

Solvent Flushing 방법을 이용한 코발트로 오염된 토양의 제염특성에 관한 연구

김 계 남 · 원 휘 준 · 김 희 연 · 이 병 직 · 오 원 진

한국원자력연구소 폐기물처리기술개발팀

A Study on Remediation Characteristics of Soils Contaminated with Co using Solvent Flushing Method

Gye Nam Kim, Hi Jun Won, Hee Yeon Kim, Byung Jik Lee, Won Zin Oh

Korea Atomic Research Institute Energy

ABSTRACT

The solvent flushing apparatus for soil remediation was designed. After the soil around nuclear facilities was sampled and compulsorily contaminated by Co, the characteristics remediated by solvent flushing were analyzed. Meanwhile, the nonequilibrium sorption code was developed for modelling of the soil remediation by solvent flushing. Input parameters needed for modelling were measured by laboratory experiment. Experimental results are as follows : The soil around nuclear facilities belongs to Silt Loam including a lot of silt and sand. When water was used as a solvent, the higher was the hydraulic conductivity, the higher the efficiency of soil remediation was. The values calculated by the nonequilibrium sorption code agreed with experimental values more exactly than the values calculated by the equilibrium sorption code. When EDTA solution was used as a solvent, the soil remediation efficiency by EDTA solution showed higher than that by water.

Key word : Soil Remediation, Solvent Flushing, Nonequilibrium Sorption, Water, EDTA

요약문

토양복원을 위한 용매 추출 실험장치를 설계 제작하였다. 핵시설 주위의 토양시료를 채취하여 코발트 이온으로 오염시킨 후, 용매추출법에 의해 코발트 이온이 제염되는 현상을 분석하였다. 한편, 용매 추출법에 의한 토양 제염의 모델링을 위해 비평형 흡착 코드를 개발하였다. 모델링을 위한 입력 변수를 실험으로 측정하였다. 실험결과는 다음과 같다. 핵시설 근처의 토양은 다량의 실트와 모래를 함유한 Silt Loam 이다. 용매로 물을 사용하였을 때, 수리전도도가 클수록 토양제염 효과가 높았다. 비평형 흡착코드에 의해 계산된 값들은 평형 흡착코드에 의해 계산된 값들보다 실험치에 보다 더 접근하였다. EDTA 용액을 용매로 사용하였을 때가 물에 비해 제염효율이 좋았다.

주제어 : 토양복원, 용매추출법, 비평형흡착, 물, EDTA

1. 서론

원자력시설 가동, 해체, 그리고 사고시 원자력시설 주변의 토양은 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 원전사고시 주변토양은 핵종으로 오염될 수 있기 때문에 핵종오염 토양에 대한 제염기술 개발이 필요하다.

수리전도도가 큰 지역의 오염토양에 대해서는 Solvent Flushing방법을 이용하여 현장이나 지상에서 제염할 수 있으며, 또한 토양굴착 비용이 매우 비쌀 때, 오염지역이 매우 넓을 때, 그리고 오염토양 위에 영구건축 건물등이 위치할 때 Solvent Flushing방법을 사용하여 현장 제염한다¹⁾.

펌프를 사용하여 오염토양을 Solvent Flushing 할 때 오염물질이 좀더 빠르게 이동하기 때문에 용액내의 오염물질이 토양과 평형흡착을 이루기 전 즉 비평형상태에서 오염물질이 이동하게 되므로 기존의 평형흡착모델로는 정확히 오염물질 농도분포를 계산할 수 없다. Brusseau과 Rao 등은 소수성 유기화합물의 토양에서의 비평형흡착에 대해 연구하였고 비평형흡착모델을 사용하였다²⁾. 이들은 소수성 유기화합물이 토양내에서 빠르게 이동할 때 비평형흡착이 발생하며, 이 비평형흡착의 원인은 내부집합물질확산(Intraggregate Matter Diffusion)과 내부유기물질확산(Intraorganic Matter Diffusion)이라고 주장했다^{3), 4)}. 본 논문에서는 Solvent Flushing방법을 사용하여, 코발트로 오염된 토양을 Solvent로 제염했을 때, 컬럼으로부터의 유출수의 코발트 농도를 시간별로 측정하여 제염특성을 분석하고, 또한, 비평형상태에서 이동하는 오염물질의 농도분포를 해석할 수 있는 "일차원 비평형흡착 용질이동" 코드를 개발하고, 이 코드를 이용하여 토양제염 후의 시간별 유출수내의

코발트농도를 모델링했다. 본 연구에서 사용한 토양은 원자력시설 주변에서 채취하였고, 원자력시설 가동, 해체, 사고시 발생할 지 모르는 핵종오염토양을 제염하기 위한 방안을 제시하기 위해 본 토양을 사용하였다.

2. 코발트제염 실험

2.1 토양제염장치 제작

코발트로 오염된 토양을 Solvent Flushing방법으로 제염하기 위해 Fig. 1과 같이 실험실 크기의 토양제염장치를 제작했다. 필요량의 Solvent를 저장용기에 넣고 압력펌프를 통과시켜 높은 압력으로 가압시킨다. 압력계이지는 토양컬럼에 가해지는 Solvent의 압력을 측정한다. 펌프로 가압된 Solvent는 토양컬럼을 좀더 빠르게 통과하며 토양 내의 코발트를 녹여낸다. 토양컬럼은 직경 6cm 길이 18cm이며, 미세 토양입자가 빠져나가는 것을 방지하기 위하여, 컬럼 위쪽과 아래쪽에 유리섬유로 제조된 필터를 설치했다. 주입된 Solvent는 컬럼토양 내의 코발트를 제염한 후 Effluent 저장용기에 수집된다. 이 Effluent는 Atomic Absorption Spectroscopy에 의해 코발트농도가 분석된다.

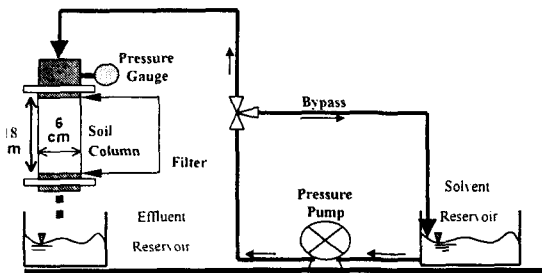


Fig. 1. Apparatus for solvent flushing

2.2 Solvent로 물을 사용했을 경우의 토양제염 실험 방법

컬럼내의 토양을 Co로 오염시키기 위하여 0.01몰의 Co수용액을 3L 제조하여, Solvent 저장용기에 넣고 펌프를 이용하여 가압시켜 Co수용액을 컬럼내에 주입하여 오염흡착시킨다. 1 공극부피(Pore Volume)를 주입시키기 위해 약 134분이 지체되므로 약 12 시간 동안 주입흡착시킨후, 12 시간동안 Co수용액 주입을 정지하여 Co수용액이 토양에 충분히 흡착되게 한다. 다음으로 다시 134분 이상 Co수용액을 주입시킨다. Solvent로 물을 사용한 경우에는 위와 같이 펌프로 물을 가압시켜 컬럼에 주입한다. 주입된 물은 컬럼토양 내의 코발트를 제염한 후 Effluent 저장용기에 수집된다. 이 Effluent는 용기에 받아 Atomic Absorption Spectroscopy로 Co농도를 분석한다.

2.3 Solvent로 EDTA용액을 사용했을 경우의 토양제염 실험 방법

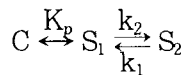
컬럼 내의 토양을 코발트로 오염시키기 위해 0.01몰의 Co수용액을 3L 제조하여, Solvent 저장용기에 넣고 펌프를 이용하여 가압시켜 Co수용액을 컬럼내에 주입하여 흡착시킨다. 1 공극부피를 주입시키기 위해 약 134분이 지체되므로 약 12 시간 동안 주입흡착시킨후, 12시간동안 Co수용액 주입을 정지하여 Co수용액이 토양에 충분히 흡착되도록 한다. 다음으로 다시 134분 이상 Co수용액 주입시킨다. Solvent로 EDTA용액을 사용했을 때, 위와 같이 펌프로 EDTA용액을 가압시켜 컬럼에 주입한다. 주입된 EDTA용액은 컬럼토양내의 코발트를 제염한 후 Effluent 저장용기에 수집된다. 이 Effluent는 용기에 받아 Atomic Absorption Spectroscopy로 Co농도를 분석한다.

3. 모델링

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

3.1 일차원 비평형흡착 용질 이동 코드 개발

펌프를 이용하면 지하수 및 오염물질의 이동속도를 증가시키므로 토양제염시간을 단축시킬 수 있다. 그러나 오염물질의 이동시간이 빨라지므로 오염토양에서 방출된 오염물질은 주변의 Solvent와 평형을 이루기 전에 이동하게 되어 토양 겉부분에 흡착된 오염물질만을 제염하고, 토양내부의 오염물질은 서서히 제염되므로 초기의 제염농도는 작고, 나중에는 제염농도가 높아지는 경향을 나타낸다. 그러므로 Solvent 내의 오염물질과 토양내의 오염물질이 완전한 평형상태가 된 후 오염물질이 Solvent와 함께 이동한다고 가정하여 만든 종래의 평형모델로는 위와같이 비평형상태로 이동하는 토양내의 오염물질의 농도분포를 해석할 수 없기 때문에 비평형모델의 개발이 필요하다. 물이나 다른 용매로 채워진 오염토양 내에서 오염물질 이동하는 경우의 반응체계는 다음과 같다.



여기서 C는 액체상태 내의 오염물질 농도이며 (M/L³), S₁은 Instantaneous 영역의 오염물질농도(M/M)이다. S₂는 Rate-Limited 영역의 오염물질농도이다. K_p는 평형흡착상수이다. k₁과 k₂는 각각 정반응과 역반응의 1차속도상수(1/T)이다. 비평형 흡착을 모델링하기 위하여 1차원 비평형모

델을 사용할 때, 흡착은 두가지 영역에서 발생한다.

$$S_1 = F K_p C$$

$$dS_2/dt = k_1 S_1 - k_2 S_2$$

여기서, F는 즉시흡착비율이고, t는 시간이다. 평형상태라고 가정하면, 위 식은 아래와 같이 된다.

$$k_1 S_1 = k_2 S_2 \quad S_2 = F K_p C$$

여기서, 반응계수의 비는 다음과 같다.

$$k_1/k_2 = (1-F)/F$$

비평형 흡착반응하는 오염물질의 토양내에서의 농도분포를 해석하기 위한 1차원 비평형흡착 용질 이동 모델의 지배방정식은 아래와 같이 유도된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda \left(C + \frac{\rho}{\theta} S_2 \right)$$

$$S_1 = F K_p C$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = k_2 \left((1-F) K_p C - S_2 \right)$$

위의 식을 대입하여 정리하면 다음과 같은 식이 유도된다.

$$\frac{\partial R \theta C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \theta V C + W$$

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_p F$$

$$V = \frac{\rho}{\theta} K_p (1-F) K_2 + \lambda$$

$$W = \rho (K_2 - \lambda) S_2$$

F : fraction of instantaneous sorption domains

R : retardation factor

S₂ : sorbed concentration in rate-limited domain (M/M)

k₂ : reverse first-order sorption rate

coefficient(T^{-1})

C : concentration in solution(M/L^3)

t : time(T)

v : pore water velocity(L/T)

D : hydrodynamic dispersion coefficient
(L^2/T)

lambda : radioactive decay constant(T^{-1})

x : distance in column(L)

K_p : equilibrium sorption coefficient(L^3/M)

ρ : dry bulk density

θ : volumetric water content

위의 지배방정식에 대한 일차원 비평형흡착 용질 이동 코드는 FORTRAN 77 언어로 작성하였고, Linear Basis Function을 이용한 Galerkin 유한요소법을 사용했으며, 시간미분을 위해 Implicit Difference Scheme을 사용했고, Matrix를 계산하기 위해 Thomas Algorithm을 사용했다.

3.2 모델 입력파라미터 측정

3.2.1 토양성분 분석

원자력시설 주변 부지에서 채취한 토양을 XRF(X-ray fluorescence)를 통해 분석한 결과 토양의 원소성분은 Table1과 같이 68.1%의 SiO_2 와 16.7%의 Al_2O_3 를포함하고 있다.

Table 1. Component Content of Soil

Component	Content(%)
SiO_2	68.1
Al_2O_3	16.7
K_2O	8.27
Fe_2O_3	2.2
P_2O_5	1.63
CaO	1.51

3.2.2 밀도, 공극율, 함수율, pH

110 °C의 Oven에서 약 12시간 건조한 상태의 토양을 사용하여 여러가지 특성 계수를 측정하였다. 채취한 토양을 건조시킨후 체로 쳐서 지름 1.18mm(NO.16)이하의 것을 사용하였다. 각각의 계수들은 아래의 식들에 의하여 측정하였으며, 얻어진 값들은 아래의 Table 2에 정리하였고, 측정 방법은 다음과 같다.

건조 토양의 bulk 밀도(g/cm^3) = 단위부피내 토양의 질량(g) / 단위부피(cm^3)

공극율(%) = [단위부피의 토양에서 공극의 부피(cm^3) / 단위부피의 토양(cm^3)] × 100

함수율(%) = [토양내 수분의 질량(g) / 토양의 질량(g)] × 100

Table 2. Density, Porosity, Water Content, and pH of Soil

Dry bulk density (g/cm^3)	1.55
Porosity (%)	36.27
Water Content (%)	12.00
pH	4.30

3.2.3 수리전도도와 공극속도

토양제염장치를 사용하여 1 기압하에서 1시간 30분 동안 유출된 용액의 부피를 측정하여 수리전도도와 공극속도를 구하였다. 2.00mm 체(NO.10)를 통과한 토양의 수리전도도는 $8.46 \times 10^{-4} cm/min$ 이고, 공극속도는 0.133 cm/min 이다. 1.18mm 체(NO.16)를 통과한 토양의 수리전도도는 $2.31 \times 10^{-3} cm/min$ 이고, 공극속도는 0.327 cm/min 이었다.

3.2.4 수리분산계수

비반응물질인 Uranyl(U_2O)용액을 앞에서 언급한 장치를 이용하여 컬럼시험을 수행하고 이결과를 아래와 같은 Ogata(1970)의 해석해⁹⁾를 사용하여,

일차원 수리분산계수를 Mathematica 프로그램을 사용하여 구한 결과 1.5 m²/min 이다.

3.2.5 평형흡착계수

평형계수의 측정을 위하여 상이한 농도의 Co용액을 제조하고, 이를 사용하여 단위 질량의 토양에 대한 흡착평형계수를 측정하였다. 실험 절차로는, 먼저 CoCl₂를 사용하여 각각 0.01mol, 0.005mol, 0.0025mol의 Co수용액을 제조하고, 10g의 토양에 대하여 이들 용액을 200ml 씩 첨가하고 약 24시간 경과 후, 평형상태에서 토양에 흡착된 Co의 양을 AA(Atomic Absorption)분석을 통하여 얻도록 하였다. 측정 결과, Co수용액에 대한 토양의 흡착 평형계수는 0.30 l/mg로 측정됐다. 용액의 농도에 대한 단위 질량의 토양에 흡착된 Co의 질량은 Fig. 2와 같으며, 기울기가 평형계수가 된다.

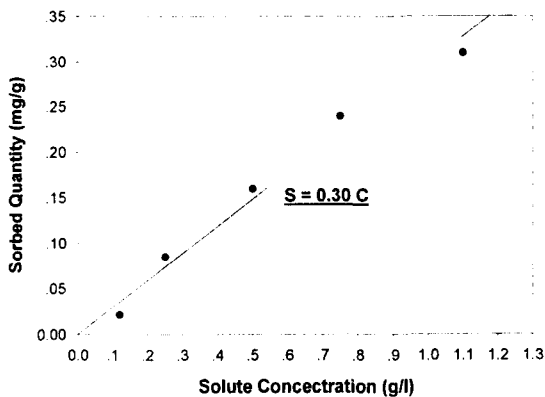


Fig. 2. Equilibrium sorption coefficient of Co solution with the soil

바. 즉시흡착비율 (instantaneous sorption ratio)

시간에 따른 Co의 흡착비율은 Fig. 3과 같다. 오염물질이 칼럼을 통과하는 시간은 130~150분으로 평균이동시간은 약 70분이다. 70분 경과후 Co 흡착비율은 약 0.5이므로 즉시흡착비율(F)을 0.5

로 정했다.

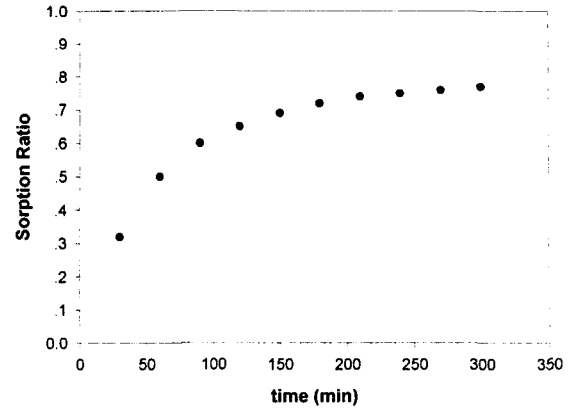


Fig. 3. Co Sorption ratio in the soil versus time

4. 결 과

4.1 Solvent로 물을 사용했을 때의 토양제염 실험 결과

물을 Solvent로 사용하여 수리전도도가 2.31 × 10³ cm/min인 토양을 제염한 결과 제염효과는 Fig. 4와 같이 Pore Volumes이 5일 때 약 95%를 보였다.

다음으로, 물을 Solvent로 사용하여, 8.46 × 10⁴ cm/min인 토양을 제염한 결과 제염효과는 Fig. 5과 같이 공극부피(Pore Volumes)이 5일 때 약 87%를 보였다. 그러므로, 토양의 수리전도도가 클수록 물에 의한 토양 제염효과가 크다는 것을 알 수 있다. 또한, 새로 개발한 비평형흡착모델을 사용하여, 토양을 물로 제염시킨 후의 Effluent의 Co농도를 계산하여, 평형흡착모델로 계산한 값과 비교하였다. 비평형흡착모델과 평형흡착모델의 입력파라미터는 앞에서 기술한 공극속도, 공극율, 밀도, 수리분산계수, 평형흡착계수, 컬럼토양 용액의 Co농도 등이다. 그러나 비평형흡착모델은 이외에도 즉시흡착비율(F), 역반응속도계수(k₂) 등이 필

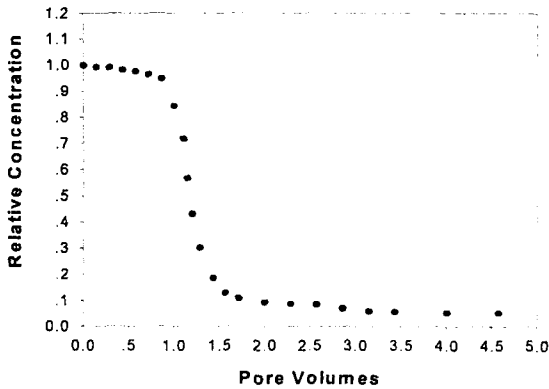


Fig. 4. Experimental results remediating the soil of high hydraulic conductivity by water

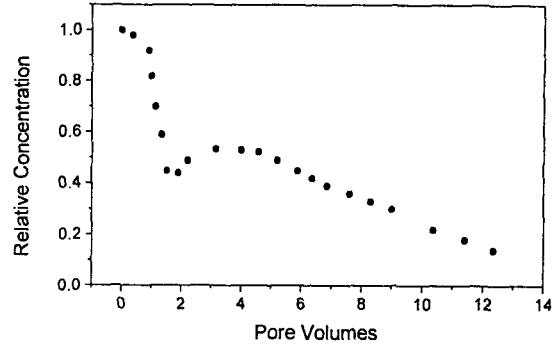


Fig. 6. Experimental results remediating the soil of low hydraulic conductivity by EDTA solution

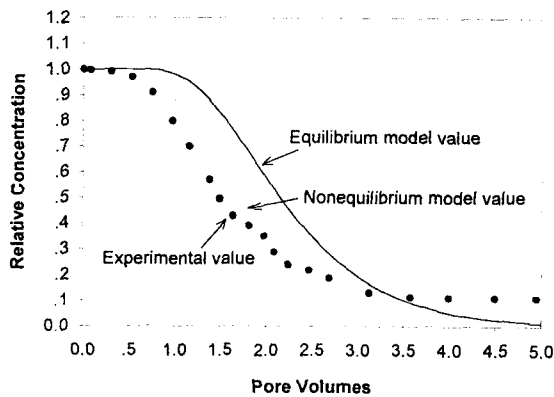


Fig. 5. Experimental and model prediction results remediating the soil of low hydraulic conductivity by water

요하다 k_2 의 범위는 Brusseau와 Rao의 실험자료를⁶⁾ 참조했다. 이때 Fig.5와 같이 비평형흡착모델 계산값이 평형흡착모델 계산값보다 좀더 실험값에 일치했다.

4.2 Solvent로 EDTA용액을 사용했을 때의 토양 제염 실험결과

EDTA용액을 Solvent로 사용하여 수리전도도

가 $8.46 \times 10^4 \text{ cm/min}$ 인 토양을 제염한 결과 공극부피 2이하에서의 Co제염효과는 물과 비슷했지만, 공극부피 2 ~ 10에서는 물보다 상당히 높은 제염효과를 나타냈다. 이것은 EDTA의 용해도가 물보다 크기 때문에 토양 내에 포함된 Co를 물보다 많이 제염하는 것으로 사료된다. 또한 이같이 높은 토양제염효과를 얻기 위해서는 물로 제염할 때 보다 긴 제염시간이 필요하다. 그러므로 EDTA를 이용하여 Co로 오염시킨 원자력시설 주변의 Silt Loam 토양을 제염시킨 결과 물 보다 약 1.7배 높은 제염효과를 나타냈다.

5. 결 론

원자력시설 인근토양을 채취하여 토양분석을 수행한 결과 이 토양은 Silt Loam에 속하며, 수리전도도는 $8.46 \times 10^4 \text{ cm/min}$ 이상이고, 수리분산계수는 $1.5 \text{ cm}^2/\text{min}$ 이며, 그리고 평형흡착계수는 0.3 mg/l 였다. Solvent로 물을 사용했을 때의 토양제염 실험 결과 수리전도도가 $2.31 \times 10^3 \text{ cm/min}$ 인 토양의 제염효과는 95%의 제거율로 나타내어, 수리전도도가 $8.46 \times 10^4 \text{ cm/min}$ 인 토양의 87%보다

제염효과가 높았다. 또한 평형모델보다 좀 더 토양 제염 실험값에 일치하는 비평형모델을 개발했다. EDTA용액을 Solvent로 사용하여 수리전도도가 $8.46 \times 10^{-4} \text{cm/min}$ 인 원자력시설 주변의 Silt Loam 토양을 제염한 결과 물 보다 약 1.7배 높은 제염효과를 나타냈다.

감사의 글

본연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

참고 문헌

1. EPA. In Silt Soil Flushing. Engineering Bulletin, EPA/540/2-91/021 (1991).
2. Brusseau, M L., and Rao, P. S. C. "The Influence of Sorbate-Organic Matter Interactions on Sorption Nonequilibrium" . Chemosphere, 18(9/10), 1691-1706 (1989).
3. Augustijn, D. C. M., Jessup, R. E., Rao, P. S. C., and Wood A. L. "Remediation of Contaminated Soils by Solvent Flushing" , Journal of Environmental Engineering, Vol. 120, No.1, pp 42-56 (1994)
4. Brusseau, M. L., Jessup, R. E., and Rao, P. S. C. "Nonequilibrium Sorption of Organic Chemicals : Elucidation of Rate-Limiting Processes" , Environ. Sci. Technol., 25(1), pp 134-142 (1991).
5. 한정상, "환경수리지질학" .신우문화사, pp.29.
6. Nkedi-Kizza P., Brusseau M.L., Rao S. P. C., and Hornsby A. G., "Nonequilibrium Sorption during Displacement of Hydrophobic Organic Chemicals and ^{45}Ca through Soil Column with Aqueous and Mixed Solvents", Environ. Sci. Technol. 23(7), pp.814-820(1989)