

## Studies on Electrokinetic Remediation of Radioactively Contaminated Soil by Using Sulfuric Acid

황산을 이용한 동전기적방법에 의한 방사능 오염토양 복원 연구

Won-Zin Oh and Gye-Nam Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yuseong-gu, Daejeon

[kimsum@kaeri.re.kr](mailto:kimsum@kaeri.re.kr)

오원진, 김계남

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

(Received March 12, 2004 / Approved June 10, 2004)

### Abstract

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and citric acid were used as additives for the electrokinetic remediation experiment to increase removal efficiency of <sup>137</sup>Cs and <sup>60</sup>Co from the radioactive soil waste stored for more than 10 years. The average effluent velocity discharged from the electrokinetic remediation experimental column was 2.0x10<sup>-2</sup>cm/min and the discharged soil wastewater volume for 10 days is 3.6 pore volume of the column. 97% of <sup>60</sup>Co in the column was decontaminated for 10 days of operation, while only 54% of <sup>137</sup>Cs was decontaminated. These results are considered that the absorption equilibrium coefficient of <sup>137</sup>Cs is higher than that of <sup>60</sup>Co. The predicted values of the residual concentration by the proposed mathematical model were well coincided with the experimental results within the experimental error range

**Key Words** : Electrokinetic Soil Remediation, Model, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Citric acid, <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co

### 요약

10년 이상 된 방사능 오염 토양에서 동전기적방법에 의한 <sup>137</sup>Cs과 <sup>60</sup>Co의 제염효율을 높이기 위해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 시트르산을 첨가제로 사용했다. 동전기 토양복원 컬럼의 방출수 평균속도는 2.0×10<sup>-2</sup>cm/min이고, 10일 동안 방출된 토양폐액의 부피는 컬럼의 3.6 공극부피이다. 10일간 <sup>137</sup>Cs의 제거효율이 54%에 불과한 반면에, <sup>60</sup>Co는 97%나 제거되었다. 이것은 <sup>137</sup>Cs의 흡착평형계수가 <sup>60</sup>Co보다 크기 때문이라고 생각된다. 본 연구에서 제시한 수학적 모델에 의한 컬럼 잔류 오염도는 실험 오차 범위에서 실험결과와 잘 일치하였다.

**중심단어** : 동전기 토양복원, 모델, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 시트르산, <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co

### I. 서론

원자력시설 가동 중 또는 해체 시 코발트, 세슘, 스트론튬, 우라늄 등의 방사성핵종으로 주변 토양을 오염시킬 수 있다. 대부분의 방사성오염은 방사성 관리구역으로 관리 및 통제 되고 있을 때는 오염수준이 허용한도이지만 부지를 제약 없이 재사용하기 위해서는 제염이 필요한 경우가 많다.

지난 10 여 년간 선진외국에서는 넓은 지역에 오염된 토양을 복원하기 위한 효과적인 기술을 개발해왔다. 토양세척 방법은 오염지역에서 오염토양을 굴착하여 처리시설로 이송한 후 EDTA 또는 시트르산과 같은 화학제를 사용하여 세척하는 방법이다. 그러나 이 방법은 복원토양 부피에 비해 매우 과량의 토양세척 폐액이 생성되며 입경이 작은 미세토양에 대한 세척은 불가능하다. 용매세척(Solvent Flushing) 방법은 현장복원 방법으로 토양 굴착 비용이 매우 비쌀 때, 오염지역이 매우 넓을 때, 그리고 오염토양 위에 영구준속 건물 등이 위치할 때 적용하며 복원효율을 높이기 위해 펌프와 화학제 등을 사용한다. 이 방법은 비교적 토양의 수리전도도가 큰 지역에서 효과적이다. 한편, 동전기적 방법은 수리전도도가 작고 입경이 작은 토양에 적용할 수 있고 처리지역 밖으로 오염물질을 퍼뜨리지 않으며 현장과 이송복원 모두 가능하다[1,2].

한국원자력연구소는 TRIGA 연구용원자로 주변에

서 1988년에 수거해온 방사성 오염토양 4500 여 드럼을 보관해오고 있고 이들의 표면방사선량별/입경별 방사능농도는 Table 1과 같다. 이들 오염토양은 체 분류하여 토양입경 0.063mm 이상의 굵은 토양은 토양세척으로 복원하고, 0.063 mm 이하의 미세 토양은 동전기적방법으로 복원할 계획이다.

동전기적방법을 사용할 때, 음극쪽 부근의 pH가 상승되어 토양내의 중금속과 수산화침전물이 발생하여 오염물질 제거효율이 감소된다.[3] 그러므로 Li 등은 이 금속침전물의 형성을 방지하기 위하여 0.01M KNO<sub>3</sub> 용액을 주입하거나[4,5] 0.01M 초산용액[6] 및 0.05M HCl[7]을 음극저류조에 첨가했다. 그러나 세슘과 코발트로 오염된 방사능오염토양을 초산을 첨가하며 동전기적방법으로 복원하였을 때 세슘의 제거효율은 코발트에 비해 상당히 작았다[8]. 이것은 세슘의 흡착계수가 크고 Aging 효과 때문에 토양으로부터 세슘이 잘 추출되지 않기 때문으로 사료된다. 그러므로 본 논문에서는 동전기적 복원장치를 제작하고 복원실험을 통해 방사능오염토양으로부터 세슘과 코발트의 제거효율을 좀더 향상시키는 방법을 모색했다. 먼저 복원효율을 높이기 위해 여러 종류의 화학용액을 방사능토양과 혼합한 후 세척 실험을 통해 세슘과 코발트를 최대로 추출할 수 있는 화학제를 선정했다. 선정된 화학제를 미세오염 토양과 혼합한 후 토양컬럼에 주입하고 동전기적 실험을 수행하여 세슘과 코발트의 제거효율을 측정하

Table 1. Contamination characteristics of TRIGA soil

토양드럼 분류	입자크기	평균부피(%)	Co-60(Bq/kg)	Cs-137(Bq/kg)
드럼표면선량 0.05mR 이상 (7%)	1.0mm이상	28,3	38,9-233.7	1,5-886,0
	0.063-1.0mm	61,2	155,2-1079.3	16,3-6700,2
	0.063mm이하	10,5	480,5-6645,0	47,1-19547,0
드럼표면선량 0.02 ~ 0.05mR/h (60%)	1.0mm이상	48,5	2,6-24,0	0,3-35,1
	0.063-1.0mm	46,5	6,3-217,8	13,9-436,7
	0.063mm이하	5,0	31,1-316,4	287,9-1663,7
드럼표면선량 0.02mR/h이하 (33%)	1.0mm이상	52,4	5,3-15,2	2,5-7,0
	0.063-1.0mm	43,1	14,1-69,1	25/4-53,0
	0.063mm이하	4,5	56,3-204,7	85,6-377,2

고 이때의 최적실험조건을 도출했다. 또한, 이 동전기적 토양복원을 모델링하기 위해 새로운 수치모델을 개발하고 모델값과 복원실험값을 비교하여 개발한 수치모델을 검증했다.

## II. 이론 및 모델링

### 1. 오염물질의 이동구조

동전기적 공정은 4가지의 주요성분을 갖는다. 즉, 토양 내에 함유된 오염물질은 이온이동, 압력이동, 전기삼투, 그리고 전기영동에 의해 이동한다. 이온이동은 전기장내의 토양 공극수 내에 존재하는 이온들의 전기적 이동이다. 양이온은 음극으로 이동한다. 반면에, 음이온은 양극으로 이동한다. 코발트와 스트론튬 등 2가의 방사성핵종의 경우 이온이동에 의한 영향이 크다. 전기압력이동은 컬럼 양쪽 끝에 있는 전극들의 수압 차에 의해 유체와 화학종이 낮은 수압측으로 이동하는 것이다. 전기삼투(Electro-osmosis)는 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]. 전기영동(Electrophoresis)은 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 유동률은 유사한 현상학적 관계[8]에서 유래하며, 모세관 모델을 사용하는 등방성 매질에서 정의된다. 유체속도  $u_c$ 는 전기삼투속도  $u_{eo}$ 와 압력속도  $u_h$ 의 합으로 표시된다. 전기삼투속도는 Helmholtz-Smoluchowski의 관계식으로 계산된다.

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

여기서  $u_{eo}$ 는 전기삼투에 의한 속도(cm/min)이고,  $\epsilon$ 는 공극수의 유전율이며,  $\zeta$ 는 토양의 제타전위(V)이고,  $\tau$ 는 모세통로에 대해 설명하는 1보다

큰 값을 가진 무차원의 비틀림 계수이고,  $\mu$ 는 공극수의 점성률이며,  $\phi$ 는 정전기 전위(V)이고, 그리고  $k_e$ (cm<sup>2</sup>/(V·min))는 모델의 수치공식의 편익을 위해 사용된 유효전기삼투 투수능계수이다. 또한 압력속도는 달시 법칙으로부터 계산된다.

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

여기서  $U_h$ 는 압력경사에 기인한 속도(cm/min)이고,  $k_h$ 는 매질의 수리투수능(cm<sup>2</sup>)이며,  $n$ 는 공극률이고, 그리고  $p$ 는 압력(Pa)이다. 또한, 유효투수능계수  $k'_h$ (cm<sup>2</sup>/(Pa·min))는 편익을 위해 정의되었다. 화학종에 대한 전기이동속도  $u_{ei}$ (cm/min)는 다음과 같다[10].

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

여기서 이동속도는 공극수와 관련되며,  $v$ 는 물 당 단위 힘으로 인한 속도로 정의되는 유동능(mobility)이고,  $z$ 는 전하수이고,  $F$ 는 Faraday 상수이고, 그리고  $k_{ei}$ 은 유효유동능 계수(cm<sup>2</sup>/(V·min))이다.

다음으로, 묶은 용액의 화학종 유동률에 대한 확산은 아래의 Fick's law로 표시된다.

$$j^d = -\frac{D}{\tau^2} \nabla C \quad \dots\dots\dots (4)$$

여기서  $j^d$ 는 확산으로 인한 몰 유동률(mol/(cm<sup>2</sup>·min))이고,  $C$ 는 공극수 내의 화학종의 몰농도(mol/l)이며,  $D$  확산계수(cm<sup>2</sup>/min)이다. 다른 질량이동식들을 총합하면, 개개 화학종에 대한 총 유동률은 다음과 같다.

$$j = (u_{eo} + u_h + u_{ei})C - \frac{D}{\tau^2} \nabla C \quad \dots (5)$$

또한 압력, 정전기전위, 그리고 농도의 개념으로 표시하면,

$$j = [(k_e + k_{ei})\nabla \phi + k_h \nabla p]C - \frac{D}{\tau^2} \nabla C \quad \dots (6)$$

여기서  $j$ 는 단위면적 마다 화학종의 몰 유동률(mol/l (cm<sup>2</sup>·min))이다.  $k_e$ ,  $k_{ei}$ ,  $k_h$  그리고  $D/\tau^2$

은 시간과 공간에 따라 변하는 계수이다. 이온의 이동량은 이온농도와 마이너스 이온전위 경사도에 비례한다.

2. 전하방정식 및 평형

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

$$\frac{\partial(C+C^a)}{\partial t} + \nabla \cdot j = R \dots\dots\dots (7)$$

C<sup>a</sup>(mole/l)는 흡착상태 내에서 화학종의 몰 농도이고, R는 화학 반응으로 인한 화학종의 생성물이다. 수치적으로 이동식을 적분하는 것은 매우 어렵다. 왜냐하면, 화학반응은 이동작용 보다 훨씬 빠르기 때문이다. 수치적으로 차분방정식의 문제점은 화학 반응을 통해 보존된 양의 개념으로 이동방정식을 다시 정리함으로써 해결된다. 사용된 보존 원리에 근거하면, 보존총량은 여러 방법으로 정의된다. 보존총량 중의 하나가 총전하이다. 또한, 적합한 보존총량 식들은 화학방정식의 화학량론을 고려함으로써 정의된다[11]. 이 방법은 질량보존 개념으로 설명된다. 여기서, 총질량은 보존되므로,

$$R = 0 \dots\dots\dots (8)$$

그런 다음, 식 7에 총 유동량을 대입하면,

$$\frac{\partial(C+C^a)}{\partial t} + \nabla \cdot ((u_{eo} + u_h + u_{e'})C - \frac{D}{\tau^2} \nabla C) = 0 \dots\dots\dots (9)$$

토양에 흡착된 화학종은 식 10과 같고, 식 9를 다시 쓰면 식 11과 같다[12].

$$C^a = \frac{\rho}{n} k_d C \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} (1 + \frac{\rho}{n} k_d) = \dots\dots\dots (11)$$

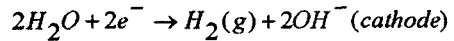
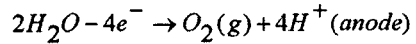
$$- (\frac{\epsilon_s}{\tau^2 \mu} \nabla \phi - \frac{k_h}{n \mu} \nabla p - v z F \frac{\nabla \phi}{\tau^2}) \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{D}{\tau^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

토양은 공극수와 접촉되기 전에 중성이라는 가정 하에, 시스템 내의 총전하밀도는 용액과 고체상태의 화학종으로부터 구할 수 있다. 여기서, 고체상태는 얇은 이중층을 포함하며, 토양과 이중층에서의 총전하는 0이어야 하기 때문에, 전기중성화 조건에 근거하여, 다음식이 성립된다.

$$\sum_{i=1}^N z_i c_i = 0 \dots\dots\dots (12)$$

3. 초기 및 경계조건

위에서 주어진 식 12를 풀기 위해, 적당한 경계 및 초기 조건이 필요하다. 전극에서 물 전기분해 반응 때문에, 아래 식과 같이, 양극에서는 수소이온이 음극에서는 수산이온이 산출된다.



방사능토양 내에 세슘과 코발트는 원통형 셀에 균등하게 오염되었기 때문에 세슘 및 코발트의 초기 및 경계조건은 다음과 같다.

$$C(0, x) = C_0 \quad 0 < x < 20 \text{ (cm)}$$

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

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

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

4. 코드개발

위 식 (11)의 지배방정식에 대한 일차원 동전기적 토양복원 분석 코드는 FORTRAN 77 언어로 작성하였고, Linear Basis Function을 이용한 Galerkin 유한요소법을 사용했으며, 시간미분을 위해 Implicit Difference Scheme을 사용했고, Tridiagonal 행렬을 계산하기 위해 토마스 알고리즘을 사용했다.

### III. 토양 복원 실험

#### 1. 입력 파라미터 측정

모델링에 필요한 입력 파라미터는 Table 2와 같다. TRIGA 토양의 가밀도( $P_b$ )는 샘플의 건조 질량을 토양입자 부피로 나누어 준 값이다. 공극률은 식  $1 - (P_b/P_s)$ 로 구했다. 여기서  $P_s$ 는 샘플의 건조 질량을 샘플의 현장부피로 나누어 준 값이다. 함수비( $\theta$ )는 샘플의 물부피( $V_w$ )를 전체부피( $V_r$ )로 나누어 구했다. 오염되지 않은 TRIGA 연구용원자로 주변 토양을 샘플링하고 체 분리하여 입경 0.063mm이하의 토양에 대한 평형흡착계수(Kd)를 측정했다. 입경 0.063mm이하 토양을 0.01M의  $Cs^+$  과  $Co^{2+}$  용액으로 포화시켜 3일 동안 교반기에 넣어 평형에 도달하도록 교반시킨 후 포화 토양을 10g 취하여 원심분리기에 넣고 약 15분간 가동시켜 공극용액을 토양과 분리시키고 상등액을 취하여 원자흡광광도법(Atomic Absorption Spectrometer)로 농도를 측정하였다. 측정된  $Cs^+$  과  $Co^{2+}$  대한 평형흡착계수는 Fig. 1과 같이 8.1, 1.25 l/kg으로  $Cs^+$  이 훨씬 토양에 잘 흡착되는 것으로 나타났다.

Table 3은 TRIGA 토양의 성분으로 독일 Siemens 에서 제조한 SRS-303 XRF(X-ray fluorescence)를 사용하여 토양성분을 분석하였다. 이때, 토양시료는 지름이 4cm 높이가 5cm 되는 용기에 넣었고, 이 용기 밑 부분의 X-ray 닿는 부분은 X-ray 투과용 막으로 구성되어 있다. 원자력시설 주변 부지에서 채취한 토양을 분석한 결과 토양의 원소성분은 68.1%

의  $SiO_2$ 와 16.7%의  $Al_2O_3$ 를 포함한다.

#### 2. 최적추출제 선정 실험

방사능 오염토양을 체 분리하여 입경 0.063-1.0mm 토양을 20g씩 채취하여, 각각의 플라스틱 용기에 넣은 후 0.5 M 농도를 가진  $H_2O$ , 시트르산, 시트르산+ $HNO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $(COOK)_2 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ , 옥살산( $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ),  $NaOH$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  + 시트르산 등의 추출 용액 200 ml를 이들 각각의 플라스크 용기에 첨가하고 이 용기를 Scrubber에 장착하여 4시간 동안 세척시킨 후 이들 토양혼합물 내의 추출용액을 제거하고 남겨진 토양을 건조시킨 후 이 건조토양의 잔류방사능 농도를 다중채널분석기(MCA)로 측정하여 추출실험 전 토양의 초기방사능농도와 비교하여 각 추출용액에 의한  $^{137}Cs$ 과  $^{60}Co$  제거효율을 계산 및 비교분석했다. 추출 실험을 수행한 결과는 Fig. 2와 같다.  $H_2SO_4$  + 시트르산,  $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $NaOH$  용액에 의한 제거효율이 높게 나타났다. 특히 0.5M  $H_2SO_4$  + 0.05M 시트르산용액으로 추출 시  $^{137}Cs$ 은 주로  $H_2SO_4$ 에 의해 추출되고  $^{60}Co$ 코발트는 주로 시트르산에 의해 제거되는 것으로 나타났고 토양으로부터  $^{137}Cs$  추출효율은 초산보다 상당히 높게 나타났다. 그러므로 본 연구에서는 첨가제로 주로 사용했던 초산(6) 대신에  $H_2SO_4$  + 시트르산용액을 사용했다. 즉,  $H_2SO_4$  + 시트르산용액을 방사능토양과 혼합하여 토양내의 세슘을 추출한 다음 이 토양을 동전기 복원하므로 제거효율을 높였다.

Table 2 . Parameters for Simulation

Parameter	Values
Cell dimensions	φ 2.8 cm x 20 cm
Bulk density, $\rho_b$	0.76 g/cm <sup>3</sup>
Faradays constant	96487 C/ mol
Potential at the anode well, $\phi_1$	100 V
Potential at the cathode well, $\phi_2$	0 V
Porosity, n	0.61
Tortuosity, $\tau$	1.2
Equilibrium sorption coefficient(l/kg)	8.10( $Cs^+$ ), 1.25( $Co^{2+}$ )
Dispersion coefficient, D	0.08 cm <sup>2</sup> / min
pH of soil	4.3

Table 3 . Component of TRIGA 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
$Na_2O$	0.97
MgO	0.21

### 3. 동전기 실험

TRIGA 토양을 체분리하여 큰 용기에 입경 0.063mm 이하의 방사능 오염토양을 넣고  $^{137}\text{Cs}$ 과  $^{60}\text{Co}$ 을 TRIGA토양으로부터 추출하기 위해 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.05M 시트르산용액을 TRIGA토양과 혼합하여 포화시켜 토양혼합 샘플 150 $\text{cm}^3$ 을 만들었다. 용기에 혼합된 포화토양내의  $^{137}\text{Cs}$ 과  $^{60}\text{Co}$ 이  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +시트르산용액과 흡착 평형에 이르도록 용기를 밀폐하여 교반기에 넣고 3일간 교반시켰다. 교반 후 이 포화 토양을 토양복원장치 컬럼 한쪽으로 조금씩 다져 주입했다. 이때, 컬럼 내부에 틈새가 발생하지 않도록 충분히 다져주면서 서서히 포화토양을 주입했다. Fig. 3은 실험실내의 소규모 모의실험 장치이다. 실린더 형태의 토양컬럼은 길이가 20.0 cm 이고, 직경은 2.8 cm이다. 토양컬럼 끝에는 여과지, 스텐레스 철망, 티타늄 전극이 위치하는 구역이 설치하였다. 양쪽전극에는 저류조가 위치한다. 토양컬럼의 부피가 123 $\text{cm}^3$ 이므로 컬럼을 채운 토양의 무게는 120g 이고, 토양을 포화시키기 위해 사용된 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.05M 시트르산용액 부피는 77ml 이었다. 이 토양컬럼의 한쪽은 양극에 다른 한쪽은 음극에 연결되어 있다. 토양컬럼에 전압경사를 주기 위해 양쪽전극에 100V의 전압을 가해주었고 전류는 약 10 mA를 나타냈다. 토양내의 코발트와 세슘은 양이온이므로 음극저류조쪽으로 이동한다.

음극에서의 pH상승을 억제하기 위해 주기적으로 음극저류조에  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 주입하였다. 또한 양극에서

음극으로 전기삼투에 의해 용액이 계속 유동하므로 양극 저류조 윗쪽에 구멍을 내어 증류수를 연속적으로 주입하여 양극저류조에 증류수가 가득 차도록 하였다. 그리고 음극 저류조 윗쪽 옆으로 구멍을 내어, 주기적으로 방출수의 유량을 측정하였다.

토양복원 실험은 약 10일간 수행했다. 복원실험 완료후 컬럼 내의 토양을 5 등분하여 본 연구실에서 보유한 MCA를 개선하여 자체적으로 잔류방사능 농도를 분석했다. 토양복원 기간인 10일 동안 공극용액의 유동속도는 약간씩 감소했다. 음극의 pH상승을 억제하여 수산화침전물의 형성을 방지했다. 복원실험시간이 경과하며 유출수 내의  $^{137}\text{Cs}$ 과  $^{60}\text{Co}$ 농

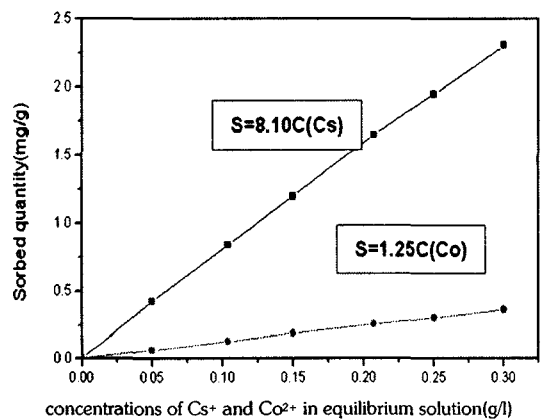


Fig. 1. Sorbed quantities of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions with respect to equilibrium concentrations. Each slope indicates the equilibrium sorption coefficient of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Co}^{2+}$ , respectively

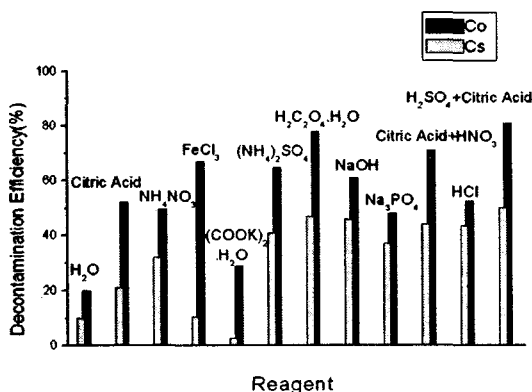


Fig. 2. Decontamination efficiency of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  in TRIGA soil versus reagent

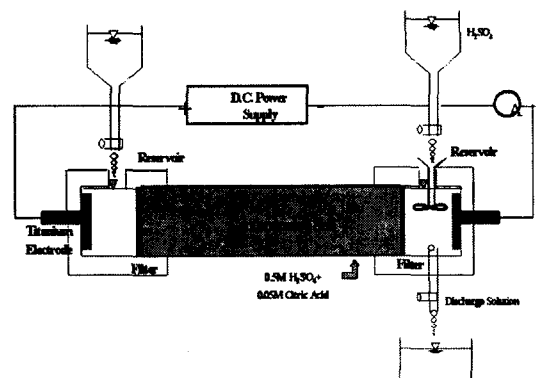


Fig. 3. Schematic diagram of cylindrical column for electrokinetic method

도는 점차 감소했고 방출된 유출수의 공극부피가 약 3.7이 되었을 때 복원실험을 중단했다.

#### IV. 결과 및 고찰

복원 실험 전 측정된 토양컬럼 내의 황산포화도양 pH는 3.0이었고 양쪽 저류조 내의 증류수의 pH는 7.0이었다. 그러나 복원실험이 시작되면서 양극에서 산소의 방출과 음극에서 수소의 방출로 인해 음극 저류조에서의 pH는 상승하기 시작했다(13-15). 음극에서의 pH 상승 시 다른 금속과는 달리 세슘은 수산화이온과 침전을 형성하지 않지만 코발트 등 다른 금속이온들이 수산화침전물을 형성하므로 토양의 투수계수가 감소하여 토양복원효율을 저하시킨다. 그러므로, 음극에서의 pH 상승을 억제하기 위

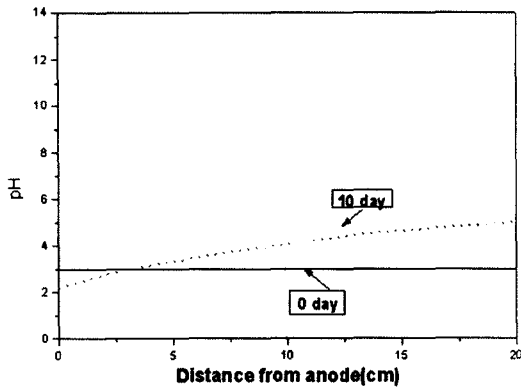


Fig. 4. pH measured on 0 and 10 days

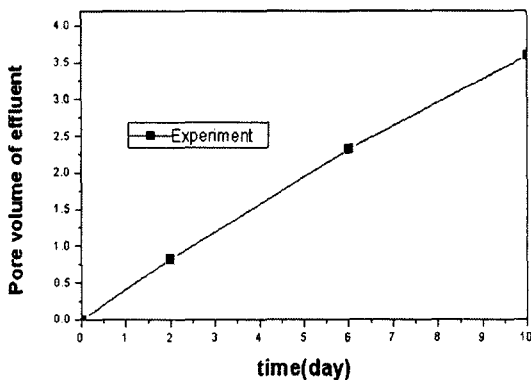


Fig. 5. Pore volume of effluent versus time

하여  $H_2SO_4$ 를 주기적으로 주입하여 pH 상승을 Fig. 4와 같이 5이하로 억제했다.

또한, 토양컬럼 음극쪽 끝으로 흘러나오는 방출수의 부피를 측정하여 전기삼투에 의한 공극용액의 유동속도를 계산한 결과는 Fig. 5와 같다. 토양복원 기간인 10일 동안 공극용액의 유동속도는 시간경과에 따라 약간씩 감소했다. 즉, 복원 시작 후 2.0일까지는 평균 0.41 공극부피/day이고, 2.0일부터 6.0일까지는 평균 0.37 공극부피/day이고, 6.0일부터 10.0일까지는 평균 0.32 공극부피/day이었다. 토양복원실험을 10일간 수행한 결과 음극저류조로 배출된 토양복원폐액의 부피는 3.6 공극부피이었다. 한편, 스웨덴의 Royal 연구소의 실험결과 공극용액 내의 세슘의 평균속도는  $6.0 \times 10^3 \text{ cm/min}$  이었다(13). 본 실험의 유동속도가 약간 빠른 것은 토양컬럼 양쪽전극에 좀더 높은 전압을 적용했기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6은 토양복원시간 경과에 따른 컬럼의 공극용액과 컬럼토양 내에 잔류한 총 세슘의 방사능농도를 나타낸다. 개발한 모델의 시뮬레이션결과에 의하면, 0.85 일 복원실험 후에는 토양컬럼 내의 초기 총 세슘량의 12%가 제거되었고, 1.7 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 26%가 제거되었고, 3.4 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 39%가 제거되었고, 5.1일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 50.0%가 제거되었고, 10.0일 후에는 54%가 제거되었다. 또한, 개발된 수치모델로 계산한 컬럼 내의 잔류농도에 대한 예측값과 복원실험 후 토양컬럼에 남은 잔

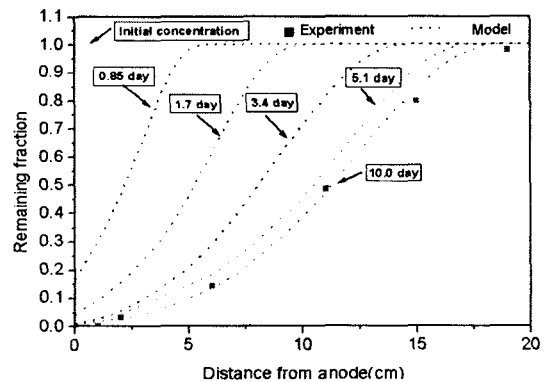


Fig. 6. Remaining fraction of  $^{137}\text{Cs}$  in the contaminated soil specimen. Solid points indicate the measured values and dotted lines are the calculated values.

류농도를 직접 측정된 실험값이 상당히 일치하며 측정오차는 약 3%였다. 한편, 스웨덴의 Royal 연구소에서 세습에 대한 복원실험 결과 10일 정도 경과 후 컬럼 내 세습의 95%이상 제거되었다. 이 제거율의 차이는 Table 2에서 보여주듯이 세습의 흡착평형계수가 코발트보다 약 6.5배나 크므로 다량의 세습이 토양에 깊이 흡착되어 토양성분과 화학적 물리적으로 결합하기 때문에 약 15년 동안의 보관 후 발생된 Ageing 효과는 세습이 코발트 보다 큰 것으로 사료된다.

Fig. 7은 토양복원시간 경과에 따른 컬럼토양 내에 잔류한 총 코발트의 방사능농도를 나타낸다. 개발한 모델의 시뮬레이션결과에 의하면, 0.85일 복원 후에는 토양컬럼 내의 초기 총 코발트량의 24%가 복원되었고, 1.7 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 45%가 제거되었고, 3.4 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 73%가 제거되었고, 5.1일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 88%가 제거되었고, 10.0일 후에는 97%가 제거되었다.

이상과 같이 토양에 흡착된 세습과 코발트를 동전기적방법에 의한 복원 시 황산을 추출제로사용할 때가 초산을 사용할 때보다 세습제거율이 높게 나타났다. 즉 동전기적방법에 의한 제거효율은 토양을 포화시킬 때 첨가한 추출용액의 핵종 추출력에 비례함을 예측할 수 있다. 한편, 코발트의 97%가 제거될 때

까지 배출된다. 토양복원폐액의 부피가 단지 3.7 공극부피으로 토양세척으로 복원 시 발생하는 토양복원폐액의 20% 이하로 나타나 토양복원폐액 처리비용의 감소효과를 가져온대16.

### V. 결 론

TRIGA 연구용원자로 주변 방사능 오염토양내의 세습과 코발트를 동전기적방법으로 제거 시, TRIGA 토양으로부터 <sup>137</sup>Cs과 <sup>60</sup>Co의 제거효율을 높이기 위해 첨가제로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+시트르산을 사용했다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+시트르산을 사용한 경우 기존의 초산을 사용한 경우보다 세습과 코발트의 제거효율이 높았다. 실험결과 컬럼의 음극쪽으로 배출된 유출수의 유출속도는 평균3.6 공극부피이었고, 10일간 음극저류조로 배출된 토양복원폐액의 부피는 3.6 공극부피이었다. 10일간 토양복원 결과 방사능토양 내 세습의 약 54%가 제거되었으나, 코발트는 같은 기간 약 97%가 제거되었다. 이것은 흡착평형계수가 큰 세습의 제거율이 작다는 것을 보여주는 것으로 생각한다. 본 연구에서 제시한 동전기적 토양제염 수치모사 결과는 실험오차 범위에서 실험결과와 잘 일치하였으며, 동전기적 토양제염은 토양세척에 비해 제염폐액 발생이 매우 적음을 확인 할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력중장기 연구사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사를 드린다.

### 참고문헌

- 1) Y.B. Acar and A.N. Alshwabkeh, " Principles of Electrokinetic Remediation, Environ, " Sci. Technol. 27(13), 2638-2647(1993).
- 2) R. Largeman, "Electroreclamation : Application in Netherands", Environ. Sci. Technol. 27(14), 2648-2650(1993).
- 3) Y. Jiwei, and N. Invars, " Modelling of Transport

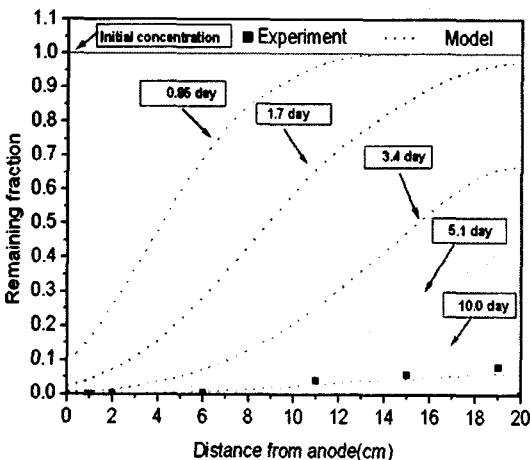


Fig. 7. Remaining fraction of <sup>60</sup>Co in the contaminated soil specimen. Solid points indicate the measured values and dotted lines are the calculated values.



- and Reaction Processes in a Porous medium in Electrical Field," *Chemical Engineering Science*, 51(19), 4355-4368(1996).
- 4) Z. Li, W. Yu and I. Neretnieks, "Removal of Cu(II) and Cr(III) from Naturally Contaminated loam by Electromigration," *J. Environ. Sci. Health, Part A* 32, 1293(1997).
- 5) Z. Li, W. Yu and I. Neretnieks, "Removal of Heavy Metals from Soils by using Cation selective Membrane. Environ," *Sci. Technol.* 32, 394(1998).
- 6) G.N. Kim, W.Z. Oh, H.J. Won, and W.K. Choi, "Removal of Cesium and Cobalt from Soil around TRIGA Reactor Using Electrokinetic Method," *J. Ind. Eng. Chem.*, 9(3), 306-313(2003).
- 7) M.V. Leland, and M.Z. Gwen, "Effect of Aqueous Phase Properties on Clay Particle Zeta potential and Electro-osmotic Permeability," Implications for Electro-kinetic soil Remediation Processes. *J. of Hazardous Materials*, 55(3), 1-22(1997).
- 8) G.N. Kim, W.Z. Oh, H.J. Won, and M.G. Kim, "TRIGA Soil Decontamination by Electrokinetic Method," *Proceedings of ICEM 03*, Section 42(2003).
- 9) S. Pamukcu and J.K. Wittle, "Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soil, *Environmental Progress*," 11(3), 241-250(1992).
- 10) R.F., Probstein, *Physicochemical Hydrodynamics*. 2nd ed., Wiley, New York(1994).
- 11) R.E. Hicks and S. Tondorf, "Electrorestoration of Metal Contaminated Soils," *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2203-2210(1994).
- 12) J.S., Newman, *Electrochemical Systems*, 2nd ed., Prentice-Hall, New Jersey(1991).
- 13) J.W. Yu, and I. Neretnieks, "Theoretical Evaluation of a Technique for Electrokinetic Decontamination of Soils," *Contaminant Hydrology*, 26, 291-299(1997).
- 14) B.S. Haran, B.N. Popov and G. Zheng, "Mathematical Modeling of Hexavalent Chromium Decontamination from Low Surface Charged Soils," *J. of Hazardous Materials*, 55, 93-107 (1997).
- 15) R.A. Jacobs, M.Z. Sengun and R.E. Hicks, "Model and Experiments on Soil Remediation by Electric Fields," *J. Environ. Sci. Health*, 9, 1933-1955(1994).
- 16) R.W. Peters, "Chelant Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils," *J. of Hazardous Materials*, 66, 151-210(1999).