

Cu, Pb, 및 Cd로 오염된 토양의 동전기적 방법에 의한 제거에 있어 중금속 종이 미치는 영향

신 현 무 · 윤 삼 석*
경성대학교 건설환경공학부 · 부산광역시 남구청
(2003년 10월 28일 접수; 2004년 1월 20일 채택)

Effect of Heavy Metal Species on the Removal of Cu, Pb, and Cd Contaminated Soils Using Electrokinetic Process

Hyun-Moo Shin and Sam-Seok Yoon*

Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea

*NamGu District Office, Busan 608-701, Korea

(Manuscript received 28 October, 2003; accepted 20 January, 2004)

Three kinds of toxic heavy metals, such as lead, copper, and cadmium, existing abundantly in contaminated soils were selected to investigate pH change, electroosmotic flow, and the removal rate in the application of electrokinetic process. In the change of pHs, they reached to about 12 and 2 at each cathodic and anodic region, respectively, and maintained for reaction being proceeded. Electroosmotic flow rates were not influenced by the kind of metal species but by electropotential gradient. On the soils contaminated by each metal, the removal rate of Cd was the fastest among three as in the order of Cd>Pb>Cu. While on the soils contaminated by mixed metal species, Cu was the fastest. Metal species transported by electrokinetic processes were distributed in between 0.9 and 1.0 of normalized region. In the case of soils contaminated by one kind of metal, the relative concentrations of Pb and Cd estimated in between normalized region 0.9 and 1.0 were 5.2 and 5.7, respectively.

Key Words : Electrokinetic remediation, Heavy metal, Electroosmosis, Contaminated soil

1. 서 론

산업, 준설, 광산, 핵 등의 폐기물에 대한 부적절한 취급과 처분으로 인하여 토양은 심각하게 오염되어 있으며¹⁾ 전국적으로 1,000여 개소에 달하는 휴·폐 광산 및 약 900여 개소의 불량 매립지와 같이 토양오염의 문제가 발생할 가능성이 높은 지역만도 2,402~7,256개소에 72,682~73,671천m² 이상인 것으로 알려지고 있다.²⁾

미국의 경우, 1200개소의 오염지역이 처리를 위한 국가우선순위(NPL : National Priority List)에 등재되어 있으며, 이들 중 약 63%가 Cd, Cu, Pb, Hg,

Ni, 및 Zn와 같은 유해성 중금속으로 오염되어 있다.³⁾ 예로서, Pb는 오염지역의 15%를, 이어서 Cr, Cd와 Cu가 각각 11, 8, 그리고 7%를 차지하는 바와 같이 중금속 오염은 중요한 문제이다.

특히, 우리나라의 경우 과거 각종 지하자원을 공급하던 탄광 및 대형금속 광산을 비롯하여 군소 광산이 1970년대 이후 채광가능 자원의 고갈, 채산성 악화 등의 이유로 휴·폐광이 되어 적절한 처리나 대책이 없이 그대로 방치되고 있었으며, 또한 제련 과정에서 발생된 광미(tailings)량도 대단한 규모로 추정되고 있다.⁴⁾ 이와 같이 막대한 량의 폐광채 및 광미는 고농도의 Pb, Cu, Cd와 같은 유해 중금속을 복합적으로 함유하고 있어 지속적인 토양 및 지하수 오염원으로서의 역할을 하게 되므로 적절한 관리 및 처리가 요구된다.

이러한 중금속 오염토양의 정화, 복원 방법으로는

Corresponding Author : Hyun-Moo Shin, Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea
Phone : +82-51-620-4736
E-mail : hshin@star.ks.ac.kr

토양세척처리(soil washing treatment), 용매 세척방법(soil flushing), 동전기 정화기술(electrokinetic remediation treatment), 화학적 추출(chemical extraction), 열탈착 처리법(thermal desorption treatment), 고형화(solidification) 및 안정화(stabilization) 등의 방법이 있다. 이들 각각의 기술들은 토양의 퇴적 형태에 따라 나타나는 수많은 유기 및 무기성 오염물질을 정화하는데 서로 장단점을 가지고 있으므로 복합적인 방법을 사용해야 효과를 높일 수 있다.⁵⁾ 광산 퇴적토와 같은 세립질 토양에 흡착된 이온성 오염물의 제거를 위한 방법 중의 하나로 동전기적 정화처리(electrokinetic remediation)가 제안되어 연구되고 있다.⁶⁾

동전기적 정화처리 공법은 전기삼투와 이온 이동 현상에 의하여 투수성이 매우 낮은 점성토로부터 오염물질의 제거를 할 수 있음이 알려져 있으며, 매립장 수평 및 연직차수, 지중내 오염물질 우회, 차수막 천공보수 등 적용성이 매우 다양하고 효과적인 방법으로서의 연구가 수행되어 왔다.⁷⁾

오염토양의 동전기적 정화처리법은 토양 내 전극을 삽입하여 전류를 통과시켜 오염물질을 토양입자로부터 탈착 후 간극수내 이온물질로 이동되게 한 후 전기장에서 제거할 수 있게 하는 것으로, 토양의 간극크기나 조직의 분포에 크게 영향을 받지 않기 때문에 기존의 양수펌핑 기법보다 세립토에서 물과 오염물을 더욱 효과적으로 이동시킬 수 있다. 특히 극성을 가진 오염물질의 제거에 매우 효과적이며 중금속, 방사능 물질, 페놀, TCE(trichloroethylene), 톨루엔(toluene) 등 유기 및 무기물질의 제거가 가능한 것으로 평가되고 있어, 향후 큰 잠재력과 다른 분야에의 응용가능성이 커지고 있다.⁸⁾

토양에 전압을 적용하면 여러 복잡한 전기화학작용이 발생한다. 이러한 특성 변화는 동전기적 정화처리 반응에 영향을 미치며 매체에서 이온 특성, 전기·수리화학적 전도성, 점토화학 등의 특성 계수들 간의 복잡한 상호반응에 의하여 총 시스템의 반응이 달라진다. 하지만, 지금까지의 연구는 단일 종의 중금속으로 오염된 토양에 있어서 이러한 전기·화학·수리의 복합 흐름에 의한 동전기적 정화처리 현상 해석을 위하여 주로 연구를 수행한 것에 불과했으며, 폐광산의 퇴적된 광미와 같이 다양한 중금속 종에 의하여 복합적으로 오염된 토양에 대한 동전기적 정화처리 기술 적용에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 폐금속 광산의 광미 및 퇴적토에서 특히 문제시되는 중금속 종인 Pb, Cu 및 Cd으로 오염된 토양에 대한 동전기 방법의 적용을 통하여, 야기될 수 있는 문제점 및 제거에 미치는

영향을 평가하여, 실제로 오염된 토양의 동전기적 정화를 위한 제반 자료를 얻고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

실험에 사용된 토양은 인근 야산에서 채취하여 협작물을 제거하고 풍건 시킨 후, 토양 입자의 입경 크기에 따른 분포를 알아보기 위해 2 mm 표준 체를 통과시켜 체 분석을 실행하였고, 토양 중의 수분 함량은 105 °C에서 2시간 동안 건조시킨 후 무게 차를 이용하여 측정하였다.⁹⁾ 토양의 water pH와 salt pH는 Shin¹⁰⁾이 제시한 절차에 따라 측정하였으며, 토양 유기물함량은 준비된 시료에 25 % 질산암모늄 용액을 가한 후, 850 °C로 가열된 전기로에서 30분 동안 소각시킨 후 무게 차를 이용하여 측정하였다. 토양입자의 비 표면적은, BET(Quantachrome NOVA 2200)을 사용하여 측정하였으며, 토성은 체분석 및 침강법을 통하여 토양의 모래, 실트, 점토의 % 함량을 구한 다음, 토양 삼각도 분류법(U.S Department of Agriculture)에 따라 판단하였다.

토양의 기본 물성치와 화학적 구성성분을 분석한 결과 토성은 loamy sand이며, 수분함량은 4.93 %, pH는 4.9~5.3의 범위로 약산성의 토양이며, water pH가 salt pH에 비해 높게 나타났다. 유기물질의 함량은 6.01 %, 비 표면적은 61.16 m²/g 으로 나타났다.

2.2 실험장치

본 연구에 사용된 E/K 정화 실험장치는 Fig. 1에 도시된 바와 같이 실험 세트와 유출액을 저장 및 측정할 수 있는 메스실린더, 전기회로, 전원공급장치, 그리고 유입, 유출액의 pH를 측정할 수 있는 pH 메타 등으로 구성되어 있다. 실험장치는 전기적 절연과 측면에서의 압력을 견딜 수 있는 5 mm 두께의 아크릴 판 재질을 사용하였으며, 장치는 너비 10 cm, 높이 15 cm, 그리고 길이 29 cm의 규격을 가지며 양쪽 수조 내 전극의 간격은 16 cm로 하였다.

실험에 사용된 전극은 가격이 저렴하고 널리 이용되는 흑연전극과 전기분해반응에 의한 화학적 활성이 적은 백금-티타늄 전극을 사용하였다. 음극에 사용된 흑연전극은 지름 0.5 cm, 길이 16.5 cm의 막대형으로 전극 10개를 홀더를 사용하여 고정하였다. 또한, 여과지와 플라스틱 망으로 구성된 스크린을 설치하여 토양시료 투입부와 양쪽 수조를 분리하였다. 여과지는 이온성 물질의 투과는 원할 하도록 하고 토양 시료 등 입자상 물질은 수조내 유입을 막기 위하여 사용되었으며, 플라스틱 망은 여과지를 지지하는 역할을 한다.

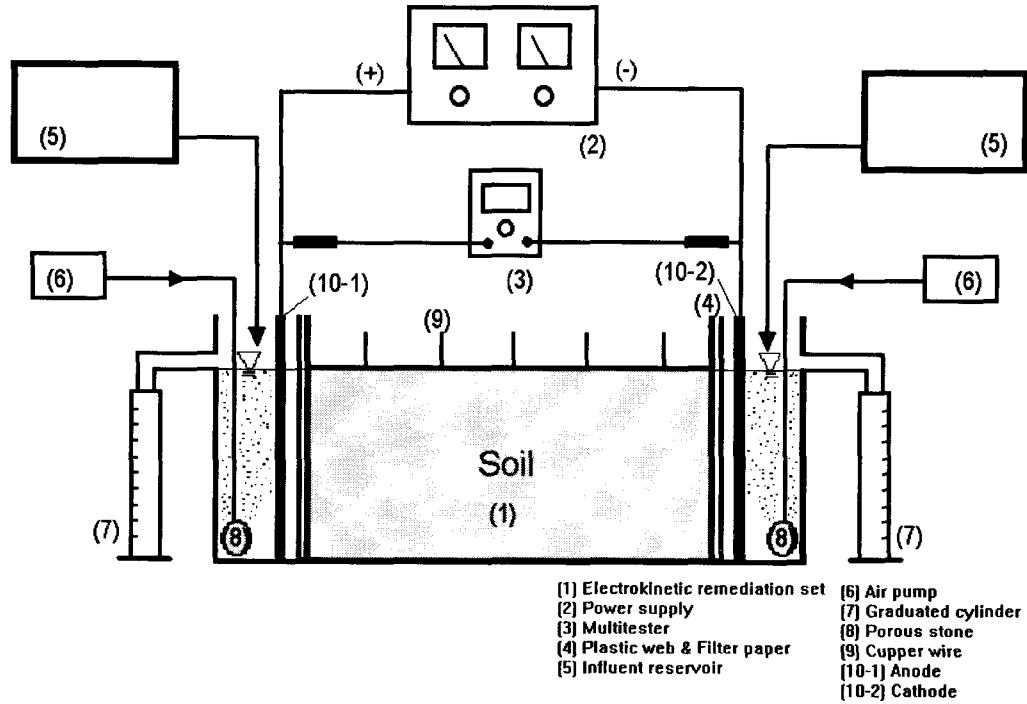


Fig. 1. Schematic diagram of the electrokinetic process.

전력의 공급은 직류 출력전압은 0~600 V까지, 전류는 0~200 mA까지 조정이 가능하도록 제작된 것을 사용하였다. 본 연구에서는 전기분해산물의 생산율을 일정하게 하고, 그에 따른 경계 층에서의 화학적 분석을 간편하게 하기 위하여 정전류 조건을 선정하였다.¹¹⁾ 그리고 토양 시료에서는 위치별 전압을 측정하기 위하여 얇은 구리판을 사용하였다.

그리고 동전기학적 세트 속에 투입되는 시료는 압밀도구를 사용하여 일정한 압밀을 얻은 것을 사용하였다.¹²⁾

2.3 실험방법

동전기적 정화실험결과에 영향을 주게되는 영향인자 중 토양을 오염물질의 농도는 앞서 행하여진 평형흡착실험 결과를 참고로 결정되었으며, 이 값은 모두 토양시료의 CEC(cation exchange capacity) 값 이하로 설정하였다. 오염물질의 농도는 다음과 같다.

- ① 단일중금속(Pb : 1,008 mg/kg, Cu : 104 mg/kg, Cd : 76 mg/kg)
- ② 혼합중금속(Pb : 345 mg/kg, Cu : 87 mg/kg, Cd : 21 mg/kg)

동전기적 정화실험은 Table 1에 정리된 바와 같

이, Pb, Cu, Cd 및 이들의 혼합용액(mixture)으로 오염시킨 4개의 시료에 대하여 수행하였다. 또한, 공급전류는 100 mA 정전류의 조건에서 수행하였고 장치의 운전은 4일 동안 지속하였다. 실험 중에는 공급전압, 시료 내에서의 전압, 양쪽 수조의 pH, 전기삼투유량 등이 측정되었고 가동시간 이후에는 토양시료를 8 개의 section으로 자른 후 각 section에 대하여 토양의 pH, 함수율, 오염물질 잔류량 등을 분석하였다.

2.4 분석방법

본 실험에서 중금속(Cu, Pb, Cd)은 AAS(Atomic

Table 1. Experimental conditions for electrokinetic reactions

Classification	Duration (day)	Voltage (V)	Current (mA)	
Electrokinetic remediation of spiked soils	Pb	4	-	100
	Cu	4	-	100
	Cd	4	-	100
	Mixture	4	-	100

absorption spectrophotometer: GBC 909PBT, Australia)를 사용하여 분석하였으며, 토양 중의 총 중금속 함량은 Delfino 등이 사용한 방법과 같이 왕수(질산 : 염산 1 : 3(V/V))를 이용한 완전 분해법으로 분석하였다.¹³⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 변화

본 연구를 위해 인위적으로 오염시킨 토양의 중금속 농도는 각각 Pb 1,008mg/kg, Cu 104 mg/kg, Cd 75 mg/kg이었으며, 또한 세 가지 중금속을 혼합한 경우의 농도는 Pb 345 mg/kg, Cu 87 mg/kg, Cd 21 mg/kg 이었다.

Fig. 2에서는 증류수(DDW)로 포화시킨 후, 100 mA의 정 전류를 공급하여 동전기적 정화 실험에 따른 수조내의 pH 변화를 나타내고 있다.

그림에서 보는 바와 같이 실험초기 양쪽 수조내의 pH는 5.76이었지만, 반응기 가동 1시간 후 음극에서는 pH가 11~12로 상승하였으며, 2~4시간이 경과하였을 때 대체적으로 11.6~11.8 범위의 일정한 값으로 나타났다. 반면에 양극 수조에서는 1시간 운전후의 pH는 3.1로 나타났고, 이후 2~4시간 경과에 따라 2.5~2.9의 낮은 pH로 변화되었다. 양쪽 수조에서의 최대 pH는 9시간대에서 11.9로 나타났다. 유입수와 유출수의 pH 변화는 반응진행 초기 수 시간 동안 대부분 발생하였으며 그 이후에는 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이러한 pH 변화는 물의 전기분해에 의하여 양극에서 발생하는 H⁺ 이온과, 음극에서 발생하는 OH⁻ 이온에 의하여 일어난다. 이는 Hamed et al.¹⁴⁾, Ugaz¹⁵⁾, Acar et al.¹⁶⁾의 연구결과에서도 같은 현상으로 나타났다. 또한 반응완료 후, section별 절취한 각 시료에 대하

여 오염토의 pH 분포는 Fig. 3에 나타난 바와 같다. 양극 부근에서 절취한 시료의 pH는 3~4를 유지하고 있으며 Pb, Cu, Cd 등 단일종에 의해 오염된 시료의 경우에는 음극부근에서 pH 5~6까지 증가하였으나, 혼합종(Pb, Cu, Cd)에 의해 오염된 시료는 음극 부근에서도 pH 4 정도를 유지하고 있다. 이는 양쪽 전극에서 시간경과에 따라 양극부의 산성범위가 넓어지며 상대적으로 음극부의 염기성 범위가 좁아지게 되었기 때문이다.

pH의 변화는 전기삼투 현상에 의하여 간극수의 흐름이 양극에서 음극으로 발생하며, 또한 전기분해에 의해 생성된 H⁺ 군의 산성 전선은 극성에 따라 음극(-) 방향으로의 이동에 따른 것이다. 또한 음극에서 생성된 OH⁻ 군의 염기 전선은 양극방향으로 진행은 하나, 산성 전선의 이동성이 염기 전선의 이동성보다 상대적으로 크다는 것을 알 수 있다. 이는 Alshawahkeh 등¹⁸⁾이 주장한 바와 같이, 수소 이온의 이동성이 수산이온의 이동성 보다 약 1.76배(H⁺의 확산계수 $93.1 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{sec}$, OH⁻: $52.8 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{sec}$)정도 크기 때문에, 결과적으로 산성 전선이 염기 전선보다 빨리 이동하게 된다. 따라서 가동시간의 경과로 인해 음극에서 생성된 염기 전선의 이동이 지체되며 산성 전선이 토양의 화학작용을 지배하게된다. 이와 같은 H⁺과 OH⁻ 군의 전선이 만나는 전단지역은 Fig. 3 에서 갑작스런 변곡점이 발생하는 음극 쪽 약 90 % 지점에서 형성된 것으로 판단된다.

3.2 전기삼투에 의한 배수량

중금속으로 오염된 모사토양에 대하여 100 mA의 정전류를 공급하여 반응에 따른 배수량 변화를 다 음 Fig. 4에 도시하였다. 전기삼투현상에 의해 토양 입자의 간극수는 양극에서 음극으로 흘러 유출된다.

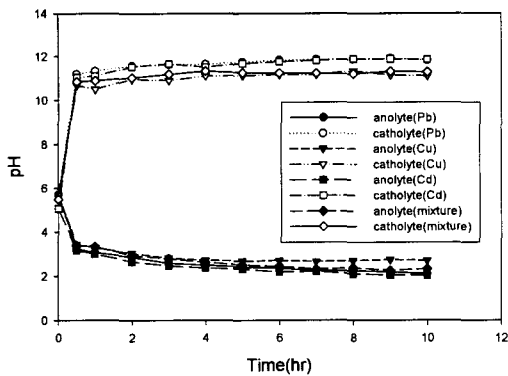


Fig. 2. Changes in pH for electrolytes with operation of E/K process.

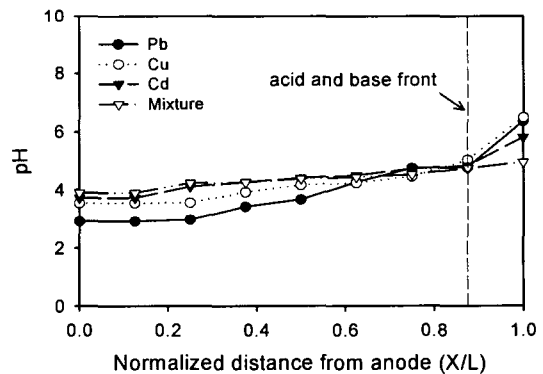


Fig. 3. Normalized distribution of pH along the soil specimen.

반응기 운전에 따른 배수량은 Pb와 Cu의 경우에 96시간 경과 후 누적 배수량은 약 5.5 l로 나타났으며, Pb, Cu, Cd 혼합용액과 Cd의 경우는 약 3 l로 나타났다. 여기서 나타난 중금속 종류에 따른 배수량의 차이는 중금속 화학종이나 모사토양 중 농도의 영향 때문은 아니라고 판단된다. 본 연구를 위해 인위적으로 오염된 토양의 중금속 농도는 Pb이 1,008 mg/kg, Cu가 104.8mg/kg, 그리고 Cd은 75 mg/kg이었다. 또한 세 가지 중금속을 혼합하는 경우에는 Pb이 345 mg/kg, Cu가 87 mg/kg, 그리고 Cd은 21 mg/kg 이었다.

이와 같이 비록 모사토양 중 중금속 농도는 Pb>Cu>Cd 순으로 나타났지만, 이는 간극수에 이온화되어 있는 농도가 아니므로 전기 삼투현상에 미치는 영향은 적다고 볼 수 있다. 반면에 공급 전압을 고려해 볼 때, 반응 약 30분 후 Pb와 Cu는 각각 130 V와 150 V로 Cd과 Pb, Cu 및 Cd 혼합물에 대한 오염물이 나타내는 전위인 100 V에 비하여 높은 값을 나타내었다. 또한, 반응시간의 경과에 따른 전위도 Pb와 Cu의 430 V와 400 V에 비하여, Cd과 혼합오염물의 경우에는 보다 낮은 350 V와 300 V를 나타내었다. 즉, 전기삼투현상은 전기 경사에 의하여 유체의 이동이 발생하는 것으로, 간극 크기에는 좌우되지 않으며, 흙의 종류, 함수비, 이온종류, 간극 유체의 이온농도에 따라 변한다.¹⁹⁾

일반적으로 토양에 전류를 가하게 되면, 양극에서 생성된 H⁺은 음극으로의 이동에 의해 토양입자 표면 확산층의 크기에 증가를 가져오게 되며, 제타전위는 감소하게 된다. 따라서 전기삼투계수 식(2)에서와 같이 전기삼투계수(k_e)는 감소하게 되며, 결과적으로 전기삼투에 의한 흐름량 또한 감소하게 된다.²⁰⁾

전기 삼투계수(coefficient of electroosmotic hydraulic conductivity)는 다음 Helmholtz-Smoluchowski 이론 및 식 (1)과 같이 정리할 수 있다.

$$k_e = -\frac{\epsilon \cdot \zeta}{\eta} = -\frac{D \cdot \zeta \cdot n}{\eta} \quad (1)$$

여기서, ϵ 은 진공상태에서 투과성이고, η 는 점성계수이다.

식(1)에 의하면 k_e 는 간극의 크기와는 무관함을 알 수 있다. 전기 삼투계수는 토양내의 간극크기나 조직의 분포에 크게 영향을 받지 않기 때문에 토양의 종류에 따라 큰 차이가 없고, 대부분의 토양에 대하여 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ (cm/V·sec)의 분포를 보여 크기는 10^1 배의 범위 내에 속한다. 그러나 투수계수는 다공성 매질의 조직, 간극 그리고 이의 분포

에 의하여 큰 영향을 받게 되므로 사질토와 점성토 사이에는 $10^{-3} \sim 10^{-11}$ cm/sec의 분포를 보여 크기는 10^7 배 정도로 큰 변화를 나타낸다.

Darcy의 법칙을 적용하면 식 (2)을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$qA = ke \cdot ie \cdot A \quad (2)$$

여기서, ie 는 전기 포텐셜 경사로서, $\Delta E/\Delta L$ 이며, 식(2)에 따르면 전기 삼투유량은 공급되는 전기 경사와 전기 삼투계수의 함수이며 이 두 항 모두가 각각 변화 가능한 변수이므로 토양내 전기 삼투유량에 대한 고찰은 매우 힘들게 된다. 특히 정전압 조건으로 행하여진 한¹⁹⁾과 정⁷⁾의 연구결과에서와는 달리 정전류 조건으로 행하여진 Acar et al.^{21,22)}와 본 연구에서는 전기 삼투 흐름의 감소현상은 나타나지 않고 일정한 발생량을 보였다. 전기 삼투계수의 향만을 생각한다면 시간의 흐름에 따라 간극수 내 전해질의 고갈과 pH 변화에 따른 확산 이중층의 축소에 의하여 전기 삼투계수가 감소하게 되고 이로 인해 전기 삼투유량 또한 감소하게 되겠지만 전해질의 감소에 따른 전기 전도도의 감소 즉 저항의 증가는 전기 경사의 증가를 발생시키게 된다. 따라서 전기 삼투계수 향의 감소분은 전기 경사의 증가분에 의하여 감쇄되므로 전체적인 전기 삼투유량은 일정하게 발생되게 되는 것으로 판단된다.

3.3 중금속 농도분포

Fig. 5 에서는 운전이 끝난 후, 토양시료를 8개의 section으로 절취하여 분석된 농도분포를 나타내고 있다. 단일 중금속종으로 오염된 토양에 대하여 오염농도를 분석한 결과, 먼저 Fig. 5(a)를 살펴보면 금속종별로 비록 작은 차이는 있지만, 양극으로부터 일반화된 거리의 0.75정도까지 대부분 일정한 농도 분포를 보이고 있다. 일반화된 거리 0.75에서 Pb는

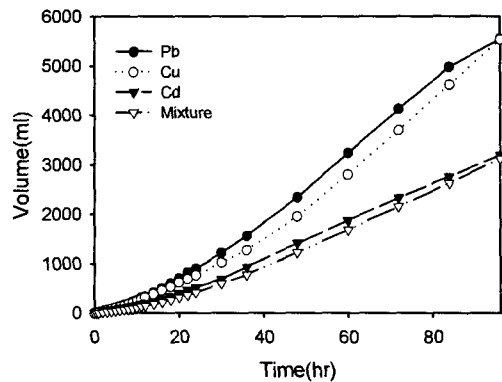


Fig. 4. Cumulated volume of discharge over time.

약 20 %, Cu는 약 40 %, Cd는 약 10 % 정도 잔존하고 있으며, 대부분의 중금속들이 음극으로 이동하였음을 알 수 있다. Fig. 5(b)는 세 가지 중금속을 혼합한 용액에 의해 오염된 토양에 E/K 정화실험을 행한 후, 시료 내 중금속의 잔류농도분포를 나타내었다. 이 그림에서는 단일 금속종에 대하여 얻은 결과와 다소 작은 차이는 있지만 Fig. 5(a)의 단일종과 동일한 분포를 보이고 있으며, 양극으로부터 일반화된 거리의 0.75에서 초기농도에 대한 Pb 50 %, Cu 40 %, Cd 10 % 정도 잔존하고 있어, 50 % 이상 음극으로 이동 및 축적되었음을 알 수 있다.

이와 같이 토양매체로부터 제거된 중금속종의 제거율은 단일종의 경우 Cd>Pb>Cu 순으로 나타났으며, 혼합종의 경우는 Cd>Cu>Pb 순으로 나타났었다. 이는 앞에서 연구된 흡착 실험의 결과와 반대의 결과이며, 탈착반응이 흡착반응의 역반응인 것을 고려하면 비슷한 결과로 나타난 것으로 판단된다. 음극방향으로 이동한 단일 및 혼합중금속의 대부분은 일반화된 거리 0.9와 1.0사이에 분포하고 있으며, 음극수조에 인접한 1.0의 지점에서는 초기농도에 대한 잔류 농도 비(C/C_0)가 단일종에서 Pb의 경우는 5.2, Cu는 5.3, 그리고 Cd은 5.7로 나타났고, 혼합종에서 Pb의 경우는 4.3, Cu는 5.3, 그리고 Cd은 4.5로 나타났었다.

이상의 결과에서 살펴보면, 단일중금속종에서는 Cd이, 혼합중금속종에서는 Cu가 이동성이 가장 높음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 단일 및 혼합중금속종을 두 가지로 분류한 실험에서 모두 음극방향으로의 유출수 내 중금속의 농도가 검출한계 미만으로 나타날 만큼 매우 낮은 농도로 나타났었다. 이는 대부분의 중금속이 음극 주변에서 농축된 것

으로 판단된다. 그러므로 정화실험중 전기분해 반응에 의해 음극에서 생성된 OH는 양극에서 생성된 H^+ 에 의해 중화가 일어나지만, 과잉 생성된 OH에 의해 음극 주변은 높은 pH를 나타내게 된다. 이러한 OH은 양극 쪽에서 이동된 양이온성 금속 이온(Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+})과 반응하여 수산화 금속 침전물을 생성하게 된다.¹⁹⁾

또한, OH에 의한 토양표면의 음(-)전하 밀도가 증가하게 되어, 양이온 금속 흡착이 증가하게 된다. 이러한 것은 토양에 대한 중금속 흡착의 결과에서 잘 설명되고 있다. 따라서 시간의 경과에 따라 음극 부근으로 이동한 중금속은 음극 주변에 축적되게 된다. 이러한 복합적 효과에 의해 발생되는 침전물의 생성은 전기전도도의 감소를 가져온다.²³⁾

이와 같은 금속 이온의 침전은 토양 및 간극수의 pH, 그리고 오염물질의 농도에 따라 달라지는데, 중금속의 수산화 침전물은 pH_p (침전 pH)에서 최대가 되며 농도가 증가할수록 증대된다. 또한, 토양 내에서의 중금속의 흡착 및 잔류되는 정도는 토양의 pH_{zpc} (point of zero charge) 및 완충능력에 의해 좌우된다. 즉, 토양의 pH가 pH_{zpc} 보다 낮은 경우, 토양표면은 양전하의 전하 밀도가 높게되어 양이온성 중금속의 흡착은 감소되는 반면, pH_{zpc} 보다 높은 경우는 반대로 음전하 밀도가 높은 관계로 중금속의 토양 흡착은 증가한다.

또한, 토양 내 중금속의 농도가 토양의 완충능력을 초과할 경우, 남아있는 중금속종은 M^{2+} , $M(OH)^+$, 또는 MCl^+ 등의 형태로 간극수 중에 존재하게 되고 OH 농도가 증가하면 수산화 침전물을 형성하여 토양표면에 덩어리 형태의 고형체를 형성하게 된다. 본 연구에서도 정화장치의 가동 결과, 최종단계에서

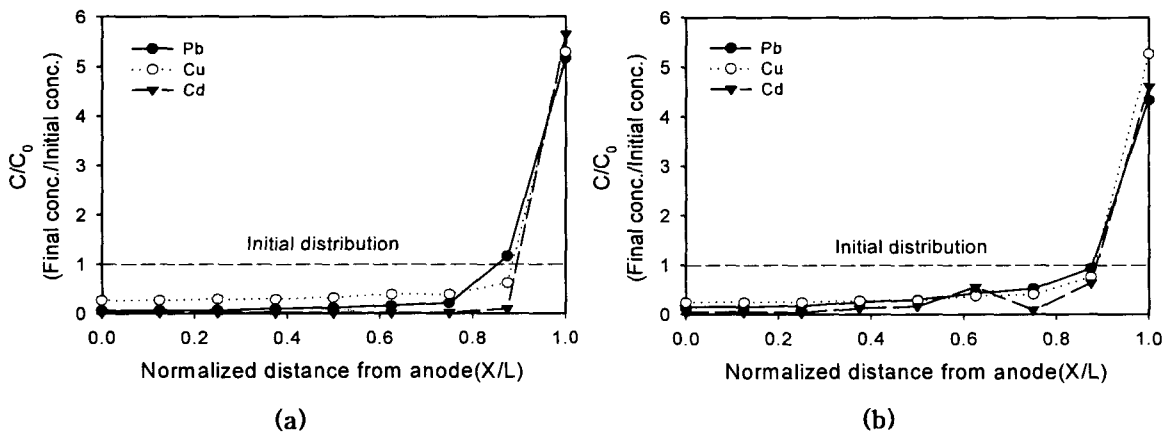


Fig. 5. Normalized distribution of heavy metals remaining in soils at the end of electrokinetic process operation.
 (a) contaminated by single element
 (b) contaminated by the mixture of elements

이러한 현상을 관찰할 수 있었다.

4. 결론

오염토양에 광범위하게 분포하고 위해성이 높은 중금속 종인 Pb, Cu, Cd를 선정하여, 각각 단일 중금속 종 및 세 가지를 혼합하여 오염시킨 토양에 대하여 동전기적 방법을 이용하여 중금속을 제거하였다. 이 때 중금속 종에 따른 pH의 변화, 삼투유량의 차이 및 제거율을 비교하였다. 동전기 반응의 진행에 따른 pH는 반응 1시간 내에 거의 평형상태에 도달하여, 최대 pH는 11.9 최소 1.99로 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 중금속 종에 따른 배수량은 Pb와 Cu의 경우에 96시간 경과 후 누적 배수량은 약 5.5 l였으며, Pb, Cu, Cd 혼합용액과 Cd의 경우는 약 3 l로 차이를 보였으나, 이는 중금속 종류나 농도의 영향 때문은 아니며 전위차에 의해 발생된 전기 삼투 현상 때문이라고 판단된다. 중금속 제거율은 Cd>Pb>Cu 순으로 나타났으며, 단일중금속종에서는 Cd가, 혼합중금속종에서는 Cu가 이동성이 가장 높음을 보여주고 있다. 음극방향으로 이동한 단일 및 혼합중금속의 대부분은 일반화된 거리 0.9와 1.0사이에서 분포하고 있으며, 음극구조에 인접한 1.0의 지점에서는 초기농도에 대한 잔류 농도 비(C/C₀)가 단일종에서 Pb의 경우는 5.2, Cu는 5.3, 그리고 Cd는 5.7로 나타났고, 혼합종에서 Pb의 경우는 4.3, Cu는 5.3, 그리고 Cd는 4.5로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2001학년도 경성 대학교 학술지원연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- 1) 정하익, 이용수, 우제운, 1995, 오염지반 및 지하수 정화기술에 관한 연구, 한국건설기술연구원 연구보고서, 1pp.
- 2) 환경부, 1999, 효율적인 토양오염조사 체계 구축방안에 관한 연구, 한국토양환경학회 보고서, 13-15pp.
- 3) Evanko, C. R. and D. A. Dzombak, 1997, Remediating of metals-contaminated soils and groundwater, Technology evaluation report, GWRTAC, 1-2pp.
- 4) 이동호, 박옥현, 1999, 폐금속광산 광미 및 주변 오염토양 세정에 관한 연구, 한국토양환경학회지, 4(2), 87-101.
- 5) 정의덕, 강신원, 백우현, 2000, 유기산 추출에 의한 철 폐광산 오염토양의 복원, 한국환경과학회

- 지, 9(1), 43-47.
- 6) Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh, 1993, Principles of electrokinetic remediation, J. of Environ. Sci. Technol., 7(13), 2,638-2,647.
- 7) 정하익, 1996, Electrokinetic 정화기술에 의한 오염지반내의 중금속 제거, 인하대학교 대학원 박사학위논문, 3-4pp.
- 8) Wittle, J. K. and S. Pamukcu, 1993, Electrokinetic treatment of contaminated soils, sludges and lagoons, Report to Argonne National Laboratory.
- 9) 이상화, 1999, 계면활성제를 이용한 유류로 오염된 토양의 세척, 경성대학교 대학원 석사학위 논문, 26pp.
- 10) Shin, H. M., 1995, Chemical behavior of selected toxic heavy metals in soils, Ph. D. Dissertation, University of Delaware, 36pp.
- 11) Acar, Y. B., R. J. Gale, G. Putnam and J. Hamed, 1989, Electrochemical processing of soils: Its potential use in environmental geotechnology and significance of pH gradients. 2nd International symposium on environmental geotechnology, Shanghai, China, Envo Publishing, Bethlehem, PA, 1, 25-38.
- 12) Lee, C. E. and H. M. Shin, 2003, Electrokinetic removal and removal characteristics of heavy metals from metal-mining deposit, J. of Environmental Sciences, 12(2), 227-236.
- 13) Delfino, J. J. and R. E. Enderson, 1978, Comparative study outlines methods of analysis of total metal in sludge, Water & Sewage works, 125(RN), R32-R48.
- 14) Hamed, J., Y. B. Acar and R. J. Gale, 1991, Pb (II) removal from kaolinite by electrokinetics, J. of Geotechnical Engineering, ASCE, 117(2), 240-271.
- 15) Ugaz, D. A., 1994, Feasibility studies of radionuclide removal from kaolinite by electrokinetic soil processing, Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, 130pp.
- 16) Acar, Y. B., S. Puppala, R. Marks, A. N. Gale and M. Bricka, 1994, An investigation of selected enhancement techniques in Electrokinetic Remediation, Electrokinetics Inc. Baton Rouge, Louisiana, 230pp.
- 17) Acar, Y. B. and J. Hamed, 1991, Electrokinetic soil processing in waste remediation and treatment : Synthesis of available data,

- Transportation Research Record, 1,312, 153-162.
- 18) Alshawabkeh, A. N. and Y. B. Acar, 1995, Principles of species transport in saturated soils under an electric field, Proceedings of the Symposium GREEN93-Geotechnics Related to the Environment, Balkema, Rotterdam.
- 19) 한상재, 2000, Electrokinetic 정화기술에 의한 오염지반내의 중금속 제거, 중앙대학교 대학원 박사학위논문, 75pp.
- 20) Shang, J. Q., K. Y. Lo and R. M. Quigley, 1994, Quantitative determination of potential distribution in Stern-Gouy double-layer model, Can. Geotech. J., 31, 624-636.
- 21) Acar, Y. B., H. Li and R. J. Gale, 1992, Phenol removal from kaolinite by electrokinetics, J. of Geotechnical Engineering, 118(11), 1,837-1,852.
- 22) Acar, Y. B., A. N. Alshawabkeh and R. A. Parker, 1997, Theoretical and experimental modeling of multi-species transport in soils under electric fields, EPA/600/R-97/054.
- 23) Pamukcu, S. and J. K. Wittle, 1992, Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil, Environmental Progress, 11(3), 241-250.