

불포화토의 동전기정화 특성에 관한 실험적 연구

The Characteristics of Electrokinetic Remediation for Unsaturated Soil

김병일¹⁾, Byung-Il Kim, 김익현²⁾, Ik-Hyun Kim, 한상재³⁾, Sang-Jae Han, 김수삼⁴⁾, Soo-Sam Kim

¹⁾ 한양대학교 공학대학 토목환경공학과 박사과정, Doctor Course, Dept. of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University

²⁾ 한양대학교 공학대학 토목환경공학과 석사과정, Master Course, Dept. of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University

³⁾ 한양대학교 공학대학 토목환경공학과 연구교수, Research Professor, Dept. of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University

³⁾ 한양대학교 공학대학 토목환경공학과 교수, Professor, Dept. of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University

개요(SYNOPSIS) : In this study, a series of electrokinetic(EK) remediation experiments are carried out under the different degree of saturation for contaminated soil with lead. For constant electrical potential, the final current of all the sample represents the similarity to steady-state value of 5~7mA. Under conditions of all the degree of saturation the anode reservoir becomes acidic(pH as low as 3) while the cathode reservoir is basic(pH as high as 12). But pH changes in the sample is a little and decontamination efficiency is the low.

주요어(Key words) : Electrokinetic remediation, lead, Unsaturated soil, pH

1. 서론

EK(Electrokinetic) 연구에 있어서 초기에는 EK가 불포화된 모래질 흙에는 적용성이 떨어진다고 알려져 있었다(Looney and Falta, 2000). 그러나 Runnells과 Larson(1986), Dahab 등(1992)은 불포화된 모래에서도 구리가 음극으로 이동하는 것을 보였으며, Lindgren 등(1994)은 음이온성인 식물성 염료와 크롬이 불포화된 세립질 모래를 통하여 양극으로 이동하는 것을 제시하였다. 또한, Mattson과 Lindgren(1995)은 실내 실험에서 불포화된 모래질 흙에서 크롬의 전기이온이동(EM)과 제거를 실험적으로 증명하였으며, 동일한 실험 장비를 이용하여 Booher 등(1997)은 착화제로 구연산(Citric acid)을 이용하여 불포화된 흙에서 우라늄을 EK 기법으로 추출하였다. 이 연구에서는 음극에 구연산을 적용하였으며, 우라늄은 음이온성 착물로서 양극에서 제거되었다. 우라늄과 음이온성 착물을 형성하지 않는 Acetate를 이용한 실험에서는 우라늄의 추출을 관찰하지 못하였다. 우라늄의 EK 추출은 크롬의 EK 추출에 비하여 느리고 효율이 낮았다.

오염된 토양의 정화를 위한 EK 현상의 이용은 대부분이 포화토를 대상으로 하고 있으며, 이에 대한

모델링 역시 포화된 다공성 매체에 대한 이론(예 Helmholtz-Smoluwchoski 이론)을 이용하고 있다. 그러나 실제 원위치에서의 흙은 공기중 건조상태에서 포화상태의 중간 정도에 위치한 함수비를 가지고 있으며, 위치별로 서로 다른 함수비 분포를 보인다. 따라서 현재까지 개발된 많은 EK 정화 기법 및 이론을 실제 현장에 적용하였을 때는 실내 시험 및 실내 Pilot scale 실험과 일치하지 않을 수도 있다.

Lindgren과 Mattson(1995)은 포화토와 불포화토에서의 EK에 대하여 아래와 같은 차이가 있다고 언급하였다.

1. 불포화 지반에서의 간극수는 인장상태가 유지된다(hold under tension). 이와 같은 인장으로 인하여 간극수가 추출정(井)으로 이동하는 것이 어렵게 된다. 그러므로 유출 추출기법은 불포화 지반에서 적용할 수 없게 된다.
2. 불포화 지반에서의 EK는 EM이 오염물 이동의 주 메카니즘이며, EO(전기삼투)는 적절한 함수비를 만들기 위한 메카니즘이다.

실내 실험과 원위치 결과의 일치를 위해서는 포화/불포화 조건을 모두 고려한 EK 현상 규명 및 정화 기법의 개발이 요구된다. 이를 위해서는 다음과 같은 사항들이 고려되어야 할 것이다.

첫째, 불포화토에서의 조건은 포화토에서의 조건과는 달리 함수비 의존적이라는 것에서 본질적으로 다르다. 함수비가 감소함에 따라 확산이중층의 압축 및 확산이중층으로의 음이온의 침투 증가가 예상된다(Mitchell, 1967). 이에 대해 Gray(1966)는 전해질 농도의 증가 또는 함수비의 감소로 인하여 발생하는 음이온의 확산이중층으로의 침투 증가는 순 운동량의 전이를 감소시킴을 제시한바 있다. 이는 통과된 단위 전기전하당 이동된 물의 체적 또는 소비된 단위 에너지당 이동된 물의 체적 효율을 감소시킴을 의미한다. 즉, EO 흐름의 감소이다.

둘째, 흙의 포화도는 전기삼투 흐름속도를 변화시켜 정화에 영향을 미치는 한 요인으로(Gray and Mitchell, 1967; Mitchell and Yeung, 1991; Lindgren et al., 1994; Laursen, 1997), 포화도가 높을수록 전기삼투 이류와 이온이동에 의한 오염물의 이동에 대하여 유리한 조건이 된다(Alshawekeh, 2001). 이는 함수비와 유사한 개념이다.

EK 효율은 지반이 포화되어 있을 경우에 가장 높다. 그러나 SNL(US EPA, 1999)의 실험결과에 의하면 중금속의 이동에 가장 중요한 인자인 EM의 속도는 완전포화도 부근에서는 토양의 함수비가 감소할수록 증가함을 나타내었다. 그러나 더 낮은 함수비에서는 굴곡도(Tortuosity)의 비선형효과가 지배적이고 함수비가 감소함에 따라 EM 속도는 급격히 감소하였음을 보고하였다.

이상과 같은 포화토와 불포화토에서의 동전기 정화 특성의 차이가 실내실험과 원위치 실험 결과의 불일치에 대한 큰 요인으로 작용하는 바 본 연구에서는 포화도에 따른 동전기 정화 특성을 규명하고, EK 정화효율이 극대화되는 또는 포화토와 동일한 조건의 EK 현상을 기대할 수 있는 최소의 포화도를 찾고자 일련의 불포화토 EK 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 시료 특성

본 연구에서 사용한 시료는 한양대학교 안산캠퍼스의 인근 산에서 채취한 산토로서 지표에서 50cm 깊이 이상에 존재하는 흙으로, 붉은 빛을 띄고 있다. 채취한 산토는 공기중에 3일간 건조시킨 후 10번체를 이용하여 자갈 및 비교적 큰 토립자 등을 제거하고, 각 실험별로 사용하였다. 표 1은 실내 기본 실험 결과를 제시한 것이다.

X선 형광분석(XRF)을 통하여 표 2와 같은 결과를 얻을 수 있었으며, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 가 주성분으로 나타났다.

Table 1.a 시료의 지반공학특성

Specific gravity	Liquid limit (%)	Plastic index	Activity	Maximum dry unit (g/cm ³)	OMC (%)	USCS
2.604	37.1	8.88	4.1	1.75	21.6	ML

Table 1.b 시료의 지반환경공학특성

Initial pH	CEC (=meq/100g dry soil)	Organic content (%)	Carbonate content (%)	Specific area (m ² /g)
4.9	53.32	9.85	1.23	30.4

Table 2 XRF 분석 결과

SiO ₂ (Wt%)	Al ₂ O ₃ (Wt%)	TiO ₂ (Wt%)	Fe ₂ O ₃ (Wt%)	MgO (Wt%)	CaO (Wt%)	Na ₂ O (Wt%)	K ₂ O (Wt%)	MnO (Wt%)	P ₂ O ₅ (Wt%)	L.O.I. (Wt%)	total (Wt%)
58.84	20.63	0.86	7.67	0.78	0.10	0.12	2.29	0.03	0.07	9.04	100.43

2.2 EK 정화 실험

본 연구에서는 초기 pH가 4.9인 산토를 1000mg/kg의 납으로 오염시켜 제조한 시료를 사용하여 표 3과 같이 전압경사를 1.0V/cm로 동일하게 유지하고 포화도를 달리하여 동전기 정화 실험을 실시하였다. 사용된 실험기는 그림 1과 같다. 불포화 조건에서의 동전기 정화 실험을 위해서 양극(兩極)쪽 시료에 접해있는 필터와 다공판 사이에 양이온교환막(Cation Exchange Membrane, CEM)을 설치하여 시료 내부로의 물의 유입 및 음극(-)저수조로의 유출을 피하고자 하였다. 즉, 설치된 CEM에 의해 시료 내부로의 유입 및 음극저수조로의 유출은 양이온만이 가능하다.

Table 3 시험 조건

고정인자			변동인자				
전압 (V/cm)	농도 (mg/kg)	기간 (days)	포화도(%)				
1.0	1000	16	60 (w=12.2)	80 (w=19.2)	85.5 (w=OMC)	90 (w=23.7)	100 (w=29.2)

주) S(w=OMC)는 최적함수비에서의 포화도

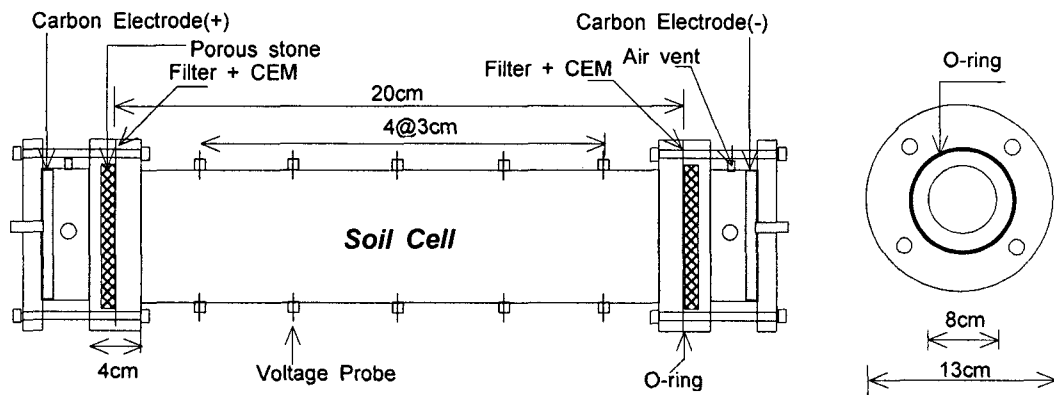


Fig. 1 불포화토에 대한 동전기 정화 셀

3. 결과 및 분석

3.1 pH 변화

불포화 EK 시험중 양극(兩極) 저수조에서 측정된 pH를 그림 2에 제시하였다. 그림에 제시된 바와 같이 모든 포화도 조건에서 양극(+) 저수조에서의 pH는 2~3정도의 값으로 수렴하였으며, 음극(-) 저수조에서의 pH는 12~13정도로 수렴하였다. 시험 후 시료 내부에서의 Section 별 pH를 나타내는 그림 3의 경우 최적함수비에서의 포화도인 85.5%에서 음극부분만이 초기 pH보다 약간 상승한 것으로 나타났으며, 다른 모든 조건에서는 초기 pH보다 낮은 값을 보였다. 그러나 큰 pH 변화는 발생하지 않은 것으로 판단된다.

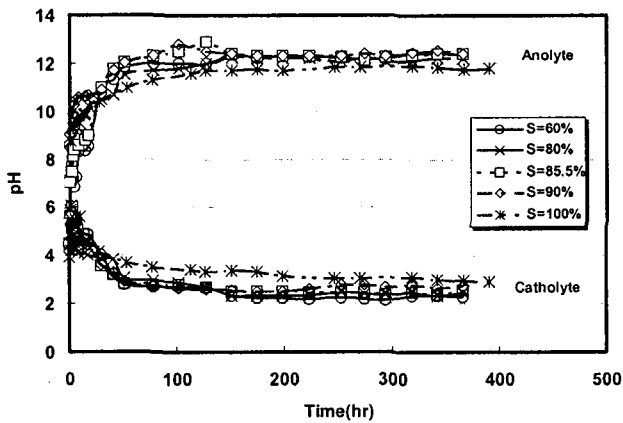


Fig. 2 저수조에서의 pH 변화

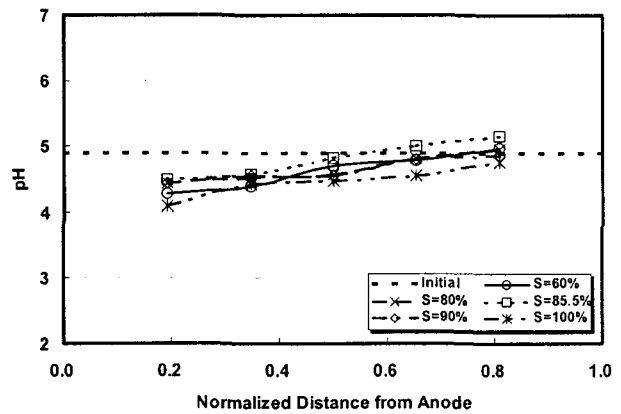


Fig. 3 시험 후 시료 내부에서의 pH

3.2 함수비

시료 내부에서의 물의 유동을 살펴보고자 시험 후 각 Section별로 함수비를 측정하였다. 각각의 초기 함수비로 정규화한 함수비를 그림 4에 제시하였으며, 완전 포화를 의미하는 포화도 100%를 제외한 모든 포화도에서 약간의 함수비 증가가 발생하였으며, 초기 포화도가 60%인 경우 상당량의 함수비 증가가 발생한 것으로 나타났다. 이는 높은 함수비 경사 또는 동수경사에 의해 양극(兩極) 저수조의 물이 시료 내부로 유입되었음을 나타내는 결과라 판단된다.

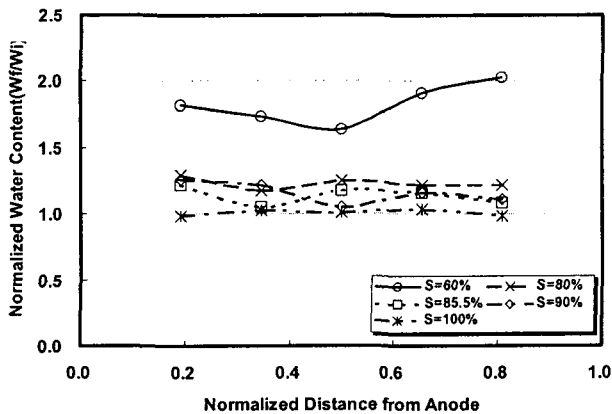


Fig. 4 정규화된 함수비 변화

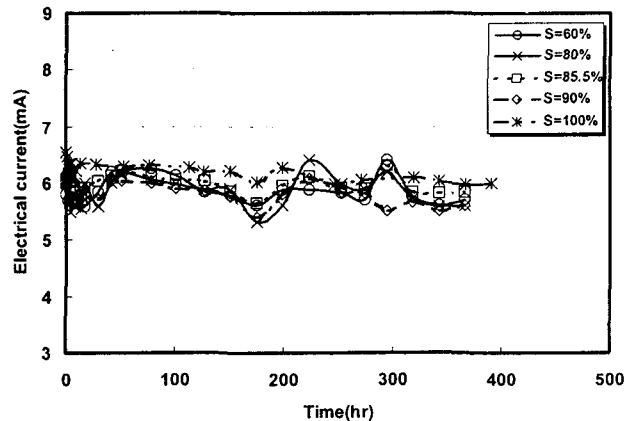


Fig. 5 시간에 따른 전류 변화

3.3 전류

그림 5는 시험 중 시료 내부에서의 전류의 변화를 제시한 것으로, 모든 조건에서 시험 초기부터 약 6mA의 전류가 발생하여 시험 종료시까지 유지되는 것으로 나타났다. 이는 일반적인 EK 정화 실험에 관찰되는 초기 전류의 증가 및 이후 지수함수적인 감소와는 다소 다른 결과로, 시료 내부에서 존재하는 높은 이온 함량에 의해 전류가 비교적 크게 유지되는 것으로 판단된다. 또한, 모든 포화조건에서 유사한 전류 값을 나타내는 것을 볼 때, 포화도와 전류와의 상관성은 다소 적은것으로 판단된다.

3.4 전압

시료의 해체 직전 시료 내부에서 발생된 전압분포를 그림 6에 제시하였다. 일반적인 포화토의 EK 현상과 동일하게 수산화침전물 생성 지역인 $X/L=0.8$ 이상에서부터 급격한 전압경사가 발생되는 것으로 나타났다. 모든 포화도에서 유사한 전압 분포를 보이는 것은 불포화토에서도 역시 포화토와 유사하게 이 지역에서 이온 고갈로 인한 전기전도도의 감소가 발생하는 것으로 판단된다.

3.5 정화특성

시험 후 동전기 정화 효율을 평가하기 위해서 시료를 균등 분할하여 각 Section별로 ICP 해석을 실시하였다. 그 결과를 그림 7에 제시하였다. 그림에 제시한 바와 같이 초기 포화도가 60%인 경우 양극(+)에서 가장 큰 정화효율을 보였으며, 음극(-) 부근에서는 포화도 80%와 85.5%에서 가장 큰 정화 효율을 보였다. 전체적으로는 OMC 부근에서의 포화도, 즉 80%와 85.5%에서 가장 큰 정화 효율을 보이는 것으로 판단된다. 이는 OMC 부근에서 EM 속도가 가장 빠르다는 것을 보여주는 결과라 사료된다. 일반적인 동전기 정화특성과는 달리 모든 지역에서 오염물(납) 농도가 감소한 것은 시료의 양 끝단에 부착된 CEM으로 인하여 음극(-)에서의 수산화이온의 침투가 발생하지 않아 시료 내부에서는 누적되는 경향을 보이지 않은 것으로 판단된다.

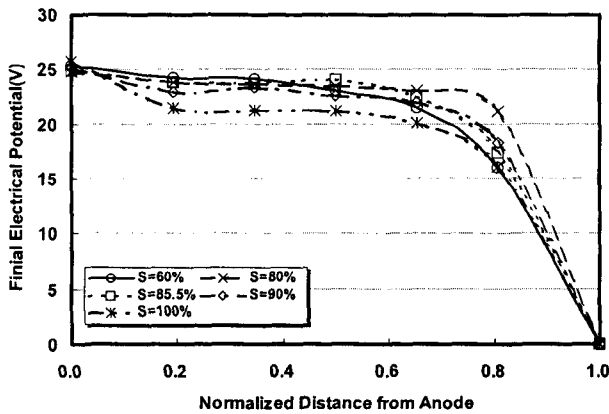


Fig. 6 시험 종료직전의 전압분포

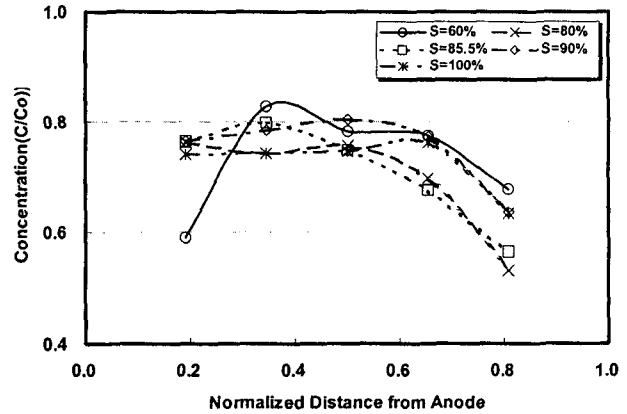


Fig. 7 시험후 정규화된 농도분포

4. 결론

원위치 정화시에 발생하는 기존의 포화토 EK 연구의 문제점 및 불포화토에 직접 적용가능한 동전기 정화 기술을 개발하고자 포화도를 달리하여 실시한 포화/불포화토 동전기 정화 실험을 통하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 초기 포화도가 너무 낮을 경우 시료 내부에서의 함수비 증가가 크게 발생하였다.
2. 시료의 양끝단에 설치된 CEM으로 인하여 시료 내부에서의 pH는 초기 pH보다 약간 감소하였으며, 염기전선은 형성되지 않았다.
3. 모든 포화도 조건에서 전류는 초기부터 약 6mA가 발생하여 시험 종료시까지 유지되었으며, 시험 종료 시 시료 내부에서의 전압분포는 포화도와 동일하게 양극(+)으로부터 정규화된 거리 0.8지점에서 급격한 전압강하를 보였다.
4. 최대 정화 효율은 OMC부근의 포화도(80~85.5%)에서 나타났으며, OMC 이상이 되면 초기 포화도는 정화효율 및 동전기 정화특성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Dahab, M.F., W.E. Kelly, and F. Goderya(1992), Removal of Metallic Contaminants in Unsaturated Soils Using Electrokinetic, US DOE Office of Reserach and Development, *Proceedings of Electrokinetics Workshop*, Atlanta, Georgia, January 22-23, 1992.
2. Lindgren, E.R., Mattson, E. D. and Kozak, M.W.(1991), Electrokinetic Remediaton of Contaminated Soils, *Proceedings of the ER'91 Conference*, Pasco, WA, pp. 151-158.
3. Lindgren, E.R., Kozak, M.W. and Mattson, E. D.(1994), Electrokinetic Remediaton of Unsaturated Soils, *American Chemical Society Symposium Series on Emerging Technologies in Hazardous Waste Management IV*, Washington DC, pp. 33-50.
4. Lindgren, E.R. and Mattson, E. D.(1995), Electrokinetic system for extraction of soil contaminants from unsaturated soils, *US Patent*, #5,435,895.
5. Lindgren, E. R., Matthew G. Hankins, Mattson, E. D., Patrick M. Duda(1998), *Electrokinetic Demonstration at the Unlined Chromic Acid Pit*, Sandia National Laboratory
6. Looney, B. B. and Falta, R. W.(2000), *Vadose zone-Science and technology solutions*, Battle Press
7. Mattson, E.D., and Lindgren, E.R.(1995), Electrokinetic Extraction of Chromated from Unsaturated Soils, *In Emerging Technologies in Hazardous Waste Management V*, ACS Symposium Series; D.W. Tedder and F. G. Pohland(Eds.:), ACS Series 607, ACS, Washington DC.
8. Mattson, E. D., Bowman, R. S. and Lindgren, E. R.(2000), Electrokinetic Remediation Using Surfactant-Coated Ceramic Casings, ASCE, *Journal of Environmental Eng.*, Vol. 126, No. 6.
9. Mattson, E. D., Bowman, R. S., Lindgren, E. R.(2002), Electrokinetic Ion Transport Through Unsaturated Soil. 1. Application to a Heterogeneous Field Site, *Journal of Contaminant Hydrology* 54, pp. 99-120
10. Mattson, E. D., Bowman, R. S., Lindgren, E. R.(2002), Electrokinetic Ion Transport Through Unsaturated Soil. 2. Theory, Model Development and Testing, *Journal of Contaminant Hydrology* 54, pp. 121-140
11. Michael Harbottle, Gilliane Sills(2001), Simon Jackman and Ian Thompson, Movement of Pentachlorophenol in Unsaturated Soil by Electrokinetics, pp. 17-1 - 17-13, *EREM 2001*.
12. Runnells, D. D. and J. L. Larson(1986), Ground Water Monitoring Review, 6(3), pp. 85-88.
13. Wyatt F. Booher, Lindgren, E. R., Patrick V. Brady(1997), *Electrokinetic Removal of Uranium From Contaminant, Unsaturated Soils*, Sandia National Laboratory.