

## 코발트 오염토양 동전기적 제염

### Electrokinetic Remediation of Cobalt Contaminated Soil

김계남 · 오원진

한국원자력연구소

#### ABSTRACT

After kaolin clay was compulsorily contaminated with  $Co^{2+}$  ion, the remediation characteristics by electrokinetic method were analyzed. Ethanoic buffer was injected in the soil column and  $CH_3COOH$  was continuously inputted in cathode reservoir to restrain the pH elevation. Since pH of the cathode side of the soil column was 4.0 at initial and was restrained by 6.5 at 43.6 hours, Precipitation,  $Co(OH)_2$ , was not formed in the column. Effluent rate increased with time passage and remediation in the column in initial time was mainly controlled by ion migration. 13.1% of total in the soil column was remediated in 10 hours, and the 46.8% of total in 20.8 hours, and the 71.7% of total in 43.6 hours, and the 94.6% of total in 43.6 hours. Meanwhile, the residual concentrations in the column calculated by the developed model were similar to those by experiment.

**Key words** : Electrokinetic remediation, Acetic acid, Soil column, Cobalt, Precipitation

#### I. 서론

동전기적 방법은 수리전도도가 낮은 지역에 적용할 수 있고 처리지역 밖으로 오염물질이 누출되지 않으며 현장과 이송제염 모두 가능하다. 동전기적 방법에 의한 복원에 있어서, 한 쌍의 전극을 오염된 토양 양쪽에 위치시키고 직류전위를 통과시킨다. 토양 내의 방사성핵종은 주로 세가지 현상에 의해 이동된다. 첫째는 전기삼투로 포화된 유체와 오염물질이 전극쪽으로 흐르는 전기동력학적 현상이며, 두번째는 컬럼내의

수압차에 의한 유체와 오염물질의 이동이며, 세번째는 하전된 이온이 전기장내에서 움직이는 전기이동이다. 동전기적방법에 의한 스트론튬이나 코발트 제염시 토양컬럼 내의 pH가 상승하여 침전물을 형성하므로 제염효율이 매우 낮았다. 따라서 본 논문에서는 초산완충액을 사용하여 컬럼내의 pH 상승을 억제시켜 높은 제염효율을 얻기 위한 실험을 시도했다.

본 논문에서는 동전기적 제염 장치를 제작하고 Kaolin Clay 토양을  $Co^{2+}$ 로 오염시켜 컬럼에 주입하고 컬럼 양 쪽 전극에 전압을 가하여 수십 시간 제염시험을 하였다. 컬럼 내의 pH상승을 억제하기 위해 초산완충액을 사용하였다. 제염기간 동안 음극에서의 흘러나오는 유체량, 농도, pH등을 측정하였고, 본 연구를 통해 토양내의 pH가 토양제염에 미치는 영향을 분석했다. 또한, 이 동전기적 토양제염을 모델링하기 위해 새로운 수치모델을 개발하고 모델값과 제염실험값을 비교하여 개발한 수치모델을 검증했다.

## II. 이론 및 모델링

토양에 흡착된 화학종이동에 대한 지배방정식은 아래와 같다.

$$C_i^a = \frac{\rho}{n} K_{di} C_i$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho}{n} K_{di}\right) = - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\epsilon \zeta}{\tau^2 \mu} \nabla \phi - \frac{k_h}{n\mu} \nabla p - v_i z_i F \frac{\nabla \phi}{\tau^2} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} + \sum_{i=1}^N \frac{D_i}{\tau^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

$$\forall k = 1, \dots, M$$

여기서  $K_{di}$ 는 분배계수이다.

## III. 토양제염 실험

큰 용기에 포화 혼합된 Kaolin Clay (Kaolinite + 초산 완충액과 Cobalt ion 용액) 샘플  $150cm^3$ 을 만든다. 이것을 용기에 넣어 토양과 혼합한 후 이 Kaolin Clay에 흡착 평형에 이르도록 용기를 밀폐하여 교반기에 넣고 3일간 교반시킨다. 교반 후 이 포화 토양을 토양제염장치 Column에 조금씩 다져 주입했다. 이때, 컬럼토양 내부에 틈새가 발생하지 않도록 충분히 다져주면서 서서히 Kaolin Clay를 주입했다. 실린더 형태의 토양컬럼은 길이가 20.0 cm 이고, 직경은 2.8 cm이다. 토양컬럼 양쪽 끝에는 여과지가 있고, 컬럼 양쪽의 저수조 내에는 티타늄전극이 위치한다. 토양컬럼의 부피가  $123cm^3$  이고 컬럼을 채운 Kaolin Clay의 무게는 94.8g 이며, 또한, Kaolin Clay를 포화시키기 위해 필요한 0.01 M  $Co^{2+}$  용액 용량을 Kaolin Clay의 밀도 및 공극률에 근거하여 계산한 결과 75.7ml 이었다. 이 토양컬럼의 한쪽은 양극에 다른 한쪽은 음극에 연결되

어 있다. 컬럼토양에 전압경사를 주기 위해 양쪽전극에 40V의 전압을 가해주었고, 이때 전류는 약 0.1 mA를 나타냈다.

pH를 저감하기 위한 방법으로 양극저수조에 0.1M의  $CH_3COOK$  용액을 음극저수조에 0.1M의  $CH_3COOH$  용액을 주입하였다. 토양컬럼 내에는 pH완충액으로써 0.1M  $CH_3COOK$  와 0.1M  $CH_3COOH$  의 혼합물을 주입하였다. 토양제염 실험 수행중 전기삼투에 의해 컬럼내의 용액이 양극에서 음극으로 계속 유동하므로 양극 저수조 윗쪽에 구멍을 내어  $CH_3COOK$  용액을 연속적으로 주입하여 항상 저수조가 가득차도록 했다.

#### IV. 결과 및 고찰

초산 완충액을 컬럼에주입하고, 0.1 M 초산용액을 음극저수조에 계속적으로 주입하면서 토양제염실험을 수행한 결과 컬럼의 14cm 뒤쪽 부분의 pH는 Fig.4와 같이 초기에는 4.0이었으나 실험이 끝나는 43.6 시간 후에는 단지 약 6.5으로 상승하였다. 이와 같이 컬럼 내의 pH가 낮기 때문에  $Co(OH)_2$  는 형성되지 않았다.

토양컬럼 음극쪽 끝에서 나오는 유출수를 채취하여 농도를 측정된 결과 초기로부터 Pore Volume 0.1(13시간 경과)까지 유출수의  $Co^{2+}$  농도는 약0.03 M로 증가했다. 이것은 컬럼내 공극용액의 초기  $Co^{2+}$  농도 0.0056M 보다 약 5배 높은 농도이므로 이온이동에 의해 상당량의  $Co^{2+}$ 이 이동됨을 알 수 있다. Pore Volume 0.1부터 0.5(28시간 경과)까지는 다시 농도가 감소하여 약 0.004 M로 대체로 초기 공극용액 농도 보다 높은 농도를 나타냈다. 그러나 유출농도는 다시 감소하여 Pore Volume 2.0(37시간 경과)까지는 약 0.001 M로 낮아졌고, Pore Volume 2.9(44시간 경과) 까지는 유출농도가 좀더 감소되어 약 0.0004 M이었다.

제염실험 결과 공극용액의 유동속도는 10.0시간까지는 평균  $1.85 \times 10^{-3} cm/min$ , 20.8시간까지는  $3.41 \times 10^{-3} cm/min$ , 31.1시간까지는  $1.45 \times 10^{-2} cm/min$ , 43.6시간까지는  $3.02 \times 10^{-2} cm/min$  로 제염시간이 경과함에 따라 유동속도 및 유출량이 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 1은 토양제염 시간 경과에 따른 토양컬럼 내에 잔류한 총  $Co^{2+}$  농도를 나타낸다. 제염 실험 중에 토양컬럼 내의 pH값이 억제되어 침전이 발생하지 않으므로 제염효율이 높게 나타났다. 즉, 10.0시간 후에는 토양컬럼 내의 초기  $Co^{2+}$  총량의 13.1%가 제염되었고, 20.8 시간 후에는 46.8%가 제염되었다. 또한 30.1 시간 경과 후에는 71.7%가 제염되었고, 43.6시간 후에는 94.6%가 제염되었다..

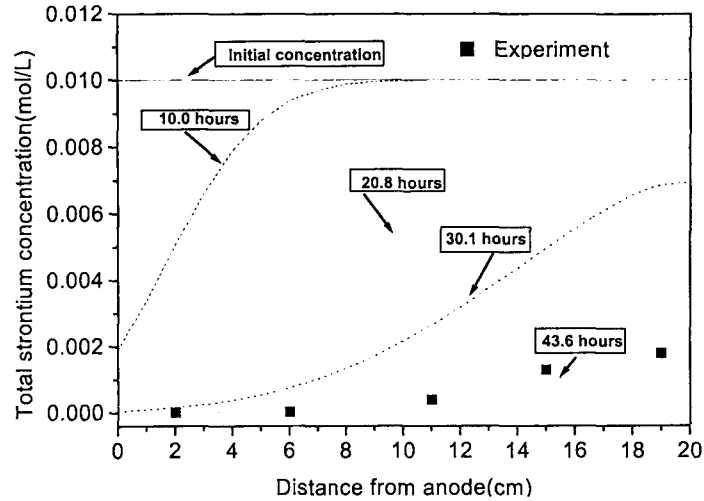


Fig.1. Distribution of total cobalt concentration in soil column versus time

## V. 결론

pH의 상승을 억제시키기 위해 토양컬럼 내의 초산완충액을 혼합하고, 토양제염 실험 동안 음극저수조에 0.1M의  $CH_3COOH$  용액을 계속적으로 주입했다. 컬럼의 pH는 초기에는 4.0이었으나 실험이 끝나는 43.6 시간 후에는 단지 약 6.5로 상승하여 가 형성되지 않았다. 토양제염실험결과, 10.0시간 후에는 토양컬럼 내의 초기  $Co^{2+}$  총량의 13.1%가 제염되었고, 20.8 시간 후에는 46.8%가 제염되었다. 또한 30.1 시간 경과 후에는 71.7%가 제염되었고, 43.6시간 후에는 94.6%가 제염되었다. 또한 개발된 잔류농도 예측 모델에 의한 계산 값과 토양제염실험에 의한 실험값은 상당히 일치했다.

## 사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

## 참 고 문 헌

1. Acar, Y.B., and Alshawabkeh, A.N. Principles of Electrokinetic Remediation, Environ. Sci. Technol. Vol.27, No.13, pp.2638-2647(1993).
2. Largeman, R., Electroreclamation: Application in Netherlands, Environ. Sci. Technol. Vol.27, No.14, pp.2648-2650(1993).