



## 개정 토양용출시험법에 따른 비소오염토양의 고형화/안정화 공법 국내 적용성 평가 Assessment of applicability on Solidification/Stabilization of Arsenic in contaminated Soil According to the Revised Korean Standard Leaching Test for Soil

홍성혁 · 박혜민 · 최원호 · 박주양\*

Hong, Seong Hyeok · Park, Hye Min · Choi, Won Ho · Park, Joo Yang\*

한양대학교 건설환경공학과

(2010년 11월 5일 접수 ; 2011년 1월 3일 수정 ; 2011년 1월 7일 채택)

### Abstract

Arsenic is one of the most abundant contaminant found in waste mine tailings and soil around refinery, Because of its carcinogenic property, the countries like United States of America and Europe have made stringent regulations which govern the concentration of arsenic in soil. The study focuses on solidification/stabilization for removal of arsenic from soil. Cement was used to solidify/stabilize the abandoned soil primarily contaminated with arsenic (up to 68.92 mg/kg) in and around refinery. Solidified/stabilized (s/s) forms in the range of cement contents 5-30 wt % were evaluated to determine the optimal binder content. Revised Korean standard leaching tests (KSLT), toxicity characteristic leaching procedures (TCLP), Old Korea standard leaching test and revised Korea standard leaching test were used for chemical characterization of the S/S forms. The addition of 10 % cement remarkably reduced the leachability of arsenic in contaminated soil. The concentration of As in leachate of TCLP, KSLT, and old KSLT for soil are below the standard. However that in leachate of revised KSLT is above the standard. Because of extraction fluid used in revised KSLT is very strong acid. It is arsenic in s/s with binder should be exhaustingly leached. Therefore S/S process would not be available for As treatment in soil in Korea.

**Key words** : Solidification/Stabilization, Cement, Leaching test, TCLP, KSLT

**주제어** : 고형화/안정화, 시멘트, 용출시험, TCLP, 한국토양용출시험

### 1. 서론

비소는 환경특성에 따라 다양한 형태의 산화상태(+5, +3, 0 그리고 -3)를 가지며 무기비소와 유기비소로 나누는데 대부분의 비소는 무기비소 형태로 존재한다 (Masscheleyn et al., 1999). 무기비소는 대개 3가 비소와 5가 비소로 존재하며, 그 용출상태는 산화환원 포텐셜에 의

존하는데 5가 비소는 산화조건이 지배적인 조건에서 우세하며 상대적으로 환원조건에서 3가 비소가 열역학적으로 안정적이다. 5가 비소는 중성 pH 영역에서 oxyanion 형태로 존재하며 3가 비소는 pH 9.2 이하에서는  $H_3AsO_3^0$  상태로 존재한다(Oremland et al., 2003). 비소는 지각 중의 자연부존함량이 20번째로 그 농도가 높은 원소로서, 광물·암석·퇴적물·토양에 널리 분포하며, 다른 대부분의

\* Corresponding author Tel:+82-2-229-04113, Fax:+82-2-2293-9977, E-mail: Jooypark@hanyang.ac.kr(Park, J.Y.)

양이온성 금속들과는 달리 토양용액에서 산소를 포함하는 다원자 음이온(oxyanion)으로 존재하고, 토양의 pH 및 산화환원 조건에 따라 상이한 화학종으로 변화하거나 매우 변동성이 높은 금속으로 독성이 매우 강한 원소중의 하나이다 (Ronald 등, 1982, Cullen 등, 1989). 우리나라는 협소한 국토면적과 각종 광종의 난개발로 인해 비소를 포함한 중금속 속에 의한 토양오염이 우려되고 있다. 국내·외에서 사용하는 비소처리 방법으로 최근에는 토양세척법(soil washing)이나 토양세정법(soil flushing)이 주로 사용되고 있으나 이러한 방법들에 의한 처리 시 첨가되는 약품의 소모가 과도하다. 또한, 세척폐액 내에 다량의 비소가 존재하여 2차 처리에 많은 비용이 소모될 수 있다(Lee 등, 2004). 미국 EPA Superfund site의 비소오염토양에서 다수 적용되고 있는 고형화/안정화 공법은 이러한 단점을 보완해 줄 수 있는 토양오염정화공법이지만 아직 국내에서는 그 적용사례가 드물다. 그 이유는 이를 최종처분하기 위한 매립지 부족을 들 수 있는데, 이러한 이유로 인해 국내의 경우 고형화/안정화 공정의 적용성을 높이기 위해서 처리한 토양을 매립이 아닌 복토재나 성토재로 재활용하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 비소의 용출을 억제할 수 있는 최적 바인더 비율을 결정하기 위해 시멘트의 비율을 달리하여 고형화/안정화 공법 적용하였다. 또한 국내·외의 폐기물용출시험과 개정 전·후의 토양오염공정시험법을 비교하여 고화체의 비소 용출특성을 관찰하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 실험 재료

본 연구에 사용된 오염토양은 충남 서천군에 위치한 제련소 주변 논에서 채취한 것으로 30cm의 표토를 걷어내고 그 하부 30~60cm 깊이의 토양을 시료로 사용하였다. 바인더는 국내 S사의 일반포틀랜드시멘트를 사용하였다.

### 2.2 실험 방법

오염토양시료에 시멘트를 5~30 %까지 주입비율을 달리

하여 고화시킨 후 7일간 양생하여 반응시켰고 제작된 고화체를 이용하여 용출시험을 실시하였다. 개정 전·후의 토양오염공정시험법인 1 N HCl 용출시험법과 왕수추출법, 폐기물공정시험법 그리고 TCLP(Toxicity Characteristics Leaching Procedure) 시험법을 실시하여 결과를 비교하였다.

#### 2.2.1 고형화/안정화

고형화/안정화 공정에 주입되는 시멘트의 최적비를 결정하기 위하여 현장에서 채취한 시료에 시멘트(물/시멘트 비 : 0.5)를 각각 5~30 %로 증가하여 혼합시킨 후 triplicate로 몰드형태의 고화체를 제작하여 직사광선이 닿지 않는 곳에서 7일간 양생하였다. 양생한 고화체는 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)을 통해 성상 및 함유원소를 분석하였다. 실험실에서 수행된 고형화/안정화 실험방법 및 순서를 **fig. 1**에 나타내었다.

#### 2.2.2 개정 전 토양오염공정시험법 (1 N HCl)

건조시킨 토양에 눈금간격 2 mm 표준체(10mesh)로 체 걸음 한 것을 분석용 시료로 하였다. 시료 10 g을 정확히 취하고 100 mL 삼각플라스크에 넣고 1N HCl 50 mL를 가하여 항온수평진탕기(100 회/분, 30 °C)에서 30분 동안 진탕한 후 5B여지로 여과하여 분석여액으로 사용하였다.

#### 2.2.3 개정 후 토양오염공정시험법 (왕수추출법)

건조시킨 토양에 눈금간격 0.15 mm의 표준체 (100 mesh)로 체 걸음한 것을 분석용 시료로 하였다. 시료 3g을 정확하게 취한 후 250 mL 반응용기에 넣고 1 mL의 초순수로 포화시켰다. 그 다음 HCl 21 mL를 넣은 후 HNO<sub>3</sub> 7 mL를 가하여 잘 저어 주었다. 2시간 동안 정치시켜 유기물을 산화시키고 2시간 동안 가열과 동시에 냉각시킨다. 반응 종료 후 냉각하여 whatman No.40 여과지로 100 mL 용량 플라스크에 여과하고 표선까지 초순수로 채워 분석여액으로 사용하였다.



Fig. 1 Process of solidification/stabilization

2.2.4 폐기물공정시험법 (Korea Standard Laching Test, KSLT)

고형화된 고화체를 분쇄하고 체로 걸러 0.5~5 mm로 균질화 한다. 균질화된 분석용 시료는 조제방법에 따라 100 g을 정확히 달아 초순수에 HCl을 넣어 pH를 5.8~6.3으로 한 용출액을 1:10 (W:V)의 비로 2,000 mL 삼각플라스크에 넣어 혼합한다. 혼합액은 상온, 상압에서 진탕횟수 매분당 약 200회, 진폭이 4~5 cm의 진탕기를 사용하여 6시간 연속 진탕한 다음 1.0 μm의 유리섬유 여지로 여과하고 여과액을 적당히 취하여 용출시험용 검액으로 하였다.

2.2.5 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

9.5 mm 이하로 파쇄한 시료 5.0 g을 비이커에 담고 96.5 mL의 3차 증류수를 첨가하여 5분 동안 jar tester를 이용하여 교반시켰다. 교반 후 Orion사의 250A+ model을 이용하여 pH를 측정된 결과 pH가 5.0 이하로 나타났다. 따라서 extraction fluid #1 (pH 2.88±0.05)을 사용하여 용출실험을 실시하였다. 시료와 추출용액의 고액비는 1:20 (W:V)의 비율로 하여 추출용매를 추출용기에 첨가하고 rotary agitator에 고정하여 30±2 rpm으로 18±2시간동안 회전 시켰다. 추출 후에 0.6~0.8μm borosilicate glass filter filter로 여과하여 고액분리 하여 분석여액으로 하였다.

2.3 분석방법

비소의 분석을 위해 원자 흡광 분광광도계(AAS Vario 6,

Analytik jena Korea)에 환원기화 장치(HS-55, Analytik jena Korea)를 부착하여 측정하였다. 전처리를 위해 3 % HCl 용액을 사용하였고, 이동상 가스로는 아르곤 (Ar)가스를 유량 0.3 L/min으로 설정하여 사용하였다. 비화가스 발생을 위한 환원제의 조제는 3 % NaBH<sub>4</sub>와 1 % NaOH를 혼합하여 사용하였다. 모든 측정은 3회 반복 실시하여 평균값으로 나타내었다.

3. 결 과

3.1 고형화/안정화 공정의 최종 고화체의 SEM 분석

고형화/안정화 공정을 거쳐 최종 제작된 고화체 표면의 구조와 구성원소를 분석하기 위해 FE-SEM·EDS 분석을 실시하였다. 그 분석결과를 fig. 2 와 fig.3에 나타내었다. 바인더인 시멘트의 함량이 증가할수록 토양시료는 수화작용을 거치면서 응집하는 모습을 보인다. 수화작용 중에 발생하는 C-S-H 수화물과 C<sub>3</sub>A에서 형성되는 ettringite와 monosulfate에 의해 비소와 이온교환을 통해 응집하면서 비소의 이동성이 감소된 것으로 판단된다(김은이 등, 2005).

3.2 개정 전·후의 토양오염공정시험법에 따른 비소 거동 비교

일반적으로 토양오염공정시험법은 토양환경보전법상의 토양오염우려기준 및 대책기준 초과여부에 따른 유해성을 판단하는데 사용된다. 본 연구에서는 개정 전·후의 용출시

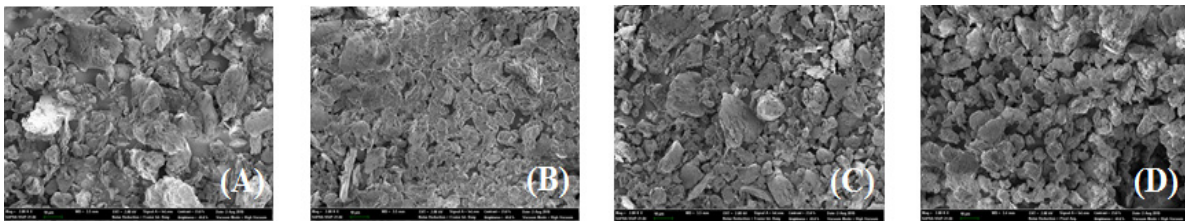


Fig. 2 SEM photographs of different S/S cement ratio (Cement ratio A:0%, B:10%, C:20%, D:30%)

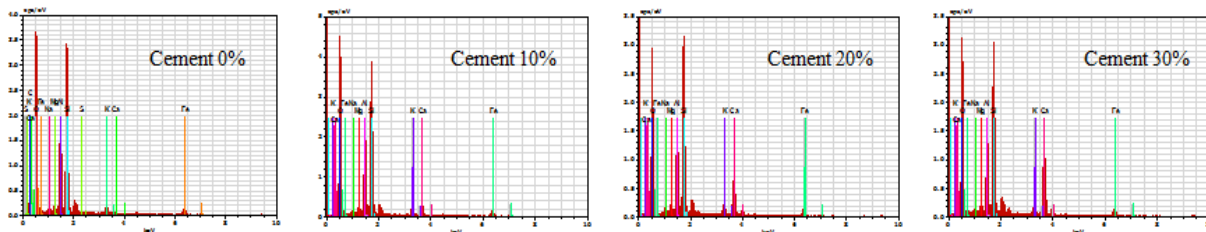


Fig. 3 EDS result of different S/S cement ratio

험법을 각각 실시하여 그 결과를 비교하였으며 비교한 값을 **fig. 4**에 나타내었다. 개정 전의 토양오염공정시험법인 1 N HCl 용출법은 강산성인 1 N HCl을 용출액으로 사용하여 비교적 고농도의 비소를 용출하였다. 그러나 개정 후의 토양오염공정시험법인 왕수추출법은 이보다 더 강한 산성조건인 왕수를 사용하여 훨씬 고농도의 비소를 용출하였다. 1 N HCl 용출법에 의한 비소의 용출은 시멘트 함량 10 %에서 47.82 mg/kg으로 토양오염우려기준을 만족하였으나, 왕수추출법에 의한 비소의 용출은 시멘트 함량을 30 %까지 증가시켜도 50.1 mg/kg으로 토양오염우려기준을 만족하지 못하였다. 두 용출시험 모두 초기 농도에 비해 시멘트 비율이 높아질수록 비소의 용출을 억제하는 양상을 보였

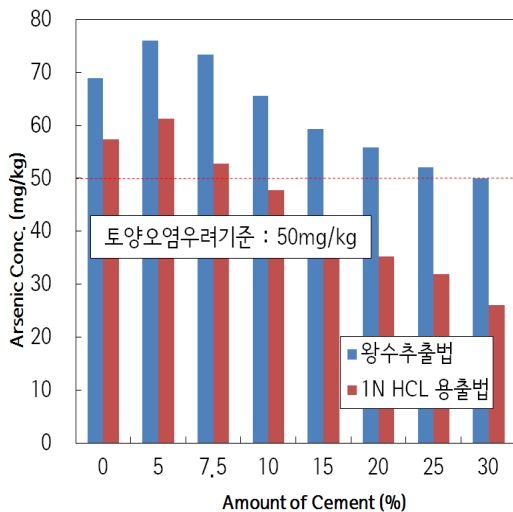


Fig. 4. Concentration of arsenic using Korean leaching test of soil

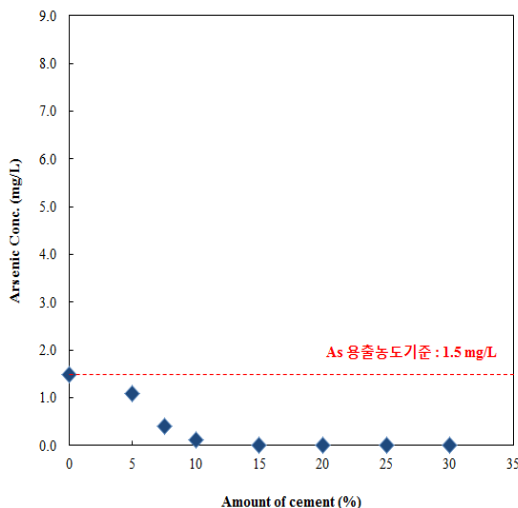


Fig. 5 Result of KSLT

지만 왕수추출법에 의한 용출양상은 고형화/안정화 공법의 경제성을 만족시키지 못하는 것으로 판단되었다.

### 3.3 폐기물공정시험법과 TCLP시험에 따른 비소거동 비교

비소오염토양을 고형화/안정화 공법으로 처리한 후 폐기물로서 최종처분하기 위하여 폐기물공정시험법, TCLP 용출시험법을 이용하여 비소농도를 측정하였다. **Fig. 5**에 폐기물공정시험법에 의한 용출시험 결과를 나타내었다. 폐기물용출시험 결과 원시료에서의 비소농도는 1.49 mg/kg으로써 처리 전의 원시료가 용출기준인 1.5mg/kg을 만족하였다. 시멘트의 비율이 5%이상 증가하면 비소의 용출은 1.0 mg/kg 이하로 감소하는 경향을 보였다. 시멘트 비율 15 %이상에서는 비소의 용출이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 이러한 경향을 보아 시멘트의 최적 배합비는 10 %임을 알 수 있다. TCLP시험법에 의한 용출시험 결과는 **fig. 6**에 나타내었다. 오염토양시료의 초기용출농도 2.79 mg/kg에서 시멘트 10 %를 사용한 고화체에서 비소 용출이 억제되어서 1.0 mg/kg 이하로 나타났다.

고형화/안정화 공법을 적용한 토양시료의 경우 시멘트의 함량이 증가할수록 비소의 용출이 감소되는 경향을 보였다. 시멘트의 복잡한 수화과정 중에 발생하는 C-S-H 수화물 등에 의해 비소를 효과적으로 안정화시킬 수 있었던 것으로 보인다. 또한 다양한 수화물질 중 C<sub>3</sub>A (aluminat) 광물에 의해 형성되는 ettringite와 monosulfate는 구조상 다른 음이온과 이온교환 할 수 있는 특성을 가지고 있으며, 이러한 특성에 의해 비소의 이동성이 감소된 것으로 생각된다 (김은이 등, 2005).

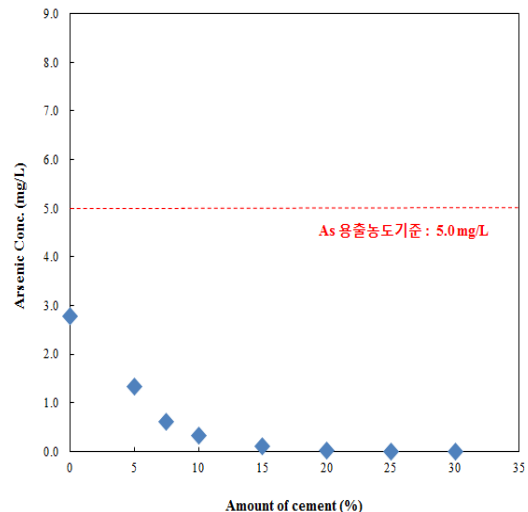


Fig. 6 Result of TCLP

#### 4. 결론

비소오염토양에 시멘트를 바인더로 이용하여 고형화/안정화 공법을 적용하였다. 최종 처리 토양을 국내·외의 용출시험법을 이용하여 용출특성을 비교 하였다. 각각의 용출 시험결과 다음과 같은 결과를 보였다.

폐기물매립에 관한 기준을 제시해주는 폐기물공정시험법과 TCLP 시험법 결과 원시료 뿐 아니라 처리된 토양 모두 용출기준을 만족하였다. 따라서 연구에 사용된 토양은 일반적인 매립이 가능 할 것으로 보인다. 한편, 시멘트 함량이 증가함에 따라 비소 용출농도가 감소하는 경향을 볼 수 있었는데, 이는 고형화/안정화 공법을 실험에 사용된 토양 시료 보다 고농도의 토양샘플에 적용했을 때 좀 더 효과적인 비소용출 억제가 가능함을 시사한다.

토양내의 중금속 농도를 토대로 토양의 오염정도를 결정하는 토양오염공정시험법 적용 결과 개정 전의 용출시험법인 0.1 N HCl 용출법에서는 시멘트 함량 10 %에서 용출농도 47.82 mg/kg 으로 토양오염우려기준인 50 mg/kg을 만족하였다. 그러나 개정 후의 토양오염공정시험법인 전함량추출법은 시멘트 비율 30 %에서도 토양오염우려기준을 만족하지 못하였다. 토양오염공정시험법은 토양오염에 관한 기준이 되기 때문에 토양내의 중금속의 전 함량을 분석하여 제시한다. 그러나 고형화/안정화 공법은 토양 내 중금속 함량 자체를 줄이는 공법이 아닌 토양 내 중금속의 용해도와 이동성을 억제하는 데 그 목적을 두고 있다. 개정된 토양오염공정시험법은 오염토양의 총량을 결정하는 데 유용한 방법이나, 고형화/안정화 공법의 최종처분을 결정하는 것은 불합리한 기준이 될 것으로 생각된다. 따라서 비소오염토양의 오염농도를 결정하는 데에는 전함량분석을 이용하고 고형화/안정화 공법의 최종처분을 결정하는 데에는 기존의 1 N HCl 용출법을 이용하는 것이 합리적인 기준이 될 것으로 보인다.

#### 5. 감사의 글

본 연구는 2009년도 환경부의 GAIA project (G109-17003-0014-1)의 지원을 받아 시행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

Akhter, H. · Cartledge, K. · Miller, J · McLearn, M. (2000) Treatment of arsenic-contaminated soils. I:soil characteristics, *J. Environ. Eng.*, v.126, pp.

999~1003  
Masscheleyn, P.H. · Tack, F.M. · Verloo, M.G. (1999) A Model for Evaluating the Feasibility of an Extraction Procedure for Heavy Metal Removal from Contaminated Soils. *Water, air, and soil pollution*, v.113, no.1/4, pp.63~76  
Oremland, R.S. · Stoltz · John. F. (2003) The ecology of arsenic. *Science* v.300, no5621, pp. 939~944  
Park, J.-Y. · Batchelor, B (2002) Geneal Chemical Equilibrium Model for Stabilized/Solidified Wastes. *Journal of Environmental Engineering*, 128(7), pp.193~207  
Singh, T.S. · Pant, K.K. (2006) Solidification/stabilization of arsenic containing solid waste using Portland cement, fly ash and polymeric materials. *J. Hazard. Mater.* B131, pp.29~36  
USEPA (2002) Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water. *EPA 542-R-02-004*, Environmental Protection Agency.  
USEPA (2004) Treatment Technologies for Site Cleanup. 11th. ed., *EPA-542-R-03-009*, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington DC.  
W.-H.Choi, S-R. Lee, J.-Y. Park (2009) Cement based solidification\_stabilization of arsenic contaminated mine tailings. *Waste management*, 29, 1766~1771  
김은이 · 강완협 · 박주양 (2005) 폐광산 비소오염 토양의 특성 및 고형화/안정화. *한국폐기물학회지*, Vol.22, No.4, pp.363~371  
문덕현 · 오다연 · 이승제 · 박정훈 (2010) 소석회, 포틀랜드 시멘트, FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, NaOH를 이용한 비소 오염토양의 안정화. *한국환경농학회지*, 29(1), pp.47~53  
박주양 (2001) 고형화 폐기물의 안정적 처분과 재활용을 위한 환경위해성 평가체계의 연구, 한국지반환경공학회논문집, 제2권, 제1호, pp.15~22  
이승열 · 변혜정 · 박주양 (2006) 비소오염폐광미의 고형화/안정화와 국내외의 용출시험법의 비교 분석. *대한토목학회 정기학술대회 논문집*, pp.1753~1756  
환경부 (2009) 토양오염공정시험기준, 환경부고시 제2009-255호  
환경부 (2007) 폐기물공정시험방법, 환경부고시 제2007-151호