

## 동전기적방법에 의한 오염토양 내의 세슘 분리

김 계남 · 원 휘준 · 오 원진  
한국원자력연구소  
kimsum@kaeri.re.kr

### ABSTRACT

The electrokinetic apparatus for remediation of the soil contaminated with Cs<sup>+</sup> was designed. After kaolin clay was compulsorily contaminated by Cs<sup>+</sup> solution, the remediation characteristics by electrokinetic method were analyzed. After remediation experiment, the pH of the cathode side of the soil column was increased to 12.7 due to the generation of OH<sup>-</sup> in cathode reservoir, but no hydroxide cesium form in the cathode side. Effluent rate from the cathode almost was constant and cesium concentration of effluent decreased with time passage. The 49% of a total of Cs<sup>+</sup> in the column was decontaminated for 0.4 day, the 72% of a total of Cs<sup>+</sup> in the column was decontaminated for 0.8 day, the 83% of a total of Cs<sup>+</sup> in the column was decontaminated for 1.2 days, the 89% of a total of Cs<sup>+</sup> in the column was decontaminated for 1.6 days, and the 93% of a total of Cs<sup>+</sup> in the column was decontaminated for 2.1 day. Meanwhile, the predicted values of residual concentration by the developed model were quite similar to those obtained from experiments.

**Key words** : Electrokinetic remediation, Kaolin clay, Cesium concentration, Effluent rate

### 1. 서론

지난 10년간 선진외국에서는 넓은 지역에 오염된 토양을 복원하기 위한 효과적인 기술을 개발해왔다. Soil Washing 방법은 오염지역에서 오염토양을 굴착하여 제염시설로 이송한 후 EDTA 또는 Citric Acid와 같은 제염제를 사용하여 제염하는 방법이다. 그러나 이 방법은 제염토양 부피에 비해 매우 과량의 토양제염 폐액이 생성되기 때문에, 이 토양폐액의 처리가 큰 문제점이다. Solvent Flushing 방법은 현장제염방법으로 토양굴착 비용이 매우 비쌀 때, 오염지역이 매우 넓을 때, 그리고 오염토양 위에 영구존속 건물 등이 위치할 때 적용하며 제염효율을 높이기 위해 펌프와 제염제등을 사용한다. 이 방법은 비교적 토양의 수리전도도가 높은 지역에서 효과적이다. 한편, 동전기적 방법은 수리전도도가 낮은 지역에 적용할 수 있고 처리지역 밖으로 오염물질을 퍼뜨리지 않으며 현장과 이송제염 모두 가능하다. 동전기적 방법에 의한 복원에 있어서, 한 쌍의 전극을 오염된 토양 양쪽에 위치시키고 직류전위를 통과시킨다. 토양 내의 무기 오염물질은 전극사이의 전기장 활동에 의해 이동된다. 첫째는 전기삼투로 포화된 유체와 오염물질이 전극쪽으로 흐르는 전기동력학적 현상이며, 두번째는 컬럼내의 수압차에 의한 유체와 오염물질의 이동이며, 세번째는 전하된 이온이 전기장내에서 움직이는 전기이동이다. 동전기적방법을 사용할 때, 음극쪽 부근의 pH가 상승되어 토양내의 오염물질과 수산화침전물이 발생하여 오염물질 제거효율이 감소되었다. 또한 Li 등은 이금속침전물의 형성을 방지하기 위하여 0.01M KNO<sub>3</sub> 용액을 주입하거나 0.05M HCl을 음극저수조에 첨가했다.

## 2. 제염 실험

Kaolin Clay 의 가밀도( $\rho_b$ )는 샘플의 건조 질량을 토양입자 부피로 나누어 준 값이다. 공극률은 식  $1 - (\rho_b / \rho_s)$ 로 구했다. 여기서  $\rho_s$ 는 샘플의 건조 질량을 샘플의 현상부피로 나누어 준 값이다. 함수비( $\theta$ )는 샘플의 물부피( $V_w$ )를 전체부피( $V_T$ )로 나누어 구했다. 평형흡착계수( $k_d$ )는 Kaolin Clay를 여러 농도의  $Cs^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  용액으로 포화시켜 3일 동안 교반기에 넣어 평형에 도달하도록 교반시킨 후 포화 Kaolin Clay를 10g 취하여 원심분리기에 넣고 약 15분간 가동시켜 공극용액을 Kaolin Clay와 분리시키고 상등액을 취하여 Atomic Absorption Spectroscopy로 농도를 측정하였다.

컬럼 공극용액 내의 농도는  $C_t$ 를 사용하여 표시했다. Kaolin Clay를 0.01 M 의 NaCl 과  $Cs_2SO_4$ 용액과 함께 혼합하여 교반시킨 후 Kaolin Clay의 공극용액을 채취하여 pH를 측정한 결과 4.0이었다. 토양컬럼 내의 공극용액에서의 양이온과 음이온의 농도는 같아야 한다. Kaolin Clay의 성분인  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 가 약산성인 공극용액에 의해 용출되어 부족한 양이온 농도를 보충시켜 줌으로 전하중량,  $T_0=0$ 을 만족시키는 것으로 사료된다.

큰 용기에 Kaolin Clay를 넣고 포화에 필요한 0.01 M 의  $NaCl_2$  과  $Cs_2SO_4$ 용액을 넣어 포화된 점토 샘플  $150cm^3$ 을 만든다. 이것을 용기에 넣어 토양과 혼합한 후  $Cs^+$ 이 Kaolin Clay에 흡착 평형에 이르도록 용기를 밀폐하여 교반기에 넣고 3일간 교반시킨다. 교반 후 이 포화 토양을 토양제염장치 Column에 조금씩 다져 주입했다. 이때, 컬럼 내부에 틈새가 발생하지 않도록 충분히 다져주면서 서서히 Kaolin Clay를 주입했다. 실험실 크기의 실험장치이다. Fig. 1과 같이 실린더 형태의 토양컬럼은 길이가 20.0 cm 이고, 직경은 2.8 cm이다. 토양컬럼 끝에는 여과지, 스텐레스 철망, 티타늄전극이 위치하는 구역이 설치하였다. 양쪽전극에는 저수조가 위치한다. 토양컬럼의 부피가  $123cm^3$  이므로 컬럼을 채운 후 Kaolin Clay는 94.8g 이고, Kaolin Clay를 포화시키기 위해 필요한 0.01 M  $Cs^+$  용액 용량은 Kaolin Clay의 밀도 및 공극률에 근거하여 계산한 결과 75.7ml 이었다. 이 토양컬럼의 한쪽은 양극에 다른 한쪽은 음극에 연결되어 있다. 컬럼토양에 전압경사를 주기 위해 양쪽전극에 40V의 전압을 가해주었고 전류는 약 0.1 mA를 나타냈다.

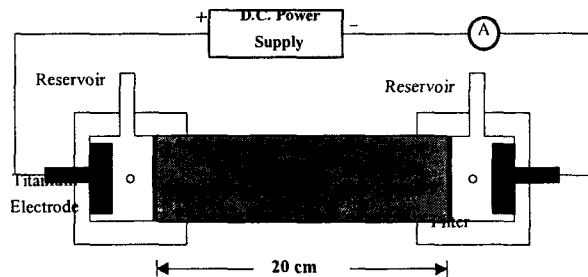


Fig. 1. Schematic of cylindrical cell for cesium decontamination studies

전기장력을 높이기 위해 전해질용액으로 0.01 M NaCl을 사용했으며, 실험초기에 양쪽 전극 저수조를 전해질용액으로 채우고 양극에서 음극으로 전기삼투에 의해 용액이 계속 유동하므로 양극 저수조 윗쪽에 구멍을 내어 전해질용액을 연속적으로 주입하여 저수조에 전해질용액이 가득 차도록 하였다. 음극 저수조 윗쪽 옆으로 구멍을 내어, 주기적으로 유출수의 유량을 측정하고, Atomic Absorption Spectroscopy를 사용하여 유출수 내의  $Cs^+$  농도를 측정했다.

토양제염 실험은 약 2.1일간 수행했다. 제염실험 완료 후 컬럼내의 토양을 몇 등분하여 잔류농도를 Atomic Absorption Spectroscopy를 사용하여 측정하고, 또한 pH를 측정했다. 토양제염 기간인 2.1일 동안 공극용액의 유동속도는 거의 일정했다. 유출수의  $Cs^+$  농도도 제염시간의 경과와함께 점점 감소했다. 제염실험 직후 컬럼 내 음극쪽의 Kaolin Clay의 pH가 12 가까이 높아졌지만 세습침전이 형성되지 않았다. 즉 코발트나 스트론튬과는 달리 세습은 수산화침전물을 형성하지않아 음극으로의 유출수의 속도는 일정했다. 제염실험시간이 경과하며 유출수 내

의 세습의 농도는 점차 감소했고 유출수의 Pore Volume이 2.0이 넘으므로 제염실험을 중단했다. 제염 실험을 마친 후 컬럼토양을 5 토막으로 나누어 각 토막으로부터 공극용액을 채취하여 Atomic Absorption Spectroscopy로 Kaolin Clay 공극용액에 함유된  $Cs^+$  농도를 측정했다.

### 3. 결과 및 고찰

제염 실험전 측정된 토양컬럼 내의 Kaolin Clay +NaCl + $Cs_2SO_4$ 의 pH는 4.0이었고 양쪽 저수조 내의 NaCl 전해액의 pH는 6.5이었다. 그러나 양극에서 산소의 방출과 음극에서 수소의 방출로 인해 양극저수조에서의 pH는 1.6으로 음극 저수조에서의 pH는 12.7로 변화했다. 토양컬럼 음극쪽 끝에서 나오는 유출수를 채취하여 세습농도를 측정했다. 초기로부터 Pore Volume 0.04 에 도달했을 때 유출수의 농도는 0.02M로 증가되었지만 Pore Volume 0.08일 때, 농도는 0.009M로 감소하였고, 0.3일 때까지 0.011로 농도가 증가했다, 그리고 Pore Volume 0.5에서 다시 서서히 농도가 감소하였다가 Pore Volume 0.6에서 0.009M로 증가한 후 이후부터는 계속 감소하여 Pore Volume 1.0에서는 0.0017M로 감소했고, Pore Volume 2.3에서는 0.00038M로 감소되었다.

또한, 토양제염 실험 결과 전기삼투에 의한 공극용액의 유동속도는 다음과 같다. 제염시작후 0.4일까지는 평균  $1.8 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 이고, 0.4일부터 0.8일까지는 평균  $1.5 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 이고, 0.8일부터 1.2일까지는 평균  $1.8 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 이며, 1.2일부터 1.6일까지는 평균  $1.2 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 이고, 그리고 1.6일부터 2.1일까지는 평균  $1.3 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 이었다. Fig. 2는 제염시간 경과에 따른 컬럼의 공극용액과 Kaolin Clay내에 잔류한 총  $Cs^+$  농도를 나타낸다. 0.4 일 제염후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 49%가 제염되었고, 0.8 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 72%가 제염되었고, 1.2 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 83%가 제염되었고, 1.6 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 89%가 제염되었고, 2.1 일 후에는 93%가 제염되었다. 즉, 초기에 토양컬럼에 주입한  $Cs^+$  총량은 100.6 mg이었고, 제염실험 0.4일 후 토양컬럼 밖으로 유출된  $Cs^+$  총량은 49.3 mg이며, 0.8일 후 토양컬럼 밖으로 유출된  $Cs^+$  총량은 72.4 mg이고, 1.2일 후 토양컬럼 밖으로 유출된  $Cs^+$  총량은 83.5 mg이고, 1.6일 후 토양컬럼 밖으로 유출된  $Cs^+$  총량은 89.5 mg이고, 2.1일 후 토양컬럼 밖으로 유출된  $Cs^+$  총량은 93.6 mg이었다. 개발된 수치모델로 계산한 컬럼 내의 잔류농도에 대한 예측값과 제염실험후 토양컬럼에 남은 잔류농도를 직접 측정된 실험값과 서로 상당히 일치하는 것으로 나타났다. 이상과 같이 Kaolin Clay에 흡착된  $Cs^+$  을 동전기적방법을 사용하여 제염시 음극쪽에 수산이온이 발생되어 음극쪽 컬럼내의 Kaolin Clay의 pH가 상승되지만 세습침전물이 발생하지 않으므로 제염실험 시작후 2.1일 경과한 후 93%의 제염효율을 얻었다.

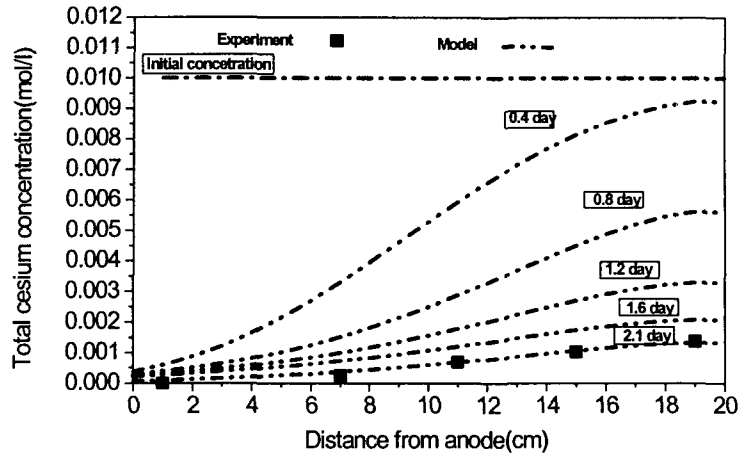


Fig.2. Distribution of total cesium concentration in soil column versus time

#### 4. 결 론

0.4일 경과 후 토양컬럼의 음극쪽에서의 pH는 초기의 4.0으로부터 약 12.7로 상승하였다. 컬럼의 음극쪽으로부터 유출수의 유출속도는 평균  $1.5 \times 10^{-2}$  cm/min이고, 유출수의 농도는 초기로부터 Pore Volume 0.04에 도달했을 때 0.02M로 증가되었지만 Pore Volume 0.08일 때, 농도는 0.009M로 감소하였고, 0.3일 때까지 0.011로 농도가 증가했다, 그리고 Pore Volume 0.5에서 다시 서서히 농도가 감소하였다가 Pore Volume 0.6에서 0.009M로 증가한 후 이후부터는 계속 감소하여 Pore Volume 1.0에서는 0.0017M로 감소했고, Pore Volume 2.3에서는 0.00038M로 감소되었다. 또한, 0.4일 제염 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 49%가 제염되었고, 0.8일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 72%가 제염되었고, 1.2일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 83%가 제염되었고, 1.6일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 89%가 제염되었고, 2.1일 후에는 93%가 제염되었다. 한편 개발된 모델에 의한 예측값은 실험값과 상당히 일치하는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

#### 참고문헌

1. Acar, Y.B., and Alshwabkeh, 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).
3. Jiwei Y., and Invars N., Modelling of transport and reaction processes in a porous medium in electrical field. Chemical Engineering Science, 51(19), 4355-4368(1996).