한국지하수토양환경학회지 Vol.6, No.1 13~21, 2001
Journal of KoSSGE Vol.6, No.1 13~21, 2001

原著

초산을 이용한 동전기적 방법에 의한 코발트 오염토양 복원

김 계 남 · 김 길 정 · 손 종 식 · 배 상 민 · 오 원 진

한국원자력연구소

Electrokinetic Remediation of Cobalt Contaminated Soil using Acetic Acid

Gye-Nam Kim · Kil-Jeong Kim · Jong-Sik Shon · Sang-Min Bae · Won-Zin Oh

Researcher, Korea Atomic Energy Research Institute

ABSTRACT

The characteristics of Co^{2+} removal in the kaolinite column were analyzed by electrokinetic remediation. Ethanoic buffer was injected in the kaolinite column and CH_3COOH was continuously added to the cathode reservoir to restrain the pH increase. The pH of the cathode of the kaolinite column was 4.0 at first. Since it was controlled to be under 6.5 after 43.6 hours due to ethanoic buffer, precipitation of $Co(OH)_2$ was not formed in the column. Effluent rate increased with time and Co^{2+} removal in the column at initial time was mainly controlled by ion migration. 13.1% of total Co^{2+} in the column was removed after 10 hours, the 46.8% of total Co^{2+} after 20.8 hours, and the 71.7% of total Co^{2+} after 30.1 hours, the 94.6% of total Co^{2+} after 43.6 hours. Meanwhile, the residual concentrations in the column calculated by the developed model were similar to experiment results.

Key words : Electrokinetic remediation, Ethanoic buffer, Kaolinite column, Cobalt, Precipitation

요 약 문

본 논문에서는 동전기적 복원 장치를 제작하고 Kaolin Clay토양을 Co^{2+}로 오염시켜 컬럼에 주입하고 컬럼 양쪽 전극에 전압을 가하여 수십 시간 복원실험을 하였다. 컬럼 내의 pH의 상승을 억제시키기 위해 토양컬럼 내의 초산완충액을 혼합하고, 토양복원 실험 동안 음극저수조에 0.1M 의 CH_3COOH용액을 계속적으로 주입했다. 컬럼의 pH는 초기에는 4.0이었으나 실험이 끝나는 43.6 시간 후에는 6.5로 상승이 억제되어 침전물 $Co(OH)_2$가 형성되지 않았다. 토양컬럼으로 부터의 유출량은 시간이 경과함에 따라 증가했고, 토양복원초기에 토양컬럼 내의 코발트는 주로 이온이동에 의해 제거되었다. 토양복원시험결과, 10.0시간 후에는 토양컬럼 내의 초기 Co^{2+} 총량의 13.1%가 복원되었고, 20.8 시간 후에는 46.8%가 복원되었다. 또한 30.1 시간 경과 후에는 71.7%가 복원되었고, 43.6시간 후에는 94.6%가 복원되었다. 한편 개발된 모델에 의해 계산된 토양컬럼 내의 잔류농도와 토양복원 실험 후에 측정한 잔류농도는 상당히 일치했다.

주제어 : 동전기적복원, 초산, 토양컬럼, 코발트, 침전

1. 서 론

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

지난 10년간 선진외국에서는 넓은 지역에 오염된 토양을 복원하기 위한 효과적인 기술을 개발해왔다. 토양세척(Soil Washing) 방법은 조립질 토양입자의 Porous media 간극에 존재하는 오염물질을 용매를 사용하여 수거된 토양으로부터 분리하는 것이며, 복원효율을 증대시키기 위해 Leaching Agent, Surfactant, Chelating Agent 등을 첨가제로 사용한다. Solvent Flushing방법은 현장복원방법으로 토양굴착 비용이 고가일 때, 오염지역이 매우 넓을 때, 그리고 오염토양 위에 영구존속 건물 등이 위치할 때 적용하며, 복원효율을 높이기 위해 펌프와 복원제등을 사용한다. 이 방법은 비교적 토양의 수리전도도가 높은 지역에서 효과적이다. 한편, 동전기적 방법은 수리전도도가 낮은 지역에 적용할 수 있고 처리지역 밖으로 오염물질이 누출되지 않으며 현장내 및 현장외 적용이 모두 가능하다[1, 2]. 최근 동전기적 방법에 의한 중금속 오염 토양으로부터 중금속 제거에 관한 연구가 많이 수행되어 왔다[3]. 즉, 한 쌍의 전극을 오염된 토양 양쪽에 위치시키고 직류전위를 통과시켜 제거한다. 토양 내의 방사성핵종은 주로 세가지 현상에 의해 이동된다. 첫째는 전기삼투(Electro-osmosis)로 포화된 유체와 오염물질이 전극쪽으로 흐르는 전기동력학적 현상이며, 두번째는 컬럼내의 수압차에 의한 유체와 오염물질의 이동이며, 세번째는 하전된 이온이 전기장내에서 움직이는 전기이동이고 이 이론들에 근거한 수학모델들이 개발되어져 왔다[4, 5]. 동전기적방법에 의한 스트론튬이나 코발트 복원시 토양컬럼내의 pH가 상승하여 침전물을 형성하므로 복원효율이 매우 낮았다[6]. 따라서 본 논문에서는 초산을 이용하여 컬럼내의 pH 상승을 억제시켜 높은 복원효율을 얻기 위한 실험을 시도했다. 본 논문에서는 동전기적 복원 장치를 제작하고 Kaolin Clay토양을 Co^{2+}로 오염시켜 컬럼에 주입

하고 컬럼 양 쪽 전극에 전압을 가하여 수십 시간 복원시험을 하였다. 컬럼 내의 pH상승을 억제하기 위해 초산완충액을 사용하였다. 복원기간 동안 음극에서의 흘러나오는 유체량, 농도, pH등을 측정하였고, 본 연구를 통해 전기적방법에 의해 코발트로 오염된 토양을 복원할 때, 시간에 따른 복원효율을 분석했다. 또한, 이 동전기적 토양복원을 모델링하기 위해 새로운 수치모델을 개발하고 모델값과 복원실험값을 비교하여 개발한 수치모델을 검증했다.

2. 이론 및 모델링

2.1 이동원리

동전기적 방법에 의한 토양복원시 화학종은 전기이동, 압력이동, 전기삼투, 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 복원작용에 상당히 기여한다[7]. 전기영동은 토양-액체 혼합물 내의 전하를 띤 콜로이드의 이동이다. 고체상태는 이동에 제한을 받기 때문에, 치밀한 매질 내에서 전기영동에 의한 이동에는 한계가 있다. 동전기공정에 대해 좀더 자세히 설명하면 다음과 같다.

화학종의 이동식은 유사실험을 통해 도출할 수 있으며, 모세관 모델을 사용하는 등방성 매질에서는 다음과 같이 정의된다. 유체속도 uc 는 전기삼투속도 ueo 와 압력속도 uh 의 합으로 표시된다. 전기삼투속도는 Helmholtz-Smoluchowski 의 관계식으로 계산된다[8].

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

여기서 u_{eo} 는 전기삼투에 의한 속도(cm/min)이고, ε는 공극수의 유전율(F/cm) 이며, ζ는 토양의 제타전위(V) 이고, τ는 모세통로에 대해 설명하는 1 보다 큰 값을 가진 무 차원의 비틀림 계수이고, μ는 공극용액의 점성계수이며(Pa · min), ϕ는 정전기 전위(V) 이고, 그리고 K_e(㎠/(V · min))는 모델의 수치공식의 편익을 위해 사용한 유효 전기삼투계수이다. 또한 압력속도는 Darcy의 법칙으로부터 계산된다.

$$u_h = \frac{k_h}{n\mu} \nabla p \equiv k^{-1}_h \nabla p \qquad (2)$$

여기서 u_h 는 압력경사에 의한 속도(cm/min)이고, k_h 는 매질의 수리투수능(㎠) 이며, n는 공극률이고, 그리고 p는 압력(Pa)이다. 또한, 유효 투수능계수 k^{-1}_h(㎠/(Pa · min))는 편익을 위해 정의했다. 화학종 i에 대한 전기이동속도 u_{ei}(cm/min)는 다음과 같다[9].

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

여기서 이동속도는 공극용액과 관련되며, v_i는 몰당 단위 힘으로 인한 속도로 정의되는 유동능(mobility)이고, z_i는 전하수이고, F는 Faraday's 상수이고, 그리고 k_{ei}은 유효유동능계수(㎠/(V · min))이다.

다음으로, 묽은 용액의 화학종 유동률에 대한 확산은 아래의 Fick의 법칙으로 표시된다.

$$j^d_i = - \frac{D_i}{\tau^2} \nabla C_i \qquad (4)$$

여기서, j^d_i 는 확산으로 인한 몰 유동률(mol/(㎠ · min))이고, C_i 는 공극수 내의 화학종의 몰농도(mol/l)이며, D_i 확산계수(㎠/min)이다. 다른 질량이동 식들을 총합하면, 각 화학종에 대한 총 유동률은 아래와 같다.

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

또한 압력, 정전기전위, 그리고 농도의 개념으로 표시하면,

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

여기서 j_i 는 단위면적 마다 화학종 i의 몰 유동률 (mol/(㎠ · min)) 이다. K_e, K_{ei}, K_h 그리고 D_i/τ^2은 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,

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

C^a_i (mol/l)는 흡착상태 내에서 화학종 i의 몰농도이고, R_i 는 화학 반응으로 인한 화학종 i의 생성률이다. 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 보존총량 식들은 화학방정식의 화학량론을 고려함으로 정의되며[10], 보존 총량 식은 다음과 같다.

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

여기서, α_{ik}는 보존총량 k에 대한 각 화학종의 비율이며, N은 화학종의 수이고, 그리고 M은 시스템 내의 원소의 수 즉, 보존총량의 수이다. 이 방법은 원소 질량보존 개념으로 설명된다. 이동방정식(식 (7))에 α_{ik}를 곱하고 i로 총합을 표시하면,

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ik} \frac{\partial(C_i + C_i^a)}{\partial_t} + \nabla \cdot j_i = R_i), \quad \forall k = 1, \cdots, M \tag{9}$$

그러나, 각 원소의 총질량은 보존되므로,

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ik} R_i = 0 \tag{10}$$

그런 다음, 식(8)을 사용하여 위식을 다시 쓰면,

$$\frac{\partial T_k}{\partial_t} + \sum_{i=1}^{N} a_{ik} \nabla \cdot j_i = 0, \quad \forall k = 1, \cdots, M \tag{11}$$

화학종 보존총량과 총 유동률을 대입하면,

$$\frac{\partial(C_i + C_i^a)}{\partial_t} + \sum_{i=1}^{N} a_{ik} (\nabla \cdot (u_{eo} + u_h + u_{ei}) C_i - \frac{D_i}{\tau^2} \nabla C_i) = 0, \tag{12}$$

토양에 흡착된 화학종은 식 (13)과 같고, 식 (12)를 다시 쓰면 식 (14)와 같다[11].

$$C_i^a = \frac{\rho}{n} K_{di} C_i \tag{13}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial_t} (1 + \frac{\rho}{n} K_{di}) = -\sum_{i=1}^{N} a_{ik} (\frac{\varepsilon\zeta}{\tau^2 \mu} \nabla \phi - \frac{K_h}{n\mu} \nabla P - v_i z_i F \frac{\nabla \phi}{\tau^2})$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial_x} + \sum_{i=1}^{N} a_{ik} \frac{D_i \partial^2 C_i}{\tau^2 \partial_x^2} \quad \forall k = 1, \cdots, M \tag{14}$$

여기서 K_{di}는 분배계수이다.

2.3 초기 및 경계조건

위에서 주어진 식 (14)를 풀기 위해, 적당한 경계 및 초기 조건이 필요하며, 염화코발트 ($CoCl_2$)가 원통형 컬럼에 균등하게 오염되었기 때문에 컬럼 실험의 초기 및 경계조건은 다음과 같다.

$$C(0, x) = C_0 \quad 0 < x < 20$$

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

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

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

2.4 코드 개발

동전기적 토양복원 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. 토양복원 실험

3.1 입력변수 측정

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

모델링에 사용된 입력변수는 Table 1과 같다. Kaolin Clay 의 Bulk Density(ρ_b)는 시료의 건조 질량을 현장부피로 나누어 준 값이다. 공극률(n)은 식 1- (ρ_b/ρ_s)로 계산했다. 여기서 ρ_s는 샘플의 건조 질량을 토양입자 부피로 나누어 준 값이다. 분배계수(K_d)

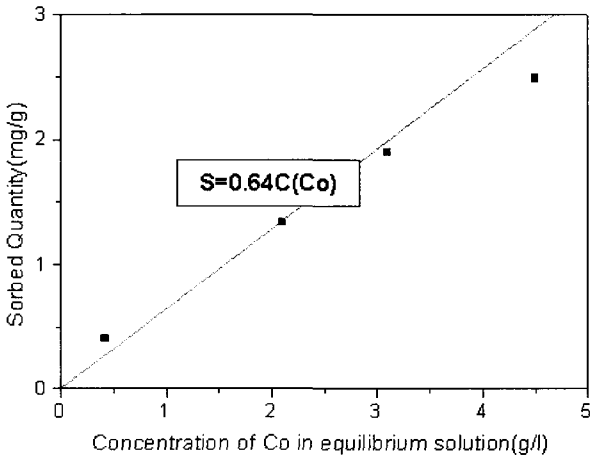

Fig. 1. Equilibrium sorption coefficients of Co^{2+} with kaolin clay.

는 Kaolin Clay를 여러 농도의 Co^{2+} 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 원자흡광광도법으로 농도를 측정하였다. 측정된 각 이온의 평형농도에 대한 등온흡착량은 Fig. 1과 같고, 분배계수는 Table 1에 나타내었다.

토양복원 실험은 다음과 같이 수행했다. 즉, 큰 용기에 포화 혼합된 Kaolin Clay (Kaolinite + 초산 완충액과 Cobalt ion 용액) 샘플 150㎤을 만든다. 이것을 용기에 넣어 토양과 혼합한 후 Co^{2+}이 Kaolin Clay에 흡착 평형에 이르도록 용기를 밀폐하여 교반기에 넣고 3일간 교반시킨다. 교반 후 이 포화 토양을 토양복원장치 Column에 조금씩 다져 주입했다. 이때, 컬럼토양 내부에 틈새가 발생하지 않도록 충분히 다져주면서 서서히 Kaolin Clay를 주입했다. Fig. 2는 실험장치이다. 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 123㎤ 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

Table 1. Parameters for Simulation

Parameter	Values
Cell dimensions, L	φ 2.8cm × 20cm
Bulk density, ρ_b	0.77 g/
Faradays constant, F	96487 C/mol
Electroosmosis velocity, $\frac{\varepsilon\zeta\,\partial\phi}{\mu\,\partial x}$	1.85×10^{-3}*cm*/min(10.0 hours), 3.41×10^{-3} *cm*/min(20.8 hours), 1.45×10^{-2}*cm*/min(31.1 hours), 3.02×10^{-2} *cm*/min(43.6 hours)
Potential at the anode well, ϕ_1	40 V
Potential at the cathode well, ϕ_2	0 V
Porosity, n	0.615
Tortuosity, τ	1.2
Distribution coefficient(ml/g), K_d	0.64

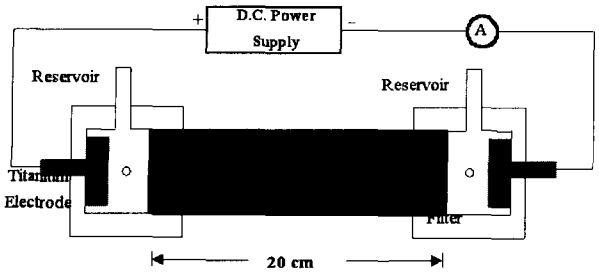

Fig. 2. Schematic of cylindrical column.

한쪽은 양극에 다른 한쪽은 음극에 연결되어 있다. 컬럼토양에 전압경사를 주기 위해 양쪽전극에 40V의 전압을 가해주었고, 이때 전류는 약 0.1 mA를 나타냈다.

토양복원 실험전 측정한 토양컬럼 내의 초산 완충액 + Kaolin Clay+$CoCl_2$의 pH는 4.0이었다. 그러나 토양복원실험 직후 아래식과 같이 양극에서는 수소이온 방출로 인해 pH가 낮아지고, 음극에서는 수산이온 방출로 인해 pH가 높아지므로 음극 저수조에 0.1M CH_3COOH용액을 계속 주입해서 pH의 상승을 억제했다.

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2(g) + 4H^+(anode) \quad (15)$$

$$2H_2O - 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(cothode) \quad (16)$$

초산 완충액과 CH_3COOH 용액의 주입없이 토양복원을 수행했을 때, 실험직후 공극용액의 유동속도가 매우 작아졌으며, 컬럼으로부터의 유출수의 Co^{2+}농도도 매우 감소되었다. 그 이유는 컬럼 양극으로부터 약 14 cm되는 지점과 컬럼 끝 사이의 구간에 있는 Kaolin Clay의 pH가 12 이상으로 높아지면서 $Co(OH)_2$의 침전이 형성되기 시작했고[12], 이 침전으로 인해 컬럼 내의 토양은 딱딱해지면서 수리전도도가 작아졌기 때문인 것으로 사료된다. 한편, 컬럼토양에 주입된 0.01 M Co^{2+}용액은 코발트가 토양에 평형흡착된 후 공극용액의 농도는 0.0056 M Co^{2+}이었다. 이 용액과 같은 농도의 코발트 용액에 NaOH를 가하여 Fig. 3과 같이 침전실험을 했다. 즉 pH가 12.0일때 100% 침전되었고, 10일때 99%, 8일때 65%, 7.3일때 0%로 나타났다. 그러므로 토양복원 효율을 높이기 위해 컬럼내의 Kaolin clay혼합물의 pH를 7.0 이하로 유지시켜야 했다.

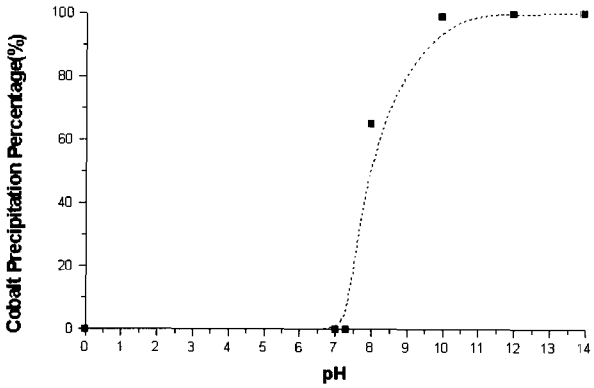

Fig. 3. Cobalt precipitation percentage versus pH.

pH를 저감하기 위한 방법으로 양극저수조에 0.1M의 CH_3COOK 용액을 음극저수조에 0.1M의 CH_3COOH용액을 주입하였다. 토양컬럼 내에는 초산완충액으로써 0.1M CH_3COOK 와 0.1M CH_3COOH의 혼합용액을 주입하였다[13]. 이 혼합용액은 토양컬럼내의 pH상승에 대한 완충역활을 한다. 토양복원 실험 수행중 전기삼투에 의해 컬럼내의 용액이 양극에서 음극으로 계속 유동하므로 양극 저수조 윗쪽에 구멍을 내어 CH_3COOK용액을 연속적으로 주입하여 항상 저수조가 가득 차도록 했다. 음극 저수조 윗쪽 옆으로 구멍을 내어, 주기적으로 유출수의 유량을 측정하고, 원자흡광광도법을 사용하여 유출수 내의 Co^{2+}농도를 측정했다. 컬럼토양 내의 Co^{2+} 제염실험은 43.6시간 수행했다.

복원실험 완료 후 컬럼 내의 토양을 균등하게 나누어 잔류농도를 측정하고, pH를 측정했다. 음극과 양극 저수조의 부피는 약 20ml 이다. 실험을 시작할 때 양극저수조에 0.1M CH_3COOK를 19ml 채우고 음극저수조에는 0.1M CH_3COOH를 13ml 채운다. 실험개시 후 컬럼 내의 공극용액은 전기삼투현상에 의해 음극저수조 쪽으로 유출된다. 이때 양극저수조는 19ml를 유지하도록 틈틈이 0.1M CH_3COOK를 주입하였다. 음극저수조가 컬럼에서의 유출수에 의해 약

19ml 정도 채워지면, 실험을 중지한 후 음극저수조 내의 용액부피를 정확히 측정하고, 저수조용액 중 약 2ml를 채취하여 보관했다. 다시 양극저수조를 CH_3COOK로 채우고 음극저수조는 13ml의 새로운 CH_3COOH용액을 채워 복원실험을 수행했고 이와 같은 작업을 29번 반복 실험했다. 이 채취된 용액들은 모든 실험을 완료한 다음 한꺼번에 원자흡광광도법을 사용하여 용액 내의 코발트 농도를 측정했다. 토양복원 실험을 마친 후 컬럼내의 Kaolin Clay 를 5조각으로 세분한 후 각 조각에서 10ml를 채취하여, 약 15분 동안 원심분리기를 사용하여 상등액을 분리시키고 이 상등액 내에 남아 있는 코발트농도를 측정했다. 이 실험은 컬럼음극에서의 유출량이 많기 때문에 복원실험은 43.6시간만 수행했다.

4. 결과 및 고찰

초산 완충액을 컬럼에주입하고, 0.1 M 초산용액을 음극저수조에 계속적으로 주입하면서 토양복원실험을 수행한 결과 컬럼의 양극으로부터 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 측정한 결과는 Fig. 5와 같았다. 초기로부터

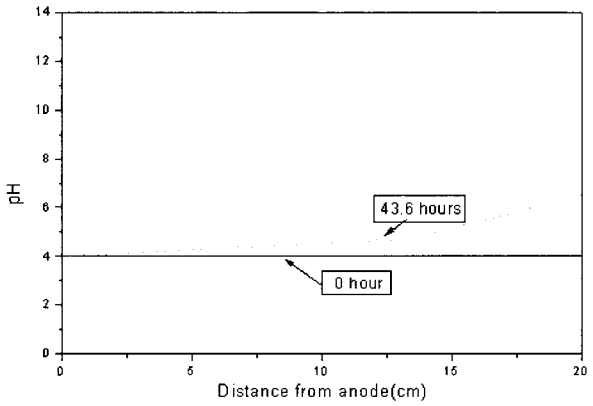

Fig. 4. pH measured at 0.0, and 43.6 hours.

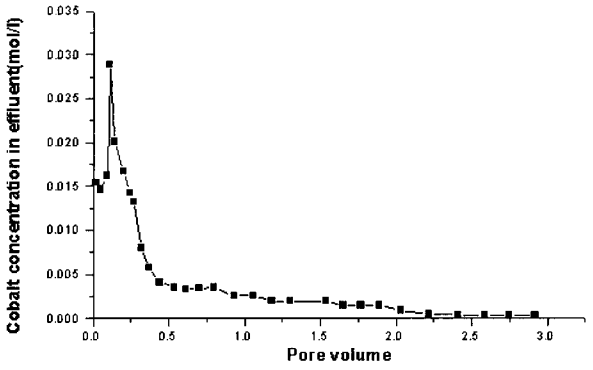

Fig. 5. Cobalt concentration in effluent.

Pore Volume 0.1(13시간 경과)까지 유출수의 Co^{2+}농도는 약 0.03 M로 증가했다. 이것은 컬럼내 공극용액의 초기Co^{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.

또한, 복원실험 결과 전기삼투에 의한 공극용액의 유출속도는 Fig. 6과 같다. 복원실험 결과 전기삼투에 의한 공극용액의 유동속도는 10.0시간까지는 평균 1.85×10^{-3}cm/min, 20.8시간까지는 3.41×10^{-3}

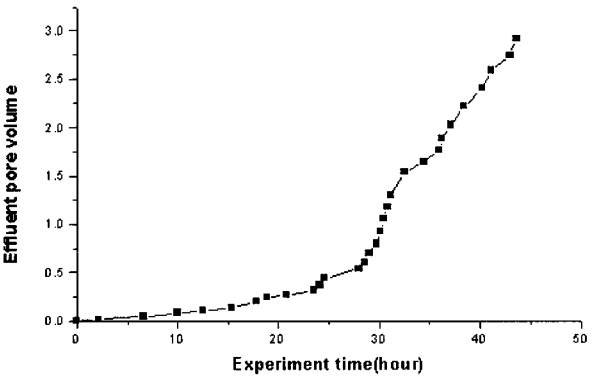

Fig. 6. Effluent pore volume versus time.

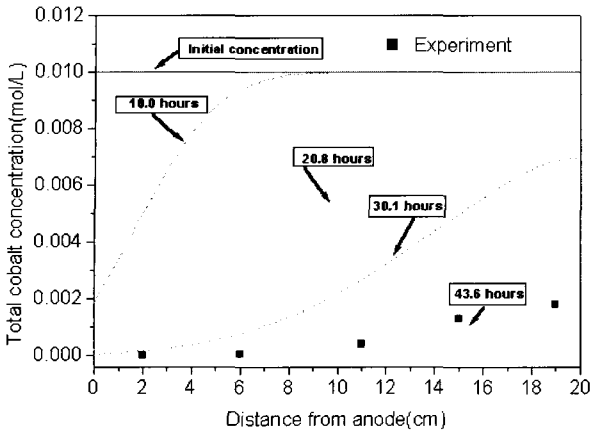

Fig. 7. Distribution of total cobalt concentration in soil column versus time.

cm/min, 31.1시간까지는 1.45×10^{-2}cm/min, 43.6 시간까지는 3.20×10^{-2}cm/min로 복원시간이 경과함에 따라 유동속도 및 유출량이 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 토양복원 시간 경과에 따른 토양컬럼 내에 잔류한 총 Co^{2+} 농도를 나타낸다. 복원 실험 중에 토양컬럼 내의 pH값이 억제되어 침전이 발생하지 않으므로 복원효율이 높게 나타났다. 즉, 10.0시간 후에는 토양컬럼 내의 초기 Co^{2+} 총량의 13.1%가 복원되었고, 20.8 시간 후에는 46.8%가 복원되었다. 또한 30.1 시간 경과 후에는 71.7%가 복원되었고, 43.6시간 후에는 94.6%가 복원되었다. 다시 말하면, 초기에 토양컬럼에 주입한 Co^{2+} 총량은 44.6 mg이었고, 복원실험 10.0시간 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Co^{2+} 총량은 5.8 mg이며, 20.8 시간 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Co^{2+} 총량은 20.9 mg이었다. 또한, 복원실험 30.1 시간 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Co^{2+} 총량은 32.0 mg이며, 43.6 시간일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Co^{2+} 총량은 42.2 mg이었다. 토양복원 실험을 마친후 토양 컬럼 내의 Kaolin Clay를 꺼내서 5등분하여 Kaolin Clay의 공극용액 내의 Co^{2+} 농도를 측정한 결과는 Fig. 7과 같고 모델로 계산한 값과 상당히 일치했다. 그러므로 pH상승 완충액을 사용한 토양복원 실험결과 43.6시간 경과후 토양컬럼 내의 Co^{2+} 총량의 94.6%가 복원되는 것으로 나타났다.

5. 결 론

pH의 상승을 억제시키기 위해 토양컬럼 내의 초산 완충액을 혼합하고, 토양복원 실험 동안 음극저수조에 0.1M 의 CH_3COOH 용액을 계속적으로 주입했다. 컬럼의 pH는 초기에는 4.0이었으나 실험이 끝나는 43.6 시간 후에는 단지 약 6.5로 상승하여 $Co(OH)_2$가 형성되지 않았다. 토양컬럼으로부터의 유출량은 시간이 경과함에 따라 증가했고, 토양복원초기에 토양컬럼 내의 코발트는 주로 이온이동에 의해 제거되었다. 토양복원시험결과, 10.0시간 후에는 토양컬럼 내의 초기 Co^{2+} 총량의 13.1%가 복원되었고, 20.8 시간 후에는 46.8%가 복원되었다. 또한 30.1 시간 경과 후에는 71.7%가 복원되었고, 43.6시간 후에는 94.6%가 복원되었다. 또한 개발된 잔류농도 예측 모델에 의한 계산 값과 토양복원실험에 의한 실험값은 상당히 일치했다.

감사의 글

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 Netherands, Environ. Sci. Technol. Vol.27, No.14, pp.2648-2650(1993).
3. Haran B.S., Popov, B. N., Zheng, and G. Whute R.E., Mathematical Modeling of Hexavalent Chromium Decontamination from Low Surface Charged Soils, J. of Hazarous Materials, Vol. 55, pp.93-107(1997).
4. Jacobs, R.A., Sengun, M.Z., Hichs, R.E., and Probstein,

R.F., Model and Experiments on Soil Remediation by Electric Fields, J. Environ. Sci. Health, Vol. A29, No.9, pp. 1933-1955(1994).

5. Acar, Y.B., Alshawabkh, A.N., and Gale, R.J., Fundamentals of Extracting Species from Soil by Electrokinetics, Waste Management, Vol.13, pp.141-151(1993).
6. Kim, G.N. Won, H. J., and Jung C. H., Effect of pH on soil remediation by Electrokinetic Method, J. Korean Solid Wastes Engineering Society Vol. 17, No.6 (2000).
7. Probstein, R. F., Physicochemical Hydrodynamics. An Introduction, 2nd ed., Wiley, New York(1994).
8. Hicks, R. E., and Tondorf, S. Electrorestoration of Metal Contaminated Soils, Envion. Sci. Technol., Vol.28, pp.2203-2210(1994).
9. Newman, J.S., Electrochemical Systems, 2nd ed., Prentice-Hall, New Jersey(1991).
10. Morel, F. M. M., and Hering, J. G., Principles and Applications of Aquatic Chemistry, Wiley, New York(1993).
11. Fetter, C.W., Contaminant Hydrology, Willey, New York(1993).
12. Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Edition, National Association of Corrrosion Engineers, Houston, Texas(1974).
13. Snoeyink, V. L., and Jenkins D., Water Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York, pp.108-114 (1980).