

《原著》

## 초음파동전기기법을 이용한 비소, 카드뮴, 납으로 오염된 사질토 정화 연구

오승진 · 오민아 · 이재영\*

서울시립대학교 환경공학과

### Removal of As, Cadmium and Lead in Sandy Soil with Sonification-Electrokinetic Remediation

SeungJin Oh · Minah Oh · Jai-Young Lee\*

Dept. of Environmental Engineering, The University of Seoul, Seoul, Korea

#### ABSTRACT

The actively soil pollution by the toxic heavy-metals like the arsenic, cadmium, lead due to the industrialization and economic activity. The uses the electrokinetic remediation of contaminated soil has many researches against the fine soil having a small size in the on going. However, it is the actual condition which the research result that is not effective due to the low surface charge of the particle and high permeability shows in the electrokinetic remediation in comparison with the fine soil in the case of the sandy soil in which the particle size is large. In this research, the electrokinetic remediation and ultrasonic wave fetch strategy is compound applied against the sandy soil polluted by the arsenic, cadmium, and lead removal efficiency of the sandy soil through the comparison with the existing electrokinetic remediation tries to be evaluated. First of all, desorption of contaminants in soil by ultrasonic extraction in the Pre-Test conducted to see desorption effective 5~15%. After that, By conducted Batch-Test results frequency output century 200 Khz, reaction time 30 min, contaminated soil used in experiment was 500 g. Removal efficiency of arsenic, cadmium, lead are 25.55%, 8.01%, 34.90%. But, As, Cd, Pb remediation efficiency less than 1% in EK1(control group).

**Key words :** Sonification, Electrokinetic, Arsenic, Cadmium, Lead

#### 1. 서 론

수질오염이나 대기오염에 비해 오염경로가 복잡한 토양오염의 경우 유해물질에 대한 반응이 다양하며, 시간·비용적 측면에서 매우 처리하기 힘든 오염양상 중 하나이다. 또한 주변 수계 및 생태계, 먹이사슬에 의한 체내 오염물질의 축적에 의해 연쇄적인 오염을 일으키며, 이를 정화시 많은 비용과 시간이 소요된다(Kim and Kim 2004). 토양오염의 주된 오염물질로는 흔히 유류에 포함되어 있는 TPH(Total Petroleum Hydrocarbon) 및 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes)와 같은 유기물질, 비소 및 카드뮴, 납 등과 같은 준·중금속 물질이 있다. 특히, 준·중금속은 일정시간동안 오래 노출될 경우 독성을 나타낼 수 있으며 특히 비소의 경우 인간이나

동·식물에 강한 독성 및 발암작용을 하여 사회적으로 큰 이슈가 되고 있다(Kim et al., 2004). 이러한 비소 및 중금속은 자연상태의 토양 속에도 미량 존재할 수 있으나 과거 제련활동 및 광산활동으로 인하여 주변 지역의 비소 및 중금속의 농도는 일반 농경지 지역보다 높은 것으로 알려져 있다(Han et al., 2004).

일반적으로 비소 및 중금속으로 오염된 토양을 정화하는 방법으로 토양세척, 열탈착, 식물정화, 고정화/안정화, 동전기 정화기법 등이 있으며(Korean Society of Soil and Groundwater Environment, 2001), 최근에는 한 가지 방법에 의한 오염토양의 정화는 토양의 특성, 오염 농도 등에 따라 효율의 차이가 커 이러한 단점을 보완하기 위해 복합적인 정화기술을 개발하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Virkutyte et al., 2002).

\*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2012. 10. 23 심사일 : 2013. 10. 17 게재승인일 : 2013. 10. 30  
질의 및 토의 : 2014. 2. 28 까지

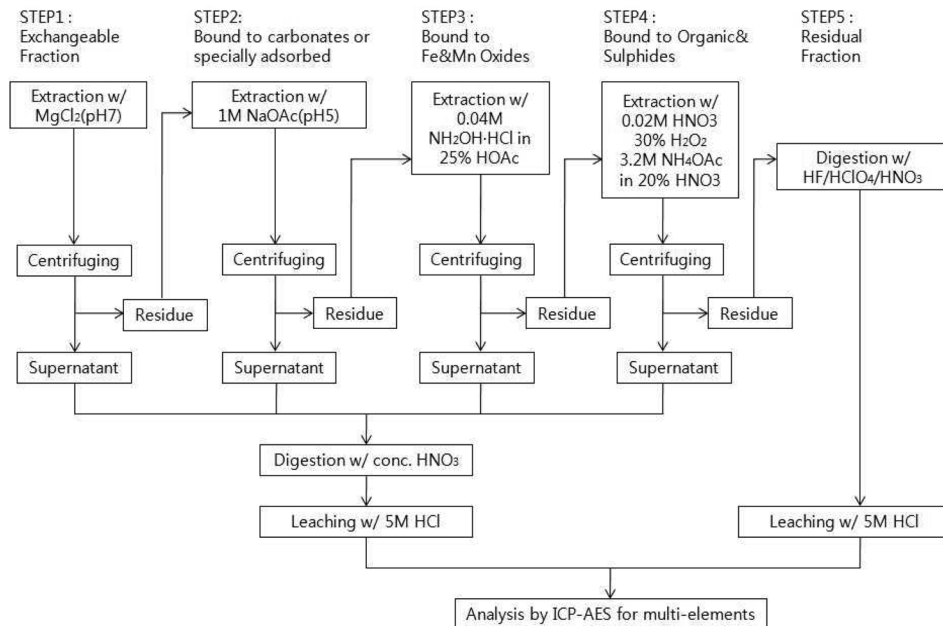


Fig. 1. The Procedure of Tessier's 5 stage sequential extraction.

특히, 동전기 정화기법을 통한 비소 및 중금속 정화사례는 주로 오염된 점성토 지반의 복원을 위해 많은 연구가 진행되고 있으나 동전기 정화기법은 토양 입경 특성상 사질토 지반에 대해서는 모래가 갖는 특성 즉, 입자의 낮은 표면전하 및 높은 투수성으로 인해 효과적이지 않다고 알려져 있기 때문에 제한적인 연구결과만 보고되고 있는 실정이다(Lee, 2007).

한편, 주로 유기물질 처리에 사용되는 초음파 추출기법은 유기물질의 처리 뿐 아니라 중금속의 탈착에도 영향이 있는 것으로 알려져 있으나 아직 정확한 매커니즘은 규명되지 않은 상태이다(Cho et al., 2010). 초음파 추출을 통한 오염물질의 제거는 진동 및 저주파를 형성시켜 토양 내 중금속을 탈착시키고 탈착된 오염물질의 재배치 및 모음작용을 통하여 제거효과를 향상시키는 연구결과가 보고되고 있다(Chung, 2004).

본 연구에서는 사질토 정화를 대상으로 한 동전기 정화기법의 한계점을 초음파 추출 기법을 복합 적용하여 기존의 동전기 정화 기법의 정화효율을 증가시키고 초음파 추출 전/후에 대한 토양의 중금속 존재형태를 비교 분석하여 추출 매커니즘을 알아보려고 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

토양은 충청남도 서천군 장항읍 J. 제련소 부근에서 채

취한 사질토로 본 토양은 오랜 기간 동안 국가적인 제련 활동 등으로 인해 비산된 비소 및 기타 중금속에 의해 높은 농도로 오염이 되어있는 토양이다. 채취한 토양은 토양 입자의 분포 특성을 알고보고자 한국산업규격 KSF 2302에 준하여 수행하였다. 토양의 pH, EC는 multi-meter(Neomet PDC-700L Multimeter, Istek, Korea)를 이용하여 측정하였으며, TOC(Total Organic Carbon)는 TOC analyzer(Shimadzu, TOC-VCPH)을 이용하여 분석하였다. CEC(Cation Exchange Capacity)는 SSSA(Soil Society of America)법, 비소 및 중금속 농도는 토양환경공정시험기준에 준하여 토양을 왕수에 기온 분해하여 전처리한 후 ICP-AES(SPECTRO, GENESIS)로 분석하였다.

### 2.2. 비소 및 중금속 연속추출(존재형태 분석)

토양에 존재하는 오염물질의 화학적 결합에 따라 이동성 및 용해도가 상이하며, 이는 오염물질을 제거하는 정화공법의 효율성과 직결된다(Sah and Chen, 1998). 본 연구에서는 사질토 내에 존재하는 비소 및 중금속의 존재형태를 분석하고, 초음파 추출 이후 변화된 중금속 존재형태의 결과를 보고자 하였다. 비소 및 중금속 연속추출은 총 5단계로 Tessier가 제안한 방법에 의하여 수행하였다(Tessier et al., 1979). 먼저 토양 1.0 g을 정확히 달아 각 단계별 추출시약을 첨가한 후 교반하여 실험을 진행하였다. 단계별 추출시약 및 실험조건은 Fig. 1과 같다. 단계별 추출이 끝난 시료는 원심분리한 후 상정액을 전처리

하여 분석하였으며, 잔류시료에 대해서는 증류수를 첨가하여 2회 세척 후 다음 단계를 진행하였다. 시료의 분석은 ICP-AES(SPECTRO, GENESIS)로 분석하였다.

### 2.3. 예비실험(Pre-Test)

Pre-Test 실험으로 고액비는 1:2(토양 30 g: Tap-Water 60 mL)로 하여 2시간 용출 후 Horn-Type으로 구성된 초음파 추출장치(20 KHz, 750 W급)를 이용하여 3분간 초음파 추출을 진행하였다. 또한 대조군으로 사용한 시료는 상온에서 약 3분간 정치시킨 후 실험을 하였다. 실험 후 전해액은 Whatman. 40 필터를 이용하여 용출액 분리 후 Microwave(Multiwave 3000, Anton Paar, Austria)를 이용하여 전처리 후 분석하였으며, 토양은 흐르는 물로 세척 후 상온에서 건조시켜 전함량 분석을 실시하였다.

### 2.4. 회분식 실험(Batch-Test)

회분식 실험은 앞서 선행된 Pre-Test의 결과에 따라 초음파 추출효과가 분명히 있음을 확인한 후 진행하였다. 회분식 실험의 목적으로는 동전기 정화와 함께 적용될 초음파 추출 조건을 선정하기 위해 초음파 추출시 출력의 세기, 반응시간, 최적 오염토량 선정을 선정하는 것으로 나누어 수행하였다(Han et al., 2004). 각 단계에서 선정된 최적 추출조건 요소를 적용하여 다음 단계에 적용하는 방식으로 회분식 실험을 수행하였다.

2.4.1. 1단계 : 초음파 출력의 세기에 따른 추출효율 평가  
실험은 고액비 1:1(토양 500 g: Tap-Water 500 mL)로 하여 제작된 초음파 추출장치를 이용하여 30분간 진행하였다. 출력은 최저 20 W를 시작으로 단계적으로 20 W씩 증가시켜 최대 200 W까지 실험을 진행하였다. 정확하고 신뢰도 있는 값을 도출하기 위해 실험은 각 3회 실시하였다. 실험이 끝난 후 시료는 상징액을 분취하여 EPA 3015에 의거하여 Microwave로 전처리하고, ICP-OES (GENESIS, SPECTRO, USA)로 분석하였다.

#### 2.4.2. 2단계 : 반응시간에 따른 최적 추출효율 선정

1단계 회분식 실험에서 결정된 초음파 주파수 출력을 이용하여 사질토로부터 가장 높은 농도의 비소 및 중금속을 용출시키는 최적 반응시간 선정을 위한 실험을 진행하였다. 정확하고 신뢰도 있는 값을 도출하기 위해 실험은 각 3회 실시하였다. 선행된 1단계 회분식 실험에서 선정된 최적 초음파 주파수 출력은 200 W로서 고액비 1:1(토양 500 g: Tap-Water 500 mL)로 하여 각각 1, 2, 5,

10, 20, 30, 60, 120분 초음파 추출을 실시하였다. 진탕이 끝난 시료는 상징액을 분취하여 선행된 회분식 실험과 동일한 방법으로 전처리 후 분석하였다.

#### 2.4.3. 3단계 : 실험에 사용할 최적 오염토량 선정

3단계 회분식 실험은 본 실험에 사용할 최적 오염토량 선정을 위해 수행되었다. 오염토양의 양이 많을 경우 초음파의 캐비테이션 강도 감소와 정제파의 문제가 있으므로 실험에 사용될 최적 오염토량의 선정이 수반되어야 한다(Hwang, 2004). 선행된 두 가지 회분식 실험으로부터 결정된 초음파 주파수 출력 및 반응시간은 200 W의 출력으로 30분간 반응하였으며, 실험에 사용한 오염토량의 양은 각각 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 g으로 하여 실험을 진행하였다. 정확하고 신뢰도 있는 값을 도출하기 위해 실험은 각 3회 실시하였다. 진탕이 끝난 시료는 상징액을 분취하여 선행된 회분식 실험과 동일한 방법으로 전처리 후 분석하였다.

### 2.5. 실험장치(Bench-Scale)

#### 2.5.1. 초음파 추출장치 제작

본 실험에서 사용할 초음파 추출장치는 동전기 정화 실험 중 초음파 추출 및 동전기 정화 동시운행을 위해 제작된 추출장치로 동전기 정화 장치의 밑바닥을 드러내어 삽입하도록 제작되었다. 초음파 추출장치와 동전기 정화 장치를 결합시키기 위해 밑바닥을 드러낸 동전기 정화 장치의 둘레에 바깥지름(380 mm × 180 mm), 안지름(324 mm × 124 mm), 두께(10 mm)의 고정 받침대를 제작하여 부착하였다. 재질은 동전기 정화장치와 같은 아크릴로 제작하였다. 장치의 구성은 발생장치, 타이머, 추출기로 구성되어 있으며 주파수 세기 20 KHz, 최대출력 200 W, 진동자는 총 3개로 구성, 진동판 재질은 티타늄 합금으로 산이나 오염물질 등에 의한 부식을 방지하도록 제작되었다. 다음은 초음파동전기 정화장치의 모습이다(Fig. 2).

#### 2.5.2. 동전기 장치 제작 및 설치

동전기 장치는 크기 320 × 120 × 110 mm(Width × Length × Height)로 전기절연성이 뛰어난 아크릴로 제작하였다. 또한 전해질의 주입과 유출을 위하여 양쪽 끝에 미량펌프를 설치하였으며, 70 mm의 양쪽 장치 끝에 유출부(outlet)을 설치하여 전해질의 일정한 수위를 유지하고자 하였다. 전극판은 양극(Anode)에 백금이 코팅된 티타늄 전극을 음극(Cathod)은 흑연전극을 사용(주문제작, NTTEC)하였으며, 크기는 각각 70 × 70 × 3 mm, 70 × 70 × 5 mm로 제작하여, 직

류전원(Direct Current Power Supply, OPE-DI, ODA Technologies, Korea)에 연결하였다(Fig. 3)(Baek, 2007).

### 2.5.3. 동전기 장치의 운행 및 모니터링

실험에 사용한 3기의 장치에 사용되는 전해액은 모두 Tab-Water를 사용하였으며 실험 전 토양과 전해액을 1:1로 주입하여 함침시킨 후 실험을 진행하였다. Control의 경우 대조군 실험으로 동전기 정화만을 수행하였으며 Control(EK1)을 제외한 2기의 장치(EK2, EK3)는 회분식 실험에서 결정된 최적의 초음파 추출 조건을 적용하였다.



Fig. 2. The actual units for sonification-electrokinetic apparatus.

EK2의 경우 초음파 추출 과정이 선행된 후 동전기 정화를 실시하였고 EK3는 초음파 추출과 동전기 정화가 동시에 실행되도록 실험을 수행하였다. 동전기 정화 시 사용된 전압은 1.5 V/cm로 설정하였다. 시료층진부의 길이가 약 20 cm로 실제 Power Supply에서 발생하는 전압의 크기는 30 V이며, 전류의 세기는 1.05 A였다. 정화 운행시간은 25 일동안 진행하였다(Table 1) (Elsayed-Ali et al., 2011).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 사질토 물리·화학적 특성 및 연속추출 결과

사질토의 특성 분석 결과, 입도분포는 ‘양질사토’이며 pH는 6.83으로 약산성토양으로 나타났다. 또한 비소 및 기타 중금속 농도는 비소, 카드뮴, 납 순으로 72.86, 6.86, 271.76 mg/kg으로 나타났다. 기타 분석결과는 Table. 2, 3에 나타내었다.

연속추출 결과, 비소의 경우 Tessier의 5단계 연속추출 중 5단계에 해당하는 잔류성 형태가 약 70%를 차지하였으며, 탄산염 결합형태인 2단계와, Mn/Fe-oxide와 결합한 형태인 3단계에서 각각 20%, 10% 정도 차지하는 것으로 나타났다. 카드뮴 역시 비소와 같은 70% 이상이 잔류성 형태인 것으로 분석되었으나 이온교환형태인 1단계와 Mn/Fe-oxide와 결합한 형태인 3단계에서 각각 15% 가량 차

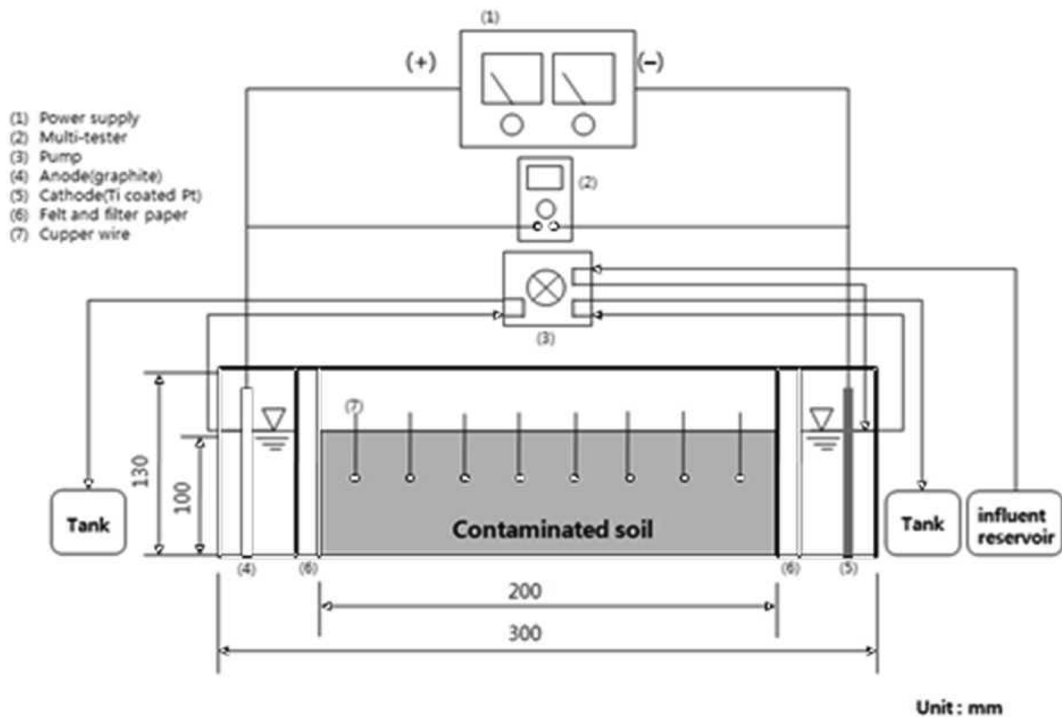


Fig. 3. The Schematic diagram of bench-scale electrokinetic apparatus.

**Table 1.** Experimental conditions of electrokinetic process

Soil Saturation	Operating condition	Voltage Gradient	Duration
EK1 (Control)	Electrokinetic remediation	1.5 V/cm	25 days
EK2 Tap water	Electrokinetic remediation after sonification extraction	1.5 V/cm	25 days
EK3	Electrokinetic remediation with sonification extraction	1.5 V/cm	25 days

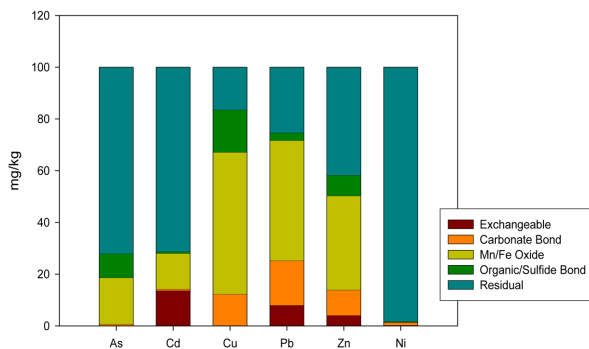
**Table 2.** The physico-chemical characteristics of sandy soil

Characteristics	Measurement
Size Classification	Loamy Sand (Sand : 85%, Silt : 6%, Clay : 9%)
Sieving Hydrometer	
CEC	29.07 ± 3.15 mg/100 g
pH	6.83 ± 0.61
EC	943 ± 59 uS/cm
TOC	1334.67 ± 227.15 mg/kg

**Table 3.** The concentration of contaminants in measured sandy soil

(unit : mg/kg)

Classification	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
STD. for Concern (section 1)	25	4	150	200	300	100
STD. for measure (section 1)	75	12	450	600	900	300
Concentration of sandy soil	72.86 ± 4.81	6.86 ± 0.14	64.20 ± 3.14	271.76 ± 5.93	83.32 ± 5.47	43.26 ± 2.11

**Fig. 4.** The result of sequential extraction of sandy soil.

지하는 것으로 나타났다. 1단계인 이온교환형태가 다수 존재하는 것은 쉽게 탈착될 수 있는 형태이므로 정화 시 좋은 정화효율을 예상할 수 있다. 납의 경우, 5단계 중 3 단계에 해당하는 Mn/Fe-oxide와 결합된 형태가 전체의

40% 이상을 차지하였으며, 잔류성 형태가 약 25%, 탄산염과 결합된 형태가 20%, 이온교환형태가 10% 정도로 분석되었다(Fig. 4).

### 3.2. 예비실험(Pre-Test)

초음파 추출을 하지 않은 대조군 시료의 경우 6가지 중금속 항목의 추출 효율은 약 0~1%로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 단순히 시료의 진탕을 통해서만 쉽게 중금속 추출이 어려울 것으로 나타났다(Table 4, 5).

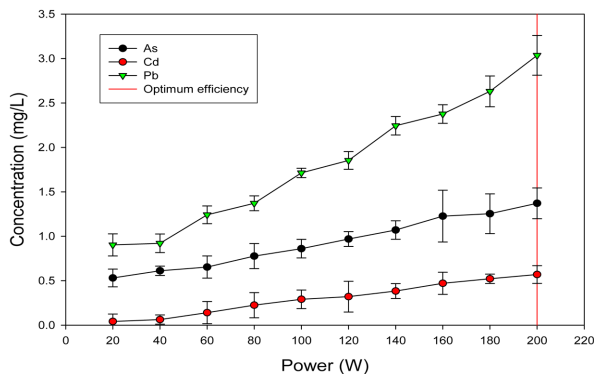
하지만 초음파 추출을 통한 시료의 경우 6가지 중금속 항목의 중금속 추출 효율은 약 6~15%로 나타났다. 특히 본 연구에서 대상으로 하는 중금속 항목인 비소는 14%, 카드뮴은 6%, 납은 15%로 초음파 추출을 하지 않은 시료와 비교해 볼 때 매우 높은 추출효율을 나타내었다. 이는 초음파에 의한 중금속 추출 효과가 확실히 나타난 것

**Table 4.** The results of control sample

	Control Sample					
Sample	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Electrolyte (mg/L)	0.357	N.D	0.054	0.18	0.069	0.072
Soil (mg/kg)	72.04	6.85	63.89	270.47	82.78	43.07
Efficiency (%)	0.98	0.00	0.17	0.13	0.17	0.33
Mass balance (%)	99.85	99.85	99.69	99.66	99.52	99.89

**Table 5.** The results of sonification extraction sample

Sonification extraction sample						
Sample	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Electrolyte (mg/L)	4.941	0.21	5.87	20.78	4.17	2.28
Soil (mg/kg)	62.17	6.42	51.74	227.96	78.47	41.18
Efficiency (%)	13.56	6.12	18.29	15.29	10.01	10.54
Mass balance (%)	98.89	99.71	98.88	99.18	104.19	105.73

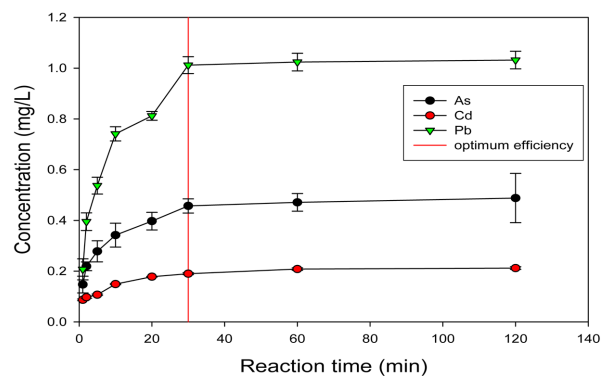
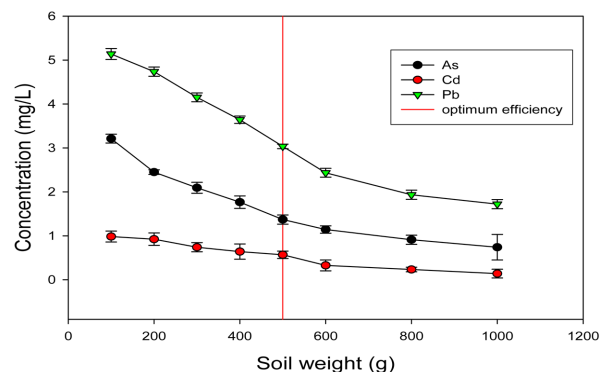
**Fig. 5.** The removal results for As, Cd and Pb versus sonication power.

으로 판단할 수 있고 이러한 결과를 토대로 진행된 회분식 실험에서 초음파 추출 영향을 판단할 수 있는 중요한 배경이 되었다(Choi et al., 2008).

### 3.3. 회분식 실험(Batch-Test)

초음파 출력 세기를 선정하기 위한 1단계 회분식 실험은 20~200 W 범위로 20 W씩 증가시켜 실험을 진행하였다. 그 결과 비소, 카드뮴, 납 모두 출력의 세기가 강할수록 높은 탈착효과를 보였다. 따라서 본 실험에서의 최적 초음파 출력 세기는 200 W로 선정하였다(Fig. 5).

1단계에서 도출된 초음파 출력 200 W의 세기를 이용하여 각 반응시간에 따른 최적 중금속 추출효율을 선정하기 위한 2단계 회분식 실험의 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 각 반응시간 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120 min 간격으로 실험을 진행한 결과 비소, 카드뮴, 납 모두 반응시간 0~10 min 까지는 매우 급격하게 증가하였으나 30 min 이후부터는 시간에 관계없이 일정한 탈착량을 나타내었다. 이는 실험 초반까지 초음파 추출 시 발생하는 기포에 의한 물리적 탈착이 급격히 진행되다 30 min 이후로 캐비테이션 강도의 감소와 정제파가 제대로 전달되지 않기 때문에 30 min 이후부터는 더 이상 탈착이 되지 않는 것으로 사료된다. 따라서 2단계 회분식 실험에서의 최적 반응시

**Fig. 6.** The removal results for As, Cd and Pb versus reaction time.**Fig. 7.** The removal results for As, Cd and Pb versus soil weight.

간은 30 min으로 선정되었다.

선행된 1, 2단계 회분식 실험으로부터 도출된 초음파 출력세기 200 W, 반응시간 30분의 조건으로 본 실험에 사용할 오염토양의 양을 선정하기 위한 3단계 회분식 실험의 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 실험결과, 토양의 양이 가장 적은 100 g에서 매우 높은 탈착율을 보이며 점차 토양의 양이 많아질수록 그 효율은 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그러나 동전기 정화 시 시료충진조에 일정한 토양의 양이 충진되지 않으면 전해액과 토양에 원활한 전기이동이 일어나지 않을 것을 고려하여 최적 오염토양의 양은 500 g으로 결정하였다.

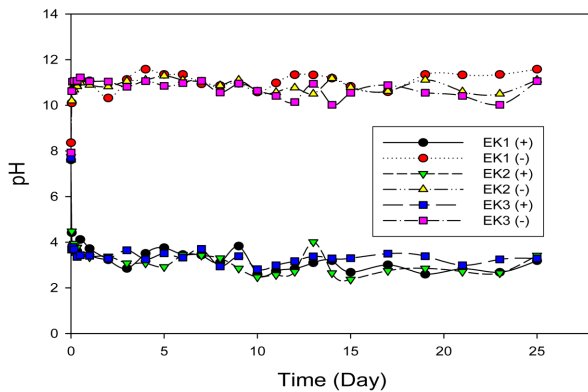


Fig. 8. pH values of EK1, EK2 and EK3 measured during 25 days.

### 3.4. 동전기 정화 실험(Bench-Scale)

#### 3.4.1. 전해액 pH 모니터링

동전기 장치가 운행됨에 따라 장치 내 양 극에서는 전기 분해 현상이 일어나고, 때문에 양 극의 pH가 변화하게 된다. 이러한 pH 변화 정도의 양상을 파악하기 위하여 양 극의 pH를 측정하였다. 실험 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 세 장치 모두 운행 초기부터 양극부의 산성화와 음극부의 염기화가 급격하게 진행되었음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 실험시작과 동시에 양 쪽 전극에서 발생하는 전기에 의해 전해액과 토양 내에 전기 분해 현상이 일어나게 되고 이 때문에 양 극의 pH가 변화하게 되는 것을 알 수 있다. EK1~3 모두 같은 전해액을 사용하였고 전해액 주입 속도도 일정하므로 세 운전조건에서의 pH 변화 차이점은 거의 없는 것을 알 수 있다. 즉, 세 장치 모두에서 원활한 전기분해가 일어나고 있는 것을 확인할 수 있다.

#### 3.4.2. 전해액 EC 모니터링

시간에 따른 EC 모니터링 결과를 Fig. 9에 나타내었다. EC 모니터링 결과, 전기전도도 변화는 EK2와 EK3에서 높은 전기전도도를 나타내고 있다. 이는 시간이 갈수록 등차적으로 증가하지는 않지만 꾸준히 증가하는 것을 나타내는데 이는 초음파에 의한 영향이라고 볼 수 있다. EK2의 경우 초기 하루까지 급격한 전기전도도 상승을 보였다. 이는 미리 전처리로 진행된 초음파 추출에 의해 모래에 붙어있는 중금속 이온의 탈착과 초음파의 물리적 현상에 의해 사질토가 분해되어 미세토로 변형되어 탈착되었을 것으로 예상된다. 하루 이후에는 일정하게 유지하다가 5일 이후부터는 급격하게 상승하는데 이는 탈착되어 나온 중금속 이온이 동전기적 현상에 의해 전기영동 현상을 나

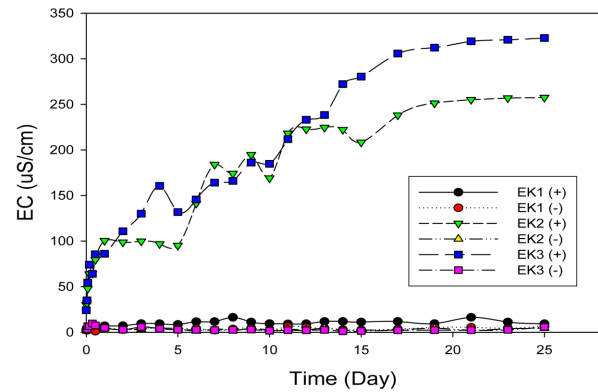


Fig. 9. EC values of EK1, EK2 and EK3 measured during 25 days.

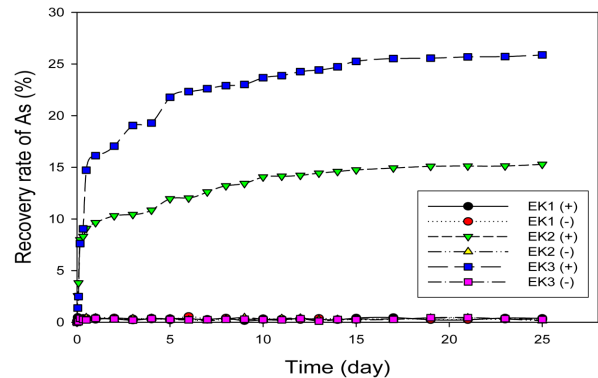


Fig. 10. Recovery rate of As from soil to electrolytes for EK1 through EK3.

타내어 양극부로 이동, 제거 될 것으로 예상된다.

EK3 역시 동전기 정화 시작과 함께 초음파 추출이 진행되기 때문에 EK2와 비슷한 원인에 의해 전기전도도가 상승했을 것으로 판단된다.

#### 3.4.3. 전해액 오염물질 농도 모니터링

비소의 경우 EK2와 EK3에서는 장치 운행 시작과 동시에 급격한 정화효율을 나타내었다(Fig. 10). 실험시작 후 1일 경과시까지 EK2는 8%, EK3는 15%의 효율을 나타내었다. 반면 EK1의 경우 거의 정화가 되지 않은 것으로 나타났다. 이는 EK2와 EK3에 적용된 초음파 추출에 의한 영향으로 EK2의 경우 초음파 추출이 전처리로 선행되었기 때문에 미리 추출되어진 오염물질이 전해질로 이동되었고 EK3 역시 실험시작과 함께 진행된 초음파 추출로 인해 토양 내 오염물질이 탈착되어 전해질로 이동된 것으로 사료된다. 그 이후로 EK2는 저감효율이 급격히 낮아지면서 최종 모니터링 결과 약 13%의 효율을 나타내었으



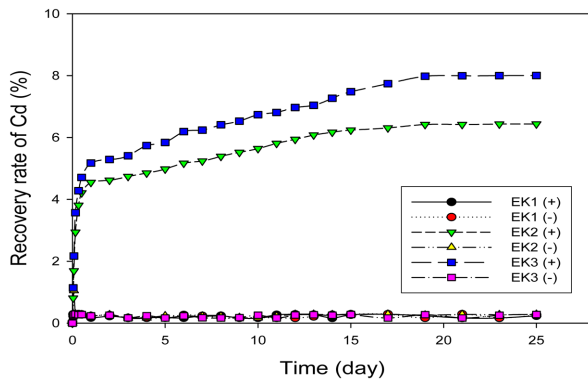


Fig. 11. Recovery rate of Cd from soil to electrolytes for EK1 through EK3.

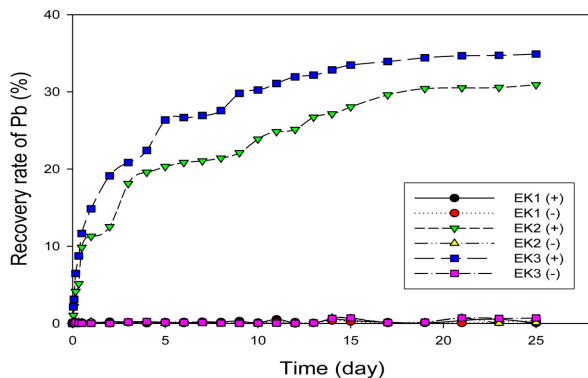


Fig. 12. Recovery rate of Pb from soil to electrolytes for EK1 through EK3.

며, EK3의 경우 모니터링 5일째까지 증가하다 그 이후로는 저감효율이 낮아지면서 최종 모니터링 결과 약 25%의 효율을 나타내었다. EK1은 실험시작부터 모니터링 종료 시까지 약 1%로 거의 정화가 되지 않은 것으로 나타났다.

카드뮴도 비소와 비슷한 경향을 나타내었다(Fig. 11). EK2의 경우 모니터링 종료 시까지 약 6%의 저감효율을 나타내었으며, EK3의 경우 약 8%의 정화효율을 나타내었다. EK1은 0.2%로 거의 정화가 되지 않은 것으로 나타났다.

납 역시 다른 오염물질들과 마찬가지로 세 번째 장치의 양극으로 가장 많이 이동, 제거됨을 알 수 있었다(Fig. 12). 운행이 종료된 25일 경, EK2는 약 29%, EK3에서는 약 33% 가량이 저감된 것을 확인하였다. 납의 경우 비소와 마찬가지로 EK2와 EK3에서 실험시작과 동시에 하루까지는 급격한 저감효율을 나타내었고, 그 이후부터 5일까지 증가하다가 5일 이후로부터 모니터링 종료 시까지 저감효율이 급격히 낮아진 것을 확인할 수 있었다.

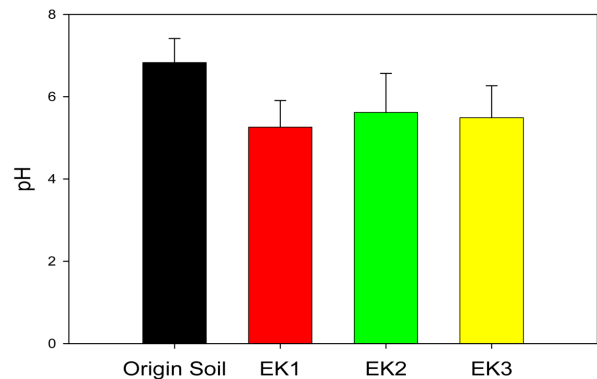


Fig. 13. Variation of pH after electrokinetic remediation.

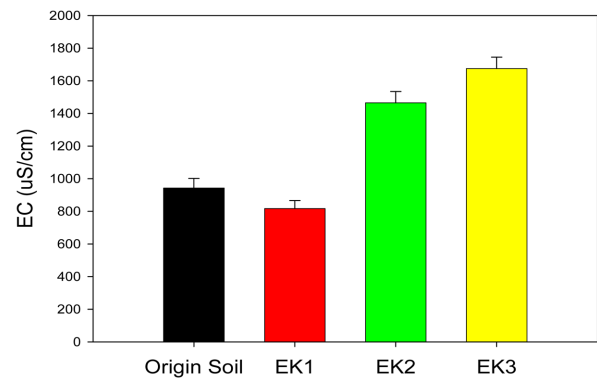


Fig. 14. Variation of EC after electrokinetic remediation.

### 3.5. 동전기 운행 종료 후 사질토 분석

#### 3.5.1. 물리·화학적 특성 분석

초음파 추출과 함께 동전기 정화를 수행함에 따라 사질토의 물리·화학적 특성이 변화될 것을 예상, 이에 대한 분석을 수행하였다. 먼저 pH의 경우 최초의 사질토와 비교하여 세 장치 모두 낮은 값을 나타내었다(Fig. 13). 이는 동전기 정화에 의해 발생한 양극에서의 수소이온의 증가에 따라 토양 pH가 낮아진 것으로 판단된다. EC의 경우 EK1을 제외한 EK2와 EK3에서 초기 전기전도도에 비해 높은 값을 나타내었는데 이는 초음파 추출에 의해 탈착된 오염물질이 전해질로 이동되면서 토양 내 전기전도도 역시 증가한 것으로 사료된다(Fig. 14). CEC의 경우, 원토양에 비하여 모두 낮은 값을 나타내었다(Fig. 15). 이는 동전기 정화에 의해 제거된 오염물질이 대부분 양이온인 중금속임에 따라 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다. TOC의 경우 동전기 현상이 진행된 세 장치 모두에서 감소한 현상을 볼 수 있다(Fig. 16). 이는 동전기



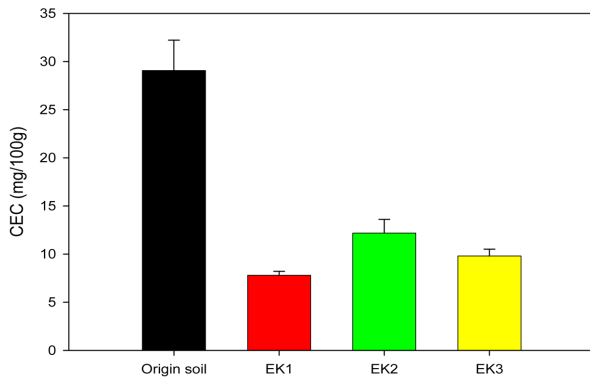


Fig. 15. Variation of CEC after electrokinetic remediation.

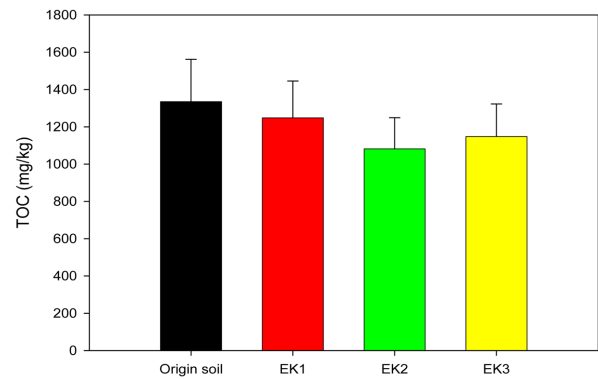


Fig. 16. Variation of TOC after electrokinetic remediation.

Table 6. Final recovery rate of contaminants in EK1 to EK3

(Unit : %)

Classification		Contaminants in electrolytes (%)		Contaminants Residues in sandy soil (%)	Total Recovery Rate
		Anolyte (+)	Catholyte (-)		
EK1	As	0.37	0.27	87.19	87.83
	Cd	0.23	0.27	86.44	86.94
	Pb	0.04	0.36	91.13	91.53
EK2	As	15.28	0.14	79.71	95.13
	Cd	6.44	0.28	89.16	95.88
	Pb	30.92	0.12	61.93	92.97
EK3	As	25.87	0.27	71.27	97.41
	Cd	8.00	0.28	86.38	94.66
	Pb	34.90	0.71	64.69	100.30

현상 중 전기삼투 현상에 의해 유기물이 전해액과 함께 용출되면서 배출되었을 것으로 사료된다.

### 3.5.2. 중금속 오염도 특성 분석

Table 6은 전해액과 토양의 오염물질 잔류량을 측정하여 Mass Balance를 측정한 값이다. 동전기 운행중 발생한 전해액과 운행 종료 후 남아있는 토양의 오염물질 잔류량을 측정하여 오염물질 회수율을 측정된 결과 EK1의 경우 다른 장치에 비하여 오염물질 회수율이 높지 않은 것으로 나타났다. EK2와 EK3의 경우 모두 90%가 넘는 오염물질 회수율을 나타내었다. EK3의 납을 제외한 나머지 모두 100%에 도달하지는 못하였는데 이는 실험적 오차 및 문헌에 대한 고찰이 필요할 것으로 판단된다.

또한, 동전기 정화가 종료된 후 각 장치의 남아있는 토양에 대한 비소의 연속추출 시험결과는 Fig. 17과 같다. 원토양 대비 EK1의 경우 1단계와 2단계의 존재형태가 비교적 많이 늘었지만 3단계와 4단계의 경우 많이 변하지 않은 것으로 나타났다. 초음파가 적용된 EK2와 EK3의

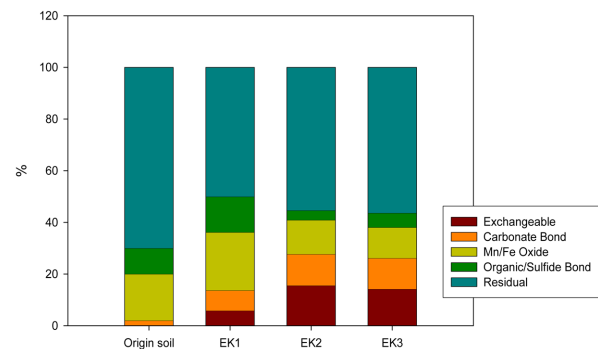


Fig. 17. The results of sequential extraction of As after electrokinetic remediation.

경우 1단계는 약 15%, 2단계는 12% 정도로 원토양에 비하여 매우 높은 함량을 나타내었다. 이는 초음파 추출에 의해 오염물질의 탈착 시 초음파에 의한 물리적 강도에 의해 잔류성 형태에서 쉽게 용출될 수 있는 1단계인 이온교환형태 및 2단계인 탄산염 결합형태로 변환 것으로 판단된다. 따라서 동전기 정화 실험시 초음파 추출 초반 매우 높은 제거효율을 나타낸 것도 토양의 존재형태가 변

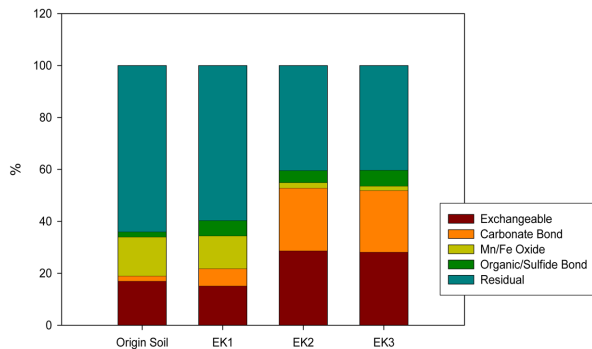


Fig. 18. The results of sequential extraction of Cd after electrokinetic remediation.

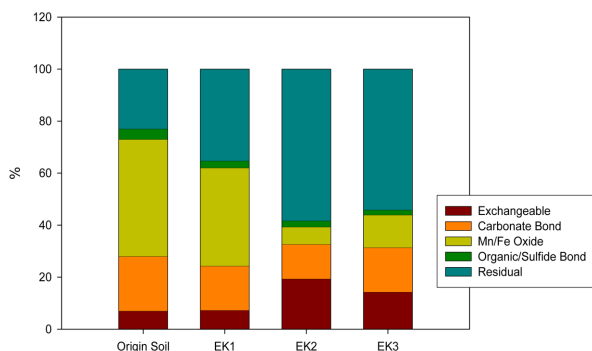


Fig. 19. The results of sequential extraction of Pb after electrokinetic remediation.

화 되어 오염물질의 탈착이 수월하였을 것으로 사료된다. 카드뮴의 연속추출 결과는(Fig. 18) 비소와 마찬가지로 EK2와 EK3에서 1단계와 2단계의 함량이 매우 높아진 것을 확인할 수 있다. 그러나 동전기 정화 효율적 측면에서 보았을 때, 카드뮴의 존재형태가 1, 2단계가 다수 존재할 경우 매우 높은 정화효율을 예상할 수 있지만 실제로 본 실험에서는 카드뮴의 경우 매우 낮은 정화효율을 나타내었다. 이러한 결과는 좀 더 문헌적 고찰을 통해 파악해 보아야 할 것으로 사료된다. Fig. 19는 납의 연속추출 결과를 나타낸 그림이다. 비소와 카드뮴과 마찬가지로 1, 2 단계 형태의 함량은 늘었지만 3단계에서 급격하게 줄어들고 동시에 5단계인 잔류성 형태가 매우 높아진 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

동전기 장치 운행 종료 후 분석된 결과 및 고찰을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 동전기 정화 실험에서는 초음파 추출에 의한 중금속

제거효율을 명확히 확인할 수 있었다. 특히, EK2와 EK3는 대조군으로 사용된 EK1과는 다르게 실험 시작과 동시에 많은양의 오염물질 제거량을 나타내었고, 그 이후에도 점진적으로 제거효율을 나타내었다. 이러한 결과는 초음파 추출에서 발생하는 캐비테이션 현상으로 인해 발생한 초음파 기포가 토양과 충돌하며 토양 내 함유하고 있는 오염물질을 탈착시키고, 또한 사질토양의 분쇄작용에도 영향을 미쳐 실트질 및 점토질 토양으로 분쇄되어 비표면적이 크고 투수성이 낮은 조립질토양이 발생하여 동전기적 현상에 좀 더 유리하게 적용하였을 것으로 판단된다.

2. 처리효율에서는 비소가 25%, 카드뮴 8%, 납 33%의 효율을 나타내었는데 비교적 낮은 정화효율로 연구 초기에 기대했던 정화효율에는 다소 떨어지는 결과가 나타났다. 이는 초음파 추출 및 동전기 정화 모두 물리적 처리 방법으로 두 공법에서 처리할 수 있는 정화한계가 존재하여 효율이 높지 않은 것으로 사료된다. 기존의 동전기 정화 연구를 보면 킬레이트제 및 화학약품을 전해질로 사용하여 높은 정화효율을 보인 연구사례가 많지만 종료 후 토양 및 전해액의 화학적 특성으로 인해 후처리에 많은 어려움이 있을 것으로 나타났다. 반면 본 연구에서는 다소 낮은 처리효율이지만 운전 종료 후 전해액 및 토양의 처리에 있어서 비교적 수월할 것으로 예상된다.

3. 동전기 정화 종료 후 남아있는 토양에 대하여 오염물질 존재형태 별 특성분석 실험을 실시한 결과, 초음파 추출 전/후에 따른 존재형태 별 특성에는 변화가 있었다. 특히, 기존 원토양과 대비 1, 2단계 존재형태의 함량이 많아졌다. 이는 초음파 추출에 의해 오염물질의 탈착 시 초음파에 의한 물리적 강도에 의해 잔류성 형태에서 쉽게 용출될 수 있는 1단계인 이온교환형태 및 2단계인 탄산염 결합형태로 변환한 것으로 판단하였다. 하지만 카드뮴의 경우 1, 2단계 존재형태가 많음에도 불구하고 본 실험에서의 정화효율은 매우 떨어졌으며 납의 경우, 1, 2단계가 많아진 대신 초음파 추출 후 5단계 잔류성 형태의 비율도 높아진 것으로 나타나 존재형태 별 특성 분석에는 좀 더 문헌적 고찰이 필요할 것으로 사료되었다.

#### 사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업”으로 지원받은 과제(173-092-014)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Baek, K.T., 2007, Electrokinetic Remediation: Research Status and Case Study, *Proceedings of the Korean Environmental Agriculture in fall*, Gyeong-Ju, Korea, p. 37-45.
- Cho, S.H., Son, Y.G., Nam, S.G., Cui M.G., and Kim, J.H., 2010, The Effect of Ultrasound Application to Anionic/Non-ionic Surfactant Aided Soil-washing Process for Enhancing Diesel Contaminated Soils Remediation, *J. Environ. Sciences.*, **19**(2), 247-254.
- Choi, H.E., Roh, G.H., Jang, H.C., Kim, D.Y., Jung, B.G., An, Y.H., and Sung, N.C., 2008, Remediation of diesel-contaminated soil by ultrasonic, microwave and hydrogen peroxide processes and its leaching characteristics of heavy metals, *Proceedings of the Korea Society of Waste Management in spring*, Sun-Cheon, Korea, p. 96-98.
- Chung, H.I., 2004, Removal of Heavy Metal and Organic Substance in Contaminated Soils by Electrokinetic and Ultrasonic Remediation, *J. Soil & Groundwater Env.*, **19**(3), 83-91.
- Elsayed-Ali, O. H., Abdel-Fattah, Tarek., and Elsayed-Ali, H.E., 2011, Copper cation removal in an electrokinetic cell containing zeolite, *J. Hazard. Mater.*, **185**(2-3) 1550-1557.
- Han, S.J., Kim, B.I., and Kim, S.S., 2004, The Characteristics of Electrokinetic Remediation of Nature Soil according to Flushing Solutions, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**(4), 467-474.
- Hwang, S.S., 2004, Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil by Soil Washing and Sonication, Unpublished doctoral dissertation, Kon-Kuk Univ., 43-46.
- Virkutyte, J., Sillanpaa, M., and Latostenmaa P., 2002, Electrokinetic soil remediation - critical overview, *Sci Total Environ.*, **298**(1-3), 97-121.
- Kim, D.Y. and Kim, J.K., 2004, The Soil Contaminate and Restoration Technology by Arsenic, *J. Life Science and Natural Resources Research*, **12**(1), 103-119.
- Kim, S.S., Kim, B.I., Han, S.J., and Kim, J.H., 2004, The Effect of Flushing Solutions on Electrokinetic Remediation of Ferrous Soil Contaminated by Lead, *J. Soil & Groundwater Env.*, **9**(1), 54-62.
- Korean Society of Soil and Groundwater Environment, 2001, Soil Environmental Engineering, 1st Press, Hyangmun, Seoul, 123-138 p.
- Lee, M.H., 2007, Migration of Ionic Species through Sandy Soil by the Effects of Electrokinetics, *Korea Soc. Waste Manage.*, **24**(2), 125-133.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**(7), 844-850.
- Sah, J.G. and Chen, J.Y., 1998, Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils, *J. Hazard. Mater.*, **5**, 301-315.