

## 오염준설토의 중금속 안정화를 위한 Hydrothermal Reaction의 최적 조건 도출

이선주<sup>1</sup> · 안현규<sup>2</sup> · 조우리<sup>1</sup> · 김수희<sup>1</sup> · 이재영<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>서울시립대학교 환경공학부

<sup>2</sup>환경시설관리주식회사

## Deriving Optimal Conditions of Hydrothermal Reaction for Stabilizing Heavy Metals in Contaminated Dredged Soil

Lee Sun-Ju<sup>1</sup> · An Hyeon-Kyu<sup>2</sup> · Cho Woori<sup>1</sup> · Kim Su-Hee<sup>1</sup> · Lee Jai-Young<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Korea

<sup>2</sup>Environment Management Corporation, Gyeonggi-Do 13901, Korea

### ABSTRACT

Hydrothermal Reaction (HTR) was applied for the stabilization of contaminated soil with heavy metals, and then the test determined the optimal conditions for HTR. After HTR, the concentration of heavy metals in the contaminated soil increased. However, it was observed that the leachability potential significantly decreased as determined by TCLP and SPLP tests. This decrease was attributed to a decline in fractions 1-2 and an increase in fractions 3-4 as revealed by sequential extraction procedure. Due to the mineralogical characteristics of the dredged soil, distinct changes were not evident in the five-stage fraction. Therefore, it is deemed necessary to understand the chemical and mineralogical characteristics of the target soil for HTR application in order to selectively address contaminants. Comparison among operating conditions determined the optimal condition to be at 240°C for one hour.

**Key words:** Dredged soil, Hydrothermal reaction, Stabilization, Heavy metals

### 1. 서 론

산업의 고도화로 인해 수계에 유입되는 오염물질의 종류와 양이 증가하고 있다. 하천, 호소, 하구 및 해양에 유입된 오염물질은 바다에 퇴적되며 인체 또는 환경에 악영향을 미칠 수 있는 수준의 오염물질을 함유할 경우, 오염퇴적물이라 부르게 된다(EPA, 1998). 특히 중금속은 이온교환, 침전 등 다양한 물리·화학적 반응을 거쳐 퇴적물 내에 축적되며, 확산, 부유 등의 반응을 통해 다시 수중으로 용출될 수 있다. 이는 수질, 수생태계를 비롯한 환경 및 인간의 건강에 위협을 초래할 수 있으므로, 오염퇴적물의

안전한 처리를 위한 방안이 요구된다(EPA, 1998; NIER, 2013).

준설토는 발생 위치에 따라 하천, 저수지, 항만 준설토 등으로 구분할 수 있으며, 오염퇴적물이 준설될 경우 오염준설토가 발생한다(Lee, 2014; Yi et al., 2015). 지난 2022년 기준 세계 준설 시장 규모는 125억 달러를 기록하였으며, 2032년에는 164억 달러까지 성장할 것으로 예측된다(MarketResearch, 2023). 우리나라 또한 해상공간 및 해상으로 개발을 위한 준설작업으로 인해 항만 준설토가 지속적으로 발생하고 있으며(MOF, 2022), 주로 해안투기장 및 외해에 투기하는 방법으로 처리되고 있다. 실제 2001년부터 2008년까지 발생한 전체 준설토의 88.9%, 4.6%는 각각 투기장, 외해투기를 통해 처리된 것으로 조사된 바 있어 재활용률은 7% 미만일 것으로 예측된다(Yi et al., 2015).

하천 및 저수지 준설토의 발생량은 4대강 이후 정확히 조사되지 않았으나, 과거 4대강 사업 중 본류 중심의 대

주저자: 이선주, 박사과정

공저자: 안현규, 대리; 조우리, 박사 후 연구원; 김수희, 석사

\*교신저자: 이재영, 정교수

Email: leejy@uos.ac.kr

Received : 2024. 01. 08 Reviewed : 2024. 01. 17

Accepted : 2024. 02. 26 Discussion until : 2024. 04. 30

규모 준설이 홍수 피해를 상당 부분 감소시킨 결과에 따라 2024년 7개 지류 국가하천 사업지구에 대한 준설작업이 추진 계획에 있다(MOE, 2023). 따라서 홍수기 대비를 위한 준설작업이 매년 이루어짐에 따라 하천 준설토 또한 꾸준히 발생할 것으로 예측된다.

오염준설토는 토양경작법, 토양 세척, 퇴비화, 열적 처리 등을 통해 처리할 수 있으며, 그중 고형화/안정화 공법은 넓은 적용 범위와 높은 안정성을 지닌다(Choi et al., 2019). 안정화는 오염토양에 안정화제를 주입하여 독성을 지닌 원소의 이동성을 감소시켜 오염물질의 확산을 방지하는 기술로(Kumpiene et al., 2008), 처리속도가 빠르고 2차 처리가 불필요해 타공법에 비해 경제적이다(Yeo and Chang, 2021). 최근 처리된 하천 준설토를 도로 건설, 콘크리트 골재, 시멘트 재료, 제방 시설 등에 재활용하기 위한 연구가 수행되었으나(Oing et al., 2018; Park et al., 2016; Wang et al., 2022), 높은 수분함량 및 오염물질의 축적으로 인해 재활용 전 적절한 전처리가 필수적으로 요구된다(Chu et al., 2022; He et al., 2020; Park et al., 2016).

수열반응(Hydrothermal reaction, HTR)은 수분을 함유한 물질을 대상으로 이루어지며, 350~700°C의 높은 온도 범위를 갖는 열분해와 달리(Liu et al., 2015) 180~350°C의 낮은 온도에서 이루어진다(He et al., 2013). 따라서 건조과정 및 관련 에너지 소비를 줄일 수 있어 경제적이고 친환경적인 공법으로 알려져 있다(Stefanelli et al., 2023). 본 연구에서는 중금속 오염준설토의 안정화를 위한 HTR의 적용성을 평가하고, 최적 운전조건을 도출하고자 한다. HTR을 통한 안정화 효율은 독성 특성 침출 절차(Toxicity characteristic leaching procedure, TCLP), 인공 강우 용출 실험(Synthetic precipitation leaching procedure, SPLP)를 통한 용출 특성과 연속추출(Sequential extraction procedure, SEP)을 이용한 중금속 형태 변화를

분석하여 확인하였다. 따라서 이를 바탕으로 중금속 오염 준설토의 안정화를 위한 HTR의 적용성을 평가하고 최적의 운전조건을 도출하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 오염준설토

본 연구를 위해 서울 J지역의 하천수로 정비를 위한 준설작업에서 발생된 준설토를 채취하였다. 시료의 균질성을 위해 원추4분법을 이용하였으며, 준설 후 4시간 이내의 토양만 채취하였다. 준설토 채취 후에는 나뭇가지 등의 이물질을 제거하고, 하천의 상등수를 함께 채취하여 24시간 동안 포화시킨 후 실험에 이용되었다.

#### 2.1.2. HTR reactor

오염준설토의 HTR을 진행하기 위해 스테인리스 재질의 HP 소형 반응기(Series 5500 HP Compact Reactors, 25-600 mL, Parr Instrument Company, USA)를 사용하였다. HTR을 통한 생성물은 반응 온도와 시간에 따라 다른 특성을 나타낼 수 있으므로, 온도 조절기(4848 Temperature Controller, Parr Instrument Company, USA)를 통해 온도, 시간 및 압력의 모니터링이 이루어졌다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. HTR을 통한 오염준설토 안정화

기존 열분해와 비교하여 저온에서 수행할 수 있는 HTR의 장점을 활용하고자 반응 온도를 300°C 이하로 설정하였다. 또한 타 연구 결과의 체류 시간 범위를 참조하여 1, 2, 4시간의 체류 시간을 설정하였다(Oh et al., 2016; Cho, 2015). 본 연구에 적용된 HTR 운전조건은 Table 1과 같다.

**Table 1.** Optimal conditions for HTR

Reactor	Temperature (°C)	Time (hr)
180-1	180	1
180-2		2
180-3		4
240-1	240	1
240-2		2
240-3		4
300-1	300	1
300-2		2
300-3		4

오염준설토의 투입량은 반응기의 안정성을 고려하여 산정되었다. 550 g을 투입하여 Vessel 용량의 60% 이하로 하였고, 별도의 첨가물은 없었다. HTR 운전 시, 설정 온도에서의 체류 시간이 지난 후 냉각수를 순환시켜 상온의 범위까지 온도를 낮추었다. 그 후 소량의 잔류 가스를 제거하고 고액분리를 통해 고상 시료와 액상 시료를 구분하였다. 고상 시료는  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 건조 후, 안정화 토양으로서 분석되었다. 액상 시료의 경우 마이크로파를 이용한 산분해 후  $4^\circ\text{C}$ 에서 냉장보관 되었다.

### 2.2.2. 물리·화학적 특성 분석

오염준설토 및 안정화 토양의 기본 특성을 파악하기 위해 입도분석, XRF(X-ray fluorescence analysis), XRD(X-ray diffraction) 분석, 수분함량, pH 및 중금속 함량 분석을 수행하였다. 먼저 KS F 2302에 따라 흙의 입도 시험방법을 수행하고 미국 농무성(United States Department of Agriculture, USDA)에서 제시된 토양 질감 삼각표에 따라 토성을 분류하였다(USDA, 2017). XRF는 오염준설토의 원소 조성을 확인하기 위해 수행되었으며, X선 형광분석기(ZSX Primus 22, Rigaku, Japan)가 사용되었다. 또한 광물학적 특성을 분석하기 위해 XRD 분석을 수행하였으며 X선 회절 분석기(D8 Advance, Rigaku, Japan)를 활용하였다.

수분함량, pH 및 중금속 함량은 토양오염공정시험기준(NIER, 2022)을 준용하여 측정되었다. 수분함량의 측정을 위해 시료를  $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 에서 4시간 이상 건조한 뒤, 데시케이터에서 식힌 후 무게를 달아 계산하였다. pH는 분석용 시료 5 g과 정제수 25 mL를 넣어 유리막대로 혼합하고, 1시간 방치 후 multi meter(K7000-PDC, iSEK, Korea)를 사용하여 측정하였다.

중금속 함량 분석에는 왕수(Aqua regia)가 사용되었다. 먼저 시료 3 g을 250 mL 반응용기에 넣고 정제수로 적신 후 염산 21 mL와 질산 7 mL를 가하여 혼합하였다. 그 후 0.5 M 질산 15 mL를 흡수 용기에 넣고 환류 냉각관을 연결하여 2시간 동안 유기물을 산화시키고, 온도를 상승하여 2시간의 유지 시간을 거친 뒤 냉각시켰다. 마지막으로 환류 냉각관을 세척하고 불용성 잔류물을 침전시켜 상등액을 여과한 뒤, 0.5 M 질산을 100 mL 둥근 플라스크 표선까지 채워 시험용액으로 사용하였다.

### 2.2.3. SEP를 통한 중금속 거동 변화 분석

SEP는 총 5단계로 이루어지며 Exchangeable(F1), Carbonate fraction(F2), Fe/Mn oxides(F3), Organic matter

(F4), Residual fraction(F5)로 구성된다(Lee et al., 2005). SEP는 각 단계별 존재 형태에 따라 이동성이 상이하므로, 오염물질로 인한 생물학적 영향 및 안정화 효율을 평가하기 위해 고려해야 한다(Han et al., 2020). 이온교환성, 탄산염 형태를 의미하는 F1, F2는 온도, pH 등 주변 환경변화를 통해 쉽게 용출될 수 있으며, 식물이 흡수하기 쉽다는 특징이 있다(Shin et al., 2014; Han et al., 2014). 또한 후속단계로 갈수록 탈착 등 단순 화학적 방법을 통한 용출이 어려워 안정성을 띠는 동시에 제거가 어렵다는 반대의 의미를 지닌다(Park et al., 2018; Kim and Baek, 2014). 본 연구에 사용된 SEP 실험 방법은 Tessier et al.(1979)의 방법을 기초로 하며, 추출액에 대한 전처리인 Jung(1994)의 방법을 변형하여 사용하였다(Tessier et al., 1979; Jung, 1994). 먼저 건조된 시료를 80 mesh 이하로 체가름하고 1 g을 분석용으로 사용하였다. Table 3에 따라 1단계부터 5단계까지 순차적으로 추출하고, 고액분리가 필요한 경우 원심분리를 사용하였다.

### 2.2.4. 중금속 용출 특성 분석

오염준설토 및 안정화 토양에 존재하는 중금속의 형태, 유해성 여부 및 침출 거동을 확인하기 위해 4가지 원소(Cd, Pb, Cu, Zn)에 대한 용출 실험을 수행하였다. TCLP는 액체, 고상 및 다상 폐기물에 존재하는 유·무기 물질의 이동성을 결정하기 위해 설계된 방법으로(EPA, 1992), 매립지에서의 오염물질 침출을 시뮬레이션하고 유해·비유해 폐기물을 구별하기 위한 절차로 사용된다(EPA, 2004). 따라서 폐기물이 부적절하게 처리되었을 시 환경 중에 용출될 수 있는 유해물질의 농도를 판정할 수 있다(NIER, 2012).

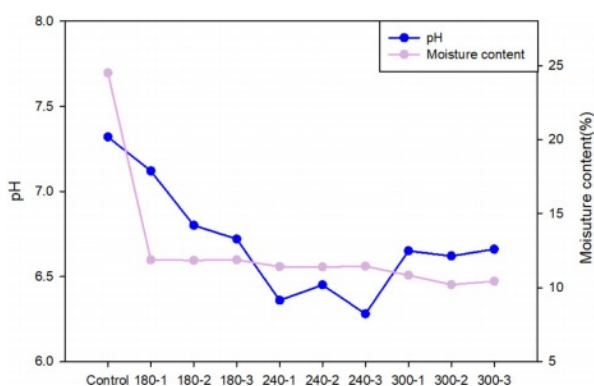
SPLP는 액체, 토양 및 폐기물에 존재하는 유·무기 물질의 이동성을 결정하기 위해 설계된 방법으로(EPA, 1994), 산성비에 의한 오염물질의 용출을 확인하기 위해 사용된다. 기존 연구에 의하면 TCLP와 SPLP를 통해 오염토양의 복원성을 평가할 수 있다(Lu et al., 2019; Lim, 2015; Teng et al., 2024). 따라서 본 연구에서는 TCLP와 SPLP를 통해 HTR의 운전조건별 용출률 감소를 확인하고, 국내 관련 법령에 따른 기준 만족 여부를 확인하였다. 각 실험은 US-EPA method 1311 및 1312에 따라 수행되었다. 모든 중금속 분석에는 ICP-OES(Optima 7300DV, Perkin Elmer, USA)가 사용되었으며, 분석 항목별 시험방법은 Table 2와 같다.

**Table 2.** Method of analysis

Analyte	Method
Moisture content	Korean standard method for soil - ES 07301.1b
pH	Korean standard method for soil - ES 07302.1b
Particle size	Korean industrial standards - KS F 2302
Aqua regia	Korean standard method for soil - ES 07400.1c
SEP	Tessier (1979) and Jung (1994)
Heavy metals	TCLP
	US-EPA method 1311
	SPLP
	US-EPA method 1312

**Table 3.** Method of sequential extraction procedure

Fraction	Reagents	Extraction conditions
Exchangeable	1 M MgCl <sub>2</sub> (pH 7)	1h shaking, room temperature
Carbonate fraction	1 M NaOAc (pH 5)	5h shaking, roomtemperature
Fe/Mn oxides	0.04 M NH <sub>2</sub> OH·HCL (25% HOAc)	6 h heating (96 ± 3°C)
Organic matter	0.02 HNO <sub>3</sub> + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2)	2 h/3 h heating (85 ± 2°C)
Residual fraction	HClO <sub>4</sub> + HF + HNO <sub>3</sub>	9 h/3 h/10 h heating (90 ± 5°C/140 ± 5°C/190 ± 5°C)

**Fig. 1.** The result of moisture content and pH.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 물리·화학적 특성 분석 결과

입도분석 결과 오염준설토는 모래 93.58%, 점토 3.66%, 실트 2.76%로 구성되며, 사토(Sand)로 분류되었다. XRF 분석 결과 SiO<sub>2</sub> 74.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.2%, K<sub>2</sub>O 8.1%, 기타 4.1%로 구성되어 있어, 오염준설토는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 두 가지의 성분이 80% 이상을 차지하는 규산염광물의 특성을 갖는 것으로 확인되었다(Cho, 2021). 또한 XRD 분석을 통해 SiO<sub>2</sub>에 대한 peak만 관찰됨에 따라 결정질 구조를 지닌 것으로 파악되었다. 안정화 토양 또한 SiO<sub>2</sub>에서의 peak만 관찰되며, 광물학적 특성 변화는 일어나지 않았다.

오염준설토의 초기 pH는 7.3으로 중성을 나타냈으나, HTR을 거친 안정화 토양의 pH는 6.3~7.1까지 감소하여

약산성을 띠거나 중성에 가깝게 측정되었다(Fig. 1). HTR은 바이오매스로부터 아세트산, 포름산 등의 유기산과 중간체 등 특정 화학물질을 생성할 수 있고, 주로 가수분해를 통해 형성된다(Lee et al., 2022; Funke and Ziegler, 2010). 따라서 감소된 pH는 HTR의 주요 메커니즘인 가수분해를 통해 산성 물질이 생성되어 나타난 결과로 판단된다.

한편 수분함량은 24.5%에서 약 13% 감소된 11% 대로 나타났으며, 300°C의 조건에서만 10% 대로 확인되었다. 즉 최대 58.4%의 감량이 이루어지는 것을 확인하였으며, HTR를 통한 탈수반응에 기인한 결과로 사료된다(Lee, 2019).

#### 3.2. 중금속 거동 및 용출 특성

##### 3.2.1. 중금속 함량 분석 결과

중금속 함량 결과를 Table 4에 나타냈다. 오염준설토의 중금속 함량 분석 결과, Zn이 444.289 mg/kg으로 검출되며 토양오염우려기준 1지역의 기준을 초과하는 것으로 확인되었다. 나머지 Cd, Pb, Cu의 농도는 각각 0.433 mg/kg, 40.329 mg/kg, 70.660 mg/kg으로 Cu의 농도가 가장 높았으나 모두 기준치 이내로 분석되었다.

안정화 토양의 중금속 함량은 HTR의 온도 및 체류 시간이 증가함에 따라 증가하며, 이전의 연구와 유사한 결과를 나타냈다(Jakubus and Czekala, 2001; Kim et al., 2008; Shi et al., 2013). 이는 HTR 메커니즘 중 탈수반응에 기인한 용해와 침전반응(Wang et al., 2016; Liu et

**Table 4.** The concentration at each condition

Reactor	Solid (mg/kg)				Liquid (mg/L)			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
STD	4	200	150	300	-	-	-	-
Control	0.433	40.329	70.660	444.289	-	-	-	-
180-1	0.567	43.062	71.959	475.019	N.D.	N.D.	0.012	0.056
180-2	0.533	43.362	72.393	476.786	N.D.	N.D.	0.014	0.061
180-3	0.575	44.029	71.060	479.119	N.D.	N.D.	0.014	0.064
240-1	0.600	46.395	75.026	485.685	N.D.	N.D.	0.018	0.112
240-2	0.612	47.495	75.459	486.618	N.D.	N.D.	0.017	0.117
240-3	0.621	48.595	75.726	487.018	N.D.	N.D.	0.019	0.120
300-1	0.648	49.695	78.392	495.017	N.D.	N.D.	0.021	0.240
300-2	0.651	50.695	78.459	504.083	N.D.	N.D.	0.021	0.252
300-3	0.653	51.128	79.692	497.450	N.D.	N.D.	0.022	0.223

al., 2018), 유기물의 분해 및 변형(Huang and Yuan, 2016), 안정화 토양의 부피 감소로 인해 나타날 수 있다(Shi et al., 2013). 또한 HTR을 통해 형성된 다공성 입자표면에 중금속이 흡착되어 나타난 결과일 수 있다(Xu et al., 2019).

액상 시료에서는 Cu와 Zn이 미량 검출되었으며, HTR의 반응 온도가 증가함에 따라 검출 농도가 높아지는 경향을 보였다. 이는 반응 온도가 증가함에 따라 중금속의 추출 효과가 높아져 액상으로 배출된 결과 또는 유기성 물질의 분해 및 액체, 기체 생성물의 형성이 촉진되어 나타난 결과로 판단된다(Huang and Yuan, 2016). 또한 약한 결합력을 보이는 F1, F2는 중금속 이온의 높은 이동성으로 인해 점차 낮아졌던 pH의 영향을 받아 용출률이 증가한 것으로 사료된다(Shi et al., 2013).

### 3.2.2. SEP를 통한 중금속 거동 및 안정화 효율 평가

SEP를 통해 오염준설토와 안정화 토양의 중금속별 분획 변화를 확인하였다(Fig. 2). 오염준설토의 F1+F2는 Cd(44.8%), Zn(32.2%), Pb(28.2%), Cu(18.5%)로 나타나며, Cd의 이동성이 가장 높은 것으로 분석되었다. F3+F4의 경우 Cu(50.1%), Zn(49.7%), Cd(32.8%), Pb(31.9%) 순으로 확인되었다. F5는 Pb(39.9%), Cu(31.4%), Cd(22.4%), Zn(18.0%) 순으로 나타나며, 비교적 Pb와 Cu의 안정성이 높았다.

안정화 토양 내 모든 중금속의 분획은 F1, F2에서 감소하고, F3, F4에서 증가하며 기존 오염준설토에 비해 안정화된 형태를 보였다. 각 분획의 감소 및 증가는 HTR의 반응 온도와 체류 시간이 길어짐에 따라 뚜렷하게 관찰되었으며, 체류 시간보다 반응 온도에 더 큰 영향을 받는 것으로 확인되었다. 이는 이동성이 높은 F1, F2 형태의

이온이 용해된 후(Wang et al., 2016; Liu et al., 2018) 침전되며 다공성 입자 표면에 중금속이 흡착되어 나타난 결과로 판단된다(Xu et al., 2019). 또한 중금속의 흡착을 통한 고정화는 온도 상승에 따라 촉진되므로(Shen et al., 2020), 반응 온도에 따른 F 비율 변화가 나타난 것으로 사료된다.

Pb의 F1 비율은 가장 낮은 온도인 180°C에서도 84.6% 감소한 0.9%로 분석되며, 4가지 중금속 중 가장 큰 감소를 나타냈다. 그러나 F2의 비율은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 확인되었다. 반면 Cu의 F2 비율은 16%에서 2.6%까지 감소했으나, F1의 비율은 가장 작은 것으로 나타났다. 특히 Cd는 240°C, 300°C의 운전조건에서 F2가 0%로 분석되었다. 따라서 F1+F2의 비율이 3~4%로 감소하며 F3+F4의 비율이 크게 증가하였다. 따라서 TCLP와 SPLP에 의한 용출 농도 또한 낮을 것으로 예측되었다.

한편 앞선 중금속 함량 분석에서 HTR의 온도와 체류 시간이 증가함에 따라 중금속의 농도가 높아지는 경향을 보였다. 기존 연구에 따르면 퇴적물 내 중금속 농도는 Fe, Mn 산화물 및 유기물과 양의 상관관계를 나타낸다(Fei et al., 2002; Yao et al., 2015; Qin et al., 2014). 또한 수분함량 분석 결과에 따라, HTR 메커니즘 중 탈수 반응에 기인하여 중금속의 용해 및 침전에 의한 결과로 판단된다. 따라서 F3, F4 비율의 증가와 탈수반응을 통한 용해 및 침전을 통해 중금속이 농축되어 나타난 결과로 사료된다.

F5 비율의 경우, 1~4.5% 사이의 미미한 변화가 관찰되었다. Zn는 HTR을 통해 F5의 비율이 소폭 증가하였으나, 나머지 중금속은 모두 감소하는 경향을 보였다. 앞선 XRF 및 XRD 결과에서는 오염준설토와 안정화 토양 모두 결정질 SiO<sub>2</sub>의 함량이 높은 것으로 확인되었다. 결정

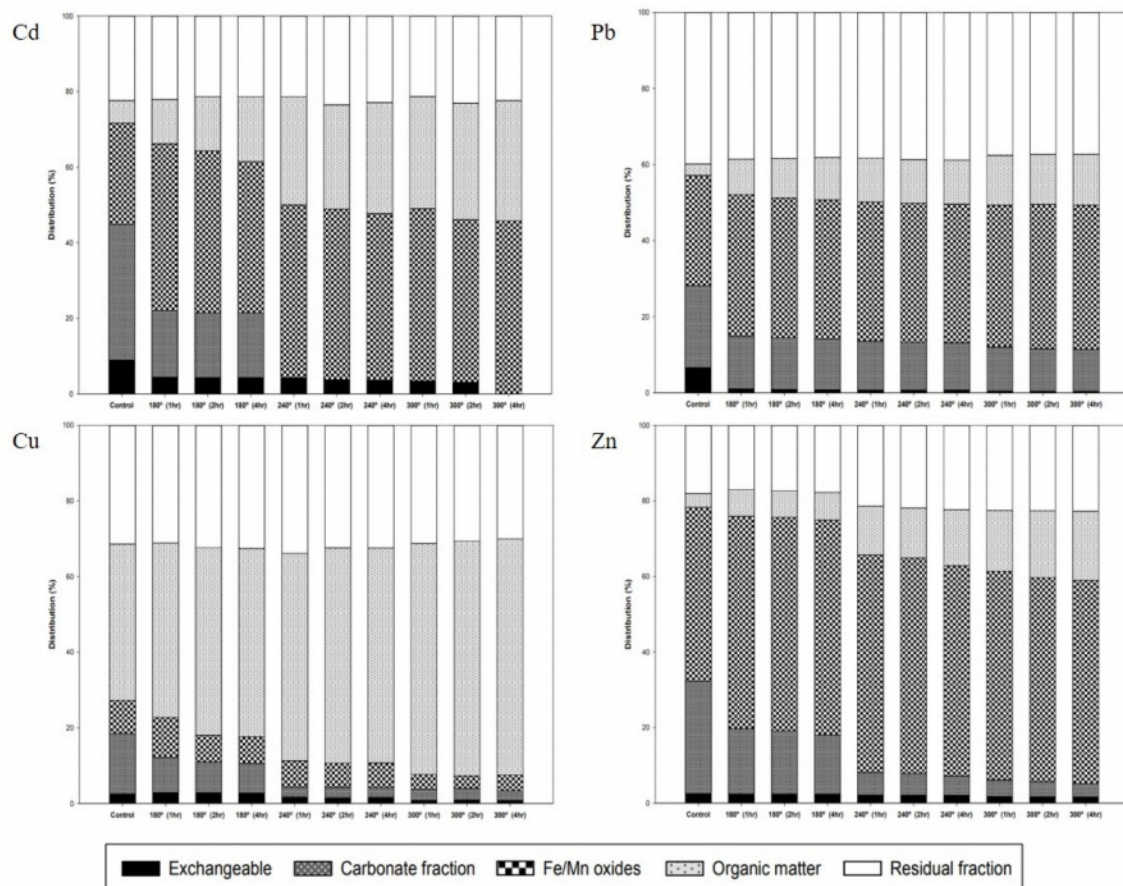


Fig. 2. SEP results before and after HTR.

질  $\text{SiO}_2$ 는 화학적으로 안정성을 지니며, 높은 용융점 및 열 안정성을 지니므로(Omidiji et al., 2023), 저온, 저압 조건의 HTR을 통한 F5 비율의 변화는 어려웠던 것으로 판단된다. 따라서  $\text{SiO}_2$  함량 등 광물학적 성질이 강한 경우, 해당 광물의 이화학 및 광물학적 특성을 파악하여 오염물질에 따른 선택적 적용이 필요할 것으로 사료된다. 즉, 중금속 종류에 따라 HTR의 적용성이 상이할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2.3. TCLP와 SPLP를 통한 중금속 침출 특성

TCLP 분석 결과 HTR의 온도 및 체류 시간이 증가함에 따라 용출액의 농도가 낮아지는 경향을 보였다(Fig. 3). 중금속별 용출액의 농도는 Zn, Cu, Pb, Cd 순으로 함량 분석 결과와 동일하게 나타났다. Cu의 온도별 용출 농도 감소율은 45%, 78.8%, 82.5%로 나타나며 Zn와 비슷한 경향을 보이는 것으로 확인되었다. Pb의 온도별 용출 농도 감소는 Zn, Cu에 비해 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이는 온도가 증가함에 따라 F1, F2의 비율이 줄어드

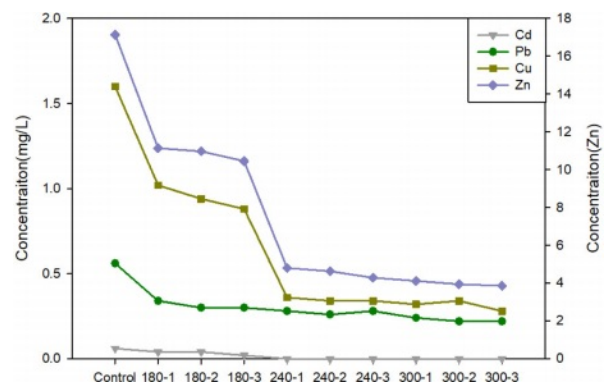


Fig. 3. The TCLP results for each condition.

Zn, Cu와 달리 비슷한 비율을 보였던 Pb의 결과에 따라 나타난 것으로 판단된다. Cd는 180°C에서의 반응 후 소량 검출되었으나, 240°C 및 300°C의 반응을 거친 후 모든 용출액에서 검출되지 않았다. 앞선 SEP 결과에서 Cd의 F2 비율은 240°C 및 300°C의 조건에서 0%로 분석되었으며, 이에 영향을 받아 용출되지 않은 것으로 사료된다. Pb 및 Cd의 TCLP의 규제 기준은 5.0 mg/L, 1.0



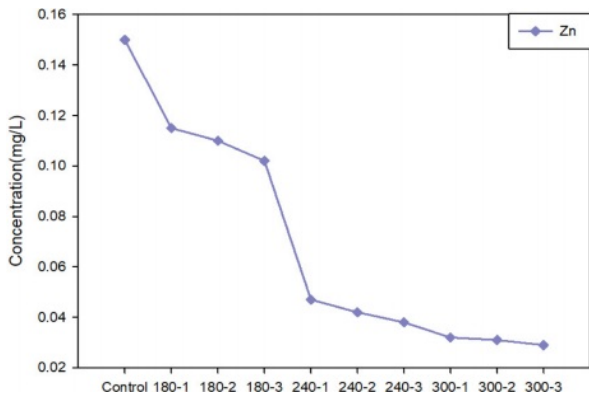


Fig. 4. The result of SPLP.

mg/L로, 오염준설토 및 안정화 토양 모두 만족하였다.

토양오염우려기준을 초과하는 것으로 나타났던 Zn은 17.140 mg/L로 분석되었으나, 180°C에서의 HTR 적용 후 10.455 mg/L까지 감소하였다. 그 후 240°C의 조건에서 평균 4.571 mg/L까지 감소하였으나, 300°C의 조건에서는 평균 3.971 mg/L로 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. 따라서 설정 온도에 따라 최대 39%, 75%, 77.5%의 감소율을 보이는 것으로 확인되었다. 따라서 TCLP의 결과를 종합적으로 평가하였을 때, 4가지 중금속 모두 240°C의 HTR 적용이 효율적인 것으로 확인되었다.

SPLP 결과 오염준설토 및 안정화 토양 모두 Zn만 검출되었다(Fig. 4). 우리나라에서는 먹는물관리법 및 물환경보전법에 따라 Zn의 농도를 규제하고 있으며, 각각 3 mg/L와 1 mg/L(청정지역 기준) 이하로 규정하고 있다. HTR 적용 전 Zn의 농도는 0.15 mg/L로 나타나며 국내 기준을 만족하는 것으로 확인되었다. HTR 적용 시 온도와 체류 시간이 길어짐에 따라 용출 농도가 감소하였으며, 240°C 조건에서 크게 낮아져 TCLP 결과와 동일한 경향을 나타냈다(Fig. 3). 따라서 HTR은 오염준설토 내의 중금속 용출 가능성을 낮추며, 안정화 측면에 있어 높은 적용성을 지니는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 중금속 오염준설토의 안정화를 위해 HTR이 적용되었다. 안정화 효율을 평가하기 위해 SEP, TCLP, SPLP가 수행되었으며, 그 결과를 바탕으로 반응 온도, 체류 시간에 따른 HTR의 최적 운전조건을 도출하였다. 오염준설토의 pH는 HTR을 통해 7.3에서 6.3-7.1의 범위로 낮아졌으며, 최대 58.4%의 수분이 제거되었다. 따라서 HTR은 수분함량이 높은 오염준설토의 제거에 효과

적인 것으로 확인되었다. 함량 분석에서는 중금속 농도의 증가가 관찰되었다. TCLP를 통한 안정화 토양의 중금속 침출량은 대폭 낮아졌으며, EPA의 기준을 만족하였다. SPLP 실험에서는 Zn만 검출되었으나, 국내 기준을 충족하는 것으로 확인되었다. SEP 결과 이동성이 높은 F1, F2의 비율 감소, 비교적 안정성이 높은 F3, F4의 비율이 증가하며 중금속 안정화 효과를 나타냈다. 오염준설토의 안정화 효과는 HTR의 반응 속도 및 체류 시간이 증가함에 따라 향상되었다. 다만 240°C와 300°C의 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구 결과를 통해 중금속 오염준설토의 안정화를 위한 HTR의 적용 가능성이 확인되었으며, 최적 운전조건은 240°C, 1시간으로 도출되었다.

#### 사 사

본 연구는 환경부 “지중환경오염-위해관리기술개발사업(2019002470003)”에서 지원받았으며, 이에 감사드립니다.

#### References

- Cho, J., 2021, Reactivity improvement characteristics of weathered feldspar through activation technique, *J. Korean Geosynth. Soc.*, **20**(4), 33-41.
- Cho, W., 2015, The Characteristics of Biochar with Food Waste by Hydrothermal Carbonization, M.S. Dissertation, University of Seoul Graduate School, Korea.
- Choi, J., Kim, J.B., and Shin, W.S., 2019, The efficiency of immobilization of metal(loid)s-contaminated dredged sediment : effect of types of binder and natural environmental conditions, *KSWST Jour. Wat. Treat.*, **27**(2), 3-16.
- Chu, D.C., Kleib, J., Amar, M., Benzerzour, M., and Abriak, N.E., 2022, Recycling of dredged sediment as a raw material for the manufacture of Portland cement - Numerical modeling of the hydration of synthesized cement using the CEMHYD3D code, *J. Build. Eng.*, **48**, 103871.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1992, EPA METHOD 1311: TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1994, EPA METHOD 1312: SYNTHETIC PRECIPITATION LEACHING PROCEDURE.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1998, EPA's Contaminated Sediment Management Strategy.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2004, Chapter Seven of the SW-846 Compendium: Introductory and Regula-

- tory Definitions Pertaining to Hazardous Waste Characteristics.
- Fei, Q., Hongbing, J., Qian, L., Xinyue, G., Lei, T., and Jinguo, F., 2014, Evaluation of trace elements and identification of pollution sources in particle size fractions of soil from iron ore areas along the Chao River, *J. Geochem. Explor.*, **138**, 33-49.
- Funke, A. and Ziegler, F., 2010, Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuel Bioprod Biorefin.*, **4**(2), 160-177.
- Han, H.J., Ko, M.S., Ko, J., and Lee, J.U., 2020, Study on soil extraction methods for contamination assessment of heavy metals in soil, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour.*, **57**(5), 471-482.
- Han, Y., Park, S., and Lee, M., 2014, Phytoextraction using citric acid for enhanced removal of uranium from soil, *J. Geo. Soc. Korea.*, **50**(4), 501-515.
- He, C., Giannis, A., and Wang, J.Y., 2013, Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization : hydrochar fuel characteristics and combustion behavior, *Appl Energy.*, **111**, 257-266.
- He, J., Shi, X.K., Li, Z.X., Zhang, L., Feng, X.Y., and Zhou, L.R., 2020, Strength properties of dredged soil at high water content treated with soda residue, carbide slag, and ground granulated blast furnace slag, *Constr. Build. Mater.*, **242**, 118126.
- Huang, H.J. and Yuan, X.Z., 2016, The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge, *Bioresour Technol.*, **200**, 991-998.
- Jakubus, M. and Czekala, J., 2001, Heavy metal speciation in sewage sludge, *Pol J Environ Stud.*, **10**(4), 245-250.
- Jung, M.C., 1994, Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study, *Econ. Environ. Geol.*, **27**(5), 469-477.
- Kim, E. and Baek, K., 2014, Effect of metal speciations on heavy metal removal from contaminated soils, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **17**(2), 88-94.
- Kim, K., Fujie, K., and Fujisawa, T., 2008, Feasibility of recycling residual solid from hydrothermal treatment of excess sludge, *Environ. Eng. Res.*, **13**(3), 112-118.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review, *Waste. Manage.*, **28**(1), 215-225.
- Lee, B.K., Koh, I.H., and Kim, H., 2005, The partitioning characteristics of heavy metals in soils of ulsan by sequential extraction procedures, *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, **27**(1), 25-35.
- Lee, M.J., 2014, A Study on Germination According to Mechanical Characteristic of Stabilized Dredged Soil to Recycle Dredged Soil, M.S. Dissertation, Pukyong National University Korea.
- Lee, S.J., 2019, A Study on Hydrochar Reforming by Recirculation of Bio-liquid through Hydrothermal Carbonization of Wood Waste, M.S. Dissertation, University of Seoul Graduate School, Korea.
- Lee, S.J., Oh, M.A., Oh, S.J., Cho, N.H., Kang, Y.Y., and Lee, J.Y., 2022, Effects of bioliquid recirculation on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass, *Energies*, **15**(13), 4903.
- Lim, J., 2015, Stabilization of Metals in Soil Treated with Lime-based Waste Materials and Poultry Manure Biochar, Ph.D. Dissertation, Kangwon National University Graduate School, Korea.
- Lin, S., Hsieh, I.J., Huang, K.M., and Wang, C.H., 2002, Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments, *Chem. Geol.*, **182**(2-4), 377-394.
- Liu, T., Liu, Z., Zheng, Q., Lang, Q., Xia, Y., Peng, N., and Gai, C., 2018, Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis, *Bioresour Technol.*, **247**, 282-290.
- Liu, W.J., Jiang, H., and Yu, H.Q., 2015, Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material, *Chem. Rev.*, **115**(22), 2251-2285.
- Lu, C.C., Hsu, M., and Lin, Y.P., 2019, Evaluation of heavy metal leachability of incinerating recycled aggregate and solidification/stabilization products for construction reuse using TCLP, multi-final pH and EDTA-mediated TCLP leaching tests, *J Hazard Mater.*, **368**, 336-344.
- MR (MarketResearch), 2023, Dredging Market By Dredging Method (Mechanical Dredging, Hydraulic Dredging, Other), By Application (Trade Maintenance, Coastal Protection, Other), By End-User (Government, Oil And Gas Industry, Other), By Region And Companies - Industry Segment Outlook, Market Assessment, Competition Scenario, Trends, And Forecast 2023-2032.
- MOE (Ministry of Environment), 2023, Minister of Environment : "Thorough reinforcement of embankments including riverbed construction to prevent flood damage next year.", <https://www.me.go.kr/home/web/board/read.do?menuId=10525&boardMasterId=1&boardCategoryId=39&boardId=1633720> [24.01.15]
- MOF (Ministry of Oceans and Fisheries), 2022, Statistical Yearbook of Oceans and Fisheries.
- NIER (National Institute of Environmental Research), 2013, Development of Procedures and Framework to support the Assessment of Contaminated Sediments in Freshwater Environment(III):- II. Evaluation of sediment effect on the overlying water quality -.



- NIER (National Institute of Environmental Research), 2012, Applicability evaluation of test methods for the new waste regulation standards.
- Oh, M., Cho, W., Chung, W.D., Park, S.K., and Lee, J.Y., 2016, The optimal condition of hydrochar for Bio-SRF (Solid Refused Fuel) using food waste via hydrothermal carbonization, *Journal of KSWM*, **33**(2), 119-128.
- Oing, K., Grongroft, A., and Eschenbach, A., 2018, Enhanced dewatering optimizes compactibility of processed dredged material, *J. Soils. Sediments.*, **18**, 3020-3030.
- Omidiji, B.V., Ogundipe, O.B., and Owolabi, H.A., Characterization of Ijero-Ekiti Quartz as Refractory Raw Material for Industrial Furnace, *Arch. Foundry Eng.*, **23**(4), 14-21.
- Park, J., Park, J., Kwon, O., and Yang, S., 2018, Analysis of mineralogical toxicity of soils contaminated with arsenic and lead, *J. Agric. Life Sci.*, **52**(1), 103-110.
- Park, J., Son, Y., Noh, S., and Bong, T., 2016, The suitability evaluation of dredged soil from reservoirs as embankment material, *J. Environ. Manage.*, **183**(3), 443-452.
- Shen, X., Zeng, J., Zhan, D., Wang, F., Li, Y., and Yi, W., 2020, Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and environmental risk of Cr, Mn, Cu, and Zn in biochars derived from pig manure, *Sci. Total Environ.*, **704**, 135283.
- Shi, W., Liu, C., Ding, D., Lei, Z., Yang, Y., Feng, C., and Zhang, Z., 2013, Immobilization of heavy metals in sewage sludge by using subcritical water technology, *Bioresour Technol.*, **137**, 18-24.
- Shin, W.S., Na, K.R., and Kim, Y.K., 2014, Stabilization of heavy metals in contaminated marine sediment using bentonite, *J. Navig. Port Res.*, **38**(6), 655-661.
- Stefanelli, E., Vitolo, S., Fidio, N.D., and Puccini, M., 2023, Tailoring the porosity of chemically activated carbons derived from the HTC treatment of sewage sludge for the removal of pollutants from gaseous and aqueous phases, *J. Environ. Manage.*, **345**, 118887.
- Teng, Y., Chen, K., Jiang, H., Hu, Y., Seyler, B.C., Appiah, A., and Peng, S., 2024, Utilization of phosphoric acid-modified biochar to reduce vanadium leaching potential and bioavailability in soil, *Environ. Pollu.*, **344**, 123360.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-851.
- Yao, Q., Wang, X., Jian, H., Chen, H., and Yu, Z., 2015, Characterization of the particle size fraction associated with heavy metals in suspended sediments of the yellow river, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **12**(6), 6725-6744.
- Yeo, I.H. and Chang, Y.Y., 2021, Assessment of soil stabilization for the reduction of environmental risk of lead-contaminated soil near a smelter site, *J EIA*, **30**(4), 215-224.
- Yi, YI., Oh, H.T., Lee, D.I., Kim, G.Y., Jeon, K.A., and Kim, H.J., 2015, A research on diagnosis of institutional problem and improvement plan for management in coastal dredged sediment - case study of Masan bay -, *J EIA*, **24**(5), 444-455.
- USDA (United States Department of Agriculture), 2017, Soil Survey Manual.
- Wang, L., Li, A., and Chang, Y., 2016, Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering : Heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar, *Chem. Eng. J.*, **297**, 1-10.
- Wang, Y., Wang, G., Wan, Y., Yu, X., Zhao, J., and Shao, J., 2022, Recycling of dredged river silt reinforced by an eco-friendly technology as microbial induced calcium carbonate precipitation (MICP), *Soils Found.*, **62**(6), 101216.
- Xu, J., Liu, C., Hsu, P.C., Zhao, J., Wu, T., Tang, J., Liu, K., and Cui, Y., 2019, Remediation of heavy metal contaminated soil by asymmetrical alternating current electrochemistry, *Nat. Commun.*, **10**(2440).