

TECHNICAL NOTE

나선형패들이 장착된 토양전기분해장치를 이용한 중금속 오염토양 정화에 관한 연구

이준희 · 최영익 · 정진희*

동아대학교 환경공학과

A Study on Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil using a Soil Electrolysis Apparatus with Spiral Paddle

Jun-Hee Lee, Young-Ik Choi, Jin-Hee Jung*

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

Abstract

This study aimed to remove organic matter and heavy metals that could affect the recycling of soils contaminated by heavy metals, by means of electrolysis, carried out simultaneously with the leaching of the soil. To ensure better experimental equipment, a soil electrolysis apparatus, equipped with spiral paddles, was used to agitate the heavy-metal-contaminated soil effectively. The heavy-metal-contaminated soil was electrolyzed by varying the voltage to 5 V(Condition 1), 15 V(Condition 2), and 20 V(Condition 3), under the optimal operating conditions of the electrolysis apparatus, as determined through previous studies. The results showed that the pH of the electrolyte solution and the heavy-metal-contaminated soil, after electrolysis, tended to decrease with an increase in voltage. The highest removal efficiencies of TOC and COD_{Cr} were 18.8% and 29.1%, 38.8% and 4.2%, and 33.3% and 50.0%, under conditions 1, 2 and 3, respectively. Heavy metals such as Cd and As were not detected in this experiment. The removal efficiencies of Cu, Pb and Cr were 4.7%, 8.3% and 2.1%, respectively, under Condition 1, while they were 42.9%, 15.2% and 22.1%, respectively, under Condition 2, and 4.7%, 23.0%, and 24.9%, respectively, under Condition 3. These results suggest that varying the voltage with the soil electrolysis apparatus for removing contaminants for the recycling of heavy-metal-contaminated soil allows the selective removal of contaminants. Therefore, the results of this study can be valuable as basic data for future studies on soil remediation.

Key words : Spiral paddles, Soil electrolysis apparatus, Heavy metal contaminated soil, Leaching

1. 서론

토양의 중금속오염은 공단지역, 도로, 철도 및 폐광산 등의 오염원에서 발생된다. 또한 인구밀도가 높은 국내의 경우 오염원이 주거지역과 밀접하여 중금속

토양에 노출될 가능성이 매우 높다(Hur and Jeong, 2011). 이 중 As, Pb, Cu 및 Cd 등은 지각에 미량 포함되어 있는 원소지만 토양에서 쉽게 발견되지는 않으며, 지각의 평균농도 역시 인체에 영향을 미치지 않을 만큼 낮다. 하지만 산업 활동 등의 오염원에 의해서

Received 16 March, 2017; Revised 17 May, 2017;

Accepted 24 May, 2017

*Corresponding author: Jin-Hee Jung, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea
Phone: +82-51-200-5575
E-mail: loan24@nate.com

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이들 미량 중금속들은 비교적 높은 농도로 토양을 오염시키고 있으며 그 농도는 인간 및 생태계에 악영향을 미칠 수 있을 만큼 높다(Jeon et al., 2010).

중금속에 오염된 토양을 정화하기 위한 방법에는 토양증기추출법, 고정화/안정화법, 토양세척법 및 공기분사법 등 많은 정화기법이 개발되었지만, ex-situ 정화공법의 경우 오염된 지반을 굴착하여 정화하므로 경제성이 떨어지고, 도심지나 산업현장에 적합하지 않다. 또한 in-situ 중 토양세척법 등은 투수계수가 낮은 토양에서 정화비용의 효율이 떨어지는 것으로 평가되고 있다(Seo et al., 2014). 또한, 토양 내 중금속 정화를 위해 많은 연구가 진행되고 있으나, 토양 내의 중금속 성분은 화학적으로 분해되지 않는 특성으로 인해 효과적인 처리기술이 제시되지 않고 있는 실정이다(Song et al., 2009). 그러므로 종래의 토양정화공법의 제한성을 극복하기 위한 연구개발이 진행되어야 한다.

전기분해 반응은 주로 수 처리에 적용되어 왔으며 반응기작은 전기응집, 전기부상, 전기적 산화, 표면착화, 정전기적 인력, 화학전환, 침전 등의 작용에 의해 오염물질을 제거하는 방법으로 본 연구에서는 이러한 전기분해의 오염물질 제거특성을 이용하여 전해질용액과 중금속오염토양을 혼합하여 전기분해에 적용하였다(Yang, 2015).

따라서 본 연구에서는 선행연구에 의해 나선형패들 토양전기분해장치의 최적운전조건으로 중금속 오염토양 재활용을 위해 전기분해공정을 통하여 오염물질을 처리하고, 그에 따라 향후 중금속 오염토양 등의 오염물질 제거를 위한 연구개발의 기초자료로서 사용

하는데 그 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 시료는 B시에 G동 일원에서 채취한 중금속 오염토양으로 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조한 후, 파쇄 및 분쇄하여 100 mesh로 체 분리하여 균일한 입도 조건으로 실험에 사용하였다. 연구에 사용된 중금속 오염토양의 특성은 Table 1에 나타내었으며, pH는 7로 나타났다. 또한 TOC 및 COD_{Cr} 은 각각 89.9 mg/L와 240 mg/L로 나타났다. 중금속은 Cd 및 As는 불검출 되었으며, Pb는 417.0 mg/kg으로 높게 나타났다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 중금속 오염토양의 정화를 위해 나선형패들이 장착된 토양전기분해장치를 사용하였으며, 토양전기분해장치는 Fig. 1에 나타내었다.

토양전기분해장치는 장치 내에 오염토양과 전해질용액을 동시에 투입하여 반응조 중앙의 나선형패들로 부상시킨 후, 중금속 오염토양의 오염물질을 용출시킴과 동시에 전기분해하여 정화하는 장치이다. 토양전기분해장치는 전기분해 반응조 및 power supply로 이루어져 있으며, 반응조는 정방향으로 크기는 W 300 mm × L 300 mm × H 350 mm의 총 부피 약 31.5 L로 이루어져 있다. 전기분해에 사용된 전극으로 양극은 티타늄(Titanium)에 이리듐(Iridium)

Table 1. Characteristics of contaminated soil

Parameters		Units	Concentrations
pH		-	7.0
TOC		mg/L	89.9
COD_{Cr}		mg/L	240.0
Heavy metals	Cd	mg/kg	N.D
	As	mg/kg	N.D
	Cu	mg/kg	65.6
	Pd	mg/kg	417.0
	Cr	mg/kg	37.4

Note) N.D : Not Detected

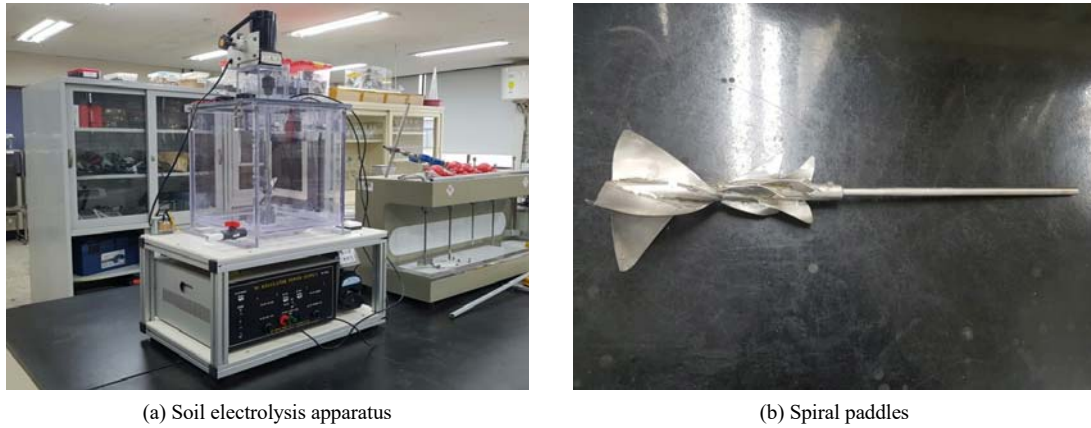


Fig. 1. Photographs of soil electrolysis apparatus with spiral paddles.

30% 및 루테늄(Ruthenium) 70%로 도금된 전극을 사용하였고, 음극은 일반 티타늄 전극을 사용하였다. 티타늄 전극은 염소이온 및 차아염소산의 발생의 유리한 측면을 가진 장점이 있어 선택하게 되었다.

본 연구에서는 중금속 오염토양의 전기분해공정을 통한 유기물 및 중금속 제거를 위해 사전에 선행 연구에서 나선형패들이 장착된 토양전기분해장치의 최적운전조건을 결정하였다. 최적운전조건은 0.3% NaOH 전해질용액을 오염토양과 3 : 1의 부피비로 첨가하고, 전극의 간격을 20 mm 및 전기분해 시간은 20 min으로 운전하였을 때, 가장 높은 효율을 나타내었다. 이에 따라 본 연구는 토양전기분해 장치의 전압을 5 V(condition 1), 15 V(condition 2) 및 20 V(condition 3)로 변화시켜주면서 나선형패들

의 교반속도는 130 rpm으로 운전하면서 전기분해 시켜주었다. 그리고 전기분해 반응이 끝난 중금속 오염토양은 반응조 상단에서 시료를 채취한 후, 24 시간 건조한 뒤, 폐기물공정시험방법에 따라 용출하여 오염물질을 제거 효율을 분석하였다. 실험에 사용한 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중금속 오염토양의 pH 분석결과

pH는 전기분해공정에서 유기물 및 중금속의 용출과 제거에 영향을 미치는 인자로서, 본 연구에서 중금속 오염토양의 전기분해 적용 시 전압변화에 따른 전해질용액과 중금속 오염토양의 pH 변화를 Fig. 2 및 3에 각각 나타내었다.

Table 2. Operating conditions for electrolysis

Parameters	Units	Conditions	
Volume ratio	%	3(Solvent) : 1(Solute)	
Stirring speed	rpm	130	
Electrode gap	mm	20	
Electrolyte solution	%	0.3% NaOH	
Electrolysis time	min	20	
Electrolysis voltage	V	Condition 1	5(0.150 A/cm ²)
		Condition 2	15(0.640 A/cm ²)
		Condition 3	20(0.903 A/cm ²)

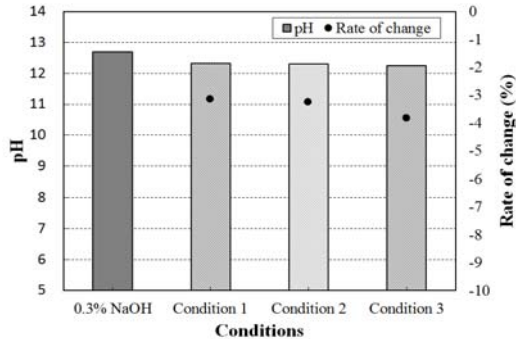


Fig. 2. pH and rate of change of electrolyte solution with change of voltage.

먼저, 0.3% NaOH 전해질용액의 pH는 12.7이었으며, 전압변화에 따른 전기분해 적용 시, condition 1 및 condition 2의 pH는 12.3, condition 3은 pH 12.2로 나타났다. 각 전압조건에 따른 변화율은 각각 condition 1, 2는 -3.2% 및 condition 3은 -3.8%를 나타내었다. 전기분해공정에서 전압이 높아짐에 따라 전기분해가 더욱 활성화 되면서, 산화전극에서는 $H^+_{(aq)}$ 이온, 환원전극에서는 $H_{2(g)}$ 가 증가하여 pH가 낮아지는 것으로 판단된다(Chang and Goldsby, 2016).

다음으로 중금속 오염토양의 토양전기분해장치를 적용 후, 채취한 시료를 $105 \pm 5^\circ C$ 에서 24시간 건조하여 폐기물공정시험방법에 따라 용출한 시료의 pH를 측정하였다. 용출조작을 통한 중금속 오염토양의 원 시료의 pH는 7.0이었으며, 각각의 전압조건에 따른 토양전기분해장치를 적용한 결과, condition 1의 pH는 7.5, condition 2 및 condition 3은 7.4로 거의 동일하게 나타났다. 이에 따른 pH 변화율은 condition 1은 6.9%, condition 2 및 3은 5.5% 및 5.3%로 나타났다. 중금속 오염토양 역시 전해질용액과 동일한 양상으로 전압이 높아짐에 따라 pH가 미세하지만 조금씩 낮아지는 측정결과를 나타내었으며, 하지만 여기서 전해질용액과 다르게 원 시료에 비해서 전기분해공정 후 pH가 높아지는 현상을 보였는데, 이것은 전해질용액의 pH가 12.7로 높아, 전해질 용액이 중금속 오염토양에 남아있는 영향 때문이라 판단된다.

3.2. 중금속 오염토양의 TOC 분석결과

본 연구에서는 나선형패들이 장착된 토양전기분해

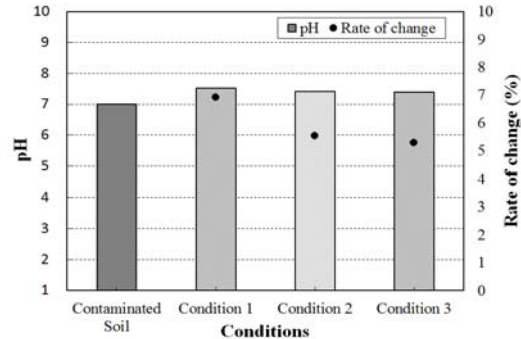


Fig. 3. pH concentration and rate of change of contaminated soil.

장치를 이용한 전기분해공정을 통해 중금속 오염토양의 유기물 제거 능력을 평가하기 위해 TOC를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

중금속 오염토양 원 시료의 TOC 농도는 89.9 mg/L로 나타났고, 각각의 전압조건에서 전기분해공정 적용 후의 중금속 오염토양인 condition 1의 TOC 농도는 73.0 mg/L, condition 2는 63.7 mg/L 및 condition 3은 55.0 mg/L로 나타났으며, 각각의 전압조건에서 제거율은 18.8%, 29.1% 및 38.8%로 나타났다. 위 결과로 전압이 높아질수록 유기물제거가 더 많이 이루어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 전기분해로 인해 생성된 유리잔류염소와 유기물질과의 반응이 전압이 높아질수록 더욱 활발하게 이루어지고, 또한 산화전극에서 생성된 HOCl 등에 의한 간접산화로 유기물의 제거가 이루어진 것으로 판단된다(Bu and Lee, 2001).

3.3. 중금속 오염토양의 COD_{Cr} 분석결과

중금속 오염토양의 전압조건변화에 따른 전기분해 후, 폐기물공정시험법에 의해 용출한 뒤 COD_{Mn} 보다 산화력이 강한 COD_{Cr} 을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

중금속 오염토양의 원 시료는 240 mg/L로 높았으며, 각각의 전압조건 변화에 따른 condition 1의 COD_{Cr} 농도는 230 mg/L, condition 2는 160 mg/L 및 condition 3은 120 mg/L를 나타내었다. 또한 각각의 전압변화조건에 따라 4.2%, 33.3% 및 50.0%의 제거율을 나타내었다. COD_{Cr} 역시 TOC와 동일한 양상으로 전압이 높을수록 제거율도 높아짐을 알 수 있었다.

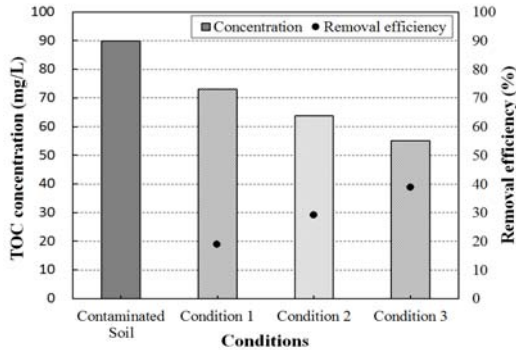


Fig. 4. TOC concentration and removal efficiency of contaminated soil.

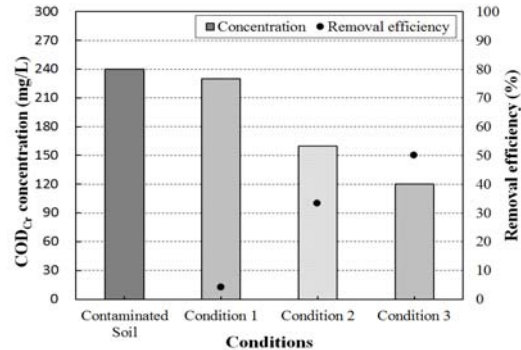


Fig. 5. COD_{Cr} concentration and removal efficiency of contaminated soil.

또한 TOC에 비해 높은 농도를 나타낸 것은 유기물뿐만 아니라 중금속 등의 무기물도 산화가 가능하기 때문에 TOC의 두 배 이상의 측정치를 나타내었다.

3.4. 금속 오염토양의 중금속 분석결과

본 연구에서는 Cd, Cu, As, Pb 및 Cr의 중금속 항목을 전압변화에 따른 각각의 전기분해조건에서 정화한 후, 채취된 시료의 용출조작을 통해 ICP-AES를 이용한 중금속 분석을 하였으며, 이 중 Cd 및 As는 전기분해 전·후 모두 불검출 되었으며, 나머지 항목의 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

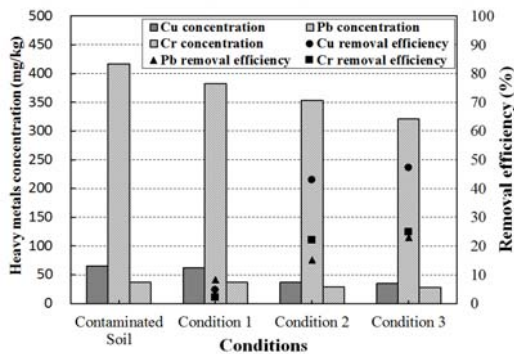


Fig. 6. Heavy metals concentration and removal efficiency of contaminated soil.

첫 번째로 Cu는 중금속 오염토양 원 시료는 65.6 mg/kg로 나타났으며, 각각의 전압조건 변화에 따른 전기분해 후, condition 1은 62.5 mg/kg, condition 2는

37.4 mg/kg, condition 3은 34.6 mg/kg로 나타났으며, 각각의 제거율은 4.7%, 42.9% 및 47.2%로 전압이 높아질수록 제거율이 높아졌다.

두 번째로 Pb는 원 시료의 417.0 mg/kg 비해 전압이 높아질수록 condition 1은 382.2 mg/kg, condition 2는 353.7 mg/kg, condition 3에서는 321.0 mg/kg로 나타났으며, 각각 8.3%, 15.2% 및 23.0% 제거율을 나타내었다.

세 번째로 Cr의 원 시료는 37.4 mg/kg로 나타났으며, 전기분해 후 각각의 조건인 condition 1은 36.6 mg/kg, condition 2는 29.2 mg/kg 및 condition 3에서는 28.1 mg/kg의 농도로 각각 2.1%, 22.1%, 24.9% 제거율을 나타내었다.

4. 결론

본 연구는 나선형패들이 장착된 토양전기분해장치를 이용한 중금속 오염토양의 재활용 시 문제가 될 수 있는 유기물 및 중금속 등을 처리하여 분석한 결과 다음과 같은 결론은 다음과 같다.

중금속 오염토양의 전기분해 전·후의 전해질용액 및 중금속 오염토양의 pH를 비교 분석한 결과 전압이 높아질수록 pH가 낮아지는 것으로 나타났으며, 이는 전기분해 과정에서 산화전극 및 환원전극에서 발생시키는 H⁺_(aq) 및 H_{2(g)}과 산화제인 HOCl 생성에 의한 영향으로 판단된다.

중금속 오염토양의 전기분해 전·후의 유기물 제거

능력을 평가하기 위해 TOC 및 COD_{Cr}을 비교·분석한 결과 전압을 올려줄수록 제거율 역시 높아지는 것으로 나타났다. 이는 전기분해에 의해 생성된 산화제인 유리잔류염소 및 HOCl에 의한 영향으로 유기물 및 일부 중금속 등의 무기물의 산화에 의한 영향으로 판단된다.

중금속 오염토양의 전기분해 전·후의 중금속 제거 능력을 평가하기 위해 Cd, Cu, As, Pb 및 Cr를 비교·분석한 결과 Cd와 As는 전기분해 전·후 모두 불검출되었으며, 나머지 항목은 전압이 가장 낮은 5 V에서는 미세한 제거만 보였다. 나머지 전압에서 역시 최대 50% 미만의 제거율을 보였으며, 향후 더 높은 전압에서의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

위 항목들의 분석 및 결론으로 중금속 오염토양의 재활용을 위해 나선행패들을 이용한 토양전기분해장치를 이용한 오염물질 제거 시, 제거하고자 하는 오염물질에 따른 선택적 전압변화를 통해 토양오염정화의 향후 연구에 기초자료로서 가치가 있다고 판단된다.

REFERENCES

- Bu, C. S., Lee, Y. D., 2001, Removal of organic and ammonia from aquaculture wastewater by electrolysis, *Journal of Environmental Science International*, 10(1), 77-79.
- Hur, J. H., Jeong, S. W., 2011, Effect of water -thoroughly-rinsing in the artificially metal-contaminated soil preparation on final soil metal concentrations, *Korea Society of Environmental Engineers*, 33(9), 670-676.
- Jeon, J. W., Bae, B. H., Kim, Y. H., 2010, Applicability test of various stabilizers for heavy metals contaminated soil from smelter area, *Korean Geotechnical Society*, 11(11), 63-75.
- Raymond Chang, Kennet A. Goldsby, 2016, Eleventh edition chemistry, Science plus, 791.
- Seo, S. J., Na, S. J., Kim, J. H., Park, J. Y., 2014, The remediation characteristic of soil contaminated with heavy metal and Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) by enhanced electrokinetic with fenton oxidation and soil flushing method, *Korean Society of Civil Engineers*, 34(3), 885-893.
- Song, H. C., Song, D. S., Cho, D. W., Park, S. W., Choi, S. H., Jeon, B. H., Lee, J. H., Park, J. H., 2009, Stabilization of heavy metals using Ca-citrate-phosphate solution: Effect of soil microorganisms, *Korea Society of Environmental Engineers*, 31(4), 241-248.
- Yang, H. K., 2015, Development of sewage sludge solubilization apparatus and process by using electrolysis, Seoul National University of Science and Technology.