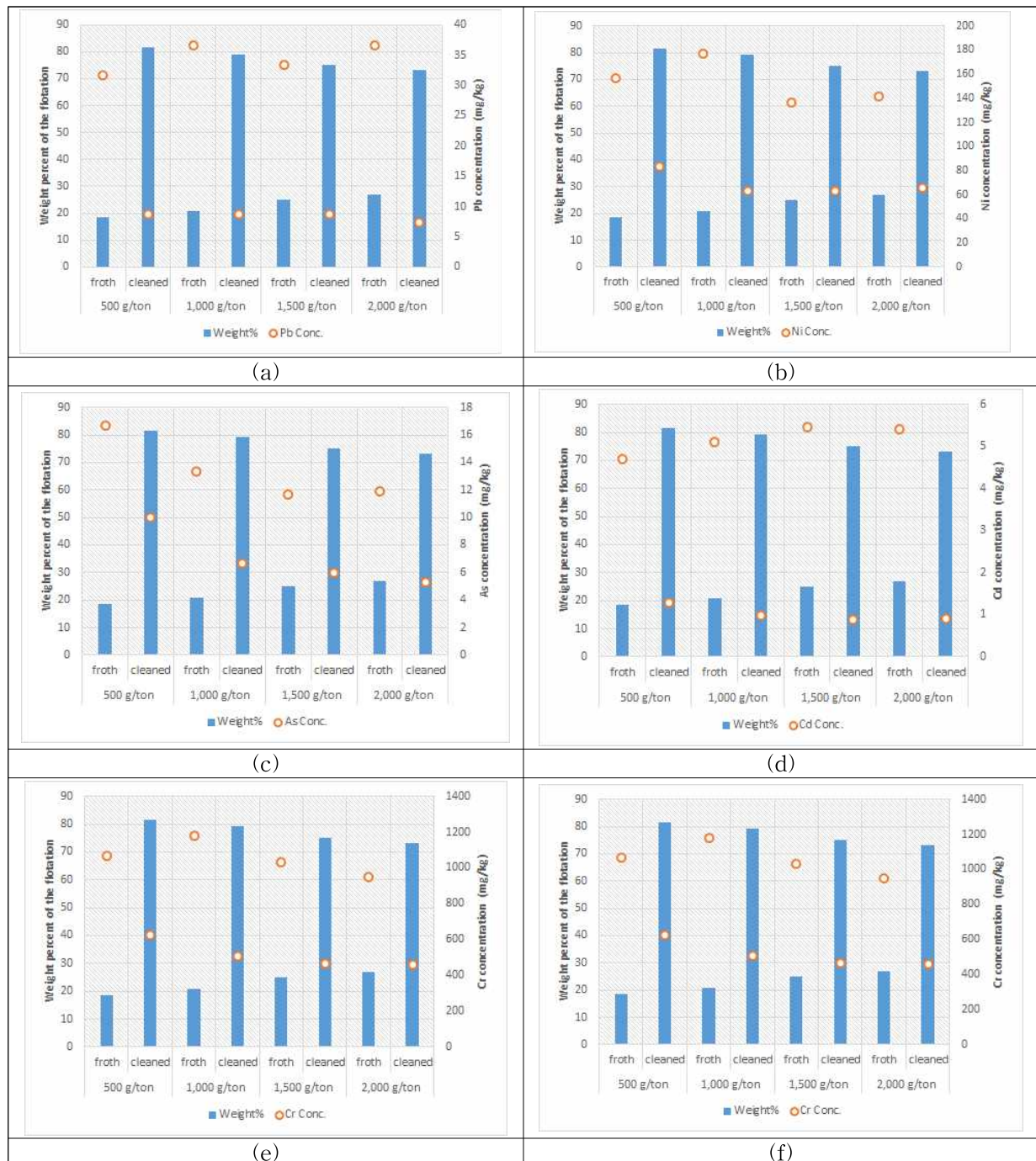


<그림 2-29> 단체분립에 따른 입경구간별 오염부하량의 변화

② 포말부선실험

㉔ 포수제의 사용량에 의한 영향

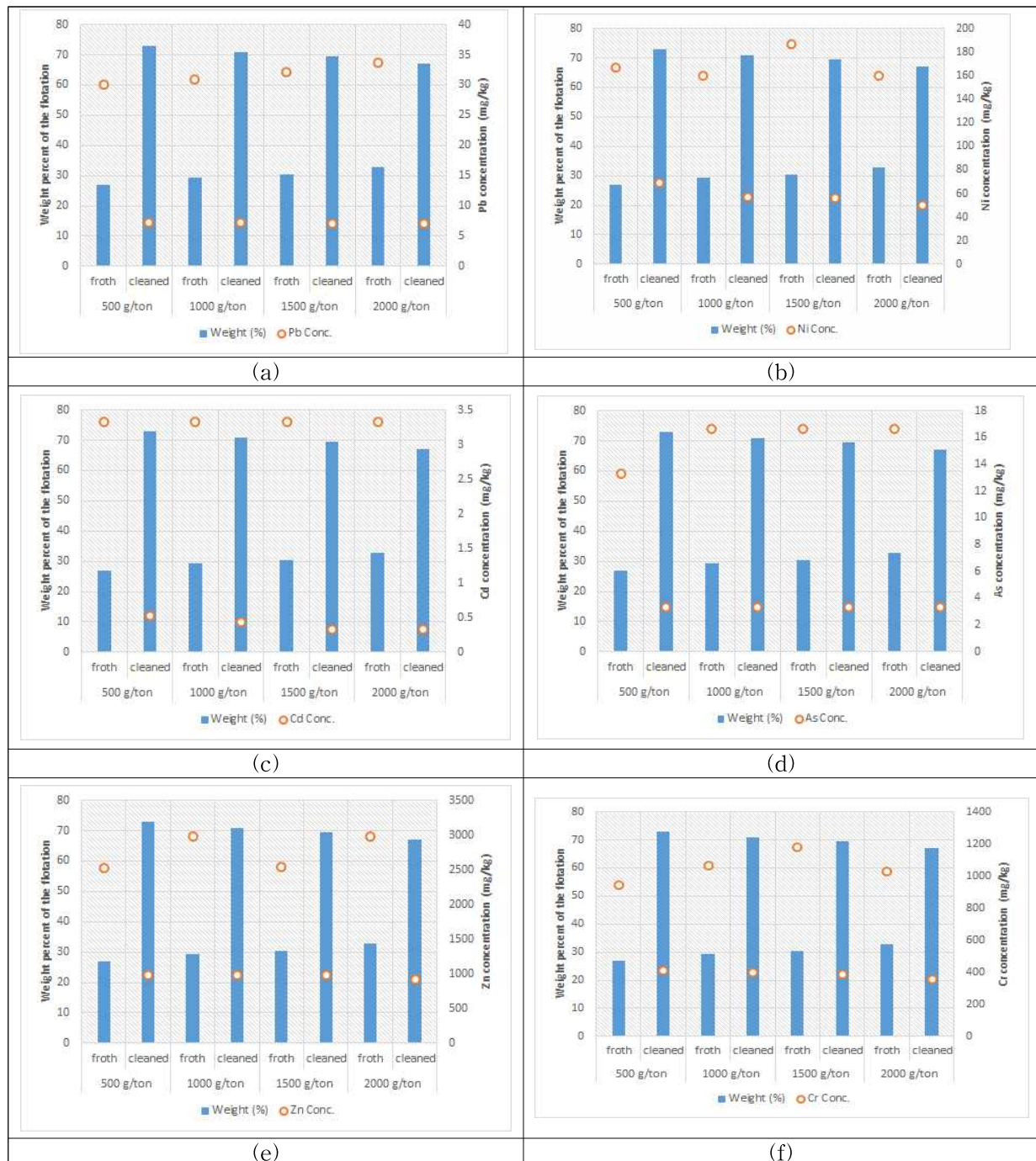
비소황화물을 소수화하여 친수성인 토양입자와의 부유허성차이를 부여하기 위하여 사용된 포수제 PAX의 사용 농도에 따른 침강물(정화산물)의 중금속농도 및 제거율을 [그림 2-30]에 나타내었다. PAX 사용량 500~2,000g/ton의 조건일 때 각각 침강물의 중금속 제거율은 최소 29%에서 최대 68%로 분석되었으며, 단일 중금속을 처리하는 것이 아닌 여러 가지의 중금속을 동시에 처리해야 하므로 각각의 중금속 성분에 따라 약간씩의 유불 리가 나타나기는 하지만, PAX의 사용량 2,000g/ton의 조건에서 포말부선희율이 가장 높은 것으로 확인되었다.



<그림 2-30> 포수제 투입량에 따른 부선희율의 변화

㉔ 조건제 첨가에 의한 영향

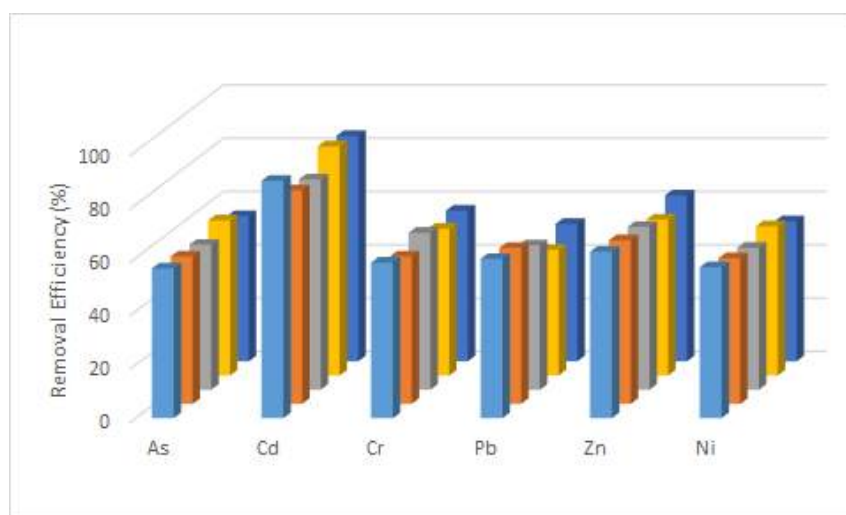
중금속산화물의 표면을 개질하여 중금속황화물로 만들기 위하여 첨가된 조건제 Na_2S 의 사용 농도에 따른 침강물(정화산물)의 비소농도 및 제거율을 [그림 2-31]에 나타내었다. Na_2S 사용량 500~2,000g/ton의 조건일 때 각각 침강물의 질량분을 변화는 최소 67.13에서 최대 72.97 wt%로 나타났고, 이때의 최대 효율은 81%가량을 기록했다. Na_2S 의 첨가량 2,000g/ton의 조건에서 포말부선흡율이 가장 높은 것으로 확인되었다. 포수제 PAX 만을 사용하였을 경우보다 조건제 Na_2S 를 추가로 첨가한 경우의 포말부선흡율이 최소 13.6%에서 최대 24.5% 가량 상승하였다. 토양시료에서 확인된 산화광물들이 황화물화된 것에 기인하는 것으로 판단하였다.



<그림 2-31> 포수제 투입량에 따른 부선흡율의 변화

(나) Pilot-scale 테스트 결과(00 전기도금공장, 중국)

Bench-scale에서 얻어진 최적조건으로 중국 오염토양에 대한 Pilot-scale 테스트를 진행하였다. 단위공정에 대한 부하 테스트가 완료되면 연속공정 및 수처리를 비롯한 전체공정에 대한 테스트가 진행할 예정이었으나, 중국과의 정치/사회적 문제 등의 사유로 인하여 중국 오염토양의 국내 반입에 차질이 발생하여 다음단계의 실험진행은 수행하지 못하였으나, 수행완료한 단위공정 및 불밀-부선 연동 시험에서는 비교적 안정적인 재현성을 얻을 수 있었다.



<그림 2-32> 중금속 성분별 제거 효율변화, 재현성 확인시험

<표 2-9> 비소 제거효율

As	Product	Weight (%)	Concentration (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
1	Froth	32.87	43.6	56.15304916
	Cleaned	67.13	16.67	-
	Total	100	25.521891	-
2	Froth	32.87	42.26	55.30903088
	Cleaned	67.13	16.72	-
	Total	100	25.114998	-
3	Froth	32.87	40.66	54.38285829
	Cleaned	67.13	16.7	-
	Total	100	24.575652	-
4	Froth	32.87	47.67	58.17700627
	Cleaned	67.13	16.78	-
	Total	100	26.933543	-
5	Froth	32.87	40.52	54.50611263
	Cleaned	67.13	16.56	-
	Total	100	24.435652	-

<표 2-10> 카드뮴 제거효율

Cd	Product	Weight (%)	Concentration (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
1	Froth	32.87	34.64	89.02966061
	Cleaned	67.13	2.09	-
	Total	100	12.789185	-
2	Froth	32.87	32.38	80.13623446
	Cleaned	67.13	3.93	-
	Total	100	13.281515	-
3	Froth	32.87	32.88	78.88247823
	Cleaned	67.13	4.31	-
	Total	100	13.700959	-
4	Froth	32.87	34.33	85.94039335
	Cleaned	67.13	2.75	-
	Total	100	13.130346	-
5	Froth	32.87	34.32	84.5532131
	Cleaned	67.13	3.07	-
	Total	100	13.341875	-

<표 2-11> 크롬 제거효율

Cr	Product	Weight (%)	Concentration (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
1	Froth	32.87	1046.6	58.32975276
	Cleaned	67.13	366.1	-
	Total	100	589.78035	-
2	Froth	32.87	1012.2	55.30118598
	Cleaned	67.13	400.6	-
	Total	100	601.63292	-
3	Froth	32.87	1082.1	58.86227328
	Cleaned	67.13	370.3	-
	Total	100	604.26866	-
4	Froth	32.87	1014.3	55.02736775
	Cleaned	67.13	405.9	-
	Total	100	605.88108	-
5	Froth	32.87	1060.4	56.53412473
	Cleaned	67.13	399.2	-
	Total	100	616.53644	-

<표 2-12> 납 제거효율

Pb	Product	Weight (%)	Concentration (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
1	Froth	32.87	92.7	59.73168808
	Cleaned	67.13	30.6	-
	Total	100	51.01227	-
2	Froth	32.87	91.1	58.53390451
	Cleaned	67.13	31.6	-
	Total	100	51.15765	-
3	Froth	32.87	90.2	54.21411518
	Cleaned	67.13	37.3	-
	Total	100	54.68823	-
4	Froth	32.87	86.5	47.08433666
	Cleaned	67.13	47.6	-
	Total	100	60.38643	-
5	Froth	32.87	87.8	51.55352643
	Cleaned	67.13	40.4	-
	Total	100	55.98038	-

<표 2-13> 아연 제거효율

Zn	Product	Weight (%)	Concentration (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
1	Froth	32.87	3050.35	62.4116418
	Cleaned	67.13	899.54	-
	Total	100	1606.511247	-
2	Froth	32.87	2927.28	61.36808667
	Cleaned	67.13	902.3	-
	Total	100	1567.910926	-
3	Froth	32.87	2856.3	61.07733924
	Cleaned	67.13	891.27	-
	Total	100	1537.175361	-
4	Froth	32.87	2819.46	58.43753439
	Cleaned	67.13	981.88	-
	Total	100	1585.892546	-
5	Froth	32.87	2993.79	62.26955541
	Cleaned	67.13	888.22	-
	Total	100	1580.320859	-

<표 2-14> 니켈 제거효율

Ni	Product	Weight (%)	Concentration (mg/kg)	Removal Efficiency (%)
1	Froth	32.87	148.8	56.58571643
	Cleaned	67.13	55.9	-
	Total	100	86.43623	-
2	Froth	32.87	146	54.6596067
	Cleaned	67.13	59.3	-
	Total	100	87.79829	-
3	Froth	32.87	145.8	53.24054432
	Cleaned	67.13	62.7	-
	Total	100	90.01497	-
4	Froth	32.87	150.5	56.00032014
	Cleaned	67.13	57.9	-
	Total	100	88.33762	-
5	Froth	32.87	146.9	52.53019102
	Cleaned	67.13	65	-
	Total	100	91.92053	-

(다) 금능광산 오염토양을 대상 표면분쇄 및 부유선별 가능 여부 확인

국내 중금속 오염토양의 정화를 위한 표면분쇄 및 부유선별의 적용 가능성을 검토하였다. 해당공정의 적용가능성 검토는 “한국광물자원공사 기술연구원”에서 시료의 분석을 진행 및 수행하였다. 연구는 아래와 같은 절차로 진행하였다.

- 시료 제조
- 광물학적 특성 조사
- 분립 및 분쇄 실험
- 부유선별 실험
- 결과 해석

시료의 분석은 “한국광물자원공사 기술연구원”에서 진행 및 수행하였다.

① 광물학적 조사

㉠ 시료 제조

국내 오염토양의 중금속 제거를 위해 대상 토양을 채취하여 한국광물자원공사 측에 제공하였다. 제공된 토양은 금능광산에서 채취된 토양으로 갈색에서 적갈색의 색상을 나타내며, 다량의 수분을 함유하였다. 또한 본 과제의 연구 범위는 파쇄가 불필요한 토양만을 대상으로 하였기 때문에, <그림 2-33>과 같이 상온 건조 후 6 mesh(3.35 mm) 체를 이용하여 토양을 분리하였다.



제공된 토양 시료



상온 건조



건식분리 산물(+3.35 mm)



건식분리 산물(- 3.35 mm)

<그림 2-33> 중금속 오염 토양시료

토양의 건식분리 결과, 3.35mm 이하는 총 35kg으로 확인되었다. 이 중 32kg를 대상으로 표준시료를 제조 하였다. <그림 2-34>는 축분기를 이용한 시료의 제조 및 이를 통해 제조된 약 500g 단위의 표준시료의 사진이다.



Riffle Splitter를 이용한 축분



제조된 표준시료(총 64개)

<그림 2-34> 표준시료 사진

④ 화학분석

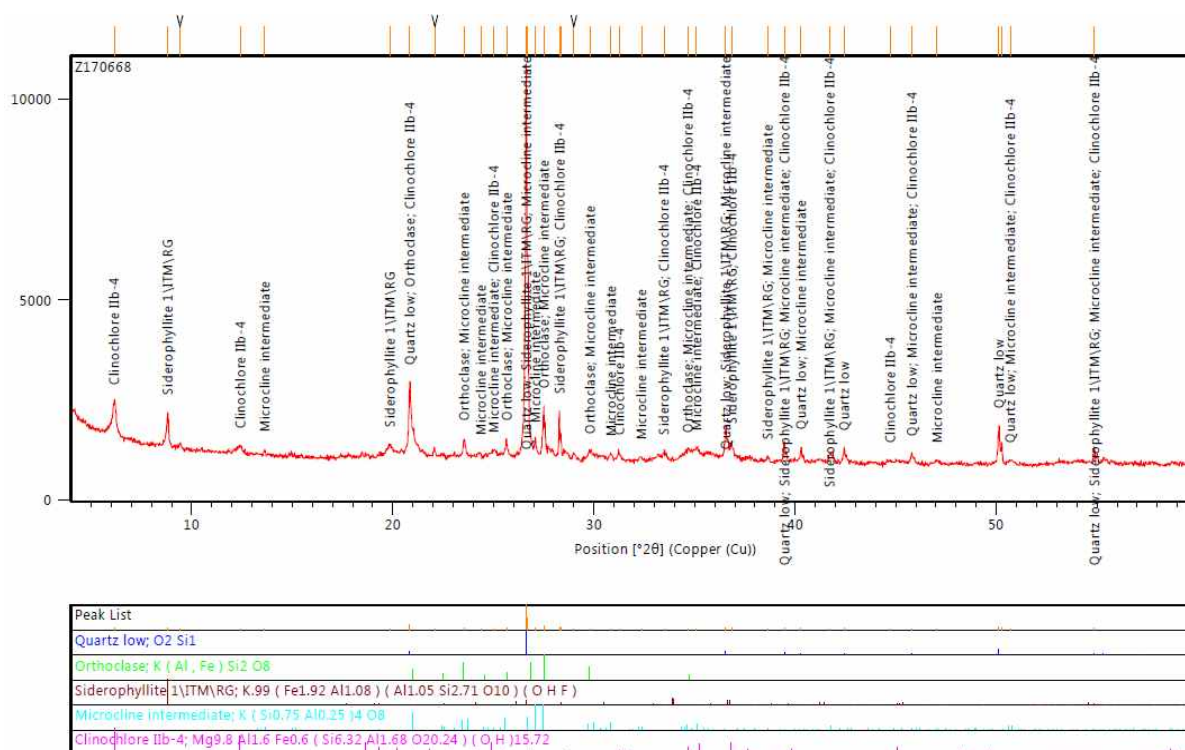
시료의 정성분석을 수행한 결과, Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 및 K_2O 순으로 주요 성분이 확인되었다. 제거 대상인 중금속은 Pb, Zn, Cu 및 Cd 등이며, 그 함량은 <표 2-15>와 같다.

<표 2-15> 토양 내 주요 중금속의 성분 함량

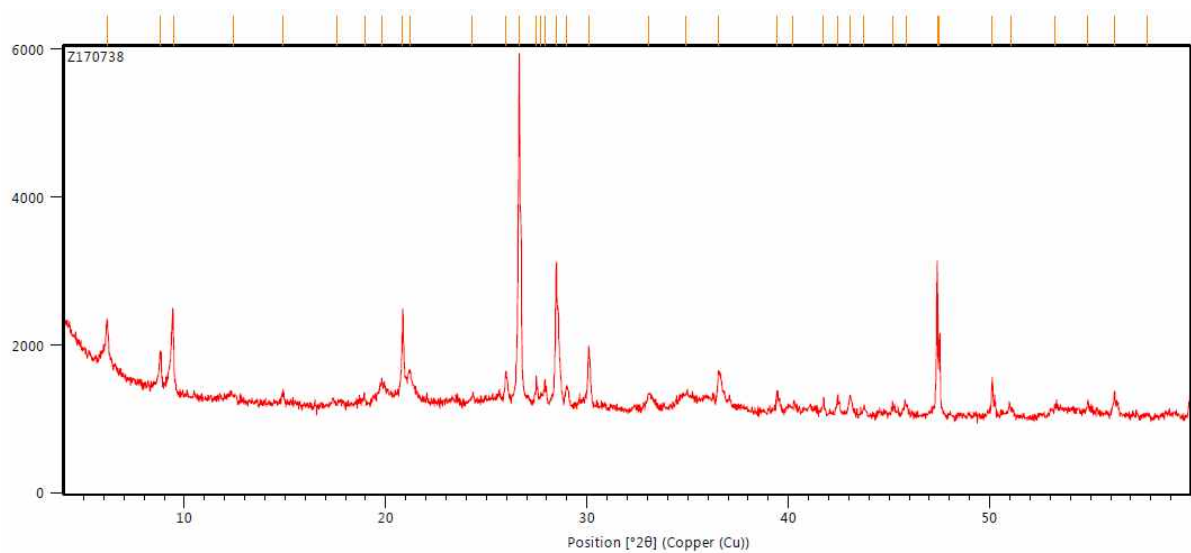
Heavy metal	Pb	Zn	Cu	Cd
content(ppm)	5,888	1,906	257	31

④ X선 회절분석

시료의 광물 조성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. 분석 장비는 X-Ray Diffractometer/X' Pert PRO(Netherlands Phillips社)를 이용하였다. 토양 내 주요 광물은 석영, 정장석, 시데로필라이트, 미사장석 및 녹니석으로 확인되었다. 단, 방연석, 섬아연석 그리고 황동석 등과 같이 Pb, Zn 및 Cu를 함유하는 황화광들은 검출되지 않았다. XRD 그래프 패턴은 <그림 2-35>~<그림 2-37>과 같다.

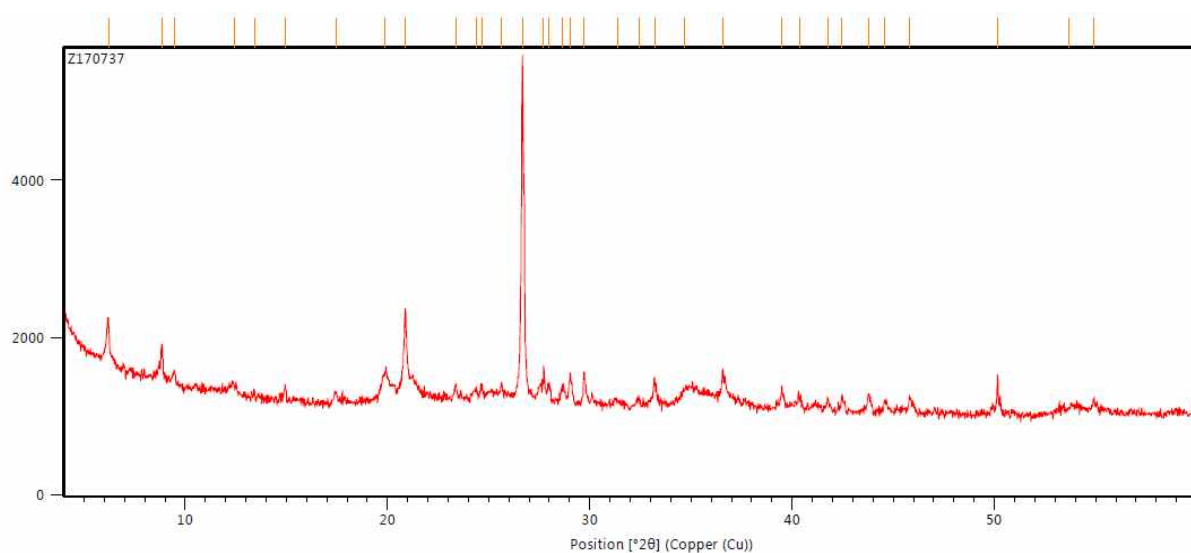


<그림 2-35> XRD pattern - 표준시료



Peak List
Sphalerite (Fe-rich): Fe0.372 Si1 Zn0.628
Muscovite-1T(M)RG, syn: K Al2 Si3 Al O10 (OH)2
Magnetite: Fe3 O4
Titanite, syn: Ca (Ti O) (Si O4)
Galena, syn: Pb S
Clinocllore IIb-2 (Cr-bearing, dehydrated): Mg3 (Mg2 Al) (Si3 Al) O10 (OH)2 O3
Chabazite (Ca-exchanged, dehydrated): Al3.9 Ca2.02 O24 Si8.1

<그림 2-36> XRD pattern - Sulfide Flotation 부유산물



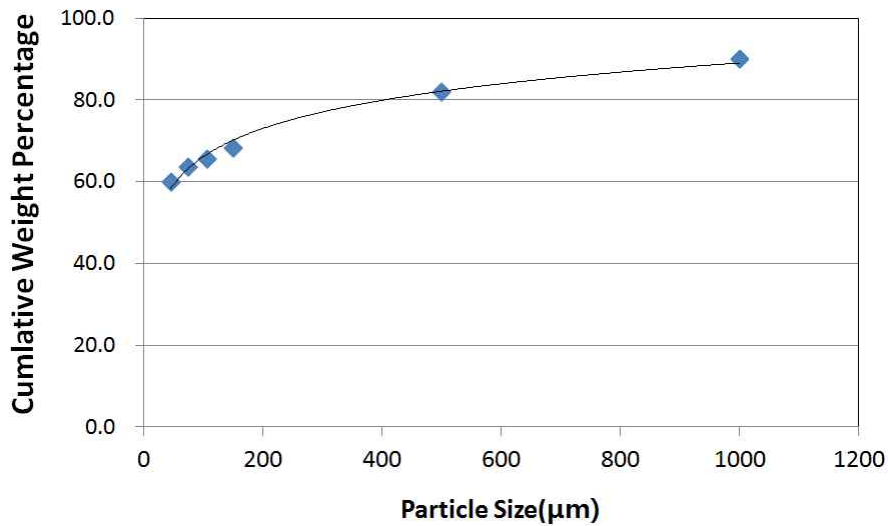
Peak List
Quartz low; O2 Si1
Jarosite: H6 Fe3 K1 O14 S2
Anglesite: O4 Pb1 S1
2nd J75 m: Al0.888 O4 J18 H6 J15004 d198 O284 J
Biotite 6A; H1 Al1 F1 K1 Mg3 O11 Si3
Chabazite (Ca-exchanged, dehydrated): Al3.9 Ca2.02 O24 Si8.1

<그림 2-37> XRD pattern - Sulfidation Flotation 부유산물

② 분립 및 분쇄 실험

㉞ 분립 실험

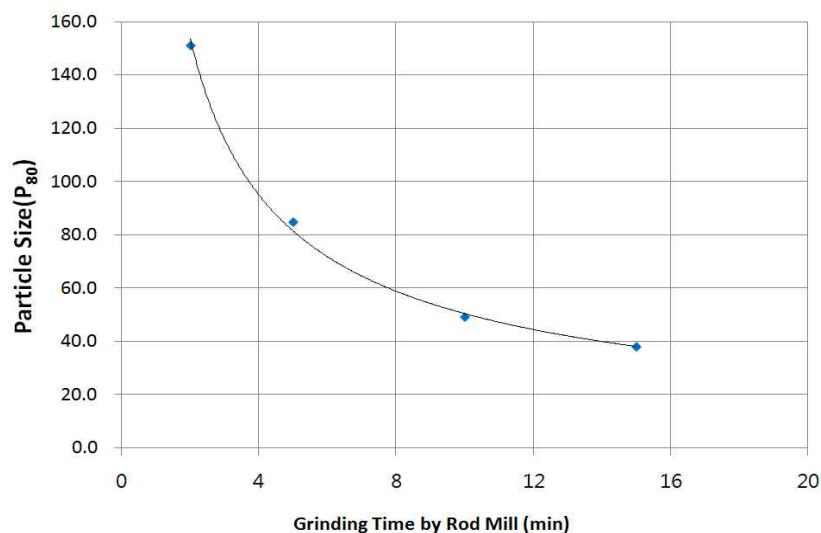
시료의 입도분포를 조사하기 위하여 체가름(KS A 0507)을 수행하였다. <그림 2-38>은 시료의 습식 체가름 실험결과를 나타낸다. 그래프에서 볼 수 있듯이, 시료는 45 μ m 이하가 약 60 %로 미립자(fine particle)의 비율이 매우 높다.



<그림 2-38> 입도분포

㉟ 분쇄 실험

시료의 입도분포를 제어하기 위하여 분쇄실험을 수행하였다. 분쇄기기는 실험실용 Rod Mill을 이용하였다. 광액농도를 50 %, 회전속도는 임계회전속도의 73%로 2분, 5분, 10분 및 15분 분쇄한 결과 분쇄 입도(P_{80})는 <그림 2-39>와 같이 변화하였다.

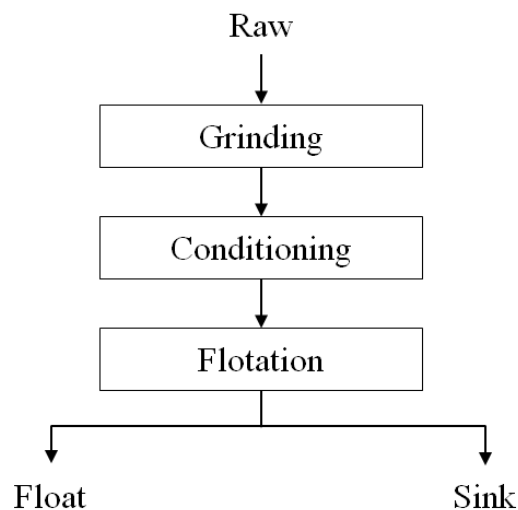


<그림 2-39> 분쇄시간에 따른 입도분포 변화

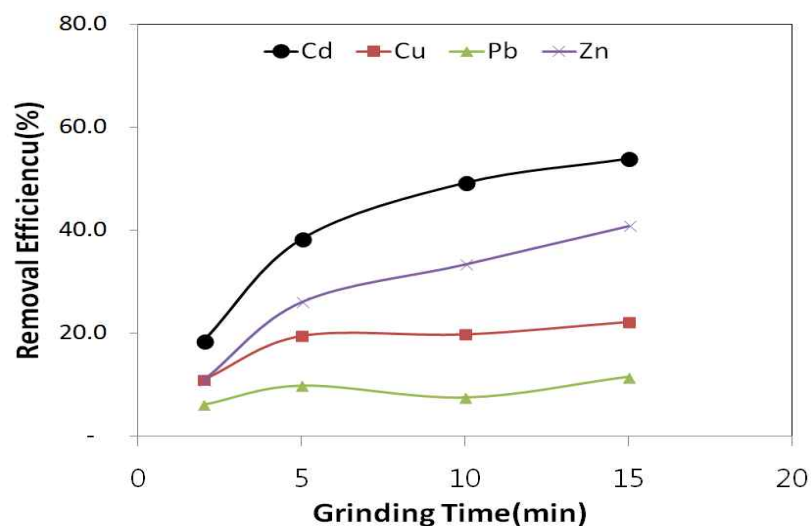
③ 부유선별 실험

㉔ 부선입도의 영향

토양 내 중금속을 제거하기 위한 부유선별 실험은 우선적으로 분쇄 시간에 따른 영향을 비교하였다. 공정은 <그림 2-40>과 같다. 이때 분쇄 시간은 2분, 5분, 10분, 15분으로 변화시켰으며, 부유선별 시약은 포수제 PAX(Potassium Amyl Xanthate) 200g/t, 기포제 MIBC 40g/t을 첨가하였다. <그림 2-41>은 부유선별 실험 결과이다. 분쇄 시간이 증가할수록 즉, 부선입도가 가늘어질수록 중금속 제거율은 증가하는 경향을 확인할 수 있다.



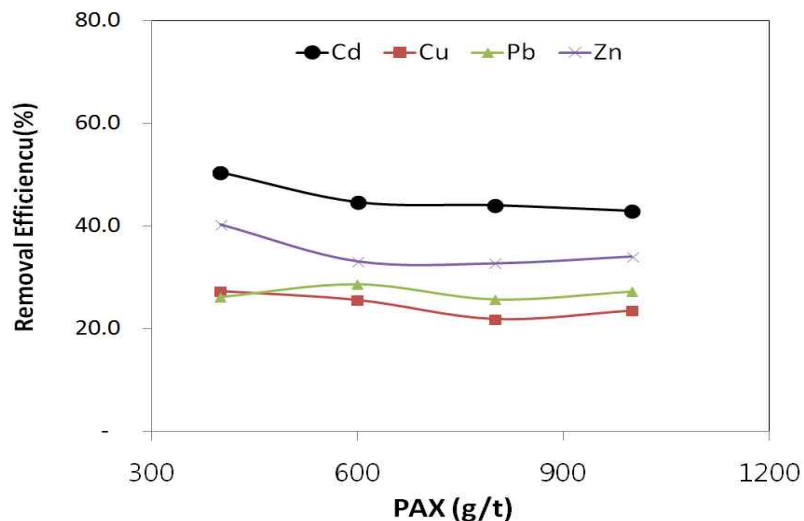
<그림 2-40> 부유선별 실험 공정도(입도의 영향)



<그림 2-41> 부유선별 실험 결과(입도의 영향)

㊤ PAX 첨가량의 영향

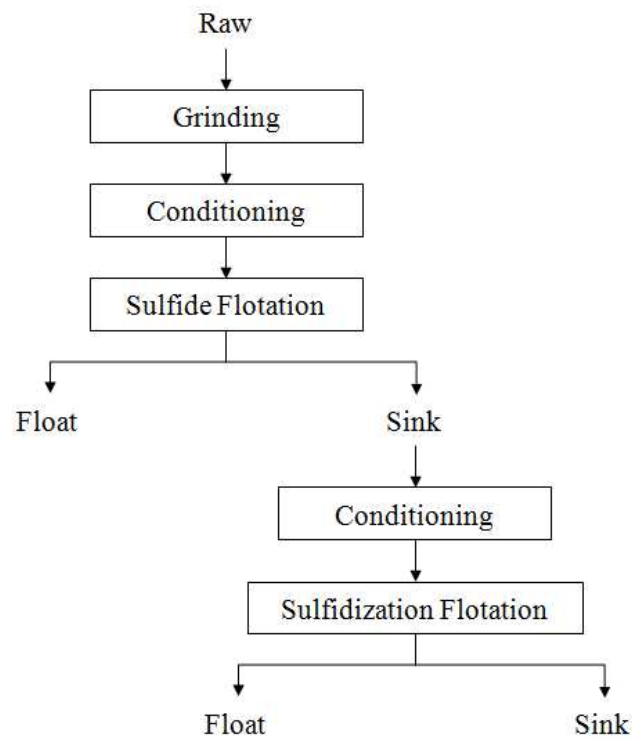
상기 “부선입도의 영향”과 동일한 공정에서, Xanthate 첨가량에 따른 부유선별 비교 실험을 수행하였다. 분쇄입도는 15분(P_{80} 38 μ m)으로 고정하였다. <그림 2-42>는 부유선별 실험 결과로서 중금속의 제거율은 큰 변화를 보이지 않았다. PAX가 다른 Xanthate, 예를 들어 PEX, SIPX, SIBX 등, 보다 강력한 포집력을 나타내고, 첨가량을 일반적인 수준보다 크게 높여서 투입하였지만 중금속 제거율의 차이가 크지 않다는 점에서 시료 내 황화광물의 함량이 높지 않다고 판단되었다.



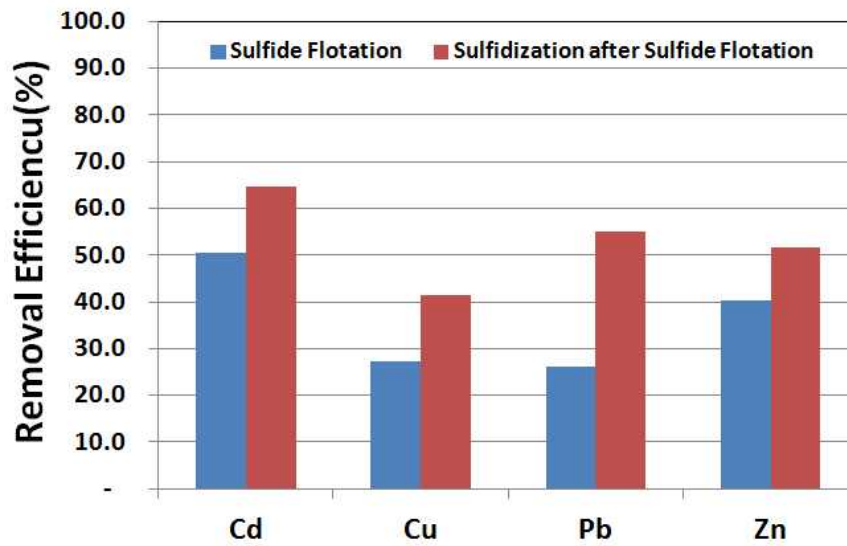
<그림 2-42> 부유선별 실험 결과(입도의 영향)

㊤ Na_2S 첨가량의 영향

Sulfide 부유선별에서 중금속 제거가 충분히 이루어지지 않음에 따라 <그림 2-43>과 같이 Sulfide 부유선별과 Sulfidization 부유선별을 연계하는 공정을 검토하였다. Sulfidization 시약으로는 Na_2S 를 이용하였으며, 황화 반응을 위한 조건 시간(Conditioning time)은 5분으로 하였고, 이후에 Xanthate 시약 400g/t을 추가로 투입하여 부유선별을 수행하였다. <그림 2-44>는 Sulfide 부유선별 단일공정과 Sulfide & Sulfidization 부유선별 연계공정을 비교한 결과이다. 그래프에서 볼 수 있듯이, 연계 공정을 통하여 중금속의 제거율이 모두 향상되었음을 확인할 수 있다.

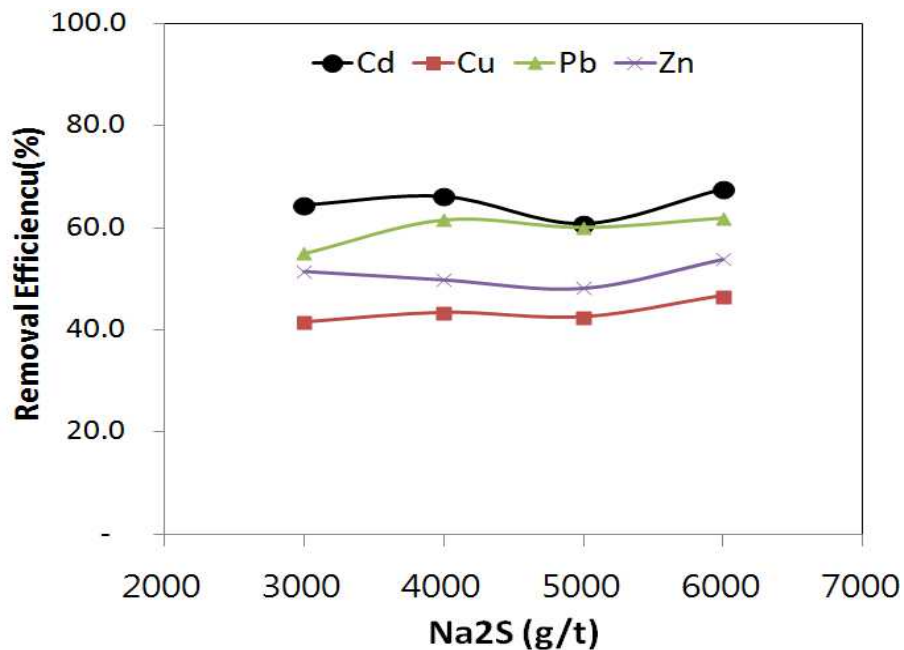


<그림 2-43> 부유선별 실험 공정도(Sulfide & Sulfidization 연계)



<그림 2-44> 부유선별 실험 결과(단일공정과 연계공정의 비교)

Sulfidization 부유선별의 효과가 확인됨에 따라 Na_2S 첨가량에 따른 부유선별 비교 실험을 수행하였다. <그림 2-45>는 그 결과이다. Na_2S 첨가량이 증가함에 따라 중금속의 제거율은 향상하는 경향을 보였으나 그 차이는 크지 않았다.



<그림 2-45> 부유선별 실험 결과(Na_2S 첨가량의 영향)

㉔ 온도 및 pH 조절의 영향

중금속의 제거 공정에서 온도가 미치는 영향을 비교하였다. 실험은 <그림 2-43>의 부유선별 공정에서 아래와 같이 Stage Flotation으로 수정하였다. 부선기의 교반 속도를 1,200 rpm에서 1,500 rpm으로 변화시켜 공기 주입량을 높였다.

Sulfide Flotation : PAX 100g/t & MIBC 40g/t ⇨ 4단

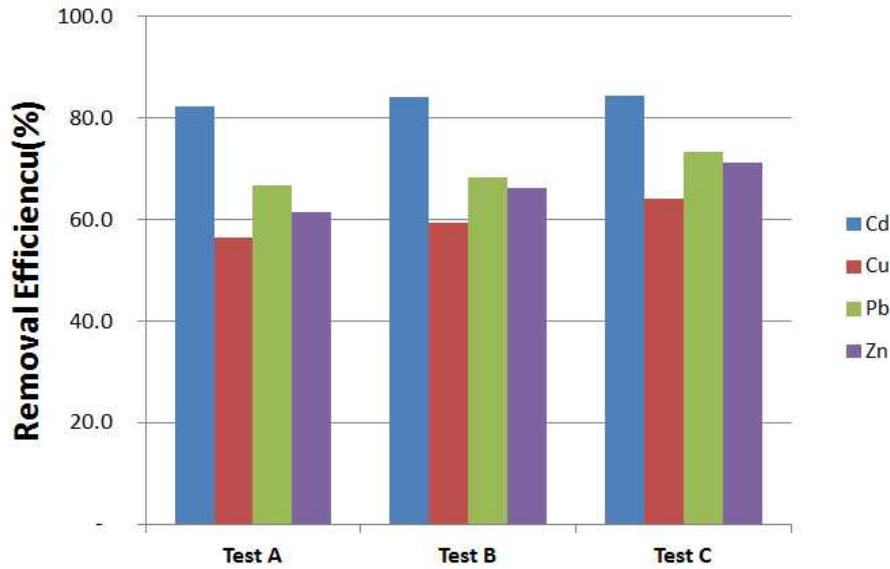
Sulfidization Flotation 5단 : Na_2S 2000g/t, PAX 100g/t & MIBC 40g/t ⇨ 5단

<그림 2-46>은 부유선별에서 온도 및 pH조절의 영향을 비교한 결과이다. 아래와 같은 세 가지 실험 조건에서 온도 및 pH 제어에서 약간의 중금속 제거율 향상이 확인되었으나 그 차이는 크지 않았다.

Test A : Stage Flotation (25°C, 1,500rpm, 자연 pH)

Test B : Stage Flotation (35°C, 1,500rpm, 자연 pH)

Test C : Stage Flotation (40°C, 1,500rpm, pH 6.0 ± 0.5로 제어)



<그림 2-46> 부유선별 실험 결과(온도 및 pH조절의 영향)

㉮ CuSO₄의 영향

분쇄시간을 늘리고(15분 분쇄 → 30분 분쇄), 활성제로서 CuSO₄ 시약을 첨가하여 결과를 비교하였으나 제거율 향상 효과는 확인되지 않았다.

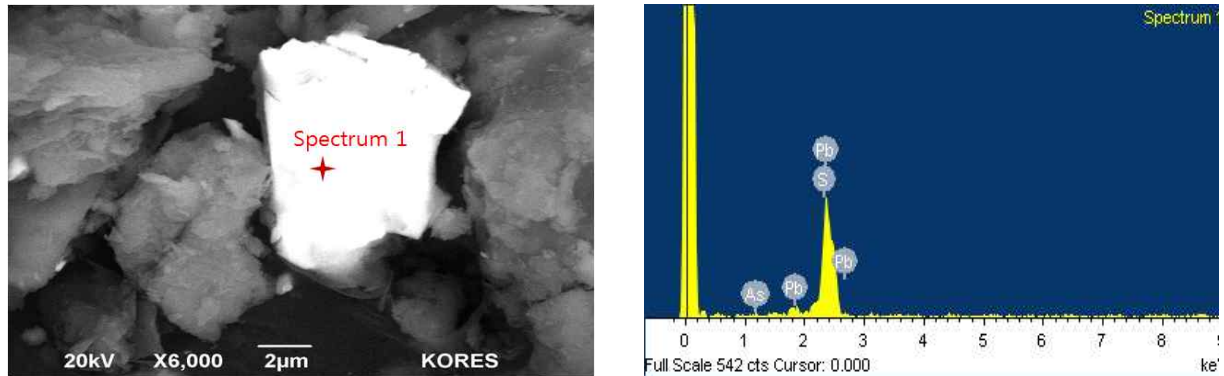
<표 2-16> 미분쇄 및 CuSO₄ 첨가의 영향

분쇄 조건	부유선별 조건	yield (wt.%)	Concentration(ppm)				Removal Efficiency(%)			
			Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
15min	Stage Flotation	54.0	9	211	2,653	1,540	84.4	64.2	73.4	71.3
30min	Stage Flotation	64.1	10	179	2,724	1,477	78.0	60.9	66.8	65.7
30min	Stage Flotation (with CuSO ₄)	59.6	10	445	3117	1,597	81.4	50.7	67.7	68.9

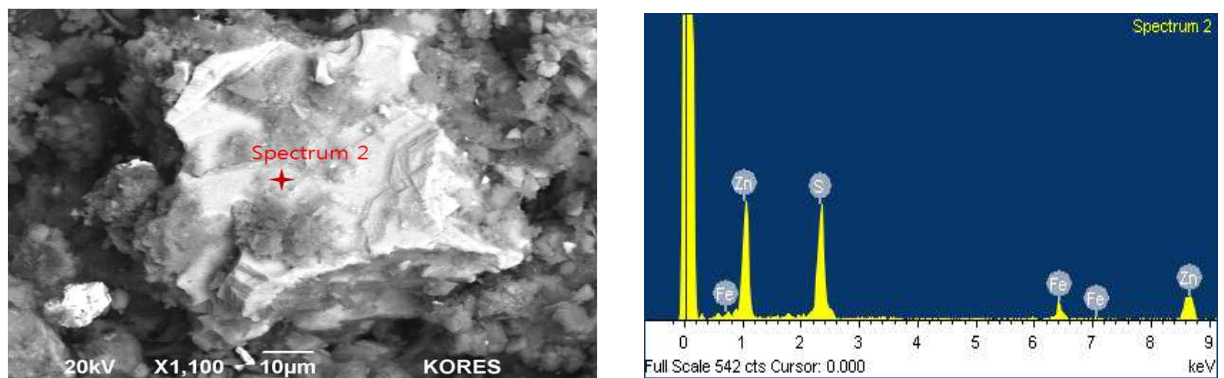
④ 결론

- 국내 중금속 오염토양에 대하여 부유선별을 실시한 결과 Pb, Zn, Cu 및 Cd의 제거율은 각각 84.4%, 64.2%, 73.4%, 71.3%로 나타남
- 과량의 시약을 첨가하고, 공정을 복잡하게 설계하였음에도, 90%이상의 중금속 제거율은 달성되지 않았음
- 검토되지 않은 다양한 부유선별 인자들이 남아있지만, 시료의 광물학적 특성을 고려할 때 부유선별 공정 만으로는 효과적인 중금속 제거가 어려울 것으로 판단됨
- 그 원인으로 다음과 같은 사항이 예상할 수 있음(<그림 2-47>~<그림 2-53>참조)

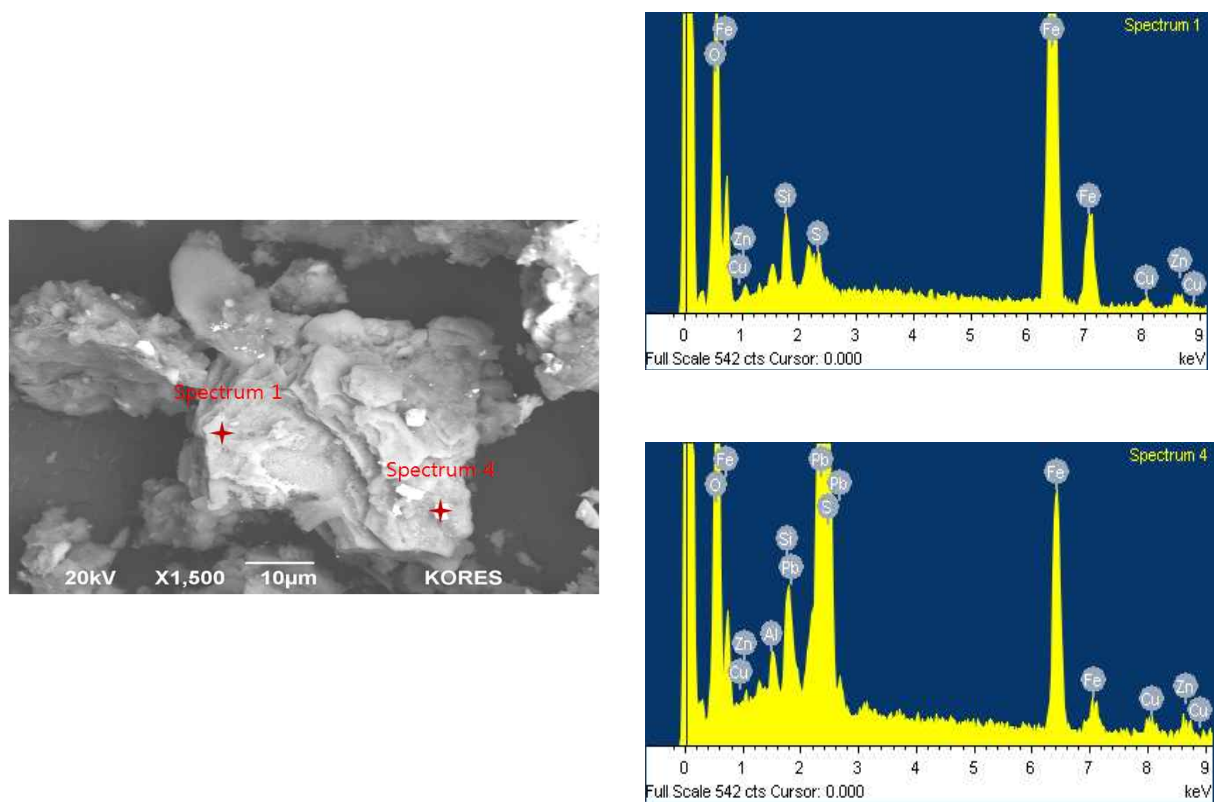
- 1) Fe-O 광물에 Zn 및 Cu가 불순물로 존재하여 부유선별로 제거가 어려움
 - 2) 일부 중금속의 경우 단체분리가 완전하게 이루어지지 않음
 - 3) 시약 흡착 등으로 인하여 Pb의 제거가 방해를 받음
- 특히 Fe-O 광물과 중금속들의 연관성이 높은 것으로 판단되기 때문에 해당 광물을 명확하게 판별하는 것이 중요하며, 그 광물의 특성에 맞는 연계 공정(자력선별, 배소 등)을 검토할 필요가 있음



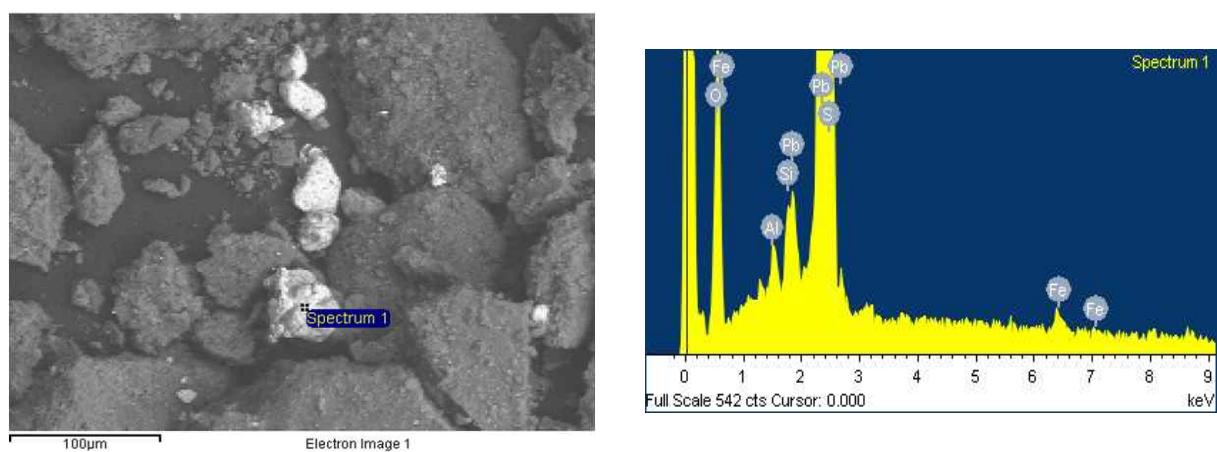
<그림 2-47> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfide Flotation)



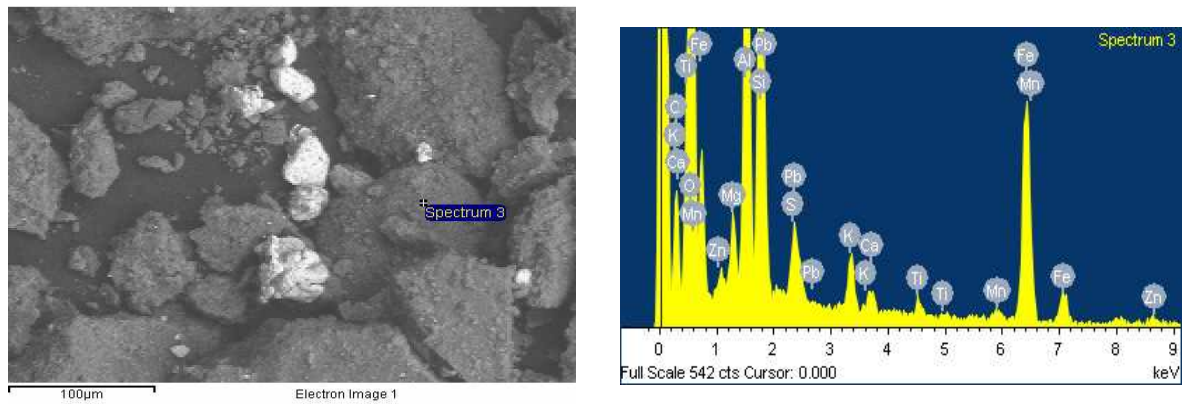
<그림 2-48> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfide Flotation)



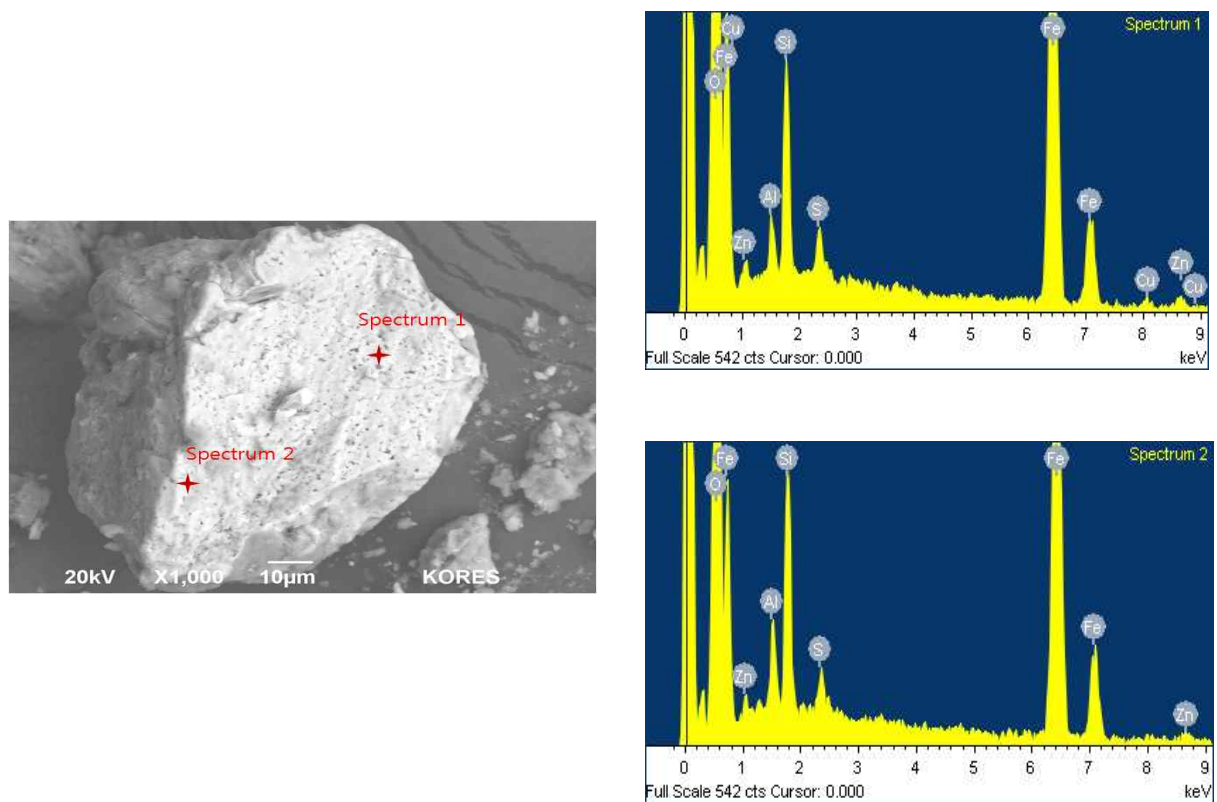
<그림 2-49> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfide Flotation)



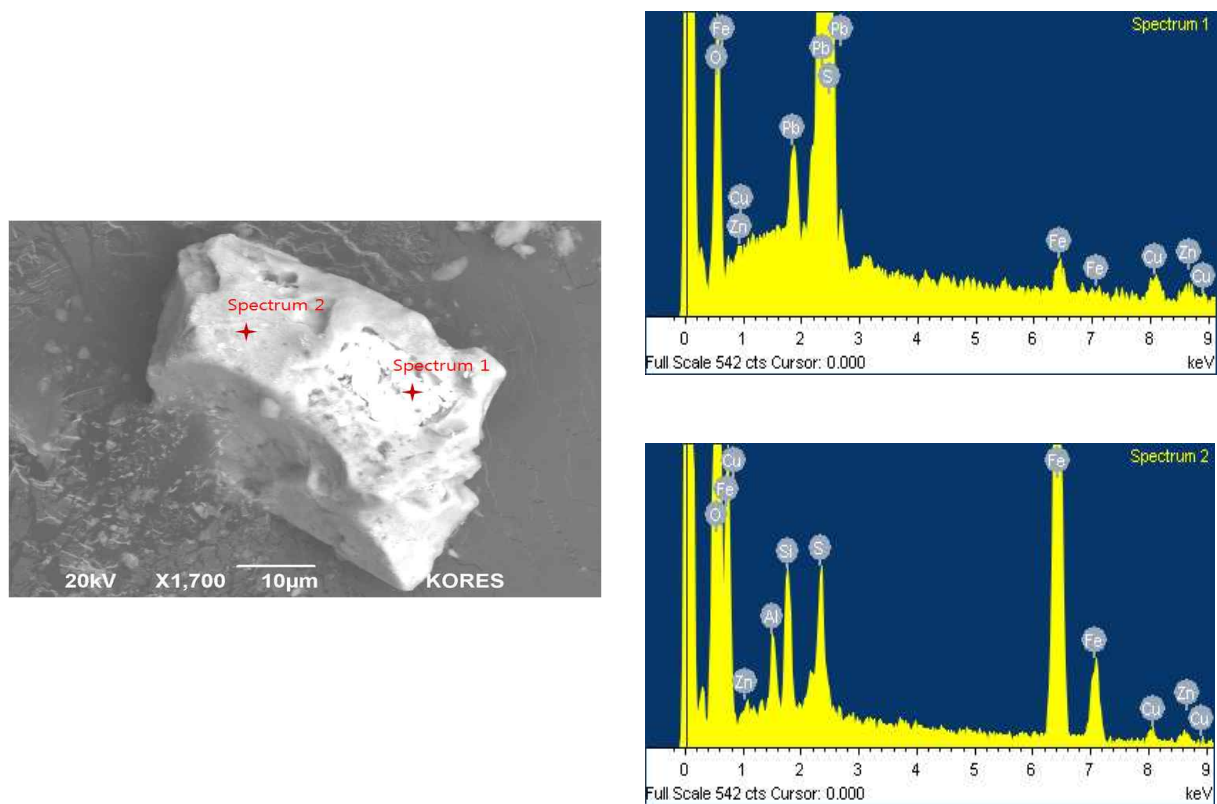
<그림 2-50> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfidization Flotation)



<그림 2-51> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfidization Flotation)



<그림 2-52> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfidization Flotation)



<그림 2-53> BSE-SEM Image and Corresponding Spectra(Float products in the Sulfidization Flotation)

(라) Pilot-scale 테스트 결과(00제련소)

금능광산 오염토양에 대한 표면분쇄 및 부유선별 적용가능성 검토결과 해당부지의 토양의 경우 부유선별 공정 적용에 적합성이 낮은 것으로 확인되었으며, 이에, 신규로 부유선별에 대한 적합성이 높은 지역을 지속적으로 발굴, 최종적으로 Pilot scale 테스트는 00제련소 오염토양을 적용하는 것으로 결정하였다. 또한 00제련소 오염토양의 경우 불밀에 의한 표면분쇄가 아닌 고압수에 의한 표면분쇄 공정을 이용하여 Pilot scale 테스트를 수행하였다.

① 시험방법

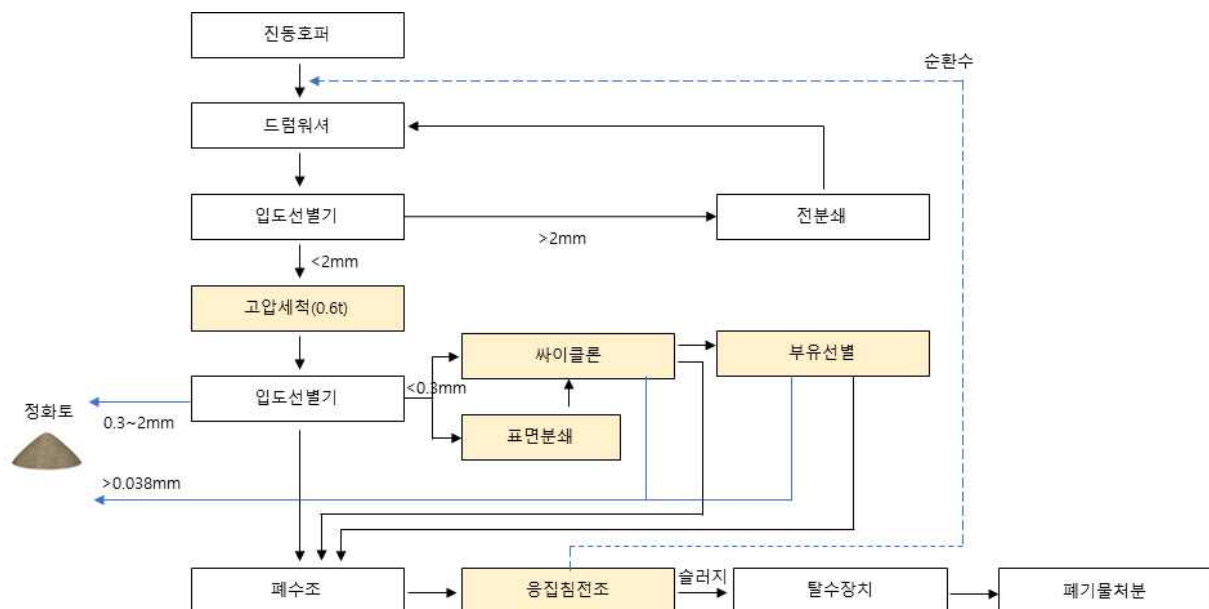
㉔ 실험대상 토양

○ 실험대상토양

- 채취장소 : 00제련소 인근오염토양
- 오염물질 : As, Cu, Cd, Zn 등 다양한 종류 고농도 중금속 오염물질 포함

○ 실험조건

- Pilot plant 각 공정별(고압세척, 싸이클론, 표면분쇄, 부유선별, 수처리) 성능평가



<그림 2-54> 00제련소 오염토양 대상 Pilot scale 처리공정 흐름도

㉞ 결과해석 및 설계기준 반영

<표 2-17> Pilot plant 실험조건

구 분	항 목	실 험 조 건
Hopper	처리토량	20kg/h
고압세척	처리토량	0.6t/h
	가수량	토양 무게대비 동일
싸이클론	가수량	토양 무게대비 10배
부유선별	pH	4.0
	가수량	토양 무게대비 4배
	기포제	AP3477(40g/ton), K.A.X(80g/ton)
	포집제	PPG (40ppm)

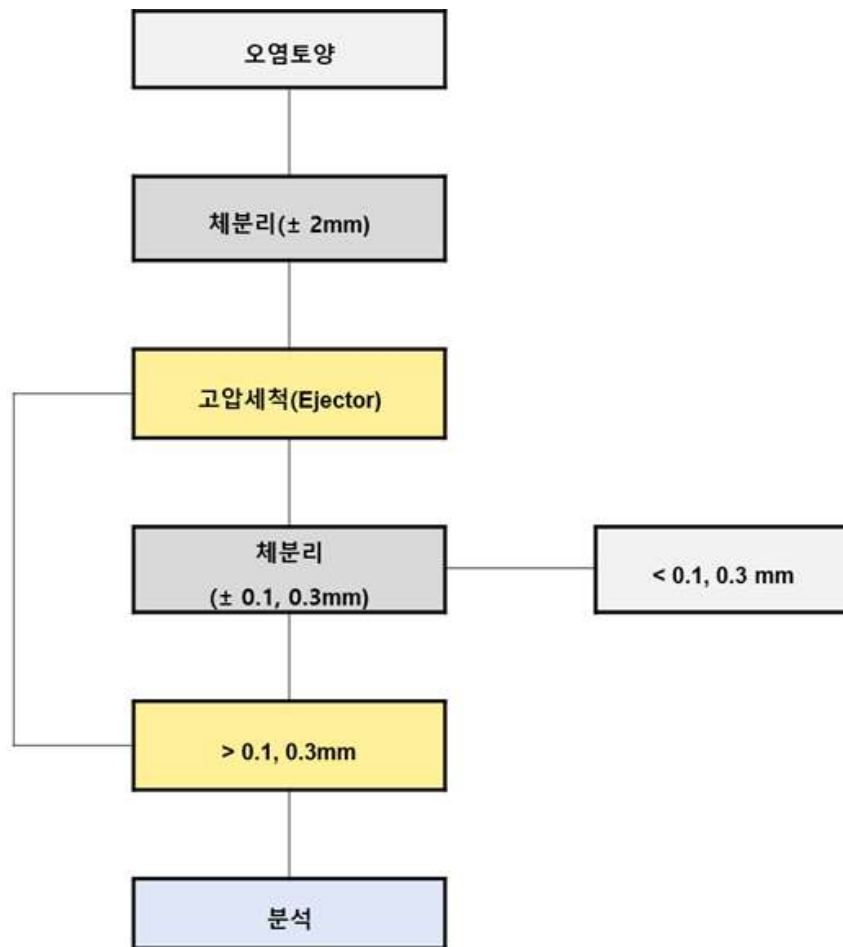
② 성능시험 결과

㉞ 고압파쇄(고압세척) 시험

고압제트수를 노즐에서 이젝터(고압세척기) 내로 분사함으로써 급격한 팽창 및 충돌이 일어나는 버블젯 캐비테이션효과에 따라 오염물질 및 오염물질이 함유된 세립질과 조립질이 분리되는 고압세척법의 대상 입경은 2mm 이하에 해당한다. 고압세척된 토양을 대상으로 Cut-off size로 0.3, 0.1mm로 선정하여 상대적으로 큰 입자에 붙어있는 미세토와 중금속을 분리하고자 하였다.



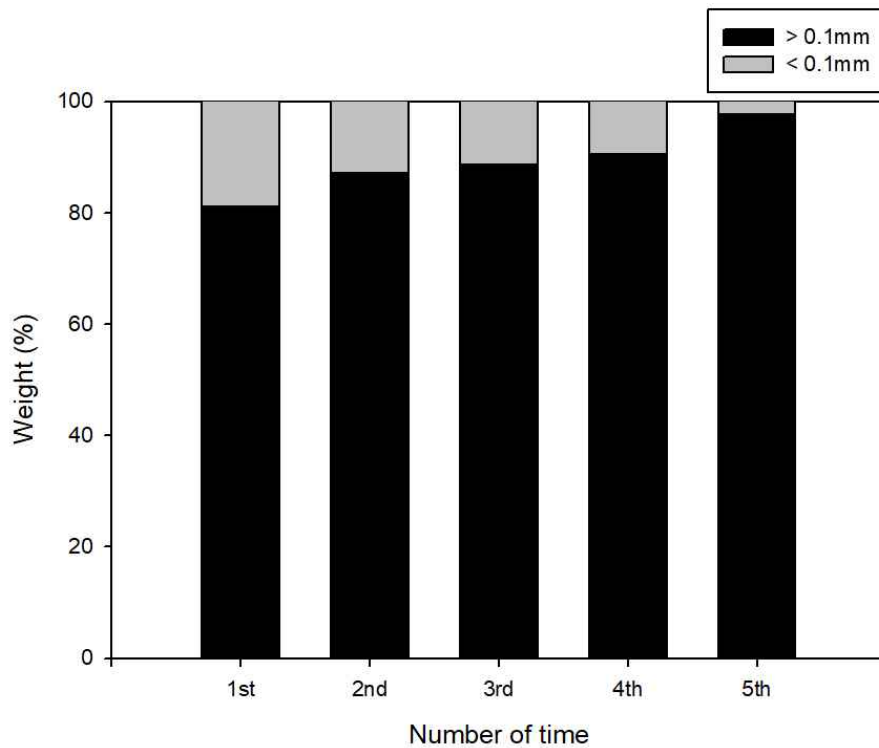
<그림 2-55> 고압세척시험 과정



<그림 2-56> 고압파쇄(세척) 시험 모식도

<표 2-18> 세척횟수에 따른 입도 분급율

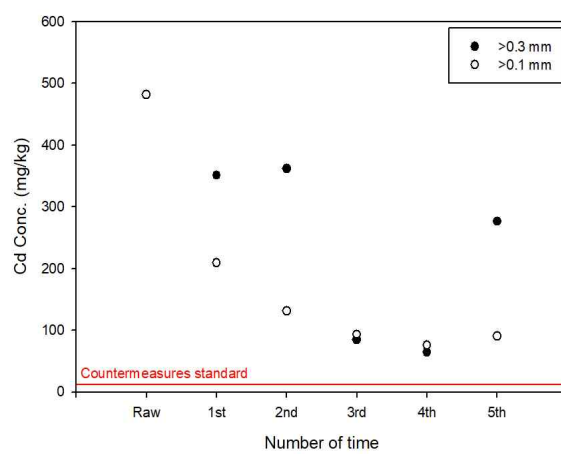
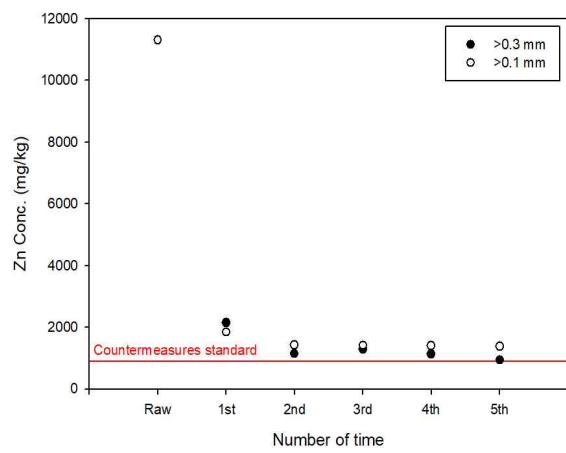
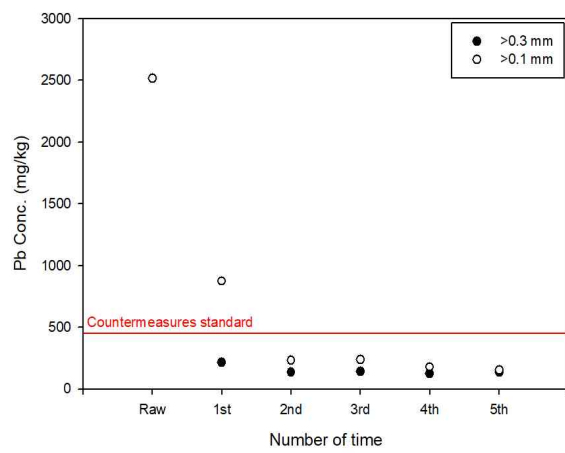
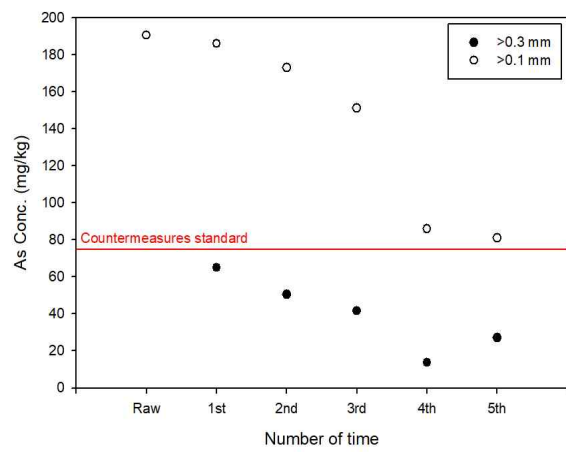
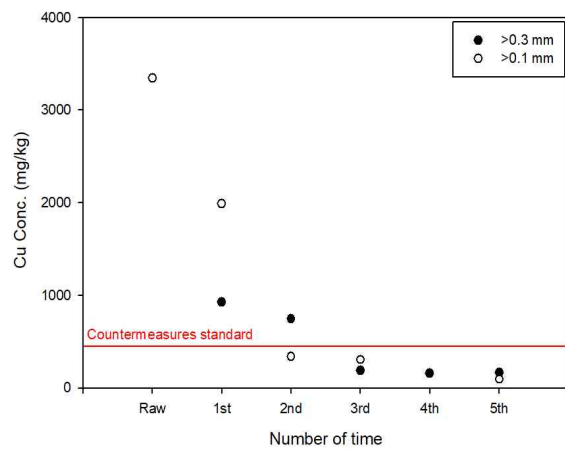
횟수	토양투입 (kg)	운영시간 (min)	물투입량 (L)	Weight(kg)		Weight(%)	
				>0.1 mm	<0.1 mm	>0.1 mm	<0.1 mm
1	20	4	40	16.22	3.78	81.1	18.9
2	15	4	40	13.05	1.95	87.0	13.0
3	13	4.16	41.6	11.52	1.48	88.6	11.4
4	10	6.16	61.6	9.05	0.95	90.5	9.5



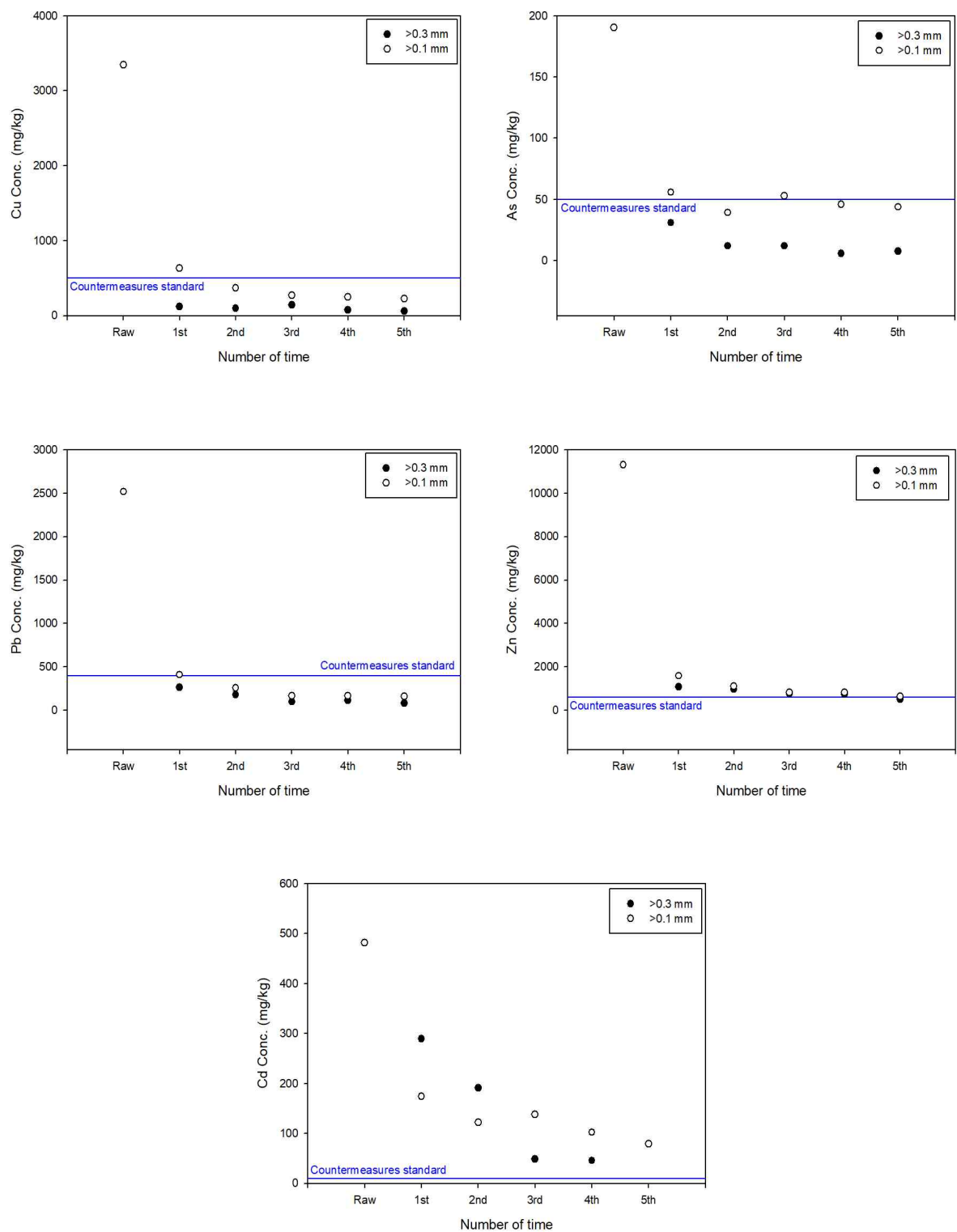
<그림 2-57> 세척횟수에 따른 입도 분급율

○ 세척횟수에 따른 오염물질 제거효율

오염토양을 대상으로 고압세척(세척수 : 물)결과, Cut-off size를 0.3mm로 지정할 경우 아연과 카드뮴을 제외하고는 모두 우려기준(2지역)이하로 오염물질이 분리됨을 확인하였다. 중금속 항목별로 오염물질 분리효율이 90%가량 나타났지만, 아연과 카드뮴은 원 토양에서 우려기준을 48-50배 이상 초과하므로 높은 효율에도 불구하고 기준치 미만으로 확인되지 않았다. 따라서 추가적인 대안이 필요하다고 판단되어, 상대적으로 pH 부하가 적고 낮은 농도의 유기산을 세척수로 첨가하여 공정에 적용하였다. 그 결과, 카드뮴을 제외하고는 모두 제거효율이 95%이상 나타나며 토양오염 우려기준(2지역)이하로 나타났다.



<그림 2-58> 고압파쇄(세척) 연속운전에 따른 중금속 제거율(세척수 : 물)



<그림 2-59> 고압파쇄(세척) 연속운전에 따른 중금속 제거율(세척수 : 옥산살 0.05M)

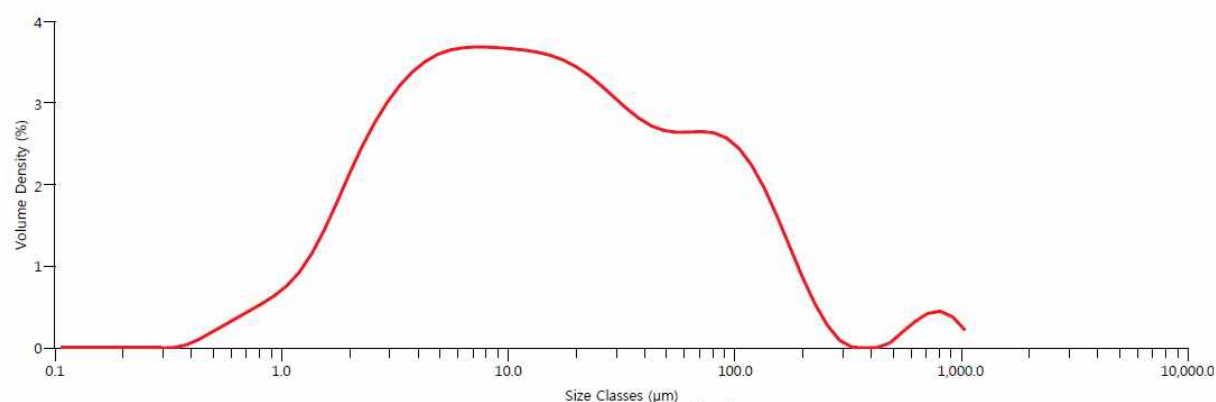
○ 싸이클론 운영결과

300 μm 이하 토양을 대상으로 싸이클론을 통한 입도분급을 수행함으로써, 오염토양의 정화한계를 확대(부유선별의 최적입도는 75~35 μm 사이)하여 토양의 재이용을 향상시키고자 한다.

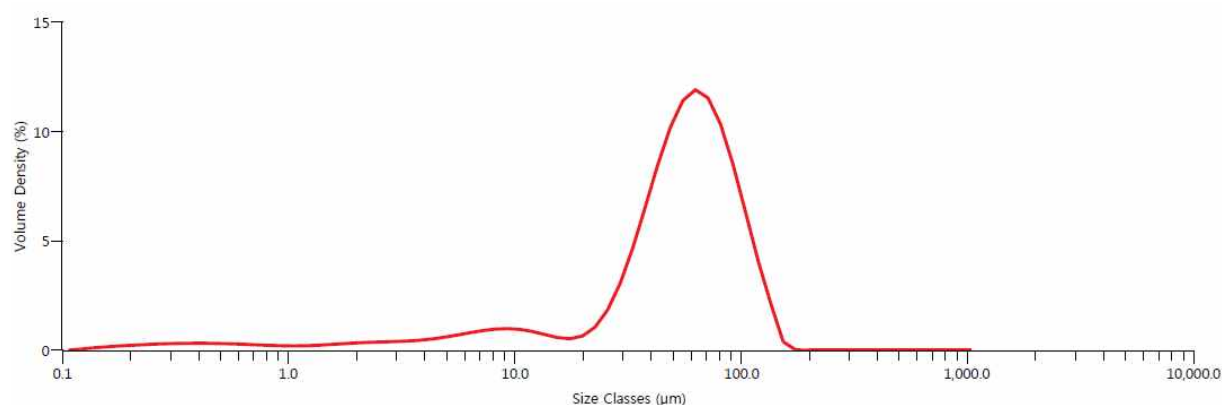
Raw 시료에 대한 입도분석 결과, 입도는 D_{10} 2.26 μm , D_{50} 13.4 μm , D_{90} 105 μm 로 확인되었으며, 300 μm 이하로 입도가 고르게 분포하는 것을 확인하였다. 싸이클론을 이용하여 입도분급을 수행한 후 선별되는 토양의 입도분포는 D_{10} 8.33 μm , D_{50} 55.8 μm , D_{90} 99.6 μm 로 변화하였다.

<표 2-19> 싸이클론 전/후 입도분석 결과

구분	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Before	2.26	13.4	105
After	8.33	55.8	99.6



(a) raw(Before)



(b) raw(After)

<그림 2-60> 싸이클론 전/후 입도분포

㉔ 부유선별 시험

○ 시험조건

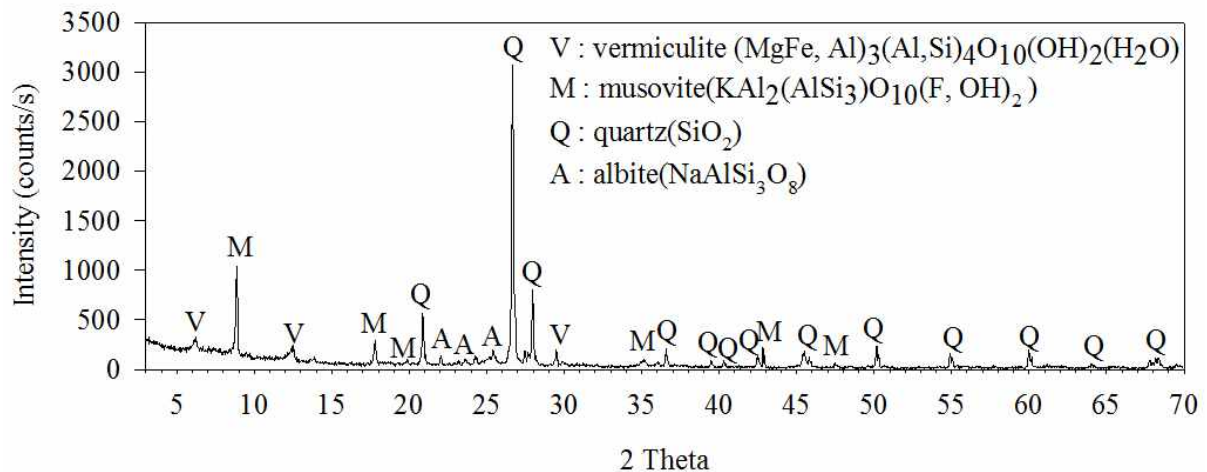
부유선별 시험은 00제련소 오염토양 중 서로 다른 Site를 대상으로 2 L 크기의 셀(cell)에 각 조건별 토양시료 500g과 물 2L를 넣어 광액농도를 25%로 조정하였다. 부유선별에 사용된 시약은 AP3477, K.A.X 포수제와 PPG 기포제를 이용하였으며, 시약의 첨가량은 AP3477 40g/ton, K.A.X 80g/ton 그리고 PPG 40ppm의 비율로 각각 조정하였다. 운영조건은 셀(cell)에 포수제를 각각 투입 후 교반속도 1,200 rpm, 공기주입량 4 L/min으로 1분간 반응시켰으며, 이후 기포제를 첨가하여 1분간 반응하였다. 부유된 시료(오염 농축토)와 침강된 시료(정화토)는 여과 장치로 고액분리를 후 열풍 건조기(dry oven) 에서 건조하였으며, 오염 농축토와 정화토의 무게를 각각 측정하였다. 토양에 함유된 중금속을 효과적으로 농축시키기 위해 아래의 표와 같은 조건으로 총 3회 반복하였다.

<표 2-20> 부유선별 시험조건

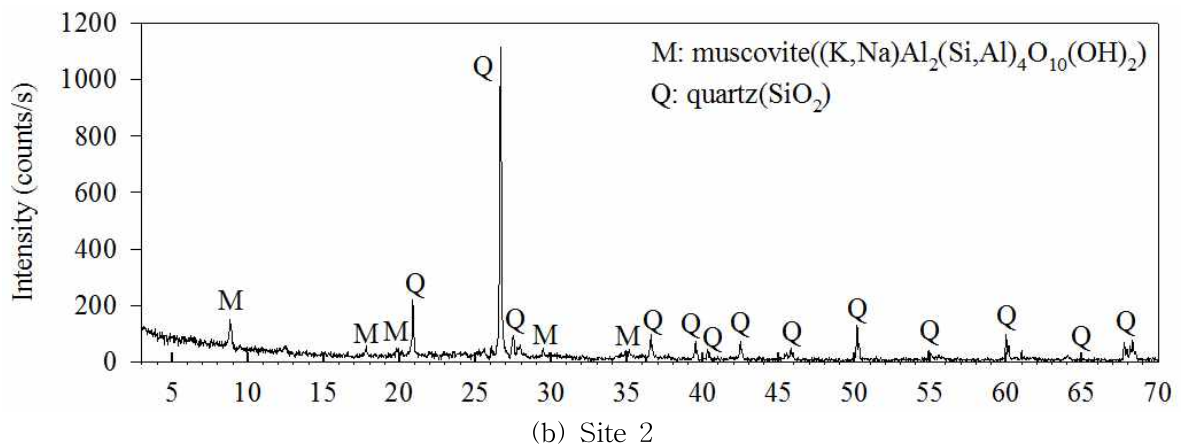
순번	pulp density (%)	stirring speed (rpm)	input rate of air (L/min)	collector-1 (g/ton)	collector-2 (g/ton)	foaming-agent (ppm)
1	25	1,200	4	40	80	40
2	-	1,200	4	40	80	40
3	-	1,200	4	-	-	20
4	-	900	2	-	-	-

○ 부유선별 조건에 따른 시험결과

각 시료에 대하여 XRD 분석을 실시한 결과 Site 1에서는 점토광물인 버미큘라이트와 백운모, 석영 그리고 장석 등이 검출되었다. Site 2에서는 백운모와 석영만 검출 되었다. Site 1에서 검출되었던 버미큘라이트와 장석이 Site 2시료에서 검출되지 않은 원인은 Site 2시료는 전체 토양을 대상으로 분쇄를 하였기 때문에 상대적으로 함량이 높은 석영과 백운모만 검출되고 미량으로 함유되어있던 버미큘라이트와 장석은 검출되지 않은 것으로 판단되며 이러한 광물들은 주로 75-35 μ m 구간의 입도에 주로 분포되는 것을 확인하였다. 또한 중금속이 함유된 광물들이 XRD 분석에서 검출되지 않는 원인은 XRD 분석의 정량한계인 5% 이하로 존재하기 때문에 불검출된 것으로 판단된다.



(a) Site 1



(b) Site 2

<그림 2-61> 조건별 토양시료에 대한 XRD 분석결과

00제련소 중금속 오염토양을 대상으로 함유된 광물의 조성에 따른 함량을 정량적으로 확인하기 위해 XRF분석을 실시하였다. 그 결과, 토양의 주요 구성성분은 Al_2O_3 와 SiO_2 의 함량은 각각 18.25%, 56.01%로 전체 토양성분의 74.26%를 구성하고 있는 것으로 확인되었다. 중금속 성분의 함량은 Cr_2O_3 0.026%, CuO 0.111%, ZnO 0.393%, CdO 0.037% 그리고 PbO 0.091%로 확인되었으며, 토양오염우려기준 2지역과 비교하였을 때 상대적으로 높은 함량의 중금속이 함유되어 있는 것으로 확인되었고 SO_3 가 0.563%로 함유된 것으로 보았을 때 위와 같은 중금속들은 Sulfur와 결합된 광물로 존재할 것으로 판단된다. 따라서 부유선별을 이용하여 중금속을 농축시킬 경우 효과적으로 농축 및 분리가 가능할 것으로 예상된다.

<표 2-21> Raw 토양의 XRF 분석결과

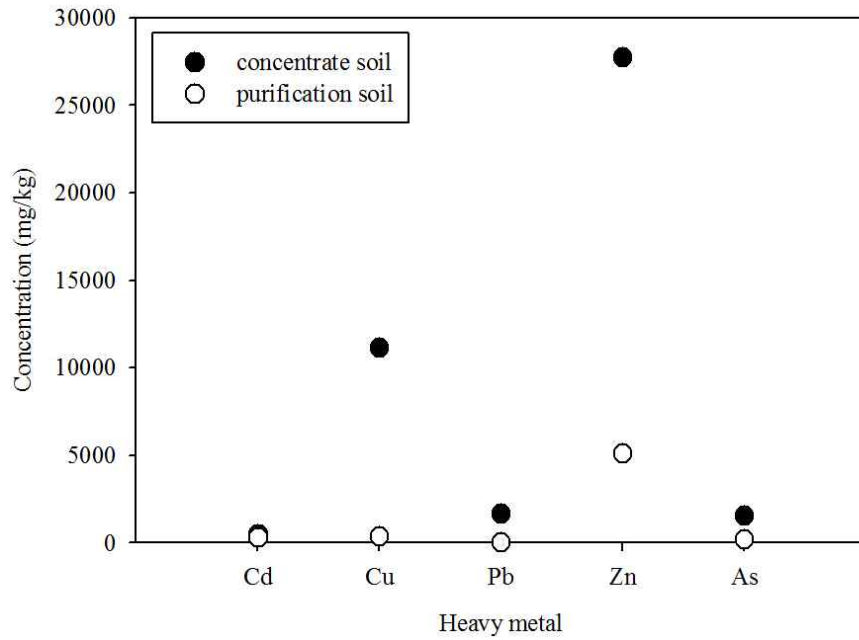
No.	Compound Name	Conc.(%)	No.	Compound Name	Conc.(%)
1	Na ₂ O	0.679	13	Co ₃ O ₄	0.018
2	MgO	1.73	14	CuO	0.111
3	Al ₂ O ₃	18.25	15	ZnO	0.393
4	SiO ₂	56.01	16	Rb ₂ O	0.023
5	P ₂ O ₅	0.113	17	SrO	0.014
6	SO ₃	0.563	18	ZrO ₂	0.029
7	K ₂ O	4.171	19	Nb ₂ O ₅	0.03
8	CaO	1.953	20	CdO	0.037
9	TiO ₂	0.716	21	BaO	0.055
10	Cr ₂ O ₃	0.026	22	CeO ₂	0.00
11	MnO	0.195	23	PbO	0.091
12	Fe ₂ O ₃	5.724			

부유선별 후 분리된 오염 농축토와 정화토를 건조 후 무게비를 측정하였다. 선별된 입도에 관계 없이 부유선별 후 측정된 오염 농축토와 정화토의 무게비는 유사하게 나타났으며, 오염 농축토 3%, 정화토 96%의 비율로 선별이 이루어짐을 확인하였다.

<표 2-22> Raw 토양의 XRF 분석결과

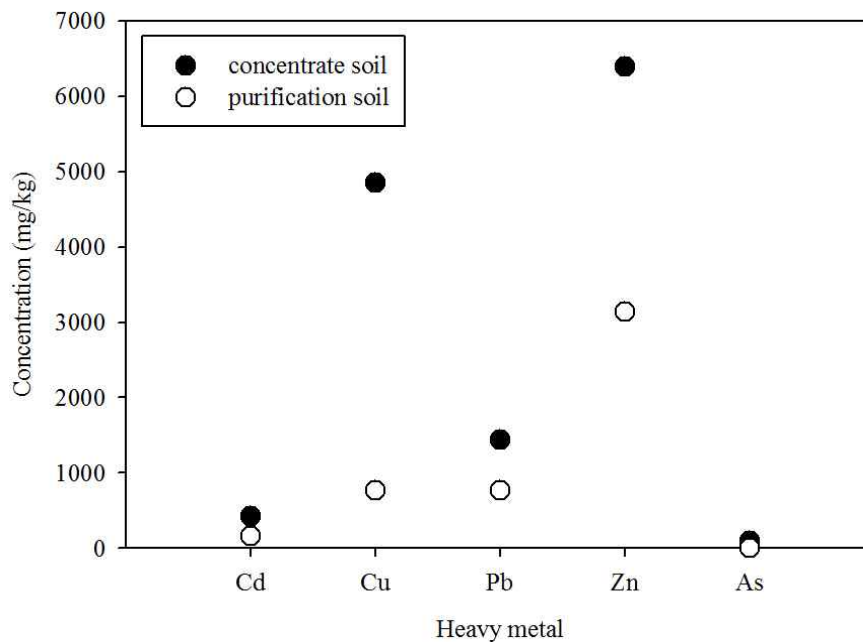
시료	Site 1 (g)	Site 2 (g)
오염 농축토	15.35	15.00
정화토	480.86	476.61
합계	496.21	491.61

각 조건별 오염 농축토와 정화토의 중금속함량을 분석한 결과, Site 1에서 오염 농축토의 중금속 함량은 Cd 470.1mg/kg, Cu 11,135.7mg/kg, Pb 1,655mg/kg, Zn 27,739.0mg/kg, As 1,553.6mg/kg으로 각각 농축되었다. 정화토에서의 중금속 함량은 Cd 307.9mg/kg, Cu 333.3mg/kg, Zn 5,073.7mg/kg, As 176.3mg/kg으로 확인되었으며 Pb의 경우 불검출 되어 오염 정화토에 모두 농축된 것으로 판단된다.



<그림 2-62> 부유선별 결과(Site 1)

Site 2에서 오염 농축토의 중금속 함량은 Cd 424.7mg/kg, Cu 4,850.1mg/kg, Pb 1,432.5mg/kg, Zn 6,392.7mg/kg, As 95.0mg/kg으로 각각 농축되었으며, 정화토에서는 Cd 164.3mg/kg, Cu 771.7mg/kg, Pb 768.3mg/kg, Zn 3,142.5mg/kg으로 확인되었으며, As의 경우 오염 농축토에 모두 농축되어 정화토에서는 불검출이 되었다.



<그림 2-63> 부유선별 결과(Site 2)

원 토양 대비 부유선별에서 회수된 오염 농축토와 정화토의 주요 구성성분의 변화를 확인하기 위해 XRF 분석을 실시하였다. 그 결과, 주요 구성성분인 Al_2O_3 와 SiO_2 의 함량의 변화는 크게 변하지 않았다. 반면, 중금속 원소들의 변화는 오염 농축토와 정화토에서 차이를 보였다. CuO 의 경우 원 토양에 비해 함량이 0.111%에서 0.459%로 약 4배 이상 증가하였으며, 정화토에서는 0.098%로 감소하였다. ZnO 의 경우 오염농축토에는 0.727%로 약 2배 이상 농축되었으며 정화토에서는 약간 감소하였다. As_2O_3 는 0.021%로 농축되었으며, 정화토에서는 검출되지 않았다. CdO 의 경우 원 토양에 비해 약 1.1배 함량이 증가하였으며, 정화토에서는 함량이 조금 감소하였다. SO_3 는 0.563%에서 0.942%로 증가하였으며, 정화토에서는 0.382%로 나타났다. 이와 같이 S 성분의 거동으로 보아 부유선별에 의한 Sulfur와 결합된 중금속들의 농축이 부유선별을 통해 가능할 것으로 판단된다.

<표 2-23> Raw 토양의 XRF 분석결과

단위 : %

No.	Compound Name	raw soil	concentrate soil	purification soil
1	Na ₂ O	0.679	0.638	0.743
2	MgO	1.73	1.879	1.647
3	Al ₂ O ₃	18.25	20.31	18.00
4	SiO ₂	56.01	51.31	59.53
5	P ₂ O ₅	0.113	0.149	0.117
6	SO ₃	0.563	0.942	0.382
7	K ₂ O	4.171	4.201	4.099
8	CaO	1.953	2.319	1.750
9	TiO ₂	0.716	0.938	0.646
10	Cr ₂ O ₃	0.026	0.021	0.023
11	MnO	0.195	0.234	0.161
12	Fe ₂ O ₃	5.724	8.348	5.285
13	Co ₃ O ₄	0.018	0.032	0.017
14	CuO	0.111	0.459	0.098
15	ZnO	0.393	0.727	0.342
16	Ga ₂ O ₃	-	0.004	0.003
17	As ₂ O ₃	-	0.021	-
18	Rb ₂ O	0.023	0.027	0.02
19	SrO	0.014	0.017	0.014
20	ZrO ₂	0.029	0.019	0.025
21	Nb ₂ O ₅	0.03	0.004	0.002
22	CdO	0.037	0.055	0.03
23	BaO	0.055	0.061	0.05
24	CeO ₂	0.00	0.000	0.000
25	WO ₃	-	-	0.049
26	PbO	0.091	0.159	0.097

㉔ 세척수 응집시험

35 μ m 이하 토양을 탈수하여 액상으로 분리된 세척수를 대상으로 중금속 응집시험을 수행하였다. 응집제는 PAC와 $Al_2(SO_4)_3$ 를 이용하여 최적 응집제 주입량 및 농도를 선정하고자 하였으며, 응집시험시 교반속도는 100rpm (5min) $\rightarrow$ 30rpm (15min)으로 하였다.

<표 2-24> PAC조건에 따른 중금속 제거효율

PAC 농도 선정시험

구분 (%)	Cu (mg/L)		As (mg/L)		Zn (mg/L)		Ni (mg/L)		Cd (mg/L)		Pb (mg/L)	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
0.1	139.12	43.23	83.28	31.26	81.25	19.88	11.21	0.00	0.00	0.00	299.45	64.32
0.5		22.65		21.32		16.22		0.00		0.00		39.12
1.0		13.23		15.65		13.65		0.00		0.00		26.65
1.5		13.01		15.11		13.13		0.00		0.00		26.11
2.0		12.84		14.89		12.78		0.00		0.00		25.11
3.0		12.11		14.54		12.71		0.00		0.00		24.12

PAC 주입량 선정시험

구분 (mL)	Cu (mg/L)		As (mg/L)		Zn (mg/L)		Ni (mg/L)		Cd (mg/L)		Pb (mg/L)	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
0.3	139.12	26.65	83.28	35.65	81.25	16.23	11.21	0.00	0.00	0.00	299.45	45.65
0.5		21.32		26.23		15.88		0.00		0.00		41.65
0.8		18.35		20.11		14.66		0.00		0.00		36.12
1.0		13.23		15.65		13.65		0.00		0.00		26.65
1.2		13.01		15.45		13.61		0.00		0.00		26.11
1.5		12.84		15.01		13.11		0.00		0.00		25.78

<표 2-25> $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 조건에 따른 중금속 제거효율

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 농도 선정시험

구분 (%)	Cu (mg/L)		As (mg/L)		Zn (mg/L)		Ni (mg/L)		Cd (mg/L)		Pb (mg/L)	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
0.1	139.12	49.12	83.28	39.21	81.25	17.12	11.21	0.00	0.00	0.00	299.45	89.32
0.5		35.12		23.23		15.78		0.00		0.00		61.29
1.0		24.65		19.11		13.65		0.00		0.00		48.78
1.5		19.32		15.65		8.11		0.00		0.00		35.65
2.0		18.23		15.11		8.01		0.00		0.00		35.11
3.0		17.65		14.32		7.84		0.00		0.00		31.65

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 주입량 선정시험

구분 (mL)	Cu (mg/L)		As (mg/L)		Zn (mg/L)		Ni (mg/L)		Cd (mg/L)		Pb (mg/L)	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
0.3	139.12	49.32	83.28	30.65	81.25	13.22	11.21	0.00	0.00	0.00	299.45	73.26
0.5		33.21		21.78		10.89		0.00		0.00		68.98
0.8		19.32		15.65		8.11		0.00		0.00		65.15
1.0		19.11		15.13		8.01		0.00		0.00		63.66
1.2		18.45		14.31		7.84		0.00		0.00		54.65
1.5		18.11		14.11		7.66		0.00		0.00		54.32

㉮ 연속공정 시험

○ 시험조건

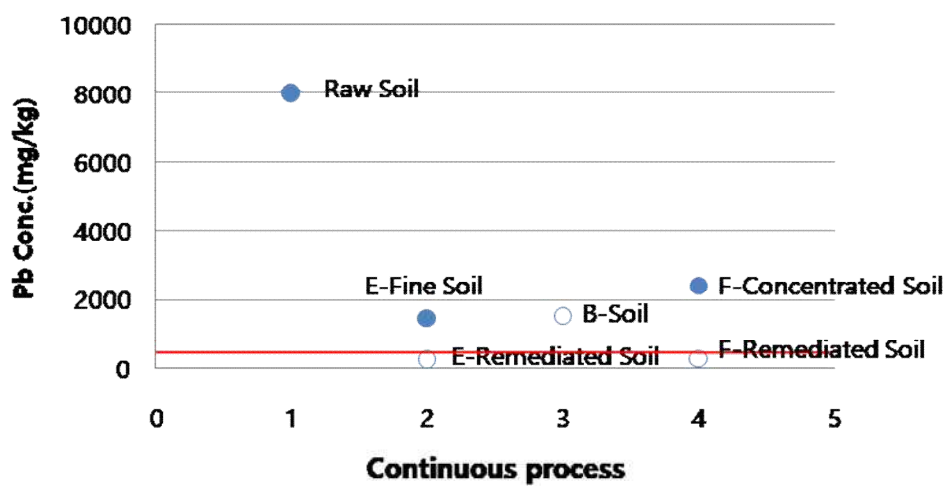
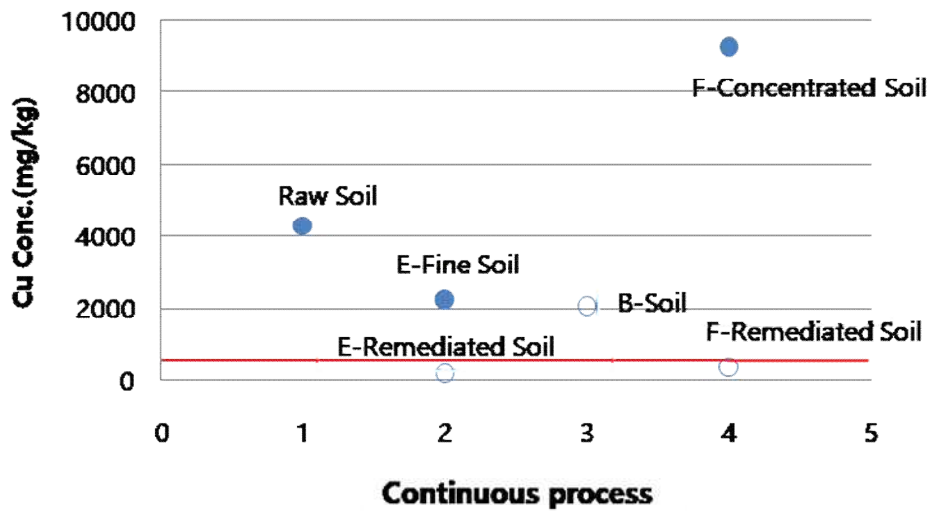
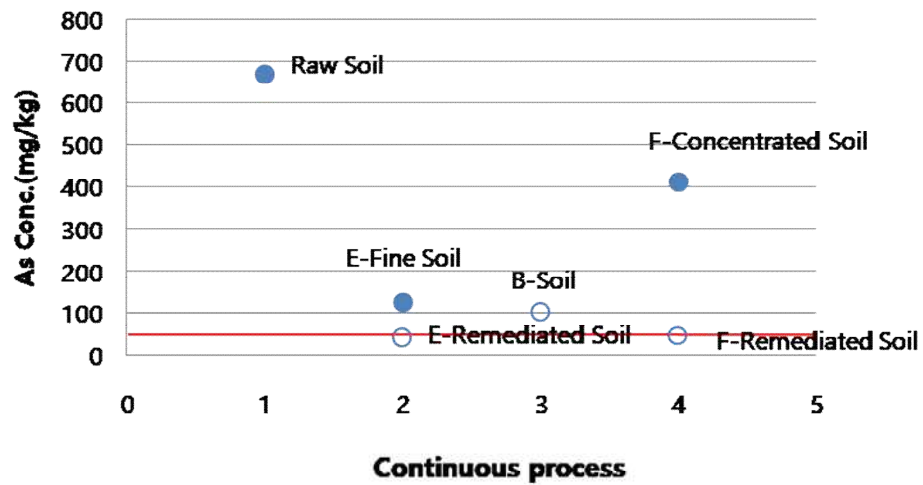
고압세척, 싸이클론, 표면분쇄, 부유선별의 공정이 각각 이루어졌을 때와 연속적으로 수행되었을 때를 비교하기 위하여 연속공정을 위해 설치된 장비를 이용하여 연속공정을 수행하였다. 연속공정은 고압세척 → 표면분쇄 → 부유선별의 순으로 수행되었다.

○ 연속공정에 따른 시험결과

각각 수행된 상기 결과를 바탕으로 고압 파쇄(세척)와 표면분쇄, 부유선별의 과정을 연속적으로 수행하였다. E-Remediated Soil은 고압 세척 후 정화된 토양이고, E-Fine Soil은 고압세척으로 분리되어 나온 미세토(0.75mm이하)이다. B-Soil은 표면분쇄(볼밀)를 수행한 토양이며 F-Remediated Soil은 부유선별이 수행된 정화토, F-Concentrated Soil은 농축토이다. 먼저, 정화의 과정이 개별 수행된 것과 연속 공정의 차이를 알아보기 위하여 0.05M의 옥살산을 공통적으로 사용하였다. 기존의 개별 수행과정의 결과를 이용하여 1차 고압 세척만으로도 토양오염 우려기준을 하회하는 비소와 구리, 납을 연속공정의 과정과 비교해 보고자 하였다.

고압 세척의 과정이 수행된 E-Remediated Soil은 2지역 우려기준을 하회하여 기준치를 충족하였다. 이 때, 0.075mm 이하 미세토의 오염 정화율을 높이하고자 표면분쇄(볼밀)의 과정과 부유선별의 과정이 연속적으로 수행되었다.

표면분쇄가 수행된 토양을 부유선별 하였을 때, 부유선별 후 정화된 토양은 비소 46.45 mg/kg, 구리 379.5 mg/kg, 납 281.4 mg/kg로, 이는 모두 토양오염우려기준 2지역을 충족하는 값이다. 위 결과를 통하여 연속공정 과정이 수행되면 미세토의 정화율이 상승되어 토양의 이용률은 상승하고, 폐기량은 감소할 수 있음을 알 수 있다.



<그림 2-64> 연속공정을 통한 중금속 농도 변화

(3) 적용설계기준 검토

① 환경기준 검토

중국토양환경보호표준은 2 부분으로 구성하고 있다. 각각 토양환경품질표준과 토양 모니터링 규범방법표준. 이중 가장 기초한 것은 1995년 실시한 《토양환경품질표준》 이고 지금도 이어지고 있다. 2016년 3월 10일 중국환경부가 《중화인민공화국환경보호법》을 관철하기 위하여 생태환경을 보호하고 인체건강을 보장하기 위하여 또는 토양오염 예방관리법을 입법, 제정하고 토양오염예방관리 행동계획을 실시하기 위하여 《토양환경품질표준》(GB 15618-1995)을 수정을 결정하고 토양환경보호표준 체계의 건설을 강화하였다. 현재 표준편제 기관이 《농업용지 토양환경 품질표준》 《건설부지 토양오염 리스크 선별 지도치》 및 《토양환경품질평가기술규범》 세 가지 표준의 초안을 완성하여 공개적 의견을 응모하고 있다. 중국의 기준 및 표준의 분류체계는 다음과 같다.

<표 2-26> 중국의 기준 및 표준분류

구 분	내 용
GB	강제적 국가표준
GB/T	비강제적 국가 표준
GB/Z	국가 표준화 지도적 기술지침
HJ	강제적 환경보호 표준
HJ/T	비강제적 환경보호 표준
HJ/Z	환경보호 표준화 지도적 기술지침

토양 규정은 품질기준 5종, 기술표준 92종으로 구성되어 있다. 품질기준은 토양환경품질기준을 포함하는 5종으로 구성되어 있고, 기술표준은 오염부지조사, 위험성평가, 부지모니터링, 토양정화기술지침 등의 기술지침 4종과, 토양측정법 43종, 그리고, 토양분석법 43종으로 구성되어 있으며, 토양, 오염부지 술어 2종이 있다.

<표 2-27> 중국토양환경보호 표준 및 관련 지침

기준 유형	실행 날짜	기준 명칭	기준 번호
토양환경 품질기준	2007/08/01	전사회 부지 토양 환경 품질 평가 기준(임시 시행)	HJ 350-2007
	2007/02/01	비닐하우스 야채 생산 토양 환경 품질 평가 기준	HJ 333-2006
	2007/02/01	식용 농산물 생산 토양 환경 품질 평가 기준	HJ 332-2006
	2000/12/01	모의 개방적 부지의 토양 속에서 잔류된 방사성 오염물 함량 기준	HJ 53-2000
	1996/03/01 2009/07/15	토양 환경 품질 기준 토양 환경 품질 기준(수정/4차개정)	GB 15618-1995 GB 15618-2009
토양규범적 모니터링 방법기준	2016/08/01	토양과 침적물, PAHs의 측정, 가스 크로마토그래피-질량 분석법	HJ HJ 805-2016
	2016/08/01	토양의 8 가지 능동소자의 측정, DTPA 추출-ICP 발광 스펙트럼 기술	HJ 804-2016
	2016/08/01	토양과 침적물 12 가지 금속 원소의 측정, 왕수의 추출-ICP발광 스펙트럼 기술	HJ 803-2016
	2016/08/01	토양 전도율의 측정, 전극법	HJ 802-2016
	2016/03/01	토양과 침적물, PAHs의 측정, 고성능액체크로마토 그래피 기술	HJ 784-2016
	2016/03/01	토양과 침적물, 유기물의 추출, 가압 유체 추출 기술	HJ 783-2016
	2016/02/01	토양과 침적물, 무기 원소의 측정, 과장분산형 형광 X-ray 형광스펙트럼 기술	HJ 780-2015
	2015/07/01	토양 산화 환원 전위 기술	HJ 746-2015
	2015/07/01	토양 시안화물과 전시안의 측정, 분광광도법	HJ 745-2015
	2015/07/01	토양과 침적물, PCBs의 측정, 가스 크로마토그래피-질량 분석법	HJ 743-2015
	2015/07/01	토양과 침적물 휘발성 유기물의 측정, 헤드스페이스 기체크로마토그래피법	HJ 742-2015
	2015/07/01	토양과 침적물 휘발성 방향형 탄화수소 헤드스페이스 기체크로마토 그래피법	HJ 741-2015
	2015/04/01	토양과 침적물 베릴륨의 측정, 흑연로 AAS기술	HJ 737-2015
	2015/04/01	토양과 침적물, 휘발성 염류탄화수소의 측정, 헤드스페이스/가스 크로마토그래피-질량 분석법	HJ 736-2015

<계속>

기준 유형	실행 날짜	기준 명칭	기준 번호
토양규범적 모니터링 방법기준	2015/04/01	토양과 침적물 휘발성 염류탄화수소의 측정, 퍼지-트랩/가스 크로마토그래피-질량 분석법	HJ 735-2015
	2015/01/01	토양 품질, 총질소의 측정, 켈달법	HJ 717-2014
	2014/12/01	토양 유효인산의 측정, 탄산수소 나트륨추출-Mo-Sb반분광광도법	HJ 704-2014
	2014/12/01	토양과 침적물, 페놀류 화학물의 측정, 가스 크로마토그래피	HJ 703-2014
	2014/07/01	토양 유기 탄소의 측정, 연소 산화 비분산적외선 분석법	HJ 695-2014
	2014/07/01	오염 부지 술어	HJ 682-2014
	2014/07/01	오염 부지 토양 정화 기술 설명 지침	HJ25.4-2014代替 HJ/T 25-1999
	2014/07/01	오염 부지 위험 평가 기술 설명 지침	HJ25.3-2014 代替HJ/T 25-1999
	2014/07/01	부지 환경 모니터링 기술 설명 지침	HJ25.2-2014 代替HJ/T 25-1999
	2014/07/01	부지 환경 조사 기술 설명 지침	HJ25.1-2014 代替HJ/T 25-1999
	2014/02/01	토양과 침적물 수은, 비스, 셀렌, 비스무트, 스티보늄의 측 정, 마이크로파 시료 용해 기술/원자 AFS(원자 형광법)	HJ 680-2013
	2014/02/01	토양과 침적물 아크롤레인, 아크릴로나이트릴, 아세토 나이트릴의 측정, 헤드스페이스-가스 크로마토그래피	HJ 679-2013
	2013/09/01	토양 유기 탄소의 측정, 연소 산화-적정법	HJ 658-2013
	2013/09/01	토양과 침적물 다이옥신류의 측정, 동위 원소의 회석/ 고해상 가스크로마토그래피-저해상질량 분석법	HJ 650-2013
	2013/09/01	토양 교환성 산도의 측정, 염화 칼륨 추출-적정법	HJ 649-2013
	2013/07/01	토양과 침적물 휘발성 유기물의 측정, 헤드스페이스/가스크로마토그래피-질량 분석법	HJ 642-2013
	2012/06/01	토양 수용성과 산용성 유산염의 측정, 중량 분석법	HJ 635-2012
	2012/06/01	토양 암모니아질소, 아질산염 질소의 측정, 염화칼륨 용액 추출-분광광도법	HJ 634-2012
	2012/03/01	토양 총인의 측정, 알칼리 용융 Mo-Sb 반분광광도법	HJ 632-2011
	2012/03/01	토양 교환성 산도의 측정, 염화바륨 추출-적정법	HJ 631-2011
	2011/10/01	토양 유기 탄소의 측정, 중크롬산칼륨 산화-분광광도법	HJ 615-2011
	2011/10/01	토양 테트라민의 측정, 가스크로마토그래피 기술	HJ 614-2011

<계속>

기준 유형	실행 날짜	기준 명칭	기준 번호
토양규범적 모니터링 방법기준	2011/10/01	토양 건물과 수분의 측정, 중량 분석법	HJ 613-2011
	2011/06/01	토양과 침적물 휘발성 유기물의 측정, 퍼지-트랩/가스 크로마토그래피-질량 분석법	HJ 605-2011
	2009/11/01	토양 총크롬의 측정, 불꽃 원자 흡수 분광광도법	HJ491-2009代替 GB/T 17137-1997
	2009/04/01	토양과 침적물 다이옥신류의 측정, 동위 원소 회석 고 해상 가스크로마토그래피-고해상질량 분석법	HJ 77.4-2008
	2004/12/09	토양 환경 모니터링 기술 규범	HJ/T 166-2004
	2003/02/01	토양 품질 어휘	GB/T 18834-2002
	1998/05/01	토양 총비소의 측정, 칼륨보로하이드라이드-초산은 분광광도법	GB/T 17135-1997
	1998/05/01	토양 품질 납, 카드뮴의 측정, KI-MIBK 추출 불꽃 원자 흡수 분광광도법	GB/T 17140-1997
	1998/05/01	토양 품질 총수은의 측정, 차가운 원자 흡수 분광광도법	GB/T 17136-1997
	1998/05/01	토양 품질, 납, 납, 카드뮴의 측정, 흑연로 원자 흡수 분광광도법	GB/T 17141-1997
	1998/05/01	토양 품질, 총비소의 측정, 아이에틸다이티오카바민산은(Ag-DDTC) 분광광도법	GB/T 17134-1997
	1998/05/01	토양 품질, 구리, 아연의 측정, 불꽃 원자 흡수 분광광도법	GB/T 17138-1997
	1998/05/01	토양의 품질, 니켈의 측정, 불꽃 원자 흡수 분광광도법	GB/T 17139-1997
	1994/01/15	토양 품질, 디디티와 HCHs 의 측정, 가스크로마토 그래피 기술	GB/T 14550-93

(4) 질적 성과 달성 정도

중국토양환경보호 표준 및 지침은 토양환경품질 건설용지 토양 오염 리스크 관리 및 통제표준을 기준으로 한다. 이는 《중화인민공화국 환경보호법》을 관철하여 실행에 옮기고, 건설용지의 토양환경 감독 관리를 강화하며, 오염 토지가 인체 건강에 미치는 리스크를 관리 및 통제하여 사람이 거주하는 환경의 안전을 보장하기 위해 제정되었다.

<표 2-28> 중국토양환경보호 표준 및 지침

번호	오염물항목	CAS 번호	스크리닝값		관제값	
			제1종 부지	제2종 부지	제1종 부지	제2종 부지
중금속과무기물						
1	비소	7440-38-2	20	60	120	140
2	카드뮴	7440-43-9	20	65	47	172
3	크롬(헥사)	18540-29-9	3.0	5.7	30	78
4	구리	7440-50-8	2,000	18,000	8,000	36,000
5	납	7439-92-1	400	800	800	2,500
6	수은	7439-97-6	8	38	33	82
7	니켈	7440-02-0	150	900	600	2,000
중금속과무기물						
1	안티몬	7440-36-0	20	180	40	360
2	베릴륨	7440-41-7	15	29	98	290
3	코발트	7440-48-4	20	70	190	350
4	메틸수은	22967-92-6	5.0	45	10	120

본 기준에서의 부지는 다음과 같다.

1. 제1종 부지: GB 50137에서 규정한 도시 건설용지의 거주용지(R), 공공관리와 공공서비스용지의 초·중·고교용지(A33), 의료위생용지(A5)와 사회복지시설용지(A6) 및 공원녹지(G1)의 지역사회 공원 또는 어린이공원용지 등을 포함한다.

제2종 부지: GB 50137에서 규정한 도시 건설용지의 공업용지(M), 물류창고용지(W), 상업시설용지(B), 도로교통시설용지(S), 공공시설용지(U), 공공관리와 공공서비스용지(A)(A33, A5, A6 제외) 및 녹지와 광장용지(G)(G1의 지역사회 공원 또는 어린이공원용지는 제외) 등을 말한다.

본 기준에서 스크리닝 값은 우리나라의 토양오염 우려기준과 같은 맥락의 기준으로 제 1종 부지와 제 2종 부지는 각각 1지역, 2지역과 같이 지역적 사용 목적에 따라 구분되는 기준이다. 관제값은 국가 차원에서 기준으로 정한 통제 표준이 아닌 각 지방자치단체에서 정한 값으로 지역에 따라 값이 상이하다. 본 연구에서는 스크리닝 값 제 2종 부지를 기준으로 하였다.

<표 2-29> 00제련소 결과를 이용한 한국 및 중국 토양환경보호 기준 비교

시 료 명	As(mg/kg)				Cu(mg/kg)				Pb(mg/kg)			
	토양오염우려 기준 (한국)		중국토양 환경보호 표준 및 지침 (중국)		토양오염우려 기준 (한국)		중국토양 환경보호 표준 및 지침 (중국)		토양오염우 려기준 (한국)		중국토양 환경보호 표준 및 지침 (중국)	
	1 지역	2 지역	제 1종 부지	제 2종 부지	1 지역	2 지역	제 1종 부지	제 2종 부지	1 지역	2 지역	제 1종 부지	제 2종 부지
	25	50	20	60	150	500	2,000	18,000	200	400	400	800
Raw Soil	669.07				4,300.1				7,987.4			
E-Re media ted Soil	41.79				196.5				261.4			
E-Fin e Soil	127.22				2,231.7				1,471.8			
B-Soi l	103.23				2,095.1				1,541.8			
F-Re media ted Soil	46.45				379.5				281.4			
F-Co ncent rated Soil	411.58				9,242.7				2,413.2			

상기 데이터는 고압 파쇄(세척)와 표면분쇄, 부유선별의 과정이 연속적으로 수행된 연속공정의 결과로써, E-Remediated Soil은 고압 세척 후 정화된 토양이고, E-Fine Soil은 고압세척으로 분리되어 나온 미세토(0.75mm이하)이다. B-Soil은 표면분쇄(볼밀)를 수행한 토양이며 F-Remediated Soil은 부유선별이 수행된 정화토, F-Concentrated Soil은 농축토를 의미한다.

먼저, 정화의 과정이 각각 수행된 것과 연속 공정의 차이를 알아보기 위하여 이전에 수행되었던 결과 중 0.05M의 옥살산을 사용하였을 때 1차 고압 세척만으로도 토양오염우려기준을 하회하는 비소와 구리, 납을 중점적으로 보고자 하였다. 고압 세척의 과정이 수행된 E-Remediated Soil은 중국의 제 2종 부지 값 뿐만 아니라 한국의 2지역 우려기준을 하회하였다. 이 때, 0.075mm 이하 미세토의 오염 정화율을 높이고자 표면분쇄의 과정과 부유선별의 과정이 연속적으로 수행되었다.

표면분쇄(볼밀)가 수행된 토양을 부유선별 하였을 때, 정화된 토양 각각의 원소 농도는 비소

46.45 mg/kg, 구리 379.5 mg/kg, 납 281.4 mg/kg로 이는 모두 중국토양환경보호 표준을 충족하는 값이다.

위의 결과를 통하여 연속공정의 과정을 수행하였을 때, 고압세척 된 토양뿐만 아니라 미세토의 정화율이 상승될 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 중국토양환경보호 표준 및 지침의 스크리닝 값 제 2종 부지 뿐만 아니라 이 기준보다 낮은 한국의 토양오염우려기준까지 모두 충족하였음을 확인할 수 있다.

② 플랜트 제조기준 검토

중국의 경우 현재까지 토양정화설비에 대한 기준이 명확하게 마련되어있지는 않은 것으로 확인되었다. 이는 토양 정화작업과정 및 검수기준 등에 대한 세부규정사항이 마련되지않은 것과도 일맥상통한다고 할 수 있다. 다만, 1차적으로는 일반적인 제조기준에 따르는 것이 필요하다고 판단된다.

<표 2-30> 환경장비기계 제조 표준 규범

환경장비기계 제조규범표준	2013/10/01	기계제조 업체 안전생산 표준화 규범	AQ/T 7009-2013
	2010/08/27	기계제조업 안전생산 규범, 안전관리 기본 요구	DB 23/T1396.1-2010
	2010/08/27	기계제조업 안전생산 규범, 안전기술 기본 요구	DB 2 3/T1396.2-2010
	2010/10/19	기계제조 산업 안전생산 기본 요구	DB 33/789-2010
	2017	석유 기계제조 업체 안전생산 규범	SY/T 5445-2017
	1982/07/01	전공 패키지 장비 중의 도선 색	GB/T 2681-1981
	2002/05/01	정북기술설비의 안전	GB 4943-2001
	1998/09/01	정격 전압 450/750V 및 이하 폴리염화비닐 절연 케이블	GB 5023.1~5023.7-1997
	1998/08/01	도체 컬러 또는 숫자 표식	GB 7947-1997

③ 플랜트 제조 벤더 리스트

- 복건 용정 환보 주식 회사
- 절강 비달 환경 보호 과학 기술 주식 회사
- 북경벽수원 과학 기술 주식 회사
- 북경경시환보주식회사
- 과립환보장비주식회사
- 강소과행환보과학기술주식회사
- 강소일환집단주식회사
- 강소천우환보집단주식회사
- 절강중태환보장비주식회사
- 하남강녕특환보집단
- 애특극 지주 집단 주식 회사
- 강소금사환보과학기술주식회사

- 산동천찬환경보호주식회사
- 계적상덕환경자원주식회사
- 강소억금환보과학기술주식회사
- 격풍과학기술주식회사
- 북경시대도원환경과학기술주식회사
- 북경설적용과학기술주식회사
- 상해능교환보설비공장주식회사
- 상해봉투식집진부품주식회사
- 안휘국정환경보호에너지절약주식회사
- 료닝만화환경보호산업(집단)주식회사
- 하남중재환보주식회사
- 하남중신환보물류선비주식회사
- 화북지원환보주식회사
- 북경중능환과학기술발전주식회사
- 산동베르텔환보과학기술주식회사
- 항주홍원환보설비주식회사
- 샤먼산웨이스환보주식회사
- 대련조화과학기술발전주식회사

3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

가. 목표

본 연구의 핵심연구목표는 토양정화 플랜트 설계기술이며, 단위성과는 중금속 3종이상 복합 오염 처리, 오염정화 산물의 처리기준 충족, 처리입경한계 32 μ m 만족이며, 이를 통하여 정화 품질을 향상시키고 처리입경한계 확대를 통하여 토양 재활용율을 향상시키고 안전한 토양 환경을 조성함으로써 국민건강증진에 기여하는 데 있다.

나. 목표 달성여부

연구목표 및 달성여부는 표에 제시한바와 같으며, 특허, 실용신안등 산업재산권, 중국 기술 논증, 사업화 부문에서 목표대비 초과 달성을 이루었다.

<표 3-1> 핵심연구성과 정량목표 및 달성치

구분	핵심연구성과 (level1)		단위 성과 (level2)		정량목표		비고	
					목표치	달성치		
총괄	A 1차년도	토양정화	A-1	중금속 3종 이상 복합오염 처리	특허: 출원 1건 등록 건 보고서(테스트베드): 1건 보고서(정화공정): 1건	특허: 출원 1건 등록 1건 보고서(테스트베드): 1건 보고서(정화공정): 1건	달성 초과달성 달성 달성	
		플랜트 설계기술		A-2				오염정화 산물의 처리기준 충족
	B 2차년도	토양정화 플랜트 설계기술	B-1		중금속 3종 이상 복합오염 처리	특허: 출원 1건 등록 건 성능시험보고서: 건 설비용량보고서: 1건 공정도: 1건 설계시방서: 1건 신기술 신청: 1건 신규고용: 1인	특허: 출원 5건 등록 건 실용산안: 출원 5건 등록 4건 성능시험보고서: 1건 설비용량계산서: 1건 공정도: 1건 설계시방서: 1건 신기술신청: 1건 기술논증(중국): 1건 신규고용: 1인 매출액: 216백만원	초과달성 달성 초과달성 초과달성 달성 달성 달성 달성 초과달성 달성 초과달성
			B-2	오염정화 산물의 처리기준 충족				
			B-3	처리입경한계 32 μm 만족				
계					특허: 출원 1건 등록 건 성능시험보고서: 1건 설비용량보고서: 1건 공정도: 1건 설계시방서: 1건 신기술 신청: 1건 신규고용: 1인	특허: 출원 6건 등록 1건 실용산안: 출원 5건 등록 4건 성능시험보고서: 1건 설비용량계산서: 1건 공정도: 1건 설계시방서: 1건 신기술신청: 1건 기술논증(중국): 1건 신규고용: 1인 사업화: 216백만원	초과달성 초과달성 초과달성 초과달성 달성 달성 달성 달성 달성 초과달성 달성 초과달성	

4. 연구개발성과의 활용 계획 등

가. 연구개발성과의 활용 방안

본 연구에서 개발한 기술은 기존 오염 토양 처리와는 달리 입자표면분쇄기법과 부유선별 기술을 핵심으로 구성된 중금속 오염토양 세척플랜트 설계기술로 이를 기반으로 토양정화 신소비 시장을 확보하여 PMC, CM, 엔지니어링 영역의 정화공사 참여를 통한 국내사업 참여확대 및 해외사업 진출에 기여할 것으로 판단된다.

최근의 국내외 토양환경시장에서는 파일럿 요구가 증대되고 있고, 국내의 경우에도 불소오염토양의 사회적문제화, 다이옥신 오염토양의 파일럿 요구 등 그간의 토양정화시장에서 다루지 않았던 새로운 오염물질에 대하여 보다 고도화된 기술기반의 적용성 평가가 지속 요구되고 있다. 특히 핵심진출대상시장인 중국은 Lab-scale의 실험결과 및 중규모 파일럿 설비를 통한 성능확인인 사업참여를 위한 기본적인 요구사항에 해당한다.

이러한 국내외 시장특성을 고려한 시험체계의 구축은 각 공정별 단위시험 및 전체 공정의 연계시험이 가능할 뿐만 아니라, 이를 통하여 국내외 수요에 유연하게 대처함은 물론, 성공적 사업화의 기반이 될 것이다.

나. 사업화 계획

(1) 사업화 추진계획

토양정화의 사업화 방안은 공정설계, 적용성시험평가, 설비제공, 정화시공, 운영컨설팅 등의 기술제공을 기반으로 국내 및 해외시장에 적용할 예정이다.

본 연구개발 성과 활용 및 사업화 방안으로써, 국내의 경우 0.6t/h 규모의 연속/단일 공정 처리가 가능한 Pilot 체계(투입->이송->해쇄/표면분쇄(볼밀)->선별->표면분쇄(고압세척)->이송->선별->전분쇄->고도분급(사이클론)->부유선별)를 구축 완료하였고, 이를 바탕으로 최근 발주된 대형사업위주의 시험평가를 진행하였거나, 진행예정이며, 적용성 시험평가가 필수적으로 요구되는 토양세척기술의 기술적 접근성을 높임으로써, 성공적 사업화를 위한 다양한 사업기회 획득을 추진중에 있다.

1. 기초물성시험

1-1 광물특성(XRD)



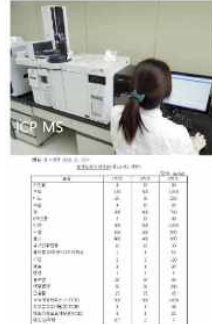
1-2 광물특성(XRF)



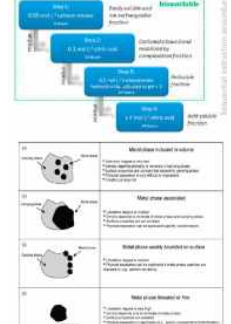
1-3 입도분석



1-4 오염분석



1-5 존재형태



2. 세척시험

2-1 산세척

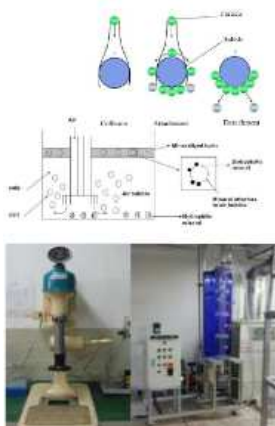


2-2 표면분쇄(고압세척)

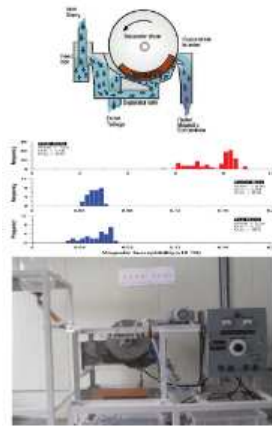


3. 선별시험

3-1 부유선별



3-2 자력선별



<그림 4-1> 적용성 시험절차



<그림 4-2> 국내 단독/연속공정 시험 설비(설치지역: 조선대학교)

해외의 경우 핵심진출대상국가인 중국사업의 활성화를 위하여 2018.12 북경에 현지법인 (자본금 500만위안/ 830백만원)을 설립 완료하여, 체계적인 사업발굴, 시험평가, 사업운영의 기틀을 마련하였다.

또한, 중국 생태환경부의 설립비준을 거쳐 중국과학원내 설립된 국가환경보호수은오염예방 관리센터(國家環境保護汞污染防治工程技術中心)와의 협약을 체결하고 0.6t/h 규모의 시험설비(Lab-Test 규모)를 설치하였으며, 국가중점사업인 국가선행6구지역에 기재된 귀주성 동인시 수은오염토양에 대한 정화시범사업에 참여하기 위하여 현재 3t/h 규모의 파일럿 설비를 현장에 설치, 2020년 2월부터 본격적인 시범운영을 시작할 예정이다.

본 사업은 국가 선행6구 지역으로서 중국 정부가 국가차원으로 추진중인 주요 6대사업중 하나이며, 본 건은 국가환경보호수은오염예방관리센터 및 귀주성 동인시정부와의 협력하에 진행중이다. 이와 같은 국가급 사업에 대한 국가기관과의 협력체계구축은 향후 주요 사업에 대한 기술실패성을 높일 뿐 아니라, 이를 바탕으로 3t/h 규모의 파일럿 설비를 통한 실적확보가 이루어진다는 점에서 향후 본격적인 사업화 추진에 있어 주요한 실적으로 활용될 것이다.



<그림 4-3> 중국 표면분쇄(고압세척) 시험 설비(설치지역: 중국과학원 북경연구센터)



<그림 4-4> 중국 귀주성 동인시 00 수은오염부지 시범사업 현장 시험평가



<그림 4-5> 기술논증평가결과 및 국가수은공정기술센터 협약체결

(2) 사업화 전략

<표 4-1> 사업화 전략 및 내용

구 분	구체적인 내용
형태/규모	- o 상용화 형태 : ~500Ton급/일, 처리한계 32마이크로 입경 범위의 토양세척 플랜트의 공정설계 및 공정제어기술 - o 수요처(국내) : 국방부, 코레일 및 산업단지 등 - o 수요처(국외) : 국유기업, 토양정화상위기업, 신규진출희망 상장기업
상용화 능력 및 자원 보유	- o 해당국가 지적재산권 등을 활용한 기술수출(본 연구관련 분야) - 국내 : 특허 1건 등록, 특허 1건 출원 - 미국 : 특허 1건 등록 - 중국 : 특허 3건 출원 중, 실용신안 4건 등록 - 베트남: 특허 1건, 실용신안 1건 출원 - o Lab scale/Pilot 설비 구축을 통한 시험평가기반 사업화 추진 - 국내 : 조선대학교에 Lab-scale설비 설치('19.5) / 0.6t/h 연속공정형 Pilot 설비 설치('19.12) - 중국 : 중국과학원 북경연구센터에 Lab-scale 설비 설치('19.9) - 중국용 3t/h 시험설비 제작완료('19.9) 및 시범적용('20.02) 예정 - o 중국진출 추진사항 - 중국 국무원기계공업연합회 기술논증 실시('18.4, 평가결과: 세계선진기술수준/중국시장부합) - 현지법인 설립완료('18.12, 자본금 500만위안, 830백만원) - 국가환경보호수은오염예방관리센터(國家環境保護汞污染防治工程技術中心) 협력서 체결('19.6)
상용화 계획 및 일정	- o 국내시장 상용화 방안 - 최근 발주 주요 대형사업에 대한 적용성 평가 실시 및 설계인자확보 기반의 사업화 추진 - o 중국시장 상용화 방안 - 현지오염부지에 대한 적용성평가/파일럿성능확인 기반의 사업화 추진 - 협력기관과의 사업발굴공유, 설비제공을 통한 실질협력모델 수립 - 추후 현지법인과 중국협력기업과의 중외합작기업 설립추진을 통한 영속적 사업기반 구축

	o 구체상용화(또는 예정) 안건(적용성평가/현장Pilot 평가후 본사업착수예정) <u>국내</u> - '19.5 00부지 토양오염설계용역 계약체결(216백만, 토양세척공정포함) - '19.9 00부지 토양오염세척 설비임대 계약체결(120백만, 3t/h규모) - '20.1 00제련소 토양오염세척설비 적용성평가 계약체결(20백만) - '20.1 00부대 토양오염세척설비 적용성평가 계약체결예정(30백만) <u>중국</u> - '20.01 귀주성 00부지 오염토양 현장Pilot시험평가 착수(3t/h 규모) - '20.03 산둥성 00부지 오염토양 현장Pilot시험평가 착수예정(3t/h 규모)
--	---

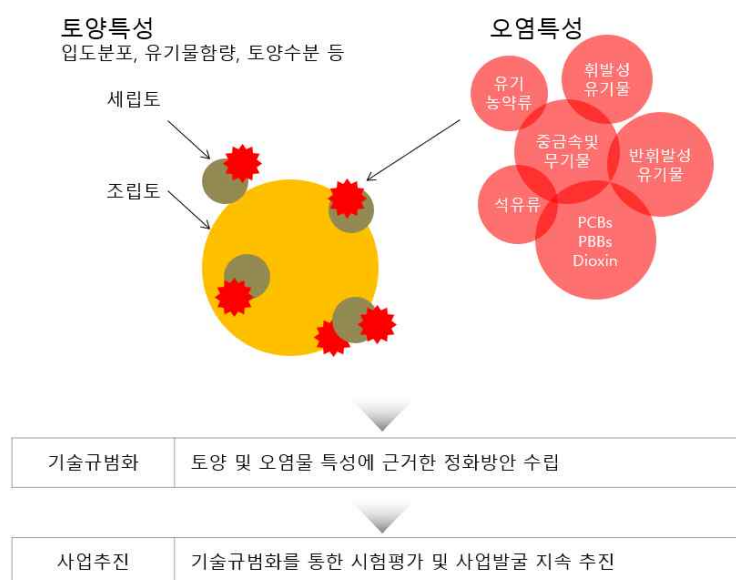
(3) 중국 기술사업화 전략

토양기술 현지화의 성공을 위하여, 중국 관계기관과 공동연구개발 및 공동 사업추진을 협의하여, 차별적 기술현지화를 도모한다. 범용적 5대기술의 기술 현지화(핵심공정 수출, 일반 공정 중국내생산 및 전체 시스템의 중국 관련규격화)를 통하여 시장요구에 대응한다.



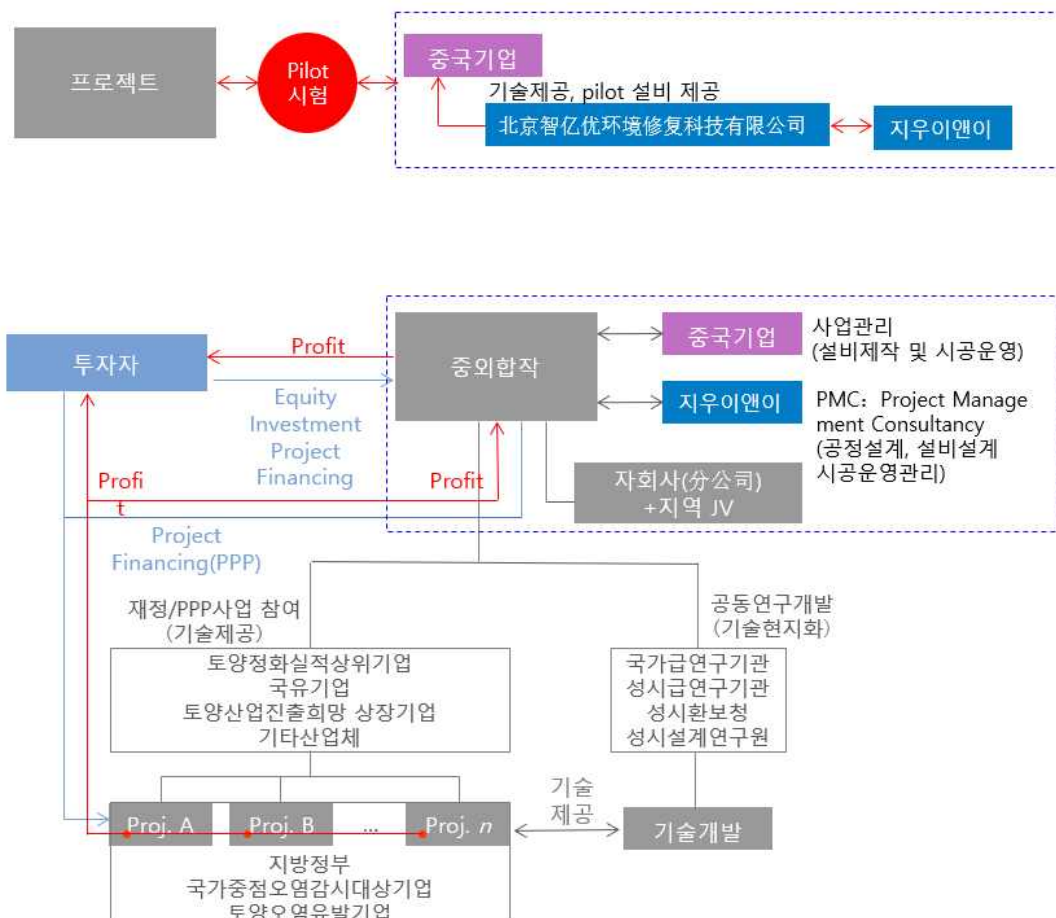
<그림 4-6> 기술 현지화 전략

또한, 사업 대응능력 강화를 위하여 각 오염원의 설계 파라미터 확보 및 공정 수립이 사전 요구되는바, 85종에 달하는 중국 오염물질의 대응능력 향상을 위하여 오염특성 및 토양 특성별 기술규범화를 실시하여 각 현장별 조건에 부합하는 설계방안 도출능력을 수립한다.



<그림 4-7> 기술 규범화 전략

본 연구기관의 중국현지법인기업을 통한 직접기술협력 및 향후 중외합작설립을 통한, 프로젝트별 설계, 시공, 운영 및 사업관리를 수행하여 영속적인 사업화를 추진한다.



<그림 4-8> 기술 사업화 전략

(4) 주요 국내외 추진현황

앞서 기술한 주요 사업화 전략에 따라 현재까지 국내외 추진중인 주요사업 현황은 다음과 같다.

<표 4-2> 주요 사업화 추진현황

구분	국가	지역	발주처/ 협력기관	오염물	진행현황	비고
국외	중국	귀주성 동인시	국가수은센터	Hg,As,Sb 등	Lab Test 완료 MOU 체결완료 현장시험중(3t/h 설비)	
		산둥성 동영시	중국석화	TPH, Pb 등	Lab Test 진행중 현장시험준비중(3t/h 설비) MOU 협의중 (동인시 완료후 진행)	
	베트남	동나이성	국방부화학국	다이옥신	MOU 협의중 (파일럿 성공조건부참여협의)	
국내		00비축기지	00공사	F	설계용역 계약체결완료	
		00사격장	00시	Pb	설비임대계약 체결완료 (5t/h설비)	
		미군00부대	환경부	Pb,Cu,Zn	Lab Test 1차완료 Lab Test 2차 준비중	
		국군00부대	환경부	F, BTEX, T PH	Lab/Pilot Test 계약 진행중 설계반영 협의중	
		00제련소	00군 /00제련소	Cu,Zn,Pb,As, Cd	Lab Test 완료 Lab Test 계약진행중	

(5) 투자 계획

<표 4-3> 투자 계획

(단위 : 백만원)

항 목		(2020년) 개발 종료 후 1년	(2021년) 개발 종료 후 2년	(2022년) 개발 종료 후 3년
매출원가		100	100	200
판매관리비		200	200	300
자본적 지출	토지	-		
	건물/구축물	-		
	기계 장치 등	200	200	200
자본적 지출 합계		500	500	700

* 자본적 지출은 자기조달 및 RnD자금, 해외협력기관의 매칭자금을 통하여 조달예정

다. 기대성과

(1) 기술적 측면

- 대규모 정화플랜트 설계기술의 확보는 사업대상 희망 국가인 중국이 그동안 적용해 오지 않았던 적극적 처리기술을 적용한 것으로써, 토양정화공정의 단위기술 경쟁력이 높은 국내기업이 116조원에 달하는 중국토양정화라는 신시장에 진출할 수 있는 좋은 기회임
- 국내기업의 주요공정 및 공정설계, 중국현지기업의 현지제작 등의 상호 협작을 통하여 중국내 토양시장 내에 국내기술을 활용한 기술표준화를 이룩함으로써 지속발전을 도모할 수 있음
- 기타 개발된 연구성과의 기술이전 및 사업화 추진

(2) 사회·경제적 측면

- 중국내 농지오염으로 인한 경제적 손실액은 3.2조원에 달하는 것으로 조사되었으며, 생산된 식량에서의 중금속 검출율은 30%를 상회하는 것으로 조사됨
- 이러한 상황에서 토양오염정화는 오염으로 인한 사회적 비용의 절감과 인체 위해도 저감 및 건강성의 회복에 의한 사회적 가치가 매우 높음

(3) 정책적 측면

- 국토의 16.1%가 오염되어 있고 농지오염이 전체 가용 경작지의 19.4%에 달하며, 공업지역 인근 토양오염율이 36.3%에 달하는 거대한 토양오염문제에 직면한 중국의 상황에 적합한 대규모 토양정화플랜트 설계기술의 확보는 중국의 토양정화정책과 연계하여 토양오염으로 인한 인체위해성을 억제하는데 크게 기여할 수 있을 것으로 판단됨

붙임 1. 참고문헌

1. B. Liu, X. Wang, H. Du, J. Liu, S. Zheng, 2016, International Journal of Mineral Processing, 151, 33
2. Bond, F.C., 1985, "General aspects of comminution: history", Mineral processing handbook, Society of Mining Engineers, 1-4
3. Chen, G.G., Liang, X.H. and Zhou, G.H., 2011, "Grade division method for soil geochemical contamination and its application", J. Geology in China, 38(6), 1631-1639
4. Chandra, A.P. and Gerson, A.R., 2009, "A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite", Adv. Colloid Interf., 145(1-2), 97-110
5. Choi, J.H., Park, K.Y., Hong, J.S., Park, H.H. and Kim, H.J., 2013, "Arsenic removal from mine tailings for recycling via flotation", Mat. Trans. 54(12), 2291-2296
6. Choi, J.H., Lee E.S., Choi, S.Q., Lee, S.W., Han, Y.S. and Kim, H.J., 2016, "Arsenic removal from contaminated soils for recycling via oil agglomerate flotation", Chem. Eng. J., 285, 207-217
7. Francioli, D.M., 2015, "Effect of operation variables on ball milling", Escola Politecnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 10-12
8. Finkelstein, NP.. 1997, "The activation of sulphide minerals for flotation: a review", Int. J. Miner. Process., 52(2-3), 81-120
9. Garip, F. and Ozdag, H., 1998, "The adsorption of potassium ethyl xanthate on pyrite and effect of Na₂S on the concentration of xanthate ion in the potassium ethyl xanthate solution", Int. J. Miner. Process., 55, 129-137
10. Harris, G.H. and Jia, R., 2000, "An improved class of flotation frothers", Int. J. Miner. Process., 58(1-4), 35-43
11. Harvey, P.A., Nguyen, A.V., Jameson, G.J. and Evans, G.M., 2005, "Influence of

- sodium dodecyl sulphate and Dowfroth frothers on froth stability”, *Miner. Eng.*, 18(3), 311-315
12. Herrera-Urbina, R. Sotillo, F.J. and Fuerstenau, D.W., 1999, “Effect of sodium sulfide additions on the pulp potential and amyl xanthate flotation of cerussite and galena”, *Int. J. Miner. Process.*, 55(3), 766-771
 13. Hyundai E&C, 2012, “Development of optimized technology for remediation of soils contaminated with heavy metals by using soil washing process”, *Research Report(173-092-014)*, Korea Ministry of Environment, 98-101
 14. Irannajad, M., Ejtemaei, M. and Gharabaghi, M., 2009, “The effect of reagents on selective flotation of smithsonite-calcite-quartz”, *Miner. Eng.*, 22(9-10), 766-771
 15. J. Choi, K. Park, J. Hong, J. Park, H. Kim, 2013, *Materials Transactions*, 54, 2291-2296.
 16. J. Choi, E. Lee, S. Q. Choi, S. Lee, Y. Han, H. Kim, 2016, *Chemical Engineering Journal*, 285, 207-217
 17. Kim, E.J. and Baek, K.T., 2014, “Effect of metal speciations on heavy metal removal from contaminated soils”, *J. Korean Soc. Environ. Anal.* 17(2), 88-94
 18. Kim, J.D., 2008, “Extraction characteristics of heavy metals for soil washing of mine tailing-contaminated soil according to particle size distribution”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19(1), 98-104
 19. K. Kongolo, M. Kipoka, K. Minanga, M. Mpoyo, 2003, *Minerals Engineering*, 16, 1023-1026.
 20. Lee, E.S., 2015, “Development of a flotation process for arsenic removal from contaminated soils”, *Thesis of master degree, Dep. Miner. Res. Ene. Eng., Chonbuk Nat. Univ.* 26-27
 21. Lee, W.C., Jeong, J.O., Kim, J.Y. and Kim, S.O., 2010, “Characterization of Arsenic Immobilization in the Myungbong Mine Tailing”, *Econ. Envi. Geol.*, 43(2), 137-148
 22. Moon, D.H., Lee, J.R., Wazne, M. and Park, J.H., 2012, “Assessment of soil washing for Zn contaminated soils using various washing solutions. *J. Ind. Eng. Chem.*, 18(2),

23. Richardson, P.E., Stout III, J.V., Proctor, C.L. and Walker, G.W., 1984, "Electrochemical flotation of sulfides: Chalcocite-ethylxanthate interactions", *Int. J. Miner. Process.*, 12(1-3), 73-93
24. Shin, Y.J., Park, S.M., Yoo, J.C., Jeon, C.S., Lee, S.W. and Baek, K.T., 2016, "A new approach for remediation of As-contaminated soil: ball mill-based technique", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23(4), 3963-3970
25. Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural water", *Appl. Geochem.*, 17(5), 517-568
26. Valdivieso, A.L., Escamilla, C.O., Song, S., Baez, I.L. and Martinez, I.G., 2003, "Adsorption of isopropyl xanthate ions onto arsenopyrite and its effect on flotation", *Int. J. Miner. Process.*, 69, 175-184
27. Vanthuyne, M. and Maes, A., 2002, "The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidisation and flotation", *Sci. Total Environ.*, 290(1-3), 69-80
28. Wang, X.H. and Frossberg, K.S.E., 1991, "Mechanisms of pyrite flotation with xanthate", *Int. J. Miner. Process.*, 33(1-4), 275-290
29. Wang, X.H., Forssberg, K.S.E. and Bolin, N.J., 1989, "I. The stability of iron-xanthates", *Thermodynamic calculations on iron-containing sulphide mineral flotation systems*, *Int. J. Miner. Process.*, 27, 1-19
30. Zhang, J.H., Yang, M.H. and Xu, Y.N., 2008, "Analysis on impaction of heavy metal abundance in fluvial sediment of gold mining district", *J. Gold*, 29(1), 49-51

23. Richardson, P.E., Stout III, J.V., Proctor, C.L. and Walker, G.W., 1984, "Electrochemical flotation of sulfides: Chalcocite-ethylxanthate interactions", *Int. J. Miner. Process.*, 12(1-3), 73-93
24. Shin, Y.J., Park, S.M., Yoo, J.C., Jeon, C.S., Lee, S.W. and Baek, K.T., 2016, "A new approach for remediation of As-contaminated soil: ball mill-based technique", *Environ.*

붙임 2. 원가계산서

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통과학기술진흥원에서 시행한 국토교통 기술사업화지원사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통과학기술진흥원에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.