

# 동전기 기술과 세척제 EDTA를 이용한 모래 토양으로부터 구리 및 아연의 제거

## EDTA-Enhanced Electrokinetic Removal of Cu and Zn from Contaminated Sandy Soil

이효상\* · 홍순명\*\* · 고성환\*\*\* · 이기세\*\*\*\*

Lee, Hyo-Sang · Hong, Soon-Myong · Ko, Sung-Hwan · Lee, Ki-Say

### Abstract

EDTA-enhanced electrokinetic removal of copper and zinc from contaminated sandy soil was carried out. In desorption equilibrium tests, the required mass ratio of EDTA to metal was 10:1 to obtain over 90% of desorption from soil. The removal of heavy metals with chelating agent EDTA below pH 3 was limited because of EDTA precipitation. In electrokinetic experiments, the pH control at anode chamber was essential and 38% Cu and 56% Zn were removed under 30 mA for 1.5 days. Heavy metal removal was greatly improved by controlling anode and soil pH with circulation of anolyte with NaOH solution, in which >50% heavy metal was removed for 4 days and >70% for 9 days.

**Keywords** : Electrokinetic soil remediation, EDTA, Heavy metal, Copper, Zinc, pH

### 요 지

구리 및 아연으로 오염된 모래토양으로부터 동전기 기술을 이용한 중금속 제거시 제거 효율을 증가시키기 위해서 세척제로 EDTA를 사용하였다. 중금속 제거를 위한 EDTA 농도 변화에 따른 회분식 탈착실험에서 90%이상 탈착이 얻어지기 위한 EDTA와 중금속간의 질량비는 10:1 였다. EDTA용액에서 pH 변화에 따른 실험에서는 EDTA용액의 pH가 3이하에서는 EDTA의 침전물이 발생하여 중금속 용해능력이 상실되어 EDTA에 의한 제거가 제한되었다. 동전기 실험에서는 EDTA를 주입하지 않은 대조구 실험에서 36시간 후 구리 및 아연이 각각 38%, 56% 제거되었으며, 양극의 pH 조절하지 않고 EDTA를 주입한 실험은 대부분 중금속 제거가 10%미만이 나타났다. 0.2N NaOH를 양극에 주입하여 pH를 조절한 실험에서는 4일간 구리 및 아연이 54%, 69%제거되었으며, 9일간 진행한 실험에서는 70%이상 중금속이 제거되었다.

**주요어** : 동전기 정화기술, EDTA, 중금속, 구리, 아연, pH

\* (주)에코필 이사

\*\* 정회원 · (주)에코필 이사

\*\*\* (주)에코필 이사

\*\*\*\* 명지대학교 환경생물학과 부교수

## 1. 서론

오염된 토양이나 유해폐기물 매립지의 정화 및 복구를 위해서는 토양세척, 진공추출, 스팀추출, 열탈착, bioremediation과 같은 기술이 일반적으로 사용되고 있는데 이 방법들 중 bioremediation을 제외하고는 대부분 굴착이 수반되는 현장외(ex-situ) 기술들이다(Noyes, 1994). 토양 세척 기술은 제거하고자 하는 오염물질의 종류에 따라 적절한 세척제를 선정한다면 비교적 단시간에 높은 효율을 나타낼 수 있으나, 토양입자가 작고 다공도가 작은 점토성 같은 토양에서는 세척제의 흐름이 원활하지 못하고 비교적 세공이 큰 지점으로 흐름이 형성되는 편류(channeling)현상이 발생하여 처리 효율을 감소시킨다. 또한 부적절한 운전으로 비오염지역으로 세척제 및 오염물질이 이동할 수 있어 2차오염을 초래할 수 있다(Nyer et al., 1996).

이러한 기존의 토양복원기술의 문제점들을 극복하는 대안으로 최근 관심을 받고 있는 기술이 동전기(Electrokinetics) 정화기술이다. 동전기 정화기술은 오염지역 토양 내 전극을 설치하여 낮은 DC 전류를 흘려주어 오염물질인 유기물 또는 금속 등을 제거하는 물리화학적 현장(in-situ) 정화기술이다(Acar and Alshawabkeh, 1993; Probststein and Hick, 1993; Lee and Lee 1999). 동전기 현상은 크게 전기영동, 전기이동, 전기삼투로 3가지로 구분되는데, 전기영동은 콜로이드나 하전된 입자, 예를들면 미생물, 착화합물 등이 반대 전극방향으로 이동하는 현상이고, 전기이동은 토양내 금속이나 이온들이 특정 전극으로 이동하는 현상으로 중금속 양이온들은 음극방향으로 이동하고 반대로 음이온 성분들은 양극방향으로 이동하게 된다. 전기삼투는 전위차에 의해서 다공성 매질 내의 세공유체가 이동하는 현상을 말하는데 점토 토양 입자 표면은 자연적으로 대부분 음 제타전위를 가지므로 점토 토양 입자 표면 근처의 유체에는 양전하가 밀집하게 되고 따라서 전기 삼투에 의해 유체 흐름은 음극쪽으로 형성되는 것이 일반적이다.

동전기 정화기술에 의한 토양 오염물 제거에 대한 연구는 Acar et al.(1992, 1993, 1997), Lageman et al.(1989), Probststein et al.(1993, 1997), Ho et al.(1995) 등에 의해 수행되어 왔고, 현장적용 및 평가도 다수 진행되고 있다(EPA, 1997; Lageman, 1993; Ho et al., 1999a, 1999b). 최근 동전기 정화기술의 동향은 여러 기술들과 병행하여 오염원의 처리효율을 증가시키는

것인데, 예를 들면, 물에 대한 용해도가 낮고 전하를 띄고 있지 않는 NAPLs(Non-aqueous phase liquids)은 전기삼투와 전기영동만으로 제거하기 어려워 계면활성제 주입으로 제거효율을 증가시킬 수 있다(Bhattacharya, 1996; Lee and Kim, 1999). 동전기 현상으로 이동되는 nitrate를 O가 철에 의해  $N_2$  가스로 전환시키고(Chew and Zhang, 1998), Fenton 반응과 병행한 연구도 보고되었다(Yang and Long, 1999). 그 중에서도 주목을 받고 있는 것은 bioremediation과 결합한 형태의 동전기 기술이다. 미생물의 영양원소들을 토양 내에 동전기 기술로 주입하여 미생물의 활성을 증가시킬 수 있고(Acar et al., 1997), 또한 분해능이 우수한 외래균주를 전기영동으로 토양내 주입하여 전기영동으로 이동된 미생물에 의해서 오염물의 분해를 향상시킬 수 있다(Deflaun and Condee, 1997; Lee and Lee, 1999).

초기 동전기 정화기술은 중금속 제거에 많이 적용하였는데, 이는 중금속이 전하를 띄고 있어 전기이동으로 반대전극으로 이동할 수 있기 때문이다. 하지만, 대부분 중금속은 2가 양이온 전하를 가지고 있으므로 음극에서 발생하는 OH와 결합하여 토양내에서 침전물이 형성되어 중금속 제거효율이 저하되고, 세공을 막아 유체의 흐름을 차단시키는 결과를 야기시킨다. Li 등(1998)은 음극실에 양이온 교환막을 설치하여 전극반응에서 형성되어 이동되는 OH 이온이 토양 내로 유입되는 것을 방지하여 중금속 제거효율을 증가시켰다.

본 연구에서는 구리와 아연을 모래토양으로부터 제거하기 위하여 동전기 기술을 사용할 때 중금속 용해성을 증진시키기 위하여 착화합물 형성제인 EDTA 사용 효과를 검토하였다. 회분식 평형실험을 통하여 오염 중금속양 대비 사용할 EDTA의 비율을 결정하였으며, 동전기 실험시 사용할 EDTA 용액의 pH, 공급량, 공급방식의 영향을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

토양시료로는 일반 건자재용 모래 중 No.16(직경 1.19 mm) sieve를 통과한 시료만 사용하였다. 토양을 인위적으로 중금속을 오염시키기 위해서 황산구리( $CuSO_4$ )와 황산아연

(ZnSO<sub>4</sub>)를 이용하여 Cu와 Zn 각각 1000ppm과 500ppm을 증류수에 녹인 후 토양 1kg을 넣어 2일간 교반을 하면서 토양을 오염시켰다. 오염시킨 토양을 105°C 오븐에서 24시간 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 각 실험 전 건조토양 3g을 취하여 초기 구리 및 아연의 농도를 측정하였다.

## 2.2. 회분식 중금속 탈착 실험

세척제인 EDTA 농도와 pH 변화에 따른 토양내로부터의 중금속 탈착 batch 실험을 수행하였다. 먼저 구리와 아연으로 오염된 건조 토양 3g을 conical tube에 넣고 각 농도의 EDTA 용액을 10mL를 주입하고 24시간동안 교반하였다. 원심분리(4000rpm, 30분)로 상등액을 취하여 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer, Aurora 2100)로 구리 및 아연의 농도를 측정하였다. 또한 토양내 잔여 중금속을 측정하기 위하여 상등액을 버린 후 다시 10% HNO<sub>3</sub>를 10 mL로 추출 한 후 위와 동일한 방법으로 중금속을 측정하였다.

pH 변화에 따른 중금속 탈착 실험은 0.1N HCl과 0.1 NaOH 용액으로 pH를 조절한 후 건조된 토양 3g에 각 pH 용액을 10mL를 주입하고 24시간동안 교반한 혼합물을 원심 분리하여 상등액 및 토양내 잔여 중금속을 AAS로 측정하였다. EDTA 용액의 pH 변화에 따른 중금속 탈착 영향을 관찰하기 위하여는 EDTA의 완충능력이 우수하기 때문에 0.1N의 용액 대신 1N HCl과 1N NaOH 용액으로 pH를 조절하였다. 건조된 토양 3g을 각 pH로 조절된 용액 10mL를 주입하고 24시간동안 교반한 후 원심 분리하여 상등액 및 토양내 잔여 중금속을 AAS로 측정하였다.

## 2.3. 실험장치

본 실험에 사용된 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 직사각형 개방형(top-opened) 반응조를 plexiglass 재질로 제작하였고(길이 20cm × 높이 8cm × 폭 6cm), 양극실(2.5cm), 토양 충전실(15cm), 음극실(2.5cm)로 나누어져 있다. 토양의 유출을 방지하면서 동시에 이온과 유체는 자유롭게 이동할 수 있도록 토양 충전실과 각 전극실 사이에 30μm pore의 sintered polypropylene disk(Amicon)를 설치하였다. 3mm 두께의 흑연 전극판(8cm × 5cm)을

각 전극방에 두어 전극으로 사용하였고, 외부의 DC power supply(E-C Apparatus Corp., Model EC570) 단자와 연결하여 정전류를 도입하였다. 미리 오염시킨 건조 토양을 증류수 혹은 세척제 용액을 사용하여 slurry packing 한 후 다짐장치로 crack이나 channeling 이 없도록 충전하였고, 이때 포화 충전 밀도는 1.67g/cm<sup>3</sup>이고, 다공도(void fraction of soil bed)는 0.38이었다. 토양을 충전 후 각 전극실에 증류수 혹은 세척제 용액을 채우고, 양극에 Mariotte bottle을 연결한 후 24시간 방치하였다. Mariotte bottle의 사용 목적은 토양 내 수력학적 구배가 생기지 않고, 일정한 수위를 유지하며 전기삼투에 의해서 소실된 완충용액을 양극에 보충하기 위해서이다.

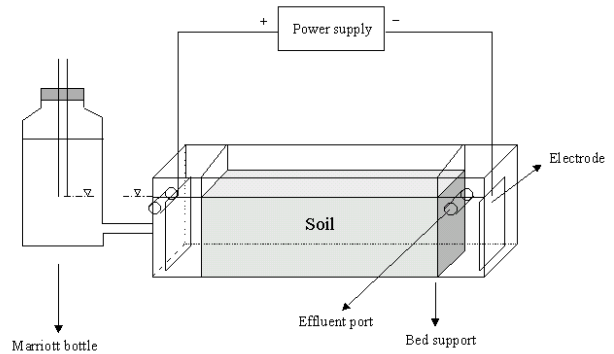


Fig. 1. Schematic experimental system of electrokinetic soil remediation.

## 2.4. 동전기 공정에 의한 중금속 제거 실험

동전기 기술을 이용한 모래 토양에 오염된 중금속 제거 실험을 수행하기 위해서 EDTA를 세척제로 주입한 실험과 대조구 실험인 EDTA를 주입하지 않은 실험을 수행하였다. 또한 EDTA와 동전기 기술 적용시 pH 변화에 따른 중금속 제거 실험을 수행하였고, 본 실험의 실험조건들을 표 1에 정리하였다. EK-1 실험은 대조구 실험으로 EDTA를 주입하지 않고 동전기 기술로 중금속을 제거하는 실험이며, EK-2와 EK-3은 EK-1과 동일한 조건에서 EK-2는 음극실만 0.05M EDTA를 주입함으로써 EDTA가 중금속으로 결합하여 착화합물을 형성하여 제거하도록 한 실험이다. EK-3은 토양과 음극실에 0.05M EDTA를 주입하여 중금속 제거 실험을 하였다. EK-4은 EK-2와 동일한 조건에서 양극실에서 EDTA가 착화합물을 유지 할 수 있도록

록 24시간 단위로 전극액을 0.2M NaOH로 교환해 주어 양극실이 산성화가 되는 것을 방지하였다. EK-5은 EK-3과 동일한 조건에서 EK-4같이 양극실을 24시간 단위로 양극 전극액을 0.2M NaOH로 교환해 주어 양극실이 높은 pH를 유지하도록 하였다. EK-6은 EK-4와 동일한 조건에서 음극실의 전극액인 EDTA 용액을 24시간단위로 계속적으로 교환해주었으며, 기간을 9일간 지속하였다.

## 2.5. 중금속 분석방법

실험 종료 후 토양내 pH 및 잔여중금속을 측정하기 위해서 칼럼을 3cm 단위로 5부분으로 나누어서 양극으로부터 1.5, 4.5, 7.5, 10.5, 13.5cm 지점에서 토양을 채취하였다. pH를 측정하기 위하여 10g 토양에 10mL 증류수를 첨가하여 2분간 강하게 교반한 후 pH를 측정하였다. 토양내 중금속을 측정하기 위해서 각 지점에서 채취된 4g의 토양을 conical tube에 넣고 10% HNO<sub>3</sub> 10 mL를 주입하였다. 토양내 수분함유량을 측정하기 위하여 동일 지점에서 10g의 토양을 취하여 무게를 잰 후 24시간동안 105°C에서 건조시켜 무게차로 수분함유량을 계산하였다. 24시간동안 교반 후 원심분리(4000rpm, 30분)하여 상등액을 취하여 AAS로 구리 및 아연의 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 회분식 탈착실험

Fig. 2는 중금속으로 오염된 모래토양에서 EDTA 농도 변화에 따른 구리 및 아연 탈착을 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 EDTA 농도 0.01M 첨가시 구리 및 아연 모두 90% 이상 제거가 되는 것이 관찰이 되었으며, 0.05M 이상에서는 100% 가까이 제거되었다. EDTA는 분자구조내에 존재하는 두 개의 질소원자와 4개의 acetate 그룹이 중금속과 착화합물을 형성할 수 있으며 착화합물이 형성되면 중금속 용해도가 증가한다. 본 실험에서 사용된 구리와 아연에 대한 EDTA의 착물형성평형상수  $\log K_{MY}$  값은 각각 18.8과 16.5이다(Skoog et al., 1992). 그림에서 90% 이상 제거시킨 EDTA 용액은 0.01M, 10mL이므로 이것을 EDTA 양으로 환산하면 45.2mg이고, 오염된 토양의 총 중금속 농도는 1500mg/kg임으로 batch 실험에서 사

용된 토양 3g에서의 총 중금속 양은 4.5 mg이다. 이것은 중금속당 EDTA 농도로 계산하면 45.2mg/4.5mg, 즉 중금속 1mg을 제거하려면 EDTA 약 10mg이 필요로 하는 이론상의 결과가 나온다.

Fig. 3은 중금속 오염 토양에서 pH 변화에 따른 중금속인 구리와 아연의 탈착을 나타낸 그림이다. 중금속은 대부분 높은 pH에서는 침전물이 형성이 되어 용해가 되기 어렵다. 그러나 본 실험에서는 높은 pH에서도 높은 탈착이 보여지는데 이것은 실험에 사용된 토양이 모래이고, 만성적인 오염토양이 아닌 인위적으로 2일간 토양을 오염시켜 토양에 흡착되는 강도가 약해 쉽게 탈착되는 것으로 생각되어진다. 또한 그림을 보면 pH가 3이하일 때 전체적으로 80%이상 탈착이 되는 것이 보여진다. 이것은 동전기 기술 적용시 양극에서 형성된 수소이온이 토양에 유입되면서 토양의 pH가 3이하로 떨어졌을 때 토양에 흡착된 중금속들이 용출되어 전기이동(electromigration)으로 이동하기에 양호할 것으로 보여진다.

Fig. 4는 0.05M EDTA 용액의 pH를 변화시키면서 중금속인 구리 및 아연의 탈착을 나타낸 그림이다. EDTA는 간단하게 H<sub>4</sub>Y로 표시하는데, 여기서 Y는 EDTA<sup>4-</sup>이다. 이 EDTA의 H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, HY<sup>3-</sup>, Y<sup>4-</sup>의 pKa 값은 각각 2, 2.26, 6.16, 10.26 로써(Yeung, 1996), pH 2이하에서는 H<sub>4</sub>Y, pH 2~3에서는 H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup>, pH 3~6에서는 H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, pH 6~10에서는 HY<sup>3-</sup>, pH 10이상에서는 Y<sup>4-</sup>의 형태로 존재한다(Skoog et al., 1992; Prostein, 1997). Fig 4의 pH 3이하에서 중금속이 탈착율이 낮으며 EDTA 용액의 pH가 2.7이하에서는 하얀색 침전물이 형성이 되는 것이 관찰이 되었는데 이것은 EDTA의 H<sub>4</sub>Y, H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup> 형태가 착화합물 형성이 약하다는 것을 의미한다. 따라서 Fig. 4에서 탈착이 된 것은 전부 EDTA의 영향이라기보다는 Fig. 3에서 보듯이 낮은 pH 영향으로 중금속이 토양으로부터 leaching이 이루어진 것으로 사료된다.

### 3.2. 동전기 적용에 따른 토양 pH 변화

동전기 기술 적용시 모래 토양에 오염된 중금속의 제거를 향상시키기 위하여 세척제로 EDTA를 사용할 때 실험 조건 및 결과를 Table 1에 나타내었다. Fig. 5는 동전기 기술에 의한 실험 후 토양내 pH를 측정한 그림이다. 동전기 적용시 전극반응으로 형성된 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>에 의해 양극 근처의 토양은 산성화가, 음극 근처의 토양은 알칼리화가

진행된다. EK-1(36시간)후에 pH가 전체적으로 pH 2정도 나오는 것이 관찰이 되었으며 음극실은 pH 12이고 음극실 앞 1.5cm 지점에서 pH가 pH 5정도로 전체적으로 산성이 된 것을 알 수가 있다. EK-2 실험(96시간) 또한 전체적으로 pH 2가 측정되었으며, 음극실은 12이고 음극실 앞 1.5cm에서는 pH가 6이 측정되었다. 이것은 H<sup>+</sup>이온이 OH<sup>-</sup>이온보다 속도가 빠름으로 인하여 시간이 진전됨에 따라 전체적으로 산성화가 진행되는 것이다. 이런 토양 산성화는 토양내 흡착된 중금속을 탈착시키고 용해된 중금속 이온들은 양이온을 띠고 있어 전기영동으로 음극 방향으로 이동이 촉진 될 수 있다. 토양 산성화는 EDTA를 H<sub>4</sub>Y나 H<sub>3</sub>Y로 존재시킴으로써 중금속과 킬레이트 할 수 있는 능력을 약화시켜 착화합물의 형태로 제거하는 것을 저해하는 요인으로 작용될 수 있다. EK-3의 pH를 보면 양극부터 7.5cm까지는 pH 3이하가 나왔으며 10.5cm부터 음극까지는 pH가 11이상 측정이 되었다. EK-2 실험과 달리 10.5cm에서 pH가 11이상 나온 이유는 실험 초기부터 EDTA용액으로 토양을 포화시켰기 때문으로 생각되어진다. EDTA용액의 pH가 11이고, batch 실험에서 언급했듯이 EDTA용액이 완충능력이 우수하여 양극에서 형성된 H<sup>+</sup>이온이 토양에 유입되더라도 EDTA의 완충능력으로 산성화가 되는 것을 지체시킨 것으로 사료된다. EK-4, 5, 6의 경우는 양극에 산성화가 되는 것을 막기 위해서 전해액 0.2N NaOH를 24시간 단위로 교환해 주었다. EK-5와 EK-6 실험에서 EK-4보다 양극에서 높은 pH가 형성된 것은 EK-5와 EK-6 실험에서 사용된 EDTA 용액이 양극으로 이동되어서 완충작용을 한 때문이라고 생각된다.

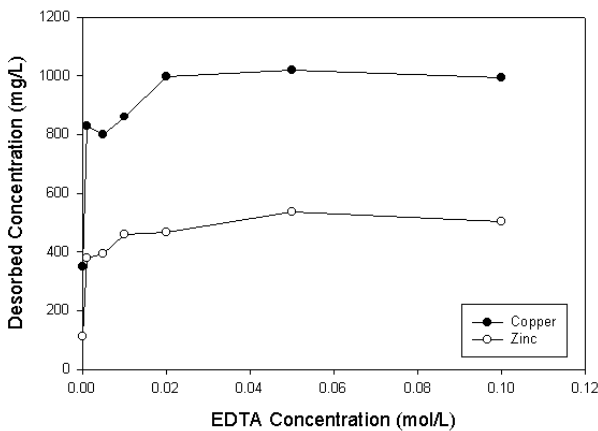


Fig. 2. Effect of EDTA concentration on the desorption of copper and zinc after 24hrs of contact at pH 11

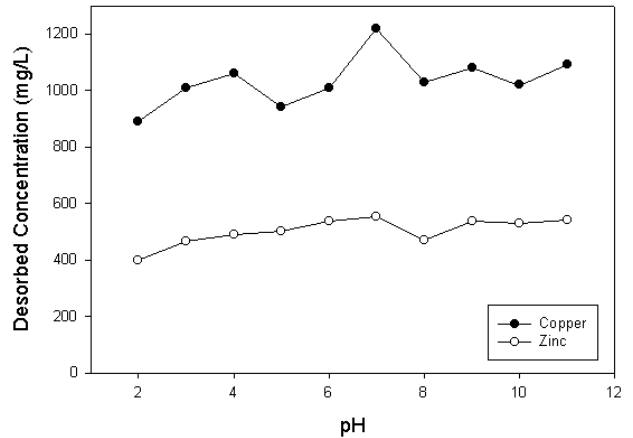


Fig. 3. Effect of pH on the desorption of copper and zinc after 24 hrs of contact

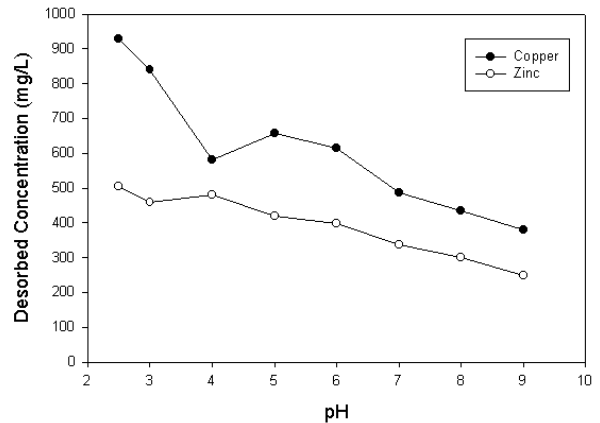


Fig. 4. Effect of pH on the desorption of copper and zinc by EDTA after 24 hrs of contact

### 3.3. 동전기 기술과 EDTA를 이용한 중금속 제거

Table 1의 여섯 조건에서 수행한 중금속 제거실험 종료 후 토양내 잔류 중금속 농도와 각 전극실의 중금속 농도를 측정하여 Table 2에 나타내었다. EK-1 실험은 대조구 실험으로써 EDTA를 주입하지 않고 동전기 기술만 적용하여 실험한 결과이고, EK-2와 3은 양극의 pH를 조절하지 않고 EDTA를 이용하여 중금속 제거 실험을 한 경우이다. 반면에 EK-4, 5, 6은 양극에 0.2N NaOH용액을 24시간 단위로 교환해줌으로써 양극 pH가 낮아지는 것을 방지하였다. Table 1을 보면 EK-1 실험에서 36시간 후 구리와 아연이 음극실로 38, 56%가 각각 제거되었는데, 18시간 후부터 EPG(Electric potential gradient)가 급격히

상승하여 36시간 후에는 실험을 중단하고 중금속을 분석하였다. EPG가 급격히 증가하는 것은 토양내 존재하는 전해질들이 고갈되어 저항이 증가하는 것으로 생각되어진다. EK-1 실험 후 대부분 토양이 pH 2로 산성화(Fig. 5)됨으로써, 토양에 흡착되어졌던 중금속이 용액상으로 용출되어(Fig. 3) 음극으로 이동하기 때문에 양극의 중금속 양은 격감되고, 반면에 음극 근처 토양의 중금속양이 증가된 것으로 보여진다(Table 2).

Table 1의 EK-2와 EK-3의 실험 결과를 보면 전극방으로 이동한 중금속 %는 EK-2 실험에서는 구리 9%, 아연 3%, EK-3실험에서는 구리 1%, 아연 4%로 대조구 실험인 EK-1 실험보다 제거 효율이 현저하게 떨어지는 것이 보여진다. 하지만 Table 2의 토양내 중금속 분포를 보면 중금속이 한 지점에 농축되었는데 이것은 동전기 기술과 EDTA를 병용하여 사용할 때 토양 pH와 중금속 제거가 서로 밀접한 관계가 있다는 것을 보여주고 있다. EK-2 실험

결과를 보면 EK-1과 마찬가지로 양극에서 발생된 H<sup>+</sup> 이온이 시간이 진전됨에 따라 토양이 전체적으로 양극으로부터 10.5 cm까지는 pH 2가 측정되었다. EDTA와 착화합물을 형성한 중금속은 전기장이 존재시 착화합물이 음이온을 띠고 있어 전기영동에 의해서 양극으로 이동이 되다가, 전극반응에 의해서 양극으로부터 형성된 H<sup>+</sup>이온에 의해서 pH가 3이하로 떨어질 경우 EDTA 착화합물에서 중금속 이온인 양이온은 해리되어 다시 전기이동에 의해서 음극으로 역이동되는 것으로 보여진다. 또한, 착화합물에서 해리되어 음극으로 이동되는 중금속 양이온들과 음극으로부터 형성된 OH<sup>-</sup>이온이 토양에 유입되어 만나게 되므로 EK-2에서는 3일이 지나서부터 음극으로부터 약 2~3cm 지점에 구리의 청색 침전물이 형성이 되었으며 시간이 지남에 따라 더욱더 선명하게 나타났다. 이는 중금속과 OH<sup>-</sup> 이온과 이 지점에서 만나 침전물이 형성되어 정제된 것으로 생각된다.

Table 1. Experimental conditions and results of Electrokinetics

Run	Electric current	Anolyte solution	Soil saturation	Catholyte solution	Time (days)	Range of EPG(V/cm)	Initial Cu concentration	Removed Cu	Cu Removal percent (%)	Initial Zinc concentration	Removed Zn	Zn Removal percent (%)
EK-1	30mA	Tap water	Tap water	Tap water	1.5	1.7~19	1000 mg	388 mg	38	500 mg	283 mg	56
EK-2	30mA	Tap water	Tap water	0.05M EDTA	4	1~10	1000 mg	93 mg	9	500 mg	19 mg	3
EK-3	30mA	Tap water	EDTA	EDTA	4	0.53~3.6	985 mg	15 mg	1	525 mg	21 mg	4
EK-4	30mA	0.2N NaOH (Circulation)	tap Water	EDTA	4	0.33~3.7	1180 mg	101 mg	9	533 mg	34 mg	6
EK-5	30mA	0.2N NaOH (Circulation)	EDTA	EDTA	4	0.5~1.7	1224 mg	661 mg	54	554 mg	386 mg	69
EK-6	30mA	0.2N NaOH (Circulation)	tap water	EDTA (Circulation)	9	0.33~1.3	1136 mg	805 mg	70	542 mg	411 mg	75

Table. 2 Distribution of residual heavy metals in soil after electrokinetics (unit : mg)

Run	Anode chamber		0~3 cm		3~6 cm		6~9 cm		9~12 cm		12~15 cm		Cathode chamber	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
EK-1	47	47	70	20	65	50	82	20	225	32	513	161	341	263
EK-2	35	11	18	4.3	26	7	16	4.6	115	22	832	456	58	8
EK-3	28	18	85	28	154	83	281	117	408	184	66	14	17	2
EK-4	83	28	305	178	226	139	216	110	116	54	80	52	18	5
EK-5	652	378	346	91	106	42	192	16	86	34	22	2	8	4
EK-6	798	409	152	58	127	33	13	14.5	308	121	12	7	6	2

EK-3 실험이 EK-2와 다른 점은 토양을 미리 EDTA 용액으로 포화시킨 것이다. 실험 시작 후 1일 동안 양극실 용액이 청색으로 변화하다가 1일 이후부터는 색깔이 옅어지는 것이 관찰이 되었다. 즉 EDTA와 착화합물을 형성된 중금속이 양극실로 이동되어 양극 전해질 색이 청색으로 변화하였고, 시간이 지남에 따라 pH가 낮아져 착화합물을 형성하지 못하고 음극방향으로 역이동되어 색이 옅어졌다. Fig. 5를 보면 EK-3 실험의 최종 pH가 EK-2와는 다르게 양극으로부터 10.5 cm 지점에서 pH가 12로 급격히 상승되는 것이 보여진다. 따라서 음극으로 이동되는 중금속 양이온과 OH 이온이 이 지점에서 침전되어 13.5cm 지점에서는 중금속 이온 농도가 낮게 측정되었고, 10.5cm 이전 지점에서는 높게 측정되었다. 만약 시간이 더 진행된다면 EK-2 실험과 같이 10.5 cm 지점에 중금속이 농축될 것으로 생각된다.

EK-4 실험에서 구리와 아연 제거율은 9%와 6%이고, 실험기간을 9일까지 증가시킨 EK-6 실험에서는 구리 및 아연을 70%와 75%가 각각 제거되었다. EK-5 실험에서는 54%의 구리와 69%의 아연이 오염 토양으로부터 제거되었다. 비록 EK-4 실험에서 중금속의 제거율이 낮지만 Table 2에서 보듯이 이전 실험과는 달리 중금속의 분포가 양극으로 많이 이동한 것을 알 수 있다. 토양이 전체적으로 높은 pH를 형성하고 있어 중금속이 토양으로부터 탈착이 불량하고 탈착된 금속도 단지 EDTA와 착화합물이 형성되어 전기영동에 의해 양극으로 이동된 것으로 생각되어진다. Fig. 6에 EK-5 실험의 양극실에 날짜별 중금속 축적량을 나타내었다. 구리와 아연이 계속 양극실로 배출되는 것이 관찰되었고, 또한 0.2N NaOH를 사용하여 pH가 낮아지는 것을 방지하였기에 계속해서 양극실에서도 착화합물이 유지될 수 있는 것으로 생각된다. 음극 근처에 오염원은 대부분 제거되었지만 칼럼 중앙부분부터 양극근처까지 토양에 잔여 중금속이 남아 있는 것은(Table 2) 토양에 주입한 EDTA 양이 Fig. 1의 회분식 실험에서 예측한 양보다 적게 투입되었기 때문으로 생각된다. 오염된 중금속 양은 1.5g이므로 이론상 필요한 EDTA 양은 15g이지만 이 실험에서 공급한 EDTA 양은 10.8g이었다. EK-6 실험에서 양극실로 배출되는 중금속 양을 Fig. 7에 나타내었다. 실험시작 후 3일부터 양극실로 중금속이 배출되는 것이 나타났으며 이후부터 계속해서 중금속양이 증가되는 것을 볼 수 있다. 따라서, 본 실험에서는 30 mA 정전류를 도

입하였을 때 EDTA가 토양내 전기영동에 의해서 이동되는 속도는 대략 5cm/day임을 알 수가 있다. 또한, 음극실에 EDTA를 24시간당 교환해주었으므로 주입된 EDTA양은 16.2g로써 이론상 필요한 15g 이상으로 주입하였지만 중금속이 100% 제거되지는 못하였다. 그 이유는 그림에서 보는 바와 같이 10.5cm 지점에서 부분적으로 침전물이 형성되어 이동을 방해한 것으로 생각되어진다. 본 실험에서 EK-6 실험에서 가장 많은 제거율이 보였지만 EK-6 실험은 실험기간이 9일동안 진행되었으며, EK-5 실험은 4일 동안 진행하였으므로 EK-5 실험도 실험기간을 증가시키고 EDTA 주입량을 증가시키면 마찬가지로 더 많은 중금속을 제거시킬 것으로 예상된다.

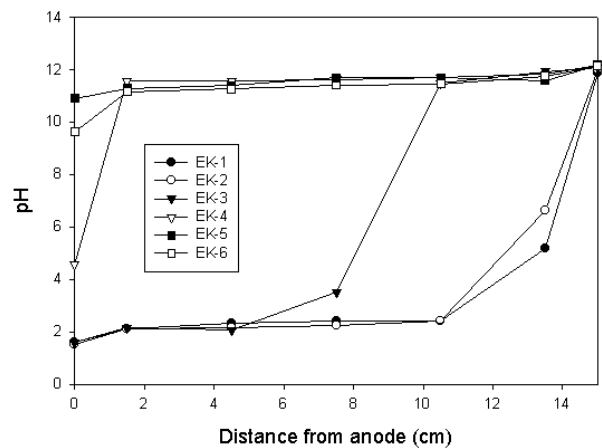


Fig. 5. Change of soil pH by 30 mA of electrokinetics.

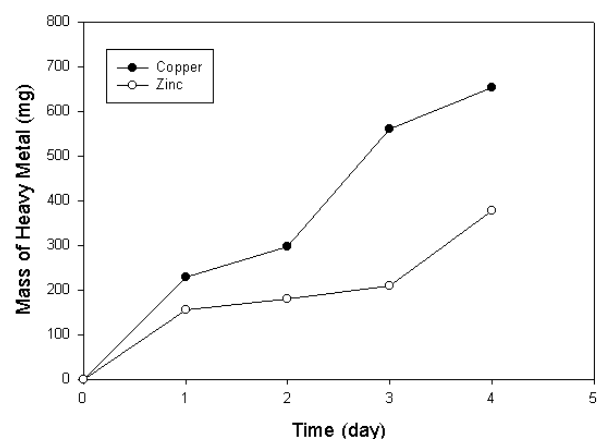


Fig. 6. Accumulation of copper and zinc in anode chamber during EK-5 experiment.

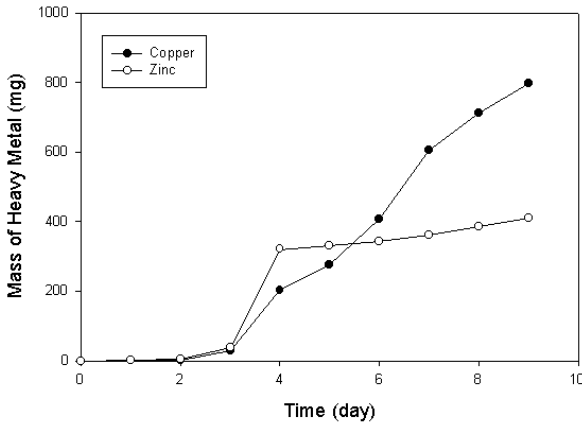


Fig. 7. Accumulation of copper and zinc in anode chamber during EK-6 experiment .

#### 4. 결론

동전기 기술과 EDTA을 이용한 중금속 제거 실험시 중금속으로 오염된 모래 토양에서 중금속 제거를 위한 EDTA의 최적의 농도와 pH와의 상관관계를 실험하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 회분식 탈착 평형 실험시 1500ppm의 중금속으로 오염된 토양 3g으로부터 중금속을 90%이상 제거될 수 있는 EDTA 용액 조건은 0.01M, 10mL였다. 이것을 EDTA 양으로 환산하면 45.2mg이고, 3g 오염토양 내에는 중금속이 4.5mg 존재하므로 중금속 질량당 EDTA

결합관계는 1대 10임을 알수 있었다.

2. 용액의 pH가 3이상에서는 acid leaching에 의한 중금속 탈착이 어렵고, 반대로 pH가 3이하 일 경우 EDTA가 H<sub>4</sub>Y, H<sub>3</sub>Y로 존재하여 EDTA의 중금속과 착물형성 chelating 능력이 떨어지는 것으로 나타났다.
3. 동전기 실험에서 양극반응에서 야기되는 낮은 pH를 조절하지 않으면 EDTA를 이용한 중금속 제거가 영향을 받기 때문에, 본 실험에서는 30mA 정전류를 도입시 양극용액을 0.2N NaOH로 24시간마다 교환해줌으로써 토양 pH 저하를 억제하였다.
4. 동전기 기술과 EDTA 사용시 pH를 적절히 조절하면 토양 특정지역에 중금속을 집중시키거나 양극실로 배출시킬 수 있었다. 30mA 정전류의 동전기 기술과 EDTA를 병용하여 9일 동안 실험한 결과 구리 및 아연을 각각 70.8%와 75.8%를 제거하였으며, 이때 EDTA의 이동속도는 약 5 cm/day 였다.

#### 사 사

본 연구는 산업자원부의 2000년도의 산업기반기술사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

(접수일자 : 2001. 11. 10)

#### 참 고 문 헌

1. Acar, Y. B., Li, H., and Gale, R. J. (1992), "Phenol removal from kaolinite using electrokinetics", J. Geotechnical Eng., 118, pp. 1837~1852.
2. Acar, Y. B., and Alshwabkeh, A. N. (1993), "Principles of electrokinetic remediation", Environ. Sci. Technol., 27, pp. 2638~2647.
3. Acar, Y. B., Rabbi, M. F., and Ozsu, E. E. (1997), "Electrokinetic Injection of Ammonium and Sulfate Ions into Sand and Kaolinite Beds", J. Geotech. Geoenviron. Eng., 123 (3), pp. 239~249.
4. Bhattacharya, S. J. (1996), "Surfactant enhanced electrokinetic remediation of gasoline contaminated soils", Ph.D thesis. The University of Wyoming USA.
5. Chew, C. F. and Zhang, T. C. (1998), "In-situ remediation of nitrate-contaminated groundwater by electrokinetics/iron wall processes", Proceeding of the Water Quality International 1998 - IAWQ 19th Biennial International Conference V6, pp. 133~140.



6. DeFlaun, M. F. and Condee, C. W. (1997), Electrokinetic transport of bacteria, *J. Hazard. Mater.*, 55, pp. 263~277.
7. USEPA (1997), Electrokinetic laboratory and field processes applicable to radioactive and hazardous mixed waste in soil and groundwater, EPA 402-R-97-006, 1997.
8. Ho, S. V., Sheridan, P. W., Athmer, C. J., Brackin, J. M., Weber, D. and P. H. Brodsky (1995), Integrated in situ soil remediation technology: The Lasagna process, *Environ. Sci. Technol.* 29, pp. 2528~2534.
9. Ho, S. V., Athmer, C., Sheridan, P. W., Hughes, B. M., Orth, R., McKenzie, D., Brodsky, P. H., Shapiro, A., Thornton, R., Salvo, J., Schultz, D., Landis, R., Griffith, R. and Shoemaker, S. (1999a), The Lasagna technology for in situ soil remediation. 1. Small field test, *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 1086~1091.
10. Ho, S. V., Athmer, C., Sheridan, P. W., Hughes, B. M., Orth, R., McKenzie, D., Brodsky, P. H., Shapiro, A., Thornton, R., Salvo, J., Schultz, D., Landis, R., Griffith, R. and Shoemaker, S. (1999b), The Lasagna technology for in situ soil remediation. 1. Large field test, *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 1092~1099.
11. Joseph, S. H., Wong, R., Hicks, E., Probst, R. F. (1997), EDTA-enhanced electroremediation of metal-contaminated soils, *J. Hazard. Mater.*, 55, pp. 61~79.
12. Lageman, R., Pool, W., and Seffinga, G. (1989), Electro-reclamation: Theory and practice, *Chem. Ind.*, 18, pp. 585~590.
13. Lageman, R. (1993), "Electroreclamation: Application in the Netherlands," *Environ. Sci. Technol.*, 27, pp. 2648~2650.
14. Lee, H. S. and Lee K. (1999), Electrokinetic transport of an NAPLs-degrading microorganism through sandy soil bed, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 4, pp. 151~153.
15. Lee, K., and Kim J. (1999), Effects of electric field directions on surfactant enhanced electrokinetic remediation of diesel-contaminated sand column, *J. Environ. Sci. Health. A34*, pp. 863~877.
16. Li, J. Yu and I. Neretnieks (1998), Electroremediation: Removal of heavy metals from soils by using cation selective membrane, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 394~397.
17. Noyes, R (1994), Unit operation in environmental engineering, Noyes Publisher, USA, pp. 339~348.
18. Nyer, E. K., Fam, S., Kidd, D. F., Johns, F. J., Palmer, P. L., Boettcher, G., Crossman, T. L., and Suthersan, S. S. (1996), In situ treatment technology, Lewis Publisher, USA.
19. Probst, R. F., and Hicks, R. E. (1993), Removal of contaminants from soils by electric fields, *Science*, 260, pp. 498~503.
20. Yang, G. C. C., and Long, Y. W. (1999), Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process, *J. Hazard. Mater.*, 69, pp. 259~271.
21. Yeung, A. T., Hsu, C., Menon, R. M. (1996), EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead, *J. Geotech. Engineering*, 122, pp. 666~673.
22. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (1992), Fundamentals of analytical Chemistry, Saunders, USA, pp. 286~310.