

중금속으로 오염된 카올린의 Electrokinetic 처리와 효율증강에 관한 연구 A Experimental Study of Electrokinetics and Enhanced Process with Kaolin Specimen Contaminated with Heavy metals

정방미¹⁾, Jung Bahng-mi, 한상재²⁾, Han Sang Jae, 김수삼³⁾, Kim Soo Sam

- 1) 중앙대학교, 대학원 토목공학과, 석사과정, Master Course, Dept. of Civil Eng. Chung-Ang Univ.
- 2) 중앙대학교, 대학원 토목공학과, 박사과정, Ph. D. Candidate, Dept. of Civil Eng. Chung-Ang Univ.
- 3) 중앙대학교, 건설환경공학과, 교수, Professor, Dept. of Civil and Environ. Eng. Chung-Ang Univ.

SYNOPSIS : In this research, electrokinetic remediation test was experimented with contaminated kaoline specimen at below, above the cation-exchange capacity of the mineral. The changes of the flow in electro-osmosis with open electrodes and current were presented, and lead removal results were evaluated through the extraction test. As a result, it was showed that removal efficiency was 20-30%, 67-87% in the anode. As lead transport continues, the lead precipitation within a narrow zone very close to the cathode can go significantly high. This high lead precipitation near the cathode could block the flow path, decrease the conductivity, and thus the electroosmotic flow. The net effect will cause a decrease in the efficiency of electrokinetic processing. Therefore, in this study, citric acid and surfactant solution was used at the cathode as enhancement techniques.

Key words : Electrokinetic Process, Lead contamination, Removal Efficiency, Surfactant.

1. 서론

오염된 지반의 Electrokinetic 처리는 유기/무기 오염물질과 방사성 물질 등을 제거하는데 가장 유용한 현장 지반 오염제거 기술 중 하나로서 전극사이에 낮은 직류전위차를 이용해서 오염물질을 이동시키는 처리기법이다. Electrokinetic 처리기법은 지반에 이온상태로 존재하는 중금속의 흡착, 탈착, 이동, 흡수, 제거 등 일련의 과정을 포함하는 것으로 Electrokinetic 처리 요구시간과 오염물질 제거효과는 흡과 간극수의 광물적, 화학적 구성성분과 오염물질의 농도, 분포, 종류에 따라 달라진다.

본 연구에서는 오염농도를 시료의 C.E.C를 기준으로 변화시켜 각각의 제거효율을 검토하였다. 금속성물질로 오염된 흙을 대상으로 EK 처리과정에서 주목되는 문제점은 음극근처에서 침전물 생성이다. 이는 오염물질이 전기삼투현상이나 전기이온이동에 의해 양극에서 음극으로 이동할 때 음극근처에서 수산화반응으로 오염물질이 침전되기 때문이다. 이 결과 전도도는 감소하며 납이온 제거효과 또한 감소하므로 이를 해결하기 위한 목적으로 본 연구에서는 음극으로 유기산과 계면활성제 용액을 주입하여 수산화침전물에 계면활성제 소수성기의 흡착을 유도하였다. 이때 친수성기는 음이온성을 띠므로 전체적으로 음이온성을 띤 마이셀을 형성한다. 음이온을 띤 마이셀의 양극으로 이동은 전기삼투에 의한 흐름의 영향이 크므로 무시할 만하다. 이러한 실험을 통하여 Electrokinetic 처리기법에 따른 납(Pb(II))의 추출 결과와 유기산과 계면활성제 용액을 주입한 납(Pb(II))의 추출결과를 검토한 후 보강기법 유무에 따른 추출결과를 비교 분석하였다.

2. Electrokinetic 향상기법

Electrokinetic 정화과정을 통해 전기분해반응, 흡착/탈착, 염 생성 및 토립자 광물의 침전/용해 등 화학 반응현상이 일어나게 된다. 지반의 간극수내 물질이동은 이러한 침전물의 형성과 용해에 크게 영향을 받게 되며 이는 간극수의 pH, 용질의 농도에 따라 좌우된다(Yong, 1992). Electrokinetic 처리과정에서 전기분해반응결과 음극에서 생성된 수산화이온은 양극에서 생성된 양이온의 이동으로 중화되나 과잉 생성된 수산화이온에 의해 음극부근은 높은 pH를 나타내며, 납이온과 수산화납 침전물을 생성하게 되어 중금속의 제거 및 이동이 방해받기 때문에 제거율이 저하하게 된다. 그러므로 수산화침전물 생성을 방지하기 위해 이용될 수 있는 보강기법의 종류로서 산용액 주입, 이온교환수지막 이용, 그리고 착화제 주입 등이 있으며, 이러한 보강기법에 대한 특성은 다음과 같이 정리할 수 있다(Acar & Gale, 1992)

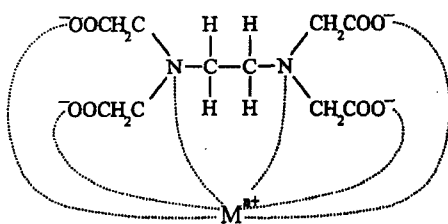
- ① 침전물은 용해되거나 침전을 피해야 한다.
- ② 이온 전도도는 전기삼투에 의한 이동이 감소하는 것을 막고, 특정 물질의 이동을 줄이기 위해 짧은 시간동안 과도하게 증가하면 안된다.
- ③ 음극에서는 가능한 수산화이온(OH)생성을 막고, 토립자속으로의 이동을 피해야 한다.
- ④ 일정한 전류가 흐르는 조건에서는, 소극화 반응(depolarization)을 통하여 전기포텐셜차를 낮추어서 에너지 소비를 낮추어야 한다.

1) 용해제 주입방법

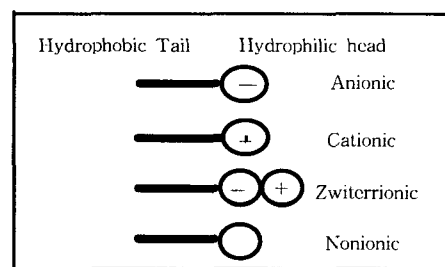
전기분해반응결과 음극영역에서 pH가 상승하게 되면 수산화침전물이 생성되므로 음극부로 아세트산을 투입하여 pH를 저하시킨다.

2) 착화제 주입방법

금속이온의 수산화 침전을 방지 또는 억제시키기 위한 다른 기법으로는 금속이온을 착화시켜 착물을 형성하는 것을 들 수 있다. 금속이온과 무기음이온이 결합하여 형성된 화합물을 착물이라 하며 이 때 결합을 배위결합이라 한다. 그리고 배위자 역할을 하는 무기음이온을 착화제라 한다. 금속이온에 배위하여 착물을 형성시키기 위하여 에틸렌디아민(EDTA, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)이 사용될 수 있다. 에틸렌디아민테트라아세테이트 산은 4개의 수소이온을 가진 산으로서 약자로 H_4Y 로 표시하며 Y는 에틸렌디아민테트라아세테이트이온 EDTA^{4-} 를 제공하는데 이는 물에 용해가능하고 H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} 으로 해리된다(Yeung, 1996)



<Fig. 1> 금속-EDTA 착화합물



<Fig. 2> 계면활성제의 분류(Taha, 1994)

3) 유기산과 계면활성제 주입법

Electrokinetic 정화과정에 이용될 계면활성제는 다음과 같은 특성을 가져야 한다(Taha & Acar, 1994)

- ① 농도에 따라 zeta potential이 증가
- ② 유기오염물질에 대한 높은 용해도 용량(solubilization capacity)

- ③ 전기장에서 이온의 흐름을 용이하게 하는 전하를 띤 마이셀 형성능력
- ④ 점토광물에 대한 낮은 흡착능력
- ⑤ 낮은 단량체(monomer)농도
- ⑥ 저독성
- ⑦ 상분리의 최소화
- ⑧ 경제적 비용 고려

3. 실험

본 실험의 목적은 시료의 C.E.C를 기준으로 납의 농도변화를 가하여 Electrokinetic 정화효과를 알아보고 또한 제거효율을 향상시키기 위한 보강기법으로 유기산과 계면활성제의 적용가능성을 검토하고자 한다. 이때 시료는 카올린을 사용하였는데 카올린은 다른 시료에 비해 순수하며 Electrokinetic 정화에 미치는 점토의 표면화학적 특성요소를 최소화할 수 있으며, 낮은 양이온교환능력을 보유하고 이온교환 반응속도가 빠르므로 오염농도에 따른 Electrokinetic 거동과약이 용이하므로 선택하였다.

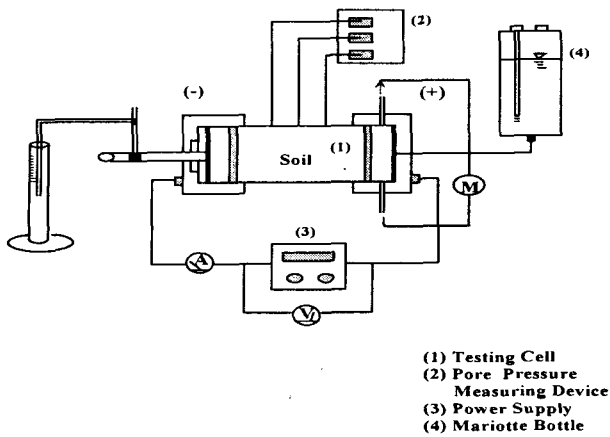
카올린을 대상으로 흡착등온실험을 통해 구한 CEC 값을 기준¹⁾으로 오염농도를 0ppm, 500ppm, 3000ppm으로 조정하였으며 정화가동시간은 10일, 전압은 1V/cm로 일정하게 가하여 Electrokinetic 정화 실험을 행하였다. 이에 대한 실험 조건 및 종류는 다음 <Table. 1>과 같이 요약될 수 있다.

<Table. 1> 실험종류 및 조건

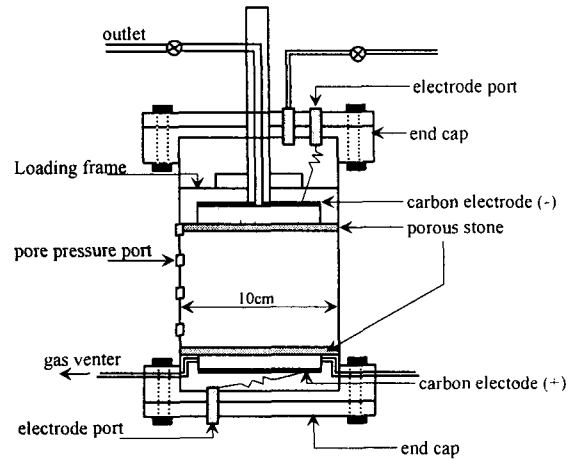
실험종류	실험번호	초기납농도	가동시간	가해진 전압	enhancement method
Electrokinetic 실험	EK1	0ppm	10day	1V/cm	-
	EK2-a	500ppm	10day	1V/cm	-
	EK2-b	500ppm	10day	1V/cm	citric acid
	EK2-c	500ppm	10day	1V/cm	citric acid + SDS
	EK3-a	3000ppm	10day	1V/cm	-
	EK3-b	3000ppm	10day	1V/cm	citric acid
	EK3-c	3000ppm	10day	1V/cm	citric acid + SDS

실험장치는 Electrokinetic 정화실험셀과 유출액을 측정할 수 있는 메스실린더, 전기회로, 전원공급장치, 간극수압측정장치 등으로 구성되어 있으며 셀은 투명한 아크릴 원통형으로 제작되었다. 양 전극에서 전기분해결과 생성되는 기체 배출관과 물과 화학용액의 유·출입이 가능하도록 하였다. 시료설치과정은 다음과 같다. 탄소전극이 설치된 end-cap과 원통형 셀을 조립하고 시료와 전극재의 직접적인 접촉을 피하기 위해 바닥에 porous stone을 깔고 그 위에 철망을 놓고 포화시킨 거름종이를 놓는다. 초기 함수비 83%인 시료를 투입하고 조립한 다음 압밀시킨다(압밀후 w≈60%). 셀의 하부 바닥에서 4, 8, 12 cm 지점의 port를 간극수압 측정장치와 연결한다. 최종적으로 전압공급장치를 전극과 연결하여 1V/cm의 전압이 일정하게 가해지도록 한다.

1) 본 시료는 뉴질랜드 산 카올린으로서 실험결과 1.7meq/100g의 C.E.C값을 보였다
(김수삼, 대한토목학회논문집, 1999. 9)



<Fig. 3> 실험 장치 개요도



<Fig. 4> Electrokinetic 정화실험 셀

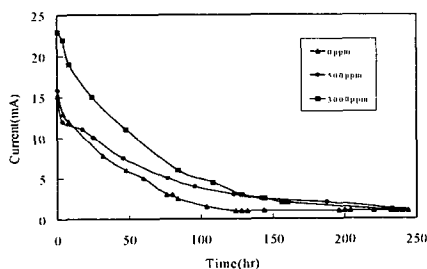
EK2-c와 EK3-c에서는 유기산과 계면활성제 용액을 음극유출액 튜브를 통해 수두차를 가함으로서 주입한다. 유기산의 농도는 50mM, 희석비율은 1:5로서 가해진 부피는 100ml 이며 첨가된 계면활성제의 양은 유기산 세정액의 중량비로 0.5%이다. 이 실험에서 사용된 계면활성제는 SDS로서 (Sodium dodecyl sulfate, $C_{12}H_{25}O_4SNa$) 이는 음이온 계면활성제이며 분자량은 288.4g이고 C.M.C는 8mM이다.

E/K 정화실험이 끝난 후 양극으로부터 2cm의 두께로 8개의 시료로 분리하여 각 색선의 함수비를 측정 후 추출실험을 위해 시료 10g을 준비한다. 오염된 시료 10g 과 0.01M 질산용액 100ml을 혼합하여 24시간 동안 교반 후 원심분리기를 이용하여 분리한다. 상청액만 분리하여 AAS 분석을 통해 양극으로부터 거리에 따른 납농도 분포를 알아낸다.

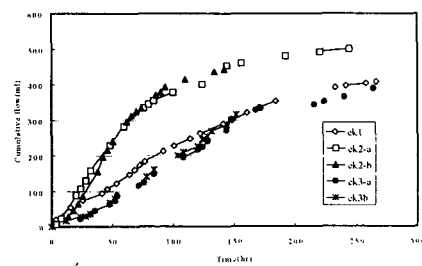
4. 실험결과 및 분석

4.1 전기 화학적 변화

전기경사는 시료를 통해 전극사이에 선형적으로 분포하며 시간이 경과함에 따라 전기경사 분포는 비선형적으로 변한다. 전압크기는 양극에서 음극근처까지는 증가하다가 $x/L \approx 0.8$ 정도에서 급격히 감소한다. 이는 시간이 경과함에 따라 양극에서 발생한 산전선이 음극에서 발생한 염기전선과 만나 물을 생성하고 음극부근에서 생성된 수산화침전물에 의해 음극근처에서 저항은 커지고 전도도는 감소하여 전압의 강하는 더 급격하기 때문이다. 전류는 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내며, 납농도가 증가할수록 전도도는 증가하여 전류는 더 큰 값을 보인다. 전기삼투 흐름은 양극에서 음극으로 진행되며 오염도가 낮을수록 배수효과는 더 커진다. 그 이유는 CEC이하에서는 납농도가 증가할수록 ζ potential은 증가하여(more negative) 전기삼투 투수효과는 증대되는 반면 CEC이상에서는 ζ potential은 감소하여(more positive) 전기삼투 투수효과는 감소하는 것으로 판단된다.



<Fig. 5> 각 농도에 따른 시료의 전류변화



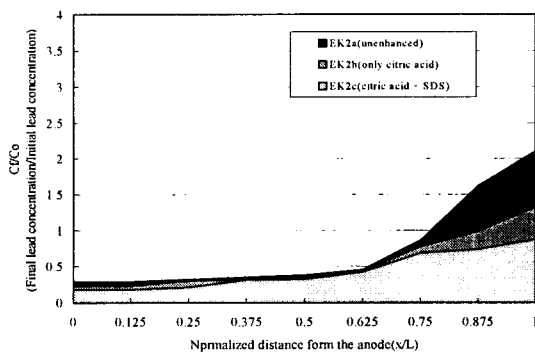
<Fig. 6> 각 농도에 따른 전기삼투 유량

4.2 납 제거 효과

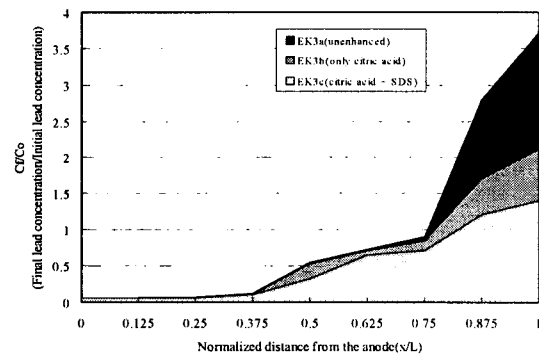
Electrokinetic 정화실험이 끝난 후 시료를 8등분하여 탈착 실험을 한 결과 Electrokinetic 처리를 행한 EK2-a, EK3-a 의 경우 제거율은 20-30%정도이며 특히 시료의 양극부에서는 67%-87% 에 이르는 높은 제거율을 나타내었다. 이 결과를 통해 시료내 잔존하는 양극영역내 이온은 대부분 음극으로 이동하고 음극영역에 대부분 납이온이 축적되었으며, 그 나머지는 시료를 빠져나가 거름종이나 다공판, 전극 등에 흡착되었고 전극용액에 존재할 것으로 예측된다. 산을 주입한 실험에서는 비보강 실험에 비해 20% 정도 향상되었고 유기산과 계면활성제를 주입한 실험에서는 대략 비보강 실험에 비해 30% 정도 증가한 것을 알 수 있었다. 그 결과를 다음 <Table. 2>에 정리하였으며, 각각의 실험결과에 대하여 시료 거리에 따른 납 제거율을 <Fig. 7>에서 <Fig. 14>에 도시하였다.

<Table. 2> 각 실험에서의 납 제거율

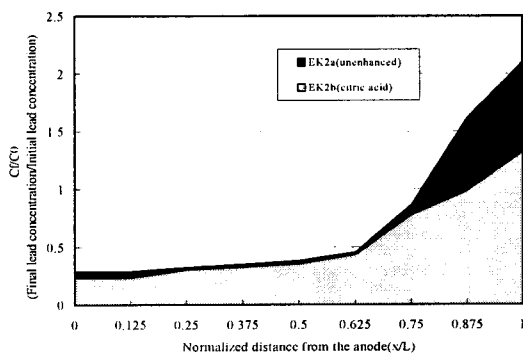
실험번호	전체제거율	제거율(0-0.5(x/L))	제거율(0.5-0.75(x/L))	제거/누적율(0.75-1(x/L))
EK2-a	20.3%	66.5%	34.5%	86% 누적
EK2-b	41.3%	70%	40%	15% 누적
EK2-c	53.5%	74.5%	45%	20% 제거
EK3-a	28.3%	83.5%	21%	75% 누적
EK3-b	40.1%	81.3%	23%	25% 누적
EK3-c	58.4%	86.5%	40.5%	20% 제거



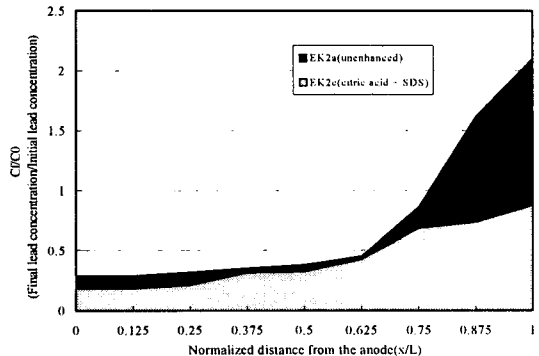
<Fig. 7> 시료내 납농도 분포(EK2, 500ppm)



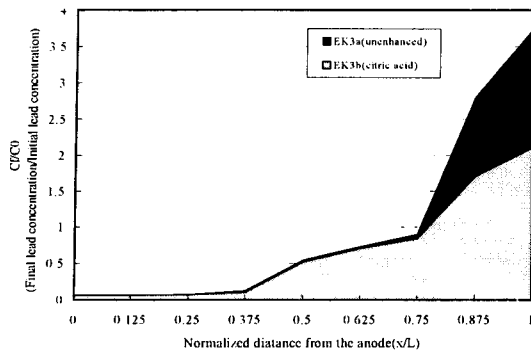
<Fig. 8> 시료내 납농도 분포(EK3, 3000ppm)



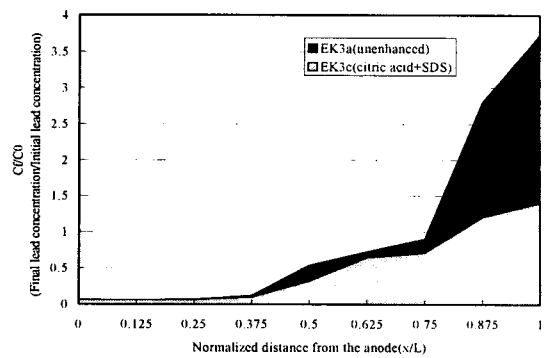
<Fig. 9> 500ppm에서 유기산 주입효과



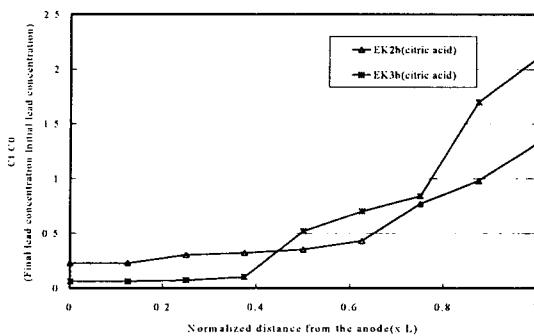
<Fig. 10> 500ppm에서 유기산+SDS 주입효과



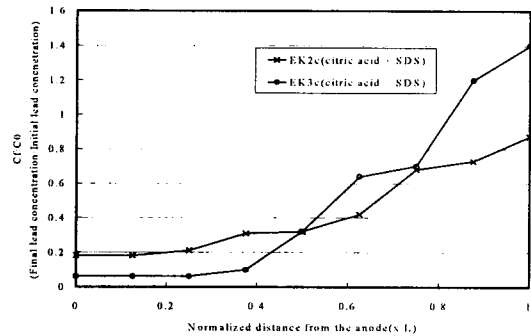
<Fig. 11> 3000ppm에서 유기산 주입효과



<Fig. 12> 3000ppm에서 유기산+SDS 주입효과



<Fig. 13> 농도에 따른 유기산 주입효과



<Fig. 14> 농도에 따른 유기산+SDS 주입효과

5. 결론

- 500ppm, 3000ppm 농도에서 납 제거 효과를 살펴본 결과 납은 E/K 현상에 의하여 음극으로 이동하였으며 이동된 납은 음극유출액으로 제거되었으나 상당한 양이 음극영역에 침전되었다.
- 유기산을 주입하여 음극부근의 pH를 저하시켜 납의 침전을 방해하며 침전된 납을 용해시킨 결과 20%의 증진효과를 얻을 수 있었다.
- 계면활성제 향상기법을 사용한 결과 유기산만으로 처리한 실험보다 음극부근에서의 납 침전 양을 10%정도 감소시킬 수 있었으며 따라서 시료전체의 납 제거율도 상당히 향상시킬 수 있었다

참고문헌

- 김수삼, 한상재(1997), "Electro-kinetics의 지반공학에의 이용", 한국지반공학회, 준설매립위원회 학술발표회 논문집
- 김수삼, 한상재, 정승용(1999), "E/K 배수시스템에서 전기화학적 변화에 관한 연구", 대한토목학회 논문집, 제19권, 제3-4호
- Albert T. Yeung(1996), "EDTA-Enhanced Electrokinetic Extraction of Lead", *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol 122. No 8. pp666
- Jihad Hamed, Yalcin B. Acar, Robert J. Gale(1991), "Pb(II) Removal from Kaolinite by Electrokinetics", *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol 117. No 3.
- Mohd R. Taha, Yalcin B. Acar, Robert J. Gale, Mark E. Zappi(1994), "Surfactant Enhanced Electrokinetic Remediation of NAPLs in Soils", 1st International Congress on Environmental Geotechniques
- Torgeir Rodsand, Yalcin B. Acar(1995), "Electrokinetic Extraction of lead from spiked Norwegian Marine clay" *Geoenvironment 2000*, No. 46, Vol. 2-2, pp1518-1534