

Kaolin 토양에 대한 동전기적 제염기술 적용 연구

원휘준, 안병길, 김계남, 이철용, 이병직, 오원진
한국원자력 연구소
대전시 유성구 덕진동 150번지

요 약

Cs⁺ 이온으로 오염된 kaolin 토양에 대한 동전기적 토양제염 연구를 수행하였다. 실험실 규모의 제염장치를 제작하여 계의 pH, 전류 및 전압 변화를 측정하였으며 전압 변화에 따른 전기삼투 흐름속도의 변화와 산 전선의 이동속도 변화를 조사하였다. 일정시간에서, Cs⁺ 이온의 제거량은 계에 걸어준 전압에 비례하여 증가하였고 실험으로 부터 구한 본 계의 electroosmotic permeability coefficient (K_e)는 $4.27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이다.

1. 서 론

토양에 설치한 전극 사이에 직류 전기장을 적용하는 방법이 혁신적인 현장 제염기술로 부각되고 있다[1,2]. 토양내 액체 상태의 오염물은 전기장에 의해 전극으로 이동된 후 제거된다. 이 방법은 아직 개발 초기 단계로서 대부분의 연구는 실험실에 한정되어 수행되고 있으나 파일럿 규모의 실험도 미국등을 중심으로 제한적으로 수행되고 있다[3]. 전기장에 의해 오염물이 이동되는 주요 반응기구로는 전기이동, 전기삼투, 전기영동이 있다. 전기이동은 하전된 이온이 전기장에 의해 용액 내에서 이동하는 것이다. 전기삼투는 전기영동과 정 반대되는 현상으로 하전된 고체표면의 액체가 전기장에 의해 이동하는 현상을 의미한다. 그러므로, 동전기적 토양제염 기술의 장점은 전극의 극성을 변화시킴에 의해 전기삼투흐름의 방향을 바꿀 수 있는 것이다.

국내 원자력 관련 시설의 수와 가동 연수가 증가하고 있는 점을 감안할 때, 이들을 안전하게 운전하여야 할뿐만 아니라 수명이 다한 시설을 해체한 후 부지를 환경에 노출될 수 있도록 청정화시킬 수 있는 기술이 확보되어야 한다. 또한, 방사능/유기 화합물에 의해 오염된 토양의 제염 기술은 오염 사고 발생시 효과적으로 환경을 복원시킬 뿐만 아니라 발생하는 방사성 폐기물의 양을 저감하는 효과도 있다.

본 연구에서는 주요 방사성 핵종인 Cs⁺ 이온으로 오염된 토양을 모사한 후 동전기적 제염기술을 적용하여 제염계에 대한 동전기적 특성 및 제염 기구를 파악하였다.

2. 실험

2-1. 시약

Cesium chloride(CsCl) 는 Merck 사의 GR 급 시약을 사용하였으며 화학식량은 168.36 이다. 지시약은 Bromophenol blue(C₁₉H₁₀Br₄O₅S) 와 Phenol red(C₁₉H₁₄O₅S)의 혼합용액을 사용하였는데 Bromophenol blue는 Showa Chemicals Inc. 의 특급 시약으로 화학식량은 669.97, Phenol red는 Junsei Chemical Co. 의 특급시약으로 화학식량은 354.38 이

다. Kaolin은 Showa chemicals Inc. 의 1급 시약을 사용하였으며 화학적 조성 및 물성을 표 1, 2에 수록하였다.

2-2. 실험절차

0.01 M Cs⁺ 용액 100 ml, 150 g 의 Kaolin, 5 ml 의 지시약(Bromophenol blue와 Phenol 혼합용액)을 혼합한다. 균일하게 혼합된 토양시료를 tapping 하면서 전기 cell 내에 채운다. 전기 cell에 전원을 넣은 후 전압 조절기로 일정 전압에 도달하도록 한다. 시간 경과에 따른 전기삼투 유출액의 부피 및 pH를 측정하고 토양 표면에 나타나는 산, 염기 전선을 cell 표면에 그린다. 여과지와 원심분리기를 사용하여 유출액에 존재하는 미세 입자를 제거/회석한 후 Cs⁺ 이온의 농도를 분석한다. 72 시간이 경과되면 실험을 종료한다. 전기 cell로부터 토양을 빼내어 pH를 측정하고 건조 후 길이 별로 절단하여 토양내에 존재하는 Cs⁺ 이온의 농도를 분석한다.

2-3. 실험장치

동전기적 방법에 의해 실험실적으로 오염토양을 제염하기 위한 실험장치의 개략도를 그림 1에 도시하였다. 전류, 전압 및 음극액 pH가 실시간으로 측정된다.

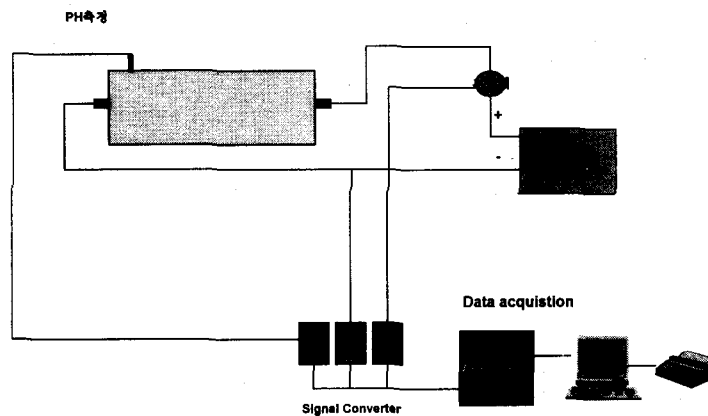


Fig. 1. 동전기적 토양제염실험 장치 개략도

3. 결과 및 고찰

3-1. 시간 경과에 따른 전류 및 전압 변화

토양중 pH 변화의 민감도를 완화하기 위해 외부 전극(Ti plate)과 토양에 접촉하는 전극(stainlee steel 망) 사이에 증류수를 넣어서 사용하였다. 그러므로, 외부 전극과 토양 전극 사이에는 전압 차이가 발생한다. 시간 경과에 따른 토양에 걸리는 전압과 전류 변화를 그림 2에 도시하였다. 반응 초기, 토양에 걸리는 전압이 낮지만 시간이 흐를수록 전압 및 전류가 빠르게 증가하다가 15분이 경과되면 그 증가경향이 완만해진다. 외부 전압이 40 V 일 때, 60 분이 경과된 후 토양에 걸리는 전압이 30 V(전기장 1.5 V/cm)에

도달하며 전류는 1.8 mA 이다. 토양에 걸리는 전압을 계속 30 V 로 유지하기 위해 외부 전압을 조절하였는데 ± 1 V 의 오차 범위내에서 조절이 가능하였다.

3-2. 시간 경과에 따른 전기삼투 흐름속도 변화

토양에 전압을 걸어주면 음으로 하전된 토양표면과 접촉하고 있는 물은 양전하를 띄며 음극으로 흐르게 된다. 이러한 전기삼투 흐름 속도(U_{eo})는 식 (1) 과 같이 Helmholtz-Smoluchowski 관계식으로 주어진다.

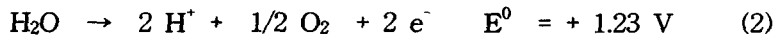
$$U_{eo} = \epsilon \zeta E / \mu \quad (1)$$

여기서, ϵ 는 용액의 유전율, ζ 는 토양의 표면전위, E 는 전압, μ 는 용액 점도이다. 용액의 유전율과 점도, 토양의 표면전위가 일정하면 전기삼투 흐름 속도는 토양에 걸리는 전압에 정비례하여 변하게 된다. 그림 3은 토양을 통한 전기장이 1.5 및 2 V/cm(30 및 40 V) 일 때 전기삼투 현상에 의해 토양층을 통해 흘러나온 유출액의 누적 부피를 시간 경과에 따라 도시한 것이다. 실험 초기 15 시간의 누적 유출량은 시간 경과에 정비례하여 증가하나 그 이후에는 기울기가 감소하는 경향을 나타낸다. 초기 15 시간 동안의 직선성으로부터 구한 본 계의 electroosmotic velocity는 1.5 V/cm 일 때 1.04×10^{-4} cm/s, 2.0 V/cm 일 때 1.38×10^{-4} cm/s 이다. 이 값으로부터 구한 본 계의 electroosmotic permeability coefficient (K_e)는 4.27×10^{-6} cm²/V.s 이며 Georgia kaolinite 계를 사용하여 얻은 결과($\sim 10^{-5}$ cm²/V.s) 와 유사하다[4].

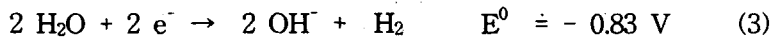
3-3. 시간 경과에 따른 acid/base front 이동

물로 포화된 토양에 전압을 걸어주면 다음의 전기분해반응이 진행된다.

양극 반응:



음극 반응:



상기 반응으로 발생된 수소이온과 수산이온은 전기장에 의해 이동되거나 확산된다. 전기장에 의한 이동의 주요 반응기구는 electromigration 및 electroosmotic flow 이다. 토양에 걸리는 전압이 30 V일 때 시간 경과에 따른 acid 및 base front 의 이동거리를 그림 4에 도시하였다. 실험초기에는 acid 및 base front의 이동 속도가 빠르다가 11 시간이 경과된 후에는 서서히 감소되는 것으로 나타났다. 또한 base front 의 이동속도가 acid front 의 이동속도에 비해 먼저 감소된다. Bromophenol blue 가 pH = 3 이하에서는 노랑, phenol red 가 pH = 8.4 이상에서는 붉은색으로 변화된다는 점을 감안할 때, base front 의 이동속도가 먼저 포화된 이유는 acid front 와 base front가 만나기 전에 여분의 수소이온이 수산이온을 중화시켰기 때문인 것으로 생각된다. 실험 후 10 시간이 경과되었을 때 acid front 는 12 cm, base front 는 5.3 cm 가 이동되었다. 이로부터 유효 ionic mobility의 실험치를 구하면 수소이온에 대해 2.22×10^{-3} , 수산이온에 대해 9.8×10^{-4} cm²/Vs 이다.

Electromigration 에 의해 토양내에서 이동되는 이온의 유효 ionic mobility는 이론적으로 Nernst-Townsend-Einstein 관계식을 통해 구할 수 있다. 무한 희석시 수소이온의 이동도는 $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 수산이온의 이동도는 $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이다. 이를 토양에 대한 porosity(0.6)와 tortuosity factor(0.35)의 일반치들[4] 적용하여 구한 유효 ionic mobility는 수소 이온에 대해 7.6×10^{-4} , 수산이온에 대해 $4.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로서 실험치가 이론치에 비해 높다. 그 이유는 본 실험의 tortuosity factor가 이론치에 비해 크기 때문이다. 이론적으로 acid front 의 이동속도는 base front 에 비해 1.7 배 커야 하나 실험치는 약 2.3배 큰 것으로 나타났다. 이는 전기삼투 흐름, 토양 자체의 완충능력 및 transference number 차이와 같은 복합적 인자에 기인한 것으로 여겨진다. 즉, 수소이온의 electromigration 과 electroosmotic advective flow 는 음극쪽을 향한 동일 방향으로 진행하지만 수산이온의 electromigration은 electroosmotic advective flow 에 비해 반대방향이다. 그리고, 실험 초기 토양의 pH 가 4.3 이었는데 음극에서 생성된 수산이온은 토양에 흡착된 수소이온과 중화되는 반응도 진행되었을 것이다. 한편, 토양중에 존재하는 Cs^+ 이온과 수소이온의 electromigration 에 대한 경쟁반응 혹은 초기에 첨가된 Cl^- 이온과 수산이온사이의 경쟁반응과 같은 복합적인 인자에 의한 것으로 판단된다.

본 계에 대한 초기 K_e 값은 $4.27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 이며 수소이온의 확산계수 ($9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) 와 수산이온의 확산계수 ($5.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) 는 electromigration에 의한 이동치에 비해 상대적으로 크게 작으므로, 전기장 하에서 수소이온 및 수산이온의 이동에 영향을 미치는 주요 인자는 electromigration 으로 여겨진다.

3-4. Cs^+ 이온에 대한 제거능

10, 20 V (0.5, 1 V/cm 전기장)의 전압에서 72 시간동안 제염 실험을 수행한 후, 토양중에 남아있는 Cs^+ 이온의 농도를 XRF 로 분석하였다. 제염된 토양을 음극으로부터 3 cm 간격으로 나누어 각 거리에서 토양중에 존재하는 Cs^+ 이온의 농도를 측정하였으며 이를 그림 5에 도시하였다. 10 V 전압에서 72 시간이 경과한 후 음극으로부터 18 cm 이상 떨어진 지역(양극 부근)에서 Cs^+ 이온은 검출되지 않았다. 특히, 20 V 의 전압을 72 시간 걸어주었을 때 음극으로부터 15 cm 이상 떨어진 지역에서도 Cs^+ 이온은 검출되지 않았다. 그리고, 20 V 에 비해 10 V 일 때 토양내 모든 부분에서 Cs^+ 이온이 많이 남아 있었다. 전기이동(electromigration)에 의한 이온의 이동속도는 걸어진 전압 및 이온의 전하수(z) 에 비례하며 다음의 식으로 주어진다.

$$U_{em} = vzFE \quad (4)$$

여기서, v 는 이온의 이동도(mobility), F 는 패러데이 상수이다. 토양에 걸리는 전압이 커짐에 따라 Cs^+ 이온의 이동이 보다 용이하게 된다. 일반적으로, 양이온 혹은 양으로 하전된 화학종들은 음으로 하전된 점토 표면에 강하게 이끌려 흡착된다. 토양층으로 부터 이들 오염물을 제거하기 위해서는 탈착과 이중층에 존재하는 이온들의 이동이 필요하다. 양극에서 전기분해 반응에 의해 발생된 수소이온이 시편을 가로질러 통과함에 따른 토양의 산성화는 Cs^+ 이온의 탈착을 용이하게 만든다. 흡탈착 반응 기구는 점토표면의 전하 밀도, Cs^+ 이온 농도, 토양내 유기물 및 탄산이온의 존재 여하에 의존하게 된다. 그리고 pH 값의 감소와 관련된 $[\text{H}^+]$ 의 증가는, 토양 형태에 따라 변화되는 양만큼에 의해 Cs^+ 이온을 탈착시키게 되며 탈착된 Cs^+ 이온은 음극으로 향하게 된다. 본 실험에서 제거된

Cs⁺ 이온을 계산하기 위해, 각 두께별(3cm) 농도의 평균치를 구하여 이를 전체로 환산한 후 오염시킨 총 Cs⁺ 이온의 양과 비교하였다. 10 V 의 전압에서 72 시간 제염실험을 수행한 후에는 총 첨가한 Cs⁺ 이온의 29.1 %, 20 V 의 전압에서는 53.04 % 가 제거되었다. 제염 실험중 음극을 통해 흘러나온 유출액에 존재하는 Cs⁺ 이온의 농도를 AA 로 분석하였다. 시간별 유출액에 존재하는 Cs⁺ 이온의 농도를 그림 6 에 도시하였다. 20, 30, 40 V 모두에 대해 시간 경과에 따라 Cs⁺ 이온의 농도가 증가하다가 일정시간이 지나면 감소하는 것으로 나타난다. 40 V 일 때, 농도가 최대점에 도달하는 시간이 빠르며 전압이 감소됨에 따라 최대점에 도달하는 시간이 늦는 것으로 나타난다. 그리고, 20 V 의 전압이 걸렸을 때 22 ~ 42 시간 사이에 유출액의 농도가 가장 높은데 이는 Cs⁺ 이온이 많이 제거되었던 것이 아니라 이 시간 영역에서 유출액의 부피가 30, 40 V 에 비해 적었기 때문이다. 그러나, 30 및 40 V 에서는 그림 3 에 나타난 바와 같이 전압 증가에 따라 전기삼투 흐름도 일정하게 증가하며 용액내 농도도 증가하는 경향을 보인다. 유출액에 존재하는 Cs⁺ 이온의 농도에 유출액의 부피를 곱하여 전체 첨가해준 Cs⁺ 이온의 양과 비교해본 결과 30 V 에서 72 시간 동안 제염을 수행함에 의해 73 %, 40 V에서 80 % 이상이 제거된 것으로 나타났다.

4. 결 론

Cs-137 이온으로 오염된 토양 제염연구의 전 단계로 비 방사성 Cs⁺ 이온으로 토양을 오염시킨 후 동전기적 제염 특성을 살펴보았다. 일정시간에서, Cs⁺ 이온의 제거량은 계에 걸어준 전압에 비례하여 증가하였으며 40 V에서 72시간 동안 동전기적 제염기술을 적용한 결과 80 % 이상이 제거된 것으로 나타났다. 특히, 토양을 통해 흐르는 전류밀도가 작고 토양 제염을 위해 특별히 첨가되는 화학제가 없으므로 본 기술은 저렴하고 안전하게 Cs-137 이온으로 오염된 토양을 청정화하는데에 도움을 줄 것이다.

참고문헌

1. R. E. Hicks and S. Tondorf, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 12, pp. 2203-2210 (1994).
2. G. Denisov, R. E. Hicks and R. F. Probstein, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 178, pp. 309-323(1996).
3. Y. B. Acar and A. N. Alshawabkeh, *J. Geotech. Eng.*, Vol. 122, No. 3, pp.173-185(1996).
4. Y. B. Acar and A. N. Alshawabkeh, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, No. 13, pp. 2638-2647(1993).

표 1. Kaolin 토양의 화학적 조성

화합물	백분율, %
SiO ₂	72.10
Al ₂ O ₃	19.57
Fe ₂ O ₃	0.39
CaO	0.80
MgO	0.54
H ₂ O	0.70
계	100.00

표 2. Kaolin 토양의 물리적 특성

Parameters	Value
수용액 pH	6.8
입도	300 mesh
비표면적	7.01 m ² /g
밀도	0.37 g/cm ³

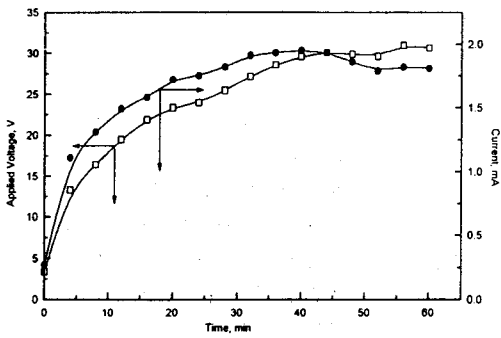


Fig. 2. Double Plot of Voltage and Current against Time.

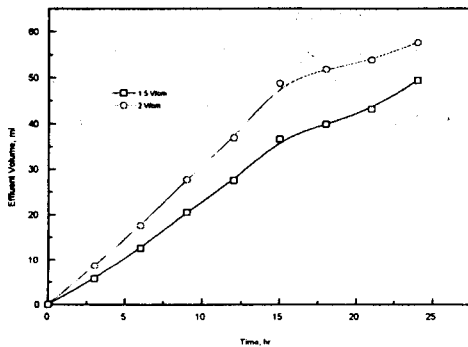


Fig. 3. Accumulated Effluent Volume against Time.

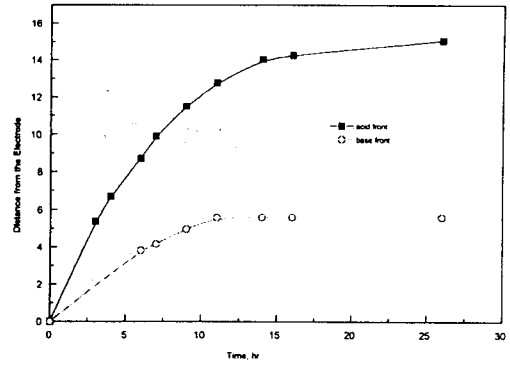


Fig. 4. The movement of Front According to Time [at 30 V].

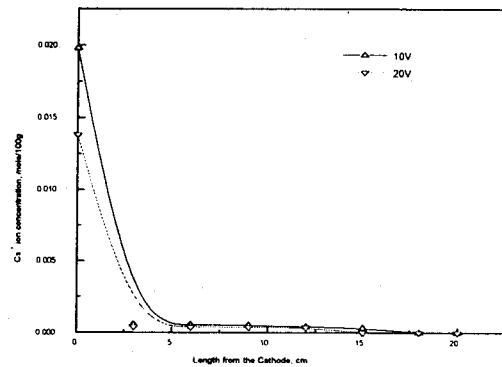


Fig. 5. Change of Cs⁺ ion Concentration According to the Length from the Cathode.

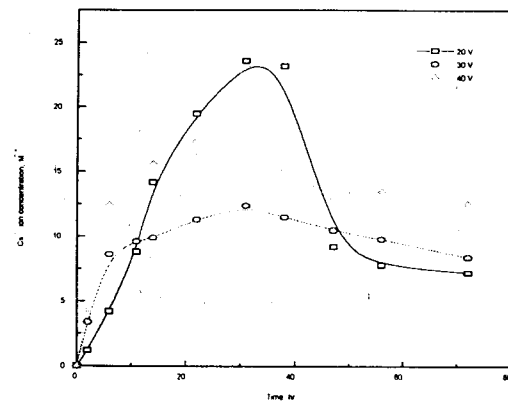


Fig. 6. Cs⁺ Ion Concentration of Effluent against Time.