'2000 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

초산완충액을 이용한 동전기적 스트론튬오염 토양 제염 연구

Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated with Strontium using Ethanoic Buffer

김 계남 ㅅ 원 휘준 ㅅ 정 종헌 ㅅ 오 원진 ㅅ 유 재형
한국원자력연구소 대전 305-600

요 약 문

Kaolin Clay 토양을 Sr^{2+} 로 오염시킨 후 동전기적 방법으로 수일간 토양제염 실험을 수행했다. pH 의 상승을 억제하기 위해 토양컬럼 내에 초산 완충액을 넣었고, 음극저수조에는 0.01M CH_3COOH 을 연속적으로 주입했다. 컬럼의 14cm 뒤쪽 부분의 pH 는 초기에는 4.0 이었으나 실험이 끝나는 3.8 일까지는 약 6.0 으로 상승하여 컬럼 내에 $Sr(OH)_2$ 는 형성되지 않았다. 토양제염실험 결과 0.6 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 21% 가 제염되었고, 0.9 일 후에는 33%가 제염되었다. 또한 1.6 일 경과 후에는 84%가 제염되었고, 2.5 일 후에는 92%, 그리고 3.8 일 후에는 97%가 제염되었다. 또한 개발된 모델에 의해 계산된 토양컬럼 내의 잔류농도와 토양제염 실험 후에 측정한 잔류농도는 꽤 일치했다.

ABSTRACT

After kaolin clay was compulsorily contaminated with Sr^{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. The pH of the cathode side of the soil column was only ascended from 4.0 to 6.0 in 3.8 days and $Sr(OH)_2$ 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 1.6days, 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.

1. 서론

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. 동전기적 방법은 수리전도도가 낮은 지역에 적용할 수 있고 처리지역 밖으로 오염물질이 누출되지 않으며 현장과 이송제염 모두 가능하다

2. 이론 및 모델링

오염물질 이동에 관한 지배방정식은 아래와 같다.

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

각 원소의 총질량은 보존되므로,

$$\sum_{i=1}^{N} \alpha_{ik} R_i = 0$$

그런 다음, 위식을 다시 쓰면,

$$\frac{\partial T_k}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \alpha_{ik} \nabla \cdot J_i = 0, \qquad \forall k = 1,\cdots, M$$

여기서 C_i^a 는 토양 내에 흡착된 오염물질의 농도이며, 이것은 아래와 같다.

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

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}\left(1 + \frac{\rho}{n} K_{di}\right) = -\sum_{i=1}^{N} \alpha_{ik}\left(\frac{ez}{\tau^2 m}\nabla f - \frac{k_h}{nm}\nabla p - v_i z_i F \frac{\nabla f}{\tau^2}\right)\frac{\partial C_i}{\partial x} + \sum_{i=1}^{N} \alpha_{ik} \frac{D_i}{\tau^2}\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$
$$\forall k = 1,\cdots, M$$

위 식을 근거로 토양제염후 토양컬럼내의 잔류농도를 예측하기 위한 수치코드를 개발했다.

3. 토양제염 실험

Fig. 1 은 실험장치이다. 실린더 형태의 토양컬럼은 길이가 20.0 cm 이고, 직경은 2.8 cm 이다. 토양컬럼 안쪽 끝에는 여과지가 있고, 컬럼 양쪽의 저수조 내에는 티타늄전극이 위치한다. 이 토양컬럼의 한쪽은 양극에 다른 한쪽은 음극에 연결되어 있다. 컬럼토양에 전압경사를 주기 위해 양쪽전극에 40V 의 전압을 가해주었고, 이때 전류는 약 0.1 mA 를 나타냈다고 컬럼을 채운 Kaolin Clay 의 무게는 94.8g 이며, 또한, Kaolin Clay 를 포화시키기 위해 필요한 0.01 M Kaolin Clay 에 흡착 평형에 이르도록 용기를밀폐하여 교반기에 넣고 3 일간 교반시킨다. 교반 후 이 포화 토양을 토양제염장치 Column 에 조금씩 다져 주입했다. 이때, 컬럼토양 내부에 틈새가 발생하지 않도록 충분히 다져주면서 서서히 Kaolin Clay 를 주입했다.

pH 를 저감하기 위한 방법으로 양극저수조에 0.1M 의용액을, 음극저수조에 0.1 M 의 용액을 첨가했다.토양컬럼 내에는 pH 완충액으로써 0.1M 의와 용액 혼합물을 주입했다. 토양제염실험은 다음과 같이 수행했다. Kaolinite 샘플(Kaolinite + Ethanoate 완충액과 strontium ion 용액)을 준비하여 컬럼에 채운 후 컬럼 양쪽에 일정한 전압을 가하여 토양제염실험을 수행한다. 음극과 양극 저수조의 부피는 약 20ml 이다. 실험을 시작할 때 양극저수조에 0.1M 를 19ml 채우고음극저수조에는 0.1M 를 13ml 채운다. 실험개시 후 컬럼 내의 공극용액은 전기삼투현상에 의해 음극저수조 쪽으로 유출된다. 음극저수조가 약 19ml 정도 채워지면, 실험을 중지한 후 음극저수조 내의 용액부피를 정확히 측정하고, 저수조용액 중 약 3ml 를 채취하여 보관한다. 이 채취된 용액들은 모든 실험을 완료한 다음 한꺼번에 원자흡광광도법을 사용하여 용액 내의 스트론튬 농도를 측정했다. 토양제염 실험을 마친 후 컬럼내의 Kaolin Clay 를 6 조각으로 세분한 후 각 조각에서 10ml 를 채취하여, 약 15 분 동안 원심분리기를 사용하여 상등액을 분리시키고 이 상등액 내에 남아 있는 스트론튬농도를 측정했다. 이 실험 컬럼음극에서의 유출량이 많기 때문에 제염실험은 3.8 일 간만 수행했다

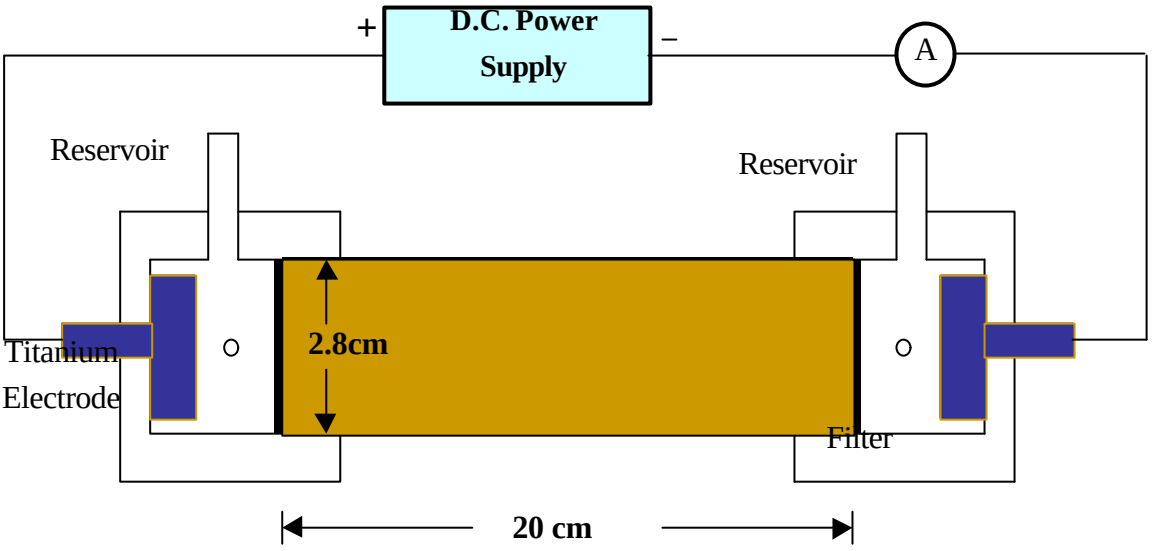

Fig. 1. Schematic of cylindrical column

4. 결과 및 고찰

컬럼의 14cm 뒤쪽 부분의 pH 는 초기에는 4.0 이었으나 실험이 끝나는 3.8 일 후에는 단지 약 6.0 으로 상승하였다. 이와 같이 컬럼 내의 pH 가 낮기 때문에 $Sr(OH)_2$ 는 형성되지 않았다. 토양컬럼 음극쪽 끝에서 나오는 유출수를 채취하여 농도를 측정한 결과는 Fig. 2와 같았다. 초기로부터 Pore Volume 0.12(0.6 일 경과)까지 유출수의 Sr^{2+} 농도는 0.018M 로 증가했다. 이것은 컬럼내 공극용액의 초기 Sr^{2+} 농도 0.006M 보다 약 3 배 높은 농도이므로 이온이동에 의해 Sr^{2+} 이 이동됨을 알 수 있다. Pore Volume 0.12 부터 0.15(0.9 일 경과)까지는다시 농도가 급격히 증가하여 0.037M 로 초기 공극용액 농도 보다 약 6 배로 높았다. 그러나 유출농도는 다시 감소하여 Pore Volume 0.42(1.6 일경과)까지는 약 0.02M 이었다. Pore Volume 0.72(1.6 일경과) 까지는 유출농도가 좀더 감소되어 약 0.002M 이었다. Pore Volume 1.5 까지는 약 0.00035M(3.8 일 경과)로 초기농도 보다 매우 낮은 농도를 나타냈다.

.

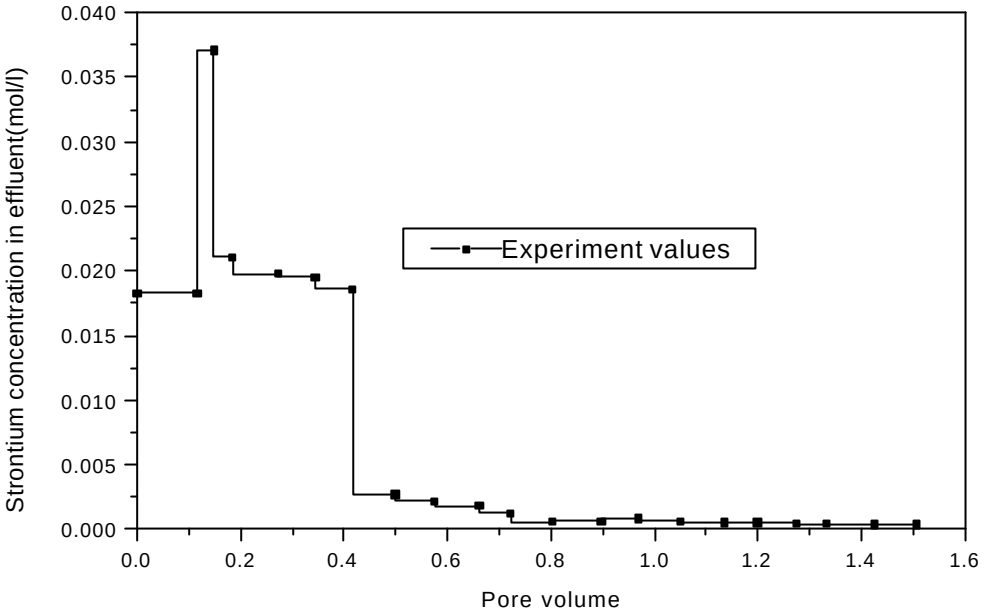

Fig. 2. Strontium concentration in effluent

또한, 제염실험 결과 전기삼투에 의한 공극용액의 유출속도는 Fig.3 과 같다. 1.0 일까지는 약 8.68×10^{-3} cm/min 이고, 2.5 일까지는$1.84\times10^{-2}\,cm/\min$ 이었으며, 3.8 일까지는 $3.27\times10^{-2}\,cm/\min$ 로 나타났다. 이 방법은 앞의 방법과는 달리 제염 시간이 경과함에 따라 공극용액의 유출속도가 점점 증가하는 것으로 나타났다

다시 농도가 급격히 증가하여 0.037M 로 초기 공극용액 농도 보다 약 6 배로 높았다. 그러나 유출농도는 다시 감소하여 Pore Volume 0.42(1.6 일경과)까지는 약 0.02M 이었다. Pore Volume 0.72(1.6 일경과) 까지는 유출농도가 좀더 감소되어 약 0.002M 이었다. Pore Volume 1.5 까지는 약 0.00035M(3.8 일 경과)로 초기농도 보다 매우 낮

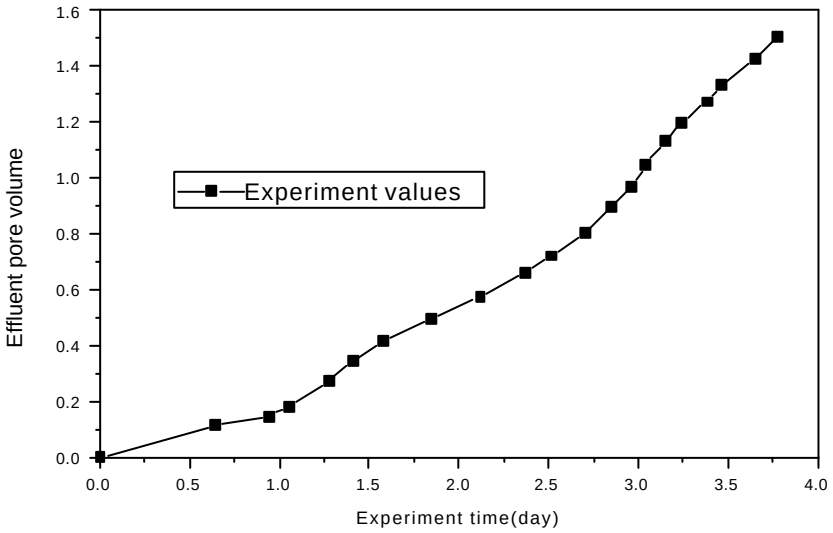

Fig. 3. Effluent pore volume versus time

은 농도를 나타냈다.

Fig. 4 는 토양제염 시간 경과에 따른 토양컬럼 내에 잔류한 총 Sr^{2+} 농도를 나타낸다. Fig. 4 는 초기와는 달리 실험 중에 토양컬럼 내의 pH 값이 억제되어 침전이 발생하지 않으므로 제염효율이 높게 나타났다. 즉, 0.6 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 Sr^{2+} 총량의 21%가 제염되었고, 0.9 일 후에는 33%가 제염되었다. 또한 1.6 일 경과 후에는 84%가 제염되었고, 2.5 일 후에는 92%, 그리고 3.8 일 후에는 97%가 제염되었다. 다시 말하면, 초기에 토양컬럼에 주입한 Sr^{2+} 총량은 66.4 mg 이었고, 제염실험 0.6 일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 13.9 mg 이며, 0.9 일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 21.9mg 이었다. 또한, 제염실험 1.6 일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 55.8 mg 이며, 2.5 일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 61.1mg 이었고., 3.8 일 후 토양컬럼 밖으로 유출된 Sr^{2+} 총량은 64.4mg 이었다. 제염 실험 후 토양 컬럼 내의 Kaolin Clay 를 꺼내서 6 등분하여 Kaolin Clay 의 공극용액 내의 Sr^{2+} 농도를 측정한 결과는 Fig. 4와 같고 모델로 계산한 값과 상당히 일치했다. 그러므로 pH 상승 완충액을 사용한 토양제염 실험결과 3.8 일 경과후 토양컬럼 내의 Sr^{2+} 총량의 97%가 제염되는 것으로 나타났다.

5. 결 론

pH 의 상승을 억제시키기 위해 토양컬럼 내의 공극용액을 초산 완충액으로 만들었고, 음극저수조에는 0.1M 의 CH_3COOH 를 주기적으로 넣어 pH 의 상승을 억제시켰다. 컬럼의 pH 는 초기에는 4.0 이었으나 실험이 끝나는 3.8 일 후에는 단지 약 6.0 으로 상승하여 $Sr(OH)_2$ 가 형성되지 않았다. 토양제염시험결과 0.6 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 21%가 제염되었고, 0.9 일 후에는 33%가 제염되었다. 또한 1.6 일 경과 후에는 84%가 제염되었고, 2.5 일 후에는 92%, 그리고 3.8 일 후에는 97%가 제염되었다. 또한 개발된 잔류농도 예

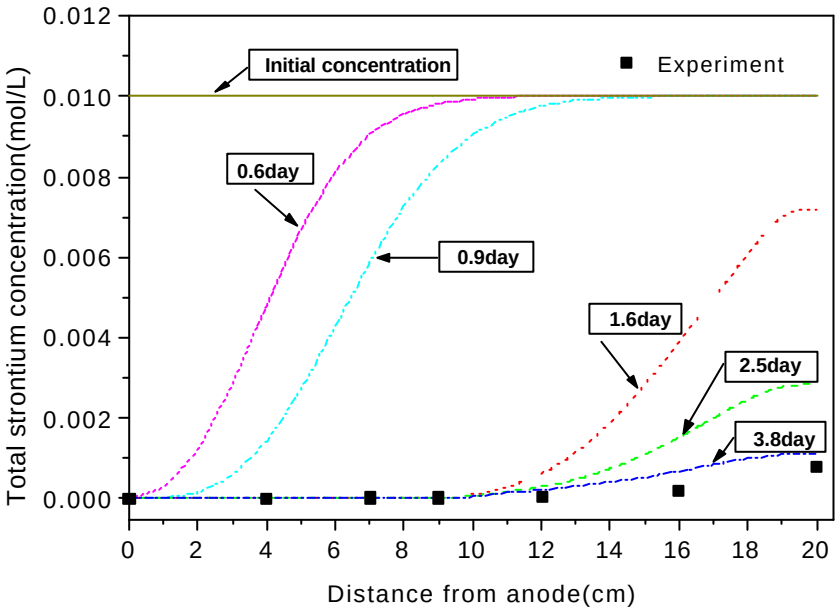

Fig.4. Distribution of total strontium concentration in soil column versus time

측 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 Netherands", Environ. Sci. Technol. Vol.27, No.14, pp.2648-2650(1993).
3. Pamukcu S., and Wittle, J. K."Eletrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soil", Environmental Progress, Vol.11, No.3, pp.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", Envion. Sci. Technol., Vol.28, pp.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, Willey, 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 Edition, National Association of Corrrosion Engineers, Houston, Texas(1974).