

전기장과 이온교환막을 이용한 토양에서의 중금속 제거에 대한 연구

김순오* · 문승현* · 김경웅*

A Study on the Removal of Heavy Metals from Soils Using Electrokinetic Soil Processing and Ion Exchange Membrane

Soon-Oh Kim*, Seung-Hyeon Moon* and Kyoung-Woong Kim*

ABSTRACT: In order to remediate hazardous waste site, a process of electrokinetically purging chemicals from saturated soil is examined by laboratory experiments. Electrokinetic soil remediation is one of the most promising soil decontamination processes that have high removal efficiency and time-effectiveness in low-permeability soils such as clay. Being combined with several mechanisms-electromigration, electroosmosis, diffusion and electrolysis of water, electrokinetic soil processing can remove non-polar organics as well as ionic contaminants. The objectives of this study are; (1) the exploration of the feasibility of electrokinetic soil processing on the removal of heavy metals, (2) the investigation of applicability to the tailing-soils in abandoned mining area, (3) the examination of effects of soil pH and conductivity on the transport phenomena of elements in soils, and (4) the investigation of the applicability of the ion-exchange membrane to the efficient collection of heavy metals removed from contaminated soils. With the result of this study, it is suggested that the removal efficiency is significantly influenced by applied voltage & current, type of purging solutions, soil pH, permeability and zeta potentials of soil. Although further study should be needed, it is possible to collect removed heavy metals with ion-exchange membrane in cathode compartment.

서 론

중금속에 의한 토양 오염은 여러 가지 원인으로 일어날 수 있다. 즉 중금속 함유 폐수의 방류, 폐기물 처리장의 관리 소홀, 광산시설의 부적절한 관리, 군 활동 지역에서 각종 탄약 및 폭약의 사용, 방사능 물질의 유출, 불안정한 중금속성분의 매립 등 다양한 오염요인이 있다. 이러한 중금속오염들은 지하수와 지표수를 오염시켜 체내 중금속 농도를 증가시키게 된다. 특히 일부 폐광 주위의 토양에서는 Cd, Pb, Cu, Zn, As 등의 오염도가 높아 농작물 생육피해는 물론 생태계까지 파괴하고 있는 것으로 알려져 있다 (Davies, 1983). 토양의 오염물을 유기물과 무기물로 구분하면, 유기물의 경우 생물학적 처리 또는 열적

처리에 의해 분해할 수 있는 반면, 무기물 특히 중금속 화합물은 분해되지 않아 물리화학적 처리 기술을 필요로 한다. 중금속 오염물의 지하수 유입을 막기 위해서는 오염물을 토양에 고정시켜 안정화하는 화학적 방법이 있는데, 지질의 변화에 따라 불안정 상태로 전환 될 수 있고, 오염물 자체는 토양에 남아 있어서 토양의 이용에 제한을 받게 된다. 따라서 지속적인 토양 보전과 활용을 위해서는 오염물질의 근본적인 제거가 바람직하다. 중금속 오염물질의 완전한 제거를 위해서는 오염된 토양을 파내어 세척하거나 산용액에 의해 추출하는 방법이 있을 수 있지만 (Chambers, 1991), 처리 비용이 막대하고 대규모 오염지역에서는 현실적인 적용이 불가능하다. 중금속 오염물은 대개 염의 형태로 폐기되며, 금속으로 폐기된 경우에도 토양에서 산화하여 금속 이온과 대응하는 음이온이 전기적인 중성을 유지하며 존재하고 있다. 토양에 수분이 포함되어 있는 경우 이러한 금속 이온은 전하를 띄기 때문에 전기장하에서는 전극으로 이동하게 된다. 즉 양이온은

* 광주과학기술원 환경공학과 (Department of Environmental Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju 506-712, Korea), E-mail: kwkin@eunhasu.kjist.ac.kr

음극으로 음이온은 양극으로 향하게 된다. 이러한 성질을 이용해 토양 속에 있는 오염물질을 제거하는데 있어서 가장 적합한 프로세스는 전기장에 의한 처리이다. 이렇게 전기장에 의해서 일차적으로 제거된 오염물질은 이온교환막을 통해서 최종적으로 처리될 수 있다. 전기장에 의한 이온교환막을 이용해서 토양의 금속이온을 분리할 경우 토양을 이동시킬 필요가 없으며 (in situ removal), 다른 화학물질이 첨가되지 않아 2차적인 오염이나 처리후 토양 회복을 위한 부수적인 공정이 필요 없어 이상적인 금속오염처리 공정이다. 이 기술은 Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, As 등의 금속이온 제거에 1차적인 목적을 두지만 benzene, toluene, xylene, phenol, TCE 등의 극성유기화합물이나 uranium, plutonium, cesium, strontium 등 방사능 물질 (radionuclides)의 제거에도 같은 원리를 적용할 수 있다 (Segal *et al.*, 1980; Bruel *et al.*, 1992). 유기물의 처리에 있어서도 생물학적 처리가 장시간의 미생물 성장 기간을 필요로 하고 난분해성 유기물질 또는 독성 중금속과 복합적으로 오염된 지역에서 갖는 단점을 극복할 수 있는 기술이기도 하다 (Pamukcu and Wittle, 1994). 따라서 전기 화학적 처리에 이어 생물학적 처리로 이어지는 결합기술 또는 동시 처리기술은 중금속과 유기물의 혼합 오염토양의 회복에 최적 기술로 여겨진다. 요컨대, 오염물질의 제거나 안정화를 위해 제2의 화학물질을 사용하는 것은 바람직하지 않다. 전기장에 의한 이온교환막을 통한 토양오염물의 제거는 화학물질의 첨가 없이 낮은 처리비에 의해 실시될 수 있으며, 중금속 이온 뿐만 아니라, 전하를 갖는 극성의 유기오염물 또는 금속-유기물 복합체 등의 제거에도 활용될 수 있어 광범위한 토양 회복에 신속하게 적용될 수 있을 것이다 (Pamukcu and Wittle, 1994). 또한 중금속을 취급하는 공장주위나 방사능물질의 누출 우려가 있는 원자력 발전소 주위에서 오염 확산방지를 위한 예방기술로도 활용될 수 있다. 우리 나라에서 전기장을 이용한 오염토양 처리에 대한 연구는 매우 미흡하며, 특히 이온교환막을 이용한 오염토양으로부터의 중금속 회수에 대한 연구는 전무하다. 이에 본 연구에서는 전기장에 의한 중금속 오염물질의 제거에 대한 적용 타당성과 제거효율 등을 조사해 보고자 한다. 또한 오염토양으로부터 제거된 중금속을 이온교환막을 이용해 전극에서 효율적으로 회수할 수 있는지 기초적인 실험을 통해서 연구해 보았다.

이론적 배경

전기장에 의한 오염토양 처리기술 (ESP : Electrokinetic

Soil Processing)은 점토나 점토질 모래 등과 같이 투수성이 낮은 토양으로부터 오염물질을 제거하는데 있어서 매우 효과적인 기술이다. ESP기술은 양 전극간에 mA/cm² 정도의 낮은 직류전류를 이용해 오염토양으로부터 오염물질을 제거한다 (Acar and Alshwabkeh, 1993). 이렇게 낮은 직류전류는 토양에 물리화학적 뿐만 아니라 수리화학적 여러 변화를 일으켜서 오염물질들을 이동시키게 된다. 오염토양으로부터 오염물질을 제거하는데 있어서 오염물질들의 이동현상은 몇 가지 기작들이 조합되어서 일어난다 (Pamukcu and Wittle, 1994; Acar and Alshwabkeh, 1993; Mitchell, 1991). 양극에서 일어나는 물의 전기분해는 수소이온들을 생성시키고 이러한 수소이온들이 음극 쪽으로 이동함에 따라서 전하를 띠고 토양표면에 흡착되어 있는 오염물질들을 탈착시킨다. 그 결과 오염토양내에 존재하는 이온형태의 무기물과 극성 유기물들이 이동 (Electromigration)하게 된다. 또한 전기삼투에 의해 이온성 유체의 흐름 (Electroosmosis)이 발생하게 된다 (Reuss, 1809; Acar and Alshwabkeh, 1995). ESP기술은 Electromigration에 의해서 중금속과 같은 이온성 형태의 오염물질과 극성 유해유기물들을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 Electroosmosis에 의해서 토양표면에 흡착된 비극성 유기 오염물질들도 제거할 수 있다. 따라서 Electromigration과 Electroosmosis가 전기장을 이용한 오염물질들의 제거에 있어서 주된 기작으로 작용하게 된다. 또한 확산에 의한 물질전달과 전기연동에 의한 전기적으로 전하를 띤 분자들과 콜로이드 입자들의 이동 (Electroporesis) 등도 오염토양으로부터 오염물질들의 제거하는데 있어서 부수적인 기작으로 작용한다. 유해폐기물을 처리하는데 있어서 ESP 기술이 적용 가능할 뿐만 아니라 높은 잠재성 때문에 최근 들어 많은 연구들이 수행되었다 (Putnam, 1988; Khan *et al.*, 1989; Thompson, 1989; Mitchell, 1991).

실험방법

전기장에 의한 중금속 제거 실험

본 실험은 Fig. 1과 같은 실험장치 (9 cm×9 cm×15 cm)를 이용하여 토양 내에서 전기장을 이용하여 중금속을 제거하였다. 실험에 이용된 토양의 특성은 Table 1에 요약되어 있으며 실험에 쓰인 주요 인자와 실험계획은 Table 2에 정리되어 있다. Test 1과 2에 이용된 토양시료는 99%의 카울리나이트로서 Pb(NO₃)₂와 Cd(NO₃)₂를 증류수 1L에 각각 1.615 g과 2.801 g을 용해해서 만든 용액으로 50% 함수율을 갖도록 인위적으로 오염시킨 다음

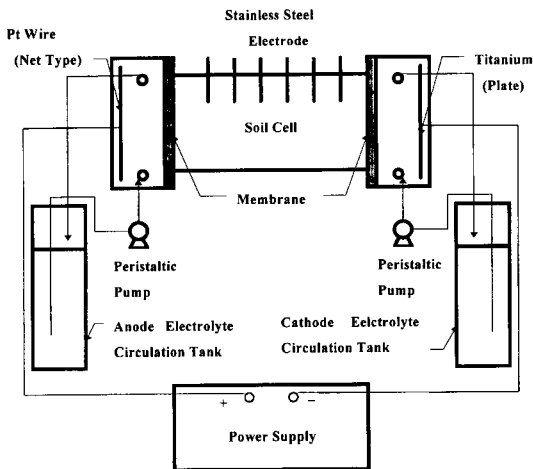


Fig. 1. Experimental apparatus for Electrokinetic Soil Processing.

Table 1. Physical properties of kaolinite soils used in this study.

Physical property	Measured value
Group symbol according to USCS	CL
Liquid limit (%)	78
Plastic limit (%)	32
Specific gravity	2.64
pH of soil at 50% water content	4.93~5.20
Permeability (cm/sec)	1×10^{-7}
Initial water content (%)	50~54

중금속들이 토양표면에 충분히 흡착될 수 있도록 slurry 형태로 3일 이상 보관한 후 실험했다. 또한 본 연구에 쓰인 실제 오염토양은 지금은 폐광으로 된 충청남도 청양군 남양면 소재 구봉광산에서 채취한 광미를 분석에 유효한 80번 체 (sieve)를 이용하여 처리한 다음 25%의 함수율을 갖도록 한 다음 실험하였다. 연구 대상 중금속은 납, 카드뮴으로써 이들은 토양 내에서 서로 다른 이동특성을

Table 2. Summary of testing program and measured parameters for the removal experiment of heavy metals.

Parameter	Test 1	Test 2	Test 3
Soil Specimen	Kaolinite	Kaolinite	Tailing* (Gubong Mine)
Contaminants	Lead (Pb(NO ₃) ₂)	Cadmium (Cd(NO ₃) ₂)	Pb, Cd
Initial Concentration of Contaminants (µg/g)	390.850	367.045	1488.368, 22.027
Applied Current (A)	0.1	0.1	0.1
Area of Soil Cell (Cm ²)	81	81	81
Length of Soil Cell (Cm)	15	15	15
Duration (hr)	96	96	96
Anode Purging Solution	0.05N H ₂ SO ₄ Solution 2L	0.05N H ₂ SO ₄ Solution 2L	0.05N H ₂ SO ₄ Solution 2L
Cathode Electrolyte Solution	0.5N H ₂ SO ₄ Solution 1L	0.5N H ₂ SO ₄ Solution 1L	0.5N H ₂ SO ₄ Solution 1L

* Mineralogy (Kaneda, 1986; So et al, 1988); quartz, pyrite, galena, sphalerite, chalcoppyrite, arsenopyrite, pyrrhotite.

* Particle size analysis; sand (24.8%), silt (62.7%), clay (12.5%).

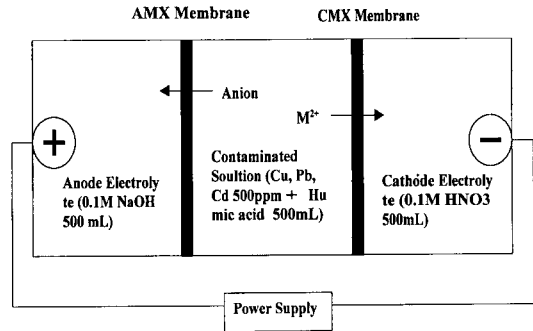


Fig. 2. Experimental apparatus for removal of heavy metals with ion exchange membrane.

보인다고 알려져 있기 때문에 실험을 통해 이들 원소의 이동특성과 제거효율 등을 서로 비교해 보았다. 실험 후 분석은 한국공정 시험법 중 토양편에 있는 중금속의 추출 및 분석에 대한 규정에 따라서 0.1N 염산용액으로써 토양 시료에서 중금속을 추출한 다음 ICP (Thermo Jarrel Ash)와 AA (Perkin Elmer-PC5100)를 이용하여 분석하였다.

중금속의 이온교환막 투과성 실험

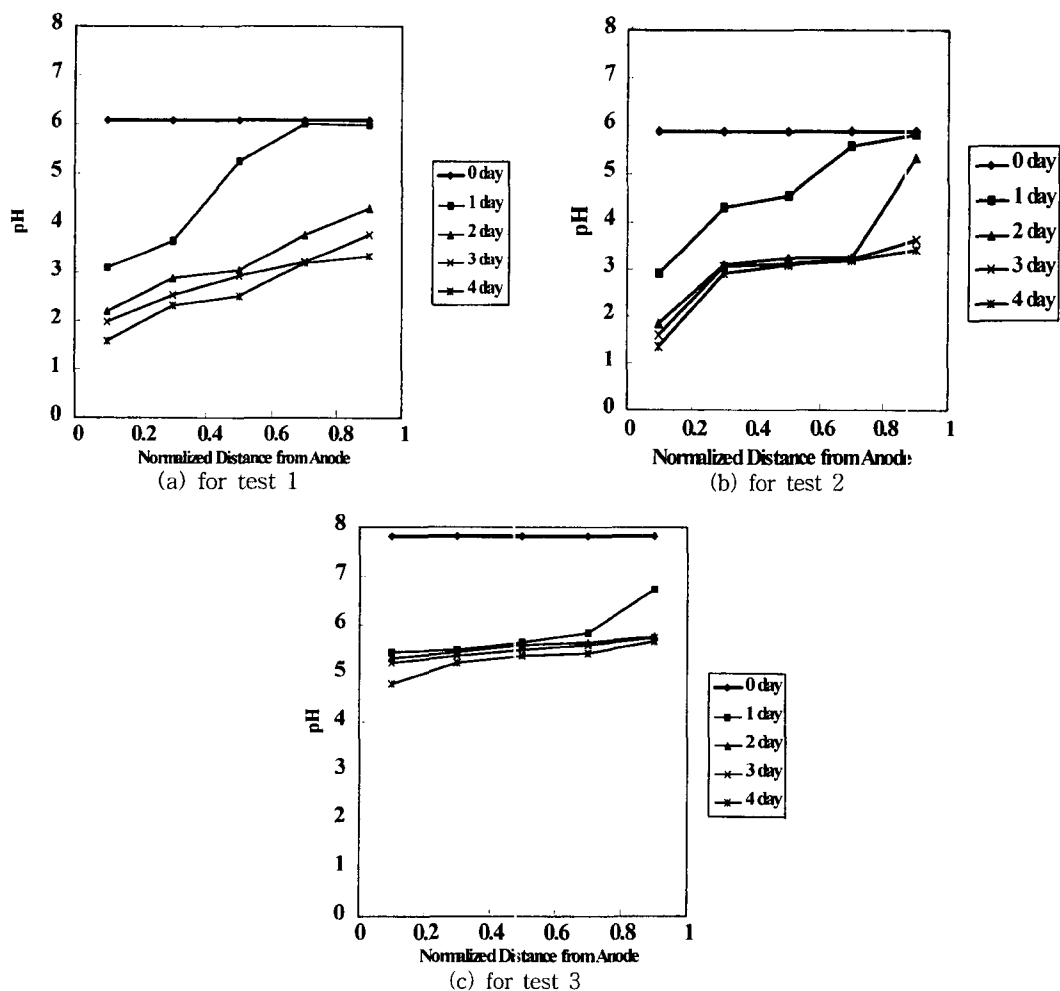
본 실험은 증류수에 중금속과 Humic 물질을 용해해서 오염된 용액을 만든 후 Fig. 2와 같은 실험장치로 용액에 있는 중금속의 전기장하에서 이온교환막에 대한 투과성 조사를 수행하였다. 실험대상 중금속은 구리, 납, 그리고 카드뮴으로 했으며 이들간의 투과도 차이를 분석하여 보았다. 실험에 이용된 양이온과 음이온 선택성 이온교환막은 균질막 (nonporous)으로 Tokuyama Corp에서 생산되는 Neosepta's Standard Grades인 CMX막과 AMX막을 이용하였다. 이 두 막에 대한 특성은 Table 3에 정리했다. 양극과 음극에서 일어나는 물의 전기분해에 의해서 생성

Table 3. Characteristics of ion exchange membranes used in this study.

	CMX	AMX
Type	Strongly acidic cation permeable	Strongly basic anion permeable
Characteristics	High mechanical strength (Na-form)	High mechanical strength (Cl-form)
Electrical Conductivity ($\Omega\text{-cm}^2$)	2.0~3.5	2.0~3.5
Burst Strength (kgf/cm^2)	3.5~6.0	4.5~5.5
Thickness (mm)	0.16~0.20	0.14~0.18

Table 4. Summary of experimental program for the removal of heavy metals using ion exchange membranes.

Parameter	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
Anode electrolyte	0.1 M NaOH solution 500 mL	0.1 M NaOH solution 500 mL	0.1 M NaOH solution 500 mL
Cathode electrolyte	0.1 M HNO ₃ solution 500 mL	0.1 M HNO ₃ solution 500 mL	0.1 M HNO ₃ solution 500 mL
Contaminated	Cu, Pb, Cd 500ppm 500 mL	Cu, Pb, Cd 500 ppm+100 ppm Humic Acid 500 mL	Cu, Pb, Cd 500 ppm+100 ppm Humic Acid 500 mL
Duration (min)	180	180	180
Current (A)	0.1	0.1	0.1

**Fig. 3.** Variation of pH in soil cell.

되는 수소이온과 수산화이온을 완충해 주기 위해서 양극과 음극 전해질 용액으로 각각 0.1M NaOH 용액과 0.1M HNO₃ 용액을 이용하였다. 중금속의 이온교환막 투과성 조사와 더불어 토양에 다량 존재하는 Humic 물질이 중금속이온의 이온교환막 투과에 미치는 영향을 고려하기 위하여 Aldrich Chemical Corp에서 생산되는 Humic acid를 이용하여 실험해 보았다. 각 실험에 이용된 운전인자는 Table 4에 요약했다. 실험 후 각 용액에 있는 중금속 양은 ICP (Thermo Jarrel Ash)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

전기장에 의한 중금속 제거 실험

토양내의 pH변화

각 test별 토양내의 pH 변화를 Fig. 3-(a), (b), (c)에 도시하였다. 양극에서 일어나는 물의 전기분해에 의해 생성되는 수소이온이 이동함에 따라서 전체적인 토양내의 pH가 감소하는 것을 알 수 있다. Test 1과 2는 같은 카올리나이트를 사용했기 때문에 pH 변화 양상이 유사하게 나타난다. 하지만 Test 3에서는 토양내의 pH가 앞의 두 실험보다는 덜 감소하는데 이는 광미에 있는 조성광물에 의한 pH 완충과 100% 카올리나이트로만 이루어진 토양을 사용한 Test 1과 2에 비해 Test 3은 모래, 실트와 점토질이 혼재되어 있어서 수소이온과 중금속 이온과의 흡착과 탈착 작용이 다르게 일어나는 데서 기인한다고 할 수 있다.

토양내에서의 전기전도도 변화에 대한 비교

토양내의 이온들의 이동에 대해서 알아보기 위해 전기전도도를 Fig. 4에 도시해 보았다. Test 1과 2의 전기전도도는 유사한 양상으로 나타난다. 이것은 양극 (anode)에서 일어나는 물의 전기분해에 의해 생성되는 수소이온이

초기에는 토양표면에 흡착된 중금속 이온들을 탈착시키는 과정이 전하를 띤 이온들의 이동보다는 우세하게 된다. 따라서 그림에서 나타나듯이 Test 1과 2에서는 실험 초기단계에서는 이온들의 이동현상보다는 토양표면에 흡착된 이온들을 탈착시키는 작용이 우세해 초기의 전기전도도는 감소한다. 이후에는 탈착보다는 이온들의 이동현상이 우세하게 됨에 따라 토양내의 전기전도도는 점차 증가함을 알 수 있다. 하지만 Test 3에서는 토양 표면에 흡착되어 있지 않거나 흡착정도가 강하지 않아서 전기장에 의해 즉각 이동할 수 있는 이온들이 다량 존재하기 때문에 앞 두 경우와는 다른 형태의 전기전도도 양상을 나타내게 되고, 또한 공극의 차이에 의해서도 이온들의 이동현상이 우세해 전반적으로 토양내의 전기전도도는 지속적인 증가를 보인다.

Electroosmotic Flow에 대한 고찰

Electroosmosis에 의해서 이동되는 물의 양을 Fig. 5에 도시했다. Electroosmosis는 토양의 pH, 전기장의 세기 그리고 토양의 투수성에 의해서 영향을 받는다. 토양의 pH의 감소와 간극수 내의 양이온의 증가는 토양표면의 zeta potential을 감소 시켜서 Electroosmosis는 감소하게 된다 (Acar and Alshawabkeh, 1993). Fig. 5에서 보는 바와 같이 토양 pH가 상당히 감소하는 실험의 중간단계 이후에는 이동되어지는 물의 양이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. Test 1의 전기장의 세기 (전압)가 다른 두 test보다 훨씬 크기 때문에 Electroosmosis에 의해서 이동되어지는 물의 양도 제일 많다. Test 3에서는 처리기간 동안 토양 pH가 비교적 높은 (>5) 상태로 유지되어서 Electroosmotic flow의 증가를 가져온다.

토양 내에서의 중금속 농도변화와 제거효율

토양 내에서 시간에 따른 중금속 농도의 변화를 Fig. 6-(a), (b), (c), (d)에 각 test와 중금속 종류별로 나타냈다.

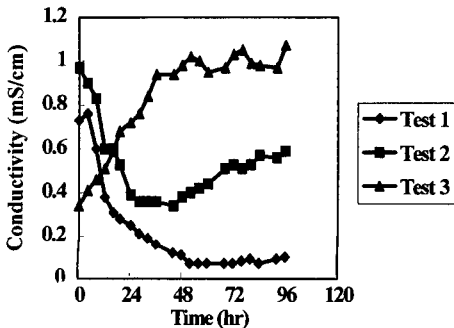


Fig. 4. Variation of conductivity in soil cell.

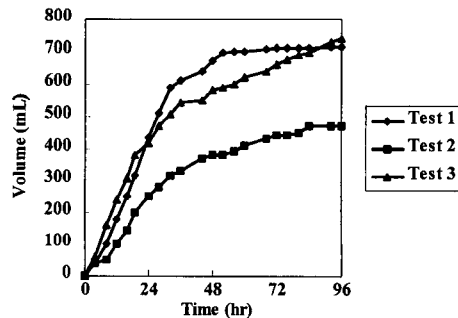


Fig. 5. Transported water by electroosmosis.

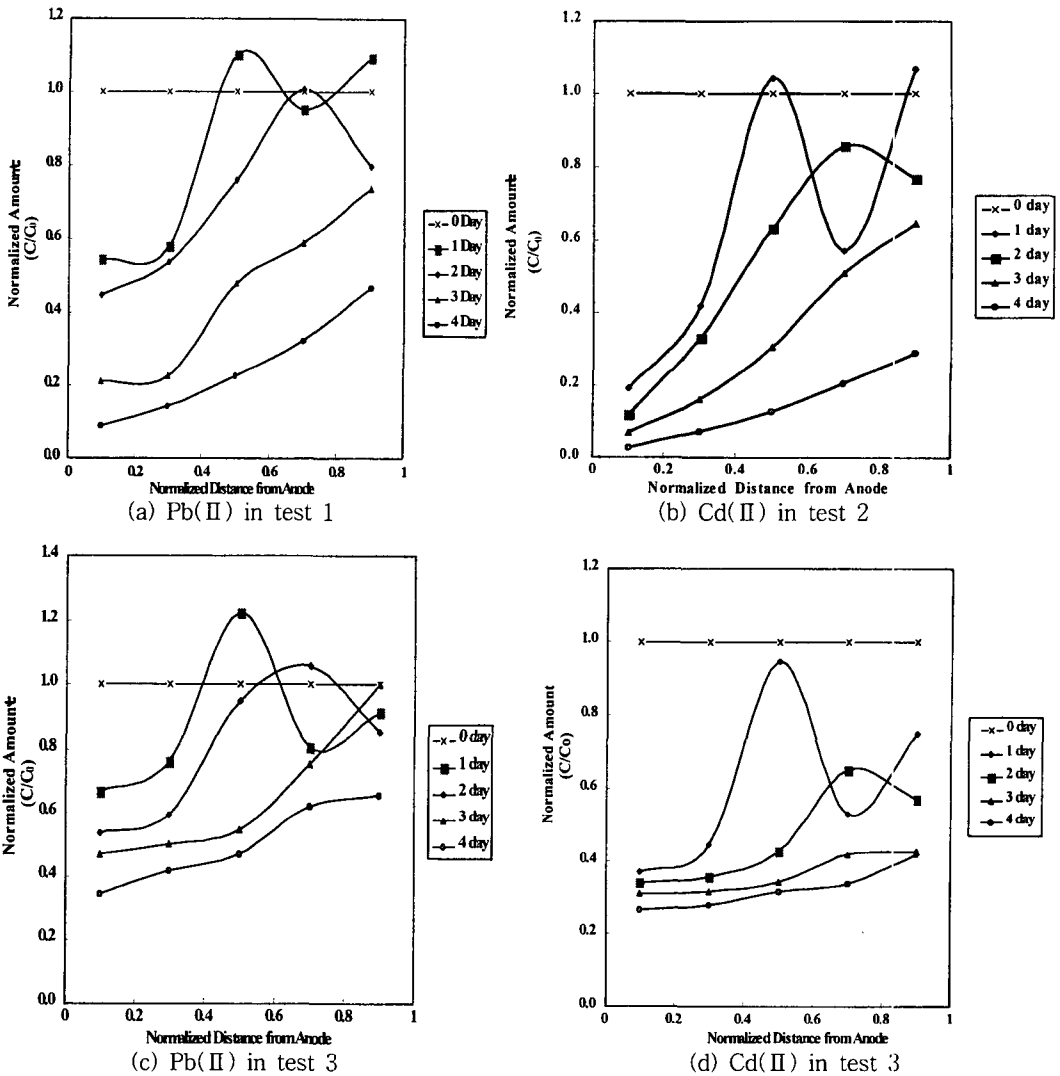


Fig. 6. Variation of amount of contaminants in soil cell.

Table 5. Removal efficiency for each test (unit : %).

Time (day)	Test 1	Test 2	Test 3 (Pb)	Test 3 (Cd)
1	14.5	34.2	12.7	39.2
2	28.9	45.8	20.3	53.6
3	55.1	66.1	34.6	63.6
4	74.9	85.5	49.8	67.6

또한 Table 5에 각 test별 제거효율을 나타냈다. 모든 실험은 96시간(4일) 동안 수행되어졌으며 운전조건은 Table 2에 있는 바와 같이 동일하게 이루어졌다. Fig. 6-(a), (b), (c), (d)에서 보는 바와 같이 시간에 따라 토양 내에서의 중금속의 농도는 점차 감소하는 것을 알 수 있고 중금속

이온들이 양극에서 음극 쪽으로 이동해 가는 것이 뚜렷이 나타난다. 전체적인 양상을 볼 때 납보다는 카드뮴이 토양 내에서 더 잘 이동하는 것을 알 수 있고, 따라서 같은 운전조건일 때 카드뮴이 납보다는 더 잘 제거될 수 있다. 이는 첫째로 이 두 원소의 물리화학적 특성에서 기인한 토양 내에서의 이동성 (Mobility)이 다르기 때문이다 (Rose, 1979). 그리고, 중금속 종류에 따라서 상이한 토양 표면에 대한 흡착력의 차이에서도 이와 같은 결과가 나온다. 알려진 바와 같이 납은 카드뮴보다 토양에 대한 흡착력이 더 크다 (Rose, 1979; Thornon, 1983; Alloway, 1995). 따라서 수소이온에 의한 탈착이 카드뮴보다는 납이 더디고 덜된다고 할 수 있으므로 토양 내에서 농도변

화가 그림에서 알 수 있는 바와 같이 납이 카드뮴보다는 작다. 양극 (anode)쪽에 가까운 곳부터 수소이온의 탈착에 의해 토양표면으로부터 해리된 중금속들이 음극쪽으로 이동함으로 Fig. 6-(a), (b), (c), (d)에서 보는 바와 같이 C/C₀값이 측정지점에 따라 1보다 크게 된다. Test 3의 광미가 Ttest 1, 2에 이용된 카올리나이트보다 큰 삼투성 (permeability)을 갖고 또한 Electroosmotic flow가 Test 3에서 높음에도 불구하고 제거효율이 나쁜 이유는 몇 가지 생각해 볼 수 있다. 첫째로 Test 1, 2에서는 납과 카드뮴만 제거대상인 중금속이지만 Test 3에서는 구리, 아연, 철 등의 경쟁적인 중금속이 존재함으로 인해 상대적으로 납과 카드뮴의 제거효율이 낮게 나타났다. 둘째로 Test 3의 광미가 큰 삼투성을 갖지만 광미 내의 큰 공극으로 인해서 수소이온이 토양표면에 충분히 접촉하기보다는 간극수를 통해 쉽게 이동함에 따라서 중금속의 제거에서 가장 중요한 수소이온의 탈착효과가 감소하기 때문이다. 셋째로 Test 3에서 높은 Electroosmotic flow가 나타나지만, 다량의 경쟁 중금속 이온의 존재로 인해 Electroosmosis에 의한 제거효과보다 훨씬 더 큰 비중을 차지하는 Electro migration에 의한 납과 카드뮴 이온의 이동이 감소하기 때문이다.

중금속 이온의 이온교환막 투과성 연구

Cell과 이온교환막의 전기저항 변화

Cell의 양극과 이온교환막에 측정된 전기저항의 시간에

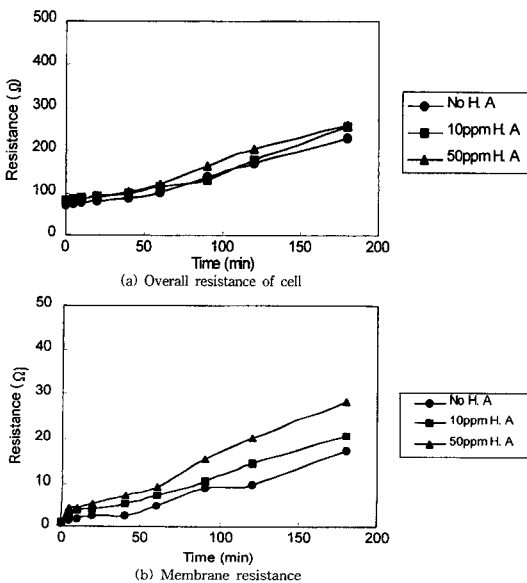


Fig. 7. Overall resistance of cell and membrane resistance.

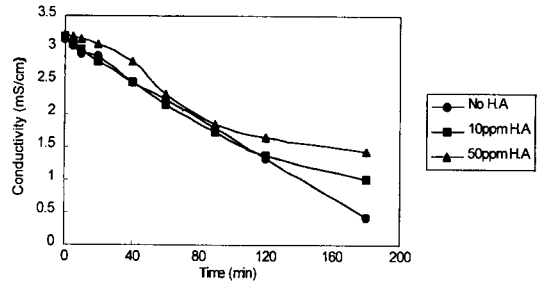


Fig. 8. Conductivity variation of contaminated solution.

따른 변화를 Fig. 7-(a), (b)에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 시간이 지남에 따라 전체 전기저항과 막에 걸리는 전기저항이 유사하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 오염된 용액에 있는 중금속 이온들과 음이온들이 음극과 양극으로 각각 이동함에 따라서 시간이 지나면 이동할 수 있는 이온들이 점점 줄어들게 되고 이에 전기저항은 점차 증가하게 된다. 또한 Humic acid의 양이 증가함에 따라서도 전기저항은 증가함을 볼 수 있는데 이는 이온교환막에 생기는 fouling에 의해 막을 투과하는 중금속 이온들이 감소하기 때문이다.

오염된 용액의 전기전도도 변화

오염된 용액 (Concentrated compartment)에서의 시간에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 중금속 이온들과 음이온들의 이동에 따라서 용액의 전기전도도는 시간이 지남에 따라서 점차 감소하는 것을 그림을 통해 알 수 있다. 용액 내의 Humic acid의 양이 증가함에 따라 전기전도도는 작게 감소하는 것을 보이는데 이는 Humic acid가 고분자막에 흡착되어 fouling을 일으켜서 용액 내의 중금속 이온과 음이온들의 고분자막에 대한 투과성을 감소시키고 동시에 Humic acid가 용액 내에 존재하는 중금속 이온과 결합해서 중금속 이온의 이동을 방해하는 데서 기인한다.

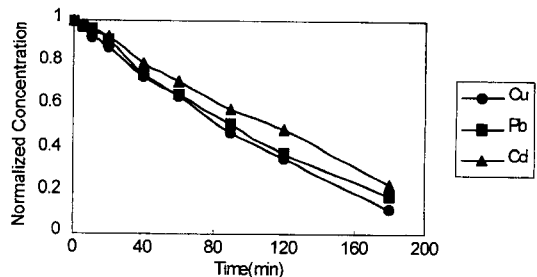


Fig. 9. Variation of amount of heavy meals in contaminated solution.

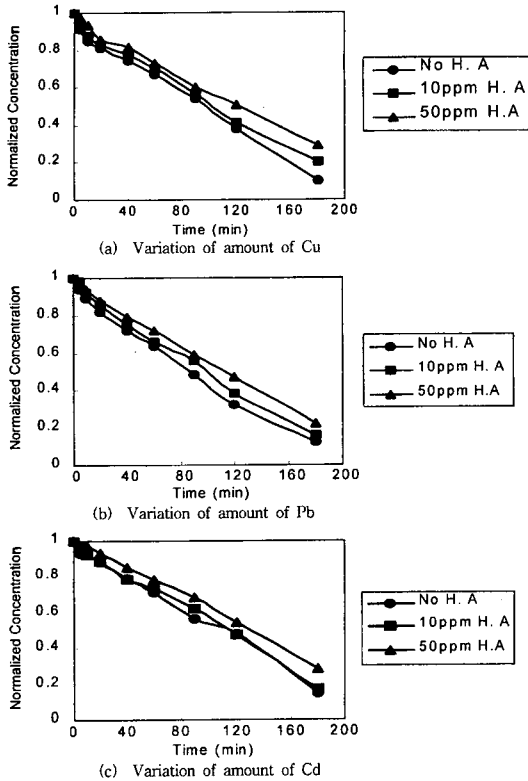


Fig. 10. Variation of amount of heavy metals in contaminated solution.

오염된 용액에서 중금속량의 변화와 제거효율

오염된 용액에서 시간이 지남에 따라서 중금속 양이 감소하는 양상을 Fig. 9에 나타냈다. 그리고 각각의 중금속에 대한 Humic acid 효과를 보기 위해 Fig. 10-(a), (b), (c)에 중금속의 종류별로 나타냈다. 또한, 각 시간대별로 고분자막에 의한 중금속의 제거효율을 Table 6에 요약했다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 양이온 선택성 고분자막으로 CMX 막을 이용하여 중금속을 제거시키는 실험을 수행했을 때 세 종류의 실험대상 중금속들이 유사하게 잘 투과하는 것을 볼 수 있었다. 상대적인 투과도는 구리, 납, 카드뮴 순으로 높게 나타났다. Humic acid를 첨가해서 한 실험에서는

Fig. 10-(a), (b), (c)에서 나타나듯이 Humic acid의 양이 증가함에 따라 중금속들의 투과도는 낮아지는 것을 알 수 있었고 구리와 납은 유사하게 Humic acid에 영향을 비교적 많이 받는 것 같이 보였지만, 카드뮴은 다른 두 중금속과 비교해서는 Humic acid에 대한 영향이 적었다.

결론

본 연구는 중금속이 전기장에서 어떤 이동특성을 갖는지와 전기장에 의해서 제거될 수 있는지를 알아보고자 했다. 또한 오염토양으로부터 이동되어져 온 중금속을 음극에서 이온교환막으로 효율적으로 제거할 수 있는지를 알아보기 위해서 아주 기초적인 실험을 통해서 중금속의 이온교환막 투과성을 조사해 보았다. 본 연구를 통해서 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) 중금속을 오염토양으로부터 제거하는데 있어서 산성의 세척용액을 양극(anode)에서 사용하게 되면 그 제거효율을 높일 수 있다. 이는 토양표면에 흡착되어 있는 중금속에 대한 수소이온의 높은 탈착력에 의한 것이다.
- 2) 납이 카드뮴보다 낮은 제거효율을 보인다. 이것은 납이 카드뮴보다 토양 내에서 이동성(mobility)이 작고 또한 납이 카드뮴보다 토양표면에 대한 흡착력이 크기 때문이다.
- 3) 토양의 pH가 토양 내에서의 흡착과 탈착에 주요하게 영향을 미치기 때문에 전기장을 이용해서 오염토양에서 중금속을 제거할 때는 토양의 pH가 가장 중요한 인자가 된다.
- 4) 중금속의 이온교환막 투과성 실험에서는 Humic acid가 존재하지 않을 때 구리, 납, 그리고 카드뮴 순으로 투과성이 좋은 것으로 나타났다. 이는 각 원소의 물리화학적 특성(분자량, 크기 등) 뿐만 아니라 사용된 이온교환막의 고유의 선택도에도 영향을 받는다.
- 5) Humic acid를 첨가해서 한 실험에서는 Humic acid의 농도가 더 해질수록 전체적인 중금속의 투과성은 점차 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 Humic acid가 이온교환막에 fouling을 일으켜 중금속이 이온교환막을 투과

Table 6. Removal efficiency of heavy metals by ion exchange membrane.

Time (hr)	Exp. 1 (No Humic acid)			Exp. 2 (10 ppm Humic acid)			Exp. 3 (50 ppm Humic acid)		
	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
1	36	33	29	30	34	27	27	28	25
2	68	64	52	59	60	51	42	41	48
3	90	88	85	82	83	83	76	78	78

하는 것을 방해하기 때문이다. 또한 Humic acid의 농도를 각각 달리해서 한 실험에서는 구리, 납, 카드뮴 순으로 투과효율이 많이 저하되는 것으로 나타났다. 이것은 용액 내에서 Humic acid와 각각의 중금속들이 상이한 결합력을 갖기 때문이다.

6) 본 연구에서 얻어진 결과로는 이온교환막이 전기장을 이용해 오염토양에서 중금속을 제거하는데 있어 적용 가능하다고 생각된다. 그러나 실제 오염토양으로부터 중금속을 제거하는 실험에 이온교환막을 적용시켜 보아야 할 뿐 아니라 보다 다양한 고분자막을 이용해 적용 타당한 종류를 조사하는 것들이 선행되어야 한다.

사 사

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 (과제번호 1997-001- E00576)의 일부로 수행되었습니다.

참고문헌

- Acar, Y.B. and Alshwabkeh, A.N. (1993) Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.*, v. 46, p. 2638-2647.
- Acar, Y.B., Gale, R.J. and Alshwabkeh, A.N. (1995) Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *J. Hazardous Materials*, v. 40, p. 117-137.
- Alloway, B.J. (1995) *Heavy Metals in Soils*. 2nd ed., Blackie Academic & Professional, p. 18-24.
- Bruel, C.J., Segal, B.A., and Walsh, M.T. (1992) Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay. *J. Envir. Eng., ASCE*, v. 118, p. 84-100.
- Chambers D.C. (1991) *In situ treatment of hazardous waste-contaminated soils*. 2nd ed., New Jersey, p. 98.
- So, Shil-sup, Selton, K.L., Chi, Se-Jung and Shoi, Sang Hoon (1988) Stable isotope and fluid Inclusion studies of gold-silver-bearing hydrothermal-vein deposit, Cheonan-Cheongyang-Nonsan Mining District, Republic of Korea: Cheongyang Area. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 21, p. 149-164.
- Davies, B.E. (1983) Heavy metal contamination from base metal mining and smelting: implications for man and his environment. In *Applied Environmental Geochemistry* (Ed., I. Thornton), Academic Press, London, p. 425-462.
- H. Kaneda, H. Shimazaki, and M.S. Lee (1986) Mineralogy and geochemistry of the Au-Ag ore deposits of the South Korean Peninsula. *Mineral Deposita* v. 21, p. 234-243.
- Khan, L.I., Pamukcu, S., and Kugelman, I. (1989) Electroosmosis in fine-grained soil. 2nd Int. Symp. on Environmental Geotechnology, Shanghai, China, Env. Pub., Bethlehem, Pa., 1, 39-47.
- Mitchell, J.K. (1991) Conduction phenomena: From theory to geotechnical practice *Geotechnique*, v. 41, p. 299-340.
- Mitchell, J. K. and Yeung, T. C. (1991) Electrokinetic flow barriers in compacted clay. *Transportation Research Records*, No. 1289, National Research Council, Washington DC.
- Pamukcu, S. and Wittle, J.K. (1994) Electrokinetically enhanced in situ soil decontamination. In *remediation of hazardous waste contaminated soils* (Ed. D.L. Wise and D.J. Trantolo), Marcel Dekker, Inc., New York.
- Putnam, G. (1988) Development of pH gradients in electrochemical processing of kaolinite. Thesis for M.S Degree, Louisiana State University, Baton Rouge, LA.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E., and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in Mineral Exploration*. 2nd ed., Academic Press, p.13-43.
- Segal, B.A., O'Bannon, C.E., and Matthias, J.A. (1980) Electroosmosis chemistry and water quality. *J. Geotech. Eng. Div., ASCE*, v. 106, p. 1143-1147.
- Thompson, R.T. (1989) : The effect of secondary reaction on the electrokinetic treatment of a silty-sand soil. Thesis for M.S Degree, University of Texas, Austin, Texas.
- Thornton, I. (1983) Geochemistry applied to agriculture. In *Applied Environmental Geochemistry* (Ed. I. Thornton), Academic Press, London, p. 231-266.

1998년 7월 31일 원고접수, 1998년 10월 9일 게재승인.