

초산완충액에 의한 동전기적 토양복원 효과 증진 연구

김계남 · 오원진

한국원자력연구소

(2000년 6월 23일 접수, 2000년 9월 25일 채택)

Increase of Electrokinetic Soil Remediation Efficiency using Ethanoic Buffer

Gye-Nam Kim · Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute

ABSTRACT

After kaolin clay was compulsorily contaminated with Sr^{2+} ion, the remediation characteristics by electrokinetic method were analyzed. In the first experiment, NaCl solution was used as an electrolyte to raise the electric field strength. After remediation for 0.8 days, the pH of the cathode side of the soil column was elevated from 4.0 to 11.7, and thereby precipitation $\text{Sr}(\text{OH})_2$, started to be formed in the side. Therefore, efficiency of soil remediation was reduced significantly and the 32% of total Sr^{2+} ion in the column was decontaminated in 6.7 days. In the second experiment, ethanoic buffer was injected in the soil column and CH_3COOH was continuously inputted in cathode reservoir to restrain the pH elevation. The pH of the cathode side of the soil column was only ascended from 4.0 to 6.0 in 3.8 days and $\text{Sr}(\text{OH})_2$ was not formed. The 21% of total Sr^{2+} in the soil column was decontaminated in 0.6 days, and the 33% of total Sr^{2+} in 0.9 days, and the 84% of total Sr^{2+} in 1.6 days, and the 92% of total Sr^{2+} in 2.5 days, and the 97% of total Sr^{2+} in 3.8 days. Meanwhile, the residual concentrations in the column calculated by the developed model were similar to those by experiment.

Key Words : Electrokinetic Remediation, Ethanoic Buffer, Soil Column, Strontium, Precipitation

요 약 문

Kaolin clay 토양을 Sr^{2+} 로 오염시킨 후 동전기적 방법으로 수일간 토양제염실험을 수행했다. 첫 번째 실험으로, 컬럼 내의 전기장을 높이기 위해 전해물질로 NaCl용액을 사용하였다. 토양제염결과 0.8일 경과 후 토양컬럼의 음극쪽에서의 pH는 초기의 4.0으로부터 약 11.7로 상승하면서 음극쪽 토양컬럼에서는 $Sr(OH)_2$ 가 형성되기 시작했다. 6.7일 동안의 실험결과 토양 컬럼 14 cm 지점에 앞에서 이동된 Sr^{2+} 들이 침전을 형성하며 계속 쌓이고 거의 이동되지 않기 때문에 제염효율은 32%에 불과했다. 두번째 실험으로, pH의 상승을 억제하기 위해 토양컬럼 내에 초산완충액을 넣고, 음극저수조에는 0.1 M CH_3COOH 을 연속적으로 주입했다. 컬럼의 14 cm 뒤쪽 부분의 pH는 초기에는 4.0이었으나 실험이 끝나는 3.8일까지는 약 6.0으로 상승하여 컬럼 내에 $Sr(OH)_2$ 는 형성되지 않았다. 토양제염실험 결과 0.6일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 21%가 제염되었고, 0.9일 후에는 33%가 제염되었다. 또한 1.6일 경과 후에는 84%가 제염되었고, 2.5일 후에는 92%, 그리고 3.8일 후에는 97%가 제염되었다. 또한 개발된 모델에 의해 계산된 토양컬럼 내의 잔류농도와 토양제염실험 후에 측정된 잔류농도는 상당히 일치했다.

주제어 : 동전기적제염, 초산완충액, 토양컬럼, 스트론튬, 침전

1. 서 론

국내에는 12개의 원자력발전소가 가동중이며, 6개의 원자력발전소를 새로 건설하고 있고, 의료 및 산업현장에서 사용되는 방사성동위원소를 생산하기 위한 시험용원자로가 있다. 이러한 원자력시설들의 가동중에 세척 폐액이나 냉각수가 배수로를 통해 누출되거나 방사성핵종 오염물질의 유실에 의해 원자력시설 주변토양이 오염될 수 있다. 또한 오래된 원자력시설을 해체하거나 우크라이나의 체르노빌 경우처럼 뜻밖의 원전사고 발생시 주변토양은 방사성핵종으로 오염될 수 있기 때문에 우라늄, 코발트, 스트론튬, 그리고 세슘 등의 방사성핵종 오염토양에 대한 토양제염 기술 개발이 필요하다.

지난 10년간 선진외국에서는 넓은 지역에 오염된 토양을 복원하기 위한 효과적인 기술을 개발해왔다. 토양세척(soil washing) 방법은 보다 깊은 토양입자에 흡착된 오염물질을 용매를 사용하여 수거된 토양으로부터 분리하는 것이며, 제염효율을 증대시키기 위해 leaching agent, surfactant, chelating agent 등을 첨가제로 사용한다. Solvent flushing 방법은 현장제염방법으로 토양굴착 비용이 고가일

때, 오염지역이 매우 넓을 때, 그리고 오염토양 위에 영구존속 건물 등이 위치할 때 적용하며, 제염효율을 높이기 위해 펌프와 제염제 등을 사용한다. 이 방법은 비교적 토양의 수리전도도가 높은 지역에서 효과적이다. 한편, 동전기적 방법은 수리전도도가 낮은 지역에 적용할 수 있고 처리지역 밖으로 오염물질이 누출되지 않으며 현장과 이송제염 모두 가능하다.^{1,2)} 동전기적 방법에 의한 복원에 있어서, 한 쌍의 전극을 오염된 토양 양쪽에 위치시키고 직류전위를 통과시킨다. 토양 내의 방사성핵종은 주로 세 가지 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.

본 논문에서는 동전기적 제염장치를 제작하고 kaolin clay 토양을 Sr^{2+} 로 오염시켜 컬럼에 주입하고 컬럼 양쪽 전극에 전압을 가하여 수일간 제염실험을 하였다. 컬럼 내의 pH상승을 억제하기 위해 초산완충액을 사용하였다. 제염기간 동안 음극에서 흘러나오는 유체량, 농도, pH 등을 측정하였고, 본 연구를 통해 토양내의 pH가 토양제염에 미치는 영

향을 분석했다. 또한, 이 동전기적 토양제염을 모델링하기 위해 새로운 수치모델을 개발하고 모델값과 제염실험값을 비교하여 개발한 수치모델을 검증했다.

2. 이론 및 모델링

2.1. 이동원리

동전기적 방법에 의한 토양제염시 화학종은 전기이동, 압력이동, 전기삼투(electro-osmosis), 그리고 전기영동(electrophoresis)에 의해 이동된다. 전기이동은 전기장내의 토양 공극수 내에 존재하는 이온들의 이동이며, 양이온은 음극으로 이동하고, 반면에 음이온은 양극으로 이동한다. 압력이동은 컬럼 양쪽 끝에 있는 전극들의 수압차에 의해 유체와 화학종이 낮은 수압쪽으로 이동하는 것이다. 전기삼투는 공극 내의 유체에 가해진 전기장과 토양 이중층에서의 제타전위 사이의 상호작용 때문에 일어난다. 전기삼투는 낮은 수리전도도를 가진 토양 내에서 유체의 이동을 빠르게 하며 점토 내의 제염 작용에 상당히 기여한다.³⁾ 전기영동은 토양-액체 혼합물 내의 전하를 띤 콜로이드의 이동이다. 고체 상태는 이동에 제한을 받기 때문에, 치밀한 매질 내에서 전기영동에 의한 이동에는 한계가 있다. 동전기공정에 대해 좀더 자세히 설명하면 다음과 같다.

화학종의 이동식은 유사실험⁴⁾을 통해 도출할 수 있으며, 모세관 모델을 사용하는 등방성 매질에서는 다음과 같이 정의된다. 유체속도 u_c 는 전기삼투속도 u_{eo} 와 압력속도 u_h 의 합으로 표시된다. 전기삼투속도는 Helmholtz-Smoluchowski의 관계식으로 계산된다.⁵⁾

$$u_{eo} = \frac{\epsilon \zeta}{\tau^2 \mu} \nabla \phi \equiv k_e \nabla \phi \quad (1)$$

여기서 u_{eo} 는 전기삼투에 의한 속도(cm/min)이고, ϵ 는 공극수의 유전율이며, ζ 는 토양의 제타전위(V)이고, τ 는 모세통로에 대해 설명하는 1보다 큰 값을 가진 무차원의 비틀림 계수이고, μ 는 공극용액

의 점성계수이며, ϕ 는 정전기전위(V)이고, 그리고 k_e ($m^2/(V \cdot min)$)는 모델의 수치공식의 편익을 위해 사용한 유효 전기삼투 투수능계수이다. 또한 압력속도는 Darcy의 법칙으로부터 계산된다.

$$u_h = \frac{k_h}{n\mu} \nabla p \equiv k'_h \nabla p \quad (2)$$

여기서 u_h 는 압력경사에 의한 속도(cm/min)이고, k_h 는 매질의 수리투수능(cm^2)이며, n 는 공극률이고, p 는 압력(Pa)이다. 또한, 유효 투수능계수 k'_h ($cm^2/(Pa \cdot min)$)는 편익을 위해 정의했다. 화학종 i 에 대한 전기이동속도 u_{ei} (cm/min)는 다음과 같다.⁶⁾

$$u_{ei} = -v_i z_i F \frac{\nabla \phi}{\tau^2} \equiv k_{ei} \nabla \phi \quad (3)$$

여기서 이동속도는 공극용액과 관련되며, v_i 는 몰당 단위 힘으로 인한 속도로 정의되는 이동능(mobility)이고, z_i 는 전하수, F 는 Faraday's 상수이며, k_{ei} 는 유효이동능계수($cm^2/(V \cdot min)$)이다.

다음으로, 묶은 용액의 화학종 이동률에 대한 확산은 아래의 Fick의 법칙으로 표시된다.

$$j_{di} = -\frac{D_i}{\tau^2} \nabla C_i \quad (4)$$

여기서, j_{di} 는 확산으로 인한 몰 이동률($mol/(cm^2 \cdot min)$)이고, C_i 는 공극수 내의 화학종의 몰농도(mol/L)이며, D_i 는 확산계수(cm^2/min)이다. 다른 질량이동 식들을 총합하면, 각 화학종에 대한 총 이동률은 아래와 같다.

$$j_i = (u_{eo} + u_h + u_{ei})C_i - \frac{D_i}{\tau^2} \nabla C_i \quad (5)$$

또한 압력, 정전기전위, 그리고 농도의 개념으로 표시하면,

$$j_i = [(k_e + k_{ei})\nabla \phi + k_h \nabla p]C_i - \frac{D_i}{\tau^2} \nabla C_i \quad (6)$$

여기서 j_i 는 단위면적마다 화학종 i 의 몰 이동률($mol/(cm^2 \cdot min)$)이다. k_e , k_{ei} , k_h , 그리고 D_i/τ^2

은 시간과 공간에 따라 변하는 계수이다. 이온의 이동량은 이온농도와 이온전위경사도에 비례한다.

2.2. 전하방정식

전하방정식은 액체와 고체상태 모두를 포함한 다공성 매질의 한정된 부피에 대해 질량보존식을 적용하여 유도된다. 흡착된 화학종의 이동은 무시하고, Gauss의 분산이론을 한정된 부피에 대해 적용하면,

$$\frac{\partial(C_i + C_i^a)}{\partial t} + \nabla \cdot j_i = R_i \quad (7)$$

C_i^a (mol/L)는 흡착상태 내에서 화학종 i 의 몰농도이고, R_i 는 화학반응으로 인한 화학종 i 의 생성물이다. 수치적으로 이동식을 적분하는 것은 매우 어렵다. 왜냐하면, 화학반응은 이동작용 보다 훨씬 빠르기 때문이다. 수치적 개념에서의 차분방정식의 문제점은 화학반응을 통해 보존된 양의 개념으로 이동방정식을 다시 정리함으로 해결된다. 질량보존 원리에 근거하면, 보존총량 T_k 는 여러 방법으로 정의된다. T_k 중의 하나가 총전하이다. 또한, 적합한 보존총량식들은 화학방정식의 화학양론을 고려함으로 정의되며, 보존 총량식은 다음과 같다.

$$T_k = \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} (C_i + C_i^a), \quad \forall k=1, \dots, M \quad (8)$$

여기서, α_{ik} 는 보존총량 k 에 대한 각 화학종의 비율이며, N 은 화학종의 수이고, 그리고 M 은 시스템 내의 원소의 수, 즉 보존총량의 수이다. 이 방법은 원소질량보존 개념으로 설명된다. 이동방정식(식 (7))에 α_{ik} 를 곱하고 i 로 총합을 표시하면,

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ik} \left(\frac{\partial(C_i + C_i^a)}{\partial t} + \nabla \cdot j_i \right) = R_i, \quad \forall k=1, \dots, M \quad (9)$$

그러나, 각 원소의 총질량은 보존되므로,

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ik} R_i = 0 \quad (10)$$

그런 다음, 식 (8)을 사용하여 위 식을 다시 쓰면,

$$\frac{\partial T_k}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} \nabla \cdot j_i = 0, \quad \forall k=1, \dots, M \quad (11)$$

화학종 보존총량과 총 유동량을 대입하면,

$$\frac{\partial(C_i + C_i^a)}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} \nabla \cdot (u_{\infty} + u_h + u_{el}) C_i - \frac{D_i}{\tau^2} \nabla C_i = 0, \quad \forall k=1, \dots, M \quad (12)$$

토양에 흡착된 화학종은 식 (13)과 같고, 식 (12)를 다시 쓰면 식 (14)와 같다.⁸⁾

$$C_i^a = \frac{\rho}{n} K_{di} C_i \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho}{n} K_{di} \right) = & - \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} \left(\frac{\epsilon \kappa}{\tau^2 \mu} \nabla \phi - \frac{k_h}{n \mu} \nabla p \right. \\ & \left. - v_i z_i F \frac{\nabla \phi}{\tau^2} \right) \frac{\partial C_i}{\partial t} + \sum_{i=0}^N \alpha_{ik} \frac{D_i}{\tau^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial^2} \end{aligned} \quad \forall k=1, \dots, M \quad (14)$$

여기서 K_{di} 는 분배계수이다.

2.3. 전하평형과 전기적 중성

공극용액과 접촉되기 전의 토양은 중성이기 때문에, 시스템 내의 총전하밀도 T_o (C/m^3)는 용액과 고체상태의 화학종으로부터 구할 수 있다.

$$T_o = F \sum_{i=1}^N z_i (c_i + c_i^a) \quad (15)$$

여기서, 고체상태는 얇은 이중층을 포함하며, 토양과 이중층에서의 총전하는 0이므로,

$$F \sum_{i=1}^N z_i c_i^a = 0 \quad (16)$$

또한, 위의 식과 전기중성화 조건에 근거하여,

$$\sum_{i=1}^N z_i c_i = 0 \quad (17)$$

그래서 식 (15)는 다음과 같이 된다.

$$T_o = 0 \quad (18)$$

식 (17)이나 (18)을 사용하면, 이동방정식 중의 하나는 대수방정식으로 대체될 수 있다.

2.4. 초기 및 경계조건

위에서 주어진 식 (14)를 풀기 위해, 적당한 초기 및 경계조건이 필요하며, 염화스트론튬(SrCl₂)이 원통형 컬럼에 균등하게 오염되었기 때문에 컬럼 실험의 초기 및 경계조건은 다음과 같다.

$$C(0, x) = C_o, \quad 0 < x < 20$$

$$C(t, 0) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(t, 20) = 0$$

$$\phi(t, 0) = 40(V)$$

2.5. 코드 개발

동전기적 토양제염 후 토양컬럼 내의 잔류 오염농도를 예측하기 위한 수치코드를 개발했다. 위 식 (14)의 지배방정식에 근거한 일차원 코드는 FORTRAN 77 언어로 작성하였고, Linear Basis Function을 이용한 Galerkin 유한요소법을 사용했으며, 시간미분을 위해 Implicit Difference Scheme을 사용했고, Tridiagonal Matrix를 계산하기 위해 Thomas Algorithm을 사용했다.

3. 토양제염실험

3.1. 입력변수 측정

모델링에 필요한 입력변수는 Table 1과 같다. Kaolin clay의 bulk density(ρ_b)는 시료의 건조 질량을 현장부피로 나누어 준 값이다. 공극률은 식 $1 - (\rho_b / \rho_s)$ 로 구했다. 여기서 ρ_s 는 샘플의 건조 질량을 토양입자 부피로 나누어 준 값이다. 함수비(θ)는 샘플의 물부피(V_w)를 전체부피(V_T)로 나누어 구했다. 분배계수(K_d)는 kaolin clay를 여러 농도의 Sr²⁺, Cl⁻, Na⁺ 용액으로 포화시켜 3일 동안

Table 1. Parameters for simulation

Parameter	Values
Cell dimensions, L	$\varnothing 2.8 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$
Bulk density, ρ_b	0.77 g/cm^3
Faraday's constant, F	96487 C/mol
Electroosmosis velocity, $\frac{e\zeta}{\mu} \frac{\partial \phi}{\partial x}$	$1.7 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$ (0.3 day), $2.7 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$ (0.8 day) $4.7 \times 10^{-4} \text{ cm/min}$ (after 0.8 day)
Potential at the anode well, ϕ_1	0.0 V
Potential at the cathode well, ϕ_2	38.2 V
Porosity, n	0.615
Tortuosity, τ	1.2
Distribution coefficient, (mL/g), K_d	$0.53(\text{Sr}^{2+}), 0.1(\text{Cl}^-, \text{Na}^+)$

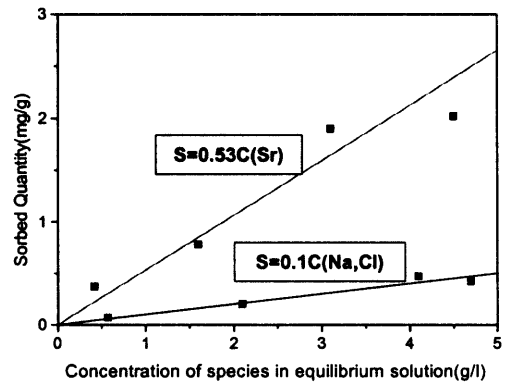


Fig. 1. Distribution coefficients of Sr²⁺, Na⁺, Cl⁻ with kaolin clay.

교반기에 넣어 평형에 도달하도록 교반시킨 후 포화 kaolin clay를 10 g 취하여 원심분리기에 넣고 약 15분간 가동시켜 공극용액을 kaolin clay와 분리시키고 상등액을 취하여 원자흡광광도법으로 농도를 측정하였다. 측정된 각 이온의 평형농도에 대한 등온흡착량은 Fig. 1과 같고, 분배계수는 Table 1에 나타내었다.

토양컬럼 내의 화학종의 종류는 Table 2와 같고 공극용액 내의 농도는 C를 사용하여 표시했다. 또한 토양컬럼내 물질의 보존총량은 T를 사용하여 표시했다. 제염 실험 전 토양컬럼 공극용액 내의 화학종 농도는 Table 3과 같다. Kaolin clay를 0.01 M의 NaCl과 용액으로 교반시킨 후 kaolin clay의 공극

Table 2. Symbols of species and conserved total quantity

Species conc. in pore solution	Symbol	Conserved total quantity	Symbol
H ⁺	C ₁	Charge	T ₀
OH ⁻	C ₂	Sr	T ₁
Sr ²⁺	C ₃	Na	T ₂
Cl ⁻	C ₄	Cl	T ₃
Na ⁺	C ₅		
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺	C ₆		

Table 3. Initial concentration in pore solution used on simulation

Species	Conc. (mol/L)
H ⁺	1 × 10 ⁻⁴
OH ⁻	1 × 10 ⁻¹⁰
Sr ²⁺	6 × 10 ⁻³
Cl ⁻	8.9 × 10 ⁻³
Na ⁺	8.9 × 10 ⁻³
Ca ²⁺	2.0 × 10 ⁻³

용액을 채취하여 pH를 측정한 결과 4.0이었다. 또한 공극용액 내의 Sr²⁺, Cl⁻, Na⁺의 초기농도는 Table 3과 같다. 토양컬럼 내의 공극용액에서의 양이온과 음이온의 농도는 같아야 한다. Kaolin clay의 성분인 Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺가 약산성인 공극용액에 의해 용출되어 부족한 양이온 농도를 보충시킴으로써 T₀ = 0을 만족시키는 것으로 사료된다.

$$T_0 = C_1 - C_2 + 2C_3 - 3C_4 + C_5 + 2C_6 = 0$$

3.2. NaCl 용액 사용시

큰 용기에 kaolin clay를 넣고 포화에 필요한 0.01 M의 NaCl과 SrCl₂ 용액을 넣어 포화된 점토 샘플 150 cm³을 만든다. 이것을 용기에 넣어 토양과 혼합한 후 Sr²⁺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. Fig. 2는 실험장치로 실린더 형태의 토양컬럼은 길이가 20.0 cm이고,

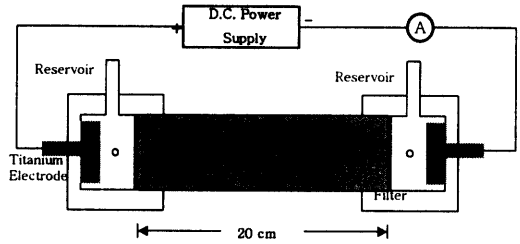


Fig. 2. Schematic of cylindrical column.

직경은 2.8 cm이다. 토양컬럼 양쪽 끝에는 여과지가 있고, 컬럼 양쪽의 저수조 내에는 티타늄전극이 위치한다. 토양컬럼의 부피는 123 cm³이고 컬럼을 채운 kaolin clay의 무게는 94.8 g이며, 또한, kaolin clay를 포화시키기 위해 필요한 0.01 M 용액 용량을 kaolin clay의 밀도 및 공극률에 근거하여 계산한 결과 75.7 mL이었다. 이 토양컬럼의 한쪽은 양극에 다른 한쪽은 음극에 연결되어 있다. 컬럼토양에 전압경사를 주기 위해 양쪽전극에 40 V의 전압을 가해주었고, 이때 전류는 약 0.1 mA를 나타냈다.

전기장력을 높이기 위해 전해질용액으로 0.01 M NaCl을 사용하였다. 실험초기에 양쪽 전극 저수조를 전해질용액으로 채우고 양극에서 음극으로 전기삼투에 의해 용액이 계속 유동하므로 양극저수조 윗쪽에 구멍을 내어 전해질용액을 연속적으로 주입하여 저수조에 전해질용액이 가득 차도록 하였다. 음극저수조 윗쪽 옆으로 구멍을 내어, 주기적으로 유출수의 유량을 측정하고, 원자흡광광도법을 사용하여 유출수 내의 Sr²⁺ 농도를 측정했다.

토양제염 실험은 두번 수행했다. 첫번째는 약 6.7일간 수행했으며 두번째는 0.8일간 수행했다. 제염 실험 완료 후 컬럼 내의 토양을 균등하게 나누어 잔류농도를 XRF를 사용하여 측정하고, 또한 pH를 측정했다. 0.8일 이후부터는 공극용액의 유동속도가 매우 작아졌으며, 컬럼으로부터의 유출수의 Sr²⁺ 농도도 매우 감소되었다. 제염실험은 6.7일간 수행했으며 6.7일 이후에는 컬럼토양 음극쪽의 pH가 높아져서 Sr(OH)₂의 침전을 형성하므로 유출수의 유량 및 농도가 매우 작아져서,⁹⁾ 컬럼토양 내의 Sr²⁺ 제염효율이 매우 낮아지므로 제염실험을 중단했다. 두번째의 제염실험을 마친 후 컬럼 토양을 몇 토막으로 균등하게 등분하고 10 g의 토양을 채취하여 XRF

로 kaolin clay에 함유된 Sr^{2+} 농도를 측정했다.

3.3. 초산완충액 사용시

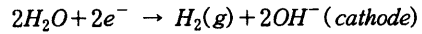
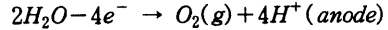
pH를 저감하기 위한 방법으로 양극저수조에 0.1 M의 CH_3COO^- 용액을 음극저수조에 0.1 M의 CH_3COOH 용액을 첨가하였다. 토양컬럼 내에는 pH완충액으로써 0.1 M CH_3COO^- 와 0.1 M CH_3COOH 의 혼합물을 주입하였다. 토양제염 실험은 다음과 같이 수행했다. Kaolinite 샘플(Kaolinite + Ethanoate 완충액과 Strontium ion 용액)을 준비하여 컬럼에 채운 후 컬럼 양쪽에 일정한 전압을 가하여 토양제염 실험을 수행한다. 음극과 양극저수조의 부피는 약 20 mL이다. 실험을 시작할 때 양극저수조에 0.1 M CH_3COOK 를 19 mL 채우고 음극저수조에는 0.1 M CH_3COOH 를 13 mL 채운다. 실험개시 후 컬럼 내의 공극용액은 전기삼투현상에 의해 음극저수조 쪽으로 유출된다. 음극저수조가 약 19 mL 정도 채워지면, 실험을 중지한 후 음극저수조 내의 용액부피를 정확히 측정하고, 저수조 용액 중 약 3 mL를 채취하여 보관한다. 이 채취된 용액들은 모든 실험을 완료한 다음 한꺼번에 원자흡광광도법을 사용하여 용액 내의 스트론튬 농도를 측정했다. 토양제염 실험을 마친 후 컬럼내의 kaolin clay를 6조각으로 세분한 후 각 조각에서 10 mL를 채취하여, 약 15분 동안 원심분리를 사용하여 상등액을 분리시키고 이 상등액 내에 남아 있는 스트론튬 농도를 측정했다. 이 실험은 NaCl을 사용한 실험 보다 컬럼음극에서의 유출량이 많기 때문에 제염실험은 3.8일만 수행했다.

4. 결과 및 고찰

4.1. NaCl을 사용한 토양제염실험

토양제염실험 전 측정된 토양컬럼 내의 kaolin clay+NaCl+ $SrCl_2$ 의 pH는 4.0, 양쪽 저수조 내의 NaCl 전해액의 pH는 6.5이었다. 그러나 토양제염 실험 직후 다음 식과 같이 양극에서는 수소이온 방출로 인해 pH가 낮아지고, 음극에서는 수산이온 방

출로 인해 pH가 높아지므로 양극저수조에서의 pH는 1.6, 음극저수조에서의 pH는 12.9로 변화였다.



0.8일 이후부터는 공극용액의 유동속도가 매우 작아졌으며, 컬럼으로부터의 유출수의 Sr^{2+} 농도도 매우 감소되었다. 그 이유는 0.8일 경과 후 Fig. 3처럼 컬럼 양극에서 약 14 cm되는 지점과 컬럼끝 사이에 있는 kaolin clay의 pH가 12 가까이 높아지면서 $Sr(OH)_2$ 의 침전이 형성되기 시작했고,¹¹⁾ 이 침전으로 인해 컬럼 내의 토양은 딱딱해지면서 수리전도도가 작아졌기 때문인 것으로 사료된다. 6.7일 경과 후 컬럼의 음극쪽 pH는 약 12.6으로 증가했다.

한편, 토양컬럼에 주입된 0.01 M Sr^{2+} 용액은 토양에 흡착된 후 0.006 M Sr^{2+} 만이 공극용액에 남았다. 이 공극용액을 채취하여 NaCl을 가하여 침전 실험을 했다. pH가 12.6로 높아졌을 때 약 73%의 침전이 생기고 27%만이 용액 내에 남았다. 즉, 침전 후 컬럼 공극용액 내의 Sr^{2+} 는 0.006 M로부터 0.0016 M로 감소되는 것으로 나타났다. 또한, 제염 실험 결과 전기삼투에 의한 공극용액의 유동속도는 Table 1에서와 같이 0.3일까지는 약 1.7×10^{-3} cm/min이고, 0.8일까지는 2.7×10^{-3} cm/min이었으며, 6.7일까지는 4.7×10^{-4} cm/min 나타났다.

Fig. 4는 제염시간 경과에 따른 토양컬럼 내에 포함된 총 Sr^{2+} 농도를 나타낸다. 0.8일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 25%가 제염되었고, 6.7일 후에는 32%가 제염되었다. 즉 초기에 토양컬럼에

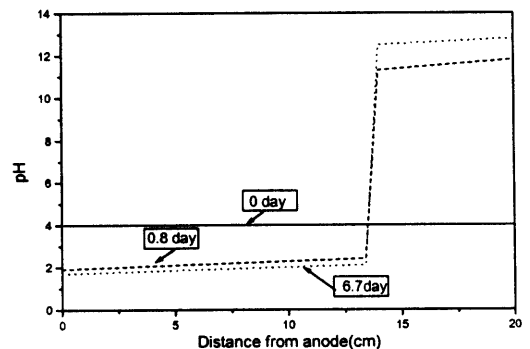


Fig. 3. pH measured at 0, 0.8, and 6.7 days.

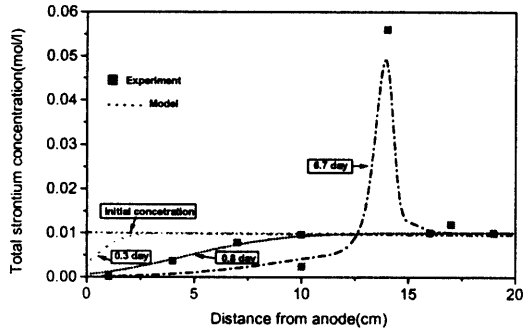


Fig. 4. Distribution of total strontium concentration in soil column versus time.

주입한 Sr^{2+} 총량은 66.4 mg이었고, 제염실험 0.8 일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 16.52 mg이며, 6.7일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 21.02 mg이었다. 6.7일 후의 모델과 실험에 의한 잔류농도분포는 그림에서 보듯이 pH가 높은 토양컬럼의 14 cm 지점에서는 약 0.055 M로 매우 높게 나타났다. 그 이유는 컬럼토양 앞부분에서 Sr^{2+} 이 탈착된 후 이동하여 pH가 높은 14 cm 지점에서 침전을 형성하며 계속 쌓였기 때문이다. 6.7일 이후는 유출수의 유량 및 농도가 낮아져서 제염효율이 극히 저하되었다. 개발된 모델로 계산한 컬럼 내의 잔류농도에 대한 예측값과 제염실험후 토양컬럼에 남은 잔류농도를 XRF로 직접 측정된 실험값과 서로 상당히 일치하는 것으로 나타났다.

4.2. 초산완충액을 사용한 토양제염실험

컬럼의 14 cm 뒤쪽 부분의 pH는 Fig. 5와 같이 초기에는 4.0이었으나 실험이 끝나는 3.8일 후에는 단지 약 6.0으로 상승하였다. 이와 같이 컬럼 내의 pH가 낮기 때문에 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 는 형성되지 않았다. 토양컬럼 음극쪽 끝에서 나오는 유출수를 채취하여 농도를 측정한 결과는 Fig. 6과 같았다. 초기로부터 pore volume 0.12(0.6일 경과)까지 유출수의 Sr^{2+} 농도는 0.018 M로 증가했다. 이것은 컬럼내 공극용액의 초기 Sr^{2+} 농도 0.006 M보다 약 3배 높은 농도이므로 이온이동에 의해 Sr^{2+} 이 이동됨을 알 수 있다. Pore volume 0.12부터 0.15(0.9일 경과)까지는 다시 농도가 급격히 증가하여 0.037 M로 초기 공극용액 농도보다 약 6배로 높았다. 그러나 유출농

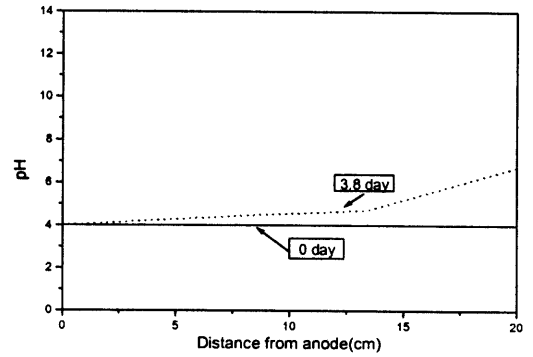


Fig. 5. pH measured at 0.0, and 3.8 days.

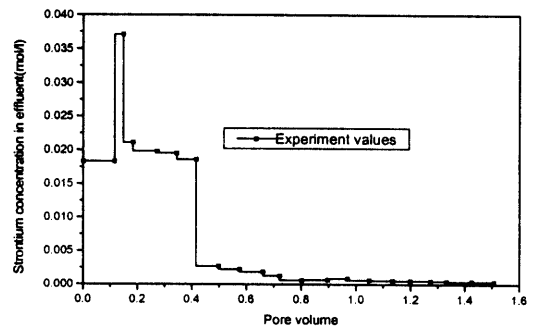


Fig. 6. Strontium concentration in effluent.

도는 다시 감소하여 pore volume 0.42(1.6일 경과)까지는 약 0.02 M이었다. Pore volume 0.72(1.6일 경과)까지는 유출농도가 좀더 감소되어 약 0.002 M이었다. Pore volume 1.5까지는 약 0.00035 M(3.8일 경과)로 초기농도 보다 매우 낮은 농도를 나타냈다.

또한, 제염실험 결과 전기삼투에 의한 공극용액의 유출속도는 Fig. 7과 같다. 1.0일까지는 약 8.68×10^{-3} cm/min이고, 2.5일까지는 1.84×10^{-2} cm/min이었으며, 3.8일까지는 3.27×10^{-2} cm/min로 나타났다. 이 방법은 앞의 방법과는 달리 제염시간이 경과함에 따라 공극용액의 유출속도가 점점 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 토양제염 시간 경과에 따른 토양컬럼 내에 잔류한 총 Sr^{2+} 농도를 나타낸다. Fig. 8은 Fig. 3과는 달리 실험 중에 토양컬럼 내의 pH값이 억제되어 침전이 발생하지 않으므로 제염효율이 높게 나타났다. 즉, 0.6일 후에는 토양컬럼 내의 초기 Sr^{2+} 총량의 21%가 제염되었고, 0.9일 후에는 33%가

5. 결 론

NaCl을 전해질로 사용하여 Sr^{2+} 오염 토양을 제염한 결과 0.8일 경과 후 토양컬럼의 음극쪽 부분의 pH가 초기의 4.0으로부터 약 11.7로 상승하면서 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 가 형성되기 시작했다. 6.7일 후 토양컬럼 앞부분은 거의 제염되었지만 양극에서 14 cm되는 지점에서는 계속 침전을 형성하며 쌓였기 때문에 Sr^{2+} 농도는 약 0.055 M로 매우 높게 나타났으며, 그 지점 뒷부분은 거의 초기 오염 농도와 같이 0.01 M이고, 총 제염효율은 32%에 불과했다. 반면에, pH의 상승을 억제시키기 위해 토양컬럼 내의 공극 용액을 초산 완충액으로 만들었고, 음극저수조에는 0.1 M의 CH_3COOH 를 주기적으로 넣어 pH의 상승을 억제시켰다. 컬럼의 pH는 초기에는 4.0이었으나 실험이 끝나는 3.8일 후에는 단지 약 6.0으로 상승하여 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 가 형성되지 않았다. 토양제염시험 결과 0.6일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총 농도의 21%가 제염되었고, 0.9일 후에는 33%가 제염되었다. 또한 1.6일 경과 후에는 84%가 제염되었고, 2.5일 후에는 92%, 그리고 3.8일 후에는 97%가 제염되었다. 또한 개발된 잔류농도 예측 모델에 의한 계산값과 토양제염시험에 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.*, **27**(13), 2638~2647(1993).
2. Largeman, R., "Electroreclamation: Application in Netherlands," *Environ. Sci.*

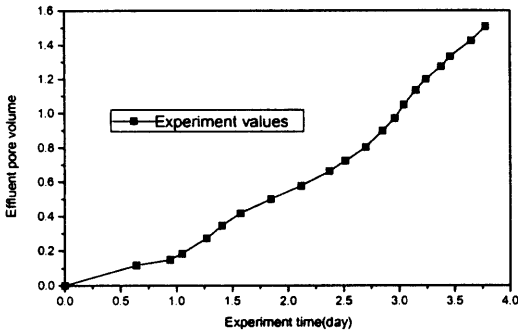


Fig. 7. Effluent pore volume versus time.

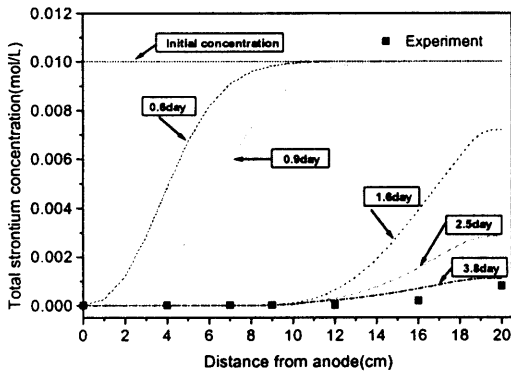


Fig. 8. Distribution of total strontium concentration in soil column versus time.

제염되었다. 또한 1.6일 경과 후에는 84%가 제염되었고, 2.5일 후에는 92%, 그리고 3.8일 후에는 97%가 제염되었다. 다시 말하면, 초기에 토양컬럼에 주입한 Sr^{2+} 총량은 66.4 mg이었고, 제염실험 0.6일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 13.9 mg이며, 0.9일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 21.9 mg이었다. 또한, 제염실험 1.6일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 55.8 mg이며, 2.5일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 61.1 mg이었고, 3.8일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 64.4 mg이었다. 제염실험 후 토양 컬럼 내의 kaolin clay를 꺼내서 6등분하여 kaolin clay의 공극용액 내의 Sr^{2+} 농도를 측정 한 결과는 Fig. 8과 같고 모델로 계산한 값과 상당히 일치했다. 그러므로 pH 상승 완충액을 사용한 토양제염 실험결과 3.8일 경과 후 토양컬럼 내의 Sr^{2+} 총량의 97%가 제염되는 것으로 나타났다.

- Technol.*, **27**(14), 2648~2650(1993).
3. Pamukcu, S. and Wittle, J. K., "Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soil," *Environmental Progress*, **11**(3), 241~250(1992).
 4. Probstein, R. F., *Physicochemical Hydrodynamics, An Introduction*, 2nd Ed., Wiley, New York(1994).
 5. Hicks, R. E. and Tondorf, S., "Electrorestoration of Metal Contaminated Soils," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2203~2210 (1994).
 6. Newman, J. S., *Electrochemical Systems*, 2nd Ed., Prentice-Hall, New Jersey(1991).
 7. Morel, F. M. M. and Hering, J. G., *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley, New York(1993).
 8. Fetter, C. W., *Contaminant Hydrology*, Wiley, New York(1993).
 9. Reddy, K. R. and Chinthamreddy, S., "Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments," *Waste Management*, **19**, 269~282(1999).
 10. Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 108~114(1980).
 11. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd Ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas(1974).