

동전기를 이용한 우수지 오염 퇴적토내 Cd, Pb 및 Cr 제거

신 현 무*

경성대학교 건설환경공학부

Removal of Cr, Pb and Cd from Reservoir Sediment by Electrokinetic Technique

Hyun-Moo Shin*

Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungsoong University

ABSTRACT

For the reservoir sediment highly contaminated with total Cr, Pb, and Cd, the applicability of electrokinetic remediation method was evaluated. Also, BCR sequential extraction method was adopted to compare the heavy metal speciation in between before and after electrokinetic reaction that is operated under constant current condition for the sediment. After reaction, total Cr and Pb moved toward the direction of anode, while Cd tended to cathode and stayed highest in the midst of sediment specimen. From the BCR sequential extraction analysis, it was known that for total Cr and Pb the residual fraction that showed high fraction before reaction decreased and changed to the oxidation fraction. On the other hand, for Cd the fraction of exchangeable/carbonate that dominated most fractions before reaction changed to the residual and oxidation fractions.

Key word : Sediment remediation, Electrokinetic technique, Heavy metal, BCR sequential extraction method.

요 약 문

본 연구에서는 토양수세법의 적용이 곤란한 낮은 투수성의 중금속오염이 심각한 E 우수지의 퇴적토에 대하여 동전기법의 적용성을 검토하였다. 이를 위하여 퇴적토 내 총 Cr, Pb, Cd 농도 및 퇴적토의 물리화학적 특성을 조사하고, 또한 BCR 연속추출법을 통하여 동전기복원 전후 중금속들이 어떤 형태로 존재하는지를 살펴봄으로써 오염 퇴적토 내 중금속의 처리 가능부분에 대한 평가 하였다. 동전기를 적용한 결과, 총 Cr 및 Pb는 양극 쪽으로 이동하였으며, 반면 Cd의 경우는, 동전기정화 전 대부분이 이온교환/탄산염 결합 태를 차지하고 있어 제거가 용이할 것으로 판단되었지만, 양극 쪽 보다는 토양 체의 중간에 가장 높게 그리고 전체적으로 음극 쪽으로 이동하는 경향을 보이고 있다. 이 때, 양극 쪽의 총 Cr 농도는 초기 농도 보다 약 3.5배 증가한 반면, 음극 쪽에서는 대부분 제거되고 매우 낮은 경향을 나타냈다. 동전기복원전과 처리 후 퇴적토 내 중금속 결합형태를 각 구간 중 양극부분과 음극부분과 비교한 결과, 총 Cr은 잔류태가 양극과 음극 쪽에서 감소한 반면, 산화물 태는 증가한 경향을 보였다. Pb의 경우도 반응 전에 비해 반응 후 잔류 태 부분이 감소하고 산화물 태 부분이 다소 큰 폭으로 변화된 것을 나타내고 있었으며, 양극 부분 보다는 음극부분에서 분율이 증가되어 있다. 그러나 Cd는 반응 전 대부분을 차지하던 이온교환/탄산염 결합 태 부분은 양극과 음극부분에서 모두 감소한 것으로 나타난 반면 반응 전 무시할 정도로 낮았던 잔류 태 부분 및 산화물 태가 증가한 경향을 보였다.

주제어 : 퇴적토 복원, 동전기 방법, 중금속, BCR 연속추출법

*Corresponding author : hshin@ks.ac.kr

원고접수일 : 2009. 1. 12 심사일 : 2009. 1. 14 게재승인일 : 2009. 2. 19

질의 및 토의 : 2009. 4. 30 까지

1. 서 론

산업지역, 광산지역, 농경지 및 다양한 오염원으로부터 발생하는 오염물질은 결국 호수 하천과 같은 수체 내에 오염된 퇴적토로 축적되게 된다. 이와 같은 퇴적토(sediment)는 오염물질이 저장되는 장소 또는 '최종 집적소(ultimate sink)'로써 역할을 하지만, 불행하게도 재 부유(resuspension) 또는 오염물질의 재용출로 인하여 퇴적토는 수계에서 오염물질의 집적소와 오염원의 역할을 동시에 하고 있다.

우리나라의 경우, 2006년 이전 까지 퇴적물의 주된 처리 방법은 준설 후 해양투기 하는 것이었으나, 2006년 3월 발효되어 2006년 5월 21일부로 시행하게 된 런던협약에 의한 해양투기 금지에 따라 준설 퇴적토의 처리가 문제점으로 대두 되었다. 더구나 2008년부터는 일정기준 이상 중금속을 함유한 퇴적토 및 슬러지는 배출이 규제되고 있으며, 2011년부터는 강화된 기준에 따라 더욱 엄격한 규제가 시행 예정이기 때문에 퇴적토의 적절한 처분이 중요한 관심으로 대두 되었다.

외국의 경우 과거에는 오염된 퇴적토를 복원하는 방법으로 단지 퇴적토를 준설하여 처리 후 처분하는 과정을 거쳤으나, 현재는 오염된 퇴적토를 준설하지 않고 원위치(in-situ)에서 처리하는 방법 또한 빈번하게 고려되고 있다. 최근 미국에서는 제거된 오염 퇴적토로부터 오염물질을 추출해 내는 기술에 대한 검토 또한 집중적으로 이루어지고 있다. 이와 같이 미국의 경우 오염된 퇴적토의 정화처리 방법 및 기술에 대한 연구는 1980년대 말부터 본격적으로 시작되었으며, 미국 환경청이 주관한 오대호 퇴적토의 오염평가와 오염퇴적토 처리기술 개발을 위해 특별히 설립된 오염퇴적토 평가와 복구프로그램을 통해 기술개발이 급진전되었다. 이 연구를 통해 1980년대 말부터 250가지 이상의 오염퇴적토 정화 기술에 대해 안전성, 경제성, 활용성에 대한 평가를 수행하였고, 실제로 적용 가능한 기술에 대한 검토가 이루어졌다(US.EPA, 1995). 이 중 보편적으로 사용되는 오염퇴적토의 원위치 처리방법은 (1) 자연저감법(natural recovery), (2) 현장피복법(capping), (3) 수로봉쇄법(waterway confinement), 및 (4) 원위치 처리법이 있다. 원위치 처리방법 중 실제 규모로 적용된 사례는 남으로 오염된 위스콘신 주의 Fox 강의 퇴적토에 대하여 안정화(stabilization) 공법을 적용한 것과 Manitowoc 강의 PAHs와 중금속으로 오염된 퇴적토를 고형화(solidification)법을 적용한 것을 들 수 있다(Renholds, 1998).

그러나 지금까지 알려진 처리기술은 유기오염물질(예: PCBs) 혹은 중금속 등의 특정오염물질별로 특화되어 있고 일부 방법들(입자분리, 고화)은 여러 종류의 오염물질을 동시에 처리할 수 있다고 알려져 있으나, 특정 퇴적토에만 적용된다는 한계가 있다. 또한, 퇴적토에 존재하는 특정 오염물질로 인해 처리 과정 중 예기치 않은 반응기작이 일어나는 등, 기술적 불안정성 등의 문제도 있는 것으로 밝혀졌다.

국내의 경우 퇴적토 처리 방법은 전술한 바와 같이 준설 후 해양투기에 의존하고 있었으며, 일부 준설 후 생물학적 처리 또는 현장원위치 처리에 대한 특허기술이 개발되었으나 실제 적용된 경우는 그 사례를 찾기가 힘들다.

특히, 중금속으로 오염된 퇴적토를 복원하는 기술은 퇴적토와 중금속 오염물질 특성의 폭넓은 변화로 인하여, 보편적인 방법이 없다. 그러나, 일반적으로 알려진 중금속으로 오염된 퇴적토의 복원을 위해 폭 넓게 활용되는 두 가지 기술은 토양세척법(soil washing)과 토양수세법(soil flushing)이다. 토양세척법은 오염된 토양을 굴착하여 처리하는 ex-situ 공법이며, 토양수세법은 세척액을 오염된 토양에 통과시킴으로써 오염물질을 세척하는 in-situ 방법으로 투수계수가 매우 낮은 퇴적토에는 적합하지 않은 방법이다. 미생물복원공법, 열탈착공법들은 유기물질로 오염된 토양복원에 효과적이거나, 함유율이 높은 퇴적토로부터 중금속을 제거하기에는 적당하지 못하다.

동전기복원(electrokinetic remediation, E/K)은 포화토양에 직류 전장장을 공급할 때, 토양 내에 있는 오염물질이 이온이동(electromigration), 전기삼투(electroosmosis), 전기영동(electrophoresis) 현상에 따라 음극 또는 양극으로 이동하는 원리를 이용하여 토양을 복원하는 in-situ 방법이다. 특히, 동전기복원 공법은 실트와 점토의 함량이 큰 낮은 투수계수를 가진 오염된 토양으로부터 중금속 및 페놀, 벤젠, 톨루엔, 페난트렌과 같은 유기화합물 제거에 효과적인 기술로서 제안되어 왔다(US.EPA, 1995). 이와 같이 동전기 법에 대한 연구는 지금까지 오염된 토양에 국한하여 이루어져 왔으나, 높은 유기물 농도 및 중금속으로 오염된 유수지 퇴적토에 적용한 경우는 전무하다. 퇴적토 내 유기물은 중금속의 존재상태 및 이동성에 중요한 영향을 미치는 인자로 작용하며 다양한 복원방법의 선정에 중요하게 작용한다.

퇴적토의 동전기 처리 전에 퇴적토 내 존재하는 오염물질이 어떤 형태로 얼마만큼의 양이 존재하는지를 아는 것은 오염물질의 제어뿐만 아니라 효율적인 퇴적토 정화방안을 찾는 데 중요한 과정이다.

일반적으로 광범위하게 사용되어온 다양한 방법의 연속 추출 절차는 중금속의 결합상태를 추측할 뿐이지 실제적인 화학적 종을 구분할 수는 없다. 즉, 연속추출은 중금속의 집적체(pools) 또는 침적체(sinks)가 환경조건의 변화 하에서 어떤 거동을 할지에 대한 정보를 제공한다. 다양한 연속추출방법이 갖는 공통적인 문제점은 추출시약이 선택적이지 못하다는 것과 재 흡착에 대한 것이다(Rendell et al., 1980). BCR(European Community Bureau of Reference) 3단계 연속추출 방법은 1992년 유럽연합국의 계획안으로 제출된 분석 방법으로 재현성 및 추출액의 선택성에 초점을 맞춘 것 이며, 대부분의 BCR 방법에서 사용되는 시약들은 pH 1.5-2.0의 범위로 조정되어 재 흡착을 최소화 하고 있다(Kim and McBride, 2006; Rauret et al., 1999). 따라서, 이 방법은 시료의 분석과 처리에서 오차를 극소화 시키고 가장 적합한 분석절차를 확인하기 위하여 다른 실험실간의 결과를 비교할 수 있으며, 또한 막대형 전극 10개를 생물의 이용가능 부분을 평가하기 위한 목적으로 많은 퇴적토에 대한 연구에서 사용되고 있는 분석방법이다.

따라서 본 연구에서는 토양수세법의 적용이 곤란한 낮은 투수성의 퇴적토에 대하여 동전기법의 적용성을 검토하기 위하여, 중금속오염이 심각한 E 유수지의 퇴적토를 선정하여, 직류전기(DC)를 정전류 조건에서 운전하여, 동전기 운전에 따른 삼투배수량의 변화 및 중금속 농도분포 특성을 살펴보고자 한다. 이를 위하여 퇴적토 내 총 Cr, Pb, Cd 농도 및 퇴적토의 물리화학적 특성을 조사하고, 또한 BCR 연속추출법을 통하여 동전기복원 전후 중금속들이 어떤 형태로 존재하는지를 살펴봄으로써 오염 퇴적토 내 중금속의 처리 가능부분에 대한 평가를 하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

대상지역인 E 유수지는 유역면적 4.47 km², 부지면적 51,000 m²으로 현재 공단일대의 소규모 금속·정비·세차 시설 및 주변 주택에서 흘러나오는 각종 오·폐수가 체류되었다가 별도 관로를 통해 하수처리장으로 유입되며, 지역여건상 산업폐수가 주를 이룬다. 따라서 유입되는 하수 특성상 퇴적토 내 오염물질의 농도 또한 매우 높다(부산시보건환경연구원보, 2007).

시료는 배수가 이루어져 퇴적토층이 노출된 곳으로부터 약 2 cm의 표면을 걷어낸 후 채취하였으며, 유기물의 분해작용을 억제하기 위하여 즉시 실험실로 운반하여 4°C

에서 냉장보관 하였으며, 2 mm 체로 헹잡물 제거를 한 후 전처리 없이 필요시 채취된 상태로 사용하였다.

2.2. 실험 장치

본 연구에 사용된 동전기복원 실험장치는 Fig. 1에 도시된 바와 같이 실험 세트와 유출액을 저장 및 측정할 수 있는 메스플라스크, 전원공급 장치 등으로 구성되어 있다. 실험장치는 전기적 절연과 측면에서의 압력을 견딜 수 있는 5 mm 두께의 아크릴 판 재질을 사용하였으며, 장치는 너비 12 cm, 높이 15 cm, 그리고 길이 30 cm의 규격을 가지며 양쪽 수조 내 전극의 간격은 16 cm로 하였다.

기존 동전기복원에 대한 연구(Acar et al., 1997; 정하익, 1996; 한상재, 2000)에서는 시료의 다짐, 양쪽 수조에서의 공급액 순환 등 원통형 세트를 사용하였으나 본 연구에서는 Acar et al.,(1997)이 pilot 규모 실험에서 사용한 직사각형의 반응조를 사용하였다. 장치의 크기 및 전극간격 등은 그에 대한 설계기준이 없기 때문에 기존의 원통형장치의 크기를 참고로 하였다(윤삼석, 2002).

기존 동전기복원 기법의 연구문헌에서 여러 가지 종류(흑연, 구리, 철 등)의 전극이 동전기복원 실험에 사용되었으나, 본 실험에서는 가격이 저렴하고 널리 이용되는 흑연전극과 전기분해반응에 의한 화학적 활성이 적은 백금-이리듐 전극을 사용하였다. 불활성 전극은 본 장치의 가동 중에 전기화학적 반응을 교란할 수 있는 화학종들의 추가적인 발생을 막기 위하여 사용된다. 특히, 초기 실험에서 흑연전극을 양쪽수조 내에 사용하면, 양극부에서 강한 산화력으로 인한 전극의 부스러짐 현상이 발생하여(윤삼석, 2002) 대체전극으로 백금-이리듐 전극을 사용하였다. 흑연전극은 기존 연구자들의 원형장치에 사용되던 원판형 대신 두께 0.5 cm, 길이 17.5 cm의 막대형 전극을 사용하였고, 음극에는 막대형 전극 10개를 고정할 수 있는 홀더를 사용하여 고정하였다. 또한, 여과지와 플라스틱 망으로 구성된 스크린을 설치하여 토양시료 투입부와 양쪽 수조를 분리하였다. 여과지는 이온성 물질의 투과는 원할 하도록 하고 퇴적토시료 등 입자상 물질은 수조 내 유입을 막기 위하여 사용되었으며, 플라스틱 망은 여과지를 지지하는 역할을 한다.

전력의 공급을 위하여 전압공급 장치는 교류 100 V를 공급하여 직류 출력전압 0~600 V까지, 전류는 0~200 mA 까지 조정이 가능하도록 제작되었으며, 퇴적토 시료에서는 위치별 전압을 측정하기 위하여 얇은 구리판을 사용하였다. 특히, 전기분해산물의 생산율을 일정하게 하고, 그에 따른 경계층에서의 화학적 분석을 간편하게 하기 위하

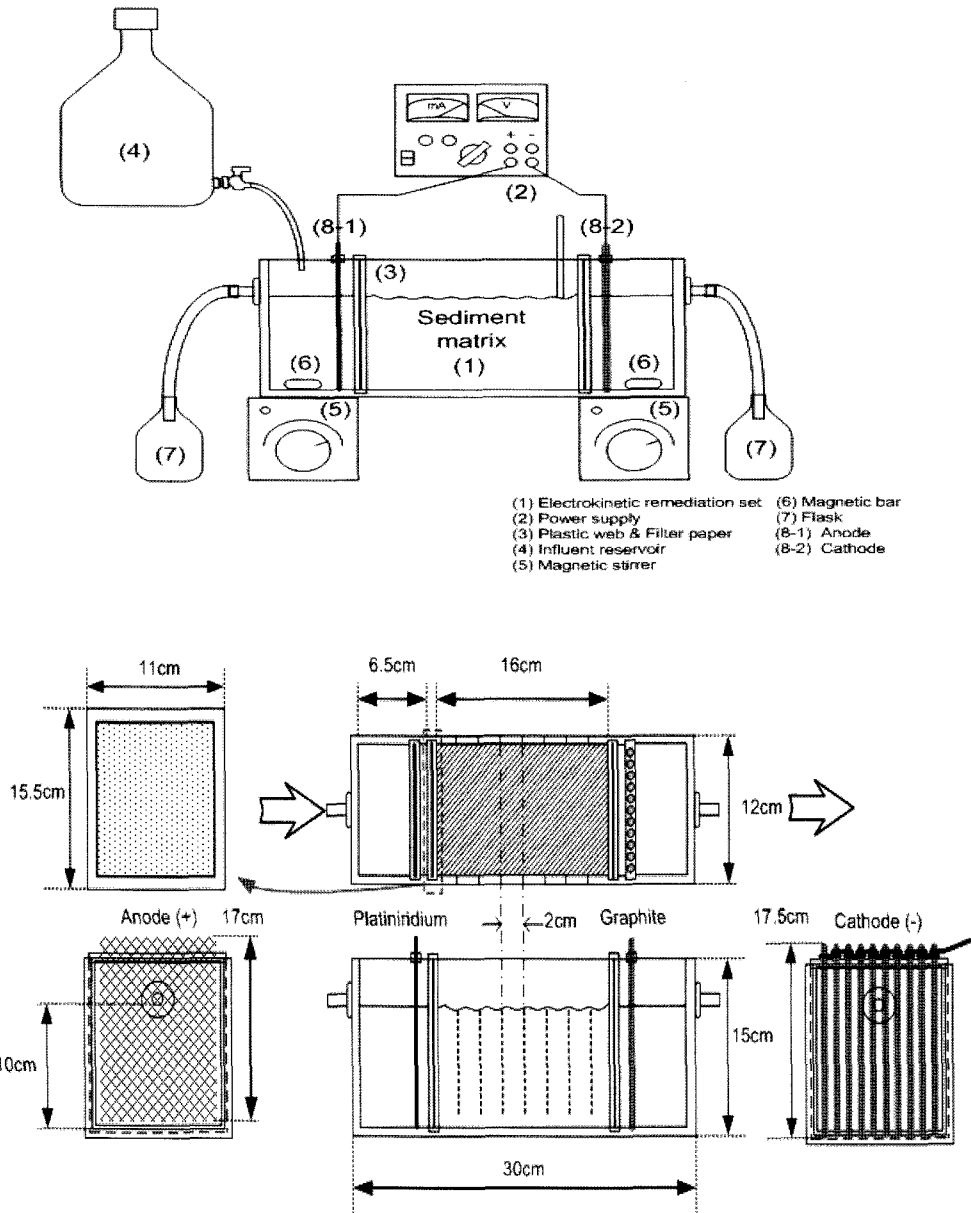


Fig. 1. Schematic diagram of the electrokinetic process.

여 정전류 조건을 선정하였으며, 윤삼석(2002)과 이창언(2002)의 선행연구를 바탕으로, 200 mA의 정전류 조건에서 운전하였다.

그리고 동전기반응장치 내 투입되는 시료는 일정한 압밀을 시키기 위하여 실험실에서 특별히 고안된 압밀 도구를 사용하였다. 이러한 압밀에 사용되어진 압밀기는 무게가 370 g, 총길이는 20 cm로, 길이 18 cm의 쇠막대에 4 cm x 4 cm의 접촉면을 가진 금속판을 부착하여 제작 사용하였다. 압밀 방법은 압밀기를 30 cm 높이에서 자유 낙하시키는 방법으로 세 개의 층에 대하여 각 층마다 300 번의 압밀 작업을 실시하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 퇴적토의 물리화학적 성질

오염 퇴적토 내 일반적인 물리화학적 특성을 알아보기 위하여, 퇴적토 시료의 수분, pH, 유기물 함량 및 pH_{zpc} 실험을 수행 하였다.

퇴적토의 수분 및 pH는 토양오염공정시험법에 따라, 퇴적토 유기물 함량은 폐기물공정시험법에 의해 결정하였다. 중금속의 총 농도는 토양오염공정시험법에 따라 분석하였으며, 또한 전함량의 비교를 위해 왕수로 추출하여 ICP(Perkin-elmer optima DV2100, USA)로 분석하였다.

pH_{zpc} 는 Stumm(1992)이 제시한 방법에 따라 다음의 관

Table 1. Summary of BCR sequential extraction procedures (Quevauviller et al., 1997)

Step	Fraction	Chemical reagent and conditions
1	Exchangeable/carbonate	0.5 g is extracted at room temp. for 16 hr with 20 ml of 0.11 M acetic acid.
2	Easily reducible	To step 1 residual, add 20 ml of 0.1 M NH ₂ OH·HCl and the extraction procedure was carried out as described in the step 1.
3	Oxidizable	To Step 2 residual, add 5 ml of 8.8 M H ₂ O ₂ (pH 2) and covered, contents were digested for 1 hr at room temp. after removal of the caps, and 1 hr heat at 85°C, and 5 ml of H ₂ O ₂ was added heated again to 85°C and digested for 1 hr. after the contents were evaporated almost to dryness. Finally, 25 ml of 1 M ammonium acetate(pH 2) was added to the cool residual and the extraction procedure was carried out as described in step 1.
4	Residual	Aqua regia extraction. Then, suspension was digested on the hot plate at 130°C for 2 hr, in open system.

Table 2. Physicochemical characteristics and the concentrations of total Cr, Pb, and Cd analyzed by Korea Standard Methods and Aqua regia solution

Moisture content (%)	Sediment pH	Organic content (%)	pH _{ZPC}	Heavy metals (mg/kg)					
				Korea standard method			Aqua regia		
				Total Cr	Pb	Cd	Total Cr	Pb	Cd
62	5.50	30.0	5.6	510.0	82.0	15.5	26,690	2,706	44.3

계식을 사용하여 구하였다.

$$\frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} = Q \quad (1)$$

여기서, C_A, C_B = 산과 염기의 추가된 농도.
[OH⁻], [H⁺] = OH⁻와 H⁺ 이온의 농도
a = 시료량 [Kg/L]

이 때, 횡축에는 Q를 종축에는 pH를 나타내고, Q값이 0이 되는 pH 값을 pH_{ZPC} 값으로 결정하였다.

2.3.2. BCR 연속추출

본 실험에서는 중금속의 존재 형태를 알아보기 위해 Quevauviller *et al.*(1997)에 의한 BCR 3 단계 연속추출 방법에 따라 이온교환/탄산염 결합태(exchangeable/carbonate fraction), 환원태(easily reducible fraction), 산화물태(oxidizable fraction), 잔류태(residual fraction)등 4가지 형태로 추출하였다. 실험은 Table 1의 절차에 따랐다.

2.3.3 동전기복원 공정

반응장치에 퇴적토를 압밀시킨 후 전해질 용액으로 공급되는 0.1 M NaCl로 24시간 포화시켰으며, 정전류 200 mA로 하여 약 16일간 운전을 시행하였다. 운전 시 각 수조의 수위를 일정하게 유지시켜 주었으며, 분극현상을 막기 위하여 자력 교반기를 이용하여 교반을 시행하였다.

또한 반응에 따른 퇴적토 시료의 건조현상을 막고 함수율을 일정하게 유지하기 위하여 수조로부터 지속적으로 전해질 용액을 공급하여 양극 쪽의 수조 수위를 일정하게 유지하였다.

운전 중 퇴적토 시료를 2 cm 간격으로 각 구간을 나누어 전압변화를 관찰하였으며, 발생하는 배출유량과 반응조 내 온도변화를 관찰하였다.

운전종료 후 퇴적토를 각 구간별로 절취 하였으며, 절취한 시료는 토양오염공정시험법에 따라 퇴적토 내 pH 분석, 유기물 함량분석, 중금속 용출 및 Quevauviller *et al.*(1997)에 의한 BCR 3단계 연속추출법을 시행하였다. 또한, 각 수조와 음극부분에서 발생된 유출수 및 퇴적토와 수조사이에 위치한 여과지는 HNO₃을 이용하여 약 pH 2로 조절한 후 여과하여 여액은 ICP로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적토 중금속 농도 및 물리화학적 특성

Table 2는 본 연구에 사용된 E 유수지 퇴적토의 물리화학적 특성 및 총 Cr, Pb, Cd의 농도를 나타낸 것이다.

오염 퇴적토의 pH는 5.5로 약산성 상태이며, 유기물은 약 30% 정도의 높은 함량을 나타내었다. 이러한 원인은 유수지로 유입되는 G 하천에 의한 것으로 수년에 걸쳐 오수, 우수 및 주변공단에서 배출되는 폐수에 의한 영향으로 판단된다. 퇴적토의 pH_{ZPC}값은 퇴적토 pH와 비슷한

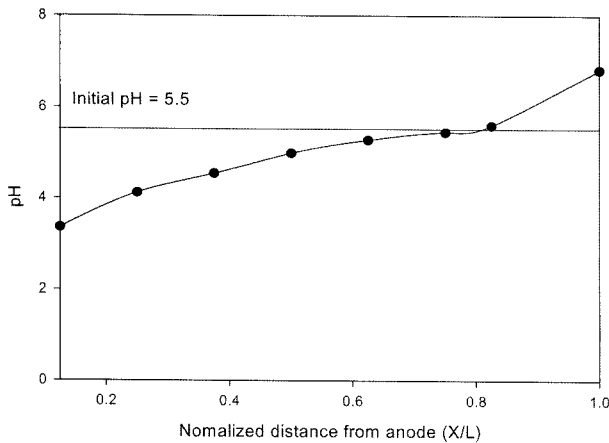


Fig. 2. Normalized pH distribution of the sediment specimen after 16 hours operation.

5.6을 나타내고 있다.

토양오염 공정시험법에 의하여 분석된 중금속 농도는 토양오염우려기준 및 대책기준을 초과하는 것으로 나타났으며, 왕수를 이용한 전함량 분석의 결과는 공정시험법에 따라 분석한 시료에 비해 수배 또는 수백 배까지 높은 농도 차이를 보였다.

총 Cr은 각각 약 50배의 차이를, Pb의 경우는 각각 약 30배의 높은 차이를 나타냈다. Cd의 경우는 각각 약 3배의 차이를 보이고 있다.

3.2. 토양 pH 변화

동전기복원 실험 완료 후, 2 cm 구간별 절취한 각 시료에 대한 pH 분포는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 양극 부근에서 절취한 각 시료에서 pH는 약 3, 음극 부근으로 갈수록 pH는 증가하여 pH는 약 7을 나타내었다. 또한, 양쪽 전극에서 시간경과에 따라 양극부의 산성범위가 넓어지며 상대적으로 음극부의 염기성 범위가 좁아지게 됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 Acar and Alshawabkeh (1996) 및 Shapiro et al.(1993)의 연구결과와 잘 일치하고 있다.

pH의 변화는 전기삼투현상에 의하여 간극수의 흐름이 양극에서 음극으로 발생하며, 또한 전기분해에 의해 생성된 H⁺ 군의 산 전선(acid front)이 극성에 따라 음극(-) 방향으로의 이동에 따른 것이다. 또한 음극에서 생성된 OH⁻ 군의 염기전선(base front)은 양극방향으로 진행은 하나, 산 전선의 이동성이 염기 전선의 이동성보다 상대적으로 크다는 것을 알 수 있다. 이는 Alshawahkeh and Acar(1996)가 주장한 바와 같이, 수소 이온의 이동성이 수산 이온의 이동성 보다 약 1,76배(H⁺의 확산계수 93.1 ×

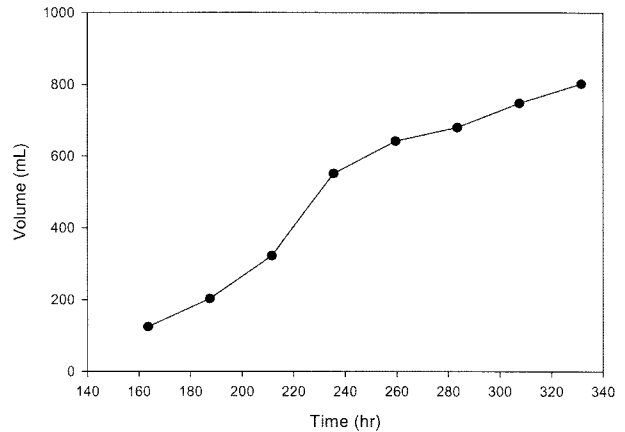


Fig. 3. Cumulated volume of discharge over time.

10¹⁰ m²/sec, OH⁻: 52.8 × 10¹⁰ m²/sec) 정도 크기 때문에, 결과적으로 산 전선이 염기 전선보다 빨리 이동하게 된다. 따라서 운전시간의 경과로 인해 음극에서 생성된 염기 전선의 이동이 지체되며 산 전선이 토양의 화학작용을 지배하게 된다.

3.3. 삼투유량 변화

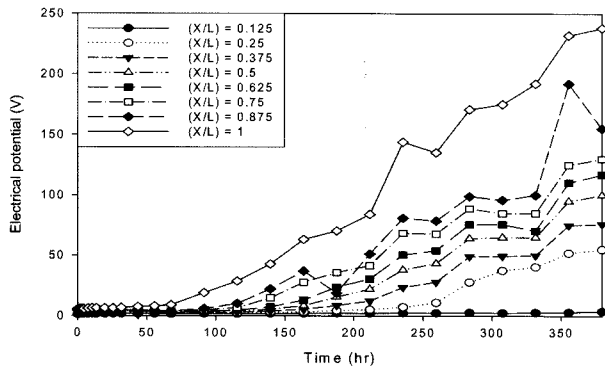
중금속으로 오염된 퇴적토에 대하여 200 mA의 정전류를 공급하여 동전기복원 실험을 하였으며, 운전시간 경과에 따른 배수량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 전기삼투현상에 의해 토양입자의 간극수는 양극에서 음극으로 유출된다.

첫 유량 발생시간은 운전시작 으로부터 164시간부터 발생하여 약 125 ml를 나타내었고, 운전시간이 경과함에 따라 전압은 약 5 V에서 192 V로 증가하였으며, 최종 누적 배출유량은 약 802 ml로 증가되었다.

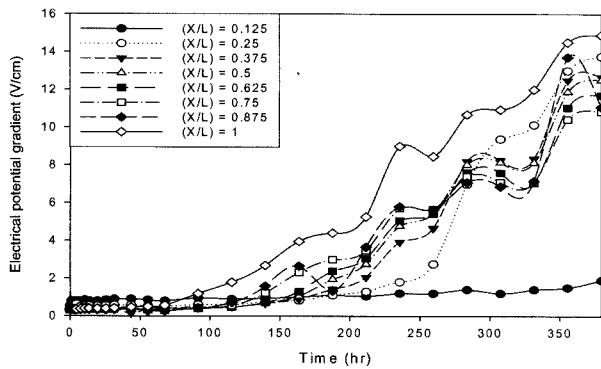
이 때, 초기 공급전압, 5.4 V(전압경사 0.3 V/cm, 1.08 watt)는 운전시간 91.5시간까지 일정하게 유지된 후 상승하기 시작하여 운전시간 376시간에서 238 V(전압경사 14.8 V/cm, 47.6 watt)까지 상승하였다. 이와 같이 공급전압과 전압경사 모두 운전시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보였다(Fig. 4).

이러한 전압경사의 증가는 전기삼투와 이온이동에 의해 제거되는 오염물질과 음극 부근에서 생성되는 수산화 침전물에 의하여 발생하게 되는 저항 및 콜로이드 성 입자들의 이동에 따른 것으로 판단되며, 또한 음극부근에서 발생하는 저항의 증가는 결국, 공급전압의 증가와 퇴적토 내 각 부분에서의 전압경사를 초래하게 된다.

전기삼투현상은 전기경사에 의하여 유체의 이동이 발생하는 것으로, 간극 크기에는 좌우되지 않으며 흙의 종류,



(a)



(b)

Fig. 4. Change in electric potential at each normalized distance from anode over E/K reaction time. (a) Electrical potential (V), (b) Electrical potential gradient (V/cm).

합수비, 이온종류, 간극 유체의 이온농도에 의한 영향을 받는다(한상재, 2000).

운전시간의 경과에 따라 전압경사가 증가함에도 불구하고 누적 발생유량이 계속적으로 증가되지 않은 원인은 토양시료와 음극수조 사이에 존재하는 격막의 폐쇄에 의한 것으로 판단되며, 이는 전기삼투와 이온이동 현상에 의해 음극으로 이동하는 금속 이온이 음극 부근에서 수산화 침전물을 형성한 것과 콜로이드 성 입자들의 이동에 따른 것으로 판단된다.

3.4. 중금속 농도변화

Fig. 5는 동전기복원 후, 퇴적토를 8개의 구간으로 절취하여 각 중금속에 대한 농도 분포를 나타낸 것이다. 총 Cr의 경우, 음극에서 양극으로 갈수록 농도가 축적되고 있음을 알 수 있다. 양극 끝단($X/L=0$)에서 총 Cr 농축농도는 약 1,780 mg/kg으로 초기 농도 510 mg/kg의 3.5배가 분포하고 있으며, 음극 끝단($X/L=1$)에서는 약 60 mg/kg으로 초기농도의 약 0.2배가 분포하였다.

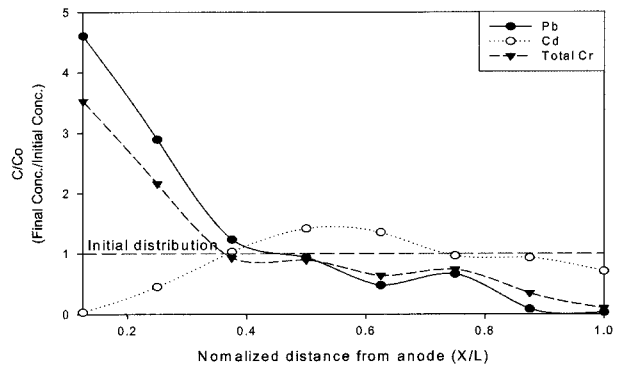


Fig. 5. Normalized distribution of heavy metals remaining in sediment. Operation time = 16 day, Initial concentration : Total Cr = 510.0 mg/Kg, Pb = 82.0 mg/Kg, Cd = 15.5 mg/Kg.

Cr은 일반적인 토양 환경에서 Cr(VI)와 Cr(III)의 두 형태로 존재한다. Cr(VI)은 pH와 산화환원 조건에 의해 HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 및 CrO_4^{2-} 으로 존재하여 일반적으로 음전하를 띤 토양입자와의 반발로 인하여 토양수 내에 용존하여 높은 이동성을 나타내는 반면, Cr(III)은 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 및 $\text{Cr}(\text{OH})_5^{2-}$ 로 존재하여 일반적인 토양 pH 조건에서는 토양입자에 흡착 또는 침전하여 이동성이 매우 낮다(Rai et al., 1989). 따라서, 동전기 운전 동안 Cr(VI)은 양극으로 Cr(III)은 음극으로 이동하게 된다(Lindgren et al., 1994). Cr(VI)의 분석 결과 Cr(VI)의 농도는 매우 낮아 퇴적토 내 존재하는 총 Cr의 대부분은 Cr^{3+} 형태로 존재하고 있다고 판단되며, 본 연구의 결과에 있어서는 Cr^{3+} 이 일반적으로 음극으로 이동하는 현상과는 반대의 경향을 보이고 있다. 이는 Cr이 단순히 pH의 영향으로 OH⁻와의 수산화 화합물을 형성하는 외에 다른 배위자와의 결합에 따른 착화합물의 형성 또는 토양 입자의 전하상태에 기인한 것으로 판단된다.

중금속의 이동은 이온의 전하상태 및 콜로이드 입자의 전하상태에 영향을 받으며, 특히, 입자의 표면 전하상태는 고유의 pH_{zpc} (영전점)에 따라 결정된다. 적정실험을 통하여 결정된 pH_{zpc} (영전점)는 5.6으로, 토양내 간극수 pH가 5.6 이상에서는 입자가 음전하를 띠며 따라 양극으로 이동하게 된다. 반면 간극수 pH가 5.6 이하에서는 양전하를 띠어 음극 방향으로 이동한다. 또한, 금속이온의 전하상태는 간극수내 존재하는 유기산 및 주된 이온에 의해 영향을 받는다. 수용액에 존재하는 다양한 유기 또는 무기 배위자는 금속 양이온과 결합하여 착화합물을 생성할 수 있으며, 이는 금속이온의 화학종(speciation)을 결정하고 동전기 반응에서 금속이온의 이동에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 그러나 다양한 유기 또는 무기 배위자를 포함 할

Table 3. Cumulative stability constants for lead and cadmium complex with 0.1 M chloride

Formation of metal with chloride	Stability constant* (log β)	Complex species	$\frac{[ML_n]}{[M^{2+}]} = \log \beta$
$Pb^{2+} + nCl^- \leftrightarrow CdCl_n^{2-n}$	15.945	$PbCl^+$	14.945
	21.317	$PbCl_2$	19.317
	37.807	$PbCl_3^-$	34.807
	15.398	$PbCl_4^{2-}$	11.398
$Cd^{2+} + nCl^- \leftrightarrow CdCl_n^{2-n}$	1.350	$CdCl^+$	0.350
	2.295	$CdCl_2$	0.295
	3.443	$CdCl_3^-$	0.443
	5.508	$CdCl_4^{2-}$	1.508

note : M : metal, L : chloride ion, n : number of chloride ions.

* Adopted from Kolthoff et al(1969) and 박영규 등(2001), Values @ 20°C

수 있는 실제 오염된 퇴적토를 시료로 사용한 본 연구에서는 이러한 배위자의 정확한 분석이 용이하지 않다. 따라서 여기서는 전해질로 사용된 고농도(0.1M)의 Cl^- 이온을 주된 이온으로 안정도 상수를 계산하였으며, 결과를 Table 3에 나타내었다. 염소이온 외 pH에 의한 착화합물의 생성도 동전기 반응에서 중요하게 작용하지만, Fig. 2에서와 같이 음극 끝단에서 나타난 pH가 7 정도로 Cl^- 이온에 비해 매우 낮은 농도를 보이고 있어, 상대적으로 중요성을 배제하였다.

Pb는 음극에서 양극으로의 이동경향을 나타내고 있다. 양극 끝단과 음극 끝단에서의 Pb 농도는 각각 287 mg/kg과 4.1 mg/kg으로 나타나 대부분이 양극으로 이동하였음을 알 수 있었다. 이러한 원인은 Cl^- 가 고농도로 존재할 경우, $PbCl_3^-$ 와 $PbCl_4^{2-}$ 의 착화합물이 존재 할 수 있으며 (박영규 등, 2001), $PbCl_3^-$ 와 $PbCl_4^{2-}$ 의 누적 안정도 상수 (log β)는 Table 3에서와 같이 각각 37.807과 15.398을 나타내고 있다. 이는 본 실험에서 전해질 용액으로 0.1 M NaCl을 사용하였고, 0.1 M Cl^- 농도가 Pb와 반응하여 $PbCl_3^-$, $PbCl_4^{2-}$ 의 염소 착화합물이 형성되어 존재하는 것으로 판단된다. 즉, 음이온 상태의 Pb가 동전기 메카니즘 중 이온 이동현상에 의하여 양극 쪽에 축적된 것으로 판단된다.

반응 후 Cd의 토양내 농도 분포를 살펴보면, X/L = 0, 0.5 1에서 각각 0.5, 25, 그리고 12 mg/kg으로 초기농도의 1.6배, 0.03배 및 0.8배로 나타나, 총 Cr이나 Pb와 달리 양극 끝단이 아닌 중간에 상대적으로 높은 농도가 존재하였다.

Cd은 Cl^- 이 고농도로 존재할 경우, $CdCl_3^-$ 와 $CdCl_4^{2-}$ 의 착화합물 형태로 존재 할 수 있으며(박영규 등, 2001), $CdCl_3^-$ 와 $CdCl_4^{2-}$ 의 누적 안정도 상수(log β)는 각각

3.443와 5.508을 나타내고 있다. 또한 염소이온의 농도가 증가될수록 $CdCl_3^-$ 와 $CdCl_4^{2-}$ 의 몰 분율이 증가되는 결과를 보였으며, Pb와 유사한 원인으로 판단된다. Cd의 경우 퇴적토의 양극부분과 음극 부분의 중간부분에 농축되어 있는 원인은 Fig. 2의 그래프에 제시된 동전기복원 후 퇴적토내 pH가 pH_{zpc} 보다 낮아 (+) charge를 가지는 입자의 전기영동과 음이온을 띄는 Cd 착화합물에 의한 이온 이동의 두 메카니즘에 의한 상호 작용에 영향을 받은 것으로 판단된다.

높은 토양 유기물 농도로 인한 금속 착화합물의 형성 가능성 또한 배제할 수 없으며, 이러한 착화합물의 형성은 금속의 이동에 중요한 영향을 미치게 된다. 그러나 본 연구에서는 유기산과의 착화합물 형성에 대한 부분은 고려되지 않았다.

3.5. 동전기복원 전과 후의 연속추출 비교

오염 퇴적토내 중금속이 어떤 형태로 얼마나 존재하는지를 알아보기 위해 BCR 연속추출법을 적용하였다.

Fig. 6~Fig. 8는 동전기 반응 후 양극과 음극부 퇴적토내 존재하는 중금속의 결합형태를 나타내고 있다.

반응 전 중금속 존재형태는 총 Cr의 경우 잔류 태는 각각 57.9%, 산화물 태는 40.3%, 환원 태는 0.8%, 이온 교환/탄산염 태는 1%로 각각 나타나 대부분이 잔류 태와 유기물과 결합 가능한 상태인 산화물 태로 나타났다.

Pb의 경우, 잔류 태에서 89.8%로 높게 나타났으며, 산화물 태에서 나머지 부분인 10.2%로 나타났으며, Cd의 경우, 이온교환/탄산염 결합 태에서 100%로 나와 동전기 복원 시 쉽게 제거 가능 할 것이라 판단된다.

동전기복원전과 처리 후 퇴적토 내 중금속 결합형태를 각 구간 중 양극부분과 음극부분과 비교한 결과, 총 Cr은

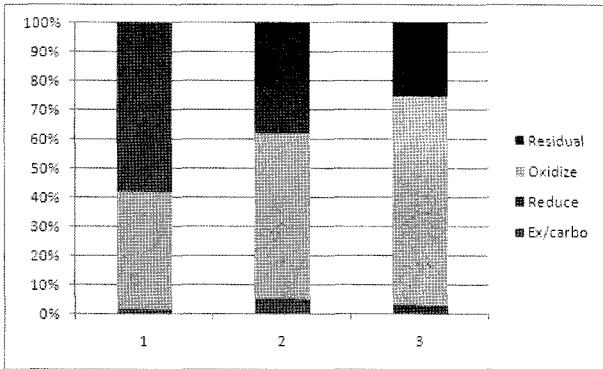


Fig. 6. Distribution of total Cr in contaminated sediment analyzed by sequential extraction procedures. 1: initial 2: anode 3: cathode.

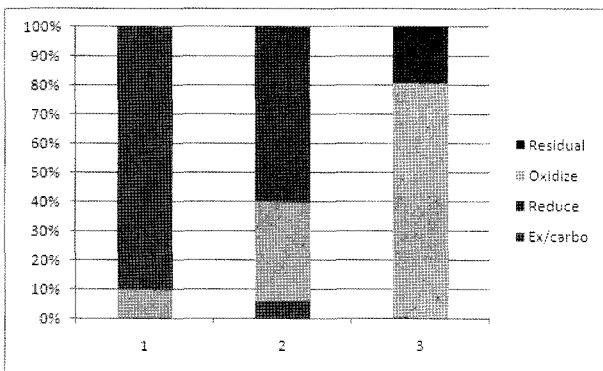


Fig. 7. Distribution of Pb in contaminated sediment analyzed by sequential extraction procedures. 1: initial 2: anode 3: cathode.

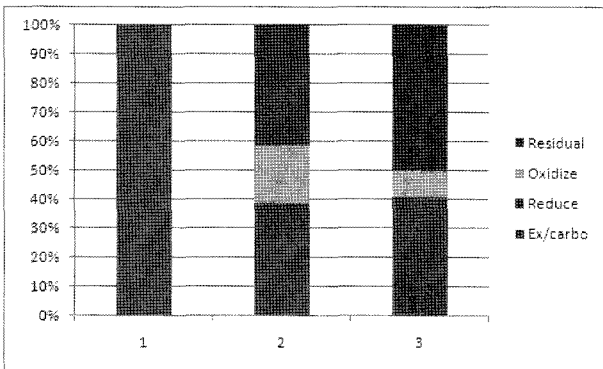


Fig. 8. Distribution of Cd in contaminated sediment analyzed by sequential extraction procedures. 1: initial 2: anode 3: cathode.

반응 전 약 58%를 차지하던 잔류태가 양극과 음극 쪽에서 각각 약 38%와 25%로 감소한 반면, 약 40%를 차지하던 산화물 태는 각각 57%와 72%로 증가한 경향을 보였다. 이 때, 양극 쪽의 총 Cr 농도는 초기 농도보다 약 3.5배 증가한 반면, 음극 쪽에서는 대부분 제거되고 매우 낮은 경향을 나타냈다(Fig. 5).

Pb의 경우도 반응 전에 비해 반응 후 잔류 태 부분이 감소하고 산화물 태 부분이 다소 큰 폭으로 변화된 것을 나타내고 있었으며, 양극부분 보다는 음극부분에서 분율이 증가되어 있다. 이는 Fig. 5의 중금속 농도 분포 및 총 Cr의 경우와 유사한 결과로, Lindgren et al.(1994)은 이러한 원인이 중금속 농도분포 및 pH_{zpc}의 영향에 의해서 발생할 수 있다고 하였다.

Cd의 경우는, 동전기정화 전 대부분이 이온교환/탄산염 결합 태를 차지하고 있어 제거가 용이할 것으로 판단되었지만, 총 Cr 및 Pb와는 달리 Cd는 토양체 중간으로부터 음극부(X/L: 0.4-0.7) 쪽으로 이동하여 분포하고 있다. 반응 전 대부분을 차지하던 이온교환/탄산염 결합 태 부분은 양극과 음극부분에서 각각 23%와 41%로 감소한 것으로 나타났다. 반면 반응 전 무시할 정도로 낮았던 잔류 태 부분이 각각 37% 및 50%로 증가 했으며, 또한 산화물 태도 각각 18%와 9%로 증가한 경향을 보였다.

4. 결 론

오염된 퇴적토에 대한 동전기 복원방법의 적용가능성을 평가하기 위하여, 중금속(총 Cr, Pb, Cd)으로 심하게 오염된 퇴적토를 부산광역시 소재 E 유수지로부터 채취하였으며, 200 mA의 정전류 조건에서 운전한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

오염퇴적토는 약 30%의 유기물, pH가 5.5, pH_{zpc} 값이 5.6으로 매우 점착성이 큰 실트성의 토성을 가지고 있으며, 토양오염공정시험법에 따라 분석된 총 Cr, Pb 및 Cd의 농도는 각각 510 mg/kg, 82 mg/kg 및 15.5 mg/kg으로 매우 높은 농도로 오염이 되어 있었다. 이러한 퇴적토에 대하여 동전기를 적용한 결과, 총 Cr 및 Pb는 양극 쪽으로 이동하였으며, 반면 Cd는 양극 쪽 보다는 시료 체의 중간에 가장 높게 그리고 전체적으로 음극 쪽으로 이동하는 경향을 보이고 있다.

동전기복원전과 처리 후 퇴적토 내 중금속 결합형태를 각 구간 중 양극부분과 음극부분과 비교한 결과, 총 Cr는 반응 전 약 58%를 차지하던 잔류태가 양극과 음극 쪽에서 각각 약 38%와 25%로 감소한 반면, 약 40%를 차지하던 산화물 태는 각각 57%와 72%로 증가한 경향을 보였다. 이 때, 양극 쪽의 총 Cr 농도는 초기 농도보다 약 3.5배 증가한 반면, 음극 쪽에서는 대부분 제거되고 매우 낮은 경향을 나타냈다. Pb의 경우도 반응 전에 비해 반응 후 잔류 태 부분이 감소하고 산화물 태 부분이 다소 큰 폭으로 변화된 것을 나타내고 있었으며, 양극부분

보다는 음극부분에서 분율이 증가되어 있다.

그러나 Cd는 반응 전 대부분을 차지하던 이온교환/탄산염 결합 태 부분은 양극과 음극부분에서 각각 23%와 41%로 감소한 것으로 나타난 반면 반응 전 무시할 정도로 낮았던 잔류 태 부분이 각각 37% 및 50%로 증가했으며, 또한 산화물 태도 각각 18%와 9%로 증가한 경향을 보였다.

사 사

본 연구는 2007학년도 경성대학교 부설연구소 연구지원사업으로 이루어졌음

참 고 문 헌

박영규, 이무강, 조병락, 2001, 분석화학, 형설출판사, p. 614.

보건환경연구원보, 2007, 부산 지역의 하상퇴적물 오염도조사, 부산시 보건환경 연구원. p. 288.

윤삼석, 2002, Electrokinetic 기술에 의한 광산퇴적토의 중금속 정화 특성, 경성대학교 대학원 박사학위논문, 부산.

이창연, 2002, 향상된 Electrokinetic 기법에 의한 광산퇴적토에서의 중금속제거에 관한 연구, 경성대학교 대학원 석사학위논문, 부산.

정하익, 1996, Electrokinetic 정화기술에 의한 오염지반내의 중금속 제거, 인하대학교 대학원 박사학위논문, 인천.

한상재, 2000, Electrokinetic 기법에 의한 오염토의 전기삼투와 중금속 이동특성, 중앙대학교 대학원 박사학위논문, 서울.

Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N., 1993, Principles of electrokinetic remediation, *J. of Environ. Sci. Technol.*, **27**(13), 2,638-2,647.

Acar, Y.B, Rabbi, M.F., and Ozsu, E.E., 1997, Electrokinetic injection of ammonium and sulfate ions into sand and kaolinite beds, *J. of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **123**(3), 239-249.

Alshawabkeh, A.N. and Acar, Y.B., 1996, Electrokinetic reme-

diation. : Theoretical model, *J. of Geotechnical Engineering*, **122**(3), 286-196.

Kim, B. and McBride, M.B., 2006, A test of sequential extraction for determining metal speciation in sewage sludge/amended soils, *Environ. Pollution*, **144**, 475-482.

Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J., and Bruckenstein, S., 1969, Quantitative chemical analysis, 4th Ed., Macmillan, London, p. 1199.

Lindgren, E.R., Kozak, M.W., and Mattson, E.D., 1994, Electrokinetic remediation of unsaturated soils, *Proceeding of the American Society Symposium Series on Emerging Technologies in Hazardous Waste Management IV*, Washington, DC, USA, p. 33-50.

Quevanuiller, P., Rauret, G., López-Sanchez, J.L., Rubio, R., Ure, A., and Muntau, H., 1997, Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference metal (CRM601) following a three-step sequential extraction procedural, *Sci. Total Environ.*, **205**, 223-234.

Rai, D., Eary, L.E., and Zachara, J.M., 1989, Environmental chemistry of chromium, *Sci. Total Environ.*, **86**, 15-23.

Rauret, G., Lopez-Sanchez, J-F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davison, C., Ure, A., Quevauviller, Ph., 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. of Environ. Monitoring*, **1**, 57-61.

Rendell, P.S., Batley, G.E., and Cameron, A.J., 1980., Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.*, **14**(3), 314-318.

Renholds, J., 1998, In Situ treatment of contaminated sediments, <http://clu.in.org>, p. 27.

Shapiro, A.P. and Probst, R.F., 1993, Removal of contaminants from saturated clay by electro-osmosis, *Environ. Sci Technol.*, **27**(2), 283-291.

U.S.EPA., 1995, In-situ remediation technology status report; Electrokinetics, 2-K-94-009.

Stumm, W., 1992 Chemistry of the solid-water interface, Wiley InterScience, New York, p. 428.