

## Electrokinetic정화시 토질의 완충능을 고려한 시료내의 pH변화 pH Variation In Soils Considering Buffer Capacity during Electrokinetic Extraction

오승록<sup>1)</sup>, Seung-Lock Oh, 한상재<sup>2)</sup>, Sang-Jae Han, 김수삼<sup>3)</sup>, Soo-Sam Kim, 조성호<sup>4)</sup>, Sung-Ho Joh

<sup>1)</sup> 중앙대학교 토목공학과 대학원, Dept. of Civil Eng., Chung-ang Univ.

<sup>2)</sup> 중앙대학교 미래신기술연구소 전임연구원, Senior Researcher, FTIC., Chung-ang Univ.

<sup>3)</sup> 중앙대학교 건설환경공학과 교수, Professor, Dept. of Civil & Environmental Eng., Chung-ang Univ.

<sup>4)</sup> 중앙대학교 건설대학 지구환경시스템공학부 교수, Professor, Dept. of Civil Eng., Chung-ang Univ.

**SYNOPSIS** : Physicochemical phenomena in soils are dependent upon pH when using electrokinetic extraction for the contaminants removal especially for heavy metals. pH variation in soils is affected on  $H^+$  and  $OH^-$  ions produced by electrolysis reaction and buffer capacity of soil. High amount of heavy metals are retained in the soils if the soil buffer capacity remains high enough to resist a change in pH. Therefore, accurate pH estimation of soil is important in the application of electrokinetic mechanism for decontamination and understanding of subsurface physicochemical characteristics is also required as well as considering buffer capacity for the enhanced methods application. For these, buffer capacity and pH distribution were measured for the four soils, and also compared with modeling results. The results of buffer modeling were good agreement with experimental data. It is showed that four soils were effected by buffer capacity

**Key words** : electrokinetic, buffer capacity, modeling, pH, titration

### 1. 서론

지반 내에 존재하는 중금속 등의 오염물질을 제거하기 위하여 electrokinetic(이하 EK)정화기법을 사용할 경우 물리화학적 현상은 pH에 크게 의존하는 특징을 보인다. 오염물을 제거하기 위하여 지반에 직류전기를 주게 되면 확산이중층 내의 양이온의 이동을 유발하여 전기삼투흐름이 발생함(Mitchell, 1993)과 동시에 양극과 음극에서 전기분해로 인해 각각  $H^+$ 이온과  $OH^-$ 이온이 발생하게 된다. 이렇게 나타나는  $H^+$ 이온과  $OH^-$ 이온은 단순하게 지반내의 pH만을 변화시키는 게 아니라 지반 내 오염물의 거동에 큰 영향을 미치게 된다(Acar, 1989).

이러한 지반내의 pH 변화는 1차적으로 전기분해로 인해 양 극에서 발생하는  $H^+$  이온과  $OH^-$  이온에 가장 크게 영향을 받으며 주요 영향인자로 작용하는데 그 발현정도는 지반 내에 존재하는 완충능에 의해서도 영향을 받게 된다. 완충능은 지반 내 오염물질 등의 저류작용으로 이류나 확산 등으로 인한 오염물의 2차 오염을 방지하는 긍정적인 측면도 있지만, 지반 내에 흡착된 오염물질을 탈착, 이동시켜야

하는 EK메커니즘의 특성상 낮은 pH를 필요로 할 때는 역효과를 내기도 한다. 따라서, EK를 적용함에 있어 정확한 지반내의 pH를 알아야만 지반 내 물리화학적 작용에 대한 이해와, 향상기법의 적용여부 등을 판단할 수 있으므로 완충능을 고려한 정확한 EK의 적용성 파악이 요구된다.

## 2. 완충능과 pH분포 모델링

### 2.1 완충능 모델링

흙에 pH를 변화시킬 수 있는 산성이나 염기성의 물질이 첨가되면 pH변화가 곧바로 발생하지 않는다. 이 때, 흙은 pH의 변화에 저항하게 되며 이를 완충능(buffer capacity)이라 한다. 흙의 완충능은 다음 식 (1)과 같이 나타내는데, 단위 pH를 변화시키는데 필요한 강산이나 강염기의 농도로 정의된다.

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_a}{dpH} \quad (1)$$

여기서,  $C_b$  : 강염기의 농도(mol/L),  $C_a$  : 강산의 농도(mol/L)

pH의 변화에 저항하는 주요 메커니즘은 여러 경험적인 연구(Van Breeman과 Wielemaker, 1974; Cang et al., 1985; Singh and Uehara, 1986; McBride, 1994; Curtin, 1996; Menon, 1996; Kim, 1998)를 통해 CEC, 토양중에 있는 자유탄산염, 규산(silicic acid)과 같은 약산, 유기물질,  $Al^{2+}$ 나  $Fe^{2+}$  등의 양이온 및 간극수중의  $H^+$ 나  $OH^-$ 가 흡착할 수 있는 유효표면, 전해질의 농도, 이온의 전하량, 온도 등의 함수라고 밝혀진 바 있으며 일반적으로 흙의 표면반응그룹의 거동과 밀접한 관련이 있다.

정전흡착모델을 고려하였을 때 흙의 표면반응그룹은 양자(수소이온)의 결합(protonation)과 분리반응(deprotonation)과 흡착반응의 정도를 결정하고 점토와 간극수간의 전기적 성질의 결정에도 영향을 미치므로 오염물질의 점토표면에의 공유배위결합(surface complexation)에도 영향을 미치게 된다. 양자의 결합·분리반응과 평형상수는 다음과 같다.

$$K_{a1}^{app} = \frac{\{ \equiv S-OH \} [ H^+ ]}{\{ \equiv S-OH_2^+ \}} \quad (2)$$

$$K_{a2}^{app} = \frac{\{ \equiv S-O^- \} [ H^+ ]}{\{ \equiv S-OH \}} \quad (3)$$

여기서,  $K_{a1}^{app}$ ,  $K_{a2}^{app}$  : 흙의 겉보기 평형상수(무차원),  $\equiv S-OH$  : 표면반응그룹(현탁액의 mol/m<sup>3</sup>),  $\equiv S-OH_2^+$  : 양자화된 표면수산기 그룹(mol/m<sup>3</sup>),  $\equiv S-O^-$  : 탈양자화된 표면수산기 그룹(mol/m<sup>3</sup>), { } : 흙의 단위중량당 혼합된 물질의 농도(mol/m<sup>3</sup>), [ ] : 액상의 농도(mg/L).

완충능을 좌우하는 반응그룹은 양자화된 경우와 탈양자화된 경우 모두 총농도의 평형은 다음과 같다.

$$\{TOT \equiv S-OH\} = \{ \equiv S-OH_2^+ \} + \{ \equiv S-OH \} + \{ \equiv S-O^- \} \quad (4)$$

여기서,  $\{TOT \equiv S-OH\} = \frac{d_s \cdot A_s \cdot C_s}{N_a}$ ,  $d_s$  : 흙의 표면밀도(m<sup>-2</sup>),  $A_s$  : 흙의 비표면적(m<sup>2</sup>/g),  $N_a$  : 아보가드로의 수( $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $C_s$  : 흙의 농도(g/L).

$K_{a1}^{app}$ ,  $K_{a2}^{app}$  값을 얻기 위해 적정시험을 통한 경험적인 데이터로부터 표면전하와의 관계를 이용하여 고유값을 찾게 된다(Stumm and Morgan, 1995). 적정시험시 완충능을 고려한 적정곡선의 임의의 점에서 다음과 같은 식을 사용할 수 있다(Kim, 1998).

$$C_a - C_b + [OH^-] - [H^+] = (\{≡S-OH_2^+\} - \{≡S-OH^-\}) + \frac{d_s \cdot A_s \cdot C_{bc} \cdot C_s}{N_a} \quad (5)$$

여기서,  $C_{bc}$  는 완충능농도(g/g)이고  $\{≡S-OH_2^+\} - \{≡S-OH^-\}$ 는 표면전하 밀도이며  $Q$ 로 나타내고 흡의 비표면적을 알고 있다면 표면전하  $\sigma$ 는 다음과 같이 계산된다.

$$\sigma = QFd_s^{-1} \quad (6)$$

여기서,  $F$ 는 Faraday 상수(96486 C/mol)이다. 영전하점(the point of zero charge) $pH_{pzc}$ 는 표면에서의 영양자(zero proton)상태에 대응한다고 볼 수 있으므로 다음과 같은 초기가정조건을 도입하면 계산을 용이하게 할 수 있다. :

$Q \simeq \{≡S-OH_2^+\}$  for  $pH < pH_{pzc}$ ,  $Q \simeq \{≡S-O^-\}$  for  $pH > pH_{pzc}$  즉, 산성일 때는  $\{≡S-OH_2^+\}$ 의 농도가 매우 높으므로  $\{≡S-O^-\}$ 를 무시할 수 있고 염기성일 때는  $\{≡S-O^-\}$ 의 농도가 매우 높으므로  $\{≡S-OH_2^+\}$ 를 무시할 수 있다. 그러면, 식(2), (3)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{a1}^{app} = \frac{(\{TOT≡S-OH\} - Q)[H^+]}{Q} \quad \text{for } pH < pH_{pzc} \quad (7)$$

$$K_{a2}^{app} = \frac{Q[H^+]}{(\{TOT≡S-OH\} - Q)} \quad \text{for } pH > pH_{pzc} \quad (8)$$

$pH$ 나 이온강도와 같은 간극수의 화학적 성상이나 주위환경에 영향받지 않는  $K_{a1}^{app}$ ,  $K_{a2}^{app}$ 의 고유값을  $\log K$  대 표면전하  $\sigma$ 의 곡선에서 선형외삽법을 이용(Stumm and Morgan, 1995)하여 얻은 후 이 값을 이용하여 적정곡선을 모델화 할 수 있다.

## 2.2 EK정확시 pH분포 모델링

EK정확시 양 극에서 발생하는 이온의 양은 Faraday 법칙을 이용하여 다음과 같이 계산 할 수 있다.

$$R_{H^+} = \frac{\epsilon i}{F}, \quad R_{OH^-} = \frac{\epsilon i}{F} \quad (9)$$

중성화반응을 고려하고 강산-강염기 반응일 때 Shapiro 등(1996)이 제안한 모델을 이용하여 다음과 같이  $\{H^+\}$ 와  $\{OH^-\}$ 이온의 이동방정식과 중성화반응을 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial \{H^+\}}{\partial t} = D_{H^+}^* \frac{\partial^2 \{H^+\}}{\partial z^2} - \frac{\partial \{H^+\}}{\partial z} [u_{ei} - u_c] + R_{H^+} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \{OH^-\}}{\partial t} = D_{OH^-}^* \frac{\partial^2 \{OH^-\}}{\partial z^2} - \frac{\partial \{OH^-\}}{\partial z} [u_{ei} - u_c] + R_{OH^-} \quad (11)$$

$$\{OH^-\}\{H^+\} = K_w \quad (12)$$

여기서,  $D_i$  : 물질  $i$ 의 확산계수,  $u_c$  : 이류속도,  $u_{ei}$  : 전기이동 속도 ( $\frac{z_i F D_i}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial z}$ ),  $R_i$  : 물질  $i$ 의 외부반응 속도 ( $-\frac{\partial C_i}{\partial t}$ )이다.

유효확산계수, 전기이동성, 이온반응이 각각 동일하다고 가정하여 식(10),(11)을 결합하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_H^* \frac{\partial^2 C_a}{\partial z^2} - \frac{\partial C_a}{\partial z} [u_{ei} - u_c] + R_c \quad (13)$$

$C_a$ 는 강산-강염기 산성도로서  $C_a = [H^+] - [OH^-]$ 로 나타내고 pH는  $C_a$ 와 물의 이온생성,  $K_w$ 로 직접 계산이 되며  $C_a < 0$ ,  $C_a \geq 0$ 일 때 각각 다음과 같이 계산된다.

$$C_a < 0, \text{ pH} = \text{p}K_w + \log \left\{ \frac{\sqrt{C_a^2 + 4K_w} - C_a}{2} \right\} \quad (14)$$

$$C_a \geq 0, \text{ pH} = -\log \left\{ \frac{\sqrt{C_a^2 + 4K_w} + C_a}{2} \right\} \quad (15)$$

### 3. 실험

본 연구에서는 하동산 카올리나이트(K-H), 뉴질랜드산 카올리나이트(K-N), 플로리다산 카올리나이트(K-F) 그리고 캐나다산 일라이트(I-C)를 흙 재료로 취하여 적정실험 및 EK실험을 수행하였다. 실험에 사용된 흙의 물성치와 화학성분을 <표 1>~<표 2>에 각각 제시하였다.

<표 1> Soil properties used in this test

|     | Liquid Limit(%) | Plastic Limit(%) | Plastic Index | Specific Gravity | CEC (meq/100g) | pH at w=400% | Specific Surface area(m <sup>2</sup> /g) | USCS |
|-----|-----------------|------------------|---------------|------------------|----------------|--------------|--|------|
| K-F | 54.5            | 30.89            | 23.61         | 2.64             | 4.5            | 5.8          | 24.25                                    | CH   |
| K-H | 38.3            | 27.8             | 10.5          | 2.5              | 5.52           | 7            | 15                                       | CL   |
| K-N | 60.0            | 38.8             | 21.2          | 2.65             | 1.7            | 4.5-5        | 5  | CH   |
| I-C | 77.2            | 45.6             | 31.6          | 2.71             | 40             | 6.5          | 40                                       | CH   |

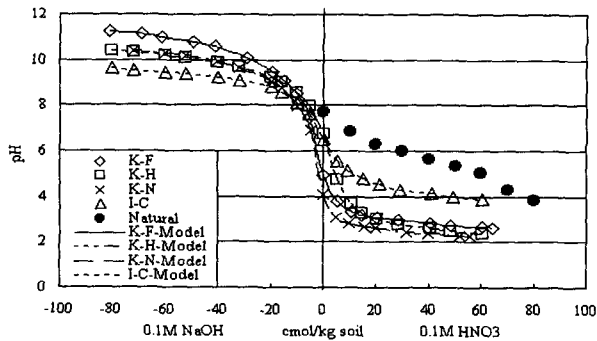
<표 2> Chemical compositions of soils (%)

|     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | MnO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Organic Content |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------------------|------|-------------------------------|-----------------|
| K-H | 48.82            | 35.53                          | 1.03                           | 0.18             | 2.69  | 0.15  | 0.61             | 0.65              | 0.02 | 0.03                          | 10.3            |
| K-N | 50.4             | 35.5                           | 0.25                           | 0.05             | Trace | Trace | Trace            | Trace             | -    | -                             | 8.4             |
| K-F | 45.73            | 37.36                          | 0.79                           | 0.37             | 0.18  | 0.098 | 0.33             | 0.059             | -    | 0.236                         | 3               |
| I-C | 68.01            | 18.43                          | 3.17                           | 0.38             | 0.08  | 0.35  | 4.60             | 0.70              | 0.04 | 0.04                          | 0.9             |

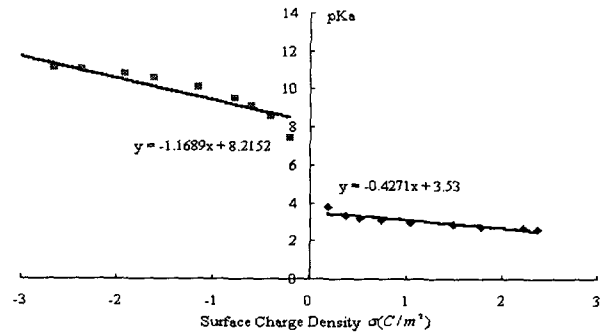
오염물 제거를 위해 EK정화방법을 선택함에 있어 가장 중요한 요인은 pH변화인데 흙의 산-염기 완충능 또한 pH변화에 직접적인 관계가 있기 때문에 이를 적정시험을 통해 알아보았다. 산-염기 적정실험에서 사용된 흙의 농도는 50g/L이며 시약은 질산(0.1M HNO<sub>3</sub>)과 수산화나트륨(0.1M NaOH)을 사용하였

다. 시료 고유의 pH값 근처는 그보다 낮거나 높은 pH값에서보다 완충능이 통상 적으므로 시약의 첨가량을 세밀하게 조정하였다. 각각 산과 염기가 첨가된 용기는 밀봉한 후 24시간 혼합을 실시하였고 pH의 측정에는 pH미터를 점토현탁액에 직접 넣어서 측정하였으며[(KS F 2103-88(98), ASTM G 51-84)] 이와 같은 과정을 각 시료에 대해 반복 실시하였다.

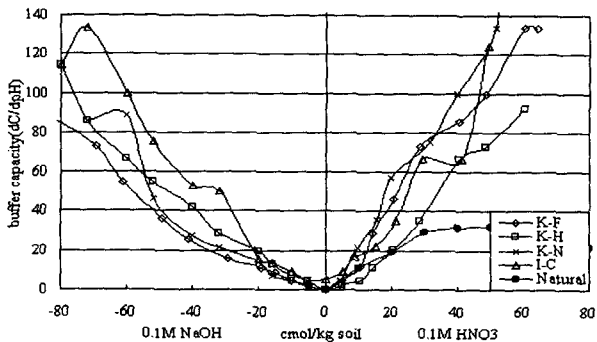
EK정확실험에서는 원 지반상태를 재현하기 위해 고함수비상태의 시료를 준비한 후 압밀시켜 10cm×16cm의 대략 액성한계 근처의 함수비를 갖도록 한 후 전압경사는 1V/cm가 되게 하여 12일간 실험을 수행하였다. 양극과 음극의 저수조의 pH를 대략 4시간마다 측정하였으며 실험종료 후 시료를 8부분으로 분할하여 시료의 pH분포를 측정한 후 모델링한 예측값과 비교하였으며 완충능에 대해 Yong(1992)이 제시한 자연산 흙의 값[CEC (24meq/100g), 탄산염(9.7%), 유기물(1.9%)]을 본 연구결과와 비교하였다.



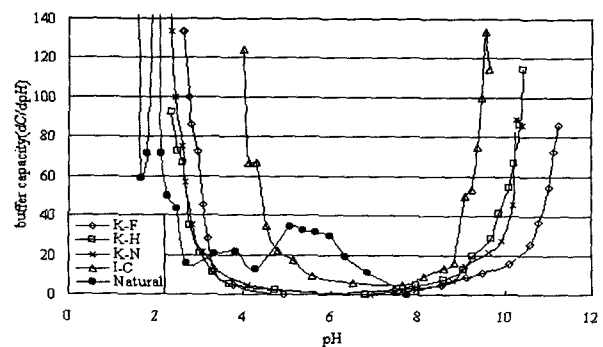
<그림 1> Titration curve



<그림 2> Relation of Surface charge density  $\sigma$  and pK for K-F



<그림 3> Buffer capacity curve for soils



<그림 4> Buffer capacity vs pH

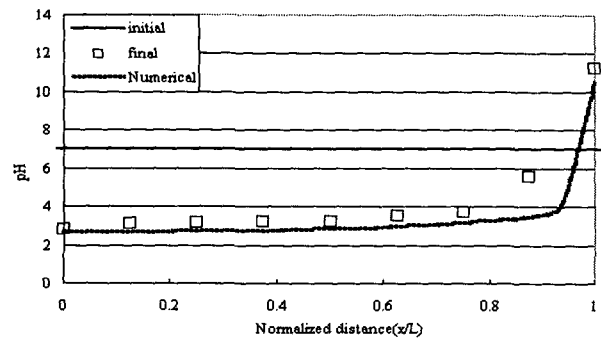
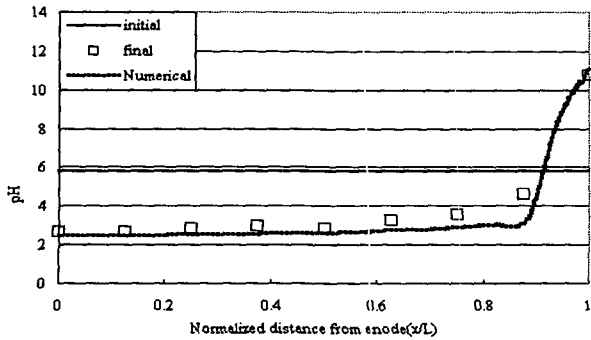
#### 4. 결과 및 분석

<그림 1>은 적정실험을 통해 얻은 그래프인데 카올리나이트 3종은 비슷한 경향을 보이는 반면 일라이트는 큰 완충능값을 보여주고 있다. <그림 2>는 각 시료의 표면전하와 pK의 관계중 대표적으로 플로리다산 카올리나이트에 대해서 나타낸 그래프이다. 이와 같은 그래프에서 얻은 pK값을 이용해 모델링한 완충능은 <그림 1>에서 선으로 표시하였으며 경험치와 잘 일치하였다. EK에 의해 시료내에서 발견되는 pH값은 이때 얻은 완충능의 상한치와 하한치를 넘지 않는다고 가정하고 pH분포 모델링을 실시하였다.

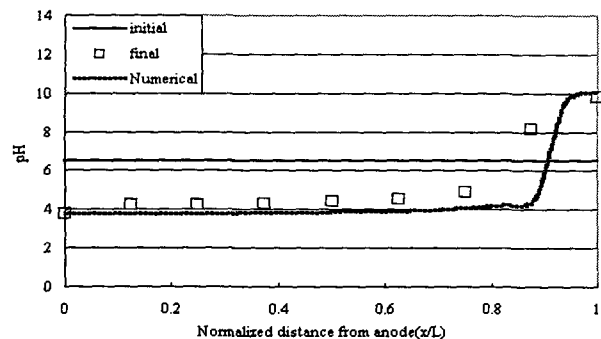
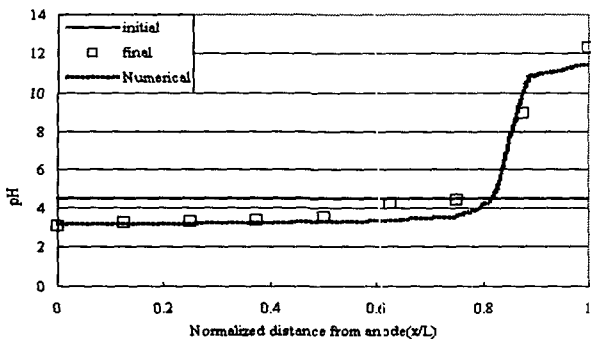
<그림 3>은 산-염기가 첨가됨에 따라 나타나는 완충능의 크기를 나타낸 그래프이다. 일라이트가 전 영역에서 골고루 큰 값을 보이고 있으며 나머지 시료들은 비슷한 값을 나타냈다. <그림 4>와 같이 완충능을 pH값에 따라 도시해본 결과 일라이트와 자연산 시료는 카올리나이트보다 pH 4~7사이에서 보다 큰 값을 나타내었다. pH가 4미만일 때는 용해효과가 현저하여 통상 완충능을 고려하지 않으므로 일라이트와 자연산 시료의 EK정확시에는 이를 고려해야 할 것으로 판단된다.

## 5. 결론

<그림5~8>은 실험이 종료된 후 시료내의 pH분포와 모델예측치를 함께 나타낸 그래프이다.



<그림 5> pH distribution in K-F after EK(12days) <그림 6> pH distribution in K-H after EK(12days)



<그림 7> pH distribution in K-N after EK(12days) <그림 8> pH distribution in I-C after EK(12days)

각 시료에 대한 완충능과 모델의 적용성을 보기 위한 적정실험과 EK실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 적정그래프를 통해 나타난 카올리나이트는 완충능의 차이가 미비하였으며 일라이트는 카올리나이트보다 큰 값을 나타내었다. 이는 기존연구결과대로 CEC값의 차이에서 기인한 것으로 사료되며 비표면적이 큰 플로리다산 카올리나이트가 다른 카올리나이트보다 완충능이 크지 않은 것으로 보아 완충능에 대한 비표면적의 영향은 적은 것으로 판단된다.
2. EK실험시 시료내에서 발견된 pH분포는 완충능에 의존적임을 확인 할 수 있었으며 완충능을 고려한 pH분포 모델과 비교한 시료내의 pH분포는 대체로 일치하였다.
3. 큰 완충능을 가지는 토질조건 하에서 EK를 적용하고자 할 때는 중금속의 탈착, 제거가 가능한 적정한 pH를 먼저 산정한 후 완충능에 의한 영향을 함께 고려해야할 것으로 판단된다.

## 5. 참고문헌

1. Shapiro, A. P.(1996). "Electrokinetic modeling." *Topical Report for Tasks*, Monsanto company. DOE Contract Number, DE-AR21-94MC31185.
2. Kim, G. H.(1998), "Two-Dimensional Numerical Modeling of Electrokinetic Extraction of Contaminants from fine-Grained Soils", Ph. D. dissertation, Texas A&M University.
3. Yong, R. N., and Phadungchewit, Y.(1992) "Principles of Contaminant Transport in Soils", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp.143~180