

## Cd으로 오염된 토양의 EK 정화시 Humic acid가 미치는 영향

구한모 · 김정환 · 한상재\* · 김수삼  
중앙대학교 건설환경공학과, \*중앙대학교 미래신기술연구소  
dansunwang@hanmail.net

This research was carried out to evaluate the effects of humic acid on contaminated kaoline with cadmium when electrokinetic remediation. Electrokinetic remediation test was performed depending on humic acid concentrations(0.005, 0.01, 0.05, 0.083, 0.1 0.5, 5.0mg/g) in contaminated kaoline with cadmium and time(4, 8, 12days). In the absence of humic acid, Cd at the anode showed the highest concentration while Cd concentrations were lower as the concentration of humic acid increased. The removal of Cd to the anode reservoir was increased with increasing humic acid concentration by electroosmosis or ion migration.

**key word** : Humic acid, Cadmium, Electrokinetic remediation, Kaoline

### 1. 서 론

EK 처리과정은 지반에 낮은 직류 전위차를 가하여 오염물질의 탈착, 이동을 유도하여 오염물질을 제거하는 기법이다. 이때 토양에 존재하는 유기물의 양과 성질에 따라 오염물의 거동 특성은 영향을 받게 된다. 그래서 본 연구에서는 humic acid(HA)의 유무와 농도분포에 따라 Cd의 EK 거동에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

### 2. 실내실험

#### 2.1 시료의 특성

실험에 사용된 시료인 EPK Kaolin은 CEC값이 4.5meq/ 100g<sub>dry soil</sub>으로 낮은 양이온 교환능력을 보유하여 이온교환 반응속도가 빨라 전해질 농도에 따른 전기삼투 거동 파악이 용이하다. 이러한 특성을 갖는 EPK Kaolin의 기본 물성치와 화학적 구성성분을 표 1.과 표 2.에 제시하였다.

#### 2.2 EK 정화 실험

EK 정화 실험 장치는 내부 길이 25cm, 단면적 25cm<sup>2</sup>의 실험셀 5개, 직류전원 공급장치, 양(+)극 저수조의 수두를 일정하게 유지하기 위한 Mariotte Bottle로 구성되어 있다. HA은 Cd으로 kaoline을 오염시키기 전에 24시간 동안 흡착시켰다. HA의 농도는 흡착농도를 기준으로 하였다. 표 3.은 실험조건을 나타낸 것으로 HA의 초기 농도를 0.005~5.0mg/g의 범위에서 조절하여 Cd의 거동특성을 조사하였으며 0.005mg/g의 경우에는 시간에 따른 Cd의 거동 특성을 알아보기 위하여 4, 8, 12일 동안 실험을 실시하였다. 정전압 조건으로 전압경사 1.2V/cm를 적용하여 4, 8, 12일간 운전하였다. 실험종료 후 시료를 10등분하여 각각의 단면에서의 pH, 함수비 그리고 중금속의 농도를 측정하였다. 중금속의 분석을 위해 토양오염공정시험법에 준하여 전처리 하였으며 추출액을 ICP-AES로 분석하였다.

표 1. EPK Kaoline의 화학적 구성성분

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Loss on ignition
46.0%	37.0%	14.0%

표 2. EPK Kaoline의 물성치

액성한계 (%)	소성한계 (%)	소성지수	비중	비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	pH at w=500%
54.0	30.9	23.9	2.6	24.25	4.84

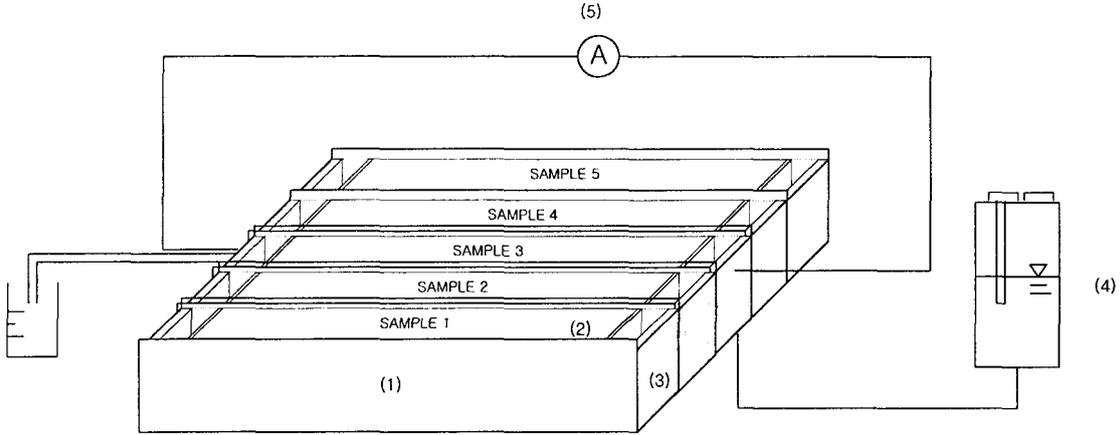


그림 1. EK Testing Cell

표 3. EK 실험 조건

실험번호	초기 Cd 농도	HA 농도	시료양	실험기간
CdB	0.35mg/g	-	1200g	12days
CdHA1-1	0.35mg/g	0.005mg/g	1200g	4days
CdHA1-2	0.35mg/g	0.005mg/g	1200g	8days
CdHA1-3	0.35mg/g	0.005mg/g	1200g	12days
CdHA2	0.35mg/g	0.01mg/g	1200g	12days
CdHA3	0.35mg/g	0.05mg/g	1200g	12days
CdHA1	0.35mg/g	0.083mg/g	1200g	12days
CdHA2	0.35mg/g	0.5mg/g	1200g	12days
CdHA3	0.35mg/g	1.0mg/g	1200g	12days
CdHA4	0.35mg/g	5.0mg/g	1200g	12days

### 3. 실험결과 및 분석

그림 2의 결과로부터 시간이 경과함에 따라 이온이 소멸되어 저항이 커지고 전류는 감소하는 경향을 보였다. Blank와 0.083, 0.5, 1.0mg/g의 휴믹산을 함유하고 있는 시료에서는 7.0-9.5 mA의 결과를 보였지만 휴믹산의 농도가 5.0mg/g인 kaoline에서는 15.0 mA의 큰 전류를 보였다. 전류가 증가한다는 것은 저항이 감소한다는 것을 의미하며 이는 전기전도도의 증가를 말한다. Shen(1998)의 연구에서 Fisher scientific USA kaolinite에 대한 HA의 최대 흡착 농도값이 0.05mg/m<sup>2</sup>였음을 참고로 하여 본 실험에 사용한 24.25m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 EPK Kaoline에 적용하면 1.21mg/g의 최대 흡착농도를 갖게된다. 그래서 HA의 농도가 5.0mg/g로 조성된 Kaoline의 경우 흡착되지 못한 HA가 이온의 형태로 존재하여 전류가 급격히 커지는 것으로 사료된다. 즉, 휴믹산의 양이 흡착농도를 초과하면 전기전도도의 급격한 증가를 가져온다는 것을 의미한다. 하지만 90시간여가 지나면 모든 kaoline에 대한 전류가 일정한 값을 보인다는 것을 알 수 있다.

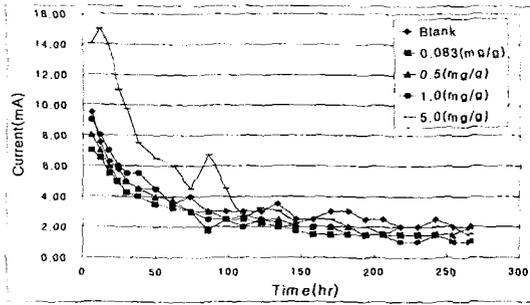


그림 2. Current variations with time

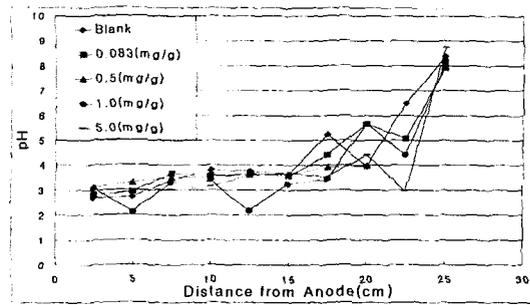


그림 3. Final pH Distribution in soil

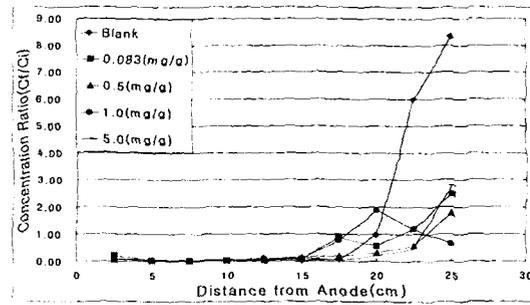


그림 4. Relative Concentration ratio

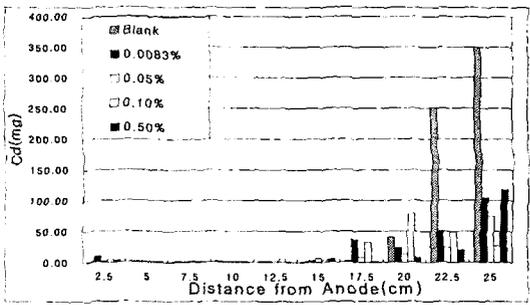


그림 5. Final Cd Distribution in soil

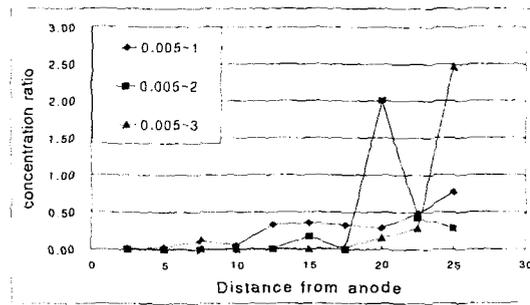


그림 6. Relative Concentration ratio with time

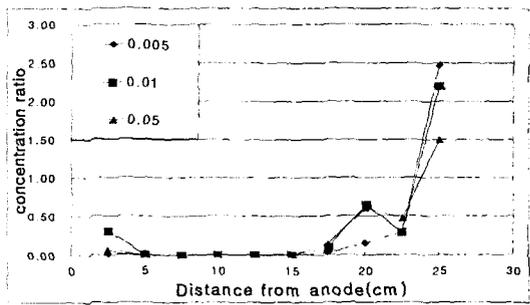


그림 7. Relative Concentration ratio

초기의 pH값이 Blank의 경우 4.65, HA의 초기 농도가 0.083mg/g의 경우 5.13, 0.5mg/g의 경우 5.21, 1.0mg/g의 경우 5.13, 5.0mg/g의 경우 5.7을 보였다. 그림 3은 실험 종료 후 시료에서의 pH 분포를 나타낸 그림으로 양극으로부터 대부분의 시료 구간에 걸쳐 pH의 감소를 보였고 음극에 근접한(음극으로부터 5cm)구간에서부터 pH의 증가현상을 볼 수 있다. 이는 양극으로부터 이류와 전기이온이동에 의해 산전선이 이동한 결과이며 음극근처에서의 pH증가는 염기전선의 확산현상에 의한 결과이다. 이 때 pH의 변화가 급격한 곳은 음극 근처의 시료에서 발생하며 이는 산전선과 염기전선이 충돌하는 지점으로 그림 3.에서 보는 바와 같이 휴믹산의 함량이 pH의 변화에 미치는 영향은 적은 것으로 보인다.

그림 4.는 시료내의 최종 Cd 농도의 초기 Cd 농도의 비를 나타낸 것이고 그림 5.는 시료내의 Cd 분포를 나타낸 것으로 HA가 존재하는 경우 Cd이 시료로부터 많이 빠져 나간 것으로 판단된다. 그림 6.은 0.005mg/g의 HA 농도를 가지고 있는 시료에 대해 시간에 따른 Cd의 이동 특성을 나타내는 것으로 실험 초기 4일 동안 실험을 실시한 0.005-1의 경우에는 Cd의 이동이 진행중이기 때문에 셀 중간부분에서의 Cd의 농도가 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 하지만 10일이 경과한 후에는 17.5cm 지점까지는 15일 동안 실험을 실시한 경우와 거의 동일한 결과의 농도를 보인다. 그림 7.은 HA의 농도에 따른 Cd의 농도 분포를 나타낸 것으로 음극부에서의 Cd의 농도가 HA의 농도 0.005, 0.01, 0.05mg/g의 순서로 감소하였다. 이 결과는 HA의 농도가 증가함에 따라 음극저

수조로 빠져나오는 Cd의 양이 증가하는 경향을 나타내는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Theng(1979)이 pH 4이상에서 pH가 증가함에 따라 용해된 유기물질의 흡착되는 양이 감소하는 경향이 있다고 제시한 연구와 Bolton(1996)이 높은 pH에서 Cd은 HA에 강하게 착물을 형성한다고 하는 보고에 의해 설명된다. 즉, EK를 적용하면 음극의 pH가 증가하고 용해되는 HA 양이 증가되며 이렇게 용해된 HA는 Cd과 착물을 형성하여 중성화되거나 양으로 대전되어 전기삼투와 이온 이동 현상에 의해 음극으로 유출되는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

EK를 적용하여 Cd으로 오염된 kaoline을 정화할 때 HA가 미치는 영향은 실험 결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. pH가 상대적으로 낮은 영역에서 Cd의 거동 특성은 HA에 의해 거의 영향을 받지 않지만 pH가 4이상인 영역에서부터는 HA이 kaoline과 결합하려는 경향이 약하게 되고 Cd과 결합하려는 경향이 커지게 되어 CdHA 착물을 형성하는 것으로 판단된다.

2. EK 적용 시 음극부에서 pH가 증가함에 따라 용액 속에 HA가 증가하게 되고 Cd과 착물을 형성한다. 이때 CdHA 착물이 음극 저수조로 추출되는 현상이 일어났다. 이는 EK에 의해 착물을 형성하여 전기삼투에 의해 이동하거나 이온이동에 의해 음극 저수조로 추출되는 것으로 판단된다.

3. HA의 농도가 증가함에 따라 Cd이 음극부에 침전되는 양이 적었다. 이는 Cd이 음극부에 축적되지 않고 음극 저수조로 빠져나오는 것으로 보인다. 이는 HA의 농도가 증가함에 따라 Cd과 HA의 착물 형성이 증가되는 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. Evangelou, V. P.(1998). Environmetal soil and water chemistry. A Wiley-Intersc, 131-141
2. Magdi Selim, H, Iskandar, I. K. (1999). Fate and transport of heavy metals in the vadose zone. Lewis publishers, 59-90
3. Shen, Y. H. (1999). Sorption of hunic acid to soil:The role of soil mineral composition. Chemosphere, Vol. 38, No. 11, 2489-2499.
4. Warwick, P., Hall, A., Pashley. V., Van der Lee, J., and Maes, A. (1998). Zinc and cadmium exchange capacity(CEC), Humic acid and metal ions. Chemosphere, Vol. 36, No. 10, 2283-2290
5. Yaron, B., Calvet, R., Prost, R. (1996). Soil Pollution. Springer, 8-12, 32-41