

《原著》

## 전기동력학적 정화기술 적용을 위한 최적의 전해질 선택 및 전극간의 거리 평가

박근용<sup>1</sup> · 김우승<sup>1</sup> · 김도형<sup>1</sup> · 양중석<sup>2</sup> · 백기태<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>금오공과대학교 환경공학과

<sup>2</sup>KIST 강릉분원

<sup>3</sup>전북대학교 환경공학과

## Evaluation of Electrolyte and Electrode Spacing for Application of Electrokinetic Remediation

Geun-Yong Park<sup>1</sup> · Woo-Seung Kim<sup>1</sup> · Do-Hyung Kim<sup>1</sup> · Jung-Seok Yang<sup>2</sup> · Kitae Baek<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

<sup>2</sup>KIST-Gangneung Institute

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

### ABSTRACT

The influence of processing fluids and electrode spacing on the electrokinetic process was evaluated to remediate As-, Cu-, Pb-contaminated soil. Single and mixture of sodium citrate, EDTA and NaOH was used to investigate the metal extraction. EDTA for washing reagent showed the highest removal efficiency. Based on the extraction result, the electrode spacing (20, 40, 60 cm) on the electrokinetic process was investigated to remove the multi-metals from soil. The highest removal was observed at the experiment with 60 cm of electrode spacing, however, the correlation between electrode spacing and removal of metals was not clear. The electrode spacing influenced the amount of accumulated electro-osmotic flow. BCR sequential extraction showed that electrokinetic process removed the fractionation of metals bound to Fe-Mn oxyhydroxide.

**Key words :** electrokinetic; electrode spacing; chelating agents; fractionation

### 1. 서 론

산업화로 인한 토양의 중금속 오염은 우리나라뿐만 아니라 세계적으로 심각한 환경문제로 대두되고 있다. 토양의 오염은 주로 광산활동, 금속가공, 군사활동, 제련소 및 정유산업에 의해 발생한다. 특히, 제련소의 굴뚝으로부터 발생하는 분진 및 광석 운반 과정에서 비산된 분진으로 인해 제련소 굴뚝 주변 토양의 표층을 오염시킨다. As, Cu, Pb와 같은 중금속에 의해 오염된 토양은 인체와 자연환경에 다양한 영향을 미친다. 일례로, As는 합금의 제련, 반도체 소자의 원료로 사용되고 있으나 지속적으로 인

체에 노출될 경우 신경마비, 탈모, 색소침착 등을 유발한다(Park et al., 2009a; Shin, 2009; Park et al., 2010; Kim et al., 2011a; Kim et al., 2012). 중금속은 유기 오염물과는 달리 분해가 되지 않기 때문에 오염이 진행되면 자연정화가 불가능하며, 인위적인 정화공정을 이용하여 토양에서 분리/제거해야 한다.

중금속으로 오염된 토양을 정화하는 공법에는 토양세척법, 고정화 및 안정화법, 식물정화법 및 전기동력학적 정화기술이 있다(Ryu et al., 2009; Kim et al., 2011b; Kim et al., 2012). 이 중 토양세척법은 사질토에는 효과적이거나 미사 및 점토질 토양에서는 제거율이 감소하여 효

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

원고접수일 : 2012. 4. 25 심사일 : 2012. 11. 2 게재승인일 : 2012. 11. 2  
질의 및 토의 : 2012. 4. 30 까지

율이 낮아지는 단점이 있다(Park et al., 2008; Kim et al., 2009a; Park et al., 2009a; Park et al., 2009b; Yang et al., 2009). 고품화 및 안정화법은 중금속의 이동성을 현저히 낮추는 중금속 오염토양의 가장 범용적인 정화기술이나 국내 법규가 오염물의 농도를 왕수추출에 의한 전함량 분석법을 적용함에 있어 국내 법적기준을 충족시키기 쉽지 않다(Kim et al., 2009b; Kim et al., 2012). 식물정화법은 처리기간이 길며 식물의 뿌리를 통하여 중금속을 추출하기 때문에 적용 범위의 한계성을 지니고 있다(Yang et al., 2009; Ryu et al., 2010). 이러한 이유로 최근에는 점토와 같은 저투수성 토양에서도 중금속 등의 오염물질 제거가 가능한 전기동력학적 정화기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Acar et al., 1995; Baek et al., 2007; Kim et al., 2009a; Park et al., 2009b; Ryu et al., 2009; Ryu et al., 2010; Kim et al., 2011a; Kim et al., 2012).

전기동력학적 정화기술은 양극과 음극의 전극에서 발생하는 전기분해반응과 토양 내에서 진행되는 전기이동, 전기삼투, 전기영동에 의하여 오염물이 제거되는 특성을 가지고 있다. 때문에 다양한 오염물과 토양에 전기동력학적 정화기술이 적용되고 있으나 아직까지는 현장적용보다 실험실 수준의 연구가 많은 실정이다(Acar and Alshawabkeh, 1996; Cho et al., 2009; Cho et al., 2011; Kim et al., 2011a). 현재, 전기동력학적 정화에서 양극조와 음극조에 전해질이나 추출액을 첨가하여 오염물의 제거효율을 높이는 방법(Kim et al., 2010; Kim et al., 2011a; Ryu et al., 2011), 펄스를 이용하여 오염물의 제거율을 높이고 전력소모량을 감소시키는 방법(Ryu et al., 2009; Ryu et al., 2010), 생물학적 방법과 전기동력학적 방법을 결합한 하이브리드 공법(Lee et al., 2009) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 전기동력학적 정화기술에 대한 현장 적용성을 높이기 위해서 전극의 배치형태와 전력소모량 감소를 고려한 방법 등에 대한 연구가 필요한 실정이다. 특히 전극배열 형태에 따라 전극의 개수, 즉 전극 밀도가 달라지게 되는데 이는 전기동력학적 정화기술에서 가장 많은 부분을 차지하는 설치비용을 크게 좌우 한다. 또한 전극간의 거리가 짧으면 다른 전극에 영향을 받을 수 있고, 또한 너무 멀면 전기장의 힘을 받지 못하는 경우가 생기기 때문에 전극간의 최적 거리를 찾는 것이 필요하다(Alshawabkeh et al., 1999).

본 연구의 목적은 토양에 존재하는 제거기작이 다른 중금속을 효율적으로 추출할 수 있는 추출용액을 선정하고, 이를 전기동력학적 정화기술에 적용하여 전극의 배치형태

즉, 전극의 거리에 따른 제거효율과 이동성을 평가함으로써 최적의 전극간의 거리를 찾는 데 있다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 2.1. 대상 토양 및 시약

본 연구에서 사용한 토양은 제련소 주변에서 채취한 논토양으로, 표토를 채취하여 상온에서 풍건하여 2 mm 이하를 체거름한 것을 이용하였다. 토양의 초기 pH는 6.4로 거의 중성이었으며, 자세한 토양의 특성은 Table 1에 나타내었다. 초기 중금속의 농도는 왕수추출을 이용하여 분석하였으며, 그 결과 As, Cu, Pb이 각각 205.7, 348.2, 768.7 mg/kg 이었다. 왕수추출은 시험관에 토양 : 염산 : 질산의 비율을 3 : 21 : 7로 하여 정치 후, 1시간 동안 가열하여 여과하는 방법을 사용하였다. 추출용액 및 전해질 제조를 위해 사용된 시약은 Sigma - Aldrich(USA)나 Junsei Chemical Co.(Japan)의 ACS급 이상을 사용하였다.

### 2.2. 추출용액에 따른 중금속 추출효능 평가 실험

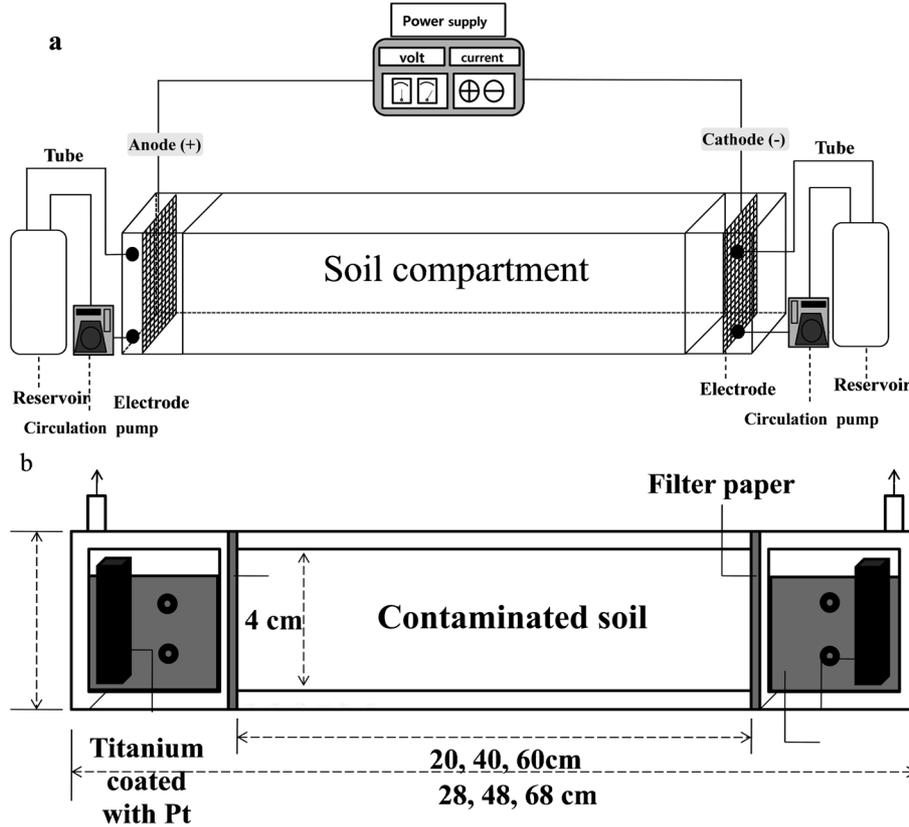
토양에 존재하는 중금속을 추출하기 위하여 여러 종류의 추출용액을 이용하여 실험을 진행하였으며, Table 2에 자세한 내용을 나타내었다. 추출용액으로는 Sodium citrate(SC), Disodium ethylene diamine tetraacetate (EDTA), Sodium hydroxide(NaOH), 와 이들의 혼합 형태인 SC + NaOH, EDTA + NaOH를 이용하였으며, 이 때 각각의 농도는 0.1 M로 동일하였다. 실험은 5 g의 토양과 30 ml의 추출용액을 혼합하여 교반기(FINEPCR, Korea)를 이용하여 6시간 동안 교반하였고, 그 후 원심분리기(UNION 55R, HANIL, Korea)를 이용하여 토양과 상등액을 분리하였으며, 이 상등액은 다시 여과하였다. 추출은

Table 1. Soil properties

Properties	Value
Soil texture	Sandy loam
Sand (2.00~0.05 mm)	44.4%
Silt (0.05~0.002 mm)	48.8%
Clay ( $\geq$ 0.002 mm)	6.8%
Soil pH	6.4
Soil moisture (%)	21.1
Soil organic matter (%)	4.2
Contaminated concentration	
Arsenic (mg/kg)	200.6
Copper (mg/kg)	297.3
Lead (mg/kg)	710.7

**Table 2.** Experimental condition of electrokinetic remediation

Exp. No.	Anolyte	Catholyte	Operation time	Distance between electrodes	Voltage gradient
Exp.1				20 cm	
Exp.2	NaOH	EDTA	8 weeks	40 cm	1 V/cm
Exp.3				60 cm	

**Fig. 1.** Electrokinetic system : (a) Schematic of electrokinetic and (b) dimension of electrokinetic apparatus.

총 5회에 걸쳐 진행하였으며, 최종 추출 후에 남은 토양은 건조하여 왕수추출을 통해 잔존하는 중금속의 농도를 분석하였다.

### 2.3. 전기동력학적 정화기술을 이용한 중금속의 제거 실험

전기동력학적 정화기술을 이용한 실험에서 전극의 간격에 따른 금속의 이동성을 확인하기 위하여 크기가 다른 세 가지 반응기를 이용하였다. Fig. 1은 반응기의 모식도를 나타낸 것으로 토양의 채우는 곳의 길이를 20, 40, 60 cm로 하여 토양의 부피를 각각 320, 640, 960 cm<sup>3</sup>으로 하여 4주간 실험하였다. 양극과 음극에는 백금으로 코팅된 티타늄 전극을 사용해 주었고 전원공급기(최대 300 V, 1 A 용량)를 이용하여 각각 1 V/cm의 전압경사를

주었다. 양극의 전해질은 NaOH를, 음극의 전해질은 중금속 추출효능 평가 실험에서 높은 효능을 보인 EDTA를 사용하였다(Table 3).

실험이 종료된 후에 반응기 내의 토양을 2 cm 간격으로 균등하게 나누어 수분함량, pH, 중금속의 농도를 분석하였다. 수분함량은 토양을 105°C 오븐에서 4시간 건조하여 건조 전후의 무게 차를 이용하여 측정하였다. 중금속의 농도는 토양을 건조하여 막지를 이용하여 파쇄한 후 왕수추출을 통해 분석하였다.

### 2.4. 연속추출방법 및 분석방법

토양에 존재하는 중금속의 존재형태를 확인하기 위하여 Community Bureau of Reference(BCR) 연속추출법을 이

**Table 3.** Initial concentration and compare 1<sup>st</sup> and total removal efficiency

Exp.	As			Cu			Pb			
	No.	Initial	A	B	Initial	A	B	Initial	A	B
Exp.1		7.2	23.5		15.5	25.7		1.2	5.9	
Exp.2		31.9	51.8		21.5	54.8		22.1	34.3	
Exp.3	200.6	31.4	51.7	297.3	11.7	20.1	710.7	0.6	1.8	
Exp.4		33.4	53.5		13.5	22.0		1.3	2.9	
Exp.5		16.6	36.5		36.1	45.7		17.3	32.5	

A : Removal efficiency of 1st washing (%), B : Removal efficiency of total washing (%)

용하여 전기동력학적 정화기술 적용 전후의 토양을 비교하였다. BCR 연속추출법은 총 4단계로 이루어져 있으며, 1단계에서 0.11 M acetic acid를 사용하여 수용성 및 교환성 결합태를 확인하였으며, 2단계에서는 hydroxyl ammonium chloride를 이용한 철과 망간산화물 결합태를 측정하였다. 3단계에서는 hydrogen peroxide를 이용하여 유기물 및 황화물 결합태의 존재를 알아보았으며, 4단계는 잔류태의 존재유무와 변화량을 확인하기 위하여 왕수 추출을 실시하였다(Lopez-Sanchez et al., 1998; Rauret et al., 1999; Bacon et al., 2008). 각 단계의 종료 후에는 초 순수로 세척하여 다음 단계의 농도에 영향을 미치지 않게 각 단계에서 오염도를 최소화하였다.

### 3. 실험 결과 및 토의

#### 3.1. 중금속 추출 효능에 따른 최적의 추출용액 선정 평가

전기동력학적 정화기술에서 제거효율을 높이기 위한 주요인자인 전해질을 선정하기 위하여 추출용액을 선정하는 실험을 진행하였다. 추출용액으로는 SC, EDTA, NaOH, SC + NaOH, EDTA + NaOH를 이용하였으며, 단계적 세척을 통한 금속의 추출효능, 토양 pH의 변화, 토양내의 중금속의 존재형태 변화를 비교하면서 최적의 추출용액을 선정하였다. Fig. 2는 추출용액에 따른 추출전과 각 실험 단계에서 추출용액의 pH 변화를 나타낸 그래프이다. 초기 토양의 pH는 6.4로 중성에 가까웠으며, 초기 추출용액의 pH는 각각 4.0~13.0까지 다양하게 나타났다. 이 추출용액의 pH는 단계가 진행되어도 변화가 거의 없었으며 초기 pH와 흡사하였다. SC + NaOH 를 사용해준 Exp.4에서 53.5%, EDTA를 사용해준 Exp.2에서 51.8%, NaOH를 사용해준 Exp.3에서 51.7%의 As를 추출하였다(Fig. 3(a)). As의 경우 토양에서 일반적으로 3가 As(III)와 As(V)의 무기 As로 존재하는데 이러한 As는 pH가 증가함에 따라 As(III)의 경우  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_2^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ 로 As(V)의 경우  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,

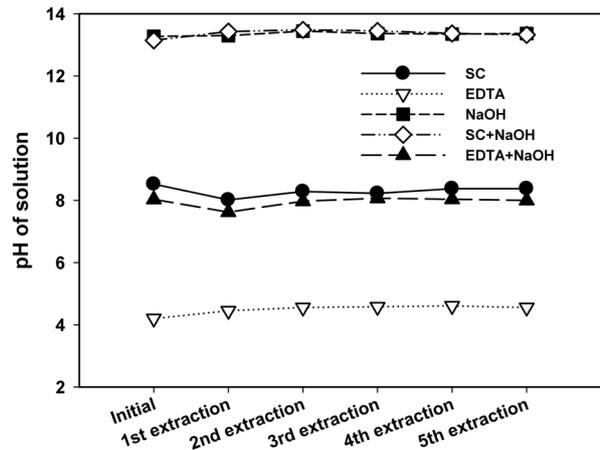
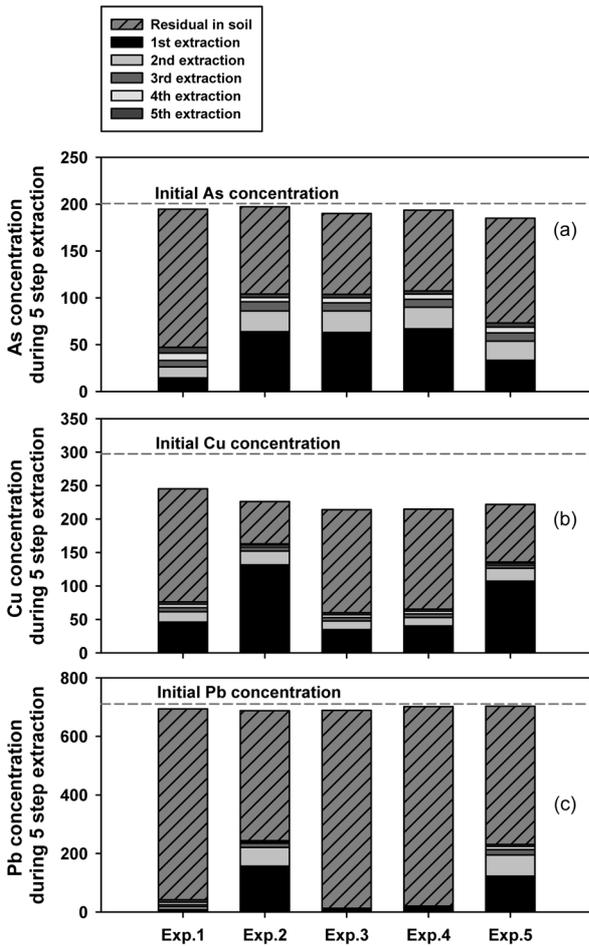


Fig. 2. Equilibrium pH after repeated washing.

$AsO_4^{3-}$ 로 음이온성 이온으로 변화하여 수용액에 용출이 용이한 특성을 지니고 있다(Jeon et al., 2009). 따라서 NaOH를 사용하였을 경우 추출용액의 pH가 알칼리성을 띠기 때문에 OH<sup>-</sup>와 As의 이온교환이 활발히 이루어져서 As의 추출이 용이하였음을 알 수 있다. Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)를 살펴보면 Cu와 Pb은 EDTA를 사용해준 Exp.2에서 54.8%와 34.3%, 그리고 EDTA + NaOH를 사용해준 Exp.5에서 45.7%와 32.5%로 그 추출효능이 높았다. Cu와 Pb의 경우 As와는 대조적으로 수용액에서 양이온으로 추출되기 때문에 추출용액의 pH가 낮은 강산성상태에서 추출효능이 좋다(Moutsatsou et al., 2006; Dermont et al., 2008;). 하지만 이 실험에서는 강산성상태의 추출용액이 없고, 대신 킬레이트제인 EDTA를 사용해준 Exp.2에서 추출효능이 높았는데 이는 EDTA수용액의 pH가 약 4로 약산성이며 EDTA와 Cu 또는 Pb와 결합되어 생성된 착화합물이 토양으로부터 추출되기 때문이다(Dermont et al., 2008; Zhang et al., 2010). 그리고, NaOH와 EDTA의 혼합액을 추출용액으로 사용한 Exp.5에서 추출효능이 높은 이유는 NaOH의 영향보다 EDTA의 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

**Table 4.** Average removal efficiency of heavy metals by electrokinetic remediation

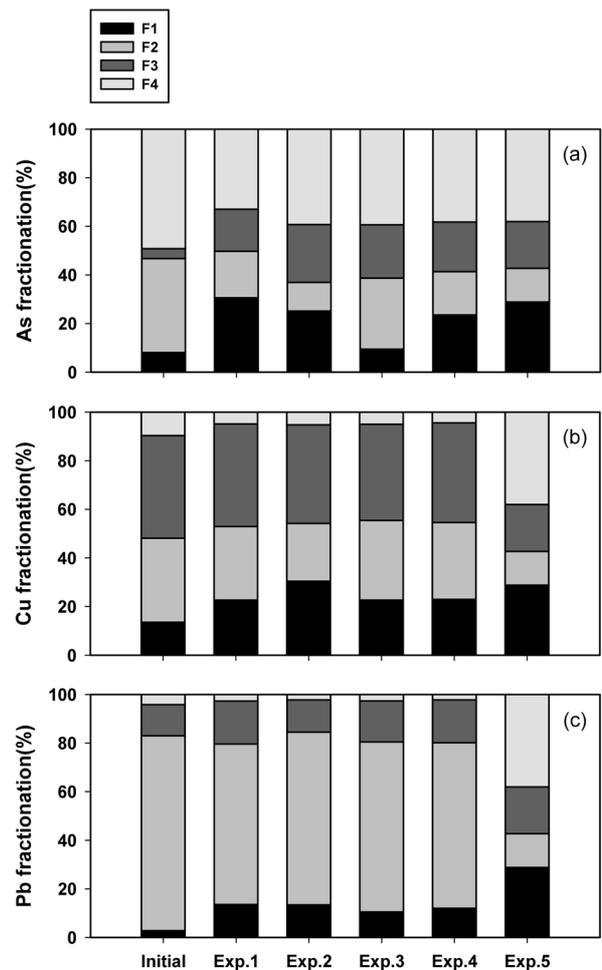
Exp. No.	As	Cu	Pb
Exp.1	23.4	60.7	55.5
Exp.2	17.9	45.2	35.4
Exp.3	51.2	64.2	58.9



**Fig. 3.** Accumulated concentration of heavy metals and residual in soil during repeated washing. (a) As, (b) Cu, (c) Pb.

그리고 총 5회의 추출을 진행하면서 전반적으로 첫 번째 추출에서 대부분의 중금속이 제거되었으며, 두 번째 및 그 이후의 추출에서는 추출효능이 급격히 떨어진 것을 볼 수 있다. 5회를 거친 제거효율과 1단계 세척에서 제거된 효율을 비교해 보면 약 50% 이상이 1단계 세척에서 추출된 것을 알 수 있었다(Table 4). 이는 첫 번째 추출에서 토양내의 추출가능한 형태의 중금속 대부분이 추출되었으므로, 존재형태 변화가 일어나지 않는 이상 더 이상의 추출이 일어나기 어려울 것이라 사료된다.

추출 전후의 토양 내 중금속의 존재형태를 BCR 연속



**Fig. 4.** Fractionation of metals after washing. (a) As, (b) Cu, (c) Pb.

추출법을 통해 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 초기 토양의 As는 대부분이 F2인 철과 망간산화물 결합태와 F4인 잔류태로 구성되어 있었다. 하지만 추출실험을 통해 SC 또는 EDTA를 추출용액으로 사용한 Exp.1과 Exp.2에서 NaOH를 이용하여 추출한 Exp.3보다 철과 망간산화물 결합태의 부분이 현저하게 줄어든 것을 확인 할 수 있었다. NaOH는 As의 존재형태를 철과 망간산화물 결합태인 F2와 잔류태인 F4에서 유기물 및 황화물 결합태인 F3로 변화를 시켰지만 SC 또는 EDTA를 추출용액으로 사용한 실험에서는 F3로 변화되기도 하였

으나 수용성 및 교환성 결합태인 F1으로 전이된 것이 NaOH만을 사용해준 Exp.3과 큰 차이를 보였다. EDTA나 SC와 같은 킬레이트제를 사용하여 추출할 경우 이러한 킬레이트제가 직접적으로 As와 결합하여 토양에서 추출하기 보다는 킬레이트제가 철 및 망간 산화물에 결합하면서 As의 탈착을 용이하게 하는 것으로 판단된다(Gleyzes et al., 2001). Cu는 초기 토양에서 F2와 F3로 대부분 존재하지만 추출이 진행됨에 따라 F1이 증가되는 경향을 보였다. F3와 F4의 변화는 거의 없었으며, 대부분이 F2에서 F1으로 결합형태가 변화된 것으로 사료된다. EDTA + NaOH를 추출용액으로 사용해준 Exp.5에서 다른 실험과는 달리 F4의 비율이 상당히 높아진 것을 알 수 있다. 이는 다른 추출용액의 경우 추출이 진행됨에 따라 F4->F3->F2->F1으로 결합형태가 바뀌나, EDTA+NaOH를 사용한 경우 추출 후 잔류하는 Cu의 F4가 많은 것으로 보아 F1, F2, F3는 수용액으로 추출되었으나, F4는 추출이 거의 되지 않은 것으로 판단된다. Pb의 경우 대부분이 F2의 상태로 존재하였으며, 추출 후 F2가 줄고 F1이 증가하는 형태를 보였다. Pb 또한 EDTA + NaOH를 사용해준 Exp.5에서 Cu와 비슷한 경향을 보였다. 결과적으로 추출용액으로 EDTA + NaOH를 사용하였을 경우 가장 쉽게 수용액에 녹을 수 있는 F1의 형태로 변화하였으며 동시에 As, Cu, Pb를 제거하는 것 또한 가장 효과적이었다. 결론적으로, As는 Cu와 Pb와는 달리 제거기작의 차이가 있고, EDTA가 이 두 가지 제거 기작을 충족하는 가장 효과적인 추출용액으로 사료되어 이후 전기동력학적 정화기술에 적용하였다. 양극에서는 전기분해반응에 의해 발생하는 H+가 토양의 공극으로 이동하게 되면 토양을 산성화시키기 때문에 이를 중화시키기 위해 pH 조절용으로 NaOH를 사용하였고, 음극에서는 Cu와 Pb 전기이동의 극대화를 기대하고자 EDTA를 사용해 주었다.

### 3.2. 전기동력학적 정화기술에서 전극간의 거리에 따른 효율 평가

전기동력학적 정화기술을 적용하여 복합 중금속으로 오염된 토양을 정화하는데 전극간의 거리에 따른 효율을 평가하기 위하여 전류의 변화, 토양 pH의 변화, 전력소모량, 전기 삼투량, 중금속의 제거율 및 존재형태 변화를 확인하였다. 전류의 변화는 Fig. 5와 같으며, 초기의 전류 값은 20 V를 적용해준 20 cm 반응기에서는 약 15 mA, 40 V를 적용해준 40 cm 반응기에서는 약 35 mA, 60 V를 적용해준 60 cm 반응기에서는 약 55 mA를 보였다. 초기 전류는 실제 공급한 전압이 높은 60 cm > 40 cm > 20 cm

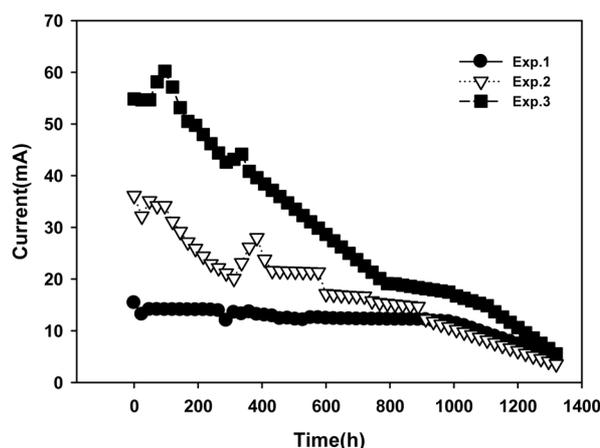


Fig. 5. Time course of electrical current.

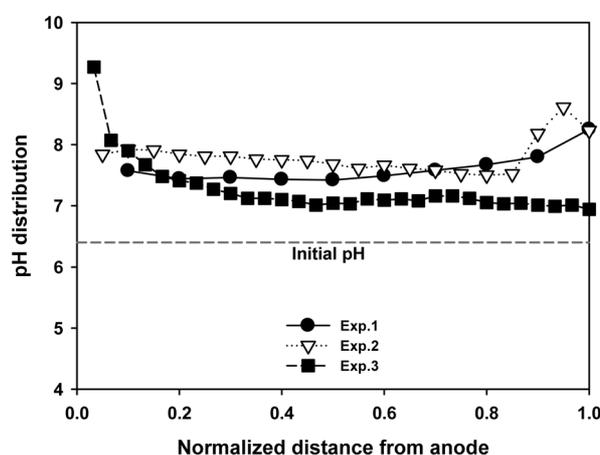


Fig. 6. pH distribution of soil after electrokinetic remediation.

순으로 전류 값이 크게 나타났지만 서서히 감소하여 1300 시간(약 54일) 이후에는 모든 반응기에서 비슷한 전류 값을 보였다. 전압과 반응기의 크기는 각각 다르나, 전압경사는 1 V/cm로 동일하였다.

토양pH의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 전기동력학적 정화에서 전기분해 반응을 통해 양극에서는 H+이온이 발생하고, 음극에서는 OH-이온이 발생하게 되어 양극에서는 pH가 산성을 띄고, 음극에서는 염기성을 보이거나, 이 실험에서는 전반적으로 pH가 7~9로 약염기성을 띄고 있다(Acar and Alshwabkeh, 1993). 이는 양극 전해질로 순환시켜준 NaOH가 pH 완충액의 역할을 하였으며, 음극 전해질로 순환시켜준 EDTA에 의해 pH가 낮아졌다고 사료된다. Fig. 6과 같은 토양 pH는 음전하를 띄는 EDTA가 음극에서 양극으로 이동하면서 토양에 존재하는 Cu와 Pb와 같은 양이온을 띄는 중금속과 착화합

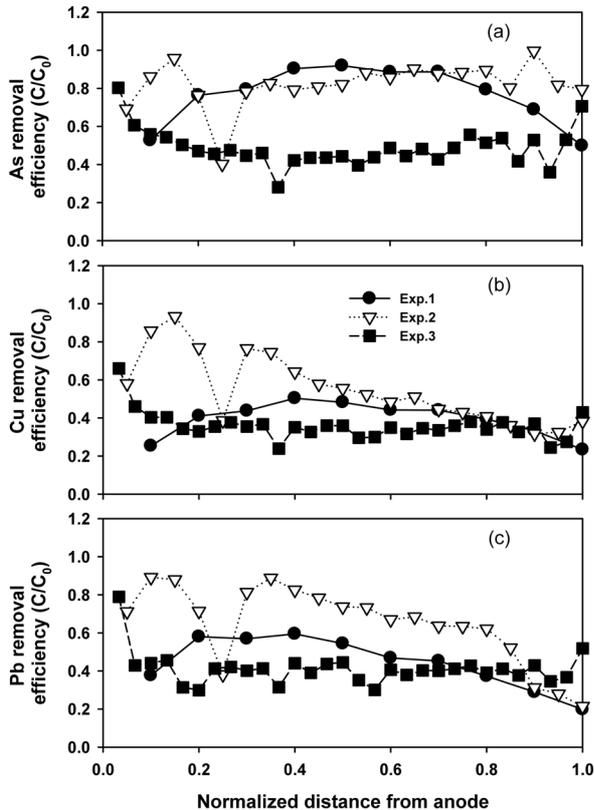


Fig. 7. Removal efficiency of heavy metal after electrokinetic remediation. (a) As, (b) Cu, (c) Pb.

물을 형성하여 토양으로부터 제거되며, 양극의 전해질로 사용해진 NaOH와 음극에서 전기분해로 생성되는 OH<sup>-</sup>이온에 의해 염기성화 된 토양에서 As가 탈착되어 제거되는 것으로 판단된다(Baek et al., 2009).

중금속의 제거율은 전반적으로 60 cm 반응기에서 가장 좋았으며, 20 cm, 40 cm 순으로 나타났다(Table 5). 그리고 각 반응기에서 As의 제거율(17.9-51.2%)은 Cu(45.2-64.2%)와 Pb(35.4-58.9%)의 제거율보다는 낮았으며, Cu의 제거율이 45.2-64.2%로 다른 중금속에 비해 높은 제거효율을 보여주었다. Fig. 7에서 As의 경우 20 cm 반응기에서는 전극 주변에서 제거율이 높았으며, 중앙 부분의 토양으로 집적이 된 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 40 cm 반응기에서는 20 cm 반응기보다 제거효율이 낮아졌으나, 양극 부분에서 집적이 일어난 것을 볼 수 있었다. 반면 60 cm 반응기에서는 중앙 부분의 토양에서 집적이 된 것이 아니라 전극 주변의 토양으로 집적이 되어 20 cm 반응기와는 반대되는 경향을 보였다. As는 자연 상태에서 5가 As로 산화된 형태로 주로 존재하며, 그 화학종을 살펴보면 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>로 음이온을 나타낸다.

이 음이온들은 OH<sup>-</sup>에 의한 이온 교환을 통해 토양으로부터 탈착이 된다. 따라서 토양을 염기성상태를 만들어주는 것이 As의 탈착을 증가시켜, 제거효율을 증가시킨다. 20 cm 반응기에서는 전기이동과 전기삼투에 의해 As가 중앙에 집적되며, 양극부분에서는 전해질의 영향으로 인해 제거율이 높은 것으로 판단된다. 40 cm 반응기에서는 전기이동에 의한 힘이 전기삼투에 비해 강해 양극(+) 부분으로 이동하여 집적이 된 것으로 사료되며, 60 cm 반응기에서는 전기삼투의 힘은 거의 없고 전기이동의 힘이 우세하게 작용한 것으로 보인다. 제거효율은 20 cm, 40 cm, 60 cm 반응기에서 각각 23.4, 17.9, 51.2% 였으나, 전극간의 거리에 의한 제거효율의 관계를 판단하기엔 어렵다고 생각된다. 전압경사는 1 V/cm로 동일하였기 때문에 전기이동에는 지장이 없으나 반응기의 크기 즉, 전극간의 거리가 전기삼투의 힘에 영향을 미치는 것으로 사료된다. Cu나 Pb와 같은 2가 양이온을 띄는 중금속의 경우는 이론적으로 음극부분으로 이동하는 것이 일반적이나, 전해질로 사용해진 EDTA가 전기분해반응에 의해 EDT와 H<sup>+</sup>이온으로 분해되고, Cu와 Pb이 H<sup>+</sup>이온과의 이온교환을 통해 EDTA착화합물을 형성한다(Zhang et al., 2010). 이때 EDTA착화합물은 음이온을 띄며, As와 같이 양극으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 반응은 EDTA를 전해질로 사용해진 음극에서 일어나 양극으로 이동하는 경향을 보이기 때문에, 음극 주변의 Cu와 Pb의 제거율이 높은 것으로 사료된다.

BCR연속추출법을 이용하여 전기동력학적 정화기술 적용 전후의 중금속 존재형태를 확인한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 존재형태변화 그래프는 중금속의 제거율그래프와 그 양상이 비슷하였으며, As는 F2 및 F4의 존재형태가 주를 이루고 있었다. 전기동력학적 정화기술 적용 후에는 F2 존재형태인 철과 망간 산화물 결합태에서 제거가 많이 된 것을 확인할 수 있었다. As는 높은 pH 상태 즉, 알칼리상태에서 제거효율이 높으며, 또한 EDTA와 같은 킬레이트제를 사용해주면 제거율을 높일 수 있다. EDTA는 철, 칼슘, 마그네슘, 망간, 알루미늄 등과 같은 금속과 착화합물을 형성하는데, 존재형태 내에서 약하게 결합된 철과 망간 산화물 결합태로부터 철과 망간을 얻어 착화합물을 형성하게 되고 상대적으로 강하게 결합되어 있는 잔류태로부터 As를 용출시키지는 못하였다. 결론적으로 As의 존재형태 중 F4의 감소는 찾아보기 힘들었지만, EDTA의 작용으로 F2가 감소하여 비소제거에 기여한 것으로 판단된다. Cu는 F2 및 F3의 존재형태가 주를 이루고 있다. As와 같은 이유로 EDTA착화합물 형성에 의

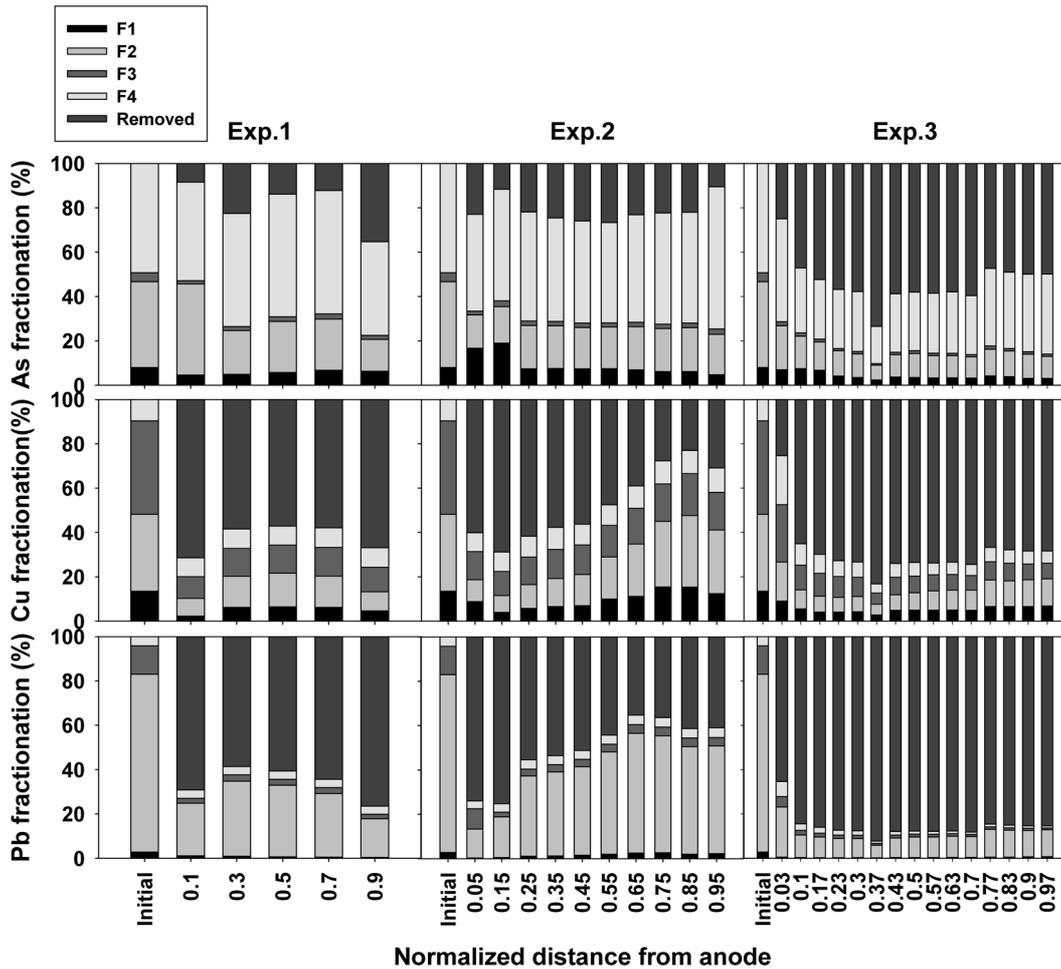


Fig. 8. Fractionation of heavy metals after electrokinetic remediation. (a) As, (b) Cu, (c) Pb.

해 F2가 많이 감소하였지만 40 cm의 반응기에서는 F2보다 F3에서 제거율이 더 큰 것으로 보인다. Pb은 F2가 80% 이상을 차지하고 있었고, 또한 제거율 형태와 비교하였을 때 F2의 감소와 비슷한 경향을 보인다. Pb 또한 As와 같은 이유로 EDTA착화합물 형성에 의해 F2가 감소한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

전기동력학적 정화기술을 이용하여 복합 중금속으로 오염된 토양을 정화하는데 중요한 인자인 전해질선택과 전극간의 거리에 따른 영향을 살펴보았다. 전해질선택을 하기 위해 추출용액으로 SC, EDTA, NaOH, SC + NaOH 및 EDTA + NaOH를 사용해 주었다. 이때 As는 SC + NaOH를 사용해준 실험에서 53.5%, EDTA를 사용해준 실험에서 51.8%, NaOH를 사용해준 실험에서 51.7%로

제거효능을 보였으며, Cu와 Pb은 EDTA를 사용해준 실험에서 54.8% 와 34.3%로 가장 높은 제거효능을 보였다. 결론적으로, EDTA가 가장 효과적인 추출용액으로 사료되어 음극에 EDTA를 적용해 주었다.

전기동력학적 정화에서 중금속의 평균 중금속 제거율은 As, Cu, Pb의 제거효율은 각각 51.2% 64.2% 58.9%로 60 cm 반응기에서 가장 좋았으나, 20 cm와 40 cm 반응기와 비교를 하면 전극간의 거리와 중금속 제거율 사이의 명확한 상관관계는 확인할 수 없었다. 전압경사는 1 V/cm로 동일하였기 때문에 전기이동속도는 유사하였으나 반응기의 크기 즉, 전극간의 거리가 전기삼투의 힘에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

BCR연속추출법을 통해 전기동력학적 정화기술을 적용한 전후의 토양을 비교하였을 때, 존재형태변화 그래프는 중금속의 제거율그래프와 그 양상이 비슷하였다. 존재형태는 중금속 마다 차이가 있었지만 대부분의 F2가 줄어

든 것으로 보아 EDTA착화합물 형성에 의해 철과 망간의 산화물 결합태인 F2가 감소한 것으로 나타났다.

## 사 사

본 연구는 한국환경산업기술원의 GAIA 연구사업의 지원으로 수행되었습니다.

## 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., Pupala, S., Bricka, M., and Parker, R., 1995, Electrokinetic Remediation: Basics and Technology Status, *J. Hazard. Mater.*, **40**, 117-137.
- Acar, Y.B., and Alshawabkeh, A.N., 1996, Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite, *J. Geotech. Eng. ASCE*, **122**, 173-185.
- Alshawabkeh, A.N., Yeung, A.T., and Bricka, M.R., 1999, Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction, *J. Environ. Eng.*, **125**, 27-35.
- Bacon, J.R. and Davidson, C.M., 2008, Is there a future for sequential chemical extraction?, *Analyst*, **133**, 25-46.
- Baek, K., Kim, D.-H., Seo, C.-I., Yang, J.-S., and Lee, J.-Y., 2007, Remediation of Pb-Contaminated Soil by Soil Washing using Hydrochloric Acid, *J. Soil & Groundwater Env.*, **12**(3), 17-22.
- 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.
- Cho, J.-M., Ryu, B.-G., Park, S.-W., Kim, K.J., and Baek, K., 2009, Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated with Zn, Ni and F, *J. Soil & Groundwater Env.*, **14**(1), 36-43.
- Cho, J.-M., Jo, S.-U., Kim, D.-H., Yang, J.-S., and Baek, K., 2011, Electrokinetic Restoration of Saline Soil Accumulated with Nitrate and Sulfate, *J. Soil & Groundwater Env.*, **16**(5), 18-23.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Sabrier, R., and Astruc, M., 2001, Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions. *Environ. Technol.*, **22**, 27-38.
- Jeon, C.S., Baek, K., Park, J.K., Oh, Y.K., and Lee, S.D., 2009, Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 804-808.
- Kim, D.H., Ryu, B.G., Park, S.W., Seo, C.I., and Baek, K., 2009a, Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 501-505.
- Kim, D.H., Jeon, C.S., Ko, S.H., and Yang, J.S., 2009b, Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: Conditioning of anolyte, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 565-569.
- Kim, G.N., Lee, S.S., Shon, D.B., Lee, K.W., and Chung, U.S., 2010, Development of pilot-scale electrokinetic remediation technology to remove Co-60 and Cs-137 from soil, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 986-991.
- Kim, B.K., Baek, K., Ko, S.H., and Yang, J.W., 2011a, Research and field experiences on electrokinetic remediation in South Korea, *Sep. Purif. Technol.*, **79**, 116-123.
- Kim, K.J., Kim, D.H., Yoo, J.C., and Baek, K., 2011b, Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment, *Sep. Purif. Technol.*, **79**, 164-169.
- Kim, S.O., Kim, W.S., and Kim, K.W., 2005, Evaluation of electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soils, *Environ. Geochem.*, **27**, 443-453.
- Kim, W.S., Park, G.Y., Kim, D.H., Jung, H.B., Ko, S.H., and Baek, K., 2012, In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: Influence of electrode configuration, *Electrochim. Acta*, **86**, 89-95.
- Lee, K.Y., Yoon, I.H., Lee, B.T., Kim, S.O., and Kim, K.W., 2009, A Novel Combination of Anaerobic Bioleaching and Electrokinetics for Arsenic Removal from Mine Tailing Soil, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 9354-9360.
- Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Fiedler, H.D., Rubio, R., Rauret, G., Muntau, H., and Quevauviller, P., 1998, CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals. *Analyst*, **123**, 1675-1677.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., and Protonotarios, V., 2006, Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities, *Chemosphere*, **63**, 1632-1640.
- Park, S.-W., Cho, J.-M., Ryu, B.-G., Kim, K.-J., Baek, K., and Yang, J.-S., 2008, Feasibility Study on Acid-enhanced Electrokinetic Remediation of Zn and Ni-contaminated Soil, *J. Soil & Groundwater Env.*, **13**(6), 17-22.
- Park, S.-W., Lee, J.-Y., Kwon, T.-S., Kim, K.-J., Chung, K.-Y., and Baek, K., 2009a, Feasibility Study on the Remediation of Zn-contaminated Railroad Soil using Various Washing Agents, *J. Soil & Groundwater Env.*, **14**(1), 78-82.
- Park, S.W., Lee, J.Y., Yang, J.S., Kim, K.J., and Baek, K., 2009b, Electrokinetic remediation of contaminated soil with

- waste-lubricant oils and zinc, *J. Hazard. Mater.*, **169**, 1168-1172.
- Park, G.-Y., Kim, D.-H., and Baek, K., 2010, Evaluation of Processing Fluids on Electrokinetic remediation of Cu, Pb, As-contaminated soil, *J. Soil & Groudwater Env.*, **15**(5), 1-7.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., and Quevauviller, P., 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* **1**, 57-61.
- Ryu, B.G., Park, S.W., Baek, K., and Yang, J.S., 2009, Pulsed Electrokinetic Decontamination of Agricultural Lands around Abandoned Mines Contaminated with Heavy Metals, *Sep. Sci. Technol.*, **44**, 2421-2436.
- Ryu, B.G., Yang, J.S., Kim, D.H., and Baek, K., 2010, Pulsed electrokinetic removal of Cd and Zn from fine-grained soil, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 1039-1047.
- Ryu, B.G., Park, G.Y., Yang, J.W., and Baek, K., 2011, Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil, *Sep. Purif. Technol.*, **79**, 170-176.
- Shin, H.-M., 2009, Removal of Cr, Pb and Cd from Reservoir Sediment by Electrokinetic Technique, *J. Soil & Groudwater Env.*, **14**(1), 68-77.
- Yang, J.S., Lee, J.Y., Baek, K., Kwon, T.S., and Choi, J., 2009, Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 443-451.
- Zhang, W.H., Huang, H., Tan, F.F., Wang, H., and Qiu, R.L., 2010, Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils, *J. Hazard. Mater.*, **173**, 369-376.