

흡착재와 Electrokinetic 기법을 이용한 납 오염토의 고정화

한상재^{1*} · 김병일² · 이군택³ · 김수삼¹

¹한양대학교 토목환경공학과, ²이제이텍 기술연구소, ³서울대학교 농업과학공동기기센터

Immobilization of Lead in Contaminated Soil by Electrokinetic Remediation and Adsorbent

Sangjae Han^{1*} · Byungil Kim² · Goontaek Lee³ · Soosam Kim¹

¹Dept. of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University

²Research & Development center, EJtech

³National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University

ABSTRACT

This study applied EK method to remediate contaminated soil by lead (Pb), tried increasing efficiency of remediation using adsorbent (apatite and zeolite) as enhanced EK remediation method to overcome the limit of traditional EK remediation method. Adsorption tests on Pb were practiced to extract EK, making different concentration of contaminated soil, voltage condition, operating time etc., transferring Pb-ion into the position of adsorbent, then tried immobilization. On this results, the efficiency of remediation is different on its test conditions. In addition, the efficiency of remediation was not only improved by adding electrode reversal and install position of adsorbent but also satisfied TCLP regulation of EPA in USA through the whole sample range. Finally, absorption and immobilization capacity of apatite and zeolite proved on its excellence and confirmed the possibility of application of apatite and zeolite as enhanced EK remediation method.

Key word : EK remediation, Adsorbent, Immobilization, Electrode reversal, TCLP

요 약 문

본 논문은 납 오염토에 대한 정화를 목적으로 EK 기법을 적용할때 기존의 EK 기법의 한계성을 극복하고자 항상기법으로써 흡착재(Apatite, Zeolite)를 이용하여 중금속의 고정화를 시도하였다. EK 추출을 위해서 우선 납에 대한 흡착능 실험을 실시하였고 오염농도, 전압조건, 가동시간 등을 달리하여 납이온을 흡착재 설치 위치로 이동시켜 고정화를 유도하였다. 그 결과 실험 조건에 따라 오염물의 이동 특성이 달라 정화 효율에 차이가 있었으며 전극 교환과 흡착재의 설치 위치의 추가로 고정화 효율을 증진시켜 시료의 전 구간에서 미국 EPA의 TCLP 용출기준을 만족시킬 수 있었다. 특히 인회석의 흡착·고정화 능력은 탁월한 것으로 판명되어 EK 항상기법으로써 흡착재의 적용 가능성을 확인하였다.

주제어 : 동전기정화, 흡착재, 고정화, 전극 교환, TCLP

1. 서 론

오염된 지반의 정화를 위하여 토양세척, 토양증기추출, 차폐처리 등과 같은 기법이 현재 많이 적용되고 있으나

이는 주로 사질토 지반 조건에 적합하다. 따라서 세립토 지반에 적용하여 중금속과 유기물을 제거할 수 있는 Electrokinetic(이하 EK) 정화 기법의 연구가 필요하다. 그러나 고전적인 EK 정화 기법에서는 EK과정 동안 양극에

*Corresponding author : hansj@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2004. 4. 8 게재승인일 : 2005. 1. 6

질의 및 토의 : 2005. 6. 30 까지

서의 pH는 2정도까지 감소하며, 반대로 음극에서는 12정도까지 상승하는데 결국, 높은 pH 값은 금속의 침전을 발생시켜 오염물의 이동과 제거를 방해한다(Acar and Alshwabkeh, 1993; 한상재, 2000). 일반적으로 지반내에서 중금속 이온은 물과의 가수분해에 의하여 부분적으로 수산화 침전을 일으키게 된다. 만약 EK 정화시 수산화 침전물이 발생하게 되면 금속의 용해도가 감소할 뿐만 아니라 침전물이 결집되어 이동이 어렵게 된다. 이를 해결하기 위해서는 추가적인 화학약품의 사용을 필요로 하며, 이러한 첨가제는 시스템을 복잡하게 만드는 요소가 된다.

한편 흡착제(예를 들면, Apatite나 Zeolite)를 이용한 현장에서의 중금속 고정화는 비용적인 측면이나 환경적인 측면에서 효율적인 정화 기술의 대안으로 여겨지고 있다.

본 논문에서는 고전적인 EK 기법에서 나타나는 금속 침전물의 생성을 미연에 방지하고 흡착제가 설치된 위치로 중금속을 전기삼투, 전기이온이동 및 확산 현상으로 이동시켜 고정화시키고자 하였다. 이때 흡착제의 설치 위치를 결정하고자 전극 교환 기법 등의 향상기법을 도입하였고, 고정화 효과를 높이기 위해 흡착제로 Apatite와 Zeolite를 설치하여 비교, 분석하였다.

2. EK 고정화 향상 기법의 이론적 배경

EK 정화 기법은 점성토와 같은 투수성이 낮은 흙에서 제거 효율과 시간 효율에 있어서 가장 효과적인 정화 기법 중에 하나이다. 그러나 EK 기법을 이용하여 지반내 중금속을 제거하는데 있어 서론에서 언급된 바와 같은 여러 가지 한계점이 제시되고 있으며 이를 극복하고 더욱 효과적인 정화를 위해서 EK 기법을 보완하는 연구가 필요하게 되었다.

이에 Puppala 등(1997)은 EK 향상 기법에 대한 조건을 다음과 같이 제시한 바 있다.

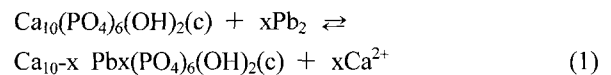
- 이온들의 침전을 방지할 수 있어야 한다.
- 정화초기에 전기 삼투에 의한 이동의 감소를 피하기 위해서 지반내에서 이온의 전도도는 짧은 기간 동안에 과대하게 증가시키지 않아야 한다.
- 지반 내로의 수산화 이온의 이동과 음전극에서의 수산화이온의 발생을 효과적으로 막을 수 있어야 한다.
- 중금속의 침전을 막기 위하여 어떤 화학물질이 사용된다면 EK 적용 결과 발생하는 pH 범위 안에서 중금속을 완전히 용해시킬 수 있는 물질이어야 한다.
- 오염물의 제거를 증진시키기 위해 주입되는 시약이 토양 내에 잔존하여 독성을 증가시키지 않아야 한다.

· 보강 기법 적용으로 인해 과도한 비용이 소요되지 않아야 한다.

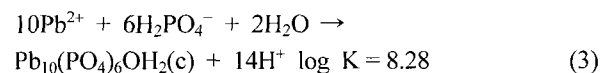
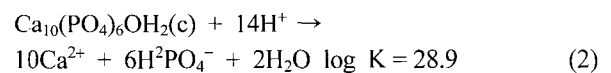
이러한 조건을 만족시키고, 공학적/경제적인 적용성을 고려하여 다음과 같은 고정화 재료를 검토할 수 있다.

2.1. 인회석

수산화인회석 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 은 수용성 납, 수지 교환능력이 있는 납, 그리고 납으로 오염된 흙과 반응을 한다. Ma 등(1993)의 경우 납이 수산화인회석의 용해와 Hydroxy pyromorphite [$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]의 침전으로 인해 고정화될 수 있으며, 납으로 오염된 흙으로부터의 납의 효과적인 제거로, 인회석이 현장에서 납으로 오염된 흙과 폐기물에서 납을 고정시키는 가능성을 가질 수 있다고 제안했다. Takeuchi 등(1988)에 의하면 Pb는 hydroxyapatite의 표면에 첫 번째로 흡착하고 Ca와 함께 양이온 치환이 일어나며, 이에 대해 Suzuki et al. (1984)은 다음에 나타난 방정식을 제안하였다.



hydroxyapatite 용해와 hydroxy- pyromorphite 침전은 다음과 같은 주된 Pb 고정화를 발생시킨다(Ma et al., 1993).



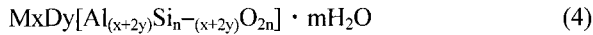
Chen 등(1997) 또한 해리된 Pb, Cd, Zn과 인회석과의 흡착 · 탈착 실험을 하여 중금속을 고정화시키는 가능성을 제시하였다. 이 실험에서는 중금속 종류에 따른 인회석의 고정화 능력의 차이와 고정화 후의 탈착에 관한 반응을 제시하였다.

이를 근거로 EK 정화 기법 적용시 인회석을 이용한 향상 기법의 적용 가능성을 판단하였다.

2.2. 제올라이트

제올라이트의 기본구조는 SiO_4 와 AlO_4 사면체로 이루어진 다공성 알루미늄 실리케이트 결정이다. 정사면체의 기하학적 구조를 갖는 규소이온은 +4가의 양전하를 띠기 때문에 4개의 산소원자에 의해서 전기적으로 균형을 이루며 중성을 나타나게 한다. 그러나 +3가의 알루미늄 이온

들은 4개의 산소원자 들에 의해 결합되어 정사면체의 구조를 형성하기 때문에 -1가의 음전하를 갖는다. 그러므로 각 알루미늄 사면체는 전기적으로 중성을 유지하기 위해서 주위에 +1 또는 +2가의 전하를 갖는 금속양이온이 존재하므로 구조적으로 안정하게 되고 이들 양이온은 제올라이트의 고유한 특성이 이온 교환능을 가지고 있기 때문에 필요에 따라 적절한 양이온으로 쉽게 치환될 수 있다. 일반적인 화학식은 다음과 같다.



여기서 M : 1가 양이온
D : 2가 양이온

이러한 특성을 이용하여 중금속 이온과 양이온 치환을 통해 중금속을 흡착하게 하여 EK 정화 기법을 적용시 제올라이트를 이용한 향상 기법의 적용 가능성을 고려하였다.

3. 실험

3.1. 사용 시료 및 오염 물질

3.1.1. 흙 시료

(1) EPK 카올린

일반적으로 EK 정화 기법은 팽창성 점토 광물을 포함한 고소성 점토보다는 카올린, 일라이트와 같은 소성이 작은 점토에서 더욱 큰 효과를 나타내고 일반적으로 2 μm 이하의 입자가 30% 이상인 조건에서 효율적이다(Lockhart, 1982). 이러한 특성을 가진 카올린을 본 실험에 사용하였다. EPK 카올린에 대한 기본 물성은 Table 1에 나타냈으며 화학분석결과는 Table 2에 제시하였다.

3.1.2. 향상기법 적용 재료

(1) 인회석

화학성분은 Ca₅(PO₄)₃F이다. 굳기 5, 비중 3.1~3.2이다.

Table 1. Index properties of EPK

액성한계 (%)	소성한계 (%)	소성 지수	비중	비표면적 (m ² /g)	#325 통과율 (%)	pH at 500%
54.5	30.9	22.6	2.56	24.25	98.4	4.84

Table 2. Chemical analysis

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₄ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)
45.73	37.36	0.79	0.37	0.236	0.18	0.098	0.059	0.33	13.91

(2) 제올라이트

굳기는 6을 넘지 않으며, 비중은 약 2.2이다. 일반적으로 무색 투명하거나 백색 반투명하다.

3.1.3 시약

(1) 질산납(Pb(NO₃)₂)

질산납은 비중 4.53, 분자량 331.21 g, 순도는 99.5%이며 수용성이다. 본 실험에서 오염물질로서 질산납을 사용하였다(DUKSAN PURE CHEMICAL CO., LTD).

(2) 염산(HCl)

보통 무색이고 농도 35% 이상의 것을 진한 염산이라고 한다. 본 시험에서는 회분식 흡착 실험시 pH 2 이하로 적정하기 위해 사용하였다(DUKSAN PURE CHEMICAL CO., LTD).

(3) 수산화나트륨(NaOH)

순수한 것은 무색의 투명한 결정이지만, 보통은 약간 불투명한 흰색 고체이며, 탄산나트륨 등의 불순물을 함유하고 있다. 완전히 탈수시킨 수산화나트륨의 녹는점은 328°C이지만, 보통은 약간의 수분이 들어 있어 318.4°C이다. 끓는점 1,390°C, 비중 2.13, 분자량 40 g, 순도는 93%이며 수용성이다. 회분식 흡착 실험시 pH 10 이상으로 적정하기 위해 사용하였다(DUKSAN PURE CHEMICAL CO., LTD).

3.2. EK 실험 장치

개방형 셀(cell)을 채택하였으며 여러 가지 효율적인 향상기법의 적용을 위해서 5개의 셀을 연속적으로 배치하였다(Fig. 1). 주변 장치로는 셀과 연결된 일정수두장치(Mariotte Bottle), EK 실험동안 전압을 공급하는 전원공급장치, 각각의 위치에서의 전압을 측정하기 위한 전압측

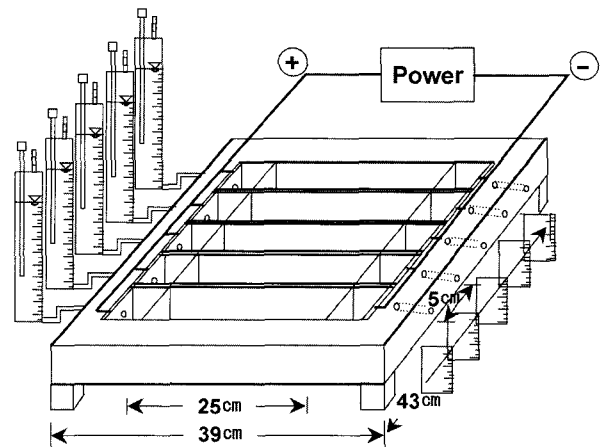


Fig. 1. Schematic diagram of the EK remediation cell.

Table 3. Tests of lead sorption for apatite

실험 종류	실험 번호	초기 농도 (ppm)	pH	질산납 용액	인회석양
흡착실험	BAA1	500	3	20 mL	0.5 g
	BAA2	1000			
	BAA3	2500			
	BAA4	5000			
	BAA5	10000			
	BAA6	15000			
	BAA7	20000			
	BAA8	25000			
	BAB1	500	7	20 mL	0.5 g
	BAB2	1000			
	BAB3	2500			
	BAB4	5000			
	BAB5	10000			
	BAB6	15000			
	BAB7	20000			
	BAB8	25000			

Table 4. Tests of lead sorption for zeolite

실험 종류	실험 번호	초기 농도 (ppm)	pH	질산납 용액	제올라이트양
흡착실험	BZA1	500	3	20 mL	0.5 g
	BZA2	1000			
	BZA3	2500			
	BZA4	5000			
	BZA5	10000			
	BZA6	15000			
	BZA7	20000			
	BZA8	25000			
	BZB1	500	7	20 mL	0.5 g
	BZB2	1000			
	BZB3	2500			
	BZB4	5000			
	BZB5	10000			
	BZB6	15000			
	BZB7	20000			
	BZB8	25000			

정용 탐침, 부식되지 않는 탄소전극, 시료와 전극조 사이의 다공질석이 있다.

3.3. 실험 방법 및 조건

3.3.1. 회분식 흡착 실험

질산납 용액의 농도 변화와 pH의 변화에 따른 인회석

과 제올라이트의 최대 흡착량을 구하고자 아래와 같은 순서로 흡착 실험을 실시하였다.

1. 질산납 용액(500, 1000, 2500, 5000, 10000, 15000, 20000, 25000 ppm)을 준비한다.
2. 인회석, 제올라이트를 각각 0.5 g을 준비하여 질산납 용액 20 ml와 혼합한다.
3. 평형농도에 도달할 때까지 24시간 동안 충분히 교반 시킨다.
4. 상청액과 분리하기 위해 혼합액을 그대로 방치해 둔다.
5. 원심분리기(3000 rpm)로 상청액과 시료를 분리시킨다.
6. 여과된 상청액을 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometry: AAS, Varian)를 이용하여 분석한다.

인회석과 제올라이트의 pH에 따른 납에 대한 흡착능력을 알아내어 향상기법의 적용시 효율적인 양을 결정하고자 실시된 회분식 실험의 조건은 Table 3과 4와 같다.

3.3.2. EK 정화 실험

EPK 카울린 시료를 질산납과 비이온수와 혼합하여 함수비 70%, 납 농도 300 mg/kg과 1000 mg/kg의 조건으로 24시간 동안 충분히 교반하여 준비하였다.

그리고 인회석과 제올라이트의 납에 대한 흡착 실험을 통해 결정된 인회석과 제올라이트의 양을 양극에서부터 11등분으로 나누어 정규화한 거리(시료 10등분과 고정화 구역 이후 1.Z.를 포함) 중 6번 섹션 한 곳에만 설치하고 부수적으로 전극 교환 기법을 사용하여 이 부분에 납 이온을 이동시켜 고정화를 시도하였다.

또한 전극 교환 기법을 사용하지 않고 양극으로부터 정규화한 거리 중 6번 섹션과, 11번 섹션 두 지점에 1.Z.를 설치한 후 그 정화 효율을 비교하였다. 그리고 효율적인 전압과 가동 시간을 알아보기 위해 각각 0.5, 1.0, 1.5 V/cm의 전압을 각각 12일과 14일 동안 가동하였다.

또한 납 이온의 이동 메커니즘을 파악하여 보다 효율적인 전극 교환 시점과 흡착제 설치 위치를 파악하기 위해서 EK 1-1, EK 1-2, EK 2-1, EK 2-2 Cell은 가동 시간에 따라 해체, 분석하였다. 해체 후에는 25 cm의 Cell을 11등분하여 각 위치에 따른 함수비, 납 이온의 분포, pH 등을 측정하여 납 이온의 이동 메커니즘을 밝혀 내었다.

실험 종류 및 방법을 Table 5에 정리하였다.

3.3.3. 중금속의 농도 측정

실험종료 후 시료의 중금속 함량 결정은 국내 토양환경 보전법에 준하여 실시하였다. 즉, 각각의 섹션에서 10 g의 시료를 채취하여 0.1 N의 HCl 용액 50 mL을 혼합

Table 5. EK remediation tests of adsorbent and electrode reversal

실험 번호	실험기간	초기 농도(mg/kg)	전 압(V/cm)	흡착제	설치 위치	비고
EK1-1	8일	1000	1	인회석	Sect. No. 6	8일째 해체 분석
EK1-2	10일					10일째 해체 분석
EK1-3	18일					8일째 전극 교환
EK1-4	22일					10일째 전극 교환
EK1-5	25일					10일째 전극 교환
EK2-1	8일	1000	1	제올라이트	Sect. No. 6	8일째 해체 분석
EK2-2	10일					10일째 해체 분석
EK2-3	18일					8일째 전극 교환
EK2-4	22일					10일째 전극 교환
EK3-1	14일	300	0.5	인회석	Sect. No. 6, 11	
EK3-2	14일		1			
EK3-3	7일		1.5			
EK4-1	14일	1000	0.5	인회석	Sect. No. 6, 11	
EK4-2	12일		1			
EK4-3	14일		1			
EK4-4	7일		1.5			
EK5-1	12일	1000	1	제올라이트	Sect. No. 6, 11	
EK5-2	14일		1			

하여 100 mL 삼각플라스크에 넣고 항온 수평진탕기(100 회/분, 진폭 10 cm)를 사용하여 진탕한 이후 원심분리기를 이용하여 상등액을 취하여 분석에 사용하였다. 중금속의 농도는 AAS를 이용하여 분석하였다.

3.3.4. 중금속 용출 실험

본 연구에서 실시된 고정화의 성공여부를 판단하기 위해 실험종료 후 Hettiarachchi 등(2000)이 제시한 수정 TCLP(Modified Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 방법을 이용한 중금속의 용출실험을 실시하였다. 중금속 용출을 위해 5.7 ml의 빙초산(glacial acetic acid)을 1 L의 비이온수에 희석시켰다. 희석시킨 후의 추출용액의 pH는 2.88±0.01이다. 1g의 시료에 20 ml의 추출용액을 주입하였다. 이 후 시료를 교반기에서 25°C로 18시간 동안 교반한 이후 원심분리하여 상등액을 취한 후 0.45 µm 필터로 여과하여 AAS를 이용하여 분석하였다.

4. 실험 결과 및 분석

4.1. 인회석, 제올라이트의 흡착능

Table 6과 Chen 등(1997)이 제시한 바와 같이 인회석의 흡착량은 pH의 영향을 크게 받지 않았으나 제올라이트는 pH에 따라 약간의 차이를 보였다. 이는 인회석의

Table 6. Lead sorption on apatite and zeolite

흡착제	pH	흡착량
인회석	3	0.1 g/g
	7	0.11 g/g
제올라이트	3	0.09 g/g
	7	0.15 g/g

경우 납의 흡착 위치가 IHP(Inner Helmholtz Plane)로 외부 pH에 상대적으로 큰 영향을 받지 않았으며 Zeolite의 경우 Zeta potential이 pH가 증가함에 따라 음으로 증가하는 특성을 보이기 때문에 pH가 증가함에 따라 양이온인 납(Pb²⁺)의 흡착량이 증가한 것으로 판단된다.

4.2. 결과 및 분석

4.2.1. 시료내의 pH 변화

Fig. 2와 3은 실험 종료 후 시료를 위치에 따라 11등분하여 측정된 시료내 pH 분포를 나타낸 것이다. 전극 교환을 적용하기 전에 시료의 산성화 정도를 알아보기 위해 각각 8일과 10일 동안 가동한 EK 1-1, 2-1과 EK 1-2, 2-2 실험에서는 5번 섹션까지 산성화가 진행되어 pH가 저하됨을 보여주고 있으며 특히 2일을 더 가동한 EK 1-2와 2-2 실험에서는 6번 섹션까지 산성화가 더 진행되었음을 알 수 있었다. 산성화의 진행은 납 이온이 H⁺ 이

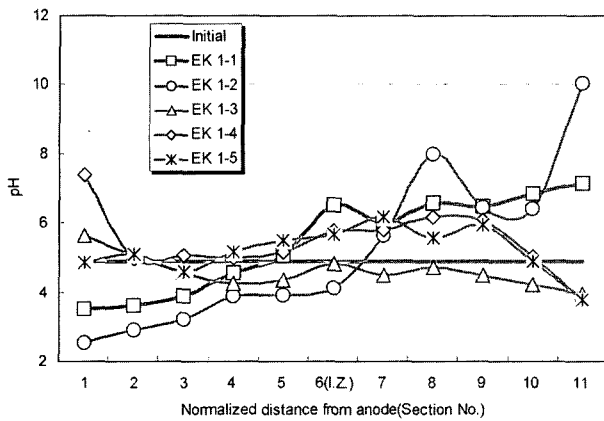


Fig. 2. pH variations in soil after EK 1 test.

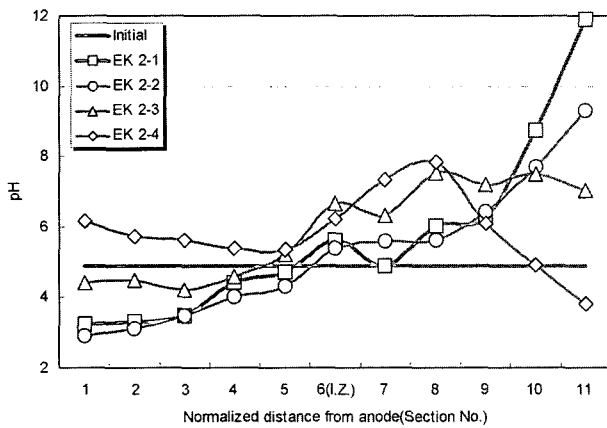


Fig. 3. pH variations in soil after EK 2 test.

온에 의해 탈착이 되어 이동하고 있음을 간접적으로 보여 주고 있는 것으로 가동시간이 8일보다는 10일이 경과했을 때 1.2까지 더 많은 납 이온이 이동할 수 있음을 예상케 한다.

한편 EK 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4 실험에서는 각각 8일과 10일 동안 EK를 가동하고 나머지 가동시간은 전극 교환을 실시하였다. 이것은 전기분해로 인해 음극부에서 발생한 수산화이온의 영향으로 높아진 pH를 다시 양극부로 전환을 해주어 pH를 낮추기 위함이다.

이와 같이 전극 교환 기법을 이용하여 양극(+)의 pH를 떨어뜨리고자 했던 EK 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4 실험에서 전극 교환 후 10일을 가동한 EK 1-3, 2-3 실험에 비교하여 12일을 가동한 EK 1-4, 2-4 실험이 pH가 대체적으로 낮았으며 15일을 가동한 EK 1-5는 EK 1-4, 2-4 실험과 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4는 EK 3 실험 종료 후 시료를 위치에 따라 11 등분하여 측정한 시료내 pH 분포를 나타낸 것이다. 7일 동안 가동한 EK 3-3 실험은 다른 실험과 비교해서 다소

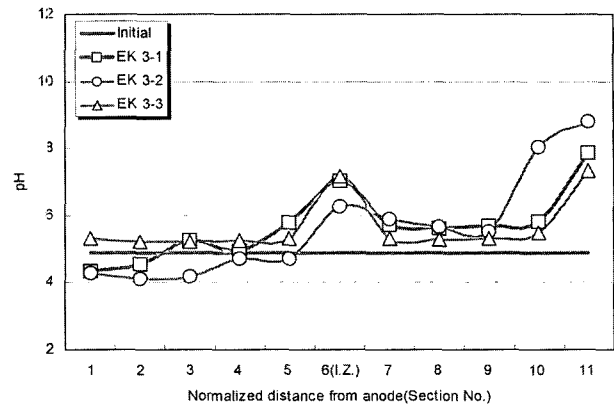


Fig. 4. pH variations in soil after EK 3 test.

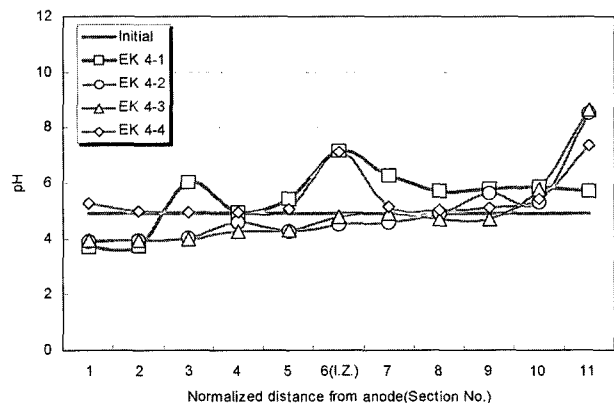


Fig. 5. pH variations in soil after EK 4 test.

높은 1.5V의 전압을 가했으나 가동 시간이 짧아 시료의 pH를 감소시키지 못하였으며, 14일의 정화 가동 시간과 1V의 전압을 가한 EK 3-2 실험은 14일과 0.5V를 적용한 EK 3-1 실험보다는 시료내의 산성화가 좀더 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 5는 EK 4 실험 종료 후 시료를 11등분하여 pH를 측정된 결과이다. 7일간 1.5V/cm를 적용한 EK 4-1 실험의 경우 EK 3-3과 유사하게 전반적으로 높은 pH를 나타내었으며 14일간 1V/cm를 적용한 EK 4-3 실험은 8번 섹션까지 산성화가 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

EK 5 실험 종료 후 측정된 시료내의 pH를 나타낸 Fig. 6은 8번 섹션까지 산전선이 이동하여 산성화가 되었음을 알 수 있었다. 이는 정화기간 증가에 따른 산성화의 진행으로 EK 4-2와 4-3의 결과와 유사한 결과이다.

Fig. 7은 흡착제와 전극 교환을 동시에 적용한 EK 1-4, 1-5, 2-4의 실험 종료 후 시료내 pH를 나타낸 것이다. 위 실험은 모두 10일 가동 후 전극 교환을 실시하였으며 EK 1-4와 2-4는 전극 교환 후 12일을 더 가동하였다. 한편 EK 1-5 실험은 전극 교환 후 15일을 가동하였다.

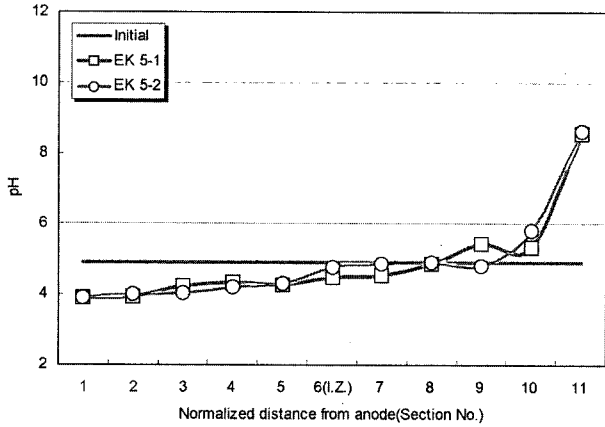


Fig. 6. pH variations in soil after EK 5 test.

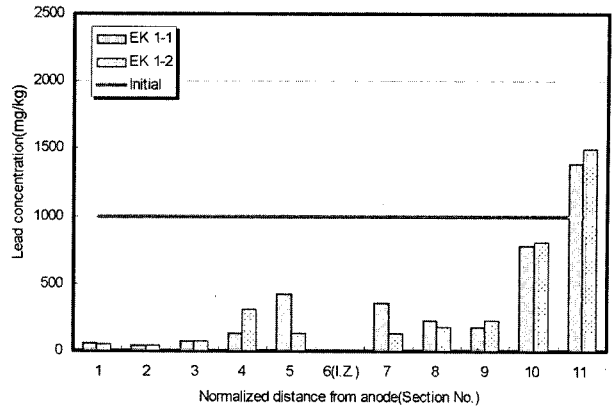


Fig. 9. Residual lead distribution in soil after EK 1-1, 1-2 tests.

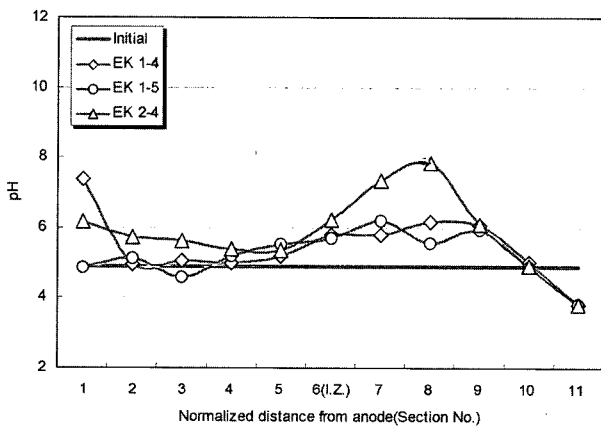


Fig. 7. Comparison of pH profile in EK 1-4, 1-5 and 2-4 test after EK tests.

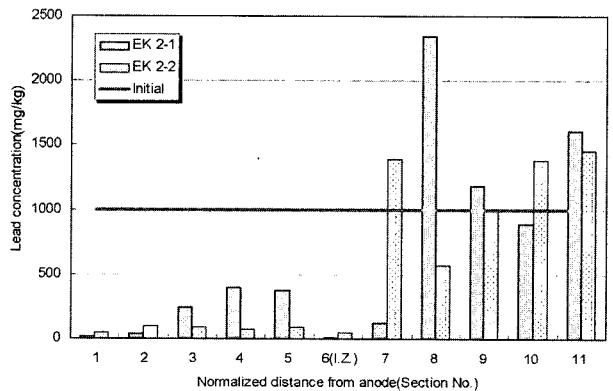


Fig. 10. Residual lead distribution in soil after EK 2-1, 2-2 tests.

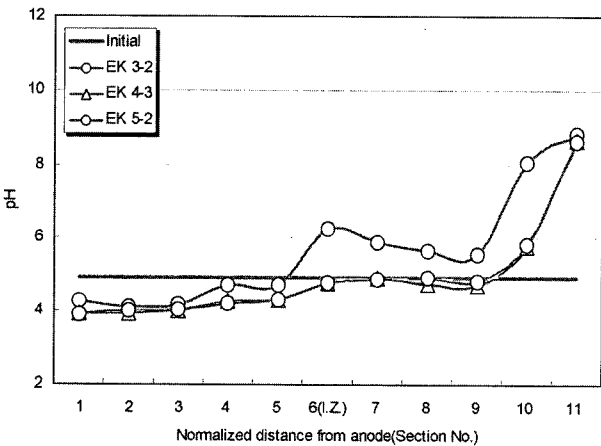


Fig. 8. pH profile in EK 3-2, 4-3 and 5-2 after EK tests.

그 결과 실험 초기 음극(-)부였던 섹션이 10일 후 전극 교환으로 인해 양극(+)부로 바뀌어 높았던 pH는 낮아졌으며 전반적으로 전극 교환 후 15일을 가동한 EK 1-5 실험이 실험 종료 후 pH가 다른 두 실험보다 낮은 수치

를 보였다. 이는 다른 두 실험보다 더 긴 가동 시간으로 수소 이온의 양이 더 많이 발생하여 pH를 낮추었기 때문이다. 따라서 15일보다 충분한 가동시간을 적용한다면 실험 초기 음극(-)부였던 섹션에 침전된 납이온의 이동이 가능할 것으로 예상된다.

Fig. 8은 전극 교환을 적용하지 않고 흡착제만을 설치하고 가동시간 14일과 1V/cm의 전압을 가하여 실시한 EK 3-2, 4-3, 5-2의 실험 종료 후 위치에 따른 pH를 도시한 것이다. EK 4-3과 5-2는 거의 유사한 pH의 수치를 나타내는 반면에 EK 3-2는 4번 섹션부터 조금씩 높은 pH 값을 나타내고 있다.

4.2.2. 납 오염 농도 분포

가동 시간에 따른 납 이온의 이동 분포를 알아보기 위해 각각 8일과 10일 동안 가동한 EK 1-1, 2-1과 EK 1-2, 2-2 실험은 Fig. 9와 10에 나타난 것과 같이 8일 동안 가동한 실험보다는 10일 동안 가동한 실험에서 납 이온이 음극부로 더 많은 양이 이동한 것을 알 수 있다.

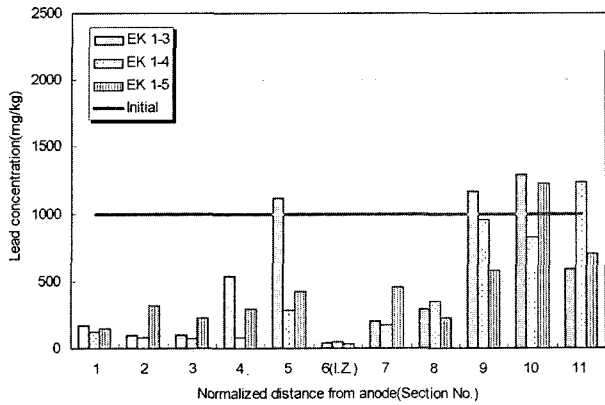


Fig. 11. Residual lead distribution in soil after EK 1-3, 1-4, 1-5 tests.

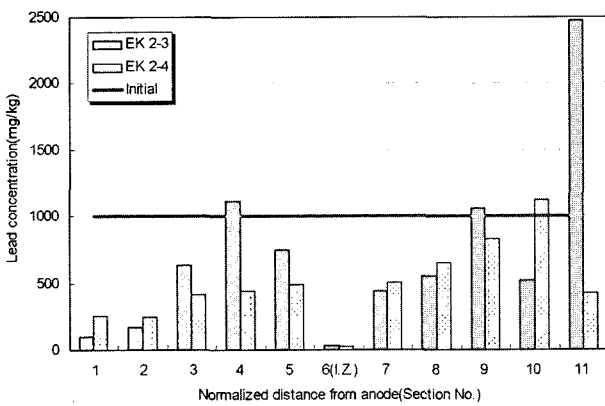


Fig. 12. Residual lead distribution in soil after EK 2-3, 2-4 tests.

특히 8일 동안 실험을 실시한 EK 1-1, 2-1 실험에서는 4번과 5번 섹션에서 흡착제가 설치되어 있는 I.Z.에 미쳐 도달하지 못한 납이온이 검출되었고 10일 동안 가동한 EK 1-2, 2-2 실험에서는 10번과 11번 섹션 부분에 많은 양의 납 이온이 검출되었다.

Fig. 11, 12는 전극 교환의 효과를 파악하기 위하여 실시된 실험에 대한 결과로, EK 1-3, 2-3 실험의 경우 4번과 5번 섹션에서 많은 납 이온이 검출되었는데, 이는 납 이온이 미쳐 I.Z.지역에 도달하지 않았을 때 전극 교환을 실시하였기 때문이다. 따라서 전극 교환의 시점은 10일 정도가 효과적인 것으로 결론 내릴 수 있으며 그 이하일 경우에는 I.Z.지역까지 납 이온이 도달하지 않아 정화 효율이 떨어지게 되고 그 이상일 경우에는 음극부에 침전물의 생성이 진행되어 전극 교환 후 더 많은 시간이 소요되게 된다.

Fig. 13은 인회석을 6번과 11번 섹션 두 곳에 설치하여 실시한 EK 3 실험 결과이다. EK 3-1 실험은 14일 동안 0.5V/cm를 적용하였으며 14일 동안 1V/cm 적용한 EK 3-2 실험과 비교하여 볼 때 양극(+)부에서 많은 납이온이

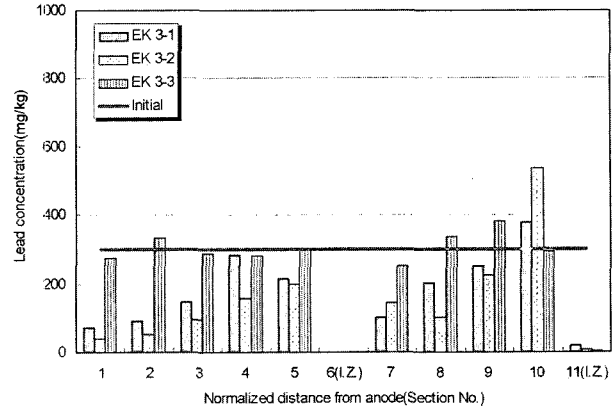


Fig. 13. Residual lead distribution in soil after EK 3 tests.

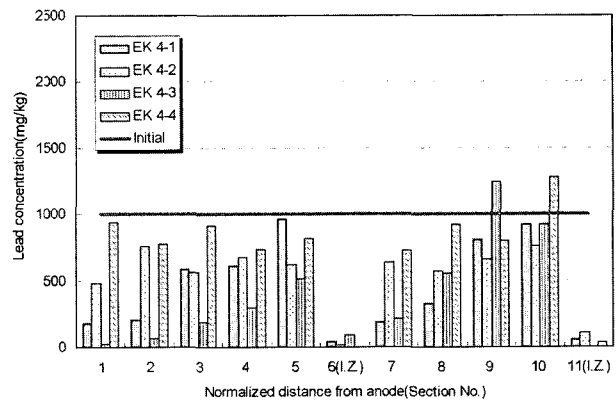


Fig. 14. Residual lead distribution in soil after EK 4 tests.

검출됨을 알 수 있었다.

이는 오염물의 이동 메카니즘인 전기삼투와 전기이온 이동은 전압경사가 클 경우 증가하기 때문이다. 7일 동안 1.5V/cm를 적용한 EK 3-3 또한 EK 3-2 실험보다 많은 납이온이 검출되었다. 이는 가동시간이 매우 짧아 큰 이동이 발생하지 않았기 때문이다.

Fig. 14는 EK 4 실험 종료 후 시료를 11등분한 후 측정된 잔류납의 농도이다. 이 실험 결과 14일 동안 1V/cm 적용한 EK 4-3 실험의 정화 효율이 가장 뛰어난 것으로 나타났으며 7일 동안 1.5V/cm를 적용한 EK 4-4 실험은 정화 효율이 가장 떨어졌다. 따라서 이 실험에서 가동 시간과 전압의 가장 효율적인 조건은 14일 이상의 가동 시간과 1V/cm이다.

한편 EK 4-3을 제외한 다른 시험에서는 시료의 전체에 걸쳐 많은 양의 납이온이 검출되어 완벽한 정화 효율을 이끌어내지는 못하였다. 이를 보완하기 위해서 8번 섹션에 추가적으로 인회석을 설치한다면 좀더 나은 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

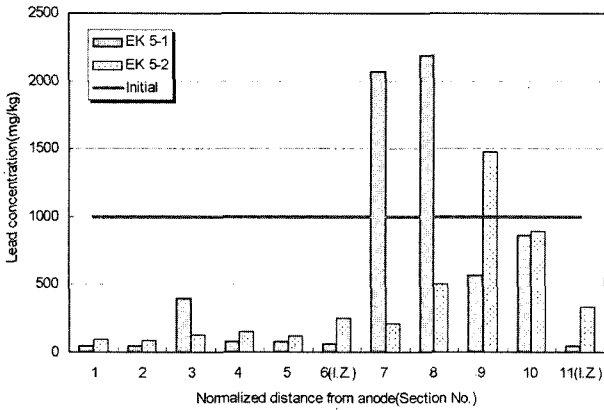


Fig. 15. Residual lead distribution in soil after EK 5 tests.

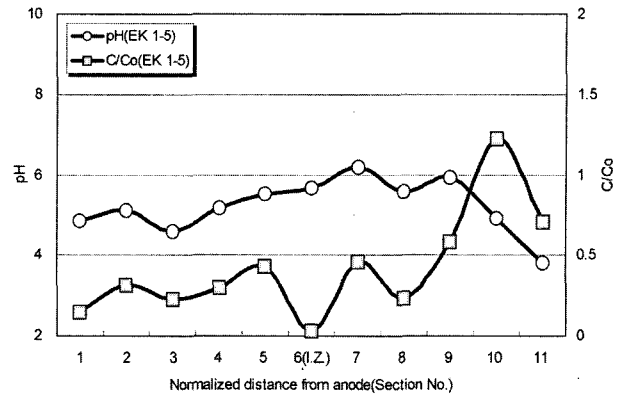


Fig. 17. Relationship between pH and Pb(II) concentration in EK 1-5 test.

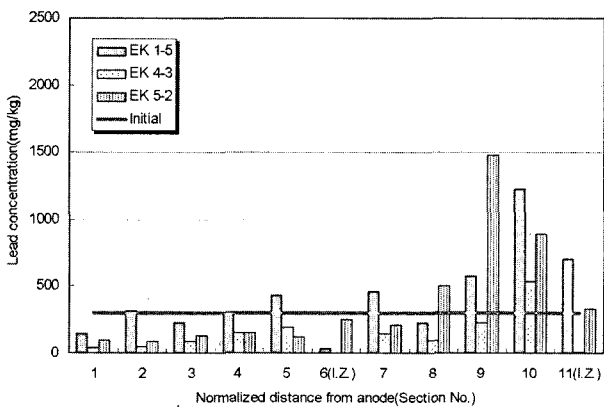


Fig. 16. Comparison of residual lead distribution in soil after EK 1-5, 4-3, 5-2 tests.

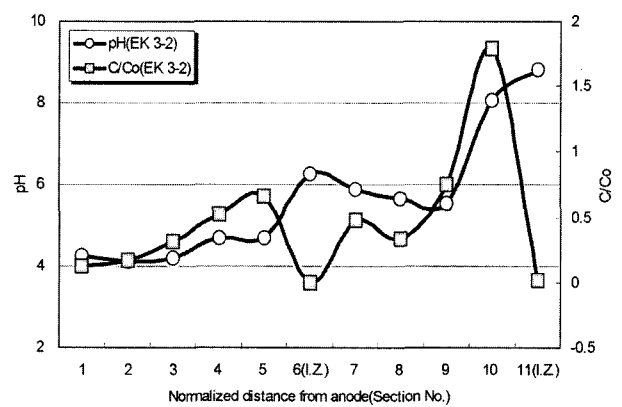


Fig. 18. Relationship between pH and Pb(II) concentration in EK 3-2 test.

12일 동안 1V/cm를 적용한 EK 5-1은 14일 동안 1 V/cm를 적용한 EK 5-2 실험보다 납이온이 음극부로 이동하지 않았다.

Fig. 16은 EK 1-5, 4-3, 5-2의 오염 농도 분포를 나타낸 것이다. 흡착재와 전극 교환을 동시에 적용한 EK 1-5 실험보다는 흡착재만을 6번과 11번 섹션에 설치한 EK 4-3, 5-2 실험이 납이온 제거 효율이 전반적으로 우수함을 알 수 있었다. EK 1-5 실험에서 11번 섹션에 축적된 납이온은 전극 교환 후 더 많은 가동시간을 필요로 할 것으로 생각되며, EK 4-3 실험보다 EK 5-2 실험이 음극부에서 더 많은 납이온이 검출된 것은 인회석과 제올라이트의 납이온과 반응 후 고정화와 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다.

4.2.3 pH와 잔류 납 농도와의 상관성

Fig 17, 18, 19, 20은 실험종료 후 납의 초기농도에 대한 상대농도와 pH와의 관계를 나타낸 것이다. EK 1-5

실험은 전반적으로 시료의 산성화가 이루어졌으며 납이 누적된 지점은 10번 섹션임을 알 수 있다. 이는 전극 교환 전 음극부였던 10번 섹션에 이미 납이온의 침전이 이루어졌기 때문에 전극 교환 후에 양극부로 전환되었음에도 불구하고 반대 극부의 이온의 이동이 쉽지 않았기 때문이다.

이런 현상을 방지하고 정화 효율을 높이기 위해서는 전극 교환 후 오랜 시간의 EK 가동 시간이 필요하다.

EK 3-2 실험은 시료내 최종 pH가 대체적으로 높았으며 10번 섹션에서는 8이상의 높은 pH를 나타내었다. 이로 인하여 이 지점에 많은 납이온이 축적되었음을 알 수 있었다. EK 4-3과 5-2 실험은 전반적으로 납이온의 제거가 상당 부분 이루어졌으나 9번 섹션에서 다량의 납이온이 검출되었다. 이 역시 이 지점 이후 높은 pH에 따른 결과로 납의 EK 고정화 기법 적용시 pH 역시 중요한 영향인자임을 나타내는 결과라 판단된다.

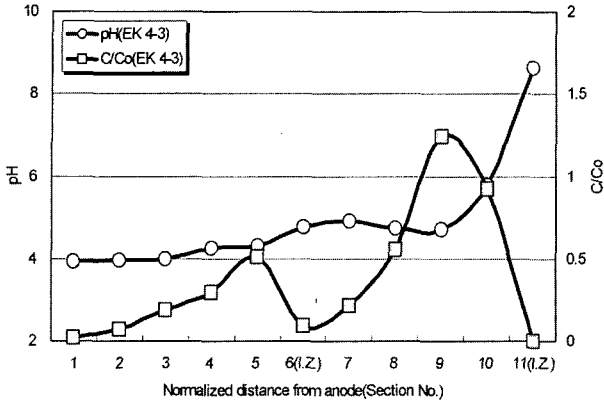


Fig. 19. Relationship between pH and Pb(II) concentration in EK 4-3 test.

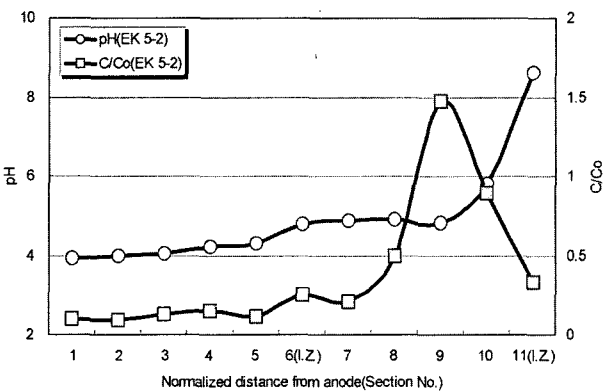


Fig. 20. Relationship between pH and Pb(II) concentration in EK 5-2 test.

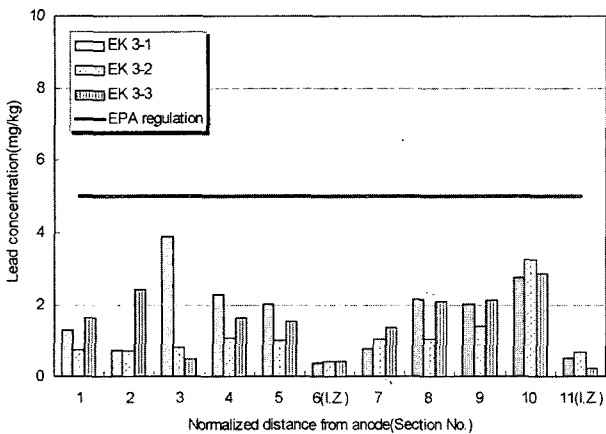


Fig. 21. Modified TCLP result of EK 3 tests.

4.2.4 TCLP 실험에 의한 납 농도

시료내 납의 고정화 결과를 검측하기 위한 방법으로 미국 EPA에서 제안한 용출 기준에 준한 수정 TCLP 실험 결과를 Fig. 21에 나타내었다. 시료 전 구간이 납의 용출량 기준인 5ppm을 만족시켰다. 특히 인회석을 설치한 6

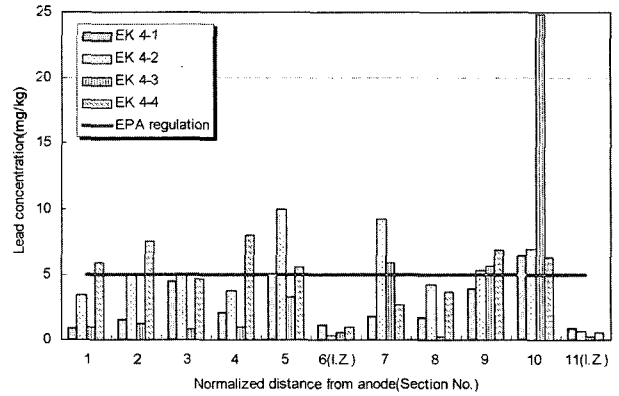


Fig. 22. Modified TCLP results of EK 4 tests.

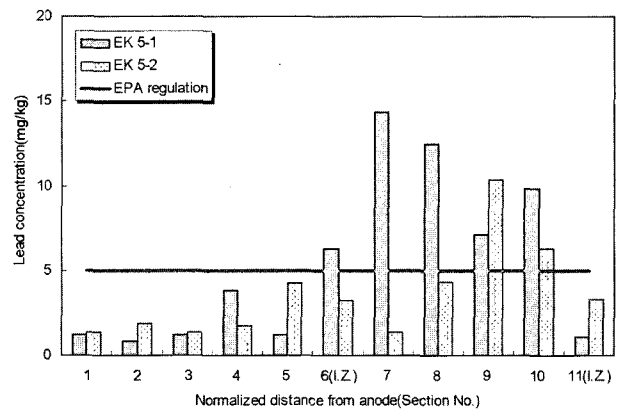


Fig. 23. Modified TCLP result of EK 5 tests.

번(I.Z.)과 11번 섹션(I.Z.)은 극소량의 납 이온만이 검출되어 납의 고정화가 탁월한 것으로 판명되었다.

Fig. 22는 EK 4 시험에 대한 시료내의 납의 고정화를 나타낸 것이다. 그 결과 인회석이 설치된 섹션에서는 기준치인 5ppm에 훨씬 못 미쳐 납이 고정화되었음을 알 수 있었다.

Fig. 23은 흡착제로 제올라이트를 사용한 EK 5 실험에서 납의 고정화를 검측하기 위하여 수행된 수정 TCLP 실험 결과를 나타낸 것이다. 그 결과 EK 5-1 실험의 6번 섹션(I.Z.)에서는 납의 용출량 기준인 5 ppm을 만족시키지 못하였으나 11번 섹션(I.Z.)에서는 기준치를 만족하였다. 또한 EK 5-2 실험에서는 두 곳 모두 기준치를 만족시켰다. 그러나 인회석과 비교하여 다량의 납이온이 검출되어 납의 고정화 측면에서는 인회석이 뛰어난 것으로 판명됐다.

한편, Fig. 24는 1V/cm의 전압경사와 14일의 가동시간에 대하여 인회석과 제올라이트에 대하여 수행된 시험에 대한 결과로 I.Z.에서 납의 고정화를 비교하기 위해 도시

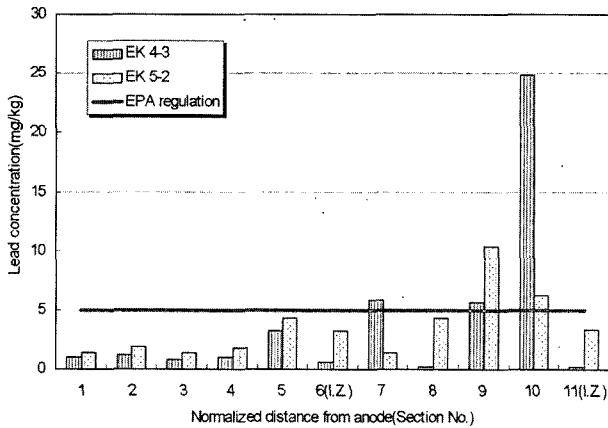


Fig. 24. Comparison of modified TCLP result of EK 4-3, 5-2 tests.

하였다. 그림에 제시된 바와 같이 EK 4-3과 EK 5-2 실험 모두 납의 용출량 기준인 5 ppm 미만의 수치를 나타내었고, 제올라이트보다는 인회석이 좀더 낮은 값을 나타내었다.

5. 결 론

본 연구에서는 납으로 오염된 지반의 정화를 목적으로 EK 기법을 적용할 때 흡착재(Apatite, Zeolite)를 사용하여 지반내의 중금속을 고정화시킴으로서 EK 정화의 향상 기법으로서의 효율성을 알아보았다. 이하는 본 연구에서 획득한 실험 결과를 요약하여 제시한 것이다.

1. 인회석의 납 흡착량은 pH의 영향을 크게 받지 않았으나 제올라이트의 납 흡착량은 pH에 따라 약간의 차이를 보였다. 이는 인회석의 경우 납의 흡착 위치가 IHP (Inner Helmholtz Plane)로 외부 pH에 상대적으로 큰 영향을 받지 않기 때문이며, 제올라이트의 경우 Zeta potential이 pH가 증가함에 따라 음으로 증가하는 특성을 보이기 때문에 양이온인 납(Pb^{2+})의 흡착량이 증가하기 때문이다.
2. 흡착재를 시료 중앙과 음극부에 설치한 실험은 각각의 흡착재 설치 위치로 납이온이 이동하여 흡착되어 고정화되었으며 이것은 정화 효율을 높이는 원인이 되었다.
3. 시료내에 설치된 흡착재는 납 이온을 흡착하였고 지반내 고정화 여부를 판단하기 위하여 실시한 추출법에 대하여 그 기준치를 만족하였다. 또한 흡착재의 고정화 측면에서는 인회석이 제올라이트보다 우수한 것으로 나타났다.
4. 흡착재와 전극 교환을 적용한 실험보다는 흡착재(특히 인회석)만을 적용하고 설치 위치를 중앙과 음극부에한

실험이 더욱 정화 효율이 뛰어났다. 또한, 전극 교환의 시점은 10일 정도가 효과적인 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

한상재, 2000, Electrokinetic 기법에 의한 오염토의 전기삼투와 중금속 이동 특성, 중앙대학교 박사학위 논문.

Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N., 1993, Principles of electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(13), 2638-2647.

Chen, Z.S., Lee, G.J., and Liu, J.C. 1997, Chemical remediation treatments for soils contaminated with cadmium and lead In: *Proceedings of the Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, I.K. Iskandar, S.E. Hardy, A.C. Chang, and G.M. Pierzynski (eds.). Berkeley, California, USA, 421-422.

Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., and Ransom, M.D., 2000, In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(21), 4614-4619.

Lageman, R., 1993, Electroreclamation applications in the Netherlands, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(13), 2648-2650.

Lockhart, N.C., 1982, Electro-osmotic dewatering of clay-III. Influence of clay type, exchangeable cations and electrode materials, *Colloid Surface*, **6**, 253-269.

Ma, Q.Y., Traina, S.J., and Logan., T.J., 1993, In situ lead immobilization by apatite, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1803-1810.

Puppala, S.K., Alshawabkeh, A.N., Acar, Y.B., Gale, R.J., and Bricka, M., 1997, Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil, *J. Hazard. Mater.*, **55**, 203-220.

Stewart, D.I. and West, L.J., 1996, Electrokinetic soil decontamination effect of local resistivity variations, *Environmental Geotechnics, Proceedings of the Second International Congress on Environmental Geotechnics*, Osaka, Japan, 5-8, Vol. 2, p. 1101-1106.

Suzuki, T., Ishigaki, K., and Miyake, M., 1984, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers, part 3: exchange characteristics of lead ions, *J. of Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**(80), 3157-3165.

Takeuchi, Y., Suzuki, T., and Arai, H., 1988, A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metals ions by hydroxyapatite, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **21**(1), 98-100.

U.S. EPA, 1999, In situ electrokinetic extraction technology: innovative technology evaluation report, EPA/540/R-97/509.

Yeung, A.T., Hsu, C.H., and Menon, R.M., 1996, EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead, *Journal of Geotechnical Engineering*, **122**(8), 666-673.