

소석회, 포틀랜드 시멘트, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH를 이용한 비소 오염토양의 안정화

문덕현¹ · 오디연² · 이승제³ · 박정훈^{2*}

¹조선대학교 환경공학과, ²전남대학교 환경공학과, ³전남대학교 농업생명과학대학 기기분석지원센터
(2009년 12월 31일 접수, 2010년 3월 18일 수리)

Stabilization of As Contaminated Soils using a Combination of Hydrated Lime, Portland Cement, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH

Deok Hyun Moon¹, Da-Yeon Oh², Seung Je Lee³ and Jeong-Hun Park^{2*} (¹Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Republic of Korea, ²Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea and ³College of Agriculture and Life Sciences, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea)

The purpose of this study was to investigate the effectiveness of a stabilization treatment for As contaminated soil. A combination of hydrated lime, Portland cement, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and NaOH were used as stabilizing agents. The effectiveness of stabilization treatment was evaluated by the Korean Standard Test (KST) method (1N HCl extraction). Sequential extractions were performed to investigate the As distribution after treatment. Following the application of the treatment, curing periods of up to 7 and 28 days were investigated. The experimental results showed that a combination of hydrated lime/Portland cement was more effective than treatments of hydrated lime or Portland cement at immobilizing As in the contaminated soil. The treatment of 25wt% hydrated lime and 5wt% Portland cement was effective in reducing As leachability less than the Korean warning standard of 20 mg/kg. However, the treatments of hydrated lime and Portland cement failed to meet the Korean warning standard even when up to 30 wt% was used. The treatment utilizing hydrated lime and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was not effective in properly reducing As leachability. The addition of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was negative in terms of pH condition. Moreover, the treatment with hydrated lime/NaOH was effective in reducing As leachability but not as much as hydrated lime/Portland cement. The sequential extraction results indicated that the residual phase was greatly increased upon the treatment of hydrated lime/Portland cement. It was concluded that the hydrated lime/Portland cement treatment was the best among the other combinations studied at achieving trace As concentrations.

Key Words: Arsenic, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hydrated lime, NaOH, Portland cement, Stabilization

서론

비소는 준금속 원소로서 매우 유독하며 암을 유발할 뿐만 아니라 각화증, 과색소 침착 등 피부염을 일으키고 혈관연축, 폐질환 등의 원인이 된다(Yoshida et al., 2004).

비소로 인한 토양오염은 화산활동, 풍화 등 자연적인 발생과 비소광산, 비산염 제조공장, 농약 등 산업 활동에 의해 발

생한다. 비소로 오염된 토양 및 하천을 통해 동식물들이 이상 세포발생 흡수기능저하 등의 피해를 입고, 인간에게 만성노출시 생명에 치명적인 영향을 미친다(Dixit and Hering, 2003; Dubey and Townsend, 2004; Richmond et al., 2004). 비소는 유기비소와 무기비소로 존재하며 일반적으로 유기비소가 무기비소에 비해 독성이 낮은 것으로 조사되었다(Lee et al., 1988). 무기비소는 -3, 0, +3 및 +5가의 화학종으로 분류되나 자연계에서는 -0, 3가 비소는 거의 나타나지 않고 대부분 +3, +5가 상태로 존재한다(Oremland and Stolz, 1995). +3가 비소는 +5가 비소에 비해 25~60배가량 더 유독하며 자연계에서 이동성도 더 높다(Dutr e and Vandecasteele,

*연락처:

Tel: +82-62-530-1855 Fax: +82-62-530-1859

E-mail: parkjeo1@chonnam.ac.kr

1995). 비소는 음이온적 거동을 하고 있으며 2가 중금속과 반대로 산화환원조건에서도 용출특성을 가지고 있기 때문에 다양한 중금속이 혼합된 물질인 경우 처리가 매우 어려워 (Lee, 2006) 비소오염토양의 정화 및 제어기술 개발은 매우 절실하다. 특히 비소 성분이 고농도로 축적되어 있는 휴폐광산과(Lee, 2006) 목재방부제 오염토양 처리를 위한 적용 가능한 기술개발은 시급하다.

국내·외에서 사용하는 토양내 비소처리방법으로 토양세척법, 토양세정법 등이 주로 사용되고 있으나 이러한 방법들에 의한 처리시 침가되는 약품의 소모가 과도하며, 세척액내에 다량의 비소가 존재하여 2차 처리에 많은 비용이 소모될 수 있다. 본 연구에서는 이러한 단점들을 보완하기 위해 고형화/안정화 공법을 선택하였다(Kim et al., 2005; Legiec et al., 1997).

고형화/안정화 (solidification/stabilization, S/S) 공법은 다양한 무기 및 유기성 물질을 첨가제로 주입하여 오염토양의 물리·화학적 특성을 변화시켜, 오염물질의 이동특성을 감소시키고 독성을 나타내지 않도록 안정화시키는 기술로서 다른 방법에 비해 많은 장점을 가지고 있다(Lee, 2006). 특히 미국에서 준금속 및 중금속으로 오염된 토양복원에 가장 많이 쓰인 기술의 하나이며(USEPA, 2004) 과거 20년 동안 (1982-2002년) 가장 효과적인 오염물 처리공법의 하나로 슈퍼펀드 부지의 24%가 S/S로 처리되었다(USEPA, 2004). S/S는 현재 미국 환경보호국에 의해 토지처분과 고독성원소에 대하여 Best Demonstrated Available Technology로 선정되었고(Singh and Pant, 2006) 높은 적용성과 상대적으로 낮은 처리비용으로 인해 미국이나 유럽에서는 뛰어난 경제성을 가진 다양한 안정화제의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다.

비소오염토양의 안정화 처리에 현재 사용되고 있는 여러 가지 안정화제 중에는 소석회화 및 생석회 등 석회를 기반으로 하고 있으며 과거 많은 연구에 적용되어 좋은 효율을 얻었다. 석회를 기반으로 한 비소오염토양의 안정화 처리의 주요 기작은 불용성 물질인 Ca-As 침전에 기인한다.

본 연구에서는 비소로 오염된 토양의 물리·화학적 특성을 분석하고, 비소오염 토양에 소석회 $[Ca(OH)_2]$, 포틀랜드 시멘트, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, NaOH를 다양한 안정화제로 사용하여 고형화/안정화 공법을 적용하였다. 또한 소석회를 기반으로 한 여러 안정화제를 혼합 이용하여 비소오염 토양의 적정 처리방안을 제시하고자 하였다.

기존의 주요 안정화 효율 평가는 주로 독성물질용출시험 (toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)을 이용해 평가 되었다. 그러나 본 연구에서는 안정화 효율 평가를 TCLP가 아닌 국내의 토양오염공정시험기준 (2009년 기준, 2010년부터 함량법으로 변경 시행)에 따라 1N HCl 추출을 사용하여 평가하였다. 이는 1N HCl에 의한 비소 용출이 TCLP보다 pH가 매우 낮은 강산성 추출 조건에서 이루어지

므로, 이 조건에서 안정화 효율이 좋다면 현재 국외에서 쓰이는 어떤 평가 기준에도 적합할 것으로 판단되기 때문이다.

재료 및 방법

비소오염토양

본 연구에 사용된 시료는 전남 광양시 광양읍에서 채취한 비소오염 토양을 대상 시료로 선정하였고 오염토양 채취지점은 지적법 제5조 1항의 규정에 의한 공장 용지이므로, '나' 기준(20 mg/kg, 2010년부터 3개 지역으로 변경 시행)을 고려하여 진행하였다. 우리나라 토양오염공정시험기준(MOE, 2002)에 따라 그늘진 곳에서 자연건조 후, 눈금간격 2 mm(10 mesh)의 표준체를 통과한 토양을 균일하게 혼합하여 분석용 시료로 사용하였다. 비소오염토양의 물리·화학적 특성을 분석하기 위하여 토양오염공정시험기준에 따라 비소용출농도, 비소 전함량 농도, pH, 수분함량, 총유기탄소함량, 입도분석, X선형광분석기로 정성 및 정량 분석을 측정하였다.

토양 내 비소의 용출농도는 100 mL삼각플라스크에 분석용 시료 10 g 과 1N HCl 50 mL를 넣고 항온수평 진탕기(LSB-045S, Labtech)를 30°C로 유지하며 100 rpm으로 30분간 진탕한 후 5B 여지로 여과하여 여액을 ICP-OES로 분석하였다. 비소 전함량 농도는 실험관에 100 mesh로 체걸음한 분석용 시료 0.25 g의 무게를 정밀히 취하여 넣고 질산 1 mL와 염산 3 mL를 넣어 70°C에서 1 시간 용출시킨 후 증류수 6 mL를 넣어 희석시켜 파라필름으로 밀봉하여 토양시료가 잘 섞이도록 외류하여 일정시간 후 5 mL 주사기를 이용하여 상등액을 취해 여과한 후 유도결합플라즈마분광계(Optima 7000DV, PerkinElmer)를 이용하여 분석하였다.

pH는 50 mL비이커에 분석용 시료 5 g을 취하고 증류수 25 mL를 넣어 유리막대로 잘 저어준 후 1시간 후에 pH meter(Orion 2 Star pH Benchtop, Thermo Scientific)를 통해 측정하였다.

수분함량은 미리 도가니접시를 105~110°C에서 1시간 건조시킨 다음 황산데시케이터 안에서 방냉하고 무게를 측정하고 여기에 일정량의 시료를 취하여 무게를 다시 측정하였다. 다음에 105~110°C의 건조기 안에서 2시간 건조시킨 다음 황산데시케이터에서 30분간 방랭시킨 후 무게를 측정하였다.

입도분석은 질량입도분석기(PSA, Sedigraph 5100)를 이용하여 측정하였고 총유기탄소(Total organic carbon, TOC)함량은 연소산화법을 이용하여 총탄소(TC)와 무기탄소(IC)량을 각각 구한 후 총유기탄소를 산정하는 것으로 고체 시료 분석기인 TOC-SSM을 사용하여 시료 중 총유기탄소량을 분석하였다. 그리고 X선형광분석기(XRF, ZSX100e, Rigaku)를 이용하여 시료에 1차 X선을 조사하여 발생하는 형광 X선을 보통 분광결정에 의하여 분광하여, 그 강도를 검출기로 측정함으로써 정성 및 정량분석을 하였다.

안정화 처리

안정화제 주입에 따른 비소오염토양의 비소 안정화 효과를 조사하기 위해 포틀랜드 시멘트(고려시멘트), 소석회(백광소개), NaOH(대정), FeCl₃·6H₂O(JUNSEI, Osaka, Japan)를 안정화제로 사용하여 안정화 실험을 하였다. 실험방법은 분석용 시료 50 g에 단일 안정화제로 포틀랜드 시멘트와 소석회를 각각 적용하였고 혼합방법으로는 포틀랜드 시멘트 + 소석회, 소석회 + FeCl₃·6H₂O, 소석회 + NaOH, 포틀랜드 시멘트 + 소석회 + NaOH를 무게배합비(wt%)를 달리하여 혼합한 후 탄산칼슘화를 방지하기 위하여 지퍼백에 보관하였다. 토양과 안정화제 혼합시료와 물의 혼합비는 1:0.3(수분함량 30%)으로 하여 28일 동안 습윤양생 시켰다. 각각의 안정화제에 대한 자세한 안정화 처리 실험방법을 Table 1에 나타내었다. 분석은 동일 시료를 3개를 취하여 1일 건조 후 토양 오염공정시험기준에 따라 비소의 용출농도와 pH를 측정하였다. 측정 값은 3개의 평균값을 취하였으며 각각의 오차범위는 10% 이내로 하여 표준편차를 오차막대로 그래프에 표기하였다. 실험결과를 바탕으로 안정화효율이 높은 샘플을 선정하여 연속추출실험을 실시하였다.

연속추출실험

본 실험에서는 안정화 전후의 토양내 비소의 존재형태 변화를 분석하기 위해 Wenzel et al.(2001)의 방법에 따라 비특이적 흡착, 특이적 흡착, 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물, 결정형 철 및 알루미늄 수산화물, 잔류태 등 5가지 형태로 추출하였다. 자세한 비소 존재형태별 분석방법은 Table 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

비소오염토양의 물리·화학적 특성

비소오염토양의 물리·화학적 특성을 Table 3에 나타내었다. 토양오염공정시험기준에 (2009년 기준, 1N HCl 추출) 따른 비소오염토양의 용출농도는 '나지역 우려기준 (20 mg/kg) 보다 매우 높은 648.3 mg/kg이었고, 전 함량은 2253.5 mg/kg이었다. pH 값은 8.98로 알칼리성 토양이었다. 비소오염토양의 입도분석결과 모래 함량(73.37%)이 매우 높았으며 비소오염토양, 포틀랜드 시멘트, Ca(OH)₂의 원소 정성 및 정량분석 결과, 비소오염토양은 SiO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃, 포틀랜드 시

Table 1. Details of treatment

Portland cement (PC)	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ +PC		Ca(OH) ₂ +FeCl ₃ ·6H ₂ O		Ca(OH) ₂ +NaOH	
		Ca(OH) ₂	PC	Ca(OH) ₂	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Ca(OH) ₂	NaOH
0	0	15	15	20	1	15	10
2	2	20	5	20	5	20	1
4	4	20	10	25	5	20	5
6	6	25	5	25	10	25	10
8	8	25	5	30	10	25	5
10	10	30	5	30	10	30	10
15	15	30	5	30	10	30	5
20	20	35	5	30	10	30	10
25	25						
30	30						

Table 2. Sequential extraction tests

Fraction	Extractant	Extraction conditions	SSR ^a	Wash step
1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05M)	4h shaking, 20°C	1:25	
2	(NH ₄)H ₂ PO ₄ (0.05M)	16h shaking, 20°C	1:25	
3	(NH ₄)-oxalate buffer (0.2M); pH 3.25	4h shaking in the dark, 20°C	1:25	NH ₄ -oxalate (0.2M); pH 3.25 SSR 1:12.5; 10min shaking in the dark
4	(NH ₄)-oxalate buffer (0.2M) + ascorbic acid (0.1M) pH 3.25	30 min in a water basin at 96 ±3°C in the light	1:25	NH ₄ -oxalate (0.2M); pH 3.25 SSR 1:12.5; 10min shaking in the dark
5	HNO ₃ /H ₂ O ₂	Microwave digestion	1:50 ^b	

^aSSR: soil solution ratio.

^bAfter the digestion

Table 3. Physicochemical properties of As contaminated soil

As contaminated soil	
pH (S:L=1:5)	8.98
Water content(%)	7.84
Total organic carbon(%)	0.756
1N HCl As (mg/kg)	648.3
Total As (mg/kg)	2253.5
Particle size distribution	sand - 73.37%
	silt - 25.96%
	clay - 0.67%

Table 4. XRF results

Chemical composition	As contaminated soil	Portland cement	Ca(OH) ₂
	(wt%)		
Na ₂ O	0.2807	0.1197	0.0121
MgO	1.1210	3.0617	0.8598
Al ₂ O ₃	20.9312	4.7870	0.6939
SiO ₂	60.4128	17.8517	1.4697
P ₂ O ₅	0.1587	0.0969	0.0131
SO ₃	0.6240	2.4234	0.4129
Cl	0.1220	0.0065	0.0003
K ₂ O	4.9104	1.5159	0.1290
CaO	1.3888	65.7221	95.2809
TiO ₂	0.6607	0.3042	-
V ₂ O ₅	0.0152	-	-
Cr ₂ O ₃	0.0132	0.0217	0.2200
MnO	0.1498	0.3221	0.0483
Fe ₂ O ₃	8.0054	3.1814	0.6919
NiO	0.0065	-	0.0211
CuO	0.0191	-	-
ZnO	0.1389	0.0624	-
As ₂ O ₃	0.0846	-	-
Rb ₂ O	0.0173	0.0043	-
SrO	0.0088	0.0700	0.0674
ZrO ₂	0.0100	-	-
CeO ₂	0.0371	-	-
Au ₂ O	0.0054	-	-
PbO	0.0339	0.0099	-
La ₂ O ₃	-	0.0773	0.0749
Tm ₂ O ₃	-	0.1257	-

멘트는 CaO > SiO₂ > Al₂O₃ 순으로 높은 함량을 차지하였고 Ca(OH)₂는 95%이상의 CaO를 보였다.

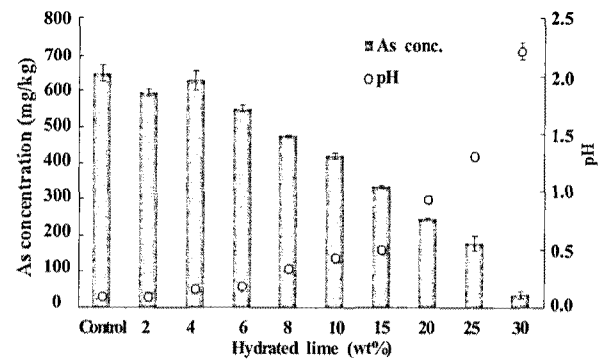


Fig. 1. As concentrations upon treatment of hydrated lime at 28 days of curing.

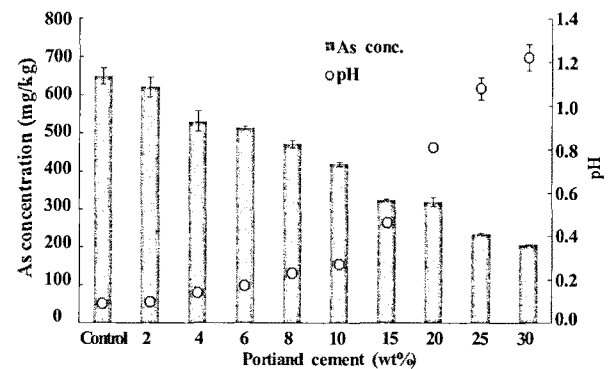


Fig. 2. As concentrations upon treatment of Portland cement at 28 days of curing.

소석회와 포틀랜드 시멘트를 각각 이용한 안정화 처리

소석회와 시멘트를 각각 처리한 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 소석회 함량이 25, 30wt% 일 때 양생시간 28일 후 용출농도가 각각 117.98 mg/kg, 36.28 mg/kg으로 나타났다. 시멘트 함량이 25, 30wt%일 때 28일 후 용출농도가 235.17 mg/kg, 206.48 mg/kg였다. 이는 소석회와 시멘트를 30wt% 처리 시 각각 94.4%, 68%의 비소 용출저감을 보인 것이나 '나지역 토양오염우려기준(20 mg/kg)보다는 매우 높았다. 또한, 용출농도에 대한 1N HCl 추출 pH를 측정 한 결과 소석회 처리는 0.09~2.22, 시멘트 처리는 0.09~1.22 사이로 매우 강한 산성을 띄었으나, 소석회 처리 경우가 시멘트 처리 보다 산 중화 능력이 뛰어나 같은 함량으로 처리 시 소석회 처리가 더 높은 안정화 효율을 얻을 수 있다.

소석회는 수산화물과 탄산염으로의 직접적인 고정화와 함께 강알칼리에 의한 부식 유기물의 용해와 용해된 부식유기물과 중금속의 금속-유기물 복합물에 의해 고정화 시킨다 (Jun and Oh, 2002). 소석회가 비소오염토양에 적용되어 안정화되는 주요 기작은 Ca-As 형태의 불용성 침전으로 인한 것으로 보고되었으며(Dutr  et al., 1999; Moon et al., 2004; Moon et al., 2008) 이때 대상토양의 함수비는 수화 반응이 완전히 일어날 수 있도록 충분해야 한다. Dermatas

et al.(2004)은 인위적 비소오염토양을 소석회로 안정화 처리하여 확산환경 안에서 비소 용출농도를 평가 하였는데 SiO_2 함량이 많은 montmorillonite에서 보다 SiO_2 함량이 더 적은 kaolinite을 함유한 토양에서 비소 안정화가 더 효과적이었다. 이는 비소오염토양을 소석회로 처리 시 포졸란 반응에 의한 안정화 보다는 주로 Ca-As 침전에 의해 안정화가 진행되었음을 보여준다.

시멘트에 물을 가하면 수화반응이 발생하여 알칼리 상태에서 중금속은 OH^- 와 결합하여 난용성 착화합물과 침전물 형성하고 규산칼슘($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)과 알루미늄산칼슘에 의해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 규산칼슘수화물(CSHs), 알루미늄산칼슘수화물(CAHs), 알루미늄삼산화물(ettringite) 등이 형성된다(Lee and Kwon, 2001). 여기서 ettringite에 의한 비소 고정화는 잘 알려져 있으며 다음과 같은 화학식을 갖고 있다. $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. 여기에서 음이온인 +5가 비소가 SO_4 대신에 치환고용 될 수 있다. 따라서 시멘트로 인한 비소오염토양의 안정화는 포졸란 반응 물질인 CSHs, CAHs, ettringite 등에 기인한다고 판단되나 기존 논문들에서 보고된 Ca-As 침전에 의한 비소농도 저감보다는 효과가 떨어진다고 판단된다. 따라서 소석회와 포틀랜드 시멘트를 각각 처리했을 때 소석회를 사용한 경우가 시멘트를 사용했을 때 보다 더 높은 비소 저감효과를 보여주었다.

소석회와 포틀랜드 시멘트 혼합 안정화 처리

소석회와 시멘트를 혼합한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 시멘트와 소석회의 총 함량이 20~40wt%일 때 양생기간 28일 후 용출농도가 2.11~198.7 mg/kg임을 보였다. 특히, 소석회와 시멘트를 25wt%+5wt%로 혼합 처리 했을 때 총 함량 30wt%에서 제거효율이 98.8%로 매우 높았으며, 이는 '나지역 토양오염우려기준(20 mg/kg)보다 낮은 수준이었다. 처리 시 용출농도에 대한 pH는 0.5~3.46으로 단일 안정화제를 사용한 경우 보다 높은 값을 보였다. 따라서 시멘트와 소석회를 혼합할 경우 포졸란 반응 물질과 Ca-As 침전 물질이 모두 비소 고정화에 영향을 미쳐 안정화제의 단독처리보

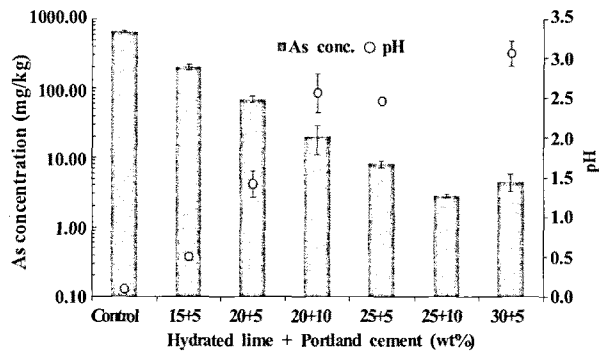


Fig. 3. As concentrations upon treatment of hydrated lime+Portland cement at 28 days of curing.

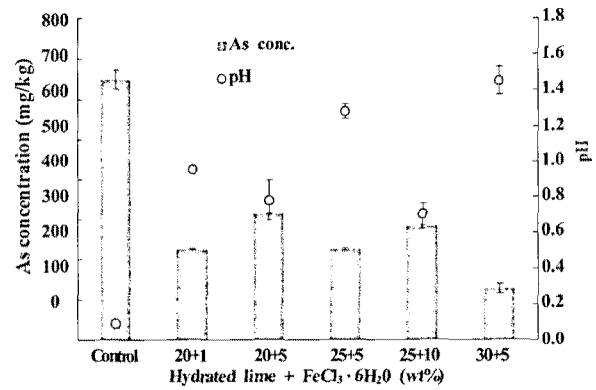


Fig. 4. As concentrations upon treatment of hydrated lime+ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 7 days of curing.

다 높은 고정화 효율을 보인 것으로 판단된다.

소석회와 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 혼합 안정화 처리

소석회와 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합 안정화 처리한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fe계 무기응집제가 수중에 투입되면 가수분해 반응을 통해서 중금속을 응집 침전 시키고, 철(Fe^{3+})이온이 비소와의 반응으로 비산철(FeAsO_4)로 결합되어 불용화 시킨다(Lee, 2006).

소석회에 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합한 안정화 처리한 결과 소석회 함량이 20%, 25%이고 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 함량이 각각 1%와 5% 일 때 양생기간 7일 후 용출농도가 225.48 mg/kg, 225.33 mg/kg으로 제거효율 52%로 낮은 효율을 보였으며, 소석회 함량이 30%, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 함량이 5% 일 때 126.5 mg/kg으로 제거효율이 80%로 총 함량비가 30% 이하일 때보다 높았지만 토양오염우려기준에는 크게 미치지 못했다. 용출농도에 대한 pH는 0.6~1.28로 강한 산성으로 나타났다. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 단독 첨가로 인한 토양 pH는 현저하게 낮아짐(1wt% 일때 2.85, 5wt% 일 때 1.88)을 알 수 있었으며 이는 낮은 pH 조건 안정화에 악영향을 미친다. 따라서 불용성 물질인 비산철이 형성 되더라도 1N HCl 조건에서 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용한 안정화는 산중화능(acid neutralization capacity)이 충분하지 않으면 비소농도 저감 효과를 기대 할 수 없다고 판단된다.

소석회와 NaOH 혼합 안정화 처리

소석회와 NaOH 혼합 처리한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 소석회 함량을 20% 이상으로하고 NaOH 함량을 5, 10wt%로 할 경우 단일 안정화제를 사용하였을 경우보다 저감율이 증가하였다. 특히, 소석회와 NaOH 의 총 함량이 30~40wt% 일 때 양생기간 28일 후 용출농도가 3.99~42.85 mg/kg으로 제거효율이 93.3wt% 이상으로 매우 효과적이었으며, 소석회와 NaOH 의 총함량이 35wt% 이상인 경우 모두 시료들에서 비소 농도가 토양오염우려기준보다 낮게 나

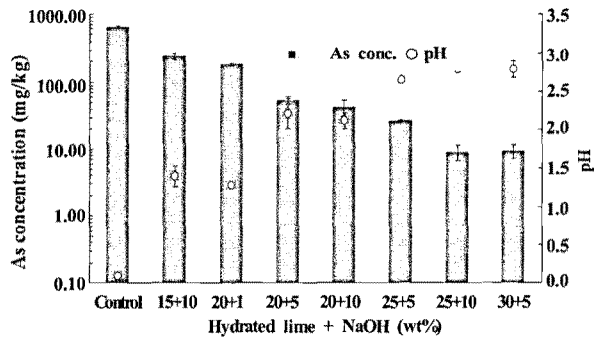


Fig. 5. As concentrations upon treatment of hydrated lime+NaOH at 28 days of curing.

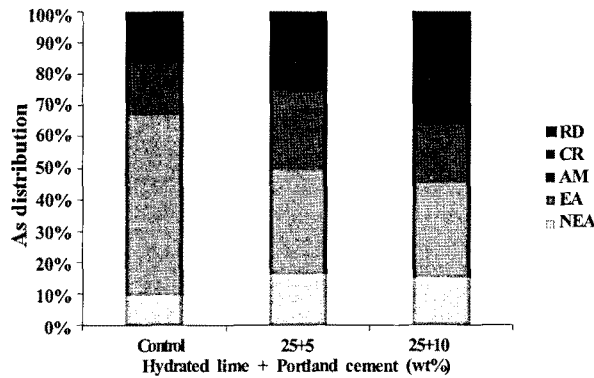


Fig. 6. Relative proportions(%) of total As content in individual fractions for control and treated soil samples. NEA: non-specifically adsorbed As; EA: specifically sorbed; AM: As associated with amorphous Fe and Al oxyhydroxides; CR: As associated with crystalline Fe and Al oxyhydroxides; RD: residual As.

타났다. 그러나 총 함량이 30wt% 일때는 토양오염우려기준보다 높은 비소 농도가 나타나 소석회와 시멘트 혼합 안정화 처리 보다 효율이 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 NaOH로 인한 pH의 상승은 안정화 기작에 큰 영향을 주지 못하고 비소 저감 효과에 제한적이며, 주요 반응은 소석회의 영향에 기인함을 알 수 있다. 처리 후 용출농도에 따른 pH는 1.28~3.5 정도로 산성을 띄었다.

연속추출실험

비소의 존재 형태변화를 알아보기 위한 연속추출실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 특이적 흡착은 처리 전 오염토양 시료에서 9.15%였으나 처리 후 소석회와 시멘트 혼합 함량 25wt%+5wt%에서 16.25%와 25wt%+10wt%에서 14.88%로 전환 되었다. 또한 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물 함량이 처리 후 현저하게 줄었으며 잔류태는 현저한 증가를 보였다. 결론적으로 안정화 처리 후 잔류태 함량이 모든 존재형태 중에서 가장 많이 나타났으며 이는 소석회와 시멘트 혼합 안정화 처리 후 용해도가 아주 낮은 불용성 물질들

인 Ca-As 침전물질, 포졸란 반응 물질 등이 형성되어 본 연구에서 적용된 1N HCl 추출 조건에서도 어느 정도 견딜 수 있어 안정화 기작에 기여한 것으로 판단된다. 이는 기존 논문(Moon et al., 2009)에서 석회를 기반으로 한 비소오염토양의 안정화 공법 적용 시 나타나는 주요 안정화 기작이 Ca-As 침전이고 또한 포졸란 반응 물질도 안정화에 기여한다는 보고와 일치하는 것으로 판단된다.

요약

본 연구에서 비소로 오염된 토양에 함유된 비소를 안정화시키기 위하여 4종류의 안정화제를 이용 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 안정화 처리에 사용된 오염토는 약알칼리성을 띄고 있으며, 입도분포 결과 사토계열이었고 57.5%의 비소가 무정형 및 비결정형 철/알루미늄 수산화물형태로 존재했다. 안정화 실험 결과 소석회/포틀랜드시멘트 혼합 안정화처리가 모든 안정화 처리와 비교했을 때 현저한 우의를 보였으며 총 함량 30%로 토양오염 우려기준 20 mg/kg(‘나’지역)을 통과 하였다. 소석회/FeCl₃·6H₂O 혼합 이용시 효율적인 비소 저감효과를 기대할 수 없었으며 소석회/NaOH는 효과적이었으나 소석회/포틀랜드시멘트 보다는 효율성이 제한적 이었다. 소석회/포틀랜드시멘트 혼합 안정화 처리 후 연속추출결과는 처리 전 오염토와 비교했을 때 특이적 흡착과 잔류태의 증가를 보였다. 특히 25wt%+10wt% 처리 시료에서 잔류태의 증가는 2배가 넘어(16%에서 35.7%) 매우 안정적인 비소 존재 형태를 보여 비소 용출농도 저감에 현저하게 기여한 것으로 판단된다.

참고문헌

- Dermatas, D., Moon, D.H., Menounou, N., Meng, X., Hires, R., 2004. An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test, *J. Hazard. Mater.* B116, 25-38.
- Dixit, S., Hering, J.G., 2003. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Technol.* 37(18), 4182-4189.
- Dubey, B., Townsend, T., 2004. Arsenic and lead leaching from the waste derived fertilizer ironite, *Environ. Sci. Technol.* 38(20), 5400-5404.
- Dutr , V., Vandecasteele, C., 1995. Solidification/stabilization of arsenic-containing waste: leach tests and behavior of arsenic in the leachate, *Waste Manage.* 15, 55-62.
- Dutr , V., Vandecasteele, C., Opdenakker, S., 1999. Oxidation of arsenic bearing fly ash as pretreat-

- ment before solidification, *J. Hazard. Mater.* B68, 205-215.
- Jun, K.-S., Oh, S.-E., 2002. Chemical fixation of heavy metal in contaminated soil from abandoned mine land, *J. Korean Soc. Civil Engineers.* 22, 67-80.
- Kim, E.I., Kang, W.-H., Park, J.-Y., 2005. Characteristics of arsenic contaminated soil in an abandoned mine area and solidification/stabilization of the soil, *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.* 22(4), 363-371.
- Lee, B.J., Kwon, Y.B., 2001. Solidification characteristics of hazardous waste treated with cement, *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.* 18(6), 22-30.
- Lee, K.C., 2006. Immobilization characteristics of arsenic contaminated soil using soluble phosphate and arsenic coagulant, Master thesis.
- Lee, T.C., Tanaka, N., Lamb, P.W., Gilmer, T.M., Barrett, J.C., 1988. Induction of gene amplification by arsenic, *Science* 241, 79-81.
- Legiec, I.A., Criffin, L.P., Walling, P.D., Breske Jr., T.C., Angelo, M.S., Isaacson, R.S., Lanza, M.B., 1997. DuPont soil washing technology program and treatment of arsenic-contaminated soils, *Environ. Prog.* 16(1), 29-34.
- MOE, 2002. The Korean Standard Test (KST) Methods for soils, Korean Ministry of Environment, Gwachun, Kyunggi, pp. 225 (in Korean).
- Moon, D.H., Cheong, K.H., Kim, T.S., Khim, J., Choi, S.B., Moon, O.R., Ok, Y.S., 2009. Stabilization of As in soil contaminated with chromated copper arsenate (CCA) using calcinated oyster shells, *Korean J. Environ. Agr.* 28(4), 378-385.
- Moon, D.H., Dermatas, D., Menounou, N., 2004. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils, *Sci. Total Environ.* 330(1-3), 171-185.
- Moon, D.H., Wazne, M., Yoon, I.-H., 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.
- Oremland, R.S., Stolz, J.F., 1995. The ecology of arsenic, *Science* 300, 939-944.
- Richmond, W.R., Loan, M., Morton, J., Parkinson, G.M., 2004. Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control, *Environ. Sci. Technol.* 38(8), 2368-2372.
- Singh, T.S., 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.
- USEPA, 2004. Treatment Technologies for Site Cleanup, 11th ed., EPA-542-R-03-009, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.
- Wenzel, W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta.* 436, 309-323.
- Yoshida, T., Yamauchi, H., 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.