

## 질산염 및 황산염 집적 염류 토양의 전기역학적 개량

조정민<sup>1</sup> · 조성웅<sup>1</sup> · 김도형<sup>1</sup> · 양중석<sup>2</sup> · 백기태<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>금오공과대학교 환경공학과

<sup>2</sup>KIST 강릉분원

## Electrokinetic Restoration of Saline Soil Accumulated with Nitrate and Sulfate

Jung-Min Cho<sup>1</sup> · Sung-Ung Jo<sup>1</sup> · Do-Hyung Kim<sup>1</sup> · Jung-Seok Yang<sup>2</sup> · Kitae Baek<sup>1\*</sup>

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

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

### ABSTRACT

The electrokinetic transport characteristics of salts were investigated using nitrate and sulfate accumulated saline greenhouse soil. Within 8 days, 95% of nitrate was removed from the soil, while sulfate removal was 19% for 8 days. The low removal of sulfate came from adsorption reaction on the soil particles or organic matter and precipitation with calcium. Divalent cations such as calcium and magnesium were transported toward cathode via electromigration, and most monovalent cation such as potassium was removed. The pattern of residual electrical conductivity was similar with that of sulfate. Based on the results, electrokinetic technique is effective to restore nitrate-accumulated saline soil, but is not effective to restore sulfate-accumulated soil.

**Keywords :** Conductivity, Electromigration, Electro-osmosis, Restoration, Transport

### 1. 서 론

삶에 질에 대한 관심이 증대되면서 토양 및 지하수 환경에 대한 관심 또한 증가하고 있다. 더욱이 폐광산의 중금속 오염, 산업단지의 토양 오염, 이전 미군기지의 오염 문제가 언론을 통해 보도되면서 토양오염에 대한 심각성을 인식하는 계기가 되었다. 농경지의 염류집적은 이러한 일반적인 중금속이나 유류에 의한 토양오염은 아니지만 새로운 형태의 토양오염 또는 지속가능한 농업을 위한 토양의 질 하락을 유발하고 있다. 최근 계절에 상관없이 다양한 채소와 과일을 비닐하우스 농업을 통해 재배하고 있다. 비닐하우스는 일반 노지와는 전혀 다른 독특한 환경을 조성한다(김대수 외, 2006). 노지의 경우 염류가 집적되더라도 강우에 의해 그 효과가 희석되나, 비닐하우스는 강우를 차단하고 내부의 높은 온도로 인해 표토의 염류집적을 가속화 한다(Cho et al., 2009, 2010, 2011). 국내의 염류 집적은 주로 질산성 질소의 과다 집적으로 인한

것이 대부분이나, 지질 특성에 따라 황산이온의 집적도 문제가 되는 경우가 있다(Cho et al., 2011).

염류집적 농경지의 경우 직접적인 정화기술을 적용하기 보다는 미생물의 작용에 의한 질산성 질소의 과다 섭취, 관개용수에 의한 질산성 질소의 환원 등의 방법이 농가에서 활용되고 있다(김대수 외, 2006). 그러나 이러한 방법들은 부분적인 효과만을 기대할 수 있으며, 산화-환원 환경의 변화에 따라 질산성 질소로 산화되는 위험성이 존재한다. 전기동력학적 정화기술은 이온성 오염물질을 토양으로부터 제거하기 위해 고안된 방법이다(박성우 외, 2008; 조정민 외, 2009; 박근용 외, 2010). 최근의 연구 결과에 의하면 전기동력학적 방법은 염류집적 토양에서 염류를 효과적으로 제거할 수 있다고 보고되었다(Jia et al., 2005; Cho et al., 2009, 2010, 2011; Ha et al., 2009; Kim et al., 2011; Lee et al., 2011). Cho et al.(2009, 2010, 2011)은 염류집적 토양에 직류전류를 공급하여 용해도가 높은 질산성 질소를 90% 이상 효과적으

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

원고접수일 : 2011. 6. 9 심사일 : 2011. 8. 15 게재승인일 : 2011. 8. 16

질의 및 토의 : 2011. 12. 31 까지

로 제거할 수 있음을 보였다. 그러나 황산염 집적 토양에 대한 연구는 상대적으로 적으며, 황산염은 질산염과는 달리 석회나 탄산석회와 결합하여 물에 녹기 어려운 황산석회를 생성하기 때문에 토양에서 이동성이 현저히 감소하는 현상이 관찰되었다(Cho et al, 2010; Kim et al., 2011). 이러한 특성으로 전기동력학적 기술을 염류 집적 토양 처리에 적용할 경우 질산성 질소는 수 시간 내에 대부분 제거되나, 황산염은 토양에 계속 잔류하게 된다.

본 연구는 질산염과 황산염이 동시에 집적된 실제 비닐하우스 염류집적 토양을 활용하여 전기동력학적 기술을 적용할 때 각 염류의 이동 특성을 평가하고자 진행하였다. 특히 처리기간에 따라 토양에 존재하는 양이온과 음이온의 이동특성을 평가하여 전기동력학적 공정의 현장 적용성을 평가하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 염류집적 토양

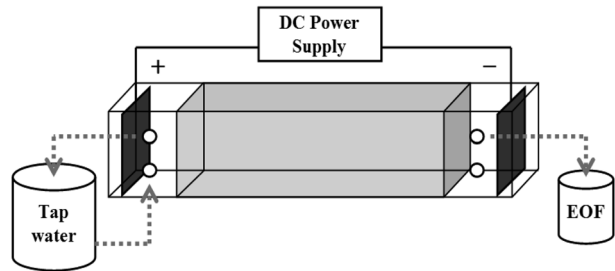
본 연구에서 사용한 경북 구미지역의 비닐하우스에서 채취한 토양에는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 K<sup>+</sup>이 주로 존재하였다. 염류집적의 일반적인 지시자인 토양의 전기전도도 (electrical conductivity, EC)는 적정 범위인 2 dS/m이나, 시설재배지의 평균적인 전기전도도는 2.94 dS/m이고(서영호 외, 2009), 본 연구에 사용한 토양은 이보다 약 2.7배 높은 7.8 dS/m에 달하였다(Table 1). 본 연구에 사용한 염류토양은 모래성분이 50%이상 존재한 사양토로 분류되었다. 초기 토양의 pH는 6.1, 유기물 함량은 6.4%이었으며, pH는 일반적인 시설재배지와 유사하나 유기물 함량은 약 2배 정도 높았다(정병간 외, 1998).

### 2.2. 전기 동역학적 염류 제거

실험에 사용한 반응기는 크기 W 4×H 4×L 20 cm의 토양 chamber에 수돗물로 수분함량을 약 30%로 조절된 염류토양을 압밀하였고 전극은 토양 양 끝에 위치한 W 4×H 4×L 5 cm의 chamber에 설치하였다. 토양 chamber와 전극 chamber의 경계에는 순환수와 전기삼투 흐름(Electroosmotic flow, EOF)이 가능하도록 여러 개의 작은 구멍을 뚫고 토양의 유실을 방지하고자 거름종이를 중간에 넣어주었다. 양극 chamber에 순환펌프를 이용하여 수돗물 1 L를 일정한 속도로 순환시켜 주었고, EOF가 발생하면 넘쳐흐를 수 있게 설계된 음극 chamber에는 약 65 mL의 수돗물을 채웠다(Fig. 1). 수위 차에 의한 영향을 최소화하기 위하여 반응기의 수평을 맞춘 후 백금이

**Table 1.** Characteristics of saline soil

Characteristic	Value
pH	6.1
EC (dS/m)	7.8
Organic content (%)	6.4
Particle size distribution (%)	
Sand	57.3
Silt	30.2
Clay	12.5
Initial concentration (mg/kg)	
Cl <sup>-</sup>	100
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2899
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1788
Ca <sup>2+</sup>	312
K <sup>+</sup>	2263
Mg <sup>2+</sup>	660



**Fig. 1.** Schematic diagram of lab-scale electrokinetic apparatus.

코팅된 티타늄 양극전극과 흑연 음극전극을 직류전원공급기(0-60 V, 0-1.5 A)에 연결하여 전기동역학적 정화 실험을 수행하였다. 전압경사를 1 V/cm로 적용하였으며, 실험이 진행되는 동안 전류변화를 측정하고 양극순환수와 EOF를 채취하여 0~4°C 냉암소에서 보존하고 시간에 따른 농도변화를 알아보았다. 실험은 4, 6, 8일간 지속하였으며, 실험 종료 후, 토양 chamber의 토양을 균등하게 10등분하여 수분함량, pH, EC, 양이온과 음이온의 농도를 측정하였으며, 양극순환수와 EOF 용액의 pH, EC, 이온의 농도를 분석하였다.

### 2.3. 분석방법

본 연구에서 사용한 토양은 105°C에서 5시간 이상 건조시켜 체로 걸음하여 2 mm 이하의 것을 사용하였다. 토양오염공정시험기준에 따라 토양 10 g(건조중량)에 50 ml의 증류수를 가하여 실온에서 1시간 동안 진탕한 후 5B 여과지로 여과하여 그 여과액으로 pH 및 EC를 측정하였다. pH와 EC는 pH/ISE meter(Istek 735K, Korea)와 conductivity meter(Istek, 455C, Korea)를 이용하여 분석

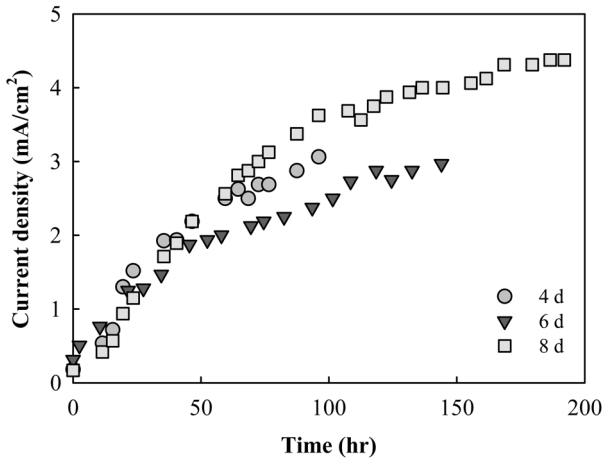


Fig. 2. Time course of current density during electrokinetic treatment.

하였고, EC의 계산은 분석기기에 나타난 수치에서 물/토양의 비율을 곱해 주었다. 가용성 음이온을 측정하기 위하여 물 : 토양 = 1 : 5로 하여 1시간동안 진탕한 후 여과하여 그 여과액으로 IC(Ion chromatography, Futecs, Korea)를 이용하여 분석하였다. 또한 치환성 양이온의 추출은 1 N NH<sub>4</sub>OAc(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)을 사용하였다. 이 용액을 CH<sub>3</sub>COOH와 NH<sub>4</sub>OH를 이용하여 pH를 7로 조절한 용액 50 mL와 토양 5 g(건조중량)을 섞어 30분 동안 진탕시킨 후 여과시킨 여과액을 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, Agilent, USA)를 활용하여 치환성 양이온을 분석하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 전류 변화 및 EOF

염류집적 토양을 전기동력학 공정을 적용하였을 경우 초기 전류가 빠르게 증가하였으나 시간이 지나면서 전류 변화폭이 서서히 감소하였다(Fig. 2). 전류를 가한 후 4일과 6일의 경우 종료시점의 전류밀도가 약 3 mA/cm<sup>2</sup>로 비슷하였으며, 8일 동안 전류는 꾸준히 증가하여 4.4 mA/cm<sup>2</sup>까지 도달하였다. 이는 위에서 언급한 바와 같이 토양중의 이온이 탈착되고 이동하여 순환수나 음극 chamber에 고농도로 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 모든 실험에서 EOF는 관찰되지 않았다. EOF는 토양 표면의 제타포텐셜에 의하여 영향을 받으며, 토양입자가 작을수록 EOF가 커지는 특성이 있다. 모래성분이 많은 사질토양이기 때문에 전기삼투현상이 적었으며, 미량의 EOF가 발생하였을지라도, 물의 전기분해, 수분분포 차이로 인한 수분의 역확산 등으로 인해 EOF가 관찰되지 않은 것으로 판단된다.

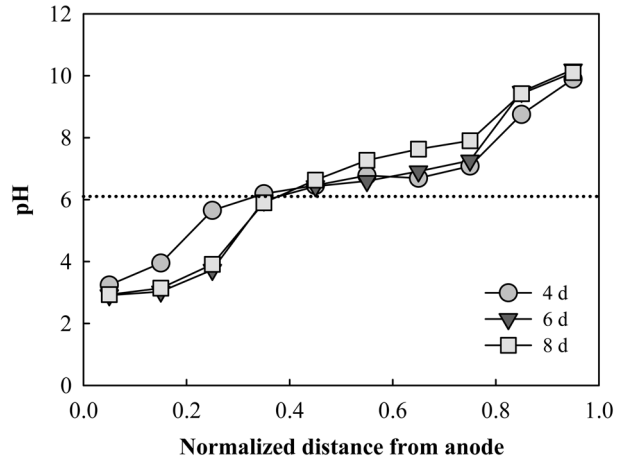


Fig. 3. pH distribution after electrokinetic treatment.

#### 3.2. 토양 pH

실험 종료 후 토양의 pH는 양극의 pH는 낮고 음극의 pH는 높은 전형적인 전기 동역학적 정화 실험 적용 후의 양상을 나타내었다(Fig. 3). 양극에서 물의 전기분해 반응으로 H<sup>+</sup> 이온이 생성되고, H<sup>+</sup>는 전기이동에 의해 음극으로 이동하게 된다. 음극에서는 물의 환원반응으로 OH<sup>-</sup>가 생성되어 양극으로 이동하게 된다. 처리 시간이 지나면서 양극의 pH는 낮아지고, 음극의 pH는 증가하는 경향을 나타내게 된다. 처리기간이 4일에서 6일, 8일로 증가하면서 pH 변화가 크지는 않으나 이러한 경향을 반영하고 있다.

#### 3.3. 염의 제거율

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 집적된 염류토양을 정화하기 위해 전기 동역학적 정화공법을 이용하여 1 V/cm의 정전압으로 4일, 6일, 8일동안 진행하였으며, 실험 종료 후 토양 구간별 염의 농도는 전반적으로 음이온은 양극으로 양이온은 음극으로 이동하여 축적되는 경향을 보였다(Fig. 4). Cl<sup>-</sup>는 기간별로 제거율이 뚜렷이 차이가 났고 4일 동안 토양중의 Cl<sup>-</sup>가 전기이동에 의하여 이동하여 양극부근에 초기 대비 4배 이상 쌓여 있는 것을 확인하였다. 쌓여 있던 Cl<sup>-</sup>는 순환수로 이동하여 8일 이후에는 토양으로부터 약 86%가 제거되었다. 그러나 순환수로 수돗물이 사용되었기 때문에 수돗물에 포함된 Cl<sup>-</sup>가 지속적으로 공급되어 완전한 제거는 일어나지 않은 것으로 판단된다. 이동성이 크고 가장 고농도로 존재하던 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 4일 동안 약 85% 제거되었고 8일 동안의 실험에서 거의 모두 제거되었다. 쉽게 제거되지 않는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 양극방향의 이동은 관찰되었지만 8일 동안의 제거율은 20% 이하로 나타났다. 황산염은 질산염과는 달리 2가 음이온이기 때문에 토양의 표면

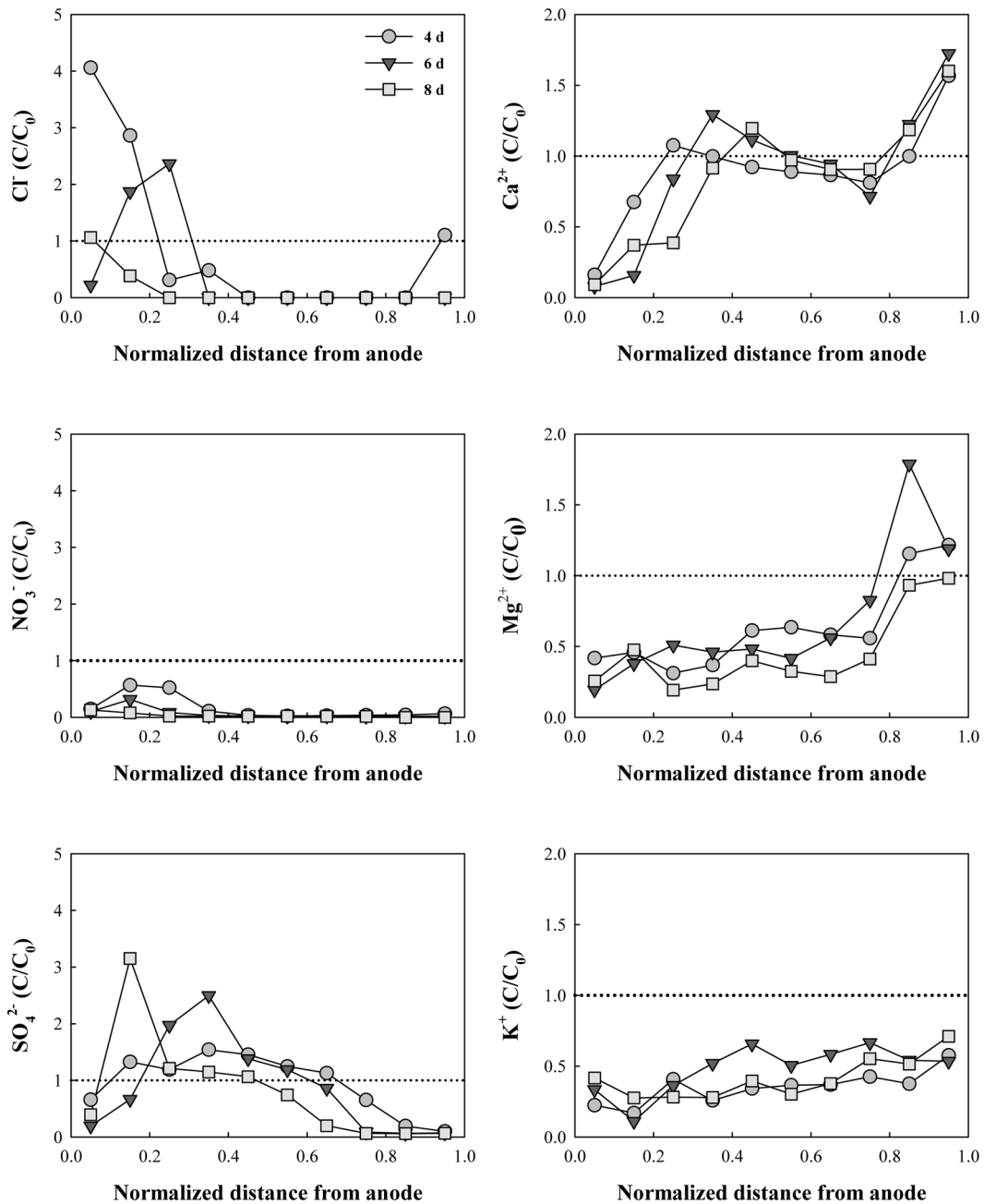


Fig. 4. Distribution of soluble anions and exchangeable cations after treatment.

에 강하게 흡착되어 있고, 이동 중에도 토양에 쉽게 흡착되기 때문에 사료된다. 앞서도 언급한 바와 같이 황산염은  $Ca^{2+}$ 와 결합하여 불용성 황산칼슘을 형성하기 때문에 이동성이 현저히 낮아지는 것으로 판단된다(Ottosen et al., 2010; Cho et al., 2011). 따라서 처리기간을 늘리더라도 황산염의 제거는 쉽지 않을 것으로 판단된다.

교환가능한  $Ca^{2+}$ 은 양극에서 낮아지고 음극에서는 축적되는 것을 확인할 수 있다. 양극에서 낮은 pH로 인해

$Ca^{2+}$ 의 탈착 또는 이온교환이 증가하였고, 이러한 반응으로 토양공극수에 존재하는  $Ca^{2+}$ 이 전기이동 현상에 의해 음극으로 이동하였다. 그러나 음극의 높은 pH로 인해  $Ca^{2+}$ 은  $Ca(OH)_2$  침전하거나  $SO_4^{2-}$ 를 만나  $CaSO_4(s)$ 를 형성하여 더 이상 이동하지 못하고 축적된 것으로 판단된다(Fig. 4).  $Mg^{2+}$ 의 경우도  $Ca^{2+}$ 와 유사한 경향을 보였으나 축적은 적고 제거는 보다 많이 된 것으로 확인되었다. 그러나  $Mg^{2+}$ 는  $SO_4^{2-}$ 와는 불용성 염을 형성하지 않아  $Ca^{2+}$

**Table 2.** Summary of experimental results

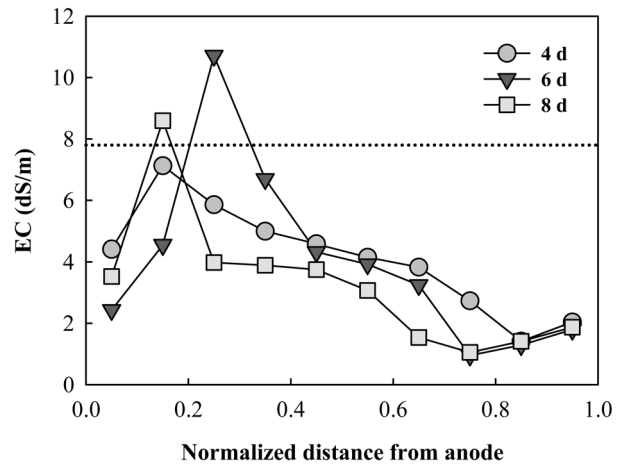
Category	4 days	6 days	8days
Removal of salts (%)			
Cl <sup>-</sup>	11.8	55.5	85.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	84.2	88.1	96.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.1	10.3	19.0
Ca <sup>2+</sup>	10.4	9.1	14.7
K <sup>+</sup>	64.9	51.8	58.9
Mg <sup>2+</sup>	36.8	32.0	55.0
Average residual EC (dS/m)	4.1	4.0	3.2
EC removal (%)	47.5	48.7	59.0
Power consumption (kWh/m <sup>3</sup> )	206.2	311.4	632.2

와는 차이를 보인 것으로 판단된다. K<sup>+</sup>은 반응성이 적고 용해도가 크기 때문에 음극으로 빠르게 제거되었으며, 양극에서 낮아지고 음극에서는 다소 높아지는 경향을 보였으며, 대부분의 K<sup>+</sup>는 제거되었다. 치환 가능한 양이온의 경우 처리 기간에 따른 제거율의 차이는 크지 않았다. 양이온은 작물에 필요한 유용 양분이기 때문에 제거율이 낮아도 크게 문제가 되지 않는다. 따라서 양이온의 낮은 제거율은 오히려 작물 생육의 측면에서는 긍정적이라 판단된다. Table 2에 처리 기간에 따른 각 수용성 음이온과 치환 가능한 양이온의 평균 제거율을 정리하였다.

**3.4. 토양 EC 및 에너지 소요량**

음이온들 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 제거율이 가장 낮았고 초기 농도가 가장 높았던 NO<sub>3</sub>가 실험 종료 후 양극에서부터 2-3 번째 토양 구간에 주로 존재하였다. 따라서 토양의 EC는 주로 이 두 물질의 영향을 받아 Fig. 5와 같이 나타났다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 6일 동안의 실험에서 4번째 구간이 가장 높았으나 토양의 EC는 3번째 구간에서 고농도로 존재하는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 때문에 그 구간에서 높은 것을 확인 할 수 있다. 실제로 염이 토양의 EC의 증대에 미치는 기여도는 Cl<sup>-</sup> >> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이고, 이를 고려한다면 본 실험에 사용한 토양의 초기 Cl<sup>-</sup>농도가 낮았으나 어느 정도 영향을 미쳤을 것이라 판단된다. Fig. 5의 잔류 EC의 형태와 Fig. 4에 보여준 잔류 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 형태가 매우 유사하며, 이는 토양 EC는 처리후 잔류하고 있는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의해 많은 영향을 받는다는 것을 의미한다.

제거율과 전력소모량 사이에는 비례관계가 있다. Table 2에 정리한 바와 같이 4일과 6일 동안은 유사하였고 8일 이후 EC는 60% 정도가 감소하였다. 그러나 전력소모량은 2배 이상 증가하였다. 이는 정전압 하에서 처리가 전



**Fig. 5.** Distribution of soil EC after electrokinetic treatment.

류가 급격히 상승하여 2일 동안의 추가적인 처리만으로도 전력소비가 급증했기 때문이다. 따라서 전력소비를 고려하면 4일이나 6일의 처리가 8일의 처리보다는 효율적이라고 판단된다.

**4. 결 론**

질산염과 황산염이 복합적으로 집적된 실제 시설재배지 염류토양을 대상으로 전기동력학적 정화 기술 적용시 각 염류의 이동특성을 평가하였다. 질산성 질소와 염소의 경우에는 대부분을 제거할 수 있었으나, 황산염의 경우에는 8일 동안 처리하여도 제거율은 20% 미만이었다. 그러나, 토양의 전기전도도는 초기 대비 60% 이상 감소하는 결과를 얻었다. 2가 양이온인 Ca와 Mg는 양극에서 음극으로 이동하여 음극 근처에서 축적되는 경향을 보였으나, 1가 양이온은 높은 용해도로 인해 대부분 처리되었다. 처리 후 토양의 전기전도도는 잔류하는 염류 중에 가장 농도가 높은 황산염의 영향을 받았으며, 전력 소모량과 염류의 제거량을 고려할 경우 장기간 처리보다 단기간 처리가 효율적으로 판단된다. 또한 다른 염류에 비하여 황산염은 작물의 생장저해를 유발하는 정도가 낮기 때문에, 전기동력학적 공정이 복합 염류로 오염된 토양에 효율적으로 적용할 것으로 사료된다.

**사 사**

본 연구는 한국전기연구원의 일반사업 연구비 지원에 의해 수행되었다.

## 참 고 문 헌

- 김대수, 양재의, 옥용식, 유경열, 2006, 시설재배지 유공관 압거 배수에 의한 염류집적 경감효과, 한국토양비료학회지, **39**(2), 65-72.
- 농촌진흥청, 2004, 농업환경 변동조사사업보고서, 농촌진흥청.
- 박근용, 김도형, 백기태, 2010, Cu, Pb, As 복합 중금속오염 토양의 전기동력학적 정화에서 전해질의 영향 평가, 지하수토양환경, **15**(5), 1-7.
- 박성우, 조정민, 류병곤, 김경조, 백기태, 양중석, 2008, Zn와 Ni 로 오염된 토양의 산을 이용한 전처리 및 산순환 동전기 정화의 타당성 연구, 지하수토양환경, **13**(6) 17-22.
- 서영호, 조병욱, 문윤기, 최준근, 강안석, 정병찬, 정영상, 2010, 시설재배지에서 황산칼리 관리가 염류집적 및 원예작물에 미치는 영향, 농업과학연구, **26**(1), 44-48.
- 정병간, 최정원, 윤을수, 윤정희, 김유학, 정구복, 1998, 우리나라 시설원에 재배지 토양 화학특성, 한국토양비료학회지, **31**(1), 9-15.
- 조정민, 류병곤, 박성우, 김경조, 백기태, 2009, 동전기 정화기술을 이용한 Zn, Ni, F 복합오염 토양의 정화, 지하수토양환경, **14**(1), 36-43.
- Cho, J.-M., Kim, D.-H., Yang, J.-S., and Baek, K., 2011, Electrokinetic Restoration of Sulfate-Accumulated Saline Greenhouse Soil, *CLEAN-Soil Air Water*. (in press).
- Cho, J.-M., Kim, K.-J., Chung, K.-Y., Hyun, S.-W., and Baek, K., 2009, Restoration of Saline Soil in Cultivated Land Using Electrokinetic Process, *Sep. Sci. Technol.*, **44**, 2371-2384.
- Cho, J.-M., Park, S.-Y., and Baek, K., 2010, Electrokinetic Restoration of Saline Agricultural Lands, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 1085-1093.
- Kim, D.-H., Cho, J.M., and Baek, K., 2011. Pilot-scale ex situ electrokinetic restoration of saline greenhouse soil, *J. Soil Sed.* (in press).
- Kim, K.-J., Cho, J.-M., Baek, K., Yang, J.-S., and Ko, S.-H., 2010, Electrokinetic removal of chloride and sodium from tide-lands, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 1139-1144.
- Lee, Y.-J., Choi, J.H., Lee, H.G., Ha, T.H., and Bae, J.H., 2011, Pilot-scale study on in situ electrokinetic removal of nitrate from greenhouse soil, *Sep. Purif. Technol.*, **79**(2), 254-263.
- Ha, T.H., Choi, J.H., Maruthamuthu, S., Lee, H.G., and Bae, J.H., 2009, Evaluation of EK system by DC and AC on removal of nitrate complex, *Sep. Sci. Technol.*, **44**, 2269-2283.
- Jia, X., Larson, D., Slack, D., and Walworth, J., 2005, Electrokinetic control of nitrate movement in soil, *Eng. Geol.*, **77**, 273-283.
- Ottosen, L.M., Ferreira, C.M.D., and Christensen, I.V., 2010, Electrokinetic desalination of glazed ceramic tiles, *J. Appl. Electrochem.*, **40**(6), 1161-1171.