한국환경농학회지 제28권 제4호 (2009)
Korean Journal of Environmental Agriculture Vol. 28, No. 4, pp. 378-385

연구보문

목재방부제(CCA) 오염토양의 소성가공 굴껍질을 이용한 비소 안정화

문덕현[1,2)*] · 정경훈[3)] · 김태성[1)] · 김지형[4)] · 최수빈[1)] · 문옥란[2)] · 옥용식[5)]

[1)](주)해천ETS, [2)]조선대학교 환경공학과, [3)]조선대학교 환경공학과 BK21 바이오가스기반수소생산사업팀,
[4)]고려대학교 건축사회환경공학부, [5)]강원대학교 바이오자원환경학과

(2009년 12월 1일 접수, 2009년 12월 22일 수리)

Stabilization of As in Soil Contaminated with Chromated Copper Arsenate (CCA) Using Calcinated Oyster Shells

Deok Hyun Moon[1,2)*], Kyung Hoon Cheong[3)], Tae-Sung Kim[1)], Jeehyeong Khim[4)], Su Bin Choi[1)], Ok Ran Moon[2)], and Yong Sik Ok[5)]([1)]Hae Chun ETS, Inc., Daejeon 306-801, Republic of Korea, [2)]Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Republic of Korea, [3)]Department of Environmental Engineering and BK21 Team for Biohydrogen Production, Chosun University, Gwangju 501-759, Republic of Korea, [4)]Department of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University, 5-ga, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Republic of Korea, [5)]Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Republic of Korea)

ABSTRACT: Arsenic (As) is known to be very toxic and carcinogenic to human beings. Arsenic contaminated soil was collected from a timber mill site at Busan Metropolitan City, Korea, where chromated copper arsenate (CCA) had been used to protect wood from rotting caused by insects and microbial agents. The soil was stabilized using both natural oyster shells (NOS) and calcinated oyster shells (POS). The calcination of natural oyster shells was accomplished at a high temperature in order to activate quicklime from calcite. Two different oyster shell particle sizes (-#10 mesh and -#20 mesh) and curing periods of up to 28 days were investigated. The stabilization effectiveness was evaluated based on the Korean Standard Test (KST) method (1N HCl extraction). The stabilization results showed that the POS treatment was more effective than the NOS treatment at immobilizing the As in the contaminated soils. A significant As reduction (96%) was attained upon a POS treatment at 20 wt% and passed the Korean warning standard of 20 mg/kg ('Na' area). However, an As reduction of only 47% (169 mg/kg) was achieved upon a NOS treatment at 20 wt%. The -#20 mesh oyster shells seem to perform better than the -#10 materials. The scanning electron microscopy (SEM)-energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) results showed that As immobilization was strongly associated with Ca and O in the presence of Al and Si.

Key Words: Arsenic, Chromated copper arsenate, Oyster shells, Scanning electron microscopy, Stabilization

서 론

비소는 준금속 원소로서 매우 유독한 물질로 알려져 있다. 암을 유발할 뿐만 아니라 각화증, 과색소 침착 등 피부염을 일으키고 혈관연축, 폐질환 등의 원인이 된다[1)]. 비소로 인한 오염은 광물의 풍화, 분해, 화산활동 등 자연적으로 발생하는 경우도 있고 채광, 광물의 제련, 피혁, 방부목, 농약 및 제초제 제조 등 인간의 산업 활동을 통해 발생하는 경우도 있다. 그 동안 많은 업체에서 목재의 보존성을 높이기 위해 chromated copper arsenate (CCA)를 이용한 방부목을 제조하여 많은 시설물에 사용하여 왔다[2)]. CCA는 크롬, 구리, 비소의 화합물로 그것으로 처리된 방부목을 사용하여 조성된 시설을 직접 접하는 사람에게 유독할 뿐만 아니라 토양, 지하수 등을 통해 오염의 확산이 일어날 수 있으므로 위험성이 더 크다고 할 수 있다. 이런 위험성으로 인해 CCA는 점차 세계적으로 사용이 금지되는 추세이다. 미국에서는 약 15년간 사용하였으나 2004년 1월부터 인체에 직접 접촉되는 곳에 CCA를 함

*연락저자:
Tel: +82-62-230-7870 Fax: +82-62-230-6628
E-mail: dmoon10@hotmail.com

유한 목재의 사용을 금하였고[3], 국내에서도 2007년 10월8일자로 환경부 고시로 목제품에 오산화비소 (As_2O_5) 및 이를 0.1% 이상 함유하는 혼합물의 사용을 금지하였다[4]. 하지만 지금까지 방부목이 이용되었던 많은 시설에서는 크롬, 구리, 비소로 인한 중금속 오염위험이 상존한다고 볼 수 있다.

안정화/고형화 (stabilization/solidification, S/S) 공법은 1970년대 이래로 오염물 처리에 가장 널리 쓰이고 있다[5]. 미국에서는 가장 효과적인 오염물 처리공법의 하나로 1982년부터 2002년까지의 슈퍼펀드 사이트의 24%가 S/S로 처리되었다[6]. 특히 S/S는 현재 미국 환경보호국 (Environmental Protection Agency, EPA)에 의해 토지처분과 고독성원소에 대하여 Best Demonstrated Available Technology로 선정되었고[7] 높은 적용성과 상대적으로 낮은 비용으로 앞으로도 많은 연구와 사용이 기대된다. 기본적인 S/S 기작으로는 물리화학적 봉합, 침전, 흡착 등이 알려져 있다[8]. 물리화학적 봉합은 오염물질을 안정화제 투여로 형성된, 포졸란 반응 물질들인 CSHs (calcium silicate hydrates), CAHs (calcium aluminate hydrates) 등의 경화반응물질 내에 화학적 치환을 통해 결합시키거나 물리적으로 봉합시켜 안정화시키는 것이고, 침전은 오염물과 안정화제가 반응을 통해 고형물이 되어 유해물질을 불용화 시키는 것이다. 마지막으로 흡착은 형성된 경화반응물질이나 점토에 오염물질이 흡착되는 것으로 설명된다[8].

국내에서 발생하는 폐굴껍질은 연간 30만톤 정도로 이 중 15만톤은 잘게 분쇄하여 산성토지를 개량하는 비료로 사용되거나 매립 등의 방법으로 처분 되고 있고, 그 외에도 채묘활동 (13만톤)으로 처리되고 있으나 야적상태에 있는 양도 상당하다[9]. 이렇게 처리된 폐굴껍질은 매립으로 인한 침출수 발생, 야적으로 인한 보건 위생상의 문제 등 다양한 환경문제를 일으키고 있다. 그러므로 폐기되는 굴껍질을 S/S에 활용할 수 있다면 경제적이고 친환경적이므로 활용가치가 높다고 생각된다. 굴껍질은 주 성분이 방해석(calcite, $CaCO_3$)으로 이루어져 있고 소성을 통해 생석회 (quicklime, CaO)로 변환되므로 석회기반의 안정화제로 적용되어 질 수 있다. 석회기반을 통한 비소 오염토양의 안정화는 Ca-As 불용성 침전을 형성하여 이루어지는데 그 동안 많은 연구자 들을 통해 여러 가지 Ca-As 불용성 침전물들이 알려졌다. 소석회가 고농도의 비소로 오염된 유해물질에 안정화제로 쓰였을 때 +3가 비소와 +5가 비소가 각각 $CaHAsO_3$ ($Ksp=1.07x10^{-7}$)와 $Ca_3(AsO_4)_2$ ($Ksp=6.8x10^{-19}$)의 불용성 침전물들을 형성하는 것으로 보고되었고[10,11], 소석회와 비소 슬러리에서 칼슘과 비소의 molar ratio에 따른 안정화 연구에서 +3가 비소와 +5가 비소가 Ca-As-O와 $Ca_4(OH)_2(AsO_4)_2{\cdot}4H_2O$ ($Ksp=1.07x10^{-27.49}$)의 불용성 침전물을 형성하여 용출 가능한 비소의 농도가 현저히 줄어드는 것이 연구되었다[12]. 또한 cement kiln dust를 이용한 비소의 안정화도 Ca-As 불용성 물질들인 Ca-As-O와 $NaCaAsO_4{\cdot}7.5H_2O$에 의해서 +3가 비소와 +5가 비소가 각각 안정화됨이 보고되었다[13].

본 연구에서는 굴껍질과 소성굴껍질을 이용한 안정화처리 후 토양오염공정시험기준에 따른 오염 저감효율을 평가하였으며 에너지 분산형 X선 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)장착 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) (Hitachi S-4800, Japan)을 이용하여 안정화 기작을 규명하였다.

재료 및 방법

오염토양 및 안정화제

실험대상 토양은 비소로 오염된 부산지역의 목재제조회사의 토양으로 표층에서 30 cm 깊이의 토양을 채취하였다. 오염토 채취 현장은 현재 토양환경보전법을 위반하여 정화명령 조치를 받은 상태이며, 토양세척 공법을 이용하여 정화중에 있다. 채취된 토양은 자갈 및 이물질을 제거하기 위하여 실온에서 풍건 후 10 mesh (2 mm) 체질을 하여 사용하였다. 국내의 토양환경보전법은 땅의 사용용도에 따라 두 가지의 기준을 사용하는데, 본 연구에서의 오염토양 채취지점은 지적법 제5조 1항의 규정에 의한 공장 용지이므로, 주로 '나' 기준을 고려하여 진행하였다.

안정화제로 사용된 폐굴껍질은 경남 통영지역에서 채취하였으며 굴 양식업 후 폐기되어 배출된 상태로 방치되어 있었다. 채취된 폐굴껍질은 이물질과 염분 제거를 위해 간단한 세척처리를 수행한 다음 함마밀 (hammer mill)과 볼밀 (ball mill)을 이용하여 10 mesh (2 mm) 이하로 분쇄하는 과정을 통해 제작된 안정화제를 NOS (Natural Oyster Shells)로 명명 하였다.

NOS의 주성분으로 알려진 $CaCO_3$는 용해도곱 상수가 낮고 반응성이 떨어지므로, NOS를 소성하여 CO_2를 제거하여 주성분이 CaO로 이루어진 안정화제를 제작하였다.

$\Delta G°_r$ (Gibb's free energy of reaction)
$= 177{,}100\text{-}158T$ (J/mol)[14]
The standard free energy of reaction
$= 0$, $T = 848℃$
$CaCO_3 = CaO + CO_2(g)$

$CaCO_3$의 소성반응식을 통한 CaO 변환의 적정온도는 848℃로 계산되었으나, 소성로의 오차와 기타 손실 등을 감안하여 소성온도를 900℃로 결정하였고, 이를 바탕으로 NOS를 900℃에서 2시간동안 소성한 안정화제를 POS (calcinated oyster shells) 라고 명명하였다.

안정화처리

안정화 처리는 오염토양과 지정된 안정화제 (-#10 mesh)를 혼합교반하고 수분을 첨가하여 반응을 진행시키며 경과를

Table 1. Details of treatment

Sample ID	NOS	POS	Water content	Remark
	----------(wt%)----------			
Control	0	0	30	
N1	1	-	30	
N5	5	-	30	
N10	10	-	30	
N15	15	-	30	
N20	20	-	30	
P1	-	1	30	
P5	-	5	30	
P10	-	10	30	
P15	-	15	30	
P20	-	20	30	
N10M20	10	-	30	-#20mesh NOS
N20M20	20	-	30	-#20mesh NOS
P10M20	-	10	30	-#20mesh POS
P20M20	-	20	30	-#20mesh POS
N20W20	20	-	20	

NOS: natural oyster shells, POS: calcinated oyster shells, M20: -#20 mesh materials

관찰, 분석하였다. 사용된 안정화제의 종류와 양에 따른 효율을 측정하기 위해 준비된 오염토양시료(400 g)에 NOS 안정화제 1, 5, 10, 15 및 20%, POS 안정화제 1, 5, 10, 15 및 20%를 건토 기준 무게대비 함량으로 각각 첨가하였으며 첨가 후에는 충분한 혼합교반을 통해 균질한 상태를 유지하였다. 토양시료에 수분을 첨가하여 습윤상태를 관찰한 결과 무게대비 30% 이상의 수분을 첨가하였을 때 완전 습윤상태를 보여 오염토양, 안정화제 혼합시료에 30%의 수분을 첨가하여 혼합교반을 수행하였다. 안정화제의 입경에 따른 안정화 효율을 관찰하기 위해 20 mesh (0.85 mm)로 체질한 NOS와 POS를 사용하였고, 이를 M20로 명명하였다. M20 NOS와 POS를 각각 10%, 20%를 첨가하여 -#10 mesh 처리와 같은 방법으로 실험하였고, 수분의 소량 첨가에 따른 영향을 분석하기 위해 혼합교반을 수행한 시료 중 1개를 선정하여 수분 20%를 첨가한 대조시료를 만들었다. 전체 안정화처리에 대한 실험 내용은 Table 1에 나타내었다. 수분 첨가 후, 대기 중의 CO_2에 의한 탄산화의 영향을 최소화하기 위해 밀봉상태로 실온에서 보관하였으며 1일, 28일의 습윤양생시간을 거친 후 처리시료를 각각 분취하여 풍건하였다. 안정화 기작을 규명하기 위해 분석한 처리시료 중 기준에 적합한 시료를 이용해 SEM-EDX 분석을 실시하였다.

비소 추출

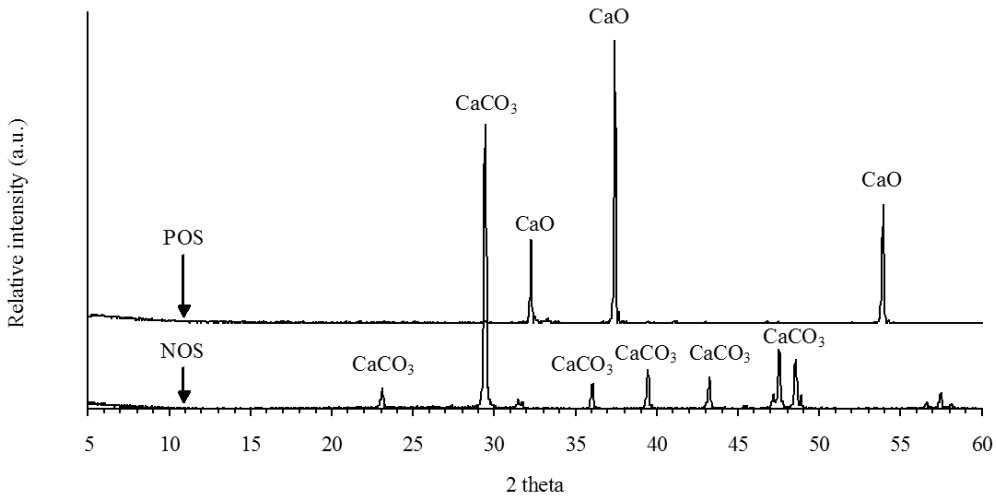
안정화의 효율을 평가하기 위한 용출법으로 토양오염공정시험기준에 따른 토양 내 비소의 검출방법인 1N HCl 추출을 사용하였다. 토양 10 g에 1N HCl 50 ml를 가하고 항온수평 진탕기를 사용하여 30℃, 100 rpm에서 30분간 진탕한 후 Whatman No. 42 여과지로 거른 후 여과액을 유도결합플라즈마 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. 안정화 처리 후 모든 실험의 농도 값은 3개의 동일한 샘플을 분석하여 평균값을 취했으며 표준편차 값을 그래프에 오차막대로 표기하였다.

결과 및 고찰

오염토양 및 안정화제 특성

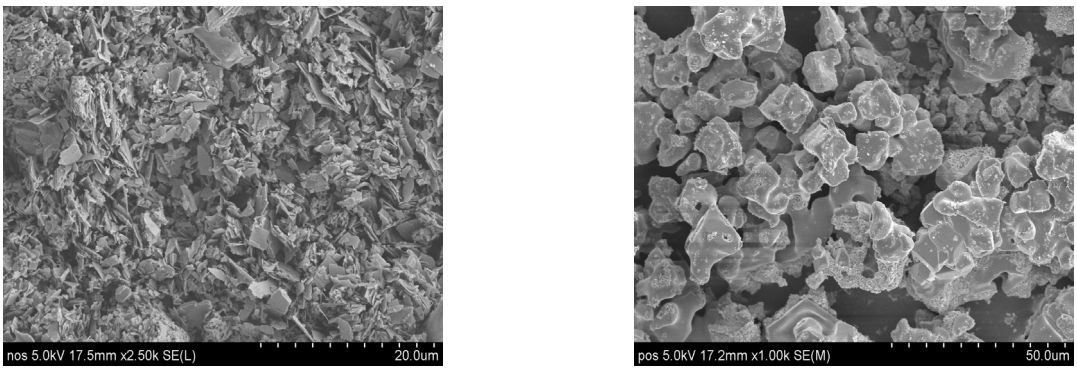
오염토양의 전함량 비소는 1181.9 mg/kg이였으며 비소의 토양오염공정시험기준에 따른 분석결과가 '나'지역 우려기준 (As 20 mg/kg)에 비해 훨씬 높은 수치 (As 312.4 mg/kg)를 나타내었다. 그러나 CCA의 다른 성분인 구리와 크롬의 함량은 매우 낮게 나타났다. 입도분포 분석 결과, 토성은 대부분 사질로 구성되어 있었고, 토양오염공정시험기준에 따른 토양의 pH는 7.11로 중성으로 측정되었다.

제작된 안정화제의 XRD와 SEM분석 결과는 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 제시하였다. X선회절분석 (X-ray diffraction) (PANalytical-X'Pert PRO MPD, Netherlands)결과에 의해 NOS와 POS의 구성성분이 각각 $CaCO_3$와 CaO임을 알 수 있었다. 또한 X선 형광분석기를 (X-ray fluorescence, XRF) 통한 오염토양, NOS 및 POS의 주요 화학적 조성은 Table 2에 각각 나타내었다.



NOS: natural oyster shells, POS: calcinated oyster shells

Fig. 1. XRD patterns of NOS and POS.



NOS: natural oyster shells POS: calcinated oyster shells

Fig. 2. SEM micrographs of NOS (-#10mesh) and POS (-#10mesh).

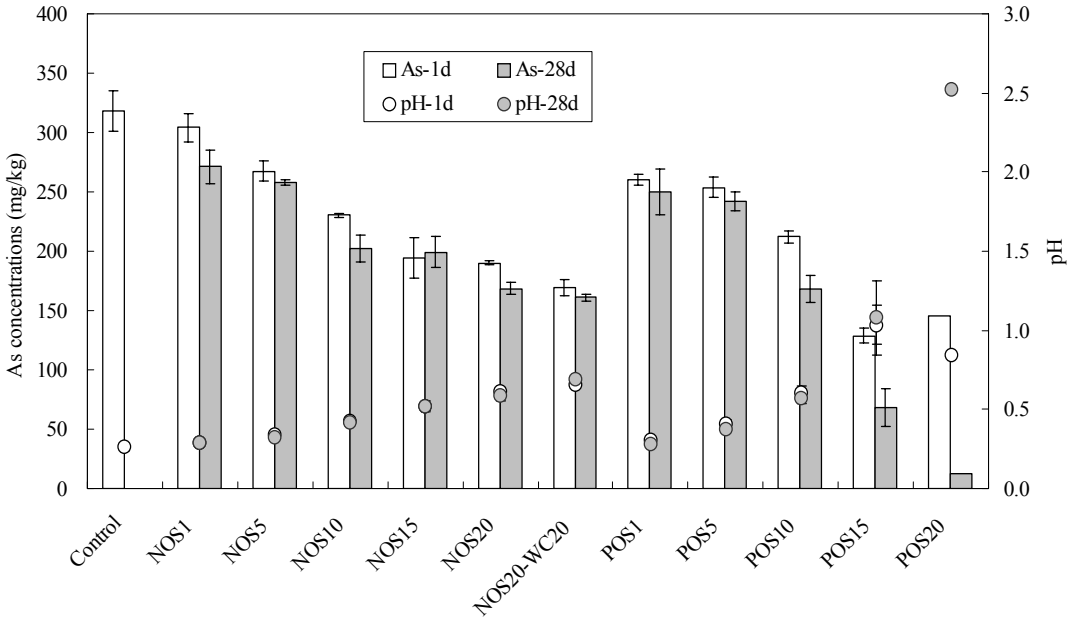
Table 2. Major chemical composition of soil, NOS, and POS

Chemical composition	Soil A	NOS	POS
	----------(wt%)----------		
SiO_2	45.5	3.51	2.59
Al_2O_3	15.3	1.36	0.96
Na_2O	1.07	0.86	0.73
MgO	1.2	0.71	0.86
P_2O_5	0.2	0.28	0.25
SO_3	1.66	0.69	0.65
Cl	0.03	0.40	0.28
K_2O	4.00	0.27	0.13
CaO	9.38	88.1	87.7
TiO_2	0.94	0.07	0.05
MnO	0.14	0.04	0.04
Fe_2O_3	6.19	0.53	0.40
SrO	0.03	0.19	0.17
LOI*	13.9	2.9	5.1

*Loss on ignition

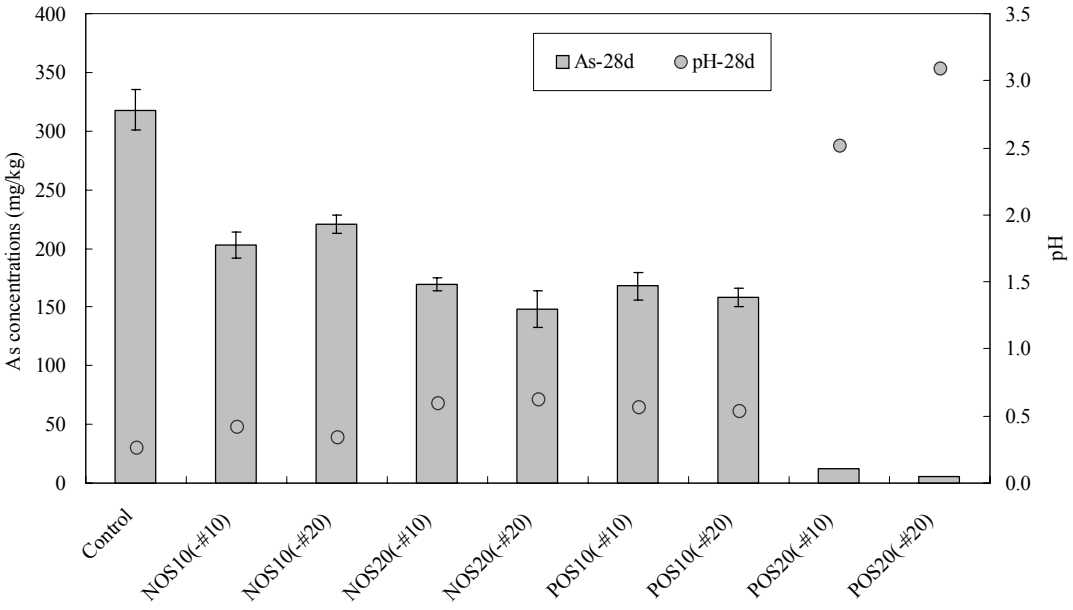
비소의 용출농도와 pH 변화

안정화 처리 후 시료를 토양오염공정시험기준을 적용하여 1N HCl 추출한 분석한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 폐굴껍질로 만든 안정화제인 NOS와 POS의 첨가량이 증가함에 따라 용출되는 비소 농도가 감소하는 경향을 보였으나, 농도차이는 주목할 만큼 크지는 않았다. 하지만 POS가 20%가 되는 시점에서 급격한 농도 감소를 보였으며, 이것은 pH변화에 따른 용출량 감소와 문헌연구에서 조사되었던 Ca/As moral ratio에 따른 영향으로 보여진다[12]. Moon 등[12]에 의하면 Ca/As molar ratio가 증가할수록 비소의 고정화 효율은 높아지고 이는 불용성 물질인 Ca-As 침전물에 기인한 것으로 보고되었다. 전체적으로 방해석이 주성분인 NOS에 비



NOS: natural oyster shells, POS: calcinated oyster shells, WC: water content

Fig. 3. As leachability in samples treated with NOS and POS (-#10mesh). Vertical bars indicate standard errors of the mean.

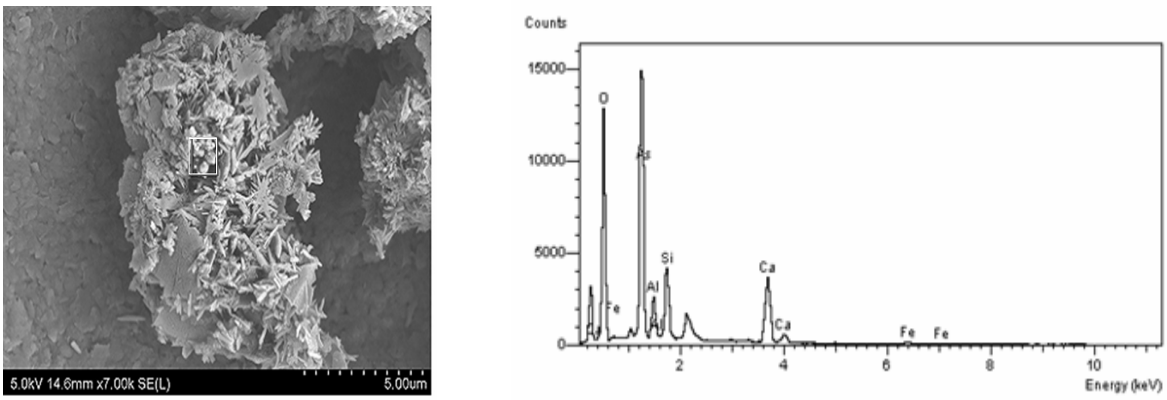


NOS: natural oyster shells, POS: calcinated oyster shells

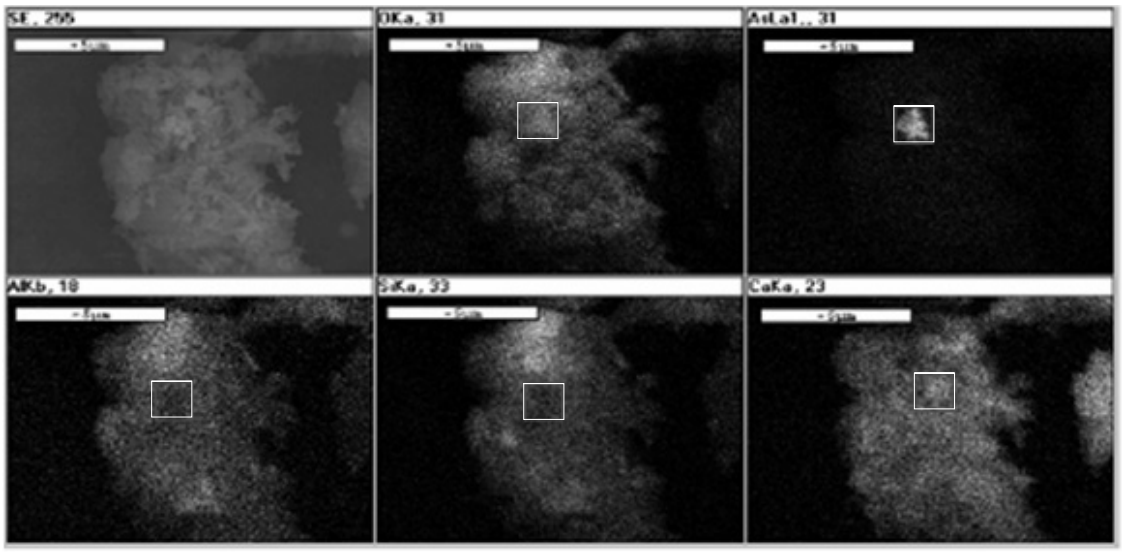
Fig. 4. Difference in As leachability upon both NOS and POS treatments (-#10mesh vs. -#20mesh). Vertical bars indicate standard errors of the mean.

해 생석회가 주성분인 POS의 효율이 더 높은 것을 알 수 있었으며 입경에 따른 안정화 효율을 분석하기 위해 만든 M20 시료의 결과치를 비교해 본 결과 28일 습윤양생 후 대체적으로 -#20 mesh의 입경에서 더 나은 분석결과를 나타낸다는 것을 알 수 있었다(Fig. 4). 그리고 N20과 N20W20의 분석결과의 차이가 크지 않은 것으로 미루어 완전습윤상태에 도달하지 않더라도 수화반응에 충분한 수분만 존재한다면 만족할만한 반응이 일어나는 것으로 보여진다. 또한 습윤양생시간에 따른 안정화의 효율성은 1일 후 보다 28일에 비소 농도 저감이 더 효과적 이였으며 이는 습윤양생기간 동안 효과적인 비소 안정화가 지속되었음을 의미한다. 오염토양 대비 POS 20% 첨가한 P20, P20M20 28일차 시료에서 토양환경보전법에 따른'나'지역 우려기준인 비소 20 mg/kg을 만족하는 것으로 나타났고 (Fig. 3, Fig. 4) 경제적인 측면을 고려했을 때, 최적의 안정화제 투입량은 오염토양 대비 20%의 POS (-#10 mesh material) 첨가가 적정하다고 판단된다. 그러나 장기적이고, 효율적인 안정화처리를 위한 입경은 비소 안정화 효율, 첨가량 및 경제성을 고려하여 선정되어져야 할 것으로 사료된다. 주성분이 방해석인 NOS를 첨가한 시료는 물과 반응성이 거의 없으므로 중성에 가까운 pH로 측정되나, 주성분이 생석회인 POS를 첨가한 시료는 수화반응으로 인해 높은 pH가 나타난다. 입경이 낮은 M20계열의 시료군에서 더 높은 수치의 pH가 측정되었으며, 이것은 입경이 작은 시료가 비표면적이 더 넓어 원활한 수화작용이 일어났기 때문인 것으로 판단되며, 실제로 1N HCl 추출로 용출 평가 시 입경이 작은 경우에 더 좋은 효율을 나타냈다. 비소의 용출 농도와 pH의 상관관계 (Fig. 4)를 살펴보면 pH가 알칼리를 나타낼 때 용출 농도가 낮게 측정되는 것을 볼 수 있

(a)



(b)



(a) SEM-EDX results show a specific As crystalline phase.

(b) Elemental dot maps of POS20 (sample treated with 20wt% calcinated oyster shells) indicate that As immobilization is strongly associated with Ca and O in the presence of As and Si.

Fig. 5. SEM-EDX analyses and elemental dot maps of POS20.

다. 그러나 안정화에서 기대하는 기작은 단순한 pH의 변화에 따른 용출량의 저감이 아니고 앞서 제시했던 것과 같이 물리화학적 봉합, 침전, 흡착 등[8] 이므로 본 연구에서 실시한 주사전자현미경을 이용한 방법 외에도 싱크로트론(synchrotron) XRD, 독성물질용출시험 (toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)이나 컬럼 시험 등 다양한 안정화 평가 기법을 이용한 실험이 추가로 필요하다.

SEM-EDX 분석결과

SEM 사진에 나타난 고형물을 EDX로 분석한 결과 비소를 함유한 결정구조를 이루는 것을 알 수 있었다 (Fig. 5). Elemental dot maps를 통한 비소 함유 결정물질의 분석결과 비소는 Ca, O, Al 및 Si와 상관관계가 있음을 알 수 있었고 Al, Si보다는 Ca, O가 더 깊은 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 이는 기존 논문들에서 발표된 석회를 기반으로 한 비소오염토양의 안정화인 경우 주요 기작은 용해도가 낮은 Ca-As 침전에 의한 것[10-12]으로 보여진 것처럼 이에 기인한 것으로 판단된다. 또한 Al, Si로 인한 CSHs나 CAHs도 비소오염토양의 안정화에 기여하는 것으로 보여진다.

요 약

폐굴껍질을 분쇄하여 만든 안정화제 NOS와 NOS를 900℃에서 2시간 소성하여 제작한 안정화제 POS를 비소오염토양에 적용시켜 처리하여 28일 동안 습윤양생 시켜 토양오염공정시험기준 (1N HCl 추출)에 따라 비소 가용능을 평가하였다. NOS와 POS 모두 오염토양 무게대비 함량이 증가할수록 비소오염 토양안정화에 효율적이었다. 특히 주성분이 방해석인 NOS에 비해, 주성분이 생석회인 POS가 안정화에 매우 효과적이었다. 입경에 따른 안정화 효율을 분석한 결과 -#20 mesh가 -#10 mesh보다 대체적으로 좀 더 효율적이었다. 오염토양 대비 -#10 mesh POS 20% 첨가 시 습윤양생 28일 후 1N HCl 추출로 가용성 평가시 12 mg/kg으로 분석되어 토양환경보전법의'나'지역 우려기준인 20 mg/kg을 만족하였다. 그러나 -#20 mesh NOS 20% 첨가 시 같은 용출법으로 169 mg/kg로 분석되어 POS를 안정화제로 사용시 NOS보다 매우 효과적임을 알 수 있었다. SEM-EDX를 통한 비소 안정화 기작은 불용성 물질인 Ca-As 침전물에 기인한 것으로 판단되며 또한 CAHs, CSHs와 같은 포졸란 물질도 비소 농도 저감에 기여하는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 "토양·지하수오염방지기술개발사업(GAIA Project, 과제번호: 173-091-003)"의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yoshida, T., Yamauchi, H. and Fan, S. G. (2004) Chronic health effects in people exposed to arsenic-via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicol. Appl. Pharm.* 198, 243-252.
2. Kim, H. and Kim, D. J. (2007) Characteristics of chromium, copper, and arsenic leaching from CCA-treated wood. *J. Environ. Toxicol.* 22(4), 339-348.
3. Gezer, E. D., Yildiz, Ü. C., Temiz, A., Yildiz, S. and Dizman, E. (2005) Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to CCA-treated utility poles in Eastern Blacksea Region of Turkey. *Build. Environ.* 40, 1684-1688.
4. Koo, J., Song, B. and Kim, H. (2008) Characteristics of the release of chromium, copper, and arsenic from CCA-treated wood exposed to the natural environment. *Anal. Sci. Technol.* 21(1), 1-8.
5. Conner, J. R. (1990) Chemical Fixation and Solidification of Hazard Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York. p. 692.
6. USEPA, Treatment Technologies for Site Cleanup, 11th ed., EPA-542-R-03-009, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 2004.
7. Singh, T. S. and Pant, K. K. (2006) Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using Portland cement, fly ash and polymeric materials. *J. Hazard. Mater.* B131, 29-36.
8. Dermatas, D., Moon, D. H., Menounou, N., Meng, X. and Hires, R. (2004) An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test. *J. Hazard. Mater*. B116, 25-38.
9. Shin, N. C., Moon, J. I. and Sung, N. C. (2000) Application effect of oyster shell as acidic soil amendment. *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.* 17(6), 774-780.
10. Dutré, V. and Vandecasteele, C. (1995) Solidification/stabilization of arsenic-containing waste: leach tests and behavior of arsenic in the leachate. *Waste Manage.* 15, 55-62.
11. Dutré, V., Vandecasteele, C. and Opdenakker, S. (1999) Oxidation of arsenic bearing fly ash as pretreatment before solidification. *J. Hazard. Mater.* B68, 205-215.
12. Moon, D. H., Dermatas, D. and Menounou, N. (2004) Arsenic immobilization by calcium-arsenic

precipitates in lime treated soils. *Sci. Total Environ.* 330(1-3), 171-185.
13. Moon, D. H., Wazne, M., Yoon, I. H. and Grubb, D. G. (2008) Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 159, 512-518.
14. Gilchrist, J.D. (1989) Extraction metallurgy (3rd ed.). Oxford: Pergamon Press. p. 145.