

## 새로운 순환방식을 적용한 동전기 정화기술에 의한 오염토양내의 납제거

이현호 · 백기태<sup>1</sup> · 양지원<sup>1\*</sup>

LG환경안전연구원

<sup>1</sup>한국과학기술원 생명화학공학과

## A New Circulation Method for Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated with Lead

Hyun-Ho Lee · Kitae Baek<sup>1</sup> · Ji-Won Yang<sup>1\*</sup>

LG Institute of Environment, Safety & Health

<sup>1</sup>Department of Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST

### ABSTRACT

A new method has been proposed and developed that solves the problem of decreasing electroosmotic flow rate by excess H<sup>+</sup> and precipitation of heavy metal by OH<sup>-</sup>. An electrolytic solution was circulated between the anode and cathode compartments that enabled the pH at the anode and cathode to be controlled. The change of the soil pH by circulation systems affects the operation time, by lowering the rate of increase of the electric potential gradient, and the removal efficiency of heavy metals, by affecting the soil pH. Since there was no effluent from the cathode compartment in circulation system, there was no need to treat the wastewater after the experiment, which resulted in the reduction of influent electrolyte volume.

**Key words :** electrokinetic, heavy metal, remediation, pH, circulation

### 요약문

동전기 정화기술을 이용한 오염토양 정화시에 단점으로 지적되는 H<sup>+</sup>에 의한 전기삼투 흐름의 유속 저하와 OH<sup>-</sup>에 의한 중금속의 침전 현상을 감소시키기 위하여 새로운 방법이 제시되었다. 이는 양극과 음극의 전해질을 직접 순환 시킴으로서 양극과 음극의 전해질 pH를 조절하여 동전기 정화기술을 적용한 토양 정화시에 오염토양 복원을 위한 조업기간의 연장, 전기경사 증가율의 감소, 그리고 대상 중금속인 납 제거율을 향상시킬 수가 있었다. 이는 전해질의 pH 조절을 통하여 토양 pH를 조절함으로써 가능하였다. 또한 전해질 순환공정을 적용할 경우 유출수가 발생하지 않아 일반적으로 동전기 정화기술의 적용시의 단점으로 지적되는 유출수의 2차 처리에 대한 문제점을 해결하였으며, 유출수의 발생이 제거됨에 따라 조업시에 사용되는 전해질의 사용량 또한 획기적으로 감소시킬 수가 있었다.

**주제어 :** 동전기, 중금속, 복원, pH, 순환

### 1. 서 론

전기삼투 흐름은 수십 년 전부터 연약지반의 안정화 및 토양에서의 수분제거 등에 사용되어 왔으며, 최근에는 동전기 정화기술(electrokinetic soil remediation)로 불리며

중금속으로 오염된 토양에 전류를 이용하여 오염 토양을 정화하는 것이 가능한 것으로 보고되고 있다<sup>1-5)</sup>.

동전기 정화기술은 토양 속에 설치한 전극판(electrode)에 낮은 직류 전류(혹은 전압)를 공급하여 토양 속의 공극수(pore water)를 이동시키는 전기삼투 현상을 이용하며,

\*Corresponding author : jwyang@kaist.ac.kr

원고접수일 : 2003. 2. 6 게재승인일 : 2003. 3. 12

이때 전도물질로서 외부로부터 전해질이 공급된다. 토양의 양쪽 끝에 일정한 전류와 수력학적 경사를 걸게되면, 양극(anode)에서는 전기분해(electrolysis)에 의하여 생성된  $H^+$ 가 음극으로 향하면서 산전선(acid front)을 형성하게 되고, 음극에서는  $OH^-$ 가 양극으로 향하면서 염기전선(base front)을 형성하게 된다. 이 산전선은 토양 내에 형성된 전기적, 화학적, 수력학적 경사에 의하여 음극 쪽으로 시간에 따라 이동하게 되며, 염기전선은 전기적, 화학적 경사에 의하여 양극 쪽으로 이동하게 된다. 이러한 산전선은 토양을 세척하게 되고, 음극에서 생성되어 양극으로 향하는 염기전선을 중화시키게 된다.

보고에 의하면 산전선의 이동속도가 염기전선의 이동속도보다 1.7~1.8배 정도 빠른 것으로 알려졌다<sup>4)</sup>. 즉 시간이 지남에 따라 토양내의 화학변화는  $H^+$ 의 영향을 지배적으로 받게된다. 정전류 조건에서 실험을 시작한지 몇 시간이 지나면, 양극 주위의 전해질 pH는 2 이하로 떨어지며, 음극 주위의 전해질은 pH 12 이상으로 증가하게 된다. 이때 토양내의 토양 pH는 전해질의 영향을 받아서 서서히 변화된다. 즉, 토양내 공극수(pore water)의 변화를 통하여 토양입자의 표면 입자전하(surface charge density)를 변화시켜 토양 pH를 변화시키게 된다.

토양내의 산전선은 토양표면에서 중금속의 탈착을 유도하고 수산화물 형태의 중금속을 용해시키게 된다. 그 결과 고체 형태의 중금속을 액체 형태로 변화시켜 중금속의 이동성을 증가시켜 제거하게 된다. 이외는 반대로, 음극 전극에서 출발한 염기 전선은 중금속을 수산화물 형태로 변화시켜 중금속을 고정화하게 된다. 이로 인하여 음극 주변의 토양에서는 침전된 형태의 중금속이 축적되어 제거 효율이 감소되는 것으로 보고되고 있다<sup>1-5)</sup>.

위에서 살펴본 바와 같이, 동전기를 이용한 중금속 오염토양의 정화기술의 상용화를 위해서는 반드시 해결되어야 할 두 가지 문제점이 있다. 첫 번째 문제점은 양극에서 생성된  $H^+$ 가 토양내로 과도하게 유입되면서 공극수의 흐름을 감소시키는 것이고, 두 번째 문제점은 음극에서 생성된  $OH^-$ 에 의하여 토양내의 중금속이 침전하게 되는 현상이다. 이러한 문제점들은 양극에서 생산되는  $H^+$ 와 음극에서 생산되는  $OH^-$ 에 의한 양극과 음극 전해질의 급격한 pH 변화가 원인이 된다. 본 연구에서는 이러한 전해질 pH의 급격한 변화를 줄이고 중금속 제거율을 증가시키기 위하여

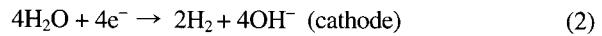
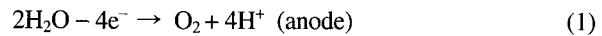
첫째, 활성탄을 음극 전극판 주위에 설치하여 활성탄이 음극에서 생성된  $OH^-$ 의 reservoir 역할을 하여 토양내로 유입되는  $OH^-$ 의 양을 줄여주는지의 여부를 조사하고,

둘째, 양극과 음극에서 생성된  $H^+$  및  $OH^-$ 가 풍부한 전해질을 반응기 외부로 순환시켜 양극과 음극 전해질의 pH를 동전기 정화공정에 적합한 pH로 조절하여 중금속 제거율을 높이고자 하였다. 전해질의 순환은 음극에서 생성된  $OH^-$ 를 펌프를 이용하여 양극으로 이동시켜 양극 전해질의 pH를 높이고, 양극에서 생성된  $H^+$ 는 수력학적 경사(hydraulic gradient)에 의하여 음극으로 이동되어 음극 전해질의 pH를 낮추는 원리이며, 이를 통하여 발생하는 토양내의 화학변화를 관찰하였다.

## 2. 기초이론 및 실험재료

### 2.1. 기초이론

전자를 생성하는 양극 전극과 전자를 소비하는 음극 전극판에서 일어나는 전해질의 전기분해 반응은 다음과 같다.



본 이론을 전개하기 위해서는 토양의 공극수 내에 중금속 이온,  $Cl^-$ , 유기물, 오염물, 용해산소 등과 같은 전해질이 없고, 전극이 다른 반응을 일으키지 않는 100% 패러데이 효율(faradaic efficiency)을 낸다는 가정이 필요하다.

또한, 각각의 농도에 따라 일어나는 부반응은 다음과 같다.



양극과 음극에 같은 양의 전기가 공급되지만, 음극에서의 물의 기수분해는 양극의 2배가 되며 이것은 물분자의 화학적 경사를 형성한다. 또한 식 (1)과 식 (2)에서 형성된  $H^+$ 와  $OH^-$ 는 전기경사에 의하여 공극수 내로의 이온 이동을 유발함으로써 토양내의 화학적 성질을 변화시켜 유·무기 오염물의 제거를 가능하게 한다.

전기삼투에서 유속  $q_e(\text{cm}^3/\text{s})$ 는 전압 경사  $i_e(\text{V}/\text{cm})$ , 전류  $I(\text{amp})$ , 전도도  $\sigma(\text{siemens}/\text{cm})$ 와 관련이 있으며, 경험식은 다음과 같다.

$$q_e = k_e \cdot i_e \cdot A = k_i \cdot I = k_e \cdot I / \sigma \quad (4)$$

여기서  $k_e(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ 는 전기삼투에 의한 투수계수이며,  $k_i(\text{cm}^3/\text{amp}\cdot\text{s})$ 는 물의 이동효율을 나타내는 계수이고,  $A$ 는 토양 시료의 단면적이다. 여기서  $k_e$ 와  $k_i$ 는 특정한 토양에 대해서는 상수로 간주하였다.

## 2.2. 실험재료

### 2.2.1 사용된 토양

경남 산청에서 생산되는 kaolinite white-O를 사용하였다. 토양 시료는 균일성과 등방성을 얻기 위하여 건조로에서 건조시킨 시료를 분쇄하여 75 µm(200 mesh 통과시료 전체) 이하의 입자를 사용하였다. 토양시료로 사용된 kaolinite white-O의 성분과 함량, 납 이온의 흡착등은 곡선, 제타 포텐셜 곡선은 이<sup>5)</sup> 등에 의하여 보고되었다.

### 2.2.2 납 오염 및 토양 압밀

본 연구에서 사용된 대상 물질로는 전형적인 중금속 오염원인 납이 선택되었다. 오염토양은 질산납염에 종류수를 혼합하여 제조하였다. 건조점토에 질산납 용액을 혼합하고, 점토에 납을 충분히 흡착시키기 위하여 점토와 오염물질의 혼합물을 24시간동안 혼합하였다. 혼합후 오염토양 시료를 반응기의 원통관 내에 공극율(void ratio)<sup>i</sup> 0.84~1.04가 되도록 다짐하여 넣었다. 실험 전후를 통하여 토양 시료의 함수비, pH, 납 이온의 농도를 분석하였다. 납의 초기 농도는 200 mgPb/kg soil에서 205 mgPb/kg soil 사이로 조절하였다. 납으로 오염된 원통형의 토양시료는 동전기를 이용한 토양정화 실험의 토양셀로 사용하였다.

### 2.2.3 장치구성

동전기적 토양정화장치는 반응기, 전극, 전원장치로 구성되어 있다. 반응기는 부식 및 내화학성이 강한 아크릴재질로 직경 8 cm, 길이 10 cm의 원통관으로 제작되었다. 정전류 조건은 20 mA, 토양 시료의 초기 납 이온 농도는 200 mgPb/kg soil이었다. 전극은 양질의 흑연판으로 하였는데, 이는 전극에서 일어나는 전기분해 반응에 의해서 발생할 수 있는 복잡한 전기화학에 의한 다른 부반응을 막기 위하여 선택되었다. 전극의 두께는 0.8 cm, 직경은 8 cm이고 흑연판 내에는 일정한 간격으로 5mm 크기의 구멍을 천공하여 전원공급 및 전해질의 유동을 원활히 하도록 하였다.

Fig. 1은 본 연구에 사용되어진 4개의 서로 다른 동전기 토양정화 공정들을 나타내고 있다. 서론에서 밝힌바와 같이 양극과 음극에서 생성된 H<sup>+</sup> 및 OH<sup>-</sup>는 각각 양극과 음극에서 토양내로 유입되어 토양내의 화학변화의 원인이 되어 중금속 제거율을 낮추게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 활성탄이 OH<sup>-</sup>의 reservoir의 역할을 하는지 여부와 전해질의 외부 순환이 양극과 음극의 전해질 pH를 변화시켜 중금속 제거율을 높일 수 있는지를 살펴보려 하였다. System I은 기존의 동전기 공정을 나타내며, system II는 기존의 공정에서 활

성탄의 역할을 살펴보았고, system III에서는 활성탄 및 전해질 순환을 적용하여 중금속 제거율을 높이고자 하였으며, system IV에서는 순환공정에서 활성탄의 위치가 중금속 제거율에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

원통형의 토양시료는 수평형태로 놓여져 실험이 진행되었으며, 정전류 방식으로 20 mA(0.47 mA/cm<sup>2</sup>)가 토양셀에 적용되었고 최대 전압은 200 V로 제한하였다. 전해질의 공급은 양극탱크(anode tank)의 수위를 일정하게 유지하여 항상 일정한 수력학적 경사(hydraulic gradient)를 유지하면서 전해질이 공급되도록 하였다. 양극탱크에는 1L의 전해질 용액(종류수에 HNO<sub>3</sub>(Aldrich, 70% purity)를 이용하여 pH 7로 조정)이 채워져 양극에서 토양셀을 통과한 후 음극으로 이동하도록 하였다. 토양셀의 끝부분에는 2장의 8 µm filter paper를 설치하였고, 반응기의 원통관 양 끝에는 체적이 75 ml인 전극조를 부착하였으며 유입수 및 유출수의 유동을 위한 공간과 밸브구멍 그리고 가스의 방출을 위한 밸브구멍을 설치하였다.

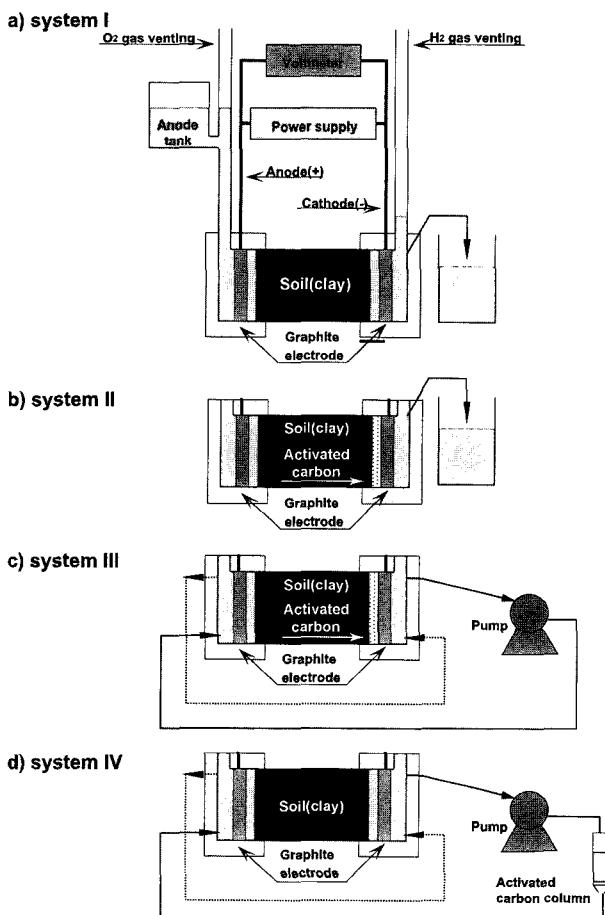


Fig. 1. Schematic diagrams of electrokinetic remediation process. a) system I, b) system II, c) system III, d) system IV.

Fig. 1의 system I은 일반적인 동전기 토양정화 공정을 나타내며, system II는 system I의 공정에 10 g의 활성탄(Aldrich, 12-20 mesh)을 음극 전극판 앞쪽에 설치하였다. 이는 음극 전극판에서 생성된 OH<sup>-</sup> 이온이 토양내로 유입될 때 활성탄의 OH<sup>-</sup> reservoir capacity를 이용하여 토양내로 유입되는 OH<sup>-</sup>의 양을 줄여 보고자 하였다. 활성탄에 의한 중금속의 제거 연구는 이미 잘 알려진 사실로서<sup>6,7)</sup>, 활성탄은 흡착이나 침전을 통하여 납을 제거할 뿐만 아니라 납을 제거하는 동안 OH<sup>-</sup> reservoir로서의 역할을 하는 것으로 알려져 있다<sup>8,9)</sup>.

System III에서는 양극과 음극 주위의 전해질을 서로 반대 전극으로 순환 시켰다. 이 순환공정에는 펌프(peristaltic master flex pump와 neoprene tube 사용)를 이용하여 음극에서 양극으로 전해질을 순환 시켰으며, 양극에서 음극으로의 전해질 이동은 수력학적 경사에 의하여 자동적으로 이동하게 하였다. 본 연구에서는 1.1 ml/min과 4.4 ml/min의 두 종류의 유속으로 전해질 순환실험을 진행하였다. 또한 system III에서는 system II와 같은 이유에서 활성탄 10 g을 음극 전극판 앞쪽에 설치하였다.

System IV에서는 system III와 마찬가지로 전해질을 순환시켰으나, 활성탄(10 g)은 음극 전극판 앞쪽 대신 음극 전극판 뒤쪽과 양극 사이에 위치하였다. 이는 토양에서 음극 쪽으로 빠져나온 납 이온이 순환공정에 의하여 양극으로 이동할 가능성이 있으므로 이를 활성탄을 이용하여 제거하고자 하였다. 본 연구에 사용된 4가지의 서로 다른 공정들의 실험 조건들이 Table 1에 나타나 있다.

#### 2.2.4 분석

토양셀 내의 초기 납 농도와 초기 토양 pH가 측정되었으며, 압밀된 토양셀의 합수율(water content)은 40%~43%으로 나타났다. 실험하는 동안 전압, 전류, 양극과 음극에서의 전해질 pH, 그리고 유출수의 부피를 측정하였다. 정전류 방식의 실험이 종료된 이후에는 토양셀을 반응기로부터 즉각 분리하여 10등분을 하였다. 10등분된 각각의 토양시료들에 대해서는 토양 pH, 납 농도를 측정하였다. 토양 pH는 건조한 토양시료 5 g과 25 ml 0.1 M KCl용액을

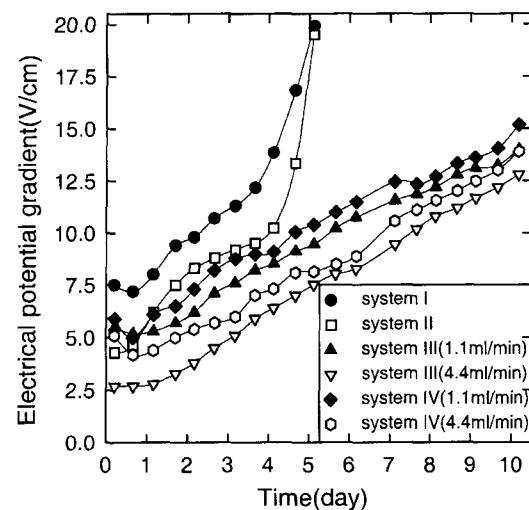
혼합하여 한시간 후 pH 전극으로 측정하였다. 토양시료내의 납 농도는 5 g 토양과 50 ml 2.5 M HNO<sub>3</sub> 용액을 혼합하여 12시간 동안 진탕기에 방치한 후 원심분리 하여 상층액을 이용하여 AAS(atomic absorption spectrophotometer, Perkin Elmer Model 3300)로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

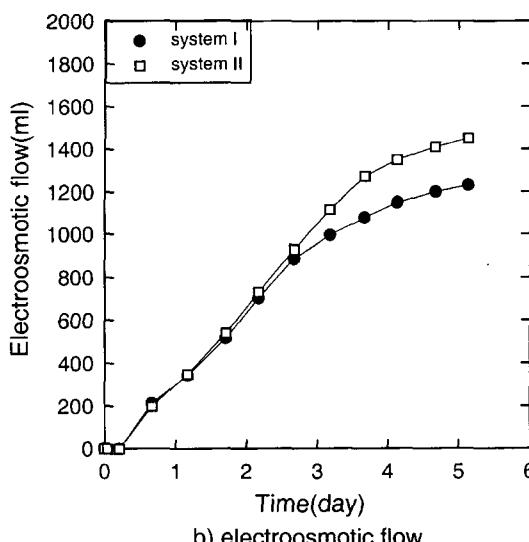
#### 3.1. 전기경사 및 전기삼투 흐름

Fig. 2는 시간에 따른 토양셀의 전기경사도와 시간에 따른 전기삼투 흐름의 발생량을 나타낸다.

토양셀의 좌우에 위치한 양극과 음극 전극판에서의 전



a) electrical potential gradients



b) electroosmotic flow

Table 1. Conditions for the Electrokinetic Remediation Experiments

Operation system	Current (mA)	Duration (days)	Initial Pb(II) conc. (mgPb/kg soil)
System I	20	5	201
System II	20	5	205
System III	20	5, 10	203, 200
System IV	20	5, 10	202, 203

압 변화는 실험 초기에 2.5~7.5 V/cm에서 시작하여 20 V/cm까지 증가하는 현상을 보였다. 이는 양극에서 생성된  $H^+$ 가 토양내로 과다하게 유입되면서 전기삼투 흐름의 감소에 따라 토양내의 전도성이 감소(혹은 저항 증가)하고,  $OH^-$ 의 토양내 유입으로 인한 중금속 침전으로 공극수의 흐름이 방해를 받기 때문이다. System I과 II의 경우 5일 이 경과하면서 최대 전압인 20 V/cm에 도달하여 실험을 중단하였다. System I과 II의 경우, 처음 4시간 동안에는 전기삼투 흐름으로 인하여 반응기를 빠져나온 유출수가 측정되지 않았지만 그 이후 급격히 증가하다가 시간에 따라 점차로 감소하는 경향을 보였다. 이와 관련하여 유출 수의 흐름은 연속적이지 않으며 시간과 힘수관계가 있는 것으로 Hamed<sup>10</sup> 등은 보고하였다.

System I의 유출수 유속은 system II의 유속보다 작게 나타났으며, system I의 전기경사는 system II의 전기경사도 보다 빠르게 증가함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 system II의 음극 전극판 앞에 있는 활성탄이  $OH^-$  reservoir 역할을 해 주어서  $OH^-$  reservoir가 토양 속으로 유입되는  $OH^-$ 의 양을 줄여주었기 때문으로 사료된다.

System III와 system IV에서 전기경사의 증가율은 system I과 system II의 전기경사 증가율에 비하여 느리게 나타나 조업기간을 10일까지 연장할 수 있었다. 이러한 현상은 system III와 system IV의 순환공정에 의하여 토양 내로 유입되는  $H^+$ 과  $OH^-$ 의 양이 상대적으로 감소한 것으로 사료된다. 또한 system III와 system IV에서는 전해질의 순환공정에 의하여 반응기 바깥으로의 유출수가 발생하지 않아 전기삼투량을 측정할 수는 없었지만 이는 system III와 system IV의 장점으로서 순환공정에서는 단지 전기분해를 위한 전해질만이 필요하게 되어 동전기 정화공정에서 사용되는 전해질의 양을 대폭 줄일 수 있었다.

그리고 순환공정을 이용한 system III와 system IV의 경우, 순환속도가 1.1 ml/min일 때의 전기경사 증가율이 순환속도 4.4 ml/min일 때의 전기경사 증가율 보다 크게 나타났다. 이는 4.4 ml/min 일 때 상대적으로 빠른 순환 속도로 인하여  $H^+$ 와  $OH^-$ 의 중화속도가 빨라져 토양으로 유입되는  $H^+$ 와  $OH^-$ 의 농도가 감소했기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.2 양극과 음극 전해질의 납 농도

System III와 system IV에서 발생할 수 있는 문제점은 토양을 빠져나와 음극에 도착한 납 이온이 전해질의 순환 공정에 의하여 다시 양극으로 이동할 수 있다는 점이다. 이러한 가능성을 확인하기 위하여 system I과 system II에서

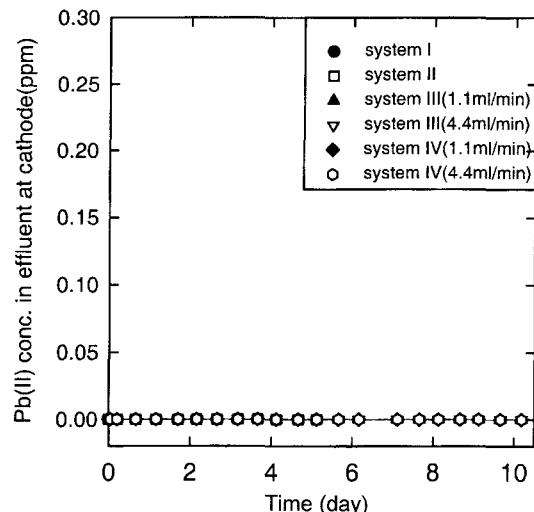


Fig. 3. Pb(II) concentration in effluent at the cathode.

발생하는 전기삼투 흐름에 의한 유출수와 system III 및 system IV에서 활성탄을 통과하여 양극으로 이동하기 전의 전해질에 대한 납 분석 결과가 Fig. 3에 나타나 있다.

Fig. 3의 결과를 볼 때, 대부분의 납 이온은 음극 전극판에 전착(electroplation) 되었거나  $OH^-$ 에 의한 침전, 혹은 활성탄에 흡착된 것으로 사료된다. 이러한 결과를 토대로 하여 순환공정을 적용할 경우에는 음극에서 양극으로 이동하는 전해질 속에는 납이 포함되지 않은 깨끗하면서도  $OH^-$ 가 풍부한 전해질을 양극에 공급할 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. 활성탄에 흡착된 납 농도

각각의 실험이 종료된 이후에는 system II~IV에 사용되었던 활성탄을 회수하여 활성탄에 흡착된 납 농도<sup>9</sup>를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 활성탄에 흡착된 중금속 농도는 매우 낮음을 알 수가 있다.

Table 2와 Fig. 3을 볼 때, 토양셀을 빠져나온 납 이온들은 음극 전극판에 전착 되거나  $OH^-$ 에 의하여 침전하는 두 가지 경우인 것으로 사료된다. 이러한 결과에 대하여

Table 2. Adsorbed Pb(II) Concentration on the 10 g Activated-Carbon in each Experiment

Operation system	Duration (days)	Flow rate (ml)	Pb(II) conc. (mgPb/kg soil)
System II	5	0	1.155
System III	10	1.1	1.200
System III	10	4.4	0.241
System IV	10	1.1	0.119
System IV	10	4.4	0.092

전극판에 전착되는 것으로 보고하였다<sup>10)</sup>. 이러한 결과들에서 음극 쪽으로 토양셀을 빼져나온 납 이온은 두개의 전지를 받아서 음극 전극판에 전착되는 것으로 사료된다.

### 3.4. 양극과 음극 전해질의 pH

양극과 음극에서 전해질의 pH 변화들이 Fig. 4에 나타나 있다.

System I의 실험 초기에는 전해질의 전기분해 반응의 결과로 음극부분의 전해질이 pH 12까지 증가하였고 양극부분의 전해질은 pH 6으로 유지되었다. 음극부분에서는 3.5일 이후에 시간에 따라 음극 전해질의 pH가 감소하였으며, 양극에서는 4일 이후에 전해질의 pH가 감소하였다. 이는 토양 속으로 유입된  $H^+$ 가 토양내부의 토양입자를  $H^+$ 로 포

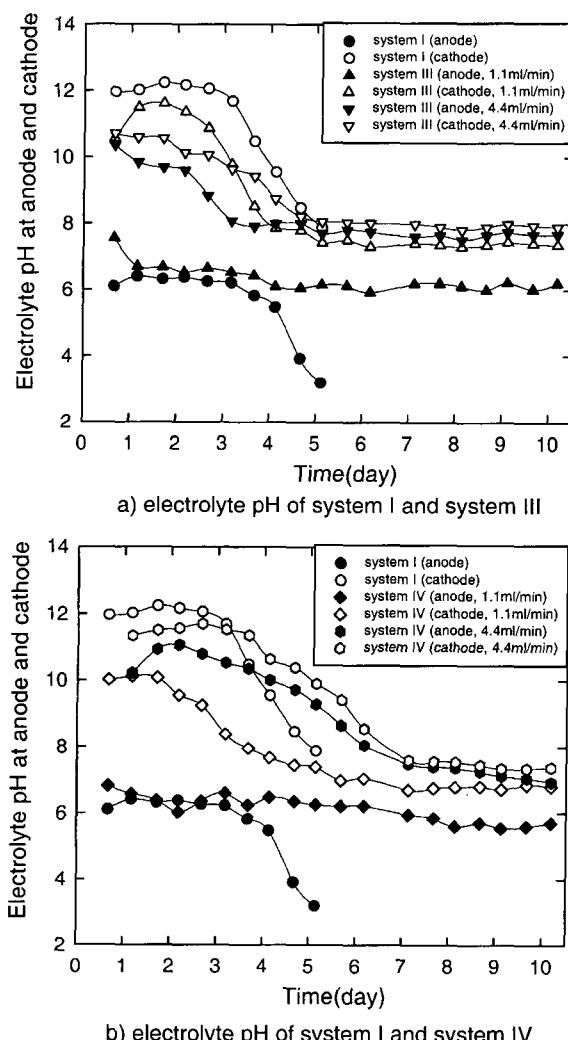


Fig. 4. Electrolyte pH at anode and cathode compartments. a) electrolyte pH of system I and system III. b) electrolyte pH of system I and system IV.

화한 후 음극으로 빠져나와 3.5일 이후에 음극의 전해질 pH를 낮추기 시작하였다. 또한, 토양입자가  $H^+$ 로 포화된 이후에는 과다한  $H^+$ 가 토양 속으로 유입되면서 토양입자의  $H^+$ 와 공극수 내의  $H^+$ 간의 쳐력(repulsive force)이 작용하여 전기삼투 흐름이 방해를 받기 시작하면서 양극에서 생성된  $H^+$ 의 토양내 유입이 원활하지 못하게 됨으로써 양극 전해질의 pH도 감소하기 시작한 것이다. 이와 유사한 결과가 Hamed<sup>10)</sup>과 Acar<sup>11)</sup>에 의해 보고되었다. System II의 전해질 pH 변화도 system I의 전해질 pH 변화와 매우 유사한 양상을 보여 주었다(data not shown).

System III과 system IV에서 순환공정의 순환유속이 4.4 ml/min일 때, 실험 초기에는 양쪽 전극 주위의 전해질 pH가 10 이상으로 증가하였다. 이것은 전해질의 전기분해에 의하여 같은 양의  $H^+$ 와  $OH^-$ 가 생성되지만  $H^+$ 의 경우에는 많은 양이 토양으로 유입되며 또한 일부  $H^+$ 는 식 3a)에 의하여  $H_2$  가스로 변환하여 실험 초기에는  $H^+$ 의 양이  $OH^-$ 의 양에 비하여 상대적으로 부족하게 되기 때문이다. 그러나 시간이 지나면서 수소이온이 토양을 통과하여 빠져 나옴으로서 일정한 평형에 이르게 됨을 알 수 있었다.

또한, system III 및 system IV에서 순환공정의 순환유속이 1.1 ml/min 일 때 양극과 음극의 pH 차이가 순환유속이 4.4 ml/min 일 때보다 크게 나타나는 것으로 볼 때, 순환공정에 의하여 순환유속이 빠른 경우에는  $H^+$ 와  $OH^-$ 의 중화 속도가 전기분해 반응에 의한  $H^+$ 와  $OH^-$ 의 생성 속도와 유사해 질 수도 있음을 알 수 있었다.

System III와 system IV의 전해질 pH 변화를 보면, 시간이 지남에 따라 양극의 pH는 6~8, 음극 주위의 전해질 pH는 8 근처로 유지되는 것으로 나타났다. 이를 통하여 동전기를 이용한 토양 정화에서 문제가 되는 전해질의 급격한 pH 변화로 인한 전기경사의 급격한 증가나 토양내 전기삼투 흐름의 감소와 같은 단점을 해결할 가능성이 있음을 알 수 있었다.

### 3.5. 실험 종료후의 토양 pH

실험이 종료된 후에 토양내의 pH 분포를 살펴보았다 (Fig. 5). Fig. 5에서 X축은 양극으로부터의 정규화된 거리를 나타내는데, 0은 양극과 가장 가까운 부분이며 1은 음극과 가장 가까운 부분의 토양을 나타낸다.

Fig. 5의 토양 pH는 전해질의 수소이온이 토양 속으로 유입된 것을 나타내는 지표를 나타낸다. System I의 토양 pH 분포에서는 초기 토양의 pH 4.5에서 양극 근처에서는 3.2, 음극 근처에서는 3.8을 나타내었다. 이것은 양극에서 전해질의 전기분해 결과로 생성된  $H^+$ 이 토양내로 유입되

면서 형성된 산전선(acid-front)이 이온이동, 확산, 이류에 의하여 음극으로 이동한 결과이다.

System II의 토양 pH 변화는 system I의 토양 pH 변화와 유사하게 나타났다. System I과 II의 비교실험을 위하여 5일 동안 조업한 system III의 토양 pH 분포를 보면, system I의 토양 pH가 system III의 토양 pH 보다 낮게 나타남을 알 수 있다. 이것은 동일한 5일 동안의 조업이었지만, system I의 경우가 상대적으로 많은 양의  $H^+$ 가 토양 속으로 유입되었기 때문이다. 그 결과로 Fig. 2에 나타난 바와 같이 system I에서는 전기삼투 흐름이 감소하고 전기경사가 급격히 증가함을 알 수 있다.

System IV의 토양 pH 분포가 시간(5일, 10일 조업)에 따라 큰 차이는 보이지 않았지만, system III의 토양 pH 분포는 시간에 따라 감소함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 system III에서는 양극과 음극의 전해질 pH 차이가 있는 반면, system IV에서는 전해질의

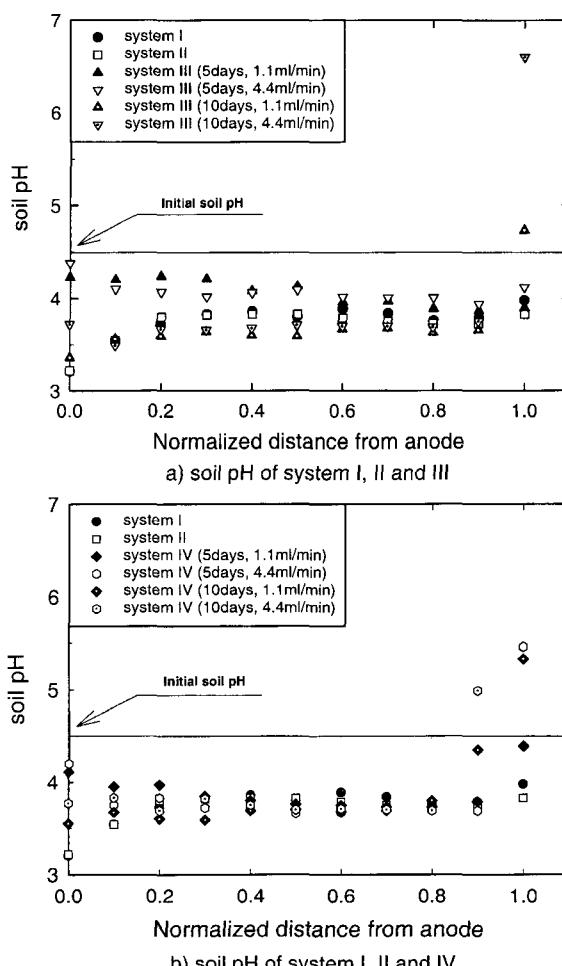


Fig. 5. Soil pH after the experiments. a) soil pH of system I, II and III, b) soil pH of system I, II and IV.

pH가 거의 없기 때문에 전해질에 의한 토양내의 화학변화가 영향을 크게 받은 것으로 사료된다.

그러나 음극 주위의 토양 pH는 대체적으로 증가하는 경향을 보여주었다. 이는 음극에서 생성된  $OH^-$ 가 토양 속으로 유입되었기 때문이다.

### 3.6. 실험종료후 토양중의 납 농도

Fig. 6에는 실험이 종료된 후에 토양 속에 남아 있는 납의 농도를 나타내었다. Fig. 6에서 Y축은 최종 납의 농도를 초기농도로 나눈 값으로 표시하였다.

Fig. 6에서 나타난 바와 같이, 모든 실험들에서 양극 주위에서는 납이 상당량 제거되었지만 음극 주위에서는 납이 축적되었음을 알 수 있다. 양극 주위의 토양에서 가장 낮은 납의 농도를 보인 것은 동전기 정화 과정에서 납이 양

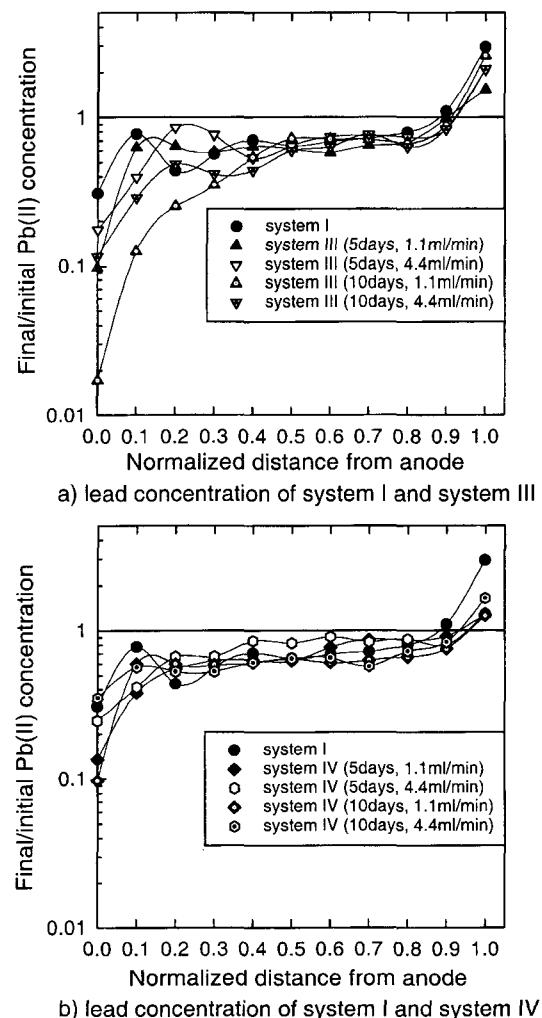


Fig. 6. Final/initial Pb(II) concentration of soil after the experiments. a) lead concentration of system I and system III, b) lead concentration of system I and system IV.

**Table 3.** Removal Efficiency of Lead in each Experiment

Operation system	Duration (days)	Flow rate (ml)	Removal Efficiency (%)
System I	5	0	19.5
System II	5	0	20.8
System III	5	1.1	31.8
System III	5	4.4	26.1
System IV	5	1.1	30.6
System IV	5	4.4	23.9
System III	10	1.1	37.2
System III	10	4.4	37.9
System IV	10	1.1	36.3
System IV	10	4.4	33.3

이온으로 변화되면서 전기장에 의하여 공극수(pore water) 흐름에 따라 음극으로 이동하였기 때문이다. 그리고 전반적으로 전해질 순환공정이 상대적으로 높은 납 제거율을 얻을 수 있었으며(Table 3), 음극에서의 납 축적 현상의 경우도 system I의 경우가 가장 높음을 알 수 있었다.

실험을 통하여 나타난 바에 의하면, 전해질의 순환공정에 의한 토양 pH의 변화는 전기경사의 증가율을 낮춤으로서 조업 기간을 연장 시켰으며, 이로 인하여 중금속의 제거율을 높일 수가 있었다.

마지막으로, 전해질 순환공정인 system III와 system IV에서는 음극에서 반응기를 빠져나온 유출수가 발생하지 않아서 유출수의 처리를 위한 2차 처리가 필요하지 않았다. 이에 따라 전해질 순환공정에서는 전해질의 사용양을 크게 감소시킬 수가 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 과다한  $H^+$ 에 의한 전기삼투 흐름의 감소와 과다한  $OH^-$ 에 의한 중금속 침전 현상을 활성탄과 전해질의 외부 순환 방식에 의하여 개선하는 새로운 방법을 제시하였다. 전기경사 및 전기삼투 흐름의 결과에서는 활성탄이  $OH^-$  reservoir의 역할을 어느 정도 수행하는 것으로 나타났으며 기존의 동전기 정화공정보다는 전해질 순환공정을 도입함으로써 전기경사의 증가율을 감소시켜 조업기간을 연장할 수가 있는 것으로 나타났다. 음극 전해질 및 활성탄의 납 이온 농도를 분석한 결과에서는 토양을 빠져나온 납 이온들이 두 개의 전자이온과 결합하여 음극전극판에 전착 되거나  $OH^-$ 에 의하여 침전되어 음극에서 양극으로 이동하는 전해질 속에는 납 이온이 존재하지 않는 것으로 나타났다. 또한 전해질의 순환공정을 적

용하였을 경우에는 기존의 동전기 공정에 비하여 양극의 전해질 pH는 증가하고 음극의 전해질 pH는 감소하는 것으로 나타났으며 이러한 현상이 토양 pH의 급격한 변화를 막고 조업기간을 연장하고 중금속 제거율을 높이는 것으로 나타났다. 추가적으로 전해질 순환방식을 이용할 경우에는 반응기 바깥으로의 유출수가 발생하지 않아 전해질의 사용량을 대폭 감소시킬 수가 있었으며 유출수의 발생으로 인한 폐수의 2차 처리가 필요하지 않게 되었다.

이와 같이 동전기 공정에서 문제점으로 지적되는 과도한  $H^+$  및  $OH^-$ 로 인한 문제점들은 전해질의 순환방식에 의하여 전해질의 pH를 변화 시켰으며 이는 토양 pH에 영향을 주어 최종적으로 조업기간의 연장 및 중금속 제거율을 증가시키는 결과를 얻을 수가 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. Hansen H. K., Ottosen L. M., Kliem B. K., & Villumsen A. "Electrodialytic remediation of soils polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70**, pp. 67-73 (1997).
2. Mohamed A. M. O. "Remediation of heavy metal contaminated soils via integrated electrochemical processes", *Waste Management*, **16**, pp. 741-747 (1997).
3. Pamukcu S. & Wittle J. K. "Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil", *Environ. Prog.*, **11**, pp. 241-250 (1992).
4. Acar Y. B. & Alshawabkeh A. N. "Principles of electrokinetic remediation", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2638 (1993)
5. 이현호, 백기태, 양지원, "동전기 정화기술을 이용한 kaolinite-white O에서의 납 제거" 대한환경공학회지, **21**, pp. 1751-1760 (1999).
6. Ikeda H., Asaba H., & Takeuchi Y. "Removal of  $H_2S$ ,  $CH_3SH$  and  $(CH_3)_3N$  from air by use of chemically treated activated carbon", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**, pp. 91-97 (1988).
7. You J. H., Chiang H. L., & Chiang P. C. "Comparison of adsorption characteristics for VOCs on activated carbon and oxidized activated carbon", *Environ. Prog.*, **13**, pp. 31-36 (1994).
8. Reed B. E. & Arunachalam S. "Removal of lead and cadmium from aqueous waste streams using granular activated carbon (GAC) columns", *Environ. Prog.*, **13**, pp. 60-64 (1994).
9. Lee M. Y., Shin H. J., Lee S. H., Park J. M., & Yang J. W. "Removal of lead in a fixed-bed column packed with activated carbon and crab shell", *Sep. Sci. & Technol.*, **33**, pp. 1043-1056 (1998)
10. Hamed J., Acar Y. B., & Gale R. J. "Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics", *J. Geotech. Eng.*, **117**, pp. 241-271 (1991).
11. Acar Y. B., Alshawabkeh A. N., & Gale R. J. "Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics", *Waste Management*, **13**, pp. 141-151 (1993).