

Electrokinetic 기술에 의한 점성토의 중금속 오염물 제거

Removal of Heavy Metal Contaminants from Cohesive Soil by Electrokinetics

정 하 익*1

Jeong, Ha-Ik

강 병 희*2

Kang, Byung-Hee

Abstract

Electroosmotic tests were performed on saturated marine clay specimens contaminated with lead to investigate the efficiency of the electrokinetic technique for removal of heavy metals from the cohesive soils. For this purpose, testing program included variable conditions such as the concentration of lead (500, 5,000, 50,000mg/kg), the level of electrical current (10, 50, 100 mA), operating duration (5, 15, 30days), and the application of three different chemicals for enhancement in efficiency. The pH of inflow and outflow, electroosmotic flow and electrical conductivity during the test, and the pH and the concentration of lead across the specimen after the test are presented. Test results came to the conclusion that the electrokinetic technique was very effective to remove heavy metals such as lead from the contaminated cohesive soil. Adding ecetic acid at the cathod to dissolve the precipitates of lead hydroxide as found to be effective for the enhancement of the efficiency in remediation.

요 지

중금속으로 오염된 점성토의 정화에 대한 electrokinetic 기술의 효율을 연구하기 위하여 포화 해성점토를 납으로 오염시켜 전기삼투시험을 수행하였다. 이를 위하여 실험조건으로서 납의 오염농도 500, 5,000, 50,000mg/kg, 공급전류 10, 50, 100mA, 가동시간 5, 15, 30일 및 3가지의 효율 향상기법을 적용하였다. 유입수와 유출수의 pH, 전기삼투유량 및 전기전도도를 시험중에 측정하고 또 시험 완료후에 공시체 전 길이에 걸쳐 pH 및 잔존 납농도를 측정하여 제시하였다. 시험결과에 의해서 electrokinetic 기술이 효과적인 방법이라는 결론을 얻었다. 또한 음극에 침강된 수산화납을 용해시키기위해 초산을 가하게 되면 정화효율이 향상된다는 사실을 알 수 있었다.

Keywords : Electrokinetics, Electroosmosis, Remediation of heavy metals, Saturated cohesive soil.

*1 정희원, 한국건설기술연구원 지반연구실, 선임연구원

*2 정희원, 인하대학교 공과대학 토목공학과, 교수

1. 서론

전 세계적으로 산업발달의 가속화와 인구증가로 말미암아 부수적으로 발생하는 방대한 양의 도시폐기물, 산업폐기물, 준설편폐기물, 광산폐기물 및 해폐기물등과 사용량이 계속 증가하고 있는 화공약품, 유류, 농약 등과 같은 화학물질의 부적절한 취급과 처분으로 인하여 지반의 오염이 심화되어 가고 있다. 이와 같이 지반 및 지하수가 오염될 경우 환경적인 측면에서는 인간 및 자연 생태계에 나쁜 영향을 미치며 공학적인 측면에서는 본래 지반 및 지하수가 가지고 있는 고유한 물리적, 화학적 및 역학적 특성이 변하게 된다. 이에 따라 국내에서는 1995년도에 지하수 관리법이, 1996년도에 토양 환경보전법이 시행되어 앞으로 오염지반 및 지하수의 정화작업이 절실히 요구되고 있다.

현재 선진외국에서 발표된 오염지반 정화기술은 굴착제거, 표면제거, 차폐, 양수, 토양세척, 진공추출, 고화, 수압파쇄 등의 물리적방법(Avogadro와 Ragaini, 1993; Canter와 Knox, 1985; Fell과 Gerrard, 1993; Rogoshewski, 1983; US DOC, 1990; US EPA, 1993), 산화, 중화, 이온교환, 계면활성제 첨가등의 화학적방법(Bellandi, 1988; Vreeken 등, 1992; US EPA, 1993), 프리즈마, 동결, 열분해, 유리화등의 열적방법(Cairney, 1993; US EPA, 1990, 1991, 1992) 그리고 영양분주입, 미생물이용 등의 생물학적방법(Chamber와 Willis, 1991; Oregon State Univ., 1994; US EPA, 1985)이 있으며 최근에는 전기삼투등을 이용한 electrokinetic방법(Acar 등, 1990, 1994; Mitchell, 1986; West, 1995; Yeung, 1993)이 개발되고 있다.

이들 기술 중 가장 많이 사용되고 있는 정화기술은 양수, 토양세척, 진공추출, 증기추출, 미생물정화등을 들 수 있다. 이들 기술은 주로 투수성이 큰 지반에서만 적용성이 높다. 그러나 electrokinetic방법은 전기삼투현상을 이용함으로써 지반의 투수성에 크게 영향을 받지 않

으며 동시에 전기이온이동현상을 이용하여 토립자에 전기화학적으로 강하게 흡착되어 있는 중금속과 같은 오염물질을 탈착시키기 때문에 정화효과를 증대시킬 수 있다(Acar와 Alshwabkeh, 1993; West, 1995).

따라서 본 연구에서는 electrokinetic 정화기술을 이용하여 투수성이 낮은 점토지반내에서 흡착성이 강한 중금속을 효과적으로 제거하기 위한 기초지식을 연구하고자 한다. 이를 위해 정화가동시간, 공급전류, 오염농도 및 향상기법적용에 따른 오염토의 물리화학적 특성변화와 오염토 내에서의 중금속 제거효과를 규명하고자 한다.

2. Electrokinetic 정화 이론

2.1 Electrokinetic 현상

전기를 띄고 있는 토립자인 세립토에 전기경사를 생기게하면 다음의 4가지 electrokinetic 현상에 의해 전기적 및 수리적 경사에 의한 흐름이 일어나게 된다. 그림 2. 1에 나타낸 바와 같이 이들 현상은 외부에서 가해진 전기포텐셜에 의해서 물과 토립자가 이동하는 전기삼투(electroosmosis)와 전기영동(electrophoresis), 그리고 수리 또는 중력에 의해서 물과 토립자가 이동하여 전기포텐셜이 유발되는 흐름포텐셜(streaming potential)과 이동 또는 침전포텐셜(migration or sedimentation potential)로 크게 나누어진다.

그림 2. 1(a)과 같이 전기포텐셜이 작용하게 되면 각 이온은 자신의 전하특성에 따라 반대전극으로 이끌려서 이동하게 된다. 이때 이온을 둘러싸고 있는 수화된 물(hydration water)이 함께 이동하게 된다. 음전하를 띄고있는 점토입자 주위에는 양이온이 음이온보다 더 많으므로 양이온과 함께 물은 음극쪽으로 흐르게 되는 현상을 전기삼투라고 한다. 그리고 그림 2. 1(c)와 같이 콜로이드 현탁액중에서 직류전기장이 형성하게되면 음전하를 띄고있는 점토입자

가 양극으로 이동하는 현상을 전기영동이라 한다.

한편 그림 2. 1(b)와 같이 음극의 수위가 높은 경우 물이 수리학적 경사에 의해 양극쪽으로 흐르면서 전기포텐셜이 유발되는 현상을 흐름

포텐셜이라고 하며 그림 2. 1(d)와 같이 점토 현탁액중에서 중력에 의해서 토립자가 이동하면서 전기포텐셜이 유발되는 현상을 이동 또는 침전포텐셜이라 한다.

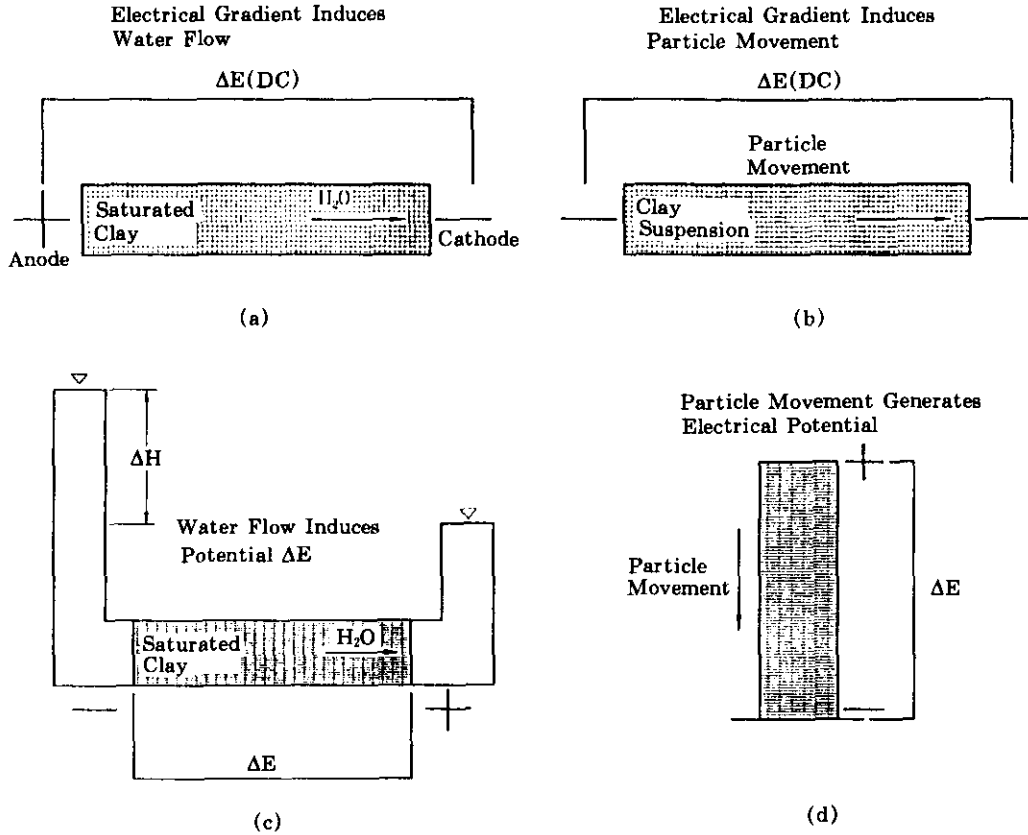


Fig 2.1 Electrokinetic phenomena. (a) Electroosmosis (b) Streaming potential (c) Electrophoresis (d) Migration or sedimentation potential (Mitchell, 1993)

2.2 전기삼투 유량 및 이온물질의 이동량

액체로 가득 채워진 모세관을 벽표면에 한 가지 이온이 존재하고 벽표면으로부터 매우 짧은 거리의 응축된 액체내에 반대 전하를 띤 이온이 있는 전기콘텐서로 취급하여 Helmholtz-Smoluchowski가 제안한 전기삼투유량에 관한

이론식은 아래와 같다.

$$q_A = \frac{\epsilon D}{\eta} n \frac{4 E}{\Delta L} A = k_{ie} A \quad (2.1)$$

식 중 q_A : 단면적 A에 흐르는 전기삼투유량

k_e : 전기삼투계수

i_e : 전기포텐셜경사

ζ : zeta 포텐셜

D : 유전상수

η : 점성계수

n : 간극률

ΔE : 거리간의 전기포텐셜 차이

전기삼투계수는 간극률과는 관계 있지만 간극의 크기나 분포등에는 크게 영향을 받지 않기 때문에 흙의 종류에 따라 큰 차이가 없으며 조립토나 세립토에 관계없이 대부분의 흙에 있어서 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{sec}$ 의 범위 내에 속한다. 그러나 투수계수의 경우 조립토와 세립토에 대해서 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ cm} / \text{sec}$ 의 넓은 분포를 보여주므로써(Yeung, 1993; Mitchell, 1993) 점성토의 경우에서는 수두경사보다는 전기경사에 의해 훨씬 더 많은 유량을 흘러 보낼 수 있으므로 전기삼투기법이 대단히 유효하다.

그리고 지반내에 직류전류가 공급되어 전기경사가 형성되므로 각 이온물질은 자신의 전하특성에 따라 반대전극으로 이동하게 된다. Acar와 Alshawbakeh(1993)는 이온 물질의 이동량 J^m 을 다음과 같이 나타내었다.

$$J^m = u_i c_i i \quad (2.2)$$

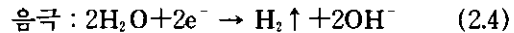
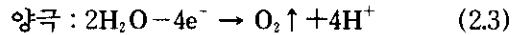
- 식 중 u_i : 물질의 유효 이온 이동성을 나타내는 계수
- c_i : 물질의 농도
- i : 전기경사

2.3 Electrokinetic 정화 메카니즘

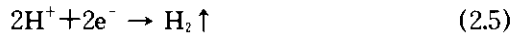
2.3.1 전기분해

포화된 지중내에 전극을 삽입하고 직류전원을 연결하면 전자는 전원의 음극으로부터 양극으로 흐른다. 이때 음극내에서는 용액에 전자를 주고 양극에서는 용액으로부터 전자를 빼앗아서 전극 바로 주위에서 물이 이온화되어 전기분해가 일어난다. 아래식과 같이 양극에서는 물의 산화가 일어나서 산소를 방출하고 H^+ 이온이 생성되어 산전선(酸前線)이 형성되며 음극에서는 물의 환원이 일어나서 수소의 방출과

OH^- 이온의 생성으로 염기전선(鹽基前線)이 형성된다.



Electokinetic작용이 진행되면서 수소이온(H^+)과 금속이온(M^+)이 음극으로 이동하게 되어 이들의 농도에 따라 다음과 같은 2차반응이 일어난다 (Acar 등, 1990, 1994; Acar와 Hamed, 1991; Hamed와 Acar, 1991).



이와 같은 전기분해반응에 의해 electrokinetic 지반정화작업 초기에 양극에서는 pH가 2이하로 떨어지게 되고 음극에서는 12이상으로 증가하게 된다.

2.3.2 이온의 탈착(脫着) 및 침전

중금속 등의 양이온이나 기타 양전하를 띤 물질은 음전하를 띄고 있는 점토 표면에 강하게 이끌려서 흡착(adsorption)되는 성향이 매우 크다. 세립토로부터 오염물질을 제거하기 위해서는 점토표면의 이중층(double layer)내에 존재하는 이러한 이온을 탈착(desorption)시켜 이동시키는 작업이 필요하다. 이온의 흡착 및 탈착특성은 점토광물 종류 및 흡착이온의 종류에 따라 다르다. 특히 납, 카드뮴, 구리 등이 점토표면에서 흡착성이 강하다. 이온의 흡착 및 탈착 메카니즘은 지반내 점토광물표면의 전하밀도, 양이온교환능력(CEC), 양이온물질의 특성과 농도, 유기물질과 탈산염의 존재 등에 좌우 된다. Electrokinetic 정화작업시 물의 전기분해에 의해 양극에서 발생된 H^+ 이온이 시료를 통과하여 음극으로 이동하면서 점토에 흡착되어 있는 중금속 등의 오염물을 탈착시키게 된다. 한편 음극에서는 전기분해에 의해 생성된 염기전선에 의해서 부분적으로 중금속이온과 결합되어 수산화침전(水酸化沈澱)을 일으킨다(Acar 등, 1990, 1994; Acar와 Hamed, 1991; Olsen, 1986). 침전정도는 이온물질

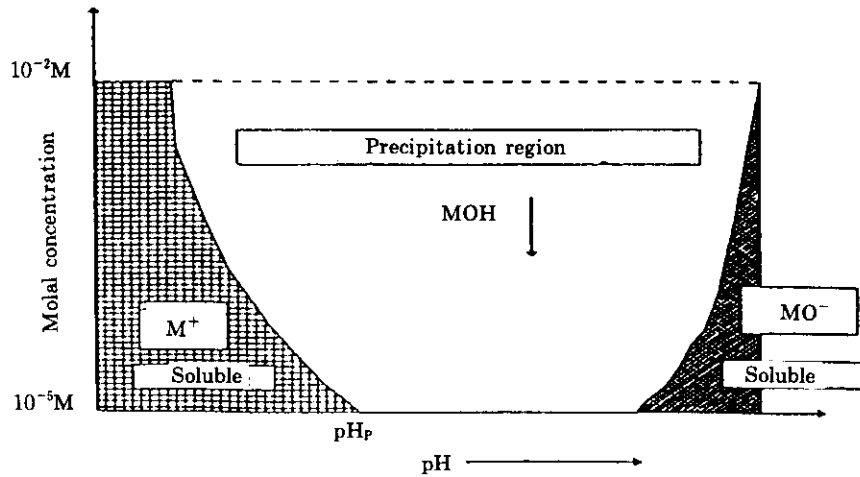


Fig 2.2 Solubility of a metal hydroxide compound in relation to pH(Yong 등, 1992)

의 종류에 따라 다르며 간극수의 pH에 크게 영향을 받는다. 그러나 이렇게 음극부에서 침전된 침전물은 양극에서 생성된 산전선이 음극 쪽으로 진행해 오면서 용해된다. 수산화침전 및 수산화물 용해현상의 pH범위를 그림 2.2에 나타내었다.

2.3.3 오염물질의 이동 및 제거

간극수에 존재하거나 토립자 표면에서 탈착된 오염물질은 자신들의 전하특성에 따라 양극 또는 음극방향으로 이동하게 된다. 오염물질의 이동은 전기삼투흐름에 의한 간극수의 이류(移流, advection), 외부에서 가해지거나 내부에서 생성된 수리포텐셜차에 의한 간극수의 이류, 농도경사에 의한 확산(diffusion) 및 전기경사에 의한 이온이동(migration) 등에 의해서 이루어진다(Alshawahkeh와 Acar, 1992).

그러나 음극부의 염기화에 의해 중금속이 토립자 사이에 침전하게 되므로써 중금속의 이동이 저지되기 때문에 그만큼 중금속제거율이 저하하게 된다. 따라서 이를 개선하여 오염물질의 제거 효율을 증가시키기 위해 몇 가지 제거효율 향상기법을 적용한다. 이 기법으로서 질산등을 첨가하여 지반내의 pH를 저하시켜

수산화침전을 방지하는 침전방지제주입방법, 음극에 초산을 투입하여 수산화물을 용해시키는 용해제주입방법, 그리고 에틸렌디아민(ethylenediamine, EDA)과 같은 착화제(錯化劑)를 이용하여 금속이온을 착화시켜 착물(complex)을 형성하는 착화제주입방법이 있다. 이상에서 언급한 바와 같이 electrokinetic 정화작업에 의해서 지반내의 양이온은 음극으로 모이게 되며 음이온은 양극으로 모이게 된다. 특히 중금속 등의 오염물질은 음극부에 농축되므로 음극부에서 유출수를 지상으로 양수하여 추출하고 이를 이온교환방법 등의 환경공학처리방법을 이용하여 오염물질을 제거한다.

3. 실험

3.1 실험장치

본 연구에서 사용한 electrokinetic 정화실험 장치의 개요도는 그림 3.1과 같으며 셀(cell), 전극 및 전원공급기로 구성되어 있다. 셀은 부식 및 내화학성이 강한 플렉시유리(plexiglass)와 아크릴 재질로서 직경 10cm, 길이 10cm의 규격으로 되어 있다. 셀 양단에는 300cm³의 전

극조를 부착하였으며 유입수와 유출수의 유동을 위한 공간과 가스 방출을 위한 밸브구멍을 설치하고 각 전극조에는 수조를 연결하여 물이 공급, 순환되도록 하였다. 전극판을 직경 9.5cm, 두께 0.8cm의 원형의 흑연판으로서 물의

유동을 원활히 하기 위해 일정 간격으로 구멍을 뚫었다. 전원공급기는 교류전원을 직류전원으로 전환하여 일정한 정전류(constant current)와 정전압(constant voltage)을 모두 공급할 수가 있다.

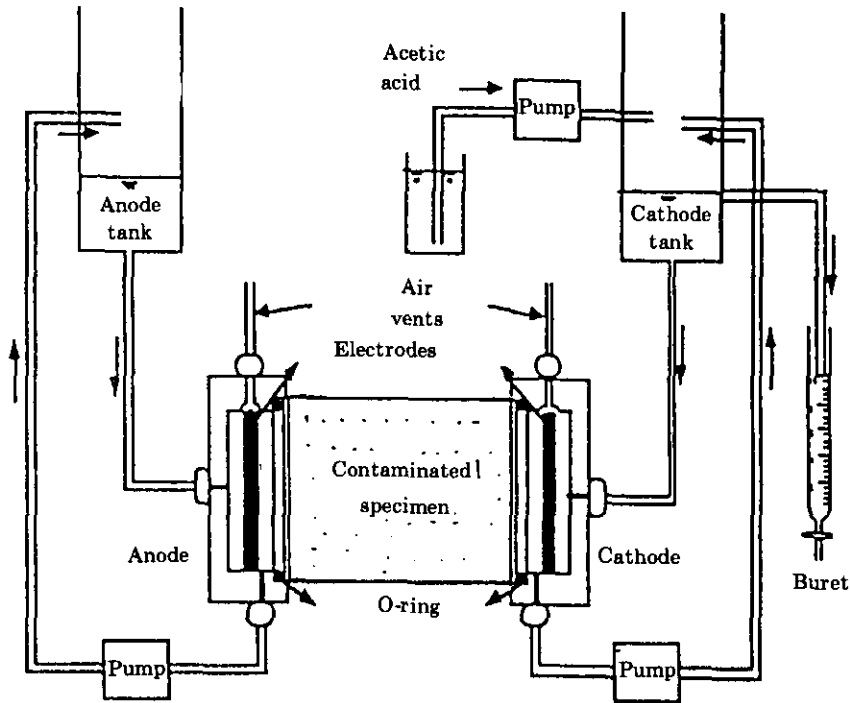


Fig 3.1 A schematic diagram of the electrokinetic remediation test apparatus

3.2 시료

본 연구에서 사용한 흙시료는 김포 해안매립 지역에서 채취한 해성점토이다. 흙시료의 물리적 성질을 살펴보면 비중 2.58, #200체 통과량 90%, 균등계수 4.5, 통일분류법으로는 CL이다. 또한 액성한계 32.8%, 소성지수 10.3% 이고, 다짐특성으로는 최대진조밀도 1.73g/cm³와 최적함수비 18.2%이고 포화상태에서 최대진조밀도의 95%로 다진 공시체의 투수계수는 2×10^{-7} cm/sec이다. 흙시료의 화학적성질은 pH6.5~7.13, 전기전도도는 약 1,500 μ s/cm², 600 $^{\circ}$ C

에서의 강열감량에 의한 유기물함량은 6.74%이다. 화학성분조성은 SiO₂ 69.2%, Al₂O₃ 13.97%, Fe₂O₃ 4.30%, K₂O 2.41%, Na₂O 2.17%, 기타 MgO, TiO₂, CaO이다.

오염 중금속은 국내 뿐만아니라 전세계적으로 지반오염도가 높고 환경측면에서 위해성이 매우 큰 납을 선정하고 제공원으로는 질산납염(Pb(NO₃)₂)을 사용하였다. 질산납은 수용성이 크고 납과 질산의 이온성이 크다. 또한 급수되는 침투수로는 이온물질이 제거된 초순수(deionized water)를 사용하였다.

3.3 실험계획 및 방법

본 연구에서는 정화가동시간, 공급전류, 오염농도 및 향상기법에 따른 electrokinetic 정화 효과를 알기 위해서 정화가동시간은 5, 15, 30 일, 공급전류는 10, 50, 100mA, 오염농도는 500, 5,000, 50,000mg/kg을 적용하여 이들 조건을 조합한 8개의 시험과 오염농도 5, 000mg/kg과 가동시간 15일로 하고 향상기법으로 침전방지제, 착화제 및 용해제 주입방법을 적용시킨 3개의 시험을 합해 모두 11개 시험을 수행하였다. 공시체는 건조시킨 점토시료를 분쇄한 후 질산납용액을 잘 혼합한 후 완전 포화시켜 24시간 이상 양생시켰다. 양생후 이 시료를 electrokinetic셀내에 넣고 최대전조밀도의 95%에 해당되는 간극비 0.609가 되도록 다졌다. 실험 중 전압, pH 및 전기전도도를 측정하였으며 전압은 셀내에 일정간격으로 설치된 텅스텐 핀으로부터 Multimeter로서 측정하고 pH와 전기전도도는 셀 양관에 설치된 수조로부터 pH/이온미터기에 의해 측정하였다. 측정빈도는 첫날에는 1시간 간격으로, 2일과 3일에는 2시간 간격, 4일과 5일에는 하루 2회, 그리고 그 이후에는 하루 1회로 하였다. 실험 종료후 공시체를 10개로 절개하여 각 절편 시료마다 함수비, pH, 납이온 농도를 측정하였다. 오염물질 농도는 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy) 및 AAS(Atomic Adsorption Spectrophotometry)를 이용하여 측정하였다.

4. 실험결과 및 토의

4.1 유입수 및 유출수의 pH

Electrokinetic 정화실험 셀에 전기를 가해 주면 전기분해에 의해 식 (2.3)과 (2.4)와 같이 양극에서는 산화반응이 발생하여 산소가스와 H^+ 이온이 생성되고, 반면에 음극에서는 환원반응이 발생하여 수소가스와 OH^- 이온이 생성된다. 따라서 양극 유입수의 pH는 낮아지고

음극 유출수의 pH는 높아지게 된다. 그림 4.1은 정화가동시간이 15일이고 오염농도가 5, 000mg/kg인 경우 전류가 10, 50, 100mA일때의 유입수와 유출수의 pH의 경과시간에 따른 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 초기의 pH 7로부터 양극의 유입수는 1~2정도로 저하하는 반면에 음극의 유출수는 12~13정도로 상승하는데 이의 변화는 정화진행 초기 수시간이내에 발생하며 이후에는 거의 일정한 값을 유지한다. 또한 미소하지만 공급전류가 클수록 유입수의 pH는 감소하고 유출수의 pH는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 오염농도는 유입수와 유출수의 pH변화에 영향을 주지는 않았다.

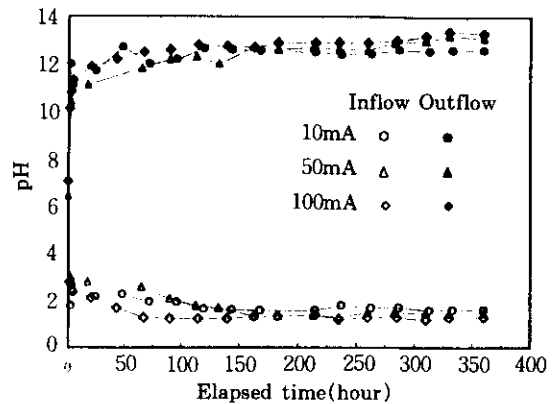


Fig 4.1 The change of pH in inflow and outflow with time by magnitude of applied electrical current

4.2 오염토의 pH

그림 4.2는 공급전원 50mA, 오염농도 5, 000mg/kg인 경우 가동시간 5, 15, 30일에 대한 공시체의 pH의 분포를 나타내고 있다. 초기에는 물의 전기분해에 의해 양극에서는 H^+ 이온이, 음극에서는 OH^- 이온이 생성되어 양극부(공시체 중앙을 중심으로 하여 양극 부분)에는 산성을 나타내고 음극부에서는 염기성을 나타내나 가동시간의 증가와 함께 산성범위가 확대

되고 동시에 염기성 범위가 좁아져서 30일이 경과된 후에는 공시체 전체가 산성을 나타내었다. 음극에서 생성된 염기전선은 전기적인 이온이동현상에 의해서 이동하는데 비해 양극에서 생성된 산전선은 전기적인 이온이동현상 이외에 전기삼투에 의한 이류현상에 의해서 이동된다. 또한 음극부에서의 염기성화에 의하여 납이 수산화물($Pb(OH)_2$)을 생성하여 침전되므로서 OH^- 이온이 고갈되기도 한다. 이러한 이유로 인해서 electrokinetic 정화가동시간이 증가함에 따라 산전선이 양극으로부터 음극으로 이동하게 된다. Alshawabkeh와 Acar(1994)의 연구에서 산전선의 이동성이 염기전선의 이동성보다 약 1.76배 정도 크다는 사실을 확인한 바 있다. 이와같이 양극부의 산전선은 음극 방향으로 이동하면서 음극부의 염기전선과 만나는 점을 양극으로부터의 거리를 공시체 길이로 나눈 거리비는 정화가동시간이 5, 15 및 30일인 경우 각각 0.6, 0.8 및 1.0이상이다. 그림 4.3과 같이 오염농도가 5,000mg/kg이고 정화가동시간이 15일인 경우 공급전류에 따른 산전선의 확대범위는 공급전류가 10, 50 및 100mA로 증가함에 따라 산전선과 염기전선이 만나는 거리비는 각각 0.65, 0.8 및 0.85로 증가되었다. 또한 정화가동시간이 15일이고 공급전류가 50mA인 경우 시료의 오염농도가 0, 500, 5,000

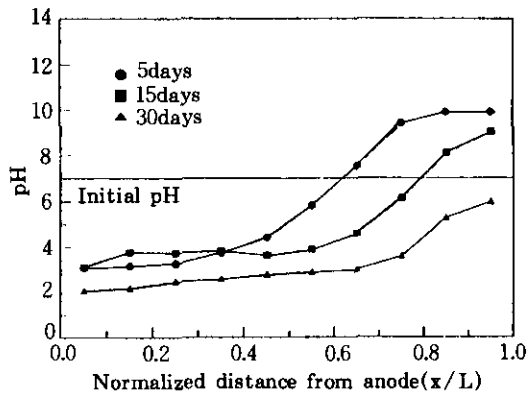


Fig 4.2 Final distribution of pH value across soil specimen by operating duration

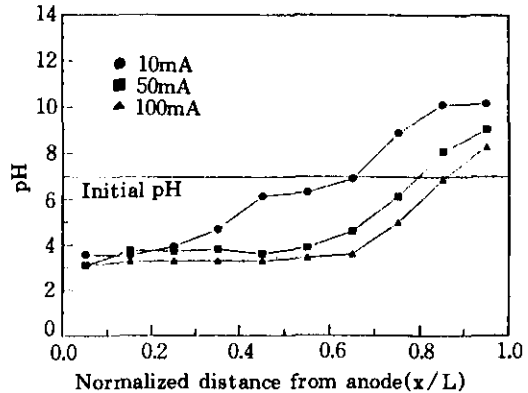


Fig 4.3 Final distribution of value across soil specimens by magnitude of applied electrical current

및 50,000mg/kg인 경우 산전선 확대 거리비는 각각 0.83, 0.86, 0.8 및 0.51 로서 오염농도가 증가할수록 이 거리비는 감소하고 있음도 본 연구에서 확인하였다. 이는 4.4항에서 언급된 바와같이 오염농도가 낮을수록 전기삼투에 의한 유출수량이 많아 산전선의 이동속도가 증가했기 때문이라고 생각된다. 이상에서 언급한 바와같이 electrokinetic 정화가동시간과 공급전류가 증가함에 따라, 그리고 오염토의 오염농도가 감소함에 따라 산전선의 확대 거리 비는 증가하였다.

4.3 전기 포텐셜

지반내에 전기를 공급하게 되면 전기포텐셜이 생기게 되고 이 전기포텐셜은 전류와 저항의 곱으로 표시된다. 따라서, 일정한 전류하에서 전기포텐셜은 흙 공시체의 저항을 나타낸다. 그림 4.4에서는 50mA의 전류로서 15일간 정화작업을 진행했을시 시료 오염도에 대한 전기포텐셜의 변화를 나타내었다. 전기포텐셜은 정화가동시간의 경과에 따라 비선형적으로 증가하였다. 그러나 30일간 계속해서 정화작업을 가동시킨 결과 전기포텐셜은 어느 정도의 시간이 경과되면 더 이상 증가되지 않고 일정치에 수렴하는 경향을 보여주었다. 이러한 곡선 모

양은 Hamed와 Acar(1991), Acar와 Alshwabkeh(1996)의 연구에서도 나타내었다. 정화 가동시간이 증가함에 따라 전기포텐셜이 증가하는 이유는 Acar와 Alshwabkeh(1996), West와 Stewart(1995)가 주장한 바와 같이 음극부에서의 납이 수산화 침전을 일으켜서 이온농도가 저하되고 수산화침전물이 토립자 사이에 침적되어 간극의 체적이 감소되므로 토체내의 저항이 증가하였기 때문이다. 또한 그림에서 대체적으로 오염농도가 증가할수록 전기포텐셜이 감소한다. 이러한 현상은 지반의 오염농도가 증가하게 되면 오염토의 이온농도가 높아지게 되므로 전하의 전달이 원활하여져서 전류가 잘 흐르게 되어 전기 전도도가 커지고(그림 4.8참조) 동시에 저항이 감소하게 되기 때문이다.

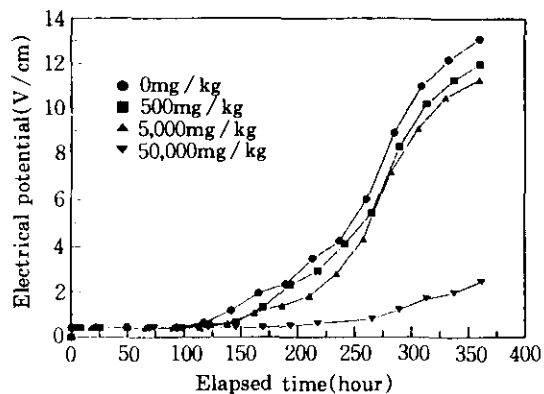


Fig 4.4 Increment of electrical potential with time by contamination level

4.4 유출수량

Electrokinetic 정화셀에 전기를 가하게 되면 전기삼투현상에 의해서 물이 양극에서 공시체를 통하여 음극으로 이동하여 유출하게 된다. 그림 4.5는 오염농도 5,000mg/kg 시료에 대한 가동시간 15일 동안의 유출수량을 공급전류의 크기에 따라 나타낸 그림이다. 초기에는 유출수량이 거의 일어나지 않다가 어느 정도

시간이 지나면 갑자기 증가하고 다시 어느 일정 값으로 수렴하는 경향을 보여주므로서 전기삼투에 의한 유출수량은 일정하지 않고 경과시간에 따라 변화됨을 볼 수 있다. 초기에 유출수량이 거의 없는 것은 투수계수가 적기 때문이라고 생각되며 또한 일정시간이 경과되면 유출률이 감소되는 현상은 pH 값의 감소로 해석할 수가 있다. Helmholtz-Smoluchowski의 이론식 (2.1)에서와 같이 전기삼투량은 제타포텐셜과 비례하며 또한 이 제타포텐셜은 흙의 pH의 감소에 따라 감소하기 때문이다. West와 Stewart(1995), Lorenz(1969)는 카올리나이트에 대하여, 그리고 Pamukcu와 Wittle(1994)은 혼합점토에 대한 실험에서 pH가 감소함에 따라 제타포텐셜이 감소됨을 보여주었다. 따라서 가동시간이 경과함에 따라 산전선의 발달로인해 흙 공시체의 산성화 범위가 증가하게 되어 pH 값이 감소하게 되고 이에 따라 유출률이 감소하게 된다. 또한 그림에서 공급전류가 증가함에 따라 유출수량이 증가함을 알 수 있다. 이는 식 (2.1)의 전기삼투 이론식에 나타낸 바와 같이 전기삼투량은 공급된 전류에 비례하기 때문이다.

그림 4.6은 여러 가지의 농도로 오염된 공시체에 대해 15일 동안의 유출수량의 변화를 나타낸 그림이다. 이 자료 역시 가동초기에는 유출수량이 거의 발생하지 않다가 시간이 어느 정도 경과된 후에 유출이 발생되고 오염농도가 낮을수록 유출수량이 증가함을 보여주고 있다. 이는 지반에 오염물질의 농도가 증가하게 되면 Gouy-Chapman 이론에 의해서 제타포텐셜이 감소하게 되고 동시에 Helmholtz-Smoluchowski의 전기삼투이론식인 식 (2.1)에 의해서 제타포텐셜의 감소에 따라 전기삼투량이 줄어들게 된다. 지반내 오염물질의 농도가 높아질수록 제타포텐셜의 절대값이 감소된다는 사실도 West와 Stewart(1995), Pamukcu와 Wittle(1994)등이 밝힌바 있다.

이상과 같이 전기삼투에 의한 유출수량은 공급전류가 높을수록 증가하고 오염토의 오염농

도가 증가할수록 감소하였다.

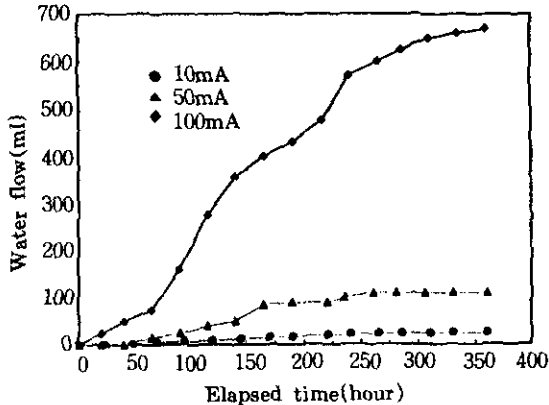


Fig 4.5 Electroosmotic water flow with time by magnitude of applied electrical current

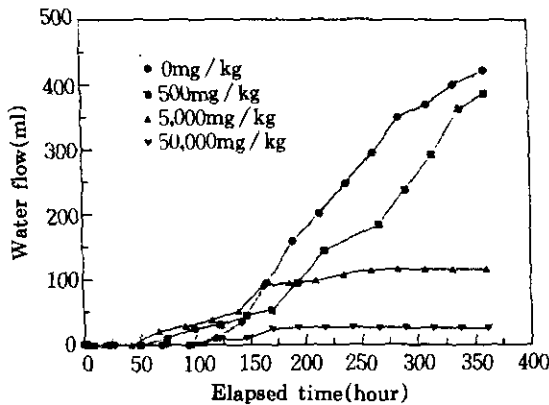


Fig 4.6 Electrostatic water flow with time by contamination level

4.5 전기전도도

전기전도도는 저항의 반대로서 전류가 흐르는 정도를 나타내는 것으로 지반내의 전하를 운반하는 이온의 이동성 및 농도와 관계된다. 저항은 다공질 매체내의 간극율, 굴곡도(tortuosity) 그리고 간극수와 이중층의 전해질 농도에 따라 달라진다. 본 연구에서는 Hamed와 Acar(1991)가 제시한 아래식 (4.1)을 이용하여 전극간의 전기포텐셜 크기로부터 전기전도도,

k_e 를 산정하였다.

$$k_e(\text{siemens/cm}) = I_e(\text{amp}) \cdot L_e(\text{cm}) / V_e(\text{volt}) \cdot A(\text{cm}^2) \quad (4.1)$$

식 중 I_e 는 전류, V_e 는 전극간의 전압차, L_e 는 공시체 길이 그리고 A 는 공시체의 단면적을 나타낸다.

그림 4.7과 4.8에서 볼 수 있는 바와 같이 전기전도도는 정화가동시간이 어느정도 경과될 때까지는 거의 변화가 없다가 그 이후부터 급격하게 감소하였으나 어느 시간 이후에는 거의 일정한 값을 유지하게 된다. 정화가동시간이 경과함에 따라 전기전도도가 감소하는 이유는 electrokinetic 정화중에 음극부에서 납이온의 수산화 침전과 다른 이온의 외부이동 및 H^+ 이온과 OH^- 이온의 결합으로 인한 물의 생성으로 인해 이온농도가 감소되므로서 저항이 증가되었기 때문이다(Hamed와 Acar, 1991; West와 Stewart, 1995). 또한 토립자사이에 수산화물의 침전 축적으로 인해 간극의 체적이 감소되기 때문에 저항이 증가되는 것으로도 생각된다. 전해질을 함유하지 않은 초순수와 증류수의 전기전도도는 보통 $1\mu\text{S/cm}$ 이하이고 포화토의 경우 보통 $100 \sim 10,000\mu\text{S/cm}$ 값을 나타낸다고 하나(Mitchell, 1993) 본 연구에서는 시료의 초기 전기전도도 $1,500\mu\text{S/cm}$ 에서 정화작업에 의해 약 $48\mu\text{S/cm}$ 까지 감소하였다.

그림 4.7에서 공급전류가 낮을수록 전기전도도가 감소하기 시작하는 시간은 길어지고 장시간 경과된 이후의 최종 전기전도도는 높은 경향을 보여준다. 그림 4.8에서는 지반의 오염농도가 높을수록 오랜시간 이후에 전기전도도가 감소하기 시작하고 최종 전기전도도는 높은 경향을 나타내고 있다. 이와같이 오염농도가 높을수록 전기전도도가 증가하는 이유는 이온의 농도가 증가하게 되어 전기이온의 이동성이 원활해지기 때문이다(Acar 등, 1994).

따라서 공급전류가 낮을수록, 그리고 오염농도가 높을수록 전기전도도는 대체로 증가하고 있음을 알 수 있다.

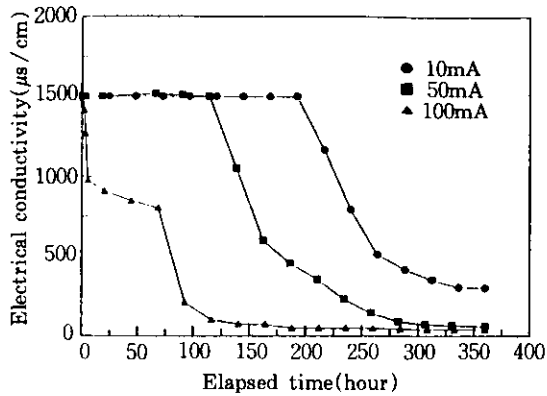


Fig. 4.7 Decrement of electrical conductivity with time by magnitude of applied electrical current

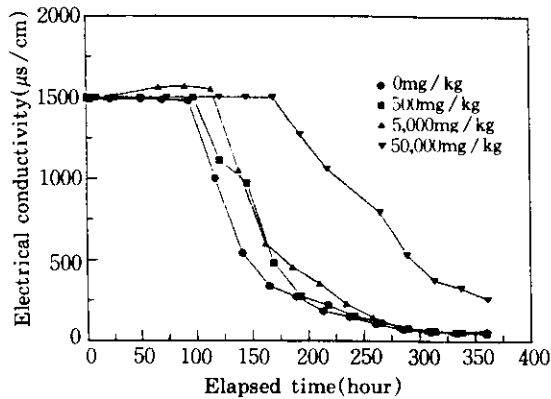


Fig. 4.8 Decrement of electrical conductivity with time by contamination level

4.6 오염토내의 중금속 제거 효과

4.6.1 가동시간에 따른 효과

Electrokinetic 정화작업에 의한 지반내의 오염물질의 제거 효과를 확인하기 위하여 실험을 완료한 후에 공시체를 10개의 절편으로 절단하여 각 절편에 대한 오염물질의 잔류농도를 측정하고 초기농도와와의 비(C/C_0)를 구하여 비교 검토하였다.

그림 4.9에서 정화가동시간 5일인 경우에는 양극으로부터 거리비가 0.6인 위치까지는 오염

물질이 제거되어 감소된 반면 나머지 공시체 구간에서는 오염물질이 양극으로부터 이동 축적되어 오히려 증가되었다. 그러나 가동시간이 경과함에 따라 공시체의 전구간에서 감소되고 있음을 볼 수 있다. 오염농도가 5,000mg/kg이고 공급전류가 50mA인 경우 공시체 전체의 길이에 대한 오염물질의 잔류농도비는 정화가동시간 5, 15, 30일인 경우 각각 0.3~1.6, 0.09~0.15, 0.04~0.06정도이다. 즉 공시체 전 길이에 대한 납제거율은 각각 -60~70%, 85~91% 및 94~96% 범위로서 평균제거율은 각각 13, 88 및 95%이다. 공시체내에서 제거된 납은 음극의 전해조로 방출되고 방출된 납의 일부는 전자와 결합하여 전극판에 전기도금되었음이 발견되었다.

정화가동시간이 길어짐에 따라 납의 잔류량이 감소되어 공시체 전길이를 통하여 고르게 제거되는 이유는 전기이온이동, 전기삼투 및 지반의 산성화때문이다. 특히 가동시간이 길어짐에 따라 양극부에서 생성된 산전선을 음극부로 이동하게 되어 공시체의 산성화 범위가 증가하게 되므로서 토립자에 흡착된 납이온과 수소이온과의 이온교환이 활발히 진행되어 납이온의 탈착이 증가하게 되고 음극부에 생성된 납의 수산화물이 용해되어 납이온이 쉽게 제거된다.

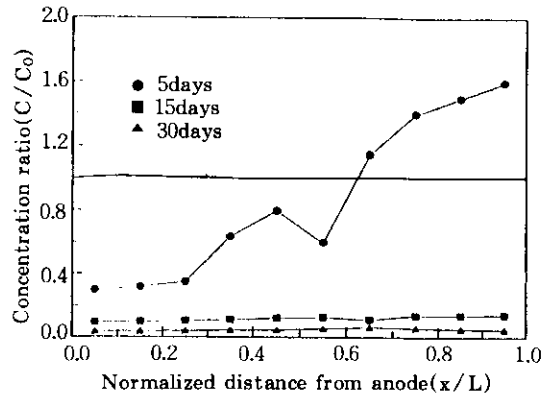


Fig. 4.9 Distribution of concentration of Pb across the specimen by operating duration

4.6.2 공급전류에 따른 효과

그림 4.10은 오염농도가 5,000mg/kg인 시료를 15일간 정화시켰을 때 공급전류에 따른 오염물잔류농도비를 나타낸 그림이다.

공급전류가 10mA인 경우에는 양극으로부터의 거리비가 0.8까지는 오염물질이 제거된 반면 나머지 구간에서는 오히려 증가하였으며 50 및 100mA인 경우에는 모두 전구간에서 오염물질이 거의 제거되었음을 볼 수 있다. 즉 공시체 위치에 따른 오염물질의 잔류농도비는 공급전류가 10, 50 및 100mA인 경우 각각 0.3~1.2, 0.09~0.15 및 0.05~0.07로서 공시체전체에 대한 평균 제거율은 각각 35, 88 및 94%이다. 따라서 electrokinetic 정화작업에 의한 지반내의 오염물질 제거율은 공급전류가 증가함에 따라 커짐을 알 수 있다. 이는 Helmholtz-Smoluchowski의 전기삼투이론식 식(2.1)에 의하면 전기삼투량은 공급된 전류의 크기에 비례하고 또한 Acar-Alshawabkeh의 이온물질이동 이론식 식(2.2)와 같이 이온물질이동량도 공급된 전류의 크기에 비례하기 때문이다.

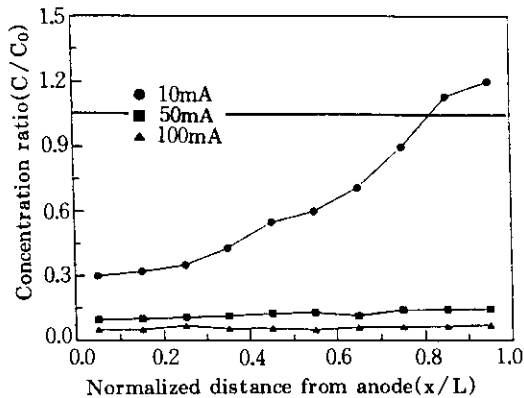


Fig 4.10 Distribution of concentration of Pb across the specimen by magnitude of applied electrical current

4.6.3 오염농도에 따른 효과

그림 4.11은 50mA의 전류를 공급하고 15일 동안 정화시켰을때의 공시체의 오염농도에 따

른 오염물 잔류농도를 나타낸 그림이다. 공시체 전 길이에 대한 오염물질의 잔류농도비는 초기오염농도가 500, 5,000 및 50,000mg/kg인 경우 각각 0.17~0.37, 0.09~0.15 및 0.06~0.09 범위로서 평균 제거율은 각각 73, 88 및 92%정도로서 오염농도가 증가될수록 오염물질 제거율은 높다. 그러나 정화작업후 공시체내에 잔존하는 오염물 잔류량은 여전히 오염농도가 높을수록 많다.

오염농도에 따른 제거율은 오염물질의 흡착 메커니즘에 따라 달라진다. 즉 오염농도가 높아서 오염물질의 양이 흡공시체의 흡착능(吸着能)보다 많게 되면 남은 잉여 오염물질은 자유상태로 존재하기 때문에 쉽게 제거된다. 따라서 오염농도가 높을수록 잉여 오염물질의 양이 많으므로 전기이온 이동 및 전기삼투현상에 의해 이동제거량이 많게 되고 반면에 오염농도가 낮은 경우에는 거의 대부분이 토립자에 흡착되어 있기 때문에 제거가 상대적으로 어려워져 제거율도 낮아지게 된다.

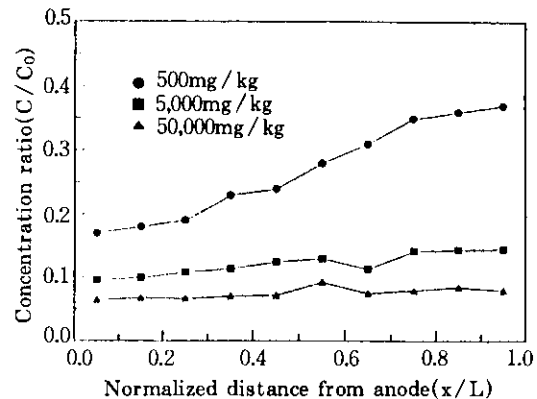


Fig 4.11 Distribution of concentration of Pb across the specimen by contamination level

4.6.4 향상기법에 따른 효과

정화효과를 향상시키기 위하여 3가지의 향상기법 즉 침전방지제주입, 착화제주입 및 용해제주입방법을 적용하여 시험한 결과를 그림 4.12에 나타내었다. 이들 자료는 모두 5,000

m/kg의 오염농도를 가진 공시체에 50mA의 전류를 공급하여 15일간 정화시킨 시험결과이다.

그림에서와 같이 오염물질의 잔류농도비는 공시체 전 길이에 걸쳐서 어떠한 향상기법도 적용하지 않은 경우, 침전방지 주입 경우, 착화제 주입 경우 및 용해제 주입 경우 각각 0.09~0.15, 0.08~0.14, 0.09~0.11 및 0.04~0.09범위이고 오염물질의 제거율의 평균치는 각각 88, 89, 90 및 94%이다. 이와같이 침전방지제 주입방법 및 착화제 주입방법의 경우에는 어떤기법도 적용하지 않은 경우에 비해서 제거율이 1~2% 정도밖에 증가되지 않아 큰 효과를 나타내지 못하였다. 이는 어떠한 기법도 적용하지 않은 경우에도 88%의 높은 제거율을 나타내었기 때문에 이들 향상기법의 효과가 크게 나타나지 않았다고 판단되며 만약 향상기법 무적용의 경우 제거율이 낮았다면 이들의 효과가 크게 발현되어 오염물질의 제거율이 상대적으로 크게 나타났을것으로 예상된다. 그러나 용해제 주입방법의 경우에는 이들보다 제거율이 크게 향상되므로서 본 시험의 조건에 대해서는 가장 효과적인 방법인 것으로 판단된다. 향상기법 적용에 따른 오염물질의 제거율의 증가는 향상기법 종류에 따른 지반의 pH값의 감소 및 전기삼투량의 증가 때문인 것으로 해석된다. 즉 향

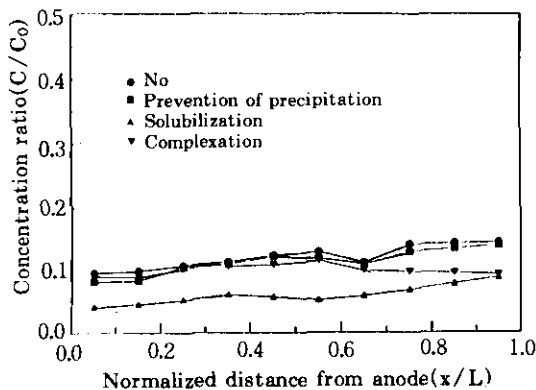


Fig 4.12 Distribution of concentration of Pb across the specimen by applied enhancement method

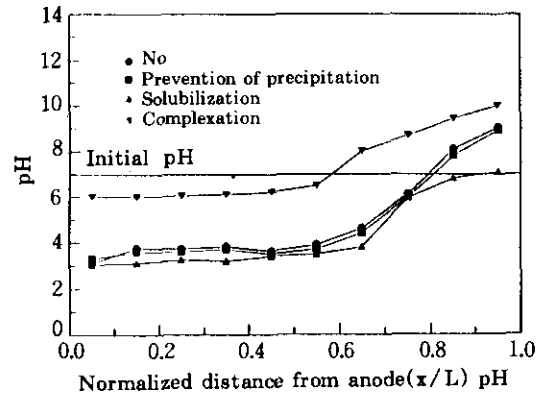


Fig 4.13 Final distribution of pH value across soil specimens by enhancement method

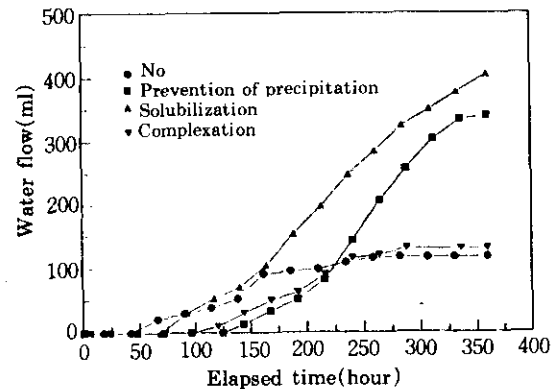


Fig 4.14 Electroosmotic water flow time by enhancement method

상기법에 따른 공시체의 pH는 그림. 4.13에서와 같이 용해제 주입방법의 경우가 가장 낮아 가장 높은 산성을 나타내었으며 이에따라 공시체내의 음극부에 주로 생성된 납수산화물을 용해시키므로서 오염물질의 제거율을 증가시켰다고 판단된다. 또한 그림. 4.14에서 볼 수 있는 바와 같이 전기삼투량은 용해제 주입시에 가장 많이 발생하므로서 오염물질의 제거율 또한 가장 높아진 것으로 생각된다.

이상으로부터 지반내의 오염물질의 제거에 향상기법을 적용하는 것이 다소 효과적이며 이들 향상기법중에서도 용해제 주입방법이 가장 효과적인 것으로 판명되었다.

5. 결론

Electrokinetic 정화기술을 이용하여 중금속으로 오염된 점토지반으로부터 오염물질을 제거하기 위한 연구를 하기 위하여 납으로 오염시킨 공시체에 오염농도, 공급전원 및 정화기술 가동시간을 다르게 하여 실험실에서 실험한 바 다음과 같은 연구 결과를 얻었다.

- 1) 양극에서 생성된 수소이온은 음극으로 이동하며 이로 인해 시료는 산성화 되었다. 이때 수소이온의 이동량은 정화가동시간과 공급전류가 증가할수록 그리고 오염농도가 낮을수록 증가하였다.
- 2) 전기삼투에 의한 유출량은 정화가동시간 및 공급전류가 증가할수록 그리고 오염농도가 낮을수록 증가하였다.
- 3) 납농도가 5,000mg/kg으로 오염된 길이 10cm의 점토공시체에 50mA의 전류를 공급하여 5, 15 및 30일간 정화시켰을 때 공시체 전길이에 대한 평균 납 제거율은 각각 13, 88 및 95%로써 정화기간이 증가할수록 납 제거율은 증가하였다. 그러나 5일간의 단기간동안 정화시켰을 때는 양극부에서는 납이 제거되나 음극부에서는 양극으로부터 이동되어 온 납이 축적되어 오히려 증가되었으며 15일정도 장기간 정화했을 경우에는 음극부에 이동 축적된 납까지 공시체 전체를 통하여 고르게 제거되었다.
- 4) 납농도가 5,000mg/kg으로 오염된 점토공시체에 15일간 10, 50 및 100mA의 전류를 공급하여 정화시켰을 때 공시체 전길이에 대한 평균 납 제거율은 각각 35, 88 및 94%이었으며 공급전류가 높을수록 납 제거율이 증가하였다. 그러나 공급전류가 10mA인 경우에는 양극부에서는 납이 제거되었으나 음극부에서는 납이 축적되어 증가하였으나 50mA이상인 경우에는 전공시체를 통하여 고르게 제거되었다.
- 5) 납 오염농도가 500, 5,000 및 50,000mg/kg으로 오염된 점토공시체에 50mA의 전류

를 공급하여 15일간 정화했을 때 공시체 전 길이에 대한 평균 납 제거율은 각각 73, 88 및 92%이었다. 이와같이 지반의 오염농도가 높을수록 오염물질의 제거율은 증가하였으나 정화후 지반내에 잔류하는 잔존량은 여전히 많았다.

- 6) 침전방지제, 착화제 및 용해제 주입방법과 같은 향상기법은 중금속 오염 물질의 제거효과를 다소 향상시켰으며 특히 용해제 주입방법은 electro-kinetic 정화기술에 있어서 제거효과를 향상시키는 보조공법으로 이용할 수 있는 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었음. 이에 감사료를 포함합니다.

참고 문헌

1. Acar, Y. B., R. J. Gale, G. A. Putnam, J. Hamed, and R. L. Wong(1990), "Electrochemical processing of soils: Theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection", *J. Environ. Sci. Health*, A25(6), pp. 687 ~714.
2. Acar, Y. B., and J. Hamed (1991), "Electrokinetic soil processing in waste remediation and treatment : Synthesis of available data", *Transportation Research Record*, No. 1312, pp. 153~161.
3. Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh (1993), "Principles of electorkinetic remediation", *Environmental Science and Technology*, Vol. 27, No. 13, pp. 2638~2647
4. Acar, Y. B., J. T. Hamed, A. N. Alshawabkeh, and R. J. Gale (1994), "Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current", *Geotechnique*, Vol. 44, No. 2, pp. 239~254.
5. Acar, Y. B., and A. N. Alshawabkeh (1996),

- "Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite", *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, Vol. 122, No. 3, pp. 173~185.
6. Alshawabkeh, A. N. and Y. B. Acar (1992), "Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise", *J. Environ. Sci. Health*, A27(7), pp. 1835 ~1861.
 7. Alshawabkeh, A. N. and Y. B. Acar (1994), *Theoretical and experimental modeling of multi species transport in soils under electric field*, Gulf Coast Hazardous Substance Research Center, pp. 1~56.
 8. Avogadro, A. and R. C. Ragaini (1993), *Technologies for environmental clean-up : soil and groundwater*, Kluwer Academic Publishers, pp. 353~380.
 9. Bellandi, R. (1988), *Hazardous waste site remediation : The engineer's perspective*, Van Nostrand Reinhold, 422 p.
 10. Cairney, T. (1993), *Contaminated land problems and solutions*, Blackie Academic & Professional, pp. 228~339.
 11. Canter, L. W. and R. C. Knox (1985), *Ground water pollution control*, Lewis Publishers, 526 p.
 12. Chamber, C. D. and J. Willis (1991), *In situ treatment of hazardous waste contaminated soils*, Second edition, Noyes Data Corporation.
 13. Fell, R. T. and P. C. Gerrard (1993), *Geotechnical management of waste and contamination*, A. A. Balkema, pp. 10~70.
 14. Hamed, J. and Y. B. Acar (1991), "Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics", *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, Vol. 117, No. GT 2, pp. 241~271.
 15. Lorenz, P. B. (1969), "Surface conductance and electrokinetic properties of kaolinite beds", *Clays and Clay Minerals*, No. 17, pp. 223~231.
 16. Mitchell, J. K. (1986), "Potential use of electro-kinetics for hazardous waste site remediation", *Workshop on electro-kinetic treatment and its application in environmental-geotechnical engineering for hazardous waste site remediation*, pp. II-1~II-20.
 17. Mitchell, J. K. (1993), *Foundamentals of soil behavior*, second edition, John Wiley & Sons, Inc., 437 p.
 18. Olsen, H. W. (1986), "Physics and chemistry of electro-kinetic processes", *Workshop on electro-kinetic treatment and its application in environmental- geotechnical for hagdardous waste site remediation*, pp. III-1~III-25.
 19. Oregon State University (1994), *Groundwater remediation*, CE 516, pp. 1~56.
 20. Pamukcu, S. and J. K. Wittle (1994), "Electrokinetically enhanced in situ soil decontamination", *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*, Marcel Dekker, Inc., pp. 245~298.
 21. Rogoshewski, P. J. (1983), *Remedial action technology for waste disposal sites*, Noyes Data Corporation, 233 p.
 22. U. S. Department of Commerce (1990), *Ground water and soil contamination remediation : toward compatible science, policy, and public perception*, National Academy Press, pp. 104~132.
 23. U.S. Environmental Protection Agency (1985), *Handbook : Remedial action at waste disposal sites*, EPA-625-6-85-006, 1. 1~11. 31 p.
 24. U. S. Environmental Protection Agency (1990), *Handbook on in site treatment of hazardous waste contaminated soils*, EPA-540-2-90-002, 157 p.
 26. U. S. Environmental Protection Agency (1991), *Innovative treatment technologies : Overview and guide to information sources*, EPA-540-990-002, 1. 1-11. 30 p.
 27. U. S. Environmental Protection Agency (1992), *The superfund innovative technology evaluation program*, EPA-540-R-92-076, 71 p.
 28. U. S. Environmental Protection Agency (1993), *Remedial technologies screening matrix and reference guide*, EPA-542-B-93-005, 142 p.
 29. Vreeken, C., J. V. Eyk, M. Loxham, and W. Vissar (1992), "Remedial actions at operating petrochemical sites", *Geotechnique*, Vol. 42, No. 1, pp. 23~31.

30. West, L. J. (1995), "The use of electrokinetic transport as part of site decontamination", *Short course on natural hazards and environmental geotechniques*, Asian Institute of Technology, pp. 10~20.
31. West, L. J. and D. I. Stewart (1995), "Effect of zeta potential on soil electrokinesis", *Geotechnical special publication NO. 46*, ASCE, Geoenvironment 2000, pp. 1535~1549.
32. Yeung, A. T. (1993), *Electro-kinetic flow processes in porous media and their applications*, 74 p.
33. Yong, R. N., A. M. O. Mohamed, and B. P. Warkentin (1992), *Principle of contaminant transport in soil, Developments in Geotechnical Engineering 73*, Elsevier, 327 p.
(접수일자 1997. 10. 10)