

## 점성토의 전기삼투 배수에 관한 분석

### Analysis of Electroosmosis Drainage in Clayey Soil

김 병 일\*<sup>1</sup> Kim, Byung-Il

한 상 재\*<sup>2</sup> Han, Sang-Jae

김 수 삼\*<sup>3</sup> Kim, Soo-Sam

#### Abstract

The characteristics of electroosmosis drainage in clayey soil were investigated, when an electrokinetic technique was applied for the purpose of separating heavy metals in contaminated ground. A series of laboratory tests, considering voltage, zeta potential, pH distribution, and current, were performed for a lead-contaminated kaolin. The results of laboratory tests were compared with numerical analysis of finite difference method. The following conclusions were obtained: The flow velocity in electroosmosis was very sensitive to the chemical and electrical characteristics of the clay. As the concentration of ion increases, the flow rate decreases and the amount of drainage also decreases as time elapses.

#### 요 지

본 논문은 점성토 지반에 동전기 공법을 적용할 때 지반내에서 발생하는 현상과 그 특성을 고려하여 전기삼투 현상을 예측하고자 하였다. 이를 위하여 납으로 오염된 카올린에 대해 실내실험을 수행하여, 동전기 처리 동안 변화하는 시료의 전압, 전류, 제타포텐셜, pH분포 등의 물리 화학적 현상 간 상관성을 고려한 전기삼투 유한차분 수치 해석 프로그램을 개발하여 실험 결과와 비교하고 각 현상을 검토하였다. 그 결과, 전기삼투 흐름은 점토의 화학적 특성과 전기적 특성 변화에 매우 민감하였다. 간극수의 이온 농도가 증가하면 흐름속도는 감소하였으며, 시간에 따라 배수량은 감소하였다.

**Keywords :** Concentration of pore water, Electroosmosis, pH, Zeta potential

#### 1. 서 론

연약지반의 전기삼투 배수 처리는 적용 단계에서 여러 물리적·화학적 반응을 거치는데, 어느 정도의 기간 동안 지반에 전류를 적용하면 여러 복잡한 화학작용이 발생한다. 이러한 현상으로, 흙 입자와 용액사이의 계면에서 발생하는 유체의 이동 특성 변화는 전기삼투 반응에 영향을 미치며 매체에서 이온 특성, 전

기·수리학적 전도성, 점토화학 등의 특성 계수들간의 복잡한 상호반응에 의하여 총 시스템의 반응이 달라진다.

전기삼투 반응 시스템 내에서, pH의 변화나 간극수 이온 농도의 변화를 겪는다면 일정치 않은 전기삼투 흐름 반응을 예상해야 한다.

계속적인 기간동안 지반에 전류를 적용하면, 전극사이에서 pH와 전해질 농도의 차이가 발생하며, 이러한

\*1 정회원, 한양대학교 토목·환경공학과 박사과정 (Member, Ph. D. Candidate, Dept. of Civil & Environ. Engrg., Hanyang Univ.)

\*2 정회원, 한양대학교 토목·환경공학과 연구교수/서경대학교 토목공학과 겸임교수 (Member, Research Prof., Dept. of Civil & Environ. Engrg., Hanyang Univ., herp@orgio.net)

\*3 정회원, 한양대학교 토목·환경공학과 교수 (Member, Prof., Dept. of Civil & Environ. Engrg., Hanyang Univ.)

pH와 전해질농도의 차이는 전기삼투 처리와 점토표면 화학 특성을 복잡하게 유발한다(김수삼, 2000). 흙으로의 산전선의 이동은 토립자 표면의 제타포텐셜을 감소시켜 전기삼투계수인  $k_e$ 를 감소시키고 결과적으로 전기삼투에 의한 흐름량을 감소시킨다.

또한 시료에 걸친 이온의 불균일성으로 전기전도도의 차이로 전압분포 또한 비선형을 나타나게 된다.

처리지반의 초기농도 역시 시스템의 초기조건을 변화시켜 전기삼투에 영향을 미친다. 예를 들면 간극수의 종류 및 농도에 따라 전기삼투의 흐름은 변화하는데 이는 점토의 표면 전기 특성에 대한 전해질의 영향을 나타내는 것으로 전기삼투 처리시의 화학적인 변화와 함께 배수량을 변화시키는 요소이다.

따라서 전기삼투 처리의 적용 및 지반의 거동을 정확히 예측하기 위해서는 지반의 초기조건과 환경을 고려하고, 시간과 위치에 따라 변하는 시료의 전기적·화학적·물리적 특성 변화 등을 감안한 정확하고 진보적인 해석이 요구된다.

본 논문에서는 전기삼투 배수처리를 적용할 때 지반의 전기화학적 특성변화를 고려한 수치해석 프로그램을 개발하고 이를 검증한 후 실험결과와 비교하여 분석하였다. 이후 지반에서의 전기삼투 배수량을 예측하고자 여러 경우를 설정하여 시뮬레이션 하였다.

## 2. 전기삼투 배수 특성 해석

### 2.1 이론적 배경

Helmholtz에 의해 제안되고 Smoluchowski에 의해 수정된 Helmholtz-Smoluchowski 이론(이하 H-S 이론)은 전기삼투에 관한 이론 중 가장 초기에 그리고 광범위하게 이용되는 이론으로 근대 전기삼투 이론의 기본으로 남아있다.

$$v_e = -\frac{\epsilon \zeta}{\eta} E_z \quad (1)$$

여기서,

$v_e$  : 전기삼투 속도( $m^2/secV$ )

$E_z$  : z 방향에서 전기장 세기( $V/m$ )

$\eta$  : 점성계수( $N/m^2$ )

$\zeta$  : 제타포텐셜( $mV$ )

$\epsilon$  : 전기삼투 투과성( $D \times \epsilon_0$ )

$D$  : 유전체 상수( $=\epsilon/\epsilon_0$ ) ( $20^\circ C$ 에서 물의 유전체 상수 = 80)

$\epsilon_0$  : 진공상태에서 투과성( $8.854 \times 10^{-12} C/V \cdot m$ )

식 (1)을 H-S 방정식이라 하며 일반적으로 제타포텐셜이 음(-)의 값이고,  $E_z$ 는 음극방향으로 정(+)의 값이므로 유체의 흐름은 음극을 향하게 된다.

전기삼투 흐름량  $q_{\infty}$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$q_{\infty} = -\frac{\epsilon \zeta E_z}{\eta} \pi a^2 \quad (2)$$

여기서,

a: 간극반경(m)

전기삼투계수 ( $k_e$ )는 다음 식 (4)와 같이 정리할 수 있다.

$$q_e = k_e E_z A = -\frac{\epsilon \zeta E_z \pi a^2}{\eta} \quad (3)$$

$$k_e = -\frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (4)$$

토질매체에서 유효간극율( $n_e$ )을 고려하면 전기삼투계수는 식 (5)와 같다.

$$k_e = -\frac{\epsilon \zeta}{\eta} n_e \quad (5)$$

식 (5)에서 일반적인 점토-물 시스템에서 제타포텐셜은 전기삼투계수,  $k_e$ 와 직접적으로 비례 관계가 있음을 알 수 있다.

H-S 방정식은 확산층의 범위보다 반경 a가 훨씬 큰 동일한 단면적을 가진 모세관에서의 전기삼투에 타당한 식이며 모세관의 반경 a가  $ka > 100$ 인 조건을 만족하는 곡면에 대해서 유효하다. 여기서, k는 이중층 길이의 역수이다.

한편 Hunter(1981)는, H-S 방정식은 상대적으로 얇은 이중층에는 제한된다는 점을 보완하기 위하여, 낮은 제타포텐셜에서 균일한 모세관에서의 전기삼투 흐름속도 대한 수정 식을 다음 식 (6)과 같이 제시했다.

$$V_{\infty} = -\frac{\epsilon \zeta E_z}{\eta} F(ka) \quad (6)$$

여기서,

$V_{\infty}$  : 수정된 전기삼투 속도( $m^2/secV$ )

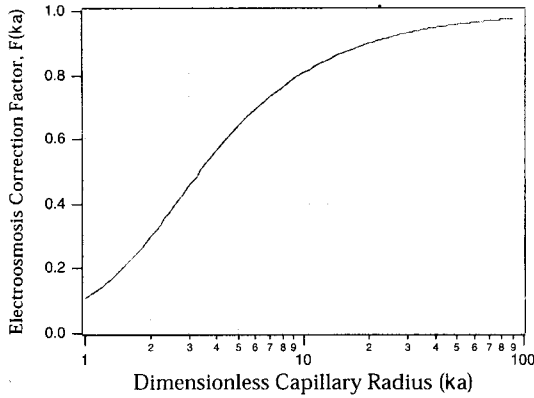


Fig. 1. Electroosmosis correction factor for capillary with small ka(Hunter, 1981)

$F(ka)$ : 간극크기와 이중층 두께와 관련된 보정계수  
(식 (7))

$$F(ka) = \left[ 1 - \frac{2}{ka} \frac{I_0(ka)}{I_1(ka)} \right] \quad (7)$$

여기서,  $I_0$ 와  $I_1$ 은 각각 0차와 1차의 Bessel 함수로  $ka$ 와  $F(ka)$ 의 상관도가 Fig. 1에 나타나 있다.  $ka$ 가 크면  $F(ka)$ 는 1에 접근하여 식 (6)은 H-S 결과에 근접한다.

이러한 보정계수를 이용하여 수두흐름을 고려한 실제 모세관에서의 전기삼투 평균유속,  $V_z$ 은 Hagen-Poiseuille 공식과 결합하여 다음과 같이 쓸 수 있다(Eykholt, 1994).

$$V_z = -\frac{a^2}{8\eta} \frac{dp}{dz} - \frac{\epsilon \zeta E_z}{\eta} F(ka) \quad (8)$$

## 2.2 해석시 고려사항

어느 농도에서, 시료내의 시간에 따른 대표적인 인자들의 변화양상을 개략적으로 예측하면 다음과 같다.

전기분해 생성물로 인하여 시간에 따라 pH분포가 변하며 pH에 따라 제타포텐셜 값이 바뀐다. 이는 또 전도도 변화를 유발시켜 비선형 전압 포텐셜 분포를 나타내며, 이러한 현상으로 전기삼투 흐름의 차이가 발생하여 간극수압 변화를 일으키는 상호 연관 시스템으로 되어 있다. 따라서 전기삼투 흐름 예측 시 이들에 대한 변화양상을 변수조건으로 고려하여야 한다.

### (1) EK에 대한 제타포텐셜의 영향 해석

Fig. 2는 간극수의 유전상수에 따른 흙의 제타포텐셜의 변화를 나타내고 있는데, 몬모틸로나이트 계열인 벤

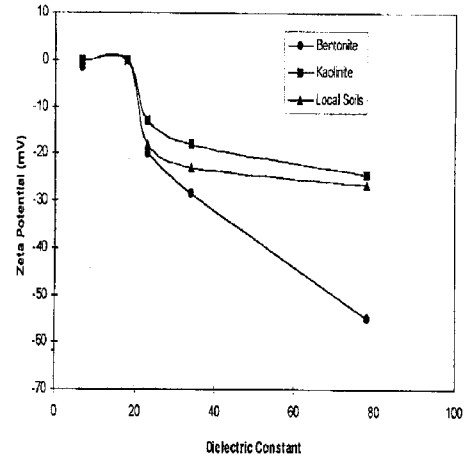


Fig. 2. Zeta potential of kaolinite, bentonite and local soil(Kaya, 1998)

토나이트에서 간극수의 유전상수가 증가함에 따라 제타포텐셜의 음의 값이 커짐을 알 수 있다. 그러나 카올린 계열과 현장토의 경우 유전상수의 변화에 대하여 제타포텐셜의 변화는 20-80사이에서 거의 변함이 없다.

Fig. 2에서 제타포텐셜은 해당 토질 고유 특성 및 간극유체의 pH와 이온농도에 따라 변한다고 가정될 수 있으며 이는 처리동안에 상수로서 존재하지 않고 위치와 시간에 따라 변한다.

이러한 농도와 pH에 따른 제타포텐셜의 분포는 실측을 통해 농도에 따라 각 곡선의 방정식을 지수함수로 구하여(한상재, 2002) 시료의 pH 변화에 따라 각 위치에서 고려하면 시간에 따른 제타포텐셜이 pH의 함수로 고려될 수 있다.

### (2) 시료의 전도도 및 저항 변화

시료의 전도도는 간극수의 농도 및 시간, 위치에 따라 변하며 특히 음극부근에서 시료전체의 저항을 대표한다. 이에 대한 실측을 통하여 시료내의 전압분포 경향 및 전류변화를 고려하여 해석할 수 있다(한상재, 2002).

## 3. 전기삼투 배수 특성 해석 프로그램 개발

본 연구를 수행하는데 있어 프로그램의 목적은 다음과 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다.

- 1) 실험 조건하에서 점성토의 전기삼투 배수 처리 동안 발생하는 전기삼투 흐름의 정확한 예측
- 2) 전기삼투 영향인자 검토를 위한 시뮬레이션  
이를 위하여, 본 연구에서 개발한 전기삼투 수치해석

프로그램은 현장 지반에서의 전기삼투 배수 처리를 예측하기 위한 전 단계로서, 실내에서의 전기삼투 배수량과 시료변화의 상호 관계를 연구하고자 개발되었으며, 여러 가지 조건 변화에 대한 영향을 검토할 수 있고, 시뮬레이션 결과와 실내실험결과를 비교할 수 있도록 하였다.

### 3.1 수치해석을 위한 사례 고찰

전기삼투 배수를 표현하기 위한 초기 수치모델은 간극매체에서의 전기삼투 흐름과 등수두 흐름의 복합흐름에 의한 침투 문제에 적용하기 위하여 개발되었다 (Lewis and Garner, 1972; Lewis and Humpheson, 1973). 이 모델의 목적은 지반에서 발생하는 침투압을 예측하기 위한 것으로 유한 요소기법을 통해 1차원 또는 2차원 문제와 방사형 흐름에서의 문제를 해결하기 위하여 만들어졌는데, 우물로 향하는 흐름에서의 수위 위치를 산정하기 위하여 사용되었으며, 널말뚝 굴착 근처의 압력 분포 산정에도 사용되었다. 이 모델은 물 이외의 오염물이나 기타 물질의 이동을 다루지는 않았으나 전기삼투 흐름을 표현한 최초의 수치모델로 판단된다.

Wan과 Mitchell(1976)은 전극교환을 행한 점토의 전기삼투 1차원 압밀 동안 간극수압의 분석해를 제시하였다. 이들의 해는 등온 조건, 화학적인 경사가 없고, 일정한 전기삼투 흐름, 일정한 압밀계수를 기초로 하였다.

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \left( V_x - D \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

여기서,

C : 용액농도(M/L<sup>3</sup>)

R<sub>d</sub> : 지체계수

D : 유효확산계수(L<sup>2</sup>/T)

V<sub>x</sub> : 침투(이류)속도(L/T)

∂Φ/∂x : 전압경사(V/T)

z : 이온가

F : 패러데이 상수, 96486(C/mol)

R : 이상기체상수, 8.314(J/mol · K)

T : 절대온도(°K)

Acar 등(1990)은 전기삼투 동안에 pH가 중요한 역할을 한다고 판단하여 매체에서의 pH 분포를 예측하는 모델을 개발하였다. 그들은 주어진 일정한 pH 경계조건으로

식 (9)의 Nerst-Plank 방정식의 유한요소해를 제시하였는데, 경계에서 사용된 pH 값의 근거는 전극에서의 정상적인 전기분해속도(100% 패러데이 효율을 가정)를 고려하여 유도되었다. 양극에서의 H<sup>+</sup> 이온의 생성속도는 다음 식 (10)과 같다.

$$R_{H^+} = \frac{i}{F} = (1.036 \times 10^{-5} \frac{\text{moles}}{\text{amp s}}) i \quad (10)$$

여기서, i : 전류

음극에서의 OH<sup>-</sup> 생성속도는 R<sub>H<sup>+</sup></sub>와 같다.

정상상태에서 다음의 일정한 유체 방정식은 양 경계에 적용된다.

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{V_x LC}{D} \quad (11)$$

여기서,

L : 시료의 길이

C : 용액의 농도(M/L<sup>3</sup>)

D : 유효확산계수(L<sup>2</sup>/T)

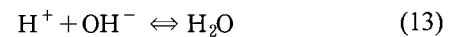
V<sub>x</sub> : 침투속도(L/T)

Hamed(1991)는 양전극에서 발생하는 이온의 경계조건을 다음과 같이 표현하였다.

$$[H^+]_{\text{anode}} = [OH^-]_{\text{cathode}} = \frac{(1.036 \times 10^{-5} \frac{\text{moles}}{\text{amp s}})}{k_i \left( \frac{L}{\text{amp s}} \right)} \quad (12)$$

여기서, k<sub>i</sub>는 전기삼투 물의 이동효율로서 일반적인 값은 1.0×10<sup>-3</sup> ℓ/amp · sec의 값을 가지며 경계 pH 값은 양극과 음극에서 각각 2.0과 12.0이 된다.

산-염기 이동의 경우 {OH<sup>-</sup>}와 {H<sup>+</sup>} 물질의 이동을 고려하여 다음의 중성화를 적용했다.



Yeung(1993)은 비가역 열역학을 사용하여 커플흐름 이론을 제시하였고 수두, 전기, 화학적 경사 하에서의 물, 전기, 오염물의 흐름을 나타내었다.

Eykholt와 Daniel(1994)은 농도분포, pH 분포, 전기삼투 흐름, 전압분포 등을 예측하기 위한 이론적인 공식을 개발하였으나 pH 계산과 표면 착화에 대한 흡의 완충능력을 통합하지 않았으며, 농도에 따른 전류 및 전압 상태와 제타포텐셜 변화를 고려하지 않았다.

Shapiro 등(1996)은 일정한 모세관 튜브모형을 사용하여 더욱 엄밀한 유도를 적용하였다. 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_i}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} [C_i(u_{ei} - u_c)] + R_i \quad (14)$$

여기서,

$C_i$  : 물질  $i$ 의 모세관에서의 평균농도

$D_i$  : 물질  $i$ 의 확산계수

$u_c$  : 이류속도

$r$  : 모세관의 굴곡도 ( $dx/dz$ )

$u_{ei}$  : 전기이동 속도 ( $\frac{z_i F D_i}{RT r^2} \frac{\partial \phi}{\partial z}$ )

$R_i$  : 물질  $i$ 의 외부반응 속도 ( $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ )

굴곡도는 확산계수를 유효확산계수  $D^*$ 로 대체시키면 제거된다.

$$D_i^* = \frac{D_i}{r^2} \quad (15)$$

이류속도를 계산하기 위하여 Shapiro 등은 굴곡도 관계의 결과를 결합하여 다음을 얻었다.

$$u_c = \frac{1}{r^2} \frac{\epsilon}{\eta} \zeta \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (16)$$

이 결과는 일정한 단면적과 작은 이중층 길이를 가진 모세관에서의 흐름에 적용될 수 있다.

Shapiro 등은 이 모델을 EK 처리동안의 pH와 아세트산 농도를 계산하기 위하여 사용하였다. 이 모델은 EK 처리와 양극에서의 0.5M 아세트산 첨가로 카올린으로부터 제거된 페놀의 양을 예측하는데 있어 성공적이었다.

Menon(1996)은 유기질 오염물의 이동을 묘사하기 위한 수치 모델을 개발하였다. 이 모델은 유한차분법을 이용하여 프로그래밍화 되었으며 화학물질, pH 변화 등을 묘사하였고 흙의 완충 능력과 흙에의 오염물 흡착이 고려되었다. 이 모델은 연장된 처리 기간동안에 비선형 전압분포를 성공적으로 예측하였으나 전류 변화를 묘사하지는 못했다.

### 3.2 수치해석 기법 및 프로그램 구성

제타포텐셜은 pH에 의하여 변할 것이므로 전기삼투

처리동안의 pH 분포에 대하여 정확히 산정하여야한다.

카올린에서의 pH 이동은 앞서 언급된 Acar와 Shapiro의 모델에서 사용된 산-염기 반응을 고려하면 근사화할 수 있는데, 이 모델은 흙의 완충능력이 없다는 가정을 기초로 하였다. 따라서 이 모델은 전극 인근에서 pH 예측이 부정확하였다. 예를 들면 일반적인 점토의 완충능력상 양극(+)-근처의 흙의 pH는 2.5이하로 거의 떨어지지 않지만 두 모델은 더 낮은 pH를 예측했다. 따라서 pH 분포를 예측할 때 점토의 완충능력을 고려하면 보다 정확해질 수 있을 것으로 판단된다. 이를 위하여 흙 안에서 pH값의 상한과 하한을 완충능 실험을 수행하여 정해주면, 시료의 완충능력에 의한 pH 변화 범위를 고려할 수 있다.

pH의 급격한 변화는 전기삼투 과정의 여러 특성에 영향을 미쳐서 위치에 따른 제타 포텐셜의 변화와 토질 매체의 전도성을 변화시킨다. 따라서 pH에 따른 제타포텐셜과 전압경사의 변화를 실험으로 구하여 수치해석에 통합하였으며, 전류를 시간의 함수로 입력시킬 수 있도록 하였다.

이 외에도 전기분해 효율의 감소와 전기이동 인자를 고려하여 실제 상황에서 예측치와 실측치의 차이를 고려하였다.

본 수치해석에 사용된 지배 방정식은 Shapiro가 제시한 식 (14)에 전기삼투 흐름 속도 예측식 (16)을 다음 식 (17)과 같이 변형시켜 결합한 것이다.

$$u_c = \frac{1}{r^2} \frac{\epsilon}{\eta} \langle \zeta \frac{\partial \phi}{\partial z} \rangle \quad (17)$$

대 괄호 안은 거리(z)에 대한 시료의 전체 길이에 걸친 평균치이다.

계산 순서는 다음과 같다.

흐름속도에 영향을 미치는 초기 pH 분포값이 사용되고 이후 산이 이동되어 새로운 pH 값이 결정되면 또 다시 흐름에 영향을 미치는 새로운 pH값이 계산된다.

이때 전기분해 반응으로부터 발생된 산의 이동·유입을 고려하였다.

이와 같은 본 수치해석에 사용되는 각각의 방정식 상호 관련성을 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 점선으로 기입된 부분은 실험에서 얻어지는 방정식이며 굵은 선으로 표시된 부분은 이동 지배 방정식이다.

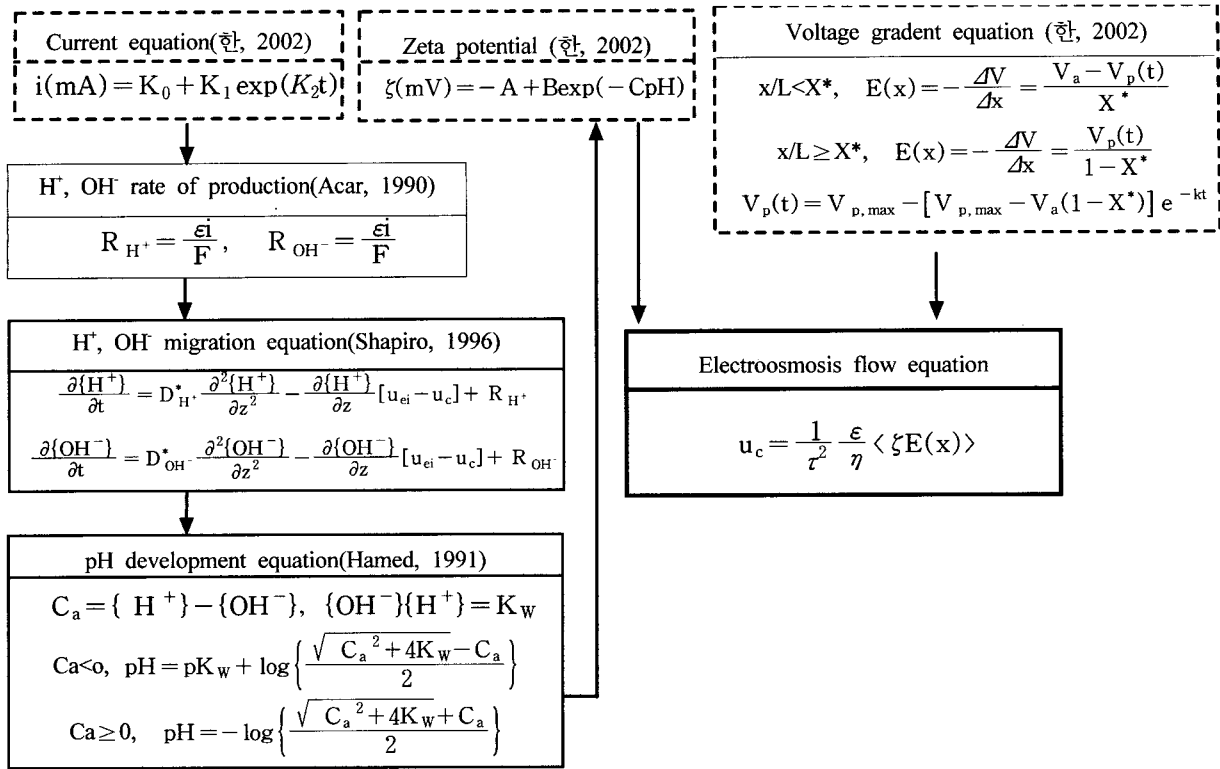


Fig. 3. Equation relation of the HERP

### 3.2.1 지배 방정식의 유한차분 기법

주 이동 지배 방정식을 풀기 위해 Crank-Nicholson 유한차분 기법이 사용되었다. Shapiro 방정식 (14)의 유한차분 근사 기법은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{C_i^{t+\Delta t} - C_i^t}{\Delta t} = \frac{D^*}{2} \left\{ \left( \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta x^2} \right)^{t+\Delta t} + \left( \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta x^2} \right)^t \right\} - \frac{K}{2} \left\{ \left( \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{\Delta x} \right)^{t+\Delta t} + \left( \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{\Delta x} \right)^t \right\} \quad (18)$$

여기서,  $K = V - \frac{z_i F D_i^*}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial z}$

### 3.2.2 pH 분포 산정

{H<sup>+</sup>}와 {OH<sup>-</sup>}의 두 물질의 이동은 중성화 반응을 고려하여 적용되어야 한다. 강산-강염기 반응만인 경우에 다음의 관계가 적용된다.

{H<sup>+</sup>}의 이동

$$\frac{\partial \{H^+\}}{\partial t} = D_{H^+}^* \frac{\partial^2 \{H^+\}}{\partial z^2} - \frac{\partial \{H^+\}}{\partial z} [u_{ei} - u_c] + R_{H^+} \quad (19)$$

{OH<sup>-</sup>}의 이동

$$\frac{\partial \{OH^-\}}{\partial t} = D_{OH^-}^* \frac{\partial^2 \{OH^-\}}{\partial z^2} - \frac{\partial \{OH^-\}}{\partial z} [u_{ei} - u_c] + R_{OH^-} \quad (20)$$

중성화

$$\{OH^-\}\{H^+\} = K_w \quad (21)$$

유효확산계수, 전기이동성, 각각 이온반응이 동일하다고 가정하여 식 (19)와 식 (20)은 결합하여 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_H^* \frac{\partial^2 C_a}{\partial z^2} - \frac{\partial C_a}{\partial z} [u_{ei} - u_c] + R_c \quad (22)$$

여기서, C<sub>a</sub>는 강산-강염기 산성도로 다음과 같이 표현된다.

$$C_a = \{H^+\} - \{OH^-\} \quad (23)$$

식 (21)과 식 (23)을 연립하여 이차 방정식으로 유도하고 이의 근을 구하면 다음 식 (24)와 식 (25)와 같다. pH는 C<sub>a</sub>와 물의 이온생성, K<sub>w</sub>로 직접 계산이 된다.

만약  $C_a < 0$ 이면

$$\text{pH} = \text{pK}_w + \log \left\{ \frac{\sqrt{C_a^2 + 4K_w} - C_a}{2} \right\} \quad (24)$$

이때  $C_a \geq 0$ 이면

$$\text{pH} = -\log \left\{ \frac{\sqrt{C_a^2 + 4K_w} + C_a}{2} \right\} \quad (25)$$

이로서  $C_a$  값은 이동방정식과 결합되어 pH로 전환될 수 있다.

### 3.2.3 비선형 전압포텐셜 강하의 고려

전기삼투 실험결과를 통하여 판단하면 초기 시료에서의 전압포텐셜 강하는 선형이었다가 이후 시간에 따라 비선형으로 증가하였다(한상재, 2002). 이러한 비선형 전압포텐셜 변화를 결합하기 위해 시간에 따른 전압포텐셜 강하와 전류의 함수를 입력하도록 하였다. 이때 전류의 변화는 지수함수식으로 표현되어 다음 식 (26)과 같다.

$$i(\text{mA}) = K_0 + K_1 \exp(K_2 t) \quad (26)$$

전압포텐셜 강하는 전압이 급격히 변화되는 지점에서 전압의 비선형 분포로부터 함수를 구하였다. 이 함수의 예가 Fig. 4에 있다. 일단 전압포텐셜 분포를 구하면 각 위치에서의 전압  $E(x)$ 는 다음 식으로 구할 수 있다.

$x/L < X^*$  일때

$$E(x) = -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{V_a - V_p(t)}{X^*} \quad (27)$$

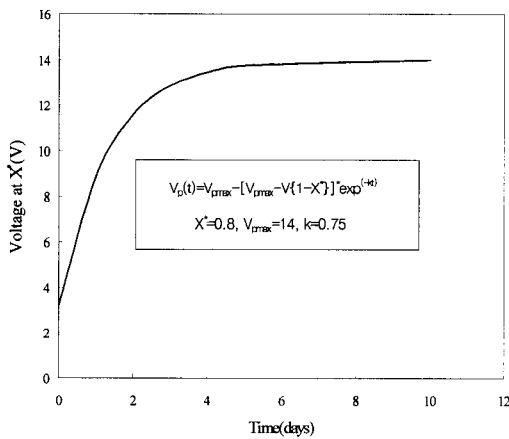


Fig. 4. Fit of empirical voltage to experimental data

$x/L \geq X^*$  일 때

$$E(x) = -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{V_p(t)}{1 - X^*} \quad (28)$$

### 3.2.4 전극경계에서의 pH

본 수치해석은 전기분해 반응으로부터 생성된 이온의 유입과 이동, 경계로부터의 이류와 확산 등을 고려하였다.

전기분해로부터의  $\{H^+\}$ 와  $\{OH^-\}$ 의 발생은 Acar 등 (1990)에 의하면 식 (10)과 같다. 이 식은 산성도 함수  $C_a$ 로 다시 쓸 수 있으며 전기분해 효율이 포함되어 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$R_e = R_{Ca}(\text{anode}) = -R_{Ca}(\text{cathode}) = \frac{i\varepsilon}{F} \quad (29)$$

여기서,  $R_e$  : 전기분해에 의한 pH 발현 속도,  $\varepsilon$  : 전기분해 효율

## 4. 전기삼투 특성 해석 프로그램(HERP)의 적용성

### 4.1 전극에서의 pH 발현

전기삼투 거동을 판단하는 가장 중요한 인자는 pH 값인데 이는 전극에서의 전기분해에 의해 발생된다. 전기분해 속도는 전류에 직접적으로 비례하기 때문에 전극 저수조에서의 pH 변화양상은 전류 변화에 민감하다. 이러한 관계는 전류와 시간의 관계식을 구함으로써 고려가 가능한데, 간극수 농도에 따른 일반적인 시간-전류관

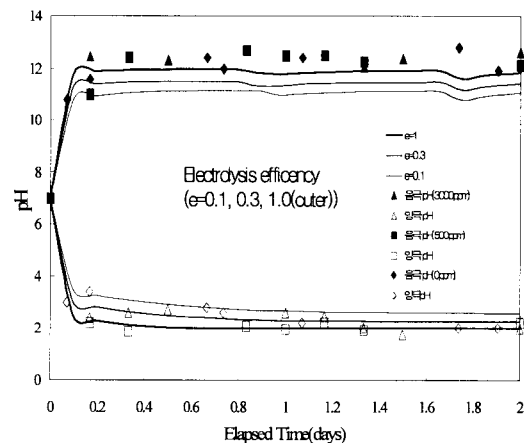


Fig. 5. Predictions of electrode reservoir pH by HERP; Comparisons to laboratory data and significance of electrolysis efficiency

Table 1. Value of modeled electrokinetic system from experimental data(한상재, 2002)

Item	Con.(ppm)	0	500	3000	Source
Con(M)		0	0.0024	0.0145	Experimental condition
Initial pH		5	5	5	Experimental data
Acid treatment (@Cathode)		-	0.05M, 100ml 7.8day	0.05M, 100ml 7.8day	Experimental condition
Voltage(V)		16	16	16	Experimental condition
Length(cm)		16	16	16	Experimental condition
Area(cm <sup>2</sup> )		78.5	78.5	78.5	Experimental condition
Voltage profile (V@0.8L)		$V_p(t)=13-9.8e^{(-0.24t)}$	$V_p(t)=14-10.8e^{(-0.75t)}$	$V_p(t)=14.7-11.5e^{(-0.83t)}$	Experimental data
Current profile (mA)		$i=0.7+14e^{(-0.58t)}$	$i=1.0+17e^{(-0.45t)}$	$i=0.9+22e^{(-0.4t)}$	Experimental data
Zeta profile (mV)		$\zeta=-13+40e^{(-0.39pH)}$	$\zeta=-7+14e^{(-0.21pH)}$	$\zeta=-2+15e^{(-0.7pH)}$	Experimental data

계 실험결과는 Table 1에 나타내었다.

프로그램에 의하여 초기 pH가 7인 전극 저수조의 pH 변화가 예측됐으며, 그 결과를 실험결과와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 이때 전기분해효율(e)이 환경의 영향이나 실제 전극분해 등으로 이론치보다 감소할 수 있을 것으로 예상되어 전기분해 효율을 0.1,에서 1.0으로 변화시켜 시뮬레이션을 했다. 그 결과 전기분해 효율이 증가할수록 전극 저수조에서 발현되는 pH 값은 극소·극대의 범위가 커지며 전기분해 효율이 감소되면 발현되는 pH는 작아지는 경향을 보이지만 그 상대적인 pH 차이는 1.5(pH) 정도이다. 한편 초기에 pH 7에서 시작되는 pH 발현은 수 시간 내에 극대, 극소로 확립되어 그 차이는 전기분해 효율에 큰 영향을 받지 않았다. 실험 결과와 비교할 때 전기분해 효율이 1.0 인근에서 실제 결과치의 발현 분포를 보임에 따라 전기분해 효율은 "1"로서 결정하였다.

#### 4.2 시료내의 pH 분포

pH 하한과 상한의 0.5pH 단위 변화에 대한 pH 분포의 예측이 시뮬레이션 되었는데 실험종료 후 12일 때의 실험 결과치와 프로그램 예측의 비교는 비교적 시료의 상한과 하한의 영향에 대하여 민감하지 않은 것으로 보여지나 pH 3.0과 pH 11.0일때 가장 근접함을 Fig. 6에서 볼 수 있다. 따라서 본 시료의 완충능력의 상한과 하한

의 경계치는 pH 3.0과 pH 11.0으로 정하였다.

#### 4.3 기본 입력상수의 결정

실험 환경 및 결과를 통하여 획득된 정보가 Table 1과 같이 정리될 수 있는데, 여기에서 추출되는 입력 파라메

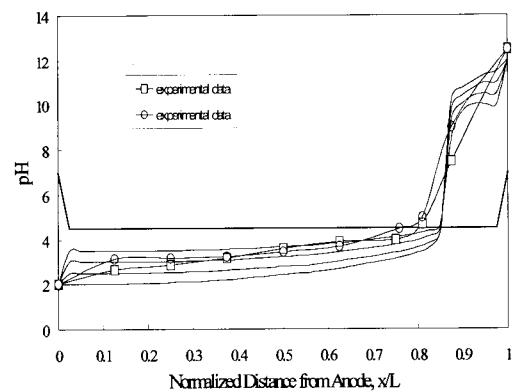


Fig. 6. Effect of adjustment in maximum and minimum pH bounds in soil, Comparison of pH profiles after 12 days of electrokinetic treatment(0, 500ppm)

Table 2. Program run code

Pore Water Concentration	Condition	Run code
0ppm	16V, 12days	EK0-RF
500ppm	16V, 12days	EK500-RF
3000ppm,	16V, 12days	EK3000-RF



타 외에, 전기삼투 현상을 예측하기 위해서는 민감도 분석에 의하여 규명된 기본 인자의 정확한 값을 필요로 한다.

이때 각각에 해당하는 값을 실험으로 구하여 파라메타를 정해야 하나, 비슷한 조건에서의 기존의 일반화된 값을 사용하기로 하였다.

수소이온확산계수 및 납이온 확산계수는 Acar(1996)가 사용한 값을 인용하였으며 간극반경 및 굴곡도는 Mitchell(1993)이 제시한 값을 적용하였다. 또한 이중층 두께는 Shang(1994)에 의해 제시된 방법으로 전해질의 농도를 고려하여 계산된 값을 적용하였다.

각 실험에서의 결과 예측과 인자 분석을 위한 프로그램 실행 계획 및 코드는 Table 2와 같다.

#### 4.4 프로그램(HERP)의 검증 및 비교

Hamed(1991)의 분석해와의 비교를 통하여 본 프로그램을 검증하고 그 결과를 통하여 본 수치해석 프로그램의 특징을 살펴보고자 한다.

입력치는 Hamed(1991)의 모델(Fig. 7 참조)에서 사용된 수치를 적용하였고 본 프로그램만의 입력치는 0ppm 일 때의 실험 입력치를 적용하였다.

우선, 전기삼투를 결정짓는 중요한 인자는 pH 분포이므로 각 시료 위치에서의 시간에 따른 pH 분포를 비교하면 Fig. 7과 같다.

Fig. 7을 통하여, Hamed의 분석 모델과 본 프로그램을 비교하면 우선, 시간에 따른 양극(+)부근에서의 pH 분포가 동일시간에 대해 본 프로그램이 더 낮은 값을 나

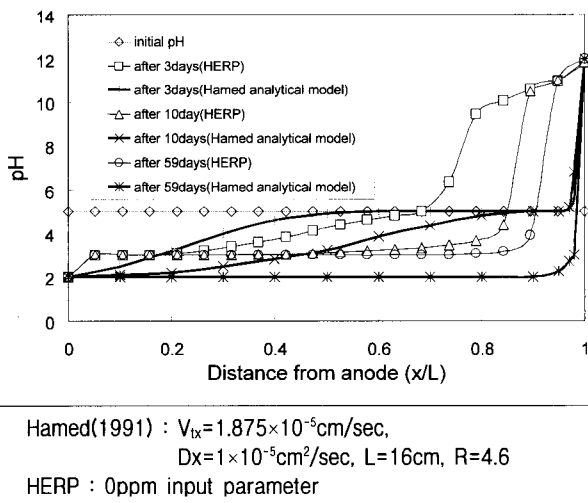


Fig. 7. Comparison HERP with Hamed(1991) analytical model

타내었으나 시간이 오래 경과되었을 경우 본 프로그램은 적정실험으로 흙의 완충능력을 고려하여 하한의 pH를 정하였으므로(한상재, 2002) 실제 시료의 pH 분포와 더 일치하는 특성을 보였다. 즉, Hamed의 분석해는 시료의 완충능력상 발현될 수 없는 최저의 pH 2.0 값을 나타내어 산성영역을 과대평가를 하는 것으로 판단된다.

또한 음극(-) 인근영역에서의 pH값은 Hamed의 분석해의 경우 시간에 따라 일정한 값을 나타낸 반면 본 프로그램은 시간에 따라 염기영역이 감소하는 특성을 나타내어 pH 발현 정도를 현실적으로 고려할 수 있음을 보여 준다.

#### 4.5 시뮬레이션 및 실험 결과와의 비교

##### 4.5.1 전기삼투 흐름 예측

Fig. 6과 같이 pH 분포를 나타내는 경우, 제타포텐셜이 pH에 의존적이므로 pH 분포의 변화는 흐름속도를 변화시킬 것이고 따라서 전기삼투 흐름속도는 시료의 각 위치에서의 평균  $\langle \zeta E_x \rangle$ 를 기초로 계산되어야 한다.

흙의 완충능력의 차이를 구현하기 위하여, 최대와 최소경계를 변화시켜 흐름에 미치는 영향을 Fig. 8에 시뮬레이션 하여 나타내었다. 초기에 여러 경우의 흐름속도는 비슷하지만 이는 초기 시료의 pH 분포가 5로 같기 때문이며, 이후의 흐름속도는 어느 정도 pH 경계상태에 민감한 양상을 보인다.

일반적으로 양쪽 전극 경계에서의 pH 값이 커질 때 전기삼투 배수량은 증가하며, 반대로 낮은 값을 가질 때는 전기삼투 배수량은 감소하는 경향을 보인다. 이는 낮은 pH일 때 제타포텐셜이 감소되어 전기삼투계수  $k_e$ 의

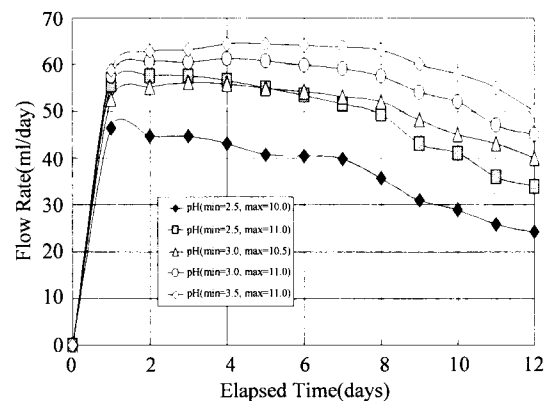


Fig. 8. Effect of adjustment in maximum and minimum pH bounds in soil, comparison of computed electroosmotic flow rate

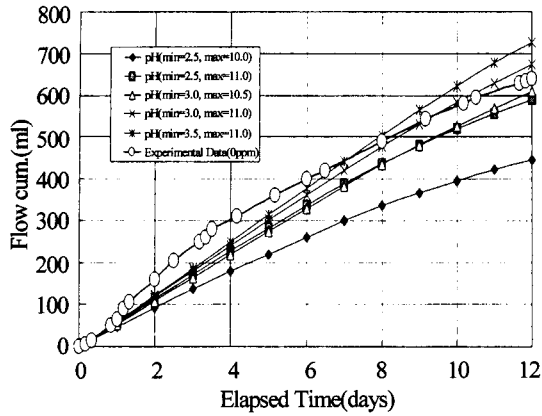


Fig. 9. Effect of adjustment in maximum and minimum pH bounds in soil, comparison of computed electroosmotic flow volume[EK0-RF]

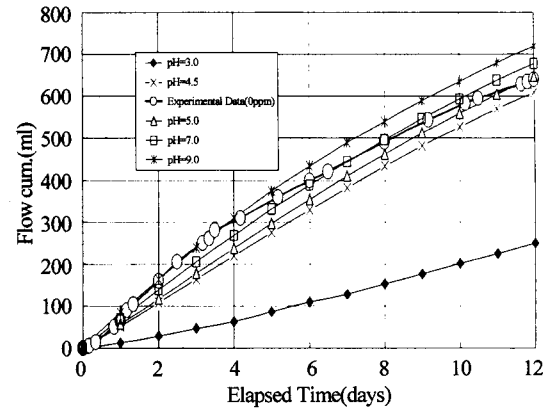


Fig. 10. Effect of initial pH on predicted electroosmotic flow volume(0ppm)[EK0-RF]

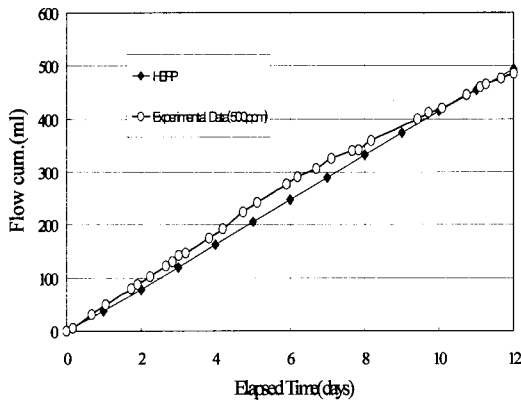


Fig. 11. Comparison of electroosmotic flow(500ppm)[EK500-RF]

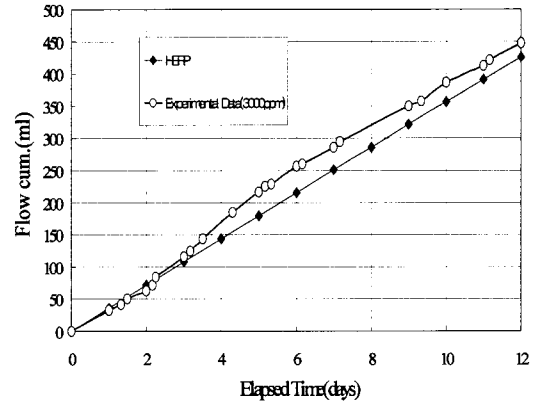


Fig. 12. Comparison of electroosmotic flow(3000ppm)[EK3000-RF]

감소를 유발하기 때문이다.

이는 시료의 산성에 대한 완충능력이 클수록, 즉 낮은 pH로 떨어지지 않을수록 전기삼투 배수량이 증가함을 의미한다. 이때 0ppm일 때의 전기삼투 흐름량에 대한 실험 결과치와의 비교를 Fig. 9에 제시하였다. 실험치의 분포는 예측치에 비하여 초기에 속도가 빠르게 진행되었으나 후반기에 들어 예측치와 유사한 경향을 보여 pH의 상한과 하한을 3.0에서 11.0으로 한 경우와 비교적 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

한편 초기 시료의 pH가 변화할 때 흐름에 미치는 영향을 시뮬레이션 하여 Fig. 10에 나타내었다. 흐름속도는 초기 pH가 높은 경우 더 높고 낮은 초기 pH인 경우에는 작은 값을 보인다. 또 시간에 따라 흐름속도는 감소한다. 이는 흐름이 음극으로 갈 때 양극으로부터의 산이 흡으로 진입하여 제타포텐셜을 낮춘다. 따라서 흐름속도는 시간에 따라 감소하며 pH가 클수록 초기 제타포텐셜이 증가함으로써 발생하는 현상이다.

즉 흐름속도는 제타포텐셜 값으로부터 예측되는데 이는 pH의 함수이며, pH 분포특성은 경계조건이 비슷할 때 분포 결과 또한 비슷하므로, 흐름에 대해서 pH의 초기조건은 중요한 인자로 인식된다. 이와 같은 초기 및 경계조건을 적용하여 농도 500ppm과 3000ppm시의 전기삼투 배수량을 예측하면 다음 Fig. 11, Fig. 12와 같다. 일반적으로 실험결과와 비교할 때 잘 일치하는 결과를 보인다.

#### 4.5.2 전압경사의 영향

시료에 높은 전압을 가하면 흐름속도가 빨라지고 따라서 음극으로의 산전선 이동이 더욱 활발히 발생할 것이다. 이러한 예상을 본 모델에서 시뮬레이션 하기 위하여 전압의 크기 ( $V_a$ )를 바꿔서 실행하였다. 이때 위 Table 1에서 제시한 시간에 따른 전류 변화는 실험상에서 16V에서 측정된 것이므로, 가해진 전압에 대하여 옴의 법칙에 의해 전류는 비례적으로 증가한다고 가정하여 다음

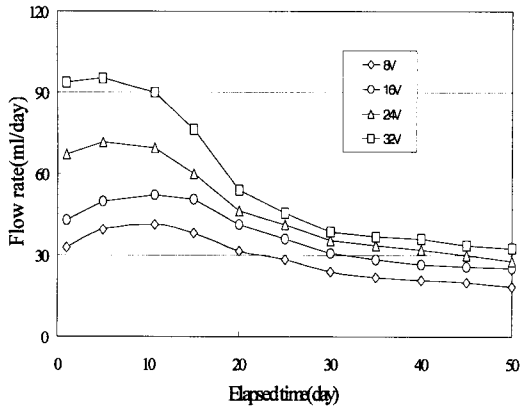


Fig. 13. Predicted effect of applied voltage on the flow rate (500ppm)

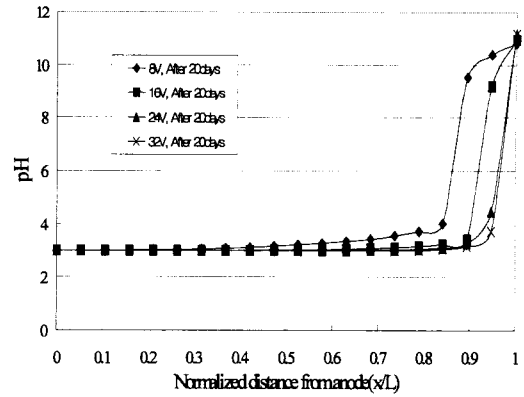


Fig. 16. Predicted effect of applied voltage on the pH profile after 20 days

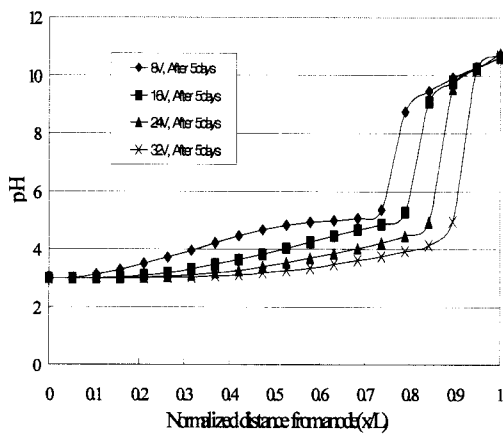


Fig. 14. Predicted effect of applied voltage on the pH profile after 5 days

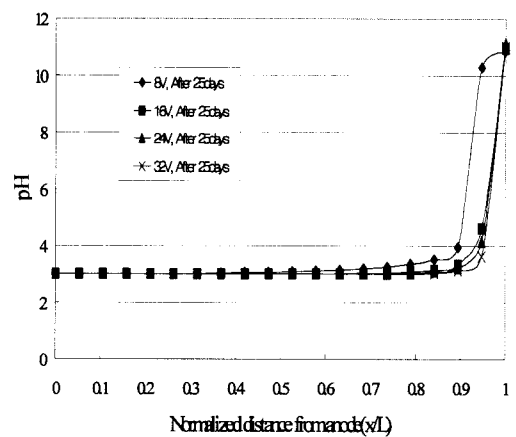


Fig. 17. Predicted effect of applied voltage on the pH profile after 25 days

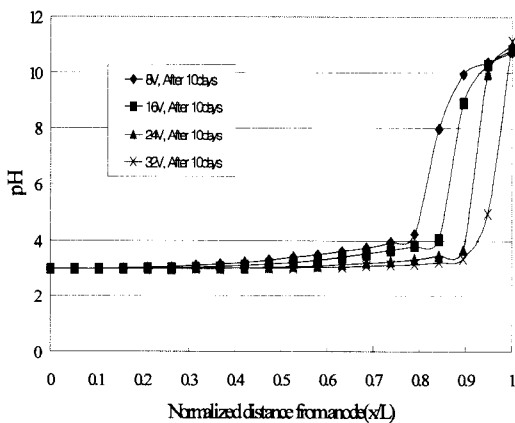


Fig. 15. Predicted effect of applied voltage on the pH profile after 10 days

식 (30)과 같이 조정되어 전류함수를 입력하였다.

$$\text{Current (mA)} = (V_a) / 16V \{ A + Be^{(-Ct)} \} \quad (30)$$

그 결과 전압에 따른 흐름속도의 변화를 Fig. 13에 제시하였다. 초기에 흐름속도는 가해진 전압에 비례하다가 대략 20일이 지난 후반기에는 전압에 큰 영향을 받지 않는 결과를 보인다. 20일 일 때의 흐름속도는 전압이 클수록 더욱 급격히 감소하여 이후 전압에 관계없이 완만한 형상으로 감소된다. 이는 대략 20일이 지나면 시료내의 수소이온 이동이 완료되고 이로서 제타포텐셜의 감소도 완료된 것이다.

Fig. 14~Fig. 17에서 보듯이 음극으로의 산의 이동은 전압이 클수록 빠르게 진행됨을 알 수 있으며 20일 이후의 분포는 가한 전압에 둔감하게 작용하여 시료내의 분포에는 큰 영향을 미치지 않는다. 따라서 오염토의 전기삼투 배수는 상대적으로 초반에만 효과가 있으며 후반기에는 큰 효과를 나타내지 않는다.

## 5. 결론

본 논문에서는 중금속 오염지반의 전기삼투 배수 현상을 규명하고 이를 예측하고자 하였다.

이를 위해 납으로 오염된 카올린에 대해 실내실험을 수행하여, 동전기 처리 동안 변화하는 시료내의 전압, 전류, 제타포텐셜, pH분포 등의 특성변화를 고려한 전기삼투 수치 해석 프로그램을 개발하였고 이를 실험 결과와 비교하여 각 현상을 예측하는데 도움을 주도록 하였다. 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 점성토 지반에 전기삼투 배수 적용시 시료 내 특성 변화 요인은 전기분해에 의한 pH 변화이다. 시료 내 pH의 변화가 발생하면 점토표면에서의 제타포텐셜과 시료 내 전도도 차이가 유발되어 전기삼투 흐름 속도를 시간과 위치에 따라 변화시킨다.
- (2) 지반에서 전기삼투 흐름은 시간이 경과함에 따라 감소되어 효율이 저하된다.
- (3) 전기삼투 배수량은 간극수의 전해질 농도가 증가할수록 감소한다.
- (4) 실제 지반에서 전기삼투를 적용할 때 간극수의 농도와 토질특성에 따라 제타포텐셜의 변화를 고려하여 전기삼투 흐름을 예측하여야 한다.
- (5) 시간에 따른 시료내에서의 전압, 전류 변화, 표면전하특성 등을 고려한 해석은 기존의 전기삼투 해석보다 더 정확한 예측치를 나타내었다.

## 참고 문헌

1. 김수삼, 한상재, 임성철(2000), "점성토 전기삼투 배수와 Zeta Potential의 상관성", *한국지반공학학회 논문집*, 제16권, 제6호, pp.69-77.
2. 한상재, 김수삼, 조용실(2002), "중금속 오염토의 Electrokinetic 정화시 토체의 전기화학적 특성의 모델링", *한국지반공학학회 논문집*, 제18권, 제1호, pp.49-57
3. 한상재, 김수삼, 오승록(2002), "토질 특성을 고려한 동전기 정화 시스템에서의 pH변화 해석", *대한토목학회 논문집*, 제22권, 제4-C호, pp.383-392
4. Acar, Y. B., and Alshawabkeh, A. N.(1996), "Electrokinetic remediation. II: Theoretical model." *J. of Geotechnical Engineering*, Vol.122, No.3, pp.186-196.
5. Acar, Y. B., Gale, R. J., Putnam, G., Hamed, J., and Wong, R. (1990), "Electrochemical processing of soils: Theory of pH gradient development by diffusion migration and linear convection." *J. Envir. Sci. and Health Part(a)*, Envir. Sci. and Engrg., 25(6), pp.687-714.
6. Eykholt, G. R., and Daniel, D. E.(1994), "Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil." *J. of Geotechnical Engineering*, Vol.120, No.5, pp.797-815.
7. Hamed, J., Acar, Y. B., and Gale, R. J.(1991), "Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics." *J. of Geotechnical Engineering*, ASCE, Vol.117, No.2, pp.240-271.
8. Hunter, R. J.(1981), *Zeta potential in colloid science*. Academic Press.
9. Kaya, A.(1998), "The Effects of Organic Fluids on Physicochemical Parameters of Fine-grained Soils." *Can. Geotech. J.*
10. Lewis, R. W., and Garner, R. W.(1972), "A finite element solution of coupled electrokinetic and hydrodynamic flow in porous media." *International J. for Numerical Materials in Engineering*, Vol.5, pp.41-55.
11. Lewis, R. W., and Humpheson, C.(1973), "Numerical analysis of electro-osmotic flow in soils." *J. of Soil Mechanics and Foundation*. ASCE, Vol.99, No.SM8, pp.603-616.
12. Menon, R. M., Hsu, C. N., and Yeung, A. T.(1996), "Experimental and modelling studies on electrokinetic extraction of lead from Georgia kaolinite." *Proceedings of The Second International Congress on Environmental Geotechnics*, Osaka, Japan, 5-8, Vol.2, pp.1039-1044.
13. Mitchell, J. K.(1993), *Fundamental of soil behavior*. 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., pp.340-370.
14. Shang, J. Q., Lo, K. Y., and Quigley, R. M.(1994), "Quantitative determination of potential distribution in Stern-Gouy double-layer model." *Can. Geotech. J.*, 31, pp.624-636.
15. Shapiro, A. P.(1996), "Electrokinetic modeling." *Topical Report for Tasks*, Monsanto company. DOE Contract Number, DE-AR21-94MC31185.
16. Wan, T. Y., and Mitchell, J. K.(1976), "Electro-osmotic consolidation of soils." *J. Geotech. Eng. Div.*, ASCE, 102(5), pp.473-491.
17. Yeung, A. T., and Mitchell, J. K. (1993), "Coupled fluid, electrical and chemical flows in soil." *Geotechnique*, 43, No.1, pp.121-134.

(접수일자 2002. 10. 8, 심사완료일 2003. 1. 20)