

’99 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

현장적용을 위한 코발트 오염토양 제염 특성 분석

An Analysis on Remediation Characteristics of Soils
Contaminated with Co for In-Situ Application

김 계 남 · 원 휘 준 · 권 회 삼 · 손 종 식 · 오 원 진

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150

요 약

오염토양을 제염하기 위한 Solvent Flushing 장치를 제작했다. 핵시설주변 토양을 샘플링하여 코발트용액으로 강제오염시킨 후, Solvent Flushing방법에 의한 제염특성을 분석했다. 한편, Solvent Flushing에 의한 토양제염을 모델링하기 위한 비평형흡착코드를 개발하고, 모델링을 위해 필요한 입력파라미터를 실험실에서 측정했다. 실험결과는 다음과 같다 : 핵시설 주변 토양은 많은 실트와 모래를 포함한 Silt Loam에 속한다. 물을 이용하여 제염할 때 수리전도도가 클수록 토양 제염효율은 높았다. 비평형흡착코드로 계산한 값은 평형흡착코드로 계산한 값보다 좀더 실험값과 일치했다. Citric Acid를 Solvent로 사용할 때, 물보다 약 1.65 배의 제염효과를 나타냈다.

ABSTRACT

The solvent flushing apparatus for in-situ soil remediation was designed. After the soil around nuclear facilities was sampled and compulsorily contaminated by Co solution, the remediation characteristics by solvent flushing were analyzed. Meanwhile, the nonequilibrium sorption code was developed for modelling of the soil remediation by solvent flushing, and 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 citric acid was used as a solvent, the soil remediation efficiency by citric acid showed 1.65 times that by water.

I. 서론

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 영구존속 건물등이 위치할 때 Solvent Flushing방법을 사용하여 현장 제염한다.¹⁾

펌프를 사용하여 오염토양을 Solvent Flushing할 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 사용하였다.²⁾ 이들은 소수성 유기화합물이 토양내에서 빠르게 이동할 때 비평형흡착이 발생하며, 이 비평형흡착의 원인은 내부집합물질확산(Intraggregate Matter Diffusion)과 내부유기물질확산(Intraorganic Matter Diffusion)이라고 주장했다.³⁾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.

II. 코발트제염 실험

1. 토양제염장치 제작

코발트로 오염된 토양을 Solvent Flushing방법으로 제염하기 위해 Fig. 1과 같이 실험실 크기의 토양제염장치를 제작했다.

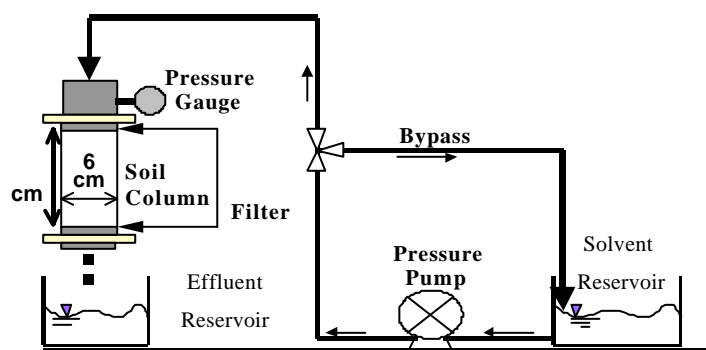


Fig. 1. Apparatus for solvent flushing

2. Citric Acid를 사용한 토양제염 실험 방법

컬럼 내의 토양을 코발트로 오염시키기 위해 0.01몰의 Co수용액을 3L 제조하여, Solvent저장 용기에 넣고 펌프를 이용하여 가압시켜 Co수용액을 컬럼내에 주입하여 흡착시킨다. 1 공극부피를

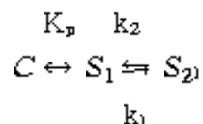
주입시키기 위해 약 134분이 지체되므로 약 12 시간 동안 주입흡착시킨후, 12시간동안 Co수용액 주입을 정지하여 Co수용액이 토양에 충분히 흡착되도록 한다. 다음으로 다시 134분 이상 Co수용액 주입시킨다. Solvent로 Citric Acid용액을 사용했을 때, 위와 같이 펌프로 Citric Acid용액을 가압시켜 컬럼에 주입한다. 주입된 Citric Acid용액은 컬럼토양내의 코발트를 제염한 후 Effluent 저장용기에 수집된다. 이 Effluent은 용기에 받아 Atomic Absorption Spectroscopy로 Co 농도를 분석한다.

III. 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.

1. 일차원 비평형흡착 용질 이동 코드 개발

Solvent 내의 오염물질과 토양내의 오염물질이 완전한 평형상태가된 후 오염물질이 Solvent와 함께 이동한다고 가정하여 만든 종래의 평형모델로는 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/L^3), S_1 은 Instantaneous 영역의 오염물질농도(M/M)이다. S_2 는 Rate-Limited영역의 오염물질농도이다. K_p 는 평형흡착상수이다. k_1 과 k_2 는 각각 정반응과 역반응의 1차속도상수($1/T$)이다. 비평형 흡착을 모델링하기 위하여 1차원 비평형모델을 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 비평형 흡착 용질 이동 모델의 지배방정식은 아래와 같이 유도된다.

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

$$S_1 = K_d C$$

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

위의 식을 대입하여 정리하면 다음과 같은 식이 유도된다.

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

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

$$V = \frac{\rho}{\theta} K_d (1-F) k_2 + \lambda$$

$$W = \rho(k_2 - \lambda) S_2$$

F : fraction of instantaneous sorption domains

R : retardation factor

D : hydrodynamic dispersion coefficient(L²/T)

λ : radioactive decay constant(T⁻¹)

K_d : equilibrium sorption coefficient(L³/M)

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.

2. 모델 입력파라미터 측정

(1) 토양성분 분석

원자력시설 주변 부지에서 채취한 토양을 XRF(X-ray fluorescence)를 통해 분석한 결과 토양은 Silt Loam에 속하며, 원소성분은 68.1%의 SiO₂와 16.7%의 Al₂O₃, 그리고 8.27%의 K₂O를포함하고 있다.

(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.

Table 1. Density, Porosity, Water Content, and pH of Soil

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

(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 8.46×10^{-4} cm/min이고, 공극속도는 0.133 cm/min 이다. 1.18mm 체(NO.16)를 통과한 토양의 수리전도도는 2.31×10^{-5} cm/min이고, 공극속도는 0.327 cm/min 이었다.

(4) 수리분산계수

비반응물질인 Uranyl(U₆O)용액을 앞에서 언급한 장치를 이용하여 컬럼시험을 수행하고 이 결과를 아래와 같은 Ogata(1970)의 해석해를 사용하여, 일차원 수리분산계수를 Mathematica 프로그램을 사용하여 구한 결과 $1.5 \text{ m}^2/\text{min}$ 이다.

(5) 평형흡착계수

평형계수의 측정을 위하여 상이한 농도의 Co용액을 제조하고, 이를 사용하여 단위 질량의 토양에 대한 흡착평형계수를 측정하였다. 실험 절차로는, 먼저 CoCl₂를 사용하여 각각 농도가 다른 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 흡착평형계수는 0.30 l/mg로 측정됐다.

(6) 즉시흡착비율(instantaneous sorption ratio)

오염물질이 칼럼을 통과하는 시간은 130~150분으로 평균이동시간은 약 70분이다. 70분 경과 후 Co흡착비율은 약 0.5이므로 즉시흡착비율(F)을 0.5로 정했다.

IV. 결과

1. 물을 사용한 토양제염 실험 결과

물을 Solvent로 사용하여 수리전도도가 2.31×10^{-5} cm/min인 토양을 제염한 결과 Effluent의 농도는 Fig. 2와 같이 Pore Volumes이 5일 때 약 95% 감소했다.

다음으로, 물을 Solvent로 사용하여, 8.46×10^{-4} cm/min 인 토양을 제염한 결과 Effluent의 농도는 Fig. 3와 같이 Pore Volumes이 5일 때 약 87% 감소했다. 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, 공극률, 밀도, 수리분산계수, 평형흡착계수, 컬럼토양 용액의 Co농도 등이다. 그러나 비평형흡착모델은 이외에도 즉시흡착비율(F), 역반응속도계수(k_2) 등이 필요하다. k_2 의 범위는 Brusseau와 Rao의 실험자료를 참조했다. 이때 Fig.3과 같이 비평형흡착모델 계산값이 평형흡착모델 계산값

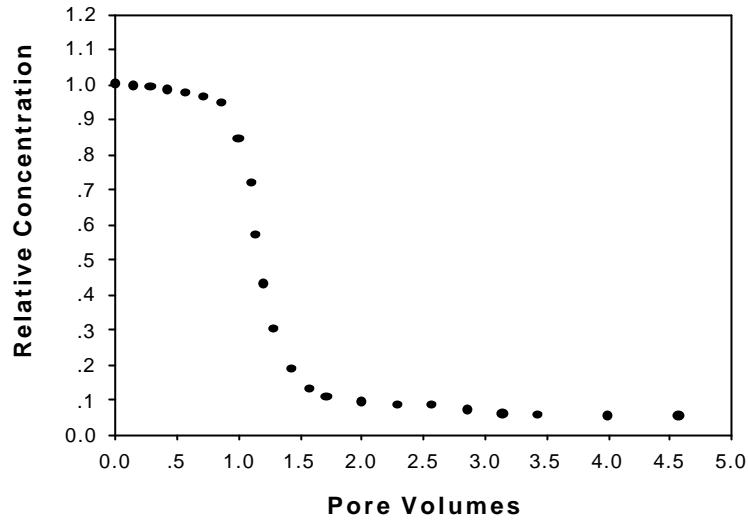


Fig. 2 Experimental results remediating the soil of high hydraulic conductivity by water

보다 좀더 실험값에 일치했다.

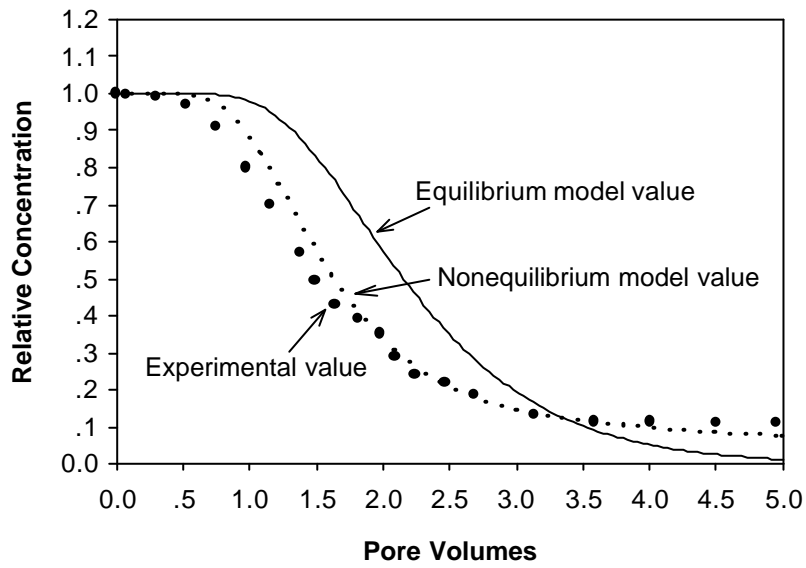


Fig. 3 Experimental and model prediction results remediating the soil of low hydraulic conductivity by water

2. Citric Acid을 사용한 토양제염 실험결과

Citric Acid을 사용하여 수리전도도가 8.46×10^{-4} cm/min 인 토양을 제염한 결과 Citric Acid에 의한 초기의 토양제염효과는 물 보다 높아, 공극부피 4 ~ 12에서 토양내의 Co 를 많이 제거하므

로 제염후 Effluent 농도는 높게 나타났다. 그리고 공극부피가 20일 때 Effluent의 농도는약95% 감소했으며, 물로제염했을 때 보다 총제염량은 약 1.65배 많았다(Fig.4). 그러나 토양제염효과를 얻기 위해서는 물로 제염할 때 보다 긴 제염시간이 필요하다.

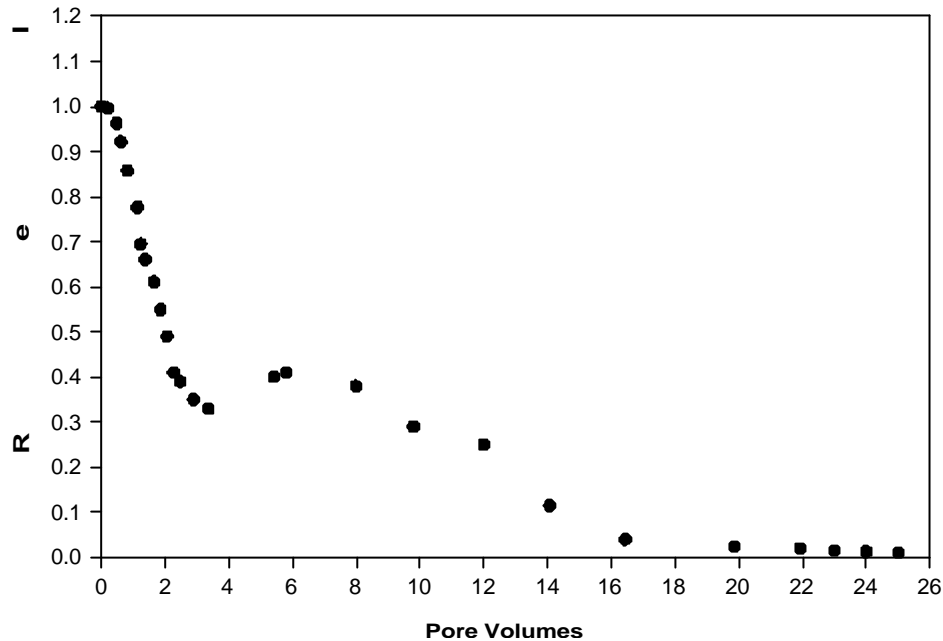


Fig. 4 Experimental results remediating the soil of low hydraulic conductivity by Citric Acid solution

V. 결론

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 $2.31 \times 10^{-8} \text{cm/min}$ 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 토양제염 실험값에 일치하는 비평형모델을 개발했다. Citric Acid용액을 Solvent로 사용하여 수리전도도가 $8.46 \times 10^{-4} \text{cm/min}$ 인 토양을 제염한 결과 물보다 약 1.65 배의 제염효과를 나타냈다.

감사의글

본연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

참 고 문 헌

1. EPA: In Situ 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, Vol. 18, No.9/10, pp.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)

