

'99 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

동전기적방법을 이용한 스트론튬 오염토양 제염 특성 분석
Analysis on Decontamination of Contaminated Soil with Strontium
Using Electrorestoration Method

김 계 남 · 원 휘 준 · 김 환 영 · 김 준 형 · 오 원 진

한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

ABSTRACT

The electrokinetic apparatus for remediation of the soil contaminated with Sr^{2+} was designed. After kaolin clay compulsorily contaminated by Sr^{2+} solution, the remediation characteristics by electrokinetic method were analyzed. Meanwhile, the numerical code for analysis of electrokinetic migration was developed for modelling of the soil remediation. And the input parameters needed for modelling were measured by laboratory experiment, or taken from literature. Experimental results are as follows : After 6 day remediation under 40 V, the front part of experimental cell was almost decontaminated, but the back part didn't almost be decontaminated. Consequently, the total remediation ratio of Sr^{2+} from cell soil was about 84.8 %. The values calculated by the developed code almost agreed with experimental values. When voltages of electrode were increased by 10, 20, 40V, the total Sr^{2+} remediation ratios were about 21.9%, 43.3%, 84.8 % , respectively, after 6 days.

요 약 문

동전기적 제염 장치를 제작하여 Sr^{2+} 으로 오염된 Kaolin Clay 토양을 제염하여 제염후의 셀토양 내의 잔류 농도를 XRF로 측정하여 동전기적 방법에 의한 제염효율을 분석했다. 또한, 이 동전기적 토양제염을 모델링하기 위해 새로운 수치모델을 개발하였고 이 모델에 의한 예측값과 제염실험값을 서로 비교하여 개발한 수치모델을 검증했다. 한편 셀 가장자리에 위치한 전극의 전위차를 높이며 전위차에 따른 토양제염 특성을 분석했다. 동전기적 제염 장치에 의한 오염토양의 제염결과 6일 경과 후 40 V 하에서 실험셀 앞부분 토양 내의 Sr^{2+} 은 거의 제염되었고 뒷부분은 제염비율의 변화가 거리에 따라 매우 심하게 나타났다. 그래서 셀토양 내의 Sr^{2+} 의 총제염 비율은 약 84.8 % 였다. 또한, 개발된 수치모델에 의한 예측치는 제염실험값과 상당한 일치율을 보였다. 한편 셀 가장자리에 위치한 전극의 전위차를 10V, 20V, 40V로 높이며 토양제염 특성을 분석한 결과 총제거율은 전위차가 높아짐에 따라 약 21.9 % , 43.3 % , 84.8 %로 높아지는 것으로 나타났다.

1. 서론

방사성핵종에 의한 핵시설 주변 지하수와 토양의 오염은 국민건강을 심각하게 위협하는 중요한 문제로 대두되고 있다. 원자력발전소, 시험용원자력시설, 원자력연구시설 등을 가동, 해체, 그리고 사고시 원자력시설 주변의 토양은 우라늄, 코발트, 스트론튬, 그리고 세슘 등의 방사성핵종으로 오염될 수 있다. 국내에는 12개의 원자력발전소 가동중이며, 6개의 원자력발전소를 새로 건설하고 있고 동위원소를 생산하기 위한 시험용원자로가 있다. 원자력시설 가동 중 세척폐액이나 냉각수가 배수로를 통해 누출되거나 방사성핵종 오염물질의 유실 등으로 인해 원자력시설 주변토양이 오염될 수 있다. 또한 오래된 원자력시설을 해체하거나 구소련의 체르노빌처럼 뜻밖의 원전 사고 발생시 주변토양은 방사성핵종으로 오염될 수 있기 때문에 방사성핵종 오염 토양에 대한 제염기술 개발이 필요하다.

지난 10년간, 넓은 지역에 오염된 토양을 복원하기 위한 효과적인 기술개발의 필요성이 요구되어 왔다. 개발되어 온 기존기술의 대부분은 높은 수리전도도를 가진 지역에 대해서만 적용 가능했다. 수리전도도가 큰 지역의 오염토양에 대해서는 Solvent Flushing 방법을 이용하여 현장이나 지상에서 제염할 수 있으며, 또한 토양굴착 비용이 매우 비쌀 때, 오염지역이 매우 넓을 때, 그리고 오염토양 위에 영구존속 건물 등이 위치할 때 Solvent Flushing 방법을 사용하여 현장 제염한다.

동전기적 방법은 재래의 기술로는 가능하지 않은 경우들에 대해서도 오염물질의 이송과 현장 복원의 가능성을 제시한다^{1,2)}. 동전기적 방법에 의한 복원에 있어서, 한 쌍의 전극이 오염된 토양에 위치하고, 그들을 가로질러 직류전위를 통과시킨다. 오염물질은 전극에서 전기장 활동하에 운송된다. Soil Flushing과는 다르게, 동전기적 복원은 비교적 낮은 투수계수를 가진 지역에서 효과적이며, 처리지역 밖으로 오염물질을 퍼뜨리지 않는다. 전기장은 전극 사이의 오염물질을 두 가지 형태로 이동시킨다. 하나는 전기삼투로 포화된 액체와 용해된 물질이 전극쪽으로 흐르는 전기동력학적 현상이다. 전기삼투 유동량은 전기장력과 토양과 액체 경계면에서의 ζ 전위의 곱에 비례한다³⁾. 두번째 형태는 전하된 이온이 전기장내에서 움직이는 전기이동이다. 전기이동에 의한 전하된 이온의 이동은 일반적으로 전기삼투 보다 빠르다. 이온강도가 무기성 오염물질의 존재 때문에 높은 경우에, ζ 전위는 작고, 운송은 주로 전기이동에 의해 이루어진다.

본 논문에서는 동전기적 제염 장치를 제작하여 Sr^{2+} 으로 오염된 Kaolin Clay 토양을 제염하여 6일 제염후의 실험셀 내의 잔류 농도를 XRF로 측정하여 동전기적 방법에 의한 제염효율을 분석했다. 또한, 이 동전기적 토양제염을 모델링하기 위해 새로운 수치모델을 개발하였고 이 모델에 의한 예측값과 제염실험값을 서로 비교하여 개발한 수치모델을 검증했다. 한편 셀 가장자리에

위치한 전극의 전위차를 10V, 20V, 40V로 높이며 전위차에 따른 토양제염 특성을 분석했다.

2. 동전기적 공정 및 제염 실험

동전기적 공정은 3개의 주요성분을 갖는다: 이온들의 전기이동, 전기삼투, 그리고 전기영동이다. 전기이동은 전기장내의 토양 공극수 내에 존재하는 이온들의 전기적 이동이다. 양이온은 음극으로 이동한다. 반면에, 음이온은 양극으로 이동한다. 공극내의 전기삼투(Electro-osmosis)는 공극 내의 액체와 단일 이온처럼, 전기장하에 이동하는 전기이동층 사이의 인력 상호작용 때문에 일어난다. 전기삼투는 낮은 투수계수를 가진 토양내에서 물의 이동을 빠르게 하며 점토 내의 제염작용에 상당히 기여한다⁴⁾. 전기영동(Electrophoresis)은 토양-액체 혼합물 내의 전하를 띤 콜로이드의 이동이다. 고체상태는 이동에 제한을 받기 때문에, 치밀한 매질 내에서, 전기 영동에 의한 이동에는 한계가 있다.

이온의 이동량은 이온농도와 마이너스 이온전위경사도에 비례한다. 이 모델에 관련된 가정 조건들은 다음과 같다. 즉, 이 공정은 일차원 모델로 설명될 수 있으며, 묽은 용액이론을 적용한다⁵⁾. 진한 용액이론 사용시 수반되는 복잡성을 피하기 위해, 묽은 용액이론이 사용되었다. 용질 사이의 상호작용은 무시한다. Nernst-Einstein 방정식, $D = uRT$, 은 묽은 용액이론에 포함되며 여기서 적용된다. 전기삼투속도(Electro-osmotic Velocity)는 제염실험시 유량을 측정하여 산정한다. 토양의 비틀림 성질은 토양 공극에 대한 비틀림 비인 Macmullin Number로 표시한다⁶⁾. 각 이온에 대한 유효확산계수는 무한용액확산계수를 Macmullin Number로 나눈 값이다. 물리적, 이동적, 동전기적 매개변수는 전 전해매질 내에서 상수 값을 갖는다. 토양 샘플 어떤 곳에서도 이질성의 화학반응은 발생하지 않고, 흡착공정은 지연계수로 표시된다⁷⁾. 전기화학적 반응은 셀 표면에서 일어난다. 셀은 등온하에 있다.

포화된 점토 샘플은 건조분말 Kaolin Clay로부터 준비됐다. 건조분말 점토에 무게로 40%의 액체 분율이 될 때까지 0.01M Sr^{2+} 수용액을 넣어 혼합한다. Fig. 1은 실험실 크기의 실험장치이다. 실린더 형태의 실험셀은 길이가 20.0 cm 이고, 직경은 2.8 cm이다. 이 셀의 한쪽은 양극에 다른 한쪽은 음극에 연결되어 있다. 토양샘플 끝에는 여과지, 스텐레스 철망, 티타늄전극이 위치하는 구역이 설치하였다. 동질의 혼합물을 셀 안에 천천히 주입시킨다. 이 실험을 수행하기 위해서는 수 일이 필요하며, 본 실험에서는 6일간 실험을 수행한 후 각각의 셀토양 내의 농도를 XRF로 측정했다. 비록 실험은 현장에서 수행하지는 않았지만 비교적 짧은 기간 내에 매개변수의 점토 또는 현장에서 발생할 수 있는 문제점의 도출을 가능케 한다. 실험은 일차원 체계로 수행된다. 전기삼투학적으로, 적용전기장은 포화용액을 점토를 통과하여 음극 쪽으로 이동시킨다. 토양샘

플에 전압경사를 주기 위해 양쪽전극에 전력이 공급하여 전압을 각각 10V, 20V, 40V로 가해준 후 수행했다. 제거된 Sr^{2+} 이온량은 방출부피와 Sr^{2+} 이온농도를 측정하여 결정한다. 한편, 보통 음이온 부근에서 발생하는 수산이온 때문에 pH가 상당히 높아지므로 이것을 방지하기 위해 음극에 계속 물을 흘려 pH를 중성화하려고 노력했다.

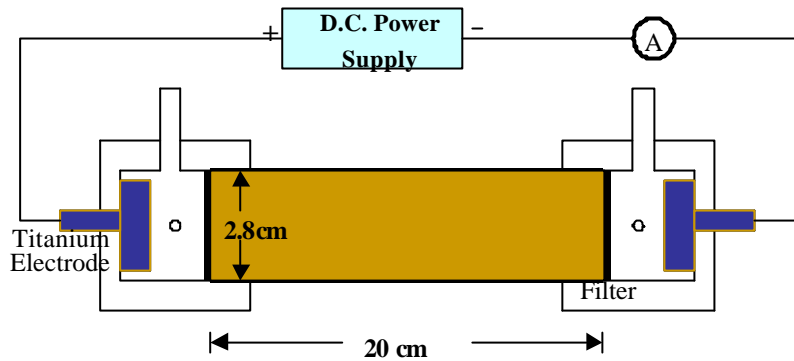


Fig.1. Schematic of cylindrical cell for strontium decontamination studies

Fig. 1에서 보여진 실험장치에서 Sr^{2+} 은 높은 pH에서 $SrOH^+$ 이온을 형성할 것이다. 셀 내의 토양은 매우 낮은 속도로 흐른다. 이 물은 음극에 축적하는 방사성 핵종을 제거하기 위해 사용된다. Sr^{2+} 의 반감기는 처리기간 보다 매우 길기 때문에 방사성붕괴는 고려하지 않았다. Sr^{2+} 으로 오염된 토양은 동전기적 공정에 의해 상당한 수준까지 제거하기 위해서는 몇 달이 요구된다. 전압을 증가시킴에 의해 처리시간을 감소시킬 수 있다.

3. 모델링

토양제염 실험을 모델링하는 목적은 실제 크기의 제염장치를 설계할 때, 개발된 코드와 모델링 방법을 이용하여 제염후 토양내의 잔류오염물질 농도를 예측 및 계산할 수 있으므로, 실제 개발 장치의 규모, 용량, 크기를 결정하고, 개발된 토양제염장치의 효율을 최적화하기 위함이다.

3.1 지배방정식

셀토양 내에 포함된 Sr^{+2} 은 pH 0-14에서 다른 이온(H^+ , OH^- , Cl^-)과 화합물을 형성하지 않기 때문에⁸⁾ 아래에 제시된 모델은 H^+ 와 OH^- 의 생산과 Bulk Water Hydrolysis Reactions과 무관한 전극반응을 포함한다. 이 시스템 내에서 물질운송은 전기장내에서의 이동과 농도경사에 의한 확산 때문이다. 어떤 이온*i*의 시간에 따른 농도 변화식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial nC_i}{\partial t} = \frac{D_i n}{t} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + (U_{e,i} + U_c) \frac{\partial C_i}{\partial x} - R_{sor} + R_{rxn} \quad (1)$$

여기서, D_i 는 확산계수이고, C_i 는 토양 속의 오염물질 농도이며, $U_{e,i}$ 는 전기이동속도를 나타내며, U_c 는 전기삼투속도를 나타낸다. 또한 R_{sor} 다공성 매질 표면 위의 흡착을 나타내며, R_{rxn} 은 화학적 반응을 나타낸다. 그리고 t 는 다공성매질 내에서 다른 이온들이 통과하는 유효로들의 형태에 따른 영향을 나타낸다. n 은 공극률이며, x 는 거리를 나타낸다. $U_{e,i}$ 는 전기이동속도를 나타내며 다음과 같이 이온 전하량과 전기장의 곱으로 표시할 수 있다.

$$U_{e,i} = u_i z_i F \frac{\partial f}{\partial x} \quad (2)$$

여기서, z 는 전하량이고, F 는 Faraday 상수(96487 c mol^{-1})이며, 또한 f 는 셀토양 양쪽 끝에 위치한 전극에 주어진 전압을 나타내며, u 는 이온의 Mobility 이다. 한편, U_c 는 전기삼투속도를 나타내며 공극 크기에 비해 얇은 이중층은 Helmholtz-Smoluchowski 관계식으로 주어진다.

$$U_c = \frac{e z}{m} \frac{\partial f}{\partial x} \quad (3)$$

여기서, e 는 용액의 유전율이며, m 는 용액의 점성도이고, z 는 입자표면의 제타전위이다. 일반적으로 제타전위는 이온종의 농도와 토양표면의 복잡성에 의존한다. 전기장은 구역의 전기전도도와 농도경사에 의존하고, 전기삼투속도는 토양의 길이에 따라 변한다. 비압축성 매질에 있어서 1차원 흐름에 대하여, 질량보존은 시간함수로써 변한다. 만일 유체특성과 투수성이 일정하고, 전극 사이에 어떤 압력차도 없다면, 위의 식(1)로 표시할 수 있다. 일반적으로 음극에서 배출되는 방출수의 유량을 측정함으로써 전기삼투속도를 예측할 수 있다. 상황에 따라 두가지 작용중의 하나가 다른 것을 지배한다. 토양이 높은 표면 전하를 갖고, 오염물질이 낮은 해리상수를 가질 때, 전기삼투가 주요작용이 된다. 반면에, 표면전하가 작고, 오염물질 자체가 전하를 갖는다면, 전기이동이 주요작용이 된다. R_{sor} 은 다공성 매질 표면 위의 흡착을 나타내며 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$R_{sor} = -rK_d \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (4)$$

여기서, r 는 밀도이고 k_d 는 분배계수이다. 식(4)를 식(1)에 대입하고,

$$Rd_i = 1 + \frac{r}{n} K_d \quad (5)$$

라고 하고, 또한, R_{rxn} 항은 셀토양 내에서 Sr^{2+} 이 특별한 화학반응을 나타내지 않고 Sr^{2+} 의 반감기는 처리기간 보다 매우 길기 때문에 무시한다. 위의 내용에 근거하면, 식(1)은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial nC_i}{\partial t} Rd_i = \frac{nD_i}{t} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + (u_i z_i F + \frac{ez}{m}) \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (6)$$

토양샘플 내부에 존재하는 높은 pH조건은 샘플내의 양이온을 이동 대신 침전시키기 때문에, 토양샘플 내의 양이온 이동에 중요한 영향을 미친다⁹⁾. 전기분해, 물 이온화, 이중층 이온교환을 포함하는 많은 화학반응들은 H^+ 이온의 농도에 의존한다. 수용액에서, 물의 이온화는 수소이온에 대한 중요한 반응이다



그들의 화학적반응과 더불어 이온 이동량은 전극 사이의 토양내에서 전기적 중성을 유지하는 제약조건을 만족시킨다. 수소이온은 음극으로 수산이온은 양극으로의 이동이 토양내의 pH 분포를 결정한다. 이 이온들은 가수분해상수(K_w)를 만족시키기 위해 물을 형성하기 위해 반응하는 pH Jump 위치에서 만난다. 보통 음이온 부근에서 pH가 상당히 높아지기 때문에 이것을 방지하기 위해 음극에 계속 물을 흘려 pH를 중성화시켰다.

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (8)$$

토양 속의 pH 분포는 시스템 내에 존재하는 양이온의 이동 개념으로 설명된다. 이들 반응은 양극에서 수소이온을 발생시킨다. 수소와 수산이온의 발생 양은 전류에 의해 정해지며, 적용전압과 매질의 전도율에 의존한다. 주어진 전기장에서, pH변화의 크기는 존재하는 다른 이온의 양에 제한을 받는다. 이것은 전기적 중성조건을 만족시키기 위해 토양 내의 어떤 지점에서 수소와 수산이온의 농도의 차는 다른 이온들과 평형을 이루어야 한다.

$$\sum z_i c_i = 0, \quad (9)$$

여기서, z_i 전하수이고, C_i 는 이온종 i 의 농도다. 전기중성제약조건은 전해질 내의 모든 지점의 전위를 계산하기 위해 사용된다.

3.2 초기 및 경계조건

위에서 주어진 지배방정식을 풀기 위해, 적당한 경계 및 초기 조건이 필요하다. 전극에서 물 전기분해 반응 때문에, 아래식과 같이, 양극에서는 수소이온이 음극에서는 수산이온이 산출된다. Strontium Chloride($SrCl_2$)가 원통형 셀에 균등하게 오염되었기 때문에 Strontium의 초기 및 경계조건은 다음과 같다.



$$t=0, 0 \text{ cm} < x < 20 \text{ cm}, C_i = 0.01M$$

$$x=0 \text{ cm}, 10, 20, 40 \text{ V}$$

$$x=20 \text{ cm}, 0V$$

3.3 코드 개발

위 식(6)의 지배방정식에 대한 일차원 동전기적 토양제염 분석 코드는 FORTRAN 77 언어로 작성하였고, Linear Basis Function을 이용한 Galerkin 유한요소법을 사용했으며, 시간미분을 위해 Implicit Difference Scheme을 사용했고, Matrix를 계산하기 위해 Thomas Algorithm을 사용했다.

4. 결과 및 고찰

위에서 개발된 모델은 시간함수로써 셀 내의 여러 구간에서 각 이온의 농도를 예측하기 위해 사용될 수 있다. 모델은 적용전류와 적용시간을 변화시킴으로써, 포화 함수비에 대해 해석한다. 전기삼투속도는 제염실험시 유량을 측정하여 산정했으며, 제염 6일 후 전기삼투속도는 $6.7 \times 10^{-4} \text{ cm/min}$ 로 전기이동속도 $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm/min}$ 에 비해 상당히 느린 것으로 계산됐다. 그러므로 제염속도는 토양 내의 유체 유동속도에 비례하지 않는다. 또한 Kaolin Clay의 공극율은 0.25이다. 모델에 필요한 파라미터 및 그들의 값은 Table 1에 주어진다. 개발된 모델에 의해 구해진 중요한 결과는 시간, 전압, 그리고 거리 함수로써의 Sr^{2+} 의 농도다. 이들 모델링 결과는 Sr^{2+} 제염 실험후의 셀토양 내의 잔류농도를 XRF로 분석한 결과와 비교했다.

Table 1. Parameters Used in Numerical Modeling

Parameter	V alue
Tortuosity, t	0.7
Bulk Density, ρ	0.97 g/cm ³
Cell Length	20 cm
Cell Diameter	2.8 cm
Temperature(K)	298
Porosity	0.25
Applied Potential	40(V)
Faraday's Constant	96487(C/mol)
Electroosmotic Velocity ($\frac{ez}{m} \frac{\partial f}{\partial x}$)	6.7x10 ⁻⁴ (cm/min)
D_i	2.44 x 10 ⁻⁴ (Sr ²⁺)(cm ² /min)
k_d	20 (Sr ²⁺)(ml/g)
Mobility	9.85x10 ⁻⁸ (Sr ²⁺)(cm ² mol ⁻¹ min ⁻¹)

동전기적 제염 장치를 제작하여 Sr²⁺ 으로 오염된 토양을 전압 40V를 일정하게 가하며 제염한 결과 Fig.2와 같이 6일 경과 후 실험셀 앞부분 토양 내의 Sr²⁺ 은 거의 제염되었고 뒷부분은 거리에 따라 제염비율의 변화가 매우 심하게 나타났다. 셀토양 내의 Sr²⁺의 총제염 비율은 약 84.8% 였다. 이것을 똑같은 조건으로 제염실험 장치를 통해 실험한 결과 실험값은 모델 계산값과 상당히 일치한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 토양셀 가장자리에 위치한 전극의 전위차를 10V, 20V, 40V로 높이며 6일간 제염 후의 제염 특성을 분석한 결과이다. 전압을 높일수록 제염효율은 증가하는 경향을 보여준다. 10V, 20V, 40V로 전압을 높일 때 총제염 비율은 약 21.9 %, 43.3 %, 84.8 %로 높아지는 것으로 나타났다. 이상과 같이 매우 높은 전압하에서 전기삼투는 무시할 정도이며, 전기이동이 전체공정을 지배하며, 제염시간이 길수록 전압이 높을수록 거의 비례적으로 제염효율이 커진다는 결론을 얻는다.

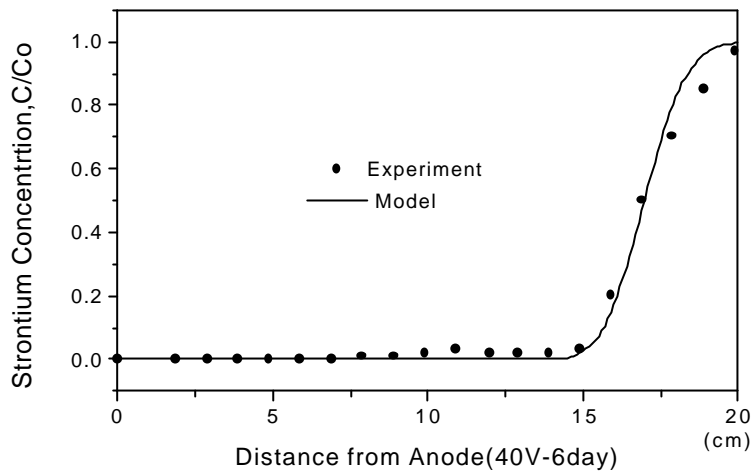


Fig. 2. Sr^{2+} contamination profile in the soil cell under 40 voltage after 6 days

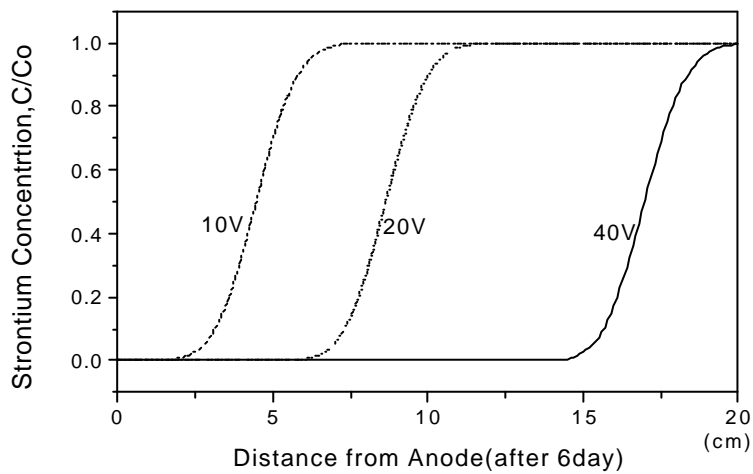


Fig. 3. Sr^{2+} contamination profile in the soil cell under 10, 20, and 40 voltage after 6 day

5. 결론

동전기적 제염 장치를 제작하여 Sr^{2+} 으로 오염된 토양을 제염한 결과 6일 경과 후 실험 셀 앞부분 토양 내의 Sr^{2+} 은 거의 제염되었고 뒷부분은 제염비율의 변화가 거리에 따라 매우 심

하게 나타났다. 그래서 셀토양 내의 Sr^{2+} 의 총제염 비율은 약 84.8% 였다. 또한, 이 동전기적 토양제염을 모델링하기 위해 새로운 수치모델을 개발하였고 이 모델에 의한 예측치는 제염실험값과 상당한 일치를 보였다. 한편 셀 가장자리에 위치한 전극의 전위차를 10V, 20V, 40V로 높이며 토양제염 특성을 분석한 결과 총제염 비율은 전위차가 높아짐에 따라 약 21.9 %, 43.3 % , 84.8 %로 높아지는 것으로 나타났다.

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. 27(13), pp.2638-2647(1993).
2. Largeman,R.,Electroreclamation: Application in Netherands, Environ. Sci. Technol. 27(13), pp.2648-2650(1993).
3. Hicks, R. E., and Tondorf, S. Electrorestoration of Metal Contaminated Soils, Environ. Sci. Technol., 28, pp.2203-2210(1994).
4. Pamukcu S., and Wittle, J. K. Eletrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soil, Environmental Progress, 11(3), pp.241-250(1992).
5. Newman, J.S. Electrochemical Systems, 2nd ed., Prentice-Hall, New Jersey(1991).
6. White,R.E., Beckerdite, J.S., and Zee, J. Van, Electrochemical Cell Degisn, Plenum Press, New York, pp. 25-60(1984).
7. Fetter, C.W., Contaminant Hydrology, Willey, New York(1993).
8. Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas(1974).
9. Reddy, K. R., and Chinthamreddy, S. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments, Waste Management 19, pp. 269-282(1999).