

## 동전기 정화기술을 이용한 Zn, Ni, F 복합오염 토양의 정화

조정민 · 류병곤 · 박성우 · 김경조 · 백기태\*  
금오공과대학교 환경공학과

## Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated with Zn, Ni and F

Jung-Min Cho · Byung-Gon Ryu · Sung-Woo Park · Kyeong-Jo Kim · Kitae Baek\*  
Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

### ABSTRACT

The feasibility of electrokinetic remediation was investigated in the laboratory to treat contaminated soil with Zn, Ni and F. Electro-migration and electro-osmosis are the major removal mechanisms because fluorines desorbed from soil exist as an anionic form in soil pores, and Zn and Ni exist as a cationic form. Desorption of fluorine was enhanced under the alkaline condition, but that of Zn and Ni increased under the acidic condition. Sequential pH control was effective to control the mixed wastes from contaminated soil. 2 V/cm was applied to reactor to evaluate the effect of constant voltage gradient, after two weeks, the removal efficiency of Zn, Ni and F was 20.5%, 2.5% and 57.4%, respectively. Even though the removal of Zn and Ni was very low, the pH control enhanced transport of Zn and Ni significantly. As a result, sequential pH control is a effective method to remediate mixed waste-contaminated soil.

**Key words :** Electrokinetic remediation, Zinc, Nickel, Fluorine, pH control, Multiple contaminants

### 요 약 문

Zn, Ni 및 불소로 복합 오염된 토양의 정화를 위해서 동전기 정화(Electrokinetic remediation) 기술을 적용하였다. 토양에서 탈착된 불소는 음이온 형태이고, Zn, Ni은 양이온으로 존재하기 때문에 간극수가 이동하는 전기삼투(electro-osmosis)와 이온이 이동하는 전기이동(electro-migration)의 두 가지 기작에 의해 제거되는 경향이 달랐다. 불소는 알칼리 조건에서 토양으로부터의 탈착이 증가하고, Zn과 Ni은 산성조건에서 탈착이 증가된다. 두 가지 탈착 특성이 다른 오염물질을 순차적 pH 조절을 통해 효과적으로 제어할 수 있었다. 정전압 하에서의 영향을 평가하기 위하여 2 V/cm를 적용하였으며, 2주간의 실험을 통해 Zn은 20.5%, Ni은 2.5%, 불소는 57.4% 제거되었다. Zn과 Ni의 제거율은 낮았으나 토양 pH 조절을 통해 이동 가능성을 확인하였다. 토양 pH 조절을 통하여 특성이 다른 복합오염물질을 동전기 정화 기술로 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

**주제어 :** 동전기 정화, Zn, Ni, 불소, pH 조절, 복합오염

### 1. 서 론

최근 우리나라에서 카드뮴, 아연, 니켈, 비소와 같은 중금속과 불소에 의한 토양오염은 심각한 환경문제가 되고 있다. 중치예방에 효과가 있는 것으로 알려진 불소는 주로 형석이나 방정석등의 광물에서 용출되어 토양에 존재

하고, 화합력이 아주 강한 원소 중 하나이기 때문에 체내로 섭취될 경우 피 속으로 93%가 흡수된다. 그 중 대부분은 몸 밖으로 배출되고 나머지는 뼈와 치아에 축적되지만 불소를 과다하게 섭취할 경우 반상치, 골경화증, 골격기형, 인대의 석회화, 암, 위점막 손상, 기형아 출산 같은 증상이 나타나는 것으로 보고되고 있으며 유아와 아동의

\*Corresponding author : kbaek@kumoh.ac.kr

원고접수일 : 2008. 8. 7 심사일 : 2008. 8. 20 게재승인일 : 2009. 2. 3

질의 및 토의 : 2009. 4. 30 까지

경우 치아와 골격의 발육부진 등의 심각성이 제기되고 있다(Camargo, 2003). 중금속의 경우 광산이나 제련소, 염색공장 및 도자기 공장 등을 통해 토양에 유입된다. 특히 광산, 발전소, 제련소, 쓰레기 처리장, 공업단지 등의 주변 토양은 국지적으로 심각하게 오염이 진행되고 있다. 만성적인 토양오염의 특성상 이러한 중금속은 오래 잔류하여 식물의 성장을 저해할 뿐만 아니라 생물체에 축적되어 장기적인 문제를 일으킨다(Zheng et al., 2007; Khan et al., 2008).

오염된 토양의 정화에 이용되었던 기존의 기술은 토양 세척, 고형화 및 안정화, 열탈착 처리법 및 화학적 추출법 등이 있으며, 특히 최근 토양의 입경크기에 제한을 받지 않고 광범위하게 적용 가능하면서 오염물질의 이동성을 증가시키는 동전기(Electrokinetic, EK) 정화기술이 많이 시도되고 있다(Acar et al., 1995; Wang et al., 2005). 동전기 정화기술에서 오염물질은 주로 전극에서 일어나는 전기분해반응과 함께 전기영동(Electro-phoresis), 전기적 이동(electro-migration), 전기삼투(electro-osmosis)현상에 의해 제거된다. 이중 전기영동은 콜로이드 입자가 전하를 띠고 있기 때문에 생기는 현상이며, 전압경사로 인해 형성된 정전기적 인력의 영향으로 양이온은 음극으로, 음이온은 양극으로 이동하는 것을 전기 이동이라 한다. 또한 전기삼투로 인해 토양의 간극수가 이동(전기삼투흐름; electro-osmotic flow; 이하 EOF)하게 되고 간극수에 용해된 오염물질이 함께 이동하게 된다(Acar et al., 1995). EOF는 제타 전위(zeta potential)의 영향을 받으며 높은 pH에서 토양의 표면전하가 음성(-)을 띠게 되면 제타 전위 역시 음성(-) 값을 가지기 때문에 EOF는 음극방향으로 향하게 되고(Li et al., 1996; Pomes et al., 1999), 간극수의 이동과 동시에 오염물질의 이동을 가속화시켜 처리기간 단축 및 제거효율 향상에 기여하게 된다. 토양에 전극을 이용하여 전기를 가해주게 되면 토양간극에 존재하는 물의 전기분해반응으로 인해 양극과 음극에서 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>가 각각 발생되는데, 이로 인해 음극에서의 pH는 10 이상까지 상승하게 되고 양극에서는 H<sup>+</sup>이온의 증가로 pH는 2이하로 감소하게 된다(Acar and Alshwabkeh, 1993). 토양이 산성화되면 전체적으로 토양표면의 전하는 양성(+)이 되고 토양에 흡착되어 있던 양전하를 가진 물질은 수소이온과 이온교환이 발생하여 탈착이 활발하게 일어나 중금속과 같이 양전하를 띠는 오염물질의 용해도 또한 증가하게 된다. 반면에 토양의 pH가 증가하면 OH<sup>-</sup>농도의 상승으로 양이온과 결합한 상태의 침전물이 형성되고(Kornilovich et al., 2005), 침전이 형성되면 이온의

이동이 자유롭게 일어날 수 없어 전류가 감소하여 제거율 또한 떨어지게 된다. 그러므로 중금속의 용해도를 높이고 제거효율을 증가시키기 위해서 수산이온의 발생과 발생된 수산이온이 토양에서 이동하는 것을 방지하고자 음극에서 진행되는 전기분해반응을 조절해 주는 것이 관건이다. 이러한 문제를 해결해 주는 방법으로 음극쪽에 산성용액을 순환시켜 pH를 조절해 주거나 선택적 이온 투과성 막을 이용하면 전기분해반응으로부터 생성된 OH<sup>-</sup>이온을 중화시켜 그 영향을 최소화 할 수 있다(Acar et al., 1995; Li et al., 1996; Ottosen et al., 1997).

이러한 동전기 정화를 이용한 복원기술은 중금속 제거에 가장 효과적으로 적용할 수 있는 기술의 하나로서 중금속 및 불소의 동시 제거가 가능하고 높은 제거효율을 얻을 수 있을 것으로 사료되어(Costarramone et al., 2000; Reddy et al., 2001) 본 연구에서는 Zn, Ni, F를 토양으로부터 동시에 제거하고자 정전압 하에서 실험을 진행하였다. 불소는 토양 내에서 음이온으로 존재하고 Zn과 Ni은 양이온으로 존재하기 때문에 산성 및 알칼리 조건에서 전기적 이동과 전기삼투는 각각의 제거되는 경향과 제거율에 다른 영향을 줄 것으로 예상되어 세 가지 다른 조건을 적용하여 실험을 진행하였다. 특히 동전기 정화기술을 적용하여 복합오염토양에서의 무기오염물을 제거하는데 있어서 무기물의 용해도를 높여주기 위해서 NaOH 및 질산용액을 전해질로 사용하여 전해질의 종류에 따른 중금속의 제거율 및 실험실 단위에서의 제거가능성을 평가하였다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 장치

실험에 사용된 토양은 A지역에서 채취하여 건조한 후, 10 mesh 체에 걸러 입자크기 2 mm 이하의 것을 사용하였다. 이 토양의 Zn, Ni 및 불소의 초기 평균 농도는 각각 2499.3 mg/kg, 102.8 mg/kg, 893.3 mg/kg이었다. 토양의 초기 pH는 9.1로 수분함량을 20%로 조절하여 실험을 진행하였다.

Fig. 1은 실험에 사용된 반응기의 모식도를 나타낸 것이다. 그림 (a)는 일반적인 EK로서 양극부분에 전해질을 순환시키고 음극부분에서 EOF를 받는 형태이며 그림 (b)는 양극 및 음극부분을 모두 순환시키는 시스템이다. 본 연구에 사용한 시스템은 반응기(4 cm × 4 cm × 20 cm)와 백금이 코팅된 티타늄 전극(양극), 탄소전극(음극), 전원공급기(최대 300 V, 1 A), 순환수를 공급하기 위한 펌프로 구성되어 있다.

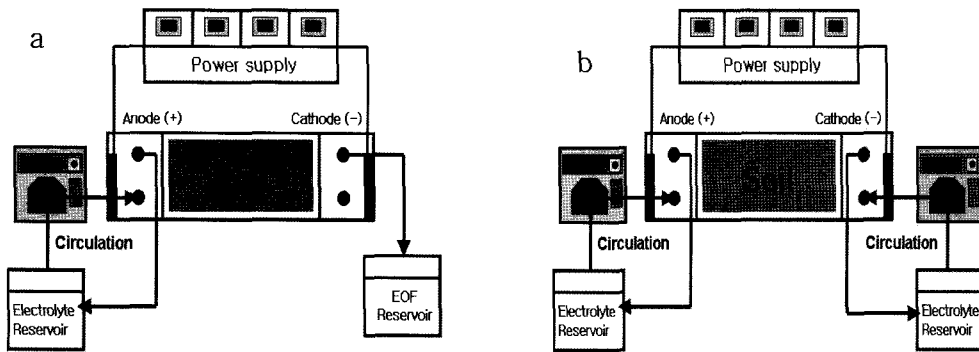


Fig. 1. Schematic diagram of EK process; (a) Conventional EK system, (b) Catholyte conditioning system.

Table 1. Experimental conditions for EK operation

EK exp.	Voltage gradient (V/cm)	duration (day)	Anolyte	Catholyte
Exp 1	2	14	MgSO <sub>4</sub> 0.1M	-
Exp 2	2	14	MgSO <sub>4</sub> 0.1M	HNO <sub>3</sub> 0.1M
Exp 3	2	0-7 (7)	NaOH 0.1M	-
		8-14 (7)	MgSO <sub>4</sub> 0.1M	HNO <sub>3</sub> 0.1M

2.2. 실험방법 및 분석

2.2.1. 실험방법

동전기 정화공법 실험을 위하여 가변 직류전원 공급기(60 V, 1.5 A)를 사용하였고, 순환펌프를 사용하여 산화이온이 발생하는 음극쪽에 질산용액을 순환시켜 산성조건으로 만들고, 염기성조건을 만들기 위해 수소이온이 생성되는 양극쪽에 NaOH를 순환시켜주었다. 전기전도도를 높이기 위해 전해질 용액을 공급해 주었고 실험이 진행되는 동안 매일 교체해 주었다. 교체 시 pH를 측정하고 부피 변화를 통해 EOF의 양을 측정하였다. EOF의 양은 음극 및 양극 순환수의 부피 변화를 이용하여 측정할 수 있다(Zhou et al., 2005; Kim et al., 2008).

동전기 정화실험은 Table 1에 정리한 바와 같이 일정한 전압 하에서 2주에 걸쳐 각기 다른 3가지 조건으로 실험을 진행하였다. Exp 1은 대조실험으로 전해질만 공급하였다. Exp 2는 pH를 초기보다 낮게 유지시키기 위하여 OH가 발생하는 음극쪽에 질산을 순환시켰으며, Exp 3은 처음 1주는 초기보다 높은 pH에서, 나머지 1주는 낮은 pH에서 실험을 수행하였다. 이는 산성 및 염기성조건에서 중금속과 불소의 동시제거가 가능한지 판단하기 위함이며, 총 40 V의 전압을 반응기에 가하여 토양 1 cm 당 2V가 적용되도록 하였고, 실험이 진행되는 동안 전류변화를 측정하였다.

2.2.2. 분석

2주 동안의 실험을 종료하고 반응기로부터 토양을 제거한 다음 전극 사이의 토양을 균등하게 4등분하여 105°C에서 4시간 건조시킨 후 막자사발을 이용하여 분쇄한 토양을 토양오염공정시험방법에 의해 분석하였다. 토양 5g에 증류수 25 mL을 넣어 1시간 동안 방치한 다음 여과한 여과액을 이용하여 pH meter로 pH를 측정하였다. 토양으로부터 Zn과 Ni를 추출하기 위하여 토양 3g에 질산 및 염산을 각각 7 mL, 21 mL을 취한 다음 2시간 동안 가열한 후 그 용액에 존재하는 중금속의 농도는 AAS (Shimadzu, AA-6300, Japan)를 이용하여 분석하였다. 불소는 토양 1g과 생석회 5g을 잘 섞어 회화한 다음 증류수 25 mL과 70% 과염소산 50 mL을 가하여 가열한 후 그 증류액을 발색하여 UV/VIS spectroscopy(Humas, HS-3300, Korea)를 사용하여 농도를 산출하였다.

3. 실험 결과

3.1. pH 분포도

Fig. 2는 동전기 실험 후의 토양의 pH 분포를 나타낸 것이다. 전원 공급 장치를 이용하여 반응기에 전기를 가해주게 되면 물의 전기분해반응으로 인해 양극에서는 산화반응으로 발생된 H<sup>+</sup>이온으로 pH가 감소하게 되고 환원반응이 일어나는 음극에서는 OH<sup>-</sup>가 생성되어 pH가 증가

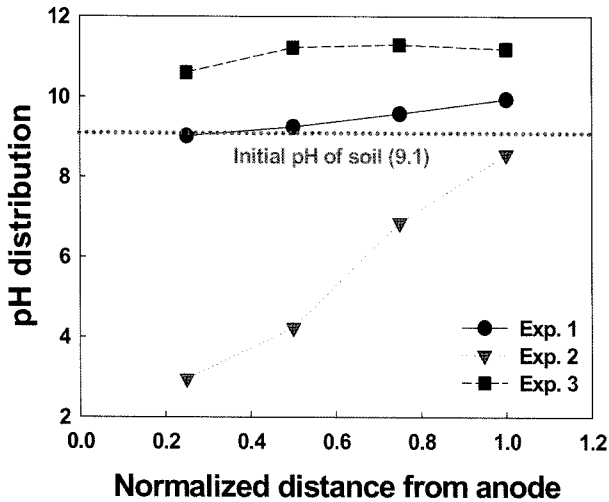


Fig. 2. The pH distribution of soil section after EK treatment.

하게 된다. 모든 실험에서 상대적으로 음극보다 양극에서의 pH가 낮은 것을 확인할 수 있었다. Exp 1에서는 음극에서 발생하는 OH<sup>-</sup>로 인해 양극에서 음극으로 pH가 서서히 증가하는 경향을 보였지만 양극에서는 큰 변화가 없었는데 이는 토양 자체의 완충능력이 크기 때문에 초기의 높은 pH가 유지된 것으로 보인다. 그러나 Exp 2의 경우 OH<sup>-</sup>가 발생하는 음극에 질산을 지속적으로 순환시켜 주었기 때문에, 음극에서 생성된 OH<sup>-</sup>가 HNO<sub>3</sub>의 H<sup>+</sup>에 의하여 중화되어 토양으로의 이동을 제어할 수 있다. 그 결과 양극방향에서의 pH는 OH<sup>-</sup>의 영향을 거의 받지 않게 되므로 양극에서 생성된 H<sup>+</sup>로 인하여 pH가 감소한 것으로 사료된다. 염기성과 산성조건을 병행한 Exp 3에서 산성조건으로 실험을 종료하였으나 종료시점의 pH는 상당히 높았다. 초기의 높은 pH로 인하여 H<sup>+</sup>가 생성되는 양극방향에 NaOH를 순환시켜 줌으로써 H<sup>+</sup>를 중화시켜 pH가 상당히 높은 수치까지 상승한 상태에서, OH<sup>-</sup>가 생성되는 음극방향에 HNO<sub>3</sub>을 순환시켜 주면 pH가 서서히 감소하여 Fig. 2와 같은 결과가 나타났을 것으로 판단된다. 이렇게 토양단면의 pH변화는 오염물질의 용해도에 영향을 미쳐 물질의 이동 및 제거율에 영향을 줄 것으로 사료된다.

3.2. 전류의 변화와 EOF

Fig. 3은 일정한 전압 하에 실험이 진행되는 동안 시간에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. 토양을 통해서 흐르는 전류는 간극수에 존재하는 이온의 농도에 따라 변하는 전도도에 의해 좌우되어(Al-Hamdan and Reddy, 2008), 이온의 농도가 높을수록 토양에 흐르는 전류 또한

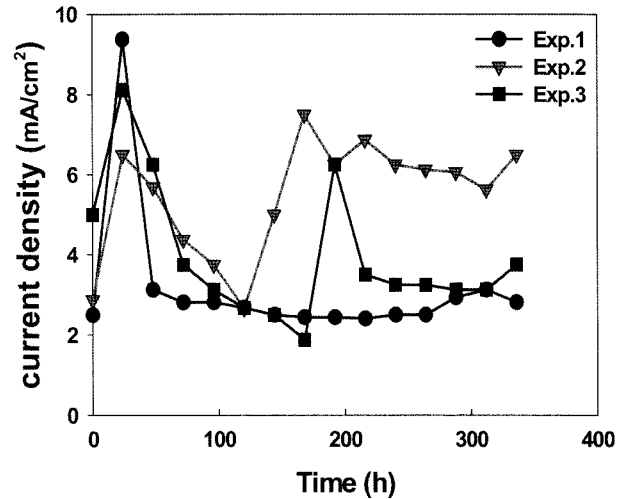


Fig. 3. Current density with time.

높아지게 된다. 양극부분에 공급해준 전해질이 토양으로 유입되면서 전기전도도가 상승하게 되므로 Exp 1, 2, 3 모두 실험을 시작하고 얼마 지나지 않아 전류가 급격히 증가하였다. 전기분해 반응으로 OH<sup>-</sup>가 발생하는 음극부분을 pH조절 없이 진행된다면 중금속과 OH<sup>-</sup>가 복합체를 형성하여 침전물이 생성되고(Li et al., 1996), 이로 인한 저항의 증가로 V(전압) = I(전류) × R(저항)에 의해 전류가 감소하게 된다(Acar and Alshawabkeh, 1993; Reddy and Chinthamreddy, 2003; Zhou et al., 2004). Exp 1에서 초기에는 전류가 불안정하다가 점차 감소하면서 96시간 이후로 거의 일정하게 유지되었고, Exp 2에서는 Exp 1과 비슷한 경향을 보이다가 산성 조건으로 바뀌는 144시간 이후로 전류의 급격한 상승이 일어나 실험들 중 가장 높은 전류를 유지하였다. 이는 전압이 일정한 가운데 전해질로 사용한 질산용액에 의하여 pH가 감소하게 되면 유기물이 분해되고 중금속의 용해도가 증가하게 된다. 이로 인하여 토양으로부터 오염물질을 분리시키고 간극수에는 높은 농도의 이온이 존재하게 되므로, 전기전도도가 상승하여 결과적으로 전류가 증가하게 된다(Al-Hamdan and Reddy, 2008). Exp 3에서 초기에는 Exp 1과 같은 경향을 보이다가 180시간에서 전류가 일시적으로 상승했다가 안정화되었다. 이는 알칼리 조건을 위한 양극순환에서 산성조건을 위한 음극순환으로 변경할 때 일어난 일시적인 현상인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 시간에 따른 EOF를 나타낸 것이다. 대부분의 EOF가 1일에서 2일 사이에 발생되어 실험초기의 EOF가 가장 많았고 그 속도가 점차 줄어드는 것을 확인할 수 있다. Exp. 2에서 192시간에서 총 120 mL까지 생성되었

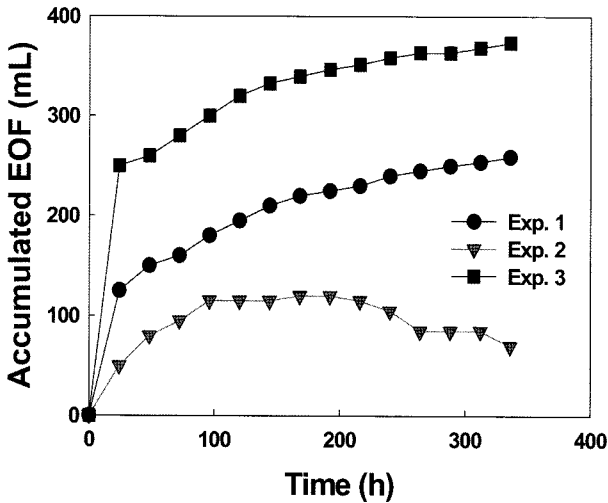


Fig. 4. Accumulated EOF in cathode with time.

던 EOF가 시간의 경과에 따라 점차 감소하여 실험 종료 시에는 70 mL로 나타났다. 축적된 EOF의 부피는 매일 1 L씩 교체되는 양극 및 음극순환수의 부피변화를 관찰하여 음극순환수에서의 부피로 측정하였다. 이때 음극순환수가 초기의 1 L보다 적어 축적된 EOF의 부피가 감소한 것으로 음극방향으로 향하는 EOF가 이동방향이 바뀌어 양극으로 향하였다는 것을 의미한다(Baek et al., 2009). 산성 조건에서 실험을 진행한 이 실험의 경우 H<sup>+</sup>의 농도가 높아 토양 주변은 상대적으로 양(+전하)을 띠게 되어 이를 중화시키고자 OH<sup>-</sup>의 이동이 활발해 지게 되는데 OH<sup>-</sup>는 전기적으로 음성이기 때문에 양극방향으로 움직이려고 하는 경향을 보이게 된다. 이로 인해 EOF 역시 양극방향으로 일어나게 되므로(Kornilovich et al., 2005), Fig. 2에서와 같이 상대적으로 산성조건인 Exp 2에서 EOF의 양이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반대로 염기성 조건의 Exp 3에서 EOF의 양이 가장 많았고 이는 pH가 증가할수록 토양의 제타전위 또한 음(-)의 값을 가지기 때문에 더 많은 양의 간극수가 음극방향으로 이동하기 때문이다(Li et al., 1996; Pomes et al., 1999).

3.3. 제거율

3.3.1. 불소의 제거율

Fig. 5에 불소의 제거율(C/C<sub>0</sub>)을 나타내었다. 실험 종료 후 pH가 가장 높았던 Exp 3이 가장 효과적이었고 전해질만 공급해준 Exp 1에서는 뚜렷한 이동성이 나타나지 않았으며 Exp 2에서 토양의 중간 부분에 모여 있는 것을 확인하였다. 토양에서 탈착된 불소는 음이온으로 존재하고 전기적 이동에 의해 양극방향으로 이동하게 되지만

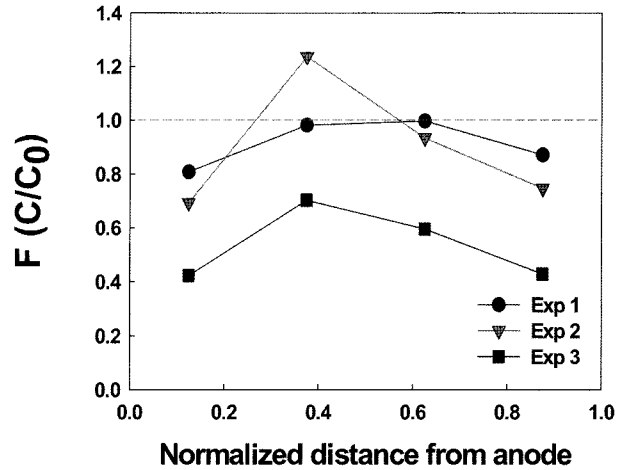


Fig. 5. Fluorine distribution in soil section after EK experiment.

(Pomes et al., 1999), 음극으로 향하는 EOF때문에 두 이동이 함께 일어나 가장자리에 위치한 전극으로부터 점차 이동한 불소가 토양의 가운데 부분에 축적된 것으로 사료된다. 이에 따라 모든 실험에서 전극과 인접한 토양 부분에 존재하는 불소의 양이 가장 적은 것으로 나타났다. 산성조건에서 실험을 진행한 Exp 2의 평균제거율은 높지 않았으나 토양에 잔류하는 불소의 분포형태가 다른 실험들과 다른 양상을 나타내었다. 낮은 pH에서 용출된 불소 이온이 전기적 이동에 의해 양극방향으로 이동되고, Fig. 4에서 확인한 바와 같이 산성 조건에서의 EOF 또한 양극방향으로 발생되어 불소의 제거에 상승효과가 발생한 것으로 보인다. 또한 높게 유지된 전류로 인해 다른 실험들과 비교하였을 때 뚜렷한 이동성을 나타내며 다른 실험보다 음극으로 이동하는 경향을 보였다. 반대로 염기성 조건에서는 OH<sup>-</sup>이온과 음이온을 띠는 불소이온과의 이온교환으로 인해 불소가 토양으로부터 분리되어 수용액상에 존재하기 때문에 가장 많은 불소가 제거된 것으로 사료된다(Kim et al., 2009).

3.3.2. Zn과 Ni의 제거율

Fig. 6에 Zn과 Ni의 제거율(C/C<sub>0</sub>)을 나타내었다. 양전하를 띠는 Zn·Ni과 같은 중금속은 음(-) 전하를 띠고 있는 토양표면에 흡착된 상태로 존재하는데 중금속의 용해도를 높이거나 이온교환 등을 이용하여 토양으로부터의 제거가 가능하다.

OH<sup>-</sup>가 발생되어 pH가 상승하는 음극을 산성용액을 사용하여 순환시켜주면 H<sup>+</sup>이온으로 OH<sup>-</sup>이온이 중화되어 전체적인 토양의 pH를 낮은 상태로 유지시킬 수 있다. 이로 인해 중금속의 용해도가 상승하고 이온교환 가능한 H<sup>+</sup>

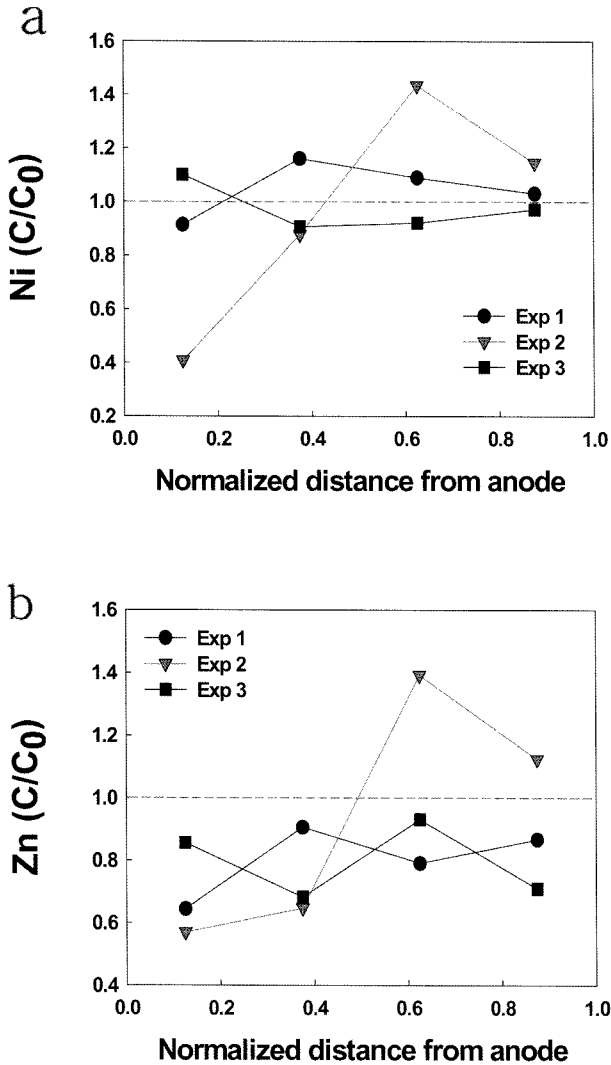


Fig. 6. Heavy metals distribution in soil section after EK experiment; (a) Ni, (b) Zn.

이온이 증가하게 되어 토양으로부터의 중금속추출이 용이하게 되고 용존 상태로 존재하는 중금속은 전압경사에 의해 음극방향으로의 이동이 가능하게 된다. 또한 음극에서 발생하는 OH<sup>-</sup>이온으로 인해 음극부근에서는 중금속과 OH<sup>-</sup>이온이 반응하여 수산화 침전물을 생성하게 되고 이 침전물로 인해 전기전도도가 감소하여 궁극적으로 제거율이 감소하게 된다. 산성조건으로 실험을 진행한 Exp 2에서 토양표면으로부터 분리된 Zn과 Ni이 이온상태로 간극수에 존재하게 되어 전기적 이동에 의해 음극방향으로 이동하여 축적되어 있는 것을 확인했지만 전극과 가장 근접한 토양부분에서 제거율이 감소하는 이유는 산성조건에서 전기이동과 반대로 향하는 EOF때문에 전기적 이동에 영향을 주었기 때문이다. 또한 낮은 제거효율을 보였지만 이동성은 뚜렷이 파악할 수 있었다. 반면, 염기성조건에서

Table 2. Removal efficiency of Zn, Ni and F after EK experiment

	Zn(%)	Ni(%)	F(%)
Exp 1	19.75	0	8.52
Exp 2	6.63	3.37	27.94
Exp 3	20.50	2.53	57.38

Zn은 침전된 상태, Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 Zn(OH)<sup>+</sup>로 존재할 수 있기 때문에 높은 pH를 가진 Exp 1과 Exp 3에서 전압경사에 의해 제거되는 경향이나 이동성이 분명하게 나타나지 않았으나 EOF의 양이 가장 많은 Exp 3에서 Zn이 제거되는 것을 확인할 수 있었다. Ni은 산성조건에서의 동향이 Zn과 비슷한 결과를 보였다. Ni 역시 염기성조건에서 OH<sup>-</sup>와 결합하여 복합체를 형성하여 전반적으로 음이온을 띠 수 있기 때문에 pH가 가장 높은 Exp 3에서 양극방향으로 이동하여 양극 부분에 토양 중 잔류하는 Ni이 많은 것을 확인할 수 있었다.

### 3.3.3. 전체 제거율

Zn, Ni 및 불소로 오염된 토양에 다른 조건을 적용하여 EK 정화공법을 사용한 결과 전체적인 제거효율은 Table 2와 같았다. 전해질만 공급해준 Exp 1에서 모든 중금속과 불소는 뚜렷한 이동성을 나타내지 않았으며, Ni은 0%로 제거되지 않았고 불소 또한 8.52%로 다른 실험과 비교하였을 때 가장 낮은 효율을 나타내었다. 산성조건으로 진행한 Exp 2의 경우 Zn, Ni 및 불소의 제거율은 각각 6.63%, 3.37%와 27.94%로 높지 않았으나 전기적 이동에 의한 중금속의 이동경향을 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 또한, 산성조건에서 발생하는 EOF의 흐름과 전기적 이동방향이 같아져 불소의 이동에 상승효과가 발생하여 가장 큰 이동성을 보였다. Exp 3에서 중금속은 EOF의 영향을 받아 Zn은 20.5%, Ni은 2.53% 제거되었으며, 염기성 조건에서 용출이 활발히 일어나는 불소의 제거율은 57.38%로 높은 효율을 나타내었다. 또한 Kim et al.(2008)의 실험결과와 같이 본 연구에서도 Ni보다 Zn의 제거율이 높았으며 이는 토양표면에 Ni이 더 강하게 흡착되어 있어 동전기적 정화공법을 적용하였을 때 토양으로부터 추출되는 양이 적기 때문으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 A지역에서 채취한 중금속과 불소가 동시에 오염된 토양으로 동전기 정화기술을 적용하여 제거

가능성을 알아보았다. pH에 따른 중금속과 불소의 용출정도가 다르고 제거율에 영향을 미칠 것이라 판단되어 산성 및 염기성조건으로 반응기 내의 토양을 조절하여 3가지 조건으로 수행하였고 이로 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 일정한 전압 하에서 실험을 진행하였으며 토양에 전기를 가해주게 되면 전극에서는 물의 전기분해 반응이 일어난다. 양극에서는 산화반응이 일어나  $H^+$ 의 생성으로 인해 pH가 감소하게 되고, 음극에서는 환원반응으로  $OH^-$ 가 발생하여 pH가 상승하게 되지만, 본 연구에 사용한 토양의 경우 높은 pH와 강한 완충능력을 가지고 있어 전해질만 공급해준 Exp 1의 경우 pH의 변화가 거의 일어나지 않았다. 오염물질은 주로 전기적 이동과 EOF에 의하여 이동되고 제거되었다.

2. 산성조건에서 유기물이 분해되고 오염물질의 용해도가 높아지면서 이온의 수가 증가하게 되어 전류가 상승하였다. 이로 인해 Exp 2에서 오염물질의 이동성이 가장 현저하게 나타났다. 또한 낮은 pH는 EOF의 전환을 야기해 중금속 및 불소의 이동성에 영향을 미쳤다.

3. 염기성조건에서 중금속은  $OH^-$ 와 결합한 형태의 침전물을 형성하여 낮은 제거율을 보였으며 때로는 이온을 띠는 복합체를 형성하기도 하여 전기적 이동에 의해 이동하고 제거되기도 한다. 또한 염기성 조건인 Exp 3에서 시간에 따른 EOF의 양이 373.5 mL로 가장 많았고, 불소의 제거율도 57.38%로 가장 높았다.

동전기 정화공법을 이용한 실험 결과 Zn, Ni과 같이 양이온을 띠는 중금속은 산성조건에서, 불소와 같은 음이온을 띠는 물질은 염기성 조건에서 높은 제거율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 토양의 pH가 약 3 정도에서 Zn과 Ni 모두 가장 높은 효율을 나타내었기 때문에 토양 전 구간에서 낮은 pH를 유지시킨다면 중금속의 탈착을 유도하여 높은 제거율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다 (Kim et al., 2008). 실험에 사용된 토양의 경우 초기 pH가 9.1로 약염기성을 나타내므로, 먼저 염기성 조건에서 불소를 탈착시키고 제거한 후 양극 및 음극 순환수로 낮은 pH를 유지시키기 위해 완충용액을 사용하고 처리기간을 늘린다면 더 많은 양의 중금속이 이동하고 제거될 수 있을 것으로 사료된다.

## 사 사

본 연구는 금오공과대학교의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N., 1993, Principles of electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2638-2647.
- Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshawabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppala, S., Bricka, M., and Parker, R., 1995, Electrokinetic remediation : Basics and technology status, *J. Hazard. Mater.*, **40**, 117-137.
- Al-Hamdan, A.Z. and Reddy, K.R., 2008, Transient behavior of heavy metals in soil during electrokinetic remediation, *Chemosphere*, **71**, 860-871.
- Camargo, A., 2003, Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review, *Chemosphere*, **50**, 151-164.
- Baek, K., Kim, D.H., Park, S.W., Ryu, B.G., Batjargal, T. and Yang, J.S., 2009, Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 457-462.
- Costarramone, N., Tellier, S., Grano, B., Lecomte, D., and Astruc, M., 2000, Effect of selected conditions on fluorine recovery from a soil using electrokinetics, *Environ. Technol.*, **21**, 789-798.
- Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., and Zhu, Y.G., 2008, Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China, *Environ. Pollut.*, **152**, 686-692.
- Kim, D.H., Jeon, C.S., Baek, K., Ko, S.H., and Yang, J.S., 2009, Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: Conditioning of anolyte, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 565-569.
- Kim, D.H., Ryu, B.G., Park, S.W., Seo, C.I., and Baek, K., 2008, Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.025
- Kornilovich, B., Mishchuk, N., Abbruzzese, K., Pshinko, G., and Klishchenko, R., 2005, Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay, *Colloid Surface A*, **265**, 114-123.
- Li, Z., Yu, J.W., and Neretnieks, I., 1996, A new approach to electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals, *J. Contam. Hydrol.*, **22**, 241-253.
- Ottosen, M.L., Hansen, K.H., Laursen, S., and Villumsen, A., 1997, Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Copper from Wood Preservation Industry, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1711-1715.
- Pomes, V., Fernandez, A., Costarramone, N., Grano, B., and Houi, D., 1999, Fluorine migration in a soil bed submitted to an electric field : influence of electric potential on fluorine removal, *Colloid Surface A*, **159**, 481-490.
- Reddy, K.R. and Chinthamreddy, S., 2003, Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays, *Adv.*

*Environ. Res.*, **7**, 353-365.

Reddy, K.R., Xu, C.Y., and Chinthamreddy, S., 2001, Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis, *J. Hazard. Mater.*, **B84**, 279-296.

Wang, J.Y., Zhang, D.S., Stabnikova, O., and Tay, J.H., 2005, Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from sewage sludge, *J. Hazard. Mater.*, **B124**, 139-146.

Zheng, N., Wang, Q., Zhang, X., Zheng, D., Zhang, Z., and Zhang, S., 2007, Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China, *Sci.*

*Total. Environ.*, **387**, 96-104.

Zhou, D.M., Deng, C.F., and Cang, L., 2004, Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents, *Chemosphere*, **56**, 265-273.

Zhou, D.M., Deng, C.F., and Cang, L., 2005, Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH, *Chemosphere*, **61**, 519-527.