

코발트 오염토양에 대한 Solvent Flushing방법에 의한 제염 Remediation of Soils Contaminated with Co by Solvent Flushing Method

김 계 남 · 원 휘 준 · 김 희 연 · 이 병 직 · 오 원 진

한국원자력연구소 환경복원 연구실

ABSTRACT

The solvent flushing apparatus for soil remediation was manufactured. After the soil around nuclear facilities was sampled and was compulsorily contaminated by Co, the remediation characteristics by solvent flushing were analyzed. Meanwhile, one-dimensional solute transport within nonequilibrium sorption code was developed for modelling of the soil remediation, input parameters for modelling were measured by laboratory experiment. Experimental results are as follows : When water was used as a solvent, the higher was the hydraulic conductivity, the higher the efficiency of soil remediation was. When EDTA solution was used as a solvent, the soil remediation efficiency of EDTA solution showed higher than that of water.

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

I. 서론

핵시설 가동, 해체, 그리고 사고시 핵시설 주변의 토양은 방사성핵종으로 오염될 수 있다. 이때 수리전도도가 큰 지역의 오염토양에 대해서는 Solvent Flushing방법을 이용하여 현장이나 실험실에서 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 전에 오염물질이 이동하게 되므로 기존의 평형흡착모델로는 정확히 오염물질 농도분포를 계산할 수 없다. 그래서 Brusseau과 Rao 등은 는 소수성 유기화합물의 토양에서의 비평형흡착에 대해 연구했고 비평형흡착모델을 사용했다.²⁾ 이들은 소수성 유기화합물이 토양내에서 빠르게 이동할 때 비평형흡착이 발생하며, 이 비평형흡착의 원인은 지체내부입자확산(Intraorganic Matter Diffusion)과 내부 유기물질확산(Intraorganic Matter Diffusion)이라고 주장했다.^{3,4)} 본 논문에서는 Solvent

Flushing방법을 사용하여, 코발트로 오염된 토양을 Solvent로 제염했을 때, Column으로부터의 유출수의 코발트 농도를 시간별로 측정하여 제염특성을 분석하고, 또한, “일차원 비평형 흡착 용질이동” 코드를 개발하고, 이 코드를 이용하여 토양제염 후의 시간별 유출수의 농도와 Column내의 잔류코발트농도 분포를 모델링했다. 본 연구에서 사용한 토양은 원자력시설 주변에서 샘플링하였고, 원자로 해체시 발생할 지 모르는 오염토양에 대비한 하나의 토양제염방안을 제시하기 위해 본 토양을 사용하였다.

II. 코발트제염 실험

1. 토양제염장치 제작

코발트로오염된 토양을 Solvent Flushing방법으로 제염하기 위해 Fig. 1과 같이 실험실 크기의 토양제염장치를 제작했다. Solvent 저장용기로부터 유출된 Solvent는 압력펌프를 통과한후 높은 기압으로 강압된다. 압력계이지는 토양컬럼 위에서의 압력을 측정한다. 가압된 Solvent는 토양컬럼을 좀더 빠르게 통과하며 토양내의 코발트를 녹여낸 후 Effluent 저장용기에 수집된다. 이 Effluent용액은 Atomic Absortion Spectroscopy에서 코발트농도가 분석된다.

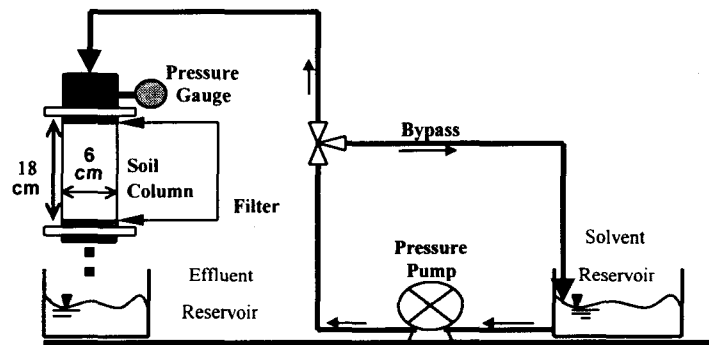


Fig. 1. Apparatus for solvent flushing

2. Solvent로 물을 사용했을때의 토양제염 실험 방법

컬럼내의 토양을 코발트로 오염시키기 위해 0.01몰의 Co수용액을 3L 제조하여, Solvent저장용기에 넣고 펌프를 이용하여 가압시켜 Co수용액을 컬럼내에 주입하여 흡착시킨다. 1 공극부피를 주입시키기 위해 약 134분이 지체되므로 약 12 시간 동안 주입흡착시킨후, 12시간 동안 Co수용액 주입을 정지하여 Co수용액이 토양에 충분히 흡착되게 한다. 다음으로 다시 135분 이상 Co수용액을 주입시킨다. 다음으로 위와 같은 방법으로 물을 가압시켜 컬럼에 주입하여 토양내에 오염된 Co를 제염한다. 컬럼에서 유출되는 Effluent를 용기에 받아 Atomic Absortion Spectroscopy에서 Co농도를 분석한다.

3. Solvent로 EDTA수용액을 사용했을때의 토양제염 실험 방법

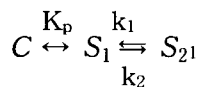
칼럼내의 토양을 코발트로 오염시키기 위해 0.01몰의 Co수용액을 3L 제조하여, Solvent저장용기에 넣고 펌프를 이용하여 가압시켜 Co수용액을 칼럼내에 주입하여 흡착시킨다. 1 공극부피를 주입시키기 위해 약 134분이 지체되므로 약 12 시간 동안 주입흡착시킨후, 12시간 동안 Co수용액 주입을 정지하여 Co수용액이 토양에 충분히 흡착되게 한다. 다음으로 다시 135분 이상 Co수용액 주입시킨다. 다음으로 위와 같은 방법으로 EDTA수용액을 가압시켜 칼럼에 주입하여 토양내에 오염된 Co를 제염한다. 칼럼에서 유출되는 Effluent를 용기에 받아 Atomic Absorption Spectroscopy에서 Co농도를 분석한다.

III. 모델링

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

1. 일차원 비평형흡착 용질 이동 코드 개발

펌프를 이용하면 지하수 및 오염물질의 이동속도를 증가키므로 제염시간을 단축시킬 수있다. 그러나 오염물질의 이동시간이 빨라지므로 토양에서 방출된 오염물질은 주변의 물이나 용매와 평형을 이루기 전에 이동하게 된다. 그러므로 종래의 평형모델로는 토양내에서 빠른 속도로 이동하는 오염물질의 농도분포를 해석할 수 없기 때문에 비평형모델의 개발이 필요하다. 물이나 다른 용매로 채워진 오염토양내에서 오염물질 이동시의 반응체계는 다음과 같다.



여기서 C 는 액체상태내의 오염물질 농도이며(M/L³), S₁은 Instantaneous 영역에서 흡착상태의 핵중농도(M/M)이다. S₂는 Rate-Limited영역에서 흡착상태의 농도이다. K_p 는 평형 흡착상수이다. k₁ 과 k₂ 는 각각 Forward와 Reverse 1차반응상수(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 흡착이 즉시로 일어나는 Sorbent의 Fraction 이다. t는 시간이다. 평형이라고 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 용질이동 모델의 지배방정식은 아래와 같이 유도했다.

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

$$S_1 = K_p C$$

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

위의 식을 대입정리하여 다시 쓰면 다음과 같다

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

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

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

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

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/L³)

t : time(T)

v : pore water velocity(L/T)

D : hydrodynamic dispersion coefficient(L²/T)

λ : radioactive decay constant(T⁻¹)

x ; distance in column(L)

K_p : equilibrium sorption coefficient(L³/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 사용했다.

2. 입력 파라미터 측정

가. 토양 성분 분석

XRF(X-ray fluorescence) 분석을 통한 토양의 원소분석 결과는 다음과 같다.

Component	Content(%)
SiO ₂	68.1
Al ₂ O ₃	16.7
K ₂ O	8.27

나. 밀도, 공극율, 함수율

Dry bulk density (g/ cm ³)	1.55
Porosity (%)	36.27
Water Content (%)	12

다. 수리전도도와 공극속도

토양제염장치를 사용하여 1 기압하에 1시간 30분 동안 유출된 용액의 부피를 측정하여 수리 전도도와 공극속도를 구하였다. 토양의 수리전도도는 $8.46 \times 10^{-4} \text{cm/min}$ 일 때, 공극속도는 0.133 cm/min 이고, 수리전도도는 $2.31 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$ 일 때, 공극속도는 0.327 cm/min 이다.

라. 수리분산계수

Ogata(1970)의 해석해를 사용하여 일차원 수리분산계수를 Mathematica 프로그램을 사용하여 구한 결과 $1.5 \text{ m}^2/\text{min}$ 이다.

마. 평형계수

평형계수의 측정을 위하여 상이한 농도의 Co용액을 제조하고, 이를 사용하여 단위 질량의 토양에 대한 흡착평형계수를 측정하였다. 측정 결과, Co용액에 대한 토양의 흡착평형계수는 0.3 mg/l 이다.

IV. 결과

1. Solvent로 물을 사용했을 때의 토양제염 실험 결과

수리전도도가 $2.31 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$, $8.46 \times 10^{-4} \text{ cm/min}$ 인 토양을, 물을 Solvent로 사용하여 제염한 결과 제염효과는 각각 95%, 87%이다. 또한, 비평형모델 계산값이 평형모델 계산값보다 좀더 실험값에 일치했다(Fig.2, Fig.3).

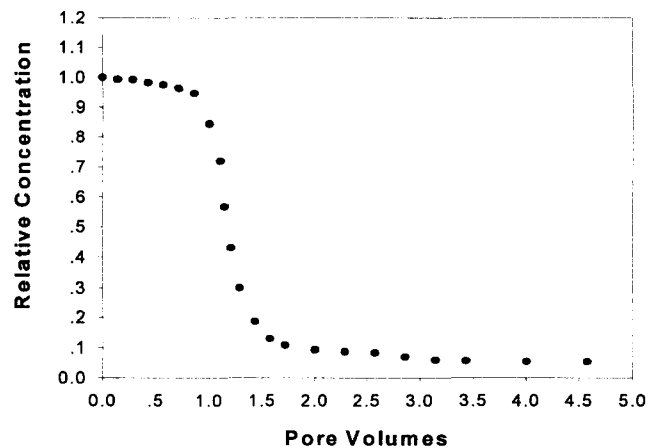


Fig. 2 Experimental results remediating the soil of high hydraulic conductivity by water

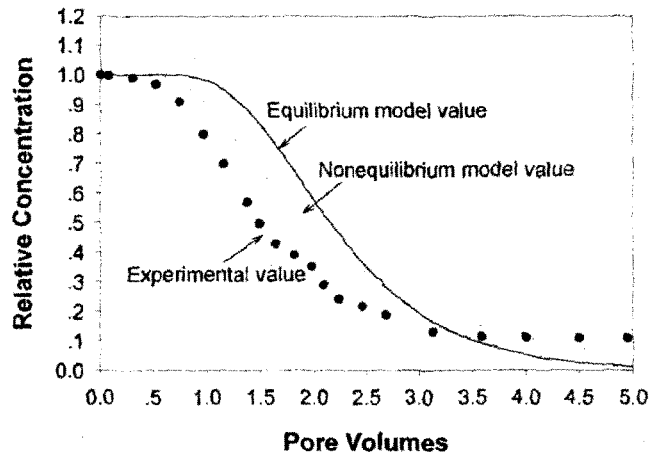


Fig. 3 Experimental and model prediction results remediating the soil of low hydraulic conductivity by water

2. Solvent로 EDTA용액을 사용했을 때의 토양제염 실험결과

수리전도도가 $8.46 \times 10^{-4} \text{ cm/min}$ 인 토양을, EDTA용액을 Solvent로 사용하여 제염한 결과 공극부피 1 ~ 6일 때의 제염된 Effluent 농도가 높아 물 보다 제염효과가 크다는 것을 알수 있다. 그러나 제염시간이 좀더 필요하다.

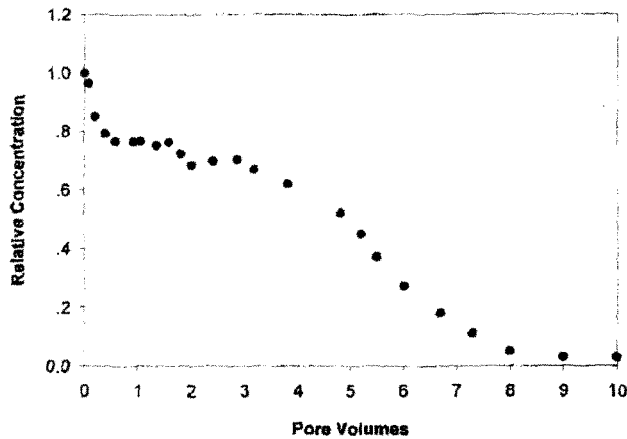


Fig. 4 Experimental results remediating the soil of low hydraulic conductivity by EDTA solution

V. 결론

Solvent로 물을 사용했을 때의 토양제염 실험 결과 수리전도도가 $2.31 \times 10^{-3} \text{cm/min}$ 인 토양을 제염한 결과 제염효과는 95%로, 수리전도도가 $8.46 \times 10^{-4} \text{cm/min}$ 인 토양의 제염결과인 87%보다 제염효과가 컸다. 또한, 새로 개발한 비평형모델 계산값이 평형모델 계산값보다 좀 더 실험값에 일치했다. 수리전도도가 $8.46 \times 10^{-4} \text{cm/min}$ 인 토양을, EDTA용액을 Solvent로 사용하여 제염한 결과는 물로 제염했을 때 보다 높은 제염효과를 보였다.

감사의 글

본연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

참고 문헌

- 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, 18(9/10), 1691-1706 (1989).
Leaching of Hydrophobic Organic Chemicals through Soils", Environ. Sci. Technol., 21(10), pp 1107-1111 (1987).
- 3) Augustijn, D. C. M., Jessup, R. E., Rao, 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).