



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016년 2월

석사학위논문

토양제염을 위한 효율적인 제염 성능 평가방법 연구

조선대학교 대학원

원자력공학과

김 선 일

토양제염을 위한 효율적인 제염 성능 평가방법 연구

A study on efficient evaluation method of decontamination performance
for soil decontamination

2016년 02월 25일

조선대학교 대학원

원자력공학과

김 선 일

토양제염을 위한 효율적인 제염 성능 평가방법 연구

지도교수 송 종 순

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2015년 10월

조선대학교 대학원

원 자 력 공 학 과

김 선 일

김선일의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 나만균 (인)

위원 조선대학교 교수 김진원 (인)

위원 조선대학교 교수 송종순 (인)

2015년 11월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT	iv
제1장 서론	1
제1절 연구 배경	1
제2절 연구 목표	2
제2장 토양 내 세슘(Cs)의 방사선학적 특성	3
제1절 토양제염 시 고려되는 주요핵종	3
제2절 세슘(Cs)의 발견 및 화학적 특성	4
제3절 핵분열 시 세슘(Cs)의 생성 메커니즘	5
제4절 후쿠시마 오염 토양 내 Cs 분포 현황	8
제3장 토양제염 방법의 종류와 특징	10
제1절 생물학적 처리방법	11
1. 생물학적 분해법	11
2. 토양 경작법	12
3. 식물재배 정화법	13
4. 자연저감법	14
5. 생물학적 통풍법	15
제2절 물리·화학적 처리방법	16
1. 토양세척법	16
2. 토양증기추출법	18
3. 용제추출법	19
4. 고정화/안정화법	20
5. 복합동전기법	21

제3절 열적 처리방법	22
1. 열탈착법	22
2. 소각법	24
3. 유리화법	25
4. 열분해법	26
제4장 토양제염 성능 평가방법	28
제1절 ICP-AES	28
1. 기기의 원리	28
2. ICP-AES를 이용한 측정	29
제2절 ICP-MS	30
1. 기기의 원리	30
2. ICP-MS를 이용한 측정	31
제3절 방사선 검출기	32
1. NaI(Tl)	32
2. HPGe	33
제4절 화학평형 Code 분석 및 흡착등온식	34
1. PHREEQC Code	34
2. MINTEQ Code	34
3. Visual MINTEQ Code	35
4. WATEQ4F	35
5. 각 Code의 기능 비교	36
6. 흡착등온식	37
제5절 토양제염 성능 평가방법 선정 및 예비평가	40
제5장 결론 및 제언	41
참고문헌	42

그림 목차

그림 1. 후쿠시마 원전 주변 오염 지역별 구역 구분	1
그림 2. 세슘(Cs)의 불꽃반응	4
그림 3. 핵분열 공정도	5
그림 4. 세슘(Cs-137)의 생성 메커니즘	7
그림 5. 세슘(Cs-137) 붕괴도	7
그림 6. 라이시미터(Lysimeter)	9
그림 7. 시간에 따른 세슘(Cs)의 이동량	9
그림 8. 표토제거 방법	10
그림 9. 잔디 및 목초 벗기기	10
그림 10. Ton-bag에 담긴 오염토양	10
그림 11. 토양반전	10
그림 12. 생물학적 분해법 공정도	11
그림 13. 토양 경작법 공정도	12
그림 14. 식물재배 정화법 공정도	13
그림 15. 자연저감법 모니터링 관정 시공도	14
그림 16. 생물학적 통풍법 공정도	15
그림 17. 토양세척법 공정도	16
그림 18. 토양증기추출법 공정도	18
그림 19. 용제추출법 공정도	19
그림 20. 고형화/안정화 공정도	20
그림 21. 복합동전기 공정도	21
그림 22. 열탈착 공정도	22
그림 23. 소각법 공정도	24
그림 24. 유리화법 공정도	25

그림 25. 열분해법 공정도	26
그림 26. ICP-AES 모식도	28
그림 27. 천연제올라이트와 세슘(Cs)의 흡착등온선	29
그림 28. ICP-MS 모식도	30
그림 29. pH에 따른 세슘(Cs)과 이온교환제와의 흡착등온식(298K, Langmuir)	31
그림 30. 온도에 따른 세슘(Cs)과 이온교환제와의 흡착등온식(pH:6, Langmuir)	31
그림 31. NaI(Tl)를 이용한 γ 선 핵종분석	32
그림 32. HPGe를 이용한 γ 선 핵종분석	33
그림 33. Linear Isotherm	37
그림 34. Langmuir Isotherm	38
그림 35. Freundlich Isotherm	39
그림 36. pH별 Na, Cl의 NaCl(aq)의 결합(%)	40

표 목차

표 1. 원전사고 시 배출될 수 있는 기체상 방사성 물질	3
표 2. 우라늄(U-235)의 핵분열 생성물	6
표 3. 토양제염 방법 비교	27
표 4. 국내 천연제올라이트 채취 지역	29
표 5. 화학평형 Code의 기능	36

ABSTRACT

A study on efficient evaluation method of decontamination performance for soil decontamination

Kim Sunil

Advisor : Song Jong-Soon, Ph.D.

Department of Nuclear Engineering

Graduate School of Chosun University

It is difficult to measure the soil containing Cs, a radioactive substance, around the Fukushima Power Plant due to Fukushima Nuclear Accident. However, it is approximately estimated that more than 1.2 billion of soil contains Cs. Soil samples were collected in ton-bags from school grounds, house roofs, road surfaces, residential areas, forests, and others to be temporarily stored in a vacant lot. Through an analysis on the exposure to radiation or radioactive substances in the contaminated area, the Japanese government divided contaminated areas into several types of areas such as the areas in which the residents are not permitted to live (20~50m Sv/y) and the areas where residents have difficulties in returning for a long time (more than 50mSv/y), according to the level of radiation. The Japanese government conducted a public technology competition to discover commercializable technologies necessary to allow early returnees or common citizens to live in the 'areas in which evacuation orders are ready to be lifted' and 'the areas in which the residents are not permitted to live' within a few years. The sectors and technologies applied to the field are just low level basic skills. In addition, the most efficient way to evaluate decontamination efficiency has not been selected like the decontamination technology described above.

In this context, this study compared and analyzed a variety of soil decontamination methods used to evaluate the wide-area soil contaminated with Cs: ICP-MS, ICP-AES, Radiation Detector and the chemical Equilibrium Code(Visual MINTEQ, PHREEQC, and others). This study mainly aimed to compare and analyze whether these methods could quickly and economically be used to evaluate decontamination efficiency after soil decontamination.

제1장 서론

제1절 연구 배경

후쿠시마 원전 사고로 인하여 세슘(Cs)을 포함하고 있는 원전 주변의 토양은 정확한 산정은 어려우나 약 12억 m^3 이상이 될 것으로 추정하고 있으며 학교 운동장, 가옥지붕, 도로표면 주거지역 산림 등에서 수거한 토양은 Ton-bag에 담아 공터에 임시보관중인 상태이다. 이에 일본 정부는 오염지역에 대한 방사선/능 분석을 통하여 정도에 따라 방사선량이 20~50mSV/y 수준의 지역은 '거주제한구역', 50mSV/y 이상인 구역은 '귀환근란구역' 등으로 구분하여 관리하고 있는 실정이다. 일본 정부는 '피난지시 해제 준비구역' 및 '거주제한구역'에 대하여 조기 귀환 또는 수년 내에 일반 주민의 거주를 허용하기 위하여 부지 제염을 위한 기술 공모를 실시하여 상용 가능한 기술을 발굴하였으나, 현장 적용 중인 분야 및 기술은 표토제거, 토양반전, 잔디 및 목초 벗기기 등의 기본 기술 수준이다. 또한 앞의 제염기술과 마찬가지로 제염성능 평가방법 또한 선정 되어 있지 않은 상태이다.

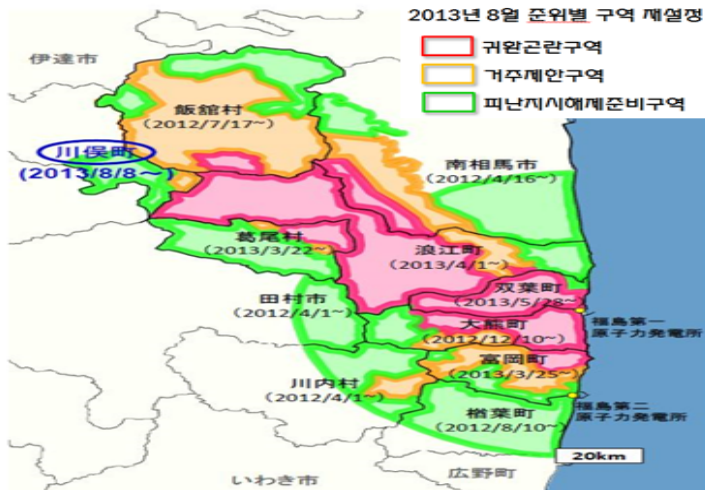


그림 1. 후쿠시마 원전 오염 지역별 구역 구분

제2절 연구 목표

따라서 본 연구에서는 Cs의 방사선학적 특성 분석을 통해 Cs-137의 생성과 화학적 특성을 조하하였으며 후쿠시마 원전사고 이후 후쿠시마 주변토양의 시간별 Cs-137의 거동에 대해 나타내었다. 또한 토양제염방법을 생물학적, 물리·화학적, 열적처리 방법으로 구분하고 특성 및 처리물질에 대해 조하하였으며 토양제염 후 토양 내 잔존하는 세슘(Cs)을 평가하는 성능평가방법에 대해 비교 분석하였다.

토양제염 성능평가 방법에는 직접측정방법과 실험적 경험 Data를 이용한 화학평형 Code를 이용한 방법이 있다. 직접측정방법에는 원자방출분광을 이용한 ICP-AES, 질량분석을 통한 ICP-MS 및 Cs의 γ 선 방사선계측을 이용한 방사선검출기 방법이 있다.

실험적 Data를 이용한 화학평형 Code에는 PHREEQC, Visual MINTEQ, WATEQ4F 등이 있으며 이 중 Visual MINTEQ는 토양제염방법 중 토양세척, 토양세정, 흡착제를 이용한 방사성물질의 선택적 분리의 환경인 수용액상에서 흡착등온식(Adsorption Isotherm)을 이용하여 토양으로부터의 Cs 제염성능을 평가할 수 있다. 본 연구에서는 위의 토양제염방법 및 토양제염 성능평가 방법의 원리 및 특성에 대해 나타내고자 한다.

제2장 토양 내 세슘(Cs)의 방사선학적 특성

제1절 토양제염 시 고려되는 주요핵종

후쿠시마와 같은 원전사고 시 누출될 수 있는 기체유출물은 주로 불활성기체(Noble Gas), 입자(Particle) 및 옥소(Iodine) 등의 방사성물질을 함유하게 된다. 실제 기체상태로 존재하는 것은 불활성기체이며, 입자 및 옥소는 주로 에어로졸(Aerosol) 상태로 기체와 동반되어 누출된다. 그 종류에는 Ar-41, Xe-133, Mn-54, Co-60, Sr-90, Nb-95, I-131, Cs-137, H-3 등이 있다[1].

표 1. 원전사고 시 배출될 수 있는 기체상 방사성물질

종류	대표적인 핵종
불활성기체	<i>Ar-41, Kr-85m, Kr-85, Kr-87</i> <i>Xe-131m, Xe-133m, Xe-133, Xe-135m,</i> <i>Xe-135, Xe-137, Xe-138, I-129, I-131</i>
입자상 방사성물질	<i>Cr-51, Mn-54, Co-57, Co-58, Co-60</i> <i>Fe-59, Sr-89, Sr-90, Zr-95</i> <i>Nb-95, Ru-103, Ru-106, Sb-125</i> <i>Cs-134, Cs-136, Cs-137, Ba-140, Ce-141</i>
삼중수소	H-3

그 중 Cs-137은 다른 방사성핵종에 비하여 화학적 반응성과 감마 방사능 기여도가 높으며, 용융점이 낮아 원자로 중대사고 및 해체 시 증기형태로 누출되어 광역의 토양을 오염시킬 수 있다. 방사성물질 누출로 인해 오염된 토양에서 체내로 흡수된 Cs-137은 물리적반감기 약 30년, 생물학적 반감기 약 70~100일의 시간을 가지며 붕괴한다. 체내 섭취 시 100% 흡수되어 피하지방 및 근육에 저장되며 다양한 증양(식도 위 폐암 등)을 유발시킬 수 있다. 이러한 이유 때문에 방사능 물질로 오염된 토양제염 시에 Cs-137은 매우 중요한 제거 핵종으로 취급 된다.

제2절 세슘(Cs)의 발견 및 화학적 특성

세슘(Cesium)은 원자번호 55인 무른 은백색의 알칼리 금속으로써 약 40여 종의 동위원소가 있다. 세슘의 발견은 1860년에 독일 과학자 분젠(Robert Bunsen, 1811~1899)과 키르히호프(Gustav Robert Kirchhoff, 1824~1887)가 불꽃 스펙트럼 실험을 위해 44톤의 광천수를 끓여 최종적으로 7.3kg의 염화세슘()을 얻었다. 얻어진 염화세슘에 스펙트럼 실험을 진행하였고 두 개의 청색선이 나타남에 따라 그리스어로 청색을 뜻하는 'caesius'를 따서 세슘으로 명명하였다. 그들이 발명한 분광기를 이용하여 발견한 첫 번째 원소이며 자연계에 존재하는 원소 중 원자반경(0.264nm)이 가장 크다. 그 존재량은 극히 미량으로 지구 표면의 3/1000000 에 불과하고 대부분은 +1가 양이온으로 존재한다.

세슘의 화학적 특성으로는 녹는점이 28.5℃로, 금속 중에서 수은(녹는점 -38.7℃) 다음으로 녹는점이 낮으며 다른 알칼리 금속과 쉽게 합금을 만드는 성질을 가지고 있다. 세슘은 공기중에서 자발적으로 산소와 반응하여 불꽃 반응을 일으키고 물에 접촉 시 폭발하는 특성을 갖고 있다. 따라서 금속 세슘은 밀폐된 용기를 이용하여 수분이 없는 포화 탄화수소 안에 보관하고, 취급 시에도 산소(공기)나 습기의 접촉을 피하여야 한다[2].

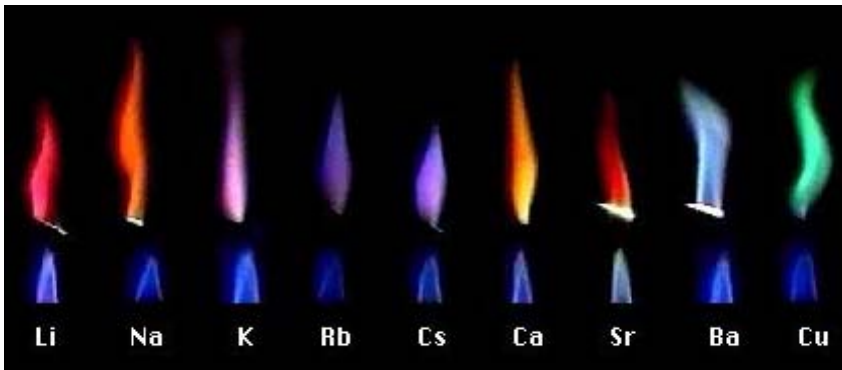


그림 2. 세슘(Cs)의 불꽃반응

제3절 핵분열 시 세슘(Cs-137)의 생성 메커니즘

지구 표면의 0.0003%인 세슘은 대부분 Cs-133이며 Cs-133이외의 동위원소는 핵 반응을 통해 인공적으로 합성된 것이다. 핵반응을 통하여 인위적으로 생성된 세슘은 주로 원자력 발전 및 핵무기 실험에서 핵분열을 통해 생성된다. 여기서 핵분열이란 우라늄, 플루토늄과 같은 무거운 원자핵이 중성자를 흡수하면 2개의 다른 원자핵으로 분열하는데, 이때 분열하는 원자핵은 전혀 다른 물질로 변화 하면서 엄청난 열을 발생하게 되고 동시에 중성자 2~3개가 발생하게 된다. 이로 인해 생성되는 물질들을 핵분열 생성물이라 하며 국내 원전에서 주로 사용하는 핵연료인 우라늄(U-235)이 핵분열 하는 과정은 그림 2와 같다.

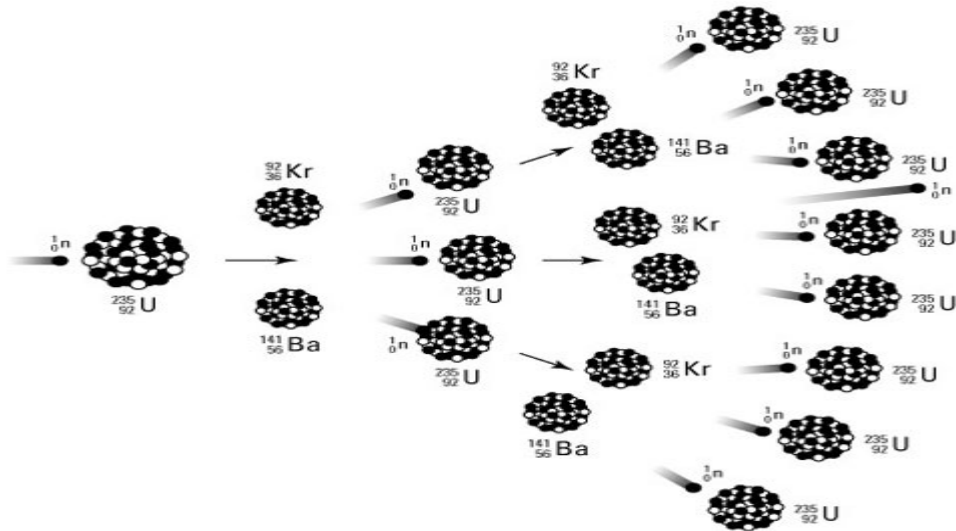


그림 3. 핵분열 공정도

국내 원전에서 핵연료로 사용하고 있는 U-235 핵분열 시 생성되는 방사성 물질은 표 2와 같으며 핵분열 생성물 중 토양 및 환경에 노출 시 큰 위협을 끼치는 물질은 대표적으로 Cs-137과 Sr-90이 있다. 이는 각각 생성물의 6.1%와 5.7%를 차지한다. 그 중 Cs-137은 우라늄이나 플루토늄이 핵분열 할 때, 기체 물질인 방사성 요오드(I) 나 제논(Xe)을 거쳐 만들어 진다.

표 2. 우라늄(U-235)의 핵분열 생성물

비율	핵종	반감기
6.7896%	$^{133}\text{Cs} \rightarrow ^{134}\text{Cs}$ (세슘-133→세슘-134)	2.065년
6.3333%	$^{135}\text{I} \rightarrow ^{135}\text{Xe}$ (요오드-135→제논-135)	6.57시간
6.2956%	^{93}Zr (지르코늄)	153만년
6.1000%	^{99}Mo (몰리브덴)	65.94시간
6.0899%	^{137}Cs (세슘-137)	30.17년
6.0507%	^{99}Tc (테크니슘)	21만 1천년
5.7518%	^{90}Sr (스트론튬)	28.9년
2.8336%	^{131}I (요오드-131)	8.02일
2.2713%	^{147}Pm (프로메튬)	2.62년
1.0888%	^{149}Sm (사마륨)	사실상 안정화
0.6576%	^{129}I (요오드-129)	1570만년
0.4203%	^{151}Sm (사마륨-151)	90년
0.3912%	^{106}Ru (루테튬-106)	373일
0.2717%	^{85}Kr (크립톤-85)	10년
0.1629%	^{107}Pd (팔라듐)	650만년
0.0508%	^{79}Se (셀레늄)	32만 7천년
0.0330%	$^{155}\text{Eu} \rightarrow ^{155}\text{Gd}$ (유로퓸-155→가돌리늄-155)	4.76년
0.0297%	^{125}Sb (안티몬)	2.76년
0.0236%	^{126}Sn (주석)	23만년
0.0065%	^{157}Gd (가돌리늄)	안정화
0.0003%	$^{113\text{m}}\text{Cd}$ (카드뮴)	14.1년

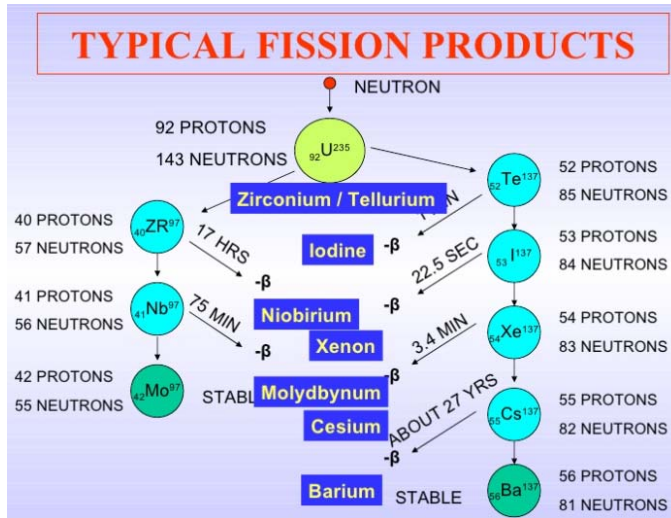


그림 4. 세슘(Cs-137)의 생성 메커니즘

Cs-137 원자핵은 베타(β)붕괴를 거쳐 질량수는 같으나 원자번호가 하나 더 큰 바륨(Ba) 원자핵으로 전환된다. 이 때 생성되는 바륨 원자핵의 약 95%는 준 안정한 상태인 Ba-137m이다. Ba-137m은 비교적 강한 감마(γ)선을 방출하고 안정한 Ba-137이 되는데, 반감기는 2.55일이다. 따라서 Cs-137에 의한 방사능 피해는 주로 Ba-137m에서 나오는 감마선 때문이다[3].

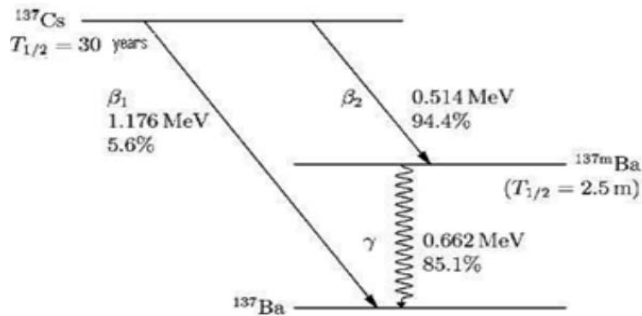


그림 5. 세슘(Cs-137) 붕괴도

제4절 후쿠시마 오염 토양 내 Cs 분포 현황

일본원자력 연구개발기구(JAEA) 원자력기초공학 환경동태연구그룹은 이바라키(Ibaraki)현 북부의 갈색 산림토의 낙엽 광엽수림에서 2011년 5월부터 2년 이상에 걸친 지속적인 관측을 통해 후쿠시마 제1원자력 발전소 사고로 인한 Cs-137이 낙엽층에서 토양으로의 이동 메커니즘 및 시간변화에 따른 이동량을 분석하였다.

후쿠시마현 산간부의 약 70%를 차지하는 갈색 산림토양에서 방사성 세슘의 이동 실태를 밝혀내기 위해서는 후쿠시마현에 인접하는 이바라키현 북부의 국유림을 시험토지로 이용하여 후쿠시마 제1원자력발전소 사고 후로부터 2년 이상에 걸쳐 라이시미터를 이용하여 토양 침투수에 포함되어 있는 방사성 Cs-137을 지속적으로 관측하였다. 라이시미터에 의한 사고 직후 연속 측정은 체르노빌 원자력발전소 사고 등을 포함하여 지금까지 사례가 없으며 본 연구에서 처음으로 적용하여 방사성 Cs-137의 이동량과 그 시간변화를 규명하였다.

반감기가 긴 방사성 Cs의 산림에서의 거동은 오염제거의 판단, 인근 주민의 선량 평가 등에 중요한 과제이다. 때문에 현재는 대부분이 지표에 체류하고 있는 방사성 세슘에 대해 강우 등의 자연현상에 따른 이동량 및 속도를 정확하게 파악하는 것이 필요하다.

일반적으로 토양 중의 방사성 세슘은 물과 함께 이동한다. 때문에 그 이동과정은 라이시미터(Lysimeter)를 이용하여 정량적이고 지속적으로 파악하였으며 또한 측정결과를 강수량 및 온도 등의 기상조건과 관련지음으로써 방사성 세슘의 이동에 영향을 미치는 인자를 특정 지을 수 있다.

토양 샘플의 측정에서 얻어진 낙엽층, 토양 깊이 10cm까지의 1㎡당 Cs-137 축적량의 시간변화를 보면, 1㎡당 Cs-137의 총 축적량은 관측기간을 통해 약 20kBq/㎡로 큰 변화는 없었다. 그러나 그 분포를 보면 2011년 5월에서 12월 사이에 낙엽층 Cs-137의 대부분은 토양 표층 0~5cm로 이동하고 그 후에는 변화가 나타나지 않았다. 즉, 방사성 Cs의 주요 이동은 사고 후 수개월 이내로 최초로 침착한 낙엽층에서 토양 표층 0~5cm에 침투한 것을 알았다. 토양 샘플의 측정에서 얻을 수 없는 방사성 Cs 이동량의 시간 변화를 라이시미터에 의한 연속 측정으로 밝혀내었다. 라이시미터로 측정한 깊이 5cm까지 이동한 Cs-137의 농도와 이동률의 시간변화를 보면, 다음과 같은 결과를 도출할 수 있다.

- 사고 후 수개월 이내의 방사성 세슘의 토양 침투는 강수량이 많은 시기에 우수에 의해 발생
- 이동률은 강수량과 온도에 의존하고 1년간의 단위로 변동을 반복
- 연 이동률은 사고 후 경과시간과 함께 감소하는 경향
- 축적은 2011년도에 0.5%이고, 2012년도에 0.2%이지만 5cm까지 이동
- 여과지 위의 입자상 성분으로부터 방사성 세슘이 검출되지 않았기 때문에 방사성 세슘은 토양 침투수에 용해되어 이동
- 위와 같은 경향은 토양 깊이 10cm의 라이시미터에 의한 관측에서도 나타나며 10cm까지 이동한 Cs-137의 축적량은 연 0.2%, 0.1%

위의 결과로부터 후쿠시마 제1원자력발전소 사고로 인한 방사성 세슘은 침투수에 의해 토양 깊이 5cm까지 이동하였지만, 그 비율이 높지 않다는 것을 알 수 있다[4].

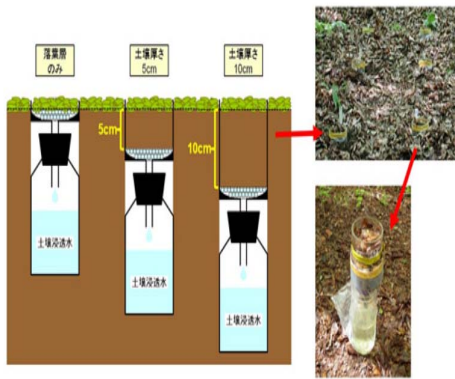


그림 6. 라이시미터

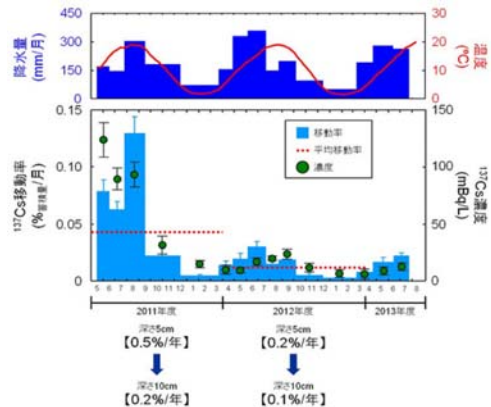


그림 7. 시간에 따른 세슘(Cs)의 이동량

제3장 토양제염 방법의 종류와 특징

일본 정부는 후쿠시마 원전 사고 이후 부지 제염을 위한 기술개발상용화를 목표로 연구개발을 추진하였으나 현장 적용 중인 기술은 기본 기술 수준에 그치고 있다. 실제 일본농토에 토양제염방법에는 조경기계적용, 잔디/목초 벗기기, 표토 제거, 토양반전, 해바라기 심기를 적용 중이다.

이에 반해 국내에서는 서울 공릉동에 위치했었던 TRIGA Mark-II 연구로 1호기, TRIGA Mark-III 연구로 2호기 및 대전 유성구의 우라늄변화시설을 해체 하면서 복합 동전기 및 토양세정법 등을 이용하여 토양을 제염을 수행 한바 있다[5].

위의 국내·외 적용되었던 토양제염 방법을 포함한 다양한 토양제염 방법을 생물학적, 물리·화학적, 열적처리로 구분하고 토양제염 방법 중 방사능 물질로 오염된 토양에 적용 가능한 기술을 알아보기 위해 효율 및 공정에 대해 나타내 보았다[6].



그림 8. 표토제거 방법



그림 9. 잔디 및 목초 벗기기



그림 10. Ton-bag에 담긴 오염토양



그림 11. 토양반전

제1절. 생물학적 처리방법

1. 생물학적 분해법(Biodegradation)

생물학적 분해법의 기술개요는 지중처리(In-situ)기술로서 지중에 관정을 삽입하여 산소 및 영양물질 등을 공급하기 때문에 굴착 및 이송 등에 비용이 소요되지 않고 오염된 토양 및 지하수를 동시에 처리할 수 있으며, 또한 생분해 과정에서 무독한 부산물을 생성시키기 때문에 후처리 시설이 필요치 않아 타 기술에 비하여 비교적 경제적인 장점이 있다. 그러나 본 기술과 같이 생분해를 이용하는 기술은 물리/화학적인 기술에 비하여 처리기간이 긴 단점을 가지고 있기 때문에 긴급히 오염지역을 정화해야 하는 경우에는 적용이 용이하지 않다.

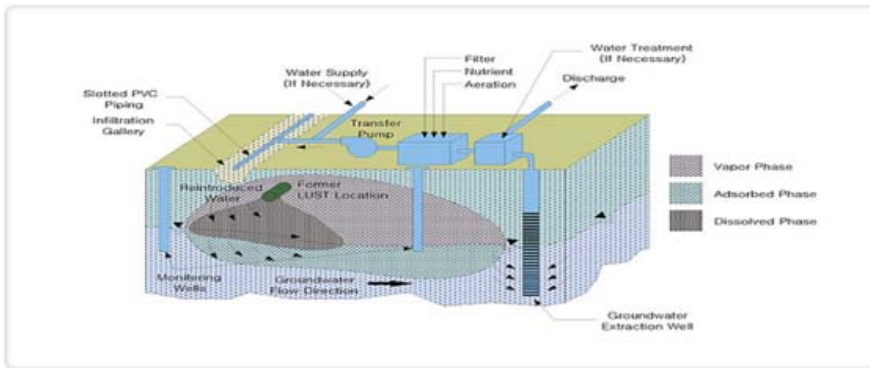


그림 12. 생물학적 분해법 공정도

○ 처리물질 및 효율

생물학적 분해법은 위에서 설명한 바와 같이 미생물에 의하여 분해가 가능한 할로겐 및 비할로겐(VOCs, SVOCs), 유류 등으로 오염된 토양을 처리할 수 있으나 클로로포름, 살충제, 금속과 같은 무기물질 및 방사성 물질은 분해가 전혀 이루어지지 않기 때문에 적용이 용이하지 않다.

영향인자로써는 오염부지의 지표면적 및 깊이, 토양의 투수성, 온도, 토양pH, 토착미생물 개체 수 및 영양물질 농도 등이 있다.

2. 토양 경작법(Land farming)

토양 경작법의 기술개요는 오염토양을 굴착하여 지표면에 깔아 놓고 정기적으로 뒤집어줌으로써 공기를 공급하여 미생물에 호기성 생분해 조건을 제공함으로써 토양에 잔류되어 있는 유기성 오염물질을 제거하는 생물학적 정화기술이다. 토양 경작법은 오염부지의 범위 및 깊이를 정확히 조사한 후 오염토양을 굴착하여 준비된 경작지역으로 옮겨 처리하는 방법이므로 지중처리(In-situ)기술에 비하여 처리기간을 단축시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 처리부지가 확보되지 않을 경우에는 토양 경작법을 적용하기 어려울 뿐만 아니라 오염토양의 굴착, 하우스 등의 부대시설 설치, 이송 비용 등으로 오염토양 처리비용이 증가되는 단점을 가지고 있다.

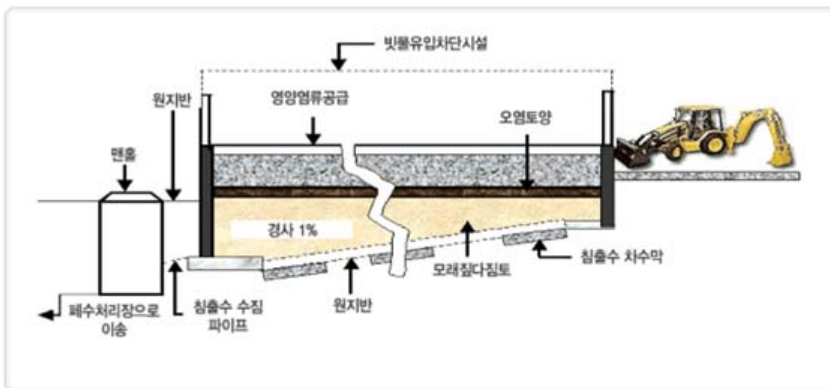


그림 13. 토양 경작법 공정도

○ 처리물질 및 효율

가솔린과 같은 휘발성이 강한 물질을 처리 가능하며 고분자의 탄화수소에 적용이 적합하다. 처리 가능한 주된 오염물질은 디젤 연료, 기름 슬러지, 석탄 오염토양, 그리고 살충제 등이다.

영향인자로써는 미생물 군집 농도, 토양pH, 수분함량, 토양온도, 영양염류, 토성, 대기 온도, 강우, 풍속 등이 있다.

3. 식물재배 정화법(Phytoremediation)

식물재배 정화법은 식물을 이용하여 오염토양 및 지하수를 포함한 수질을 정화시키는 새로운 자연친화적인 토양정화기술이다. 식물재배 정화법은 오염지역에 정화에 필요한 식물들을 식재 후 식물에 의해 발생하는 오염물질의 추출, 안정화 등의 원리를 이용하는 방법으로서 뿌리가 접촉하는 면에 한정되어 일어나기 때문에 오염원의 깊이가 중요한 고려요소이며, 식물 종류, 식물의 성장속도 등도 기본적으로 고려해야할 사항들이다. 식물재배 정화법은 기타 물리/화학적 기술에 비해 확실히 경제적인 방법이고, 2차 부산물 발생이 적은 자연친화적인 기술이라는 장점을 가지고 있다. 그러나 알은 토양, 지하수에 한정적으로 적용 가능하고 고농도 유기물질인 경우 독성으로 인해 처리의 한계가 있으며, 기타 물리·화학적 처리공정에 비해 처리기간이 오래 소요된다.



그림 14. 식물재배 정화법 공정도

○ 처리물질 및 효율

식물재배 정화법은 유류 및 중금속으로 오염된 지역의 정화에 대체적으로 적용이 가능하지만 방사성물질 등에는 본 기술의 적용이 어렵다. 효과적으로 처리될 수 있는 대상오염 물질은 소수성을 가진 벤젠, 방향족 탄화수소와 암모늄, 인과 같은 중금속들을 제거하는데 효과적으로 이용된다.

영향인자로써는 오염깊이, 토성, 토양의 온도, PH, 수분함량, 오염물질의 종류, 농도 및 독성, 휘발성, 식물 종, 생장률 및 생장기간, 독성에 대한 내성 등이 있다.

4. 자연저감법(Natural Attenuation)

자연저감법이란 자연적인 지중 프로세스, 즉 희석, 휘발, 생분해, 흡착 그리고 지중물 질과의 화학반응 등에 의하여 불포화지역 및 포화지역의 오염물질 농도가 허용 가능한 수준으로 저감 되도록 유도하는 방법이다. 다른 기술과는 달리 적극적인 오염토양 정화기술은 아니지만 현재 위해도가 그리 높지 않고 부지활용이 제한되어 처리기간에 제한을 받지 않는 지역에서는 충분히 활용 가능한 방법이다. 또한 단일공정 뿐만 아니라 다른 기술과 함께 후속공정으로서 활용가치가 높은 기술로서 이 공정을 적용하기 위해서는 지중에서 발생하는 각종 물리/화학/생물학적인 반응에 대한 평가가 필수적이며, 따라서 지속적인 모니터링이 진행되어야 한다.

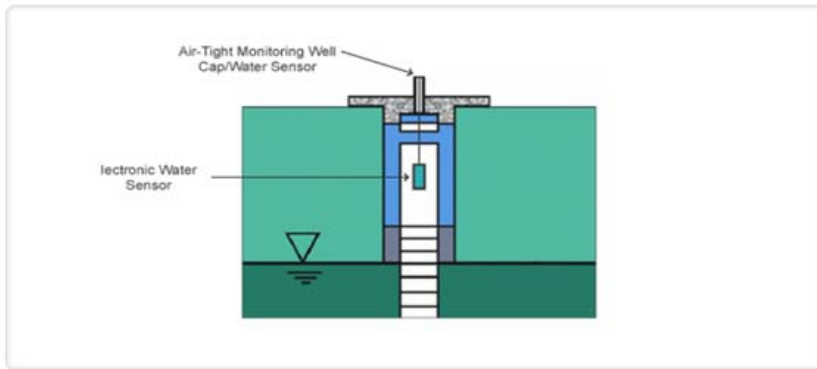


그림 15. 자연저감법 모니터링 관정 시공도

○ 처리물질 및 효율

유류로 오염된 지역의 정화에 매우 탁월한 효과를 나타낸다. 하지만 살충제의 경우 정화효율이 낮은 것으로 보고되고 있다. 또한 무기물질, 방사성물질 및 화약류에는 본 기술의 적용이 용이하지 않다.

영향인자로써는 고유투수계수 및 수리전도도, 토양구조 및 토성, 미생물 군수, 영양물질 농도, 온도, PH, 수분함량, 휘발성, 용해도 및 분배계수, 화학적 구조, 농도 및 독성 등이 있다.

5. 생물학적 통풍법(Bioventing)

생물학적 통풍법은 기체상으로 존재하는 휘발성 유기물질을 추출해내는 동시에 기존의 토착 미생물에 산소 및 영양분을 공급하고, 토양 내 증기흐름속도를 공학적으로 조절함으로써 미생물의 지중 생분해능을 극대화하는데 중점을 둔 기술로서 물리적 정화 기술 중의 대표적인 기술인 토양증기추출법과 지중생물학적 처리기술을 결합한 형태라고 볼 수 있다. 석유화합물의 유기화합물질에 의해 오염된 토양의 정화에 성공적으로 적용되어 왔으며, 처리효율, 경제성, 현장 적용 측면에서 매우 우수한 기술로 평가받고 있다.

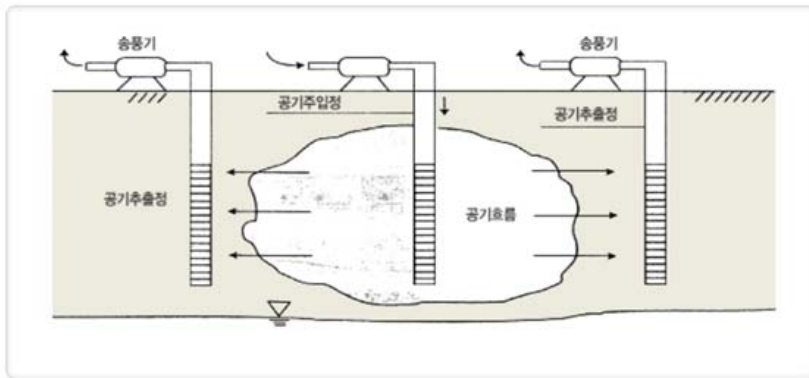


그림 16. 생물학적 통풍법 공정도

○ 처리물질 및 효율

생물학적 분해법은 위에서 설명한 바와 같이 미생물에 의하여 분해가 가능한 유류로 오염된 토양을 처리할 수 있으나 클로로포름, 살충제와 같은 무기물질 및 방사성 물질은 분해가 전혀 이루어지지 않기 때문에 적용이 용이하지 않다. 이러한 단점을 보완하고자 물질의 평형상태를 변화시켜 오염물질을 흡착, 응집, 농축시키고자 하는 연구가 광범위하게 진행 중이며, 이는 토양으로부터 무기물질을 제거하여 안정화시키는데 효과가 높다.

영향인자로써는 오염부지의 지표면적 및 깊이, 토양의 투수성, 지반 구조의 비균질성 토양 함수율, 온도, pH 등이 있다.

제2절. 물리·화학적 처리방법

1. 토양세척법(Soil Washing)

토양세척법은 적절한 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해한 유기오염 물질의 표면장력을 약화시키거나 중금속을 액상으로 변화시켜 토양입자로부터 유해한 유기오염물질 및 중금속을 분리시켜 처리하는 지상처리(Ex-situ)기술이다. 토양세척법은 토양세정법과 같이 세정제를 활용하여 오염물질의 용해도를 높여 추출한 후 후처리를 통하여 오염물질을 제거하고 세정용액을 다시 재활용하는 기법을 사용하고 있다. 또한 생물학적 분해가 어려운 유해화학물질이나 중금속을 빠른 시간 안에 처리할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 오염토양의 굴착 및 이송 비용, 토양세척장치의 제작비용, 세척제 비용 및 폐수/폐기물 처리비용 등이 높게 소요될 수 있기 때문에 타공정에 비하여 비교적 경제성이 낮고, 오염물질이 복합적으로 존재할 경우 적절한 세척제의 선정 및 제조하기가 용이하지 않은 단점이 있다. 따라서 토양세척법은 중금속 오염과 같이 타 공정의 적용이 어려운 오염지역일 경우, 빠른 시간 안에 긴급히 처리해야 할 경우에 유용하게 사용될 수 있는 기술이라 할 수 있다.

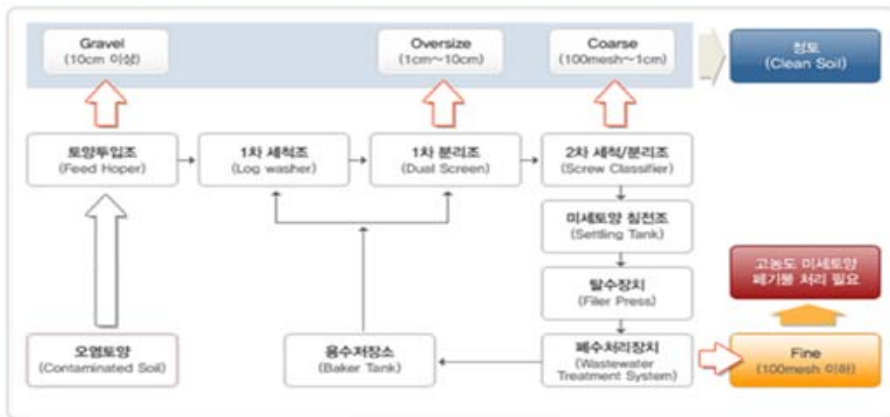


그림 17. 토양세척법 공정도

○ 처리물질 및 효율

토양세척법은 유기오염물질, 유류 및 중금속과 같은 무기물질로 오염된 지역의 정화에 대체적으로 적용이 가능하지만 방사성물질 및 화약류로 오염된 지역의 정화에는 본 기술의 적용이 쉽지 않다. 하지만 질산(Nitric -Acid)등의 세척액으로 토양과 방사성물질을 분리 후 흡착제로 선택적 분리를 수행할 수 있다. 토양입경별로는 자갈, 모래, 미사 등에 효과가 크고 미사에는 부분적인 효과가 있으며, 점토에는 효과가 없는 것으로 알려져 있다. 국내의 경우 토양세척법을 이용한 오염물질 처리비용이 높은 이유로 현장 적용이 많지 않았으나 최근 폐광산과 같은 중금속으로 인한 오염문제가 대두되면서 중금속 오염 처리 및 대형 유류오염토양 정화현장에서 적용된 바 있다.

영향인자로는 입도분포 및 점토함량, 유기물 함량, 완충능력, 양이온 교환능력, PH, 농도(입도별 농도분포), 용해도, 흡착성(분배계수), 증기압, 점도, 세척제종류, 농도, 생분해성 등이 있다.

2. 토양증기추출법(Soil Vapor Extraction)

토양증기추출법은 진공추출이라고도 하며, 불포화 대수층위에 가스 추출정을 설치하여 토양을 진공상태로 만들어 증으로서 토양으로부터 휘발성 및 준휘발성 유기화합 물질을 제거하는 지중처리 기술이다. 또한 지하저장탱크 지역에서 석유계 화합물질 중 휘발성유기화합물질과 일부 준휘발성 유기화합물질의 농도를 줄이는데 효과적인 것으로 알려져 있다. 토양증기추출법은 일반적으로 휘발성이 높은 휘발유, 항공유 등으로 오염된 토양을 처리하는데 효율이 높은 반면 휘발성이 낮은 난방유, 윤활유 등으로 오염된 토양을 처리하기에는 효율이 낮다.

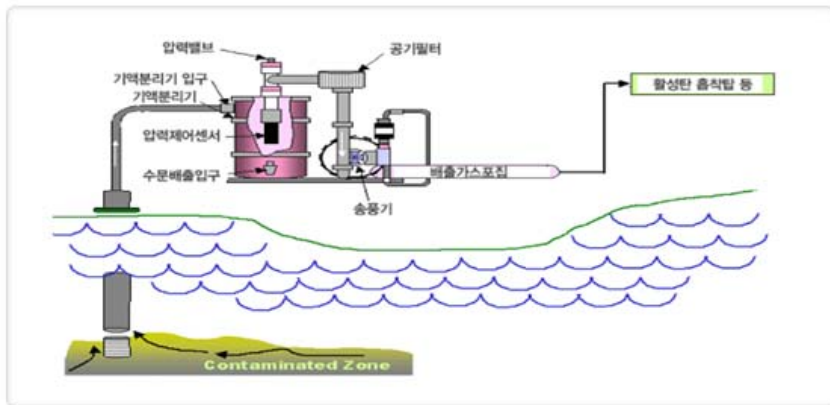


그림 18. 토양증기추출법 공정도

○ 처리물질 및 효율

휘발성유기물질에는 효과가 크며, 준휘발성 유기물질에는 부분적인 효과가 있고 다환성 방향족탄화수소나 중금속류 등에는 효과가 없다. 또한 토양입경별로 자갈, 모래, 세사 등에는 효과가 크며, 점토에는 효과가 없다. 토양을 복원하는데 필요한 시간은 토양의 특성과 오염물질의 화학적 성분에 의해 좌우된다. 20,000tons의 오염된 토양을 복원하는데 필요한 기간은 약 12 ~ 36개월이다.

영향인자로는 고유투수계수, 토양구조 및 지층구조, 수분함량, 토양 PH, 지하수위, 증기압, 오염물질의 구성 및 비등점 등이다.

3. 용제추출법(Solvent Extraction)

용제추출법은 오염토양을 추출기내에서 유기용매와 혼합시켜 용해시킨 후 분리기에서 오염물질을 분리하여 처리하는 물리·화학적 지상처리(Ex-situ)기술이다. 오염물질을 분해하는 기술이기 보다는 토양, 슬러지 및 퇴적물로부터 오염물질을 분리시킴으로써 오염토양의 부피를 감소시키는 방법이라 할 수 있다. 용제추출법을 적용할 경우 추출공정의 효율을 높이기 위해 오염토양과 추출용매의 접촉을 극대화 시킬 수 있는 회전 교반 장치가 필요하며 토양세척법과 같은 타공정과 병합하여 사용할 수 있다. 단기간에 정화하는데 매우 효과적인 장점을 가지고 있지만 수분함량이 높거나 유화제와 같은 물질이 오염토양에 존재할 경우 공정에 방해가 되며, 공정에서 사용된 추출용매가 토양에 잔류하여 2차 오염물질로서 작용할 수도 있는 단점을 가지고 있다.



그림 19. 용제추출법 공정도

○ 처리물질 및 효율

용제추출법은 유류로 오염된 지역 및 페인트 찌꺼기, 인조고무 오염토양, 타르 오염토양, 살충제 오염토양 등으로 오염된 토양의 유기오염물질을 분리하는 데 적용이 가능하다. 하지만 중금속과 같은 무기물질, 방사성물질 및 화약류로 오염된 지역의 정화에는 본 기술의 적용이 불가능 하다.

영향인자로는 토양세척법과 유사, 유기용제의 종류, 물리·화학적 특성 등이 있다.

4. 고형화/안정화법(Solidification/Stabilization)

고형화 및 안정화법은 오염토양에 시멘트, 석회, 슬래그 등의 고형화제를 첨가하여 오염물질의 이동성을 물리적으로 저감시키고 화학적으로 용해도를 낮추는 처리기술을 말한다. 또한 화학적 산화/환원법과 같이 지상처리(Ex-situ) 및 지중처리(In-situ)로 모두 활용 가능하며 중금속 등 무기물질을 고정시키는데 효과가 매우 높다. 중금속으로 오염된 지역에 적용이 타기술에 비하여 처리효과가 높으며, 처리비용 또한 저렴한 장점이 있다. 그러나 일반적으로 오염물질을 제거하는 것이 아닌 오염물질의 용해도 및 이동성만을 감소시키는 처리기술이기 때문에 향후에 오염물질의 용출이 발생할 가능성이 잠재되어 있으므로 장기간의 모니터링 과정이 필요한 단점을 가지고 있다. 또한 휘발성 유기물질의 경우 고정화가 어렵고 일반적으로 고형화제의 첨가로 인하여 오염토양의 부피가 증가할 수 있으며, 처리 후 고화 된 물질에 대한 처분작업이 필요할 수도 있다.

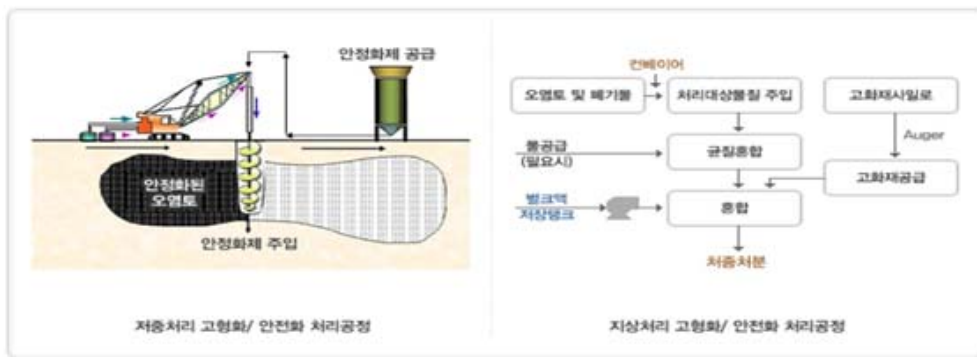


그림 20. 고형화/안정화 공정도

○ 처리물질 및 효율

고형화/안정화법은 무기물질 및 방사성물질의 처리에 탁월한 효과를 나타내며, 비할로겐 및 할로겐 SVOCs로 오염된 지역의 정화에도 대체적으로 적용이 가능하다. 그러나 휘발성 유기오염물질과 유류 및 화약류의 정화에는 효과적이지 못하다.

영향인자로는 토양의 입경, 수분함량, 토양구조, 고유투수계수, 수리전도도, 지하수위, 토양의 온도, 오염물질 종류 및 농도, 오염물질 용해도 및 용출가능성 등이 있다.

5. 복합동전기법(Hybrid Electrokinetic)

오염된 토양에 다량의 질산을 넣어 오염을 제거하는 ‘세척법’에 ‘투수계수가 낮은 포화토양에서 이온상태의 오염물(음이온, 양이온, 중금속 등)을 양극과 음극의 전기장에 의하여 이동속도를 촉진시켜 포화지역의 오염토양을 처리하는 ‘동전기법’을 복합해서 오염토양을 처리하는 방법이 복합동전기 처리법이다.

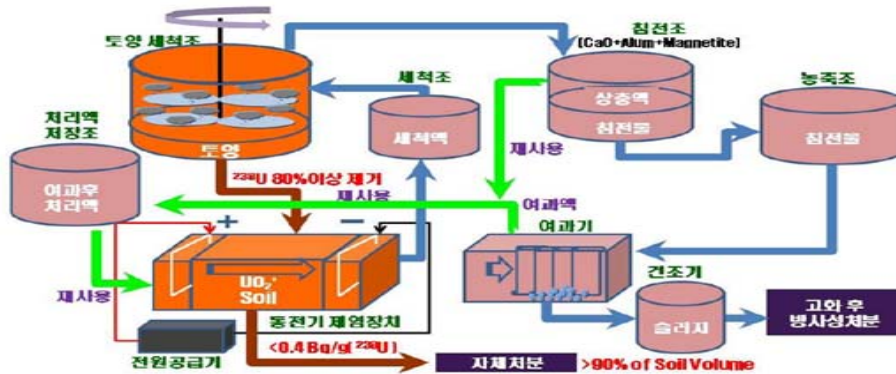


그림 21. 복합동전기 처리공정도

○ 처리물질 및 효율

복합동전기의 제거 효율은 오염된 토양을 1.0몰(mole) 농도의 질산으로 세척하는 전처리 과정을 거친 뒤, 백금을 티타늄으로 코팅한 전극을 넣어 단위 면적당 20 mA, 14 V의 직류 전압을 가한 채로 1개월이 경과하면 세슘은 96%, 우라늄과 코발트는 98% 제거해낸다. 기존 동전기제염 장치(세슘은 약 50%, 우라늄-코발트는 80% 제거)보다 효율이 월등히 뛰어날 뿐 아니라, 기존에 6개월이 걸렸던 오염 제거 기간을 1개월로 단축 시켰으며 오염 물질을 슬러지화해서 걸러낸 뒤 질산 액을 100% 재활용함으로써 폐액이 전혀 발생하지 않도록 했다.

영향인자로써는 공극수의 전기전도도, 수분함량, 양이온 교환능력, 염도, 유기물 함량, 토양 PH, 오염물질의 종류 및 농도, 세척첨가제 종류, 농도, 생분해성, 독성 등이 있다.

제3절. 열적처리 처리방법

1. 열탈착법(Thermal Desorption)

열탈착법은 통제된 환경에서 토양을 일정온도로 가열하여 토양에 흡착된 오염물질을 휘발 및 탈착시키는 지상처리기술로서 오염지역의 굴착된 오염토양을 열탈착장치에 투입하여 처리하는 방법이다. 열적 처리는 직접 연소에 의한 열처리(소각)와 산소가 없는 혐기성 상태에서 열을 가해 유기물질을 분해하는 열처리(열분해)의 두 가지 형태로 구분되며, 열분해 형태는 오염물질을 제거하기 위한 운전 온도에 의해 고온열탈착법(400~800℃)과 저온열탈착법(약400℃이하)으로 구분된다. 보통 유기물 성분을 분해하지 않고 오염물질을 열을 이용하여 토양으로부터 분리하지만 시스템의 온도와 특정유기물 존재에 따라 가스상의 2차 생성물을 발생시킨다. 이런 가스상의 물질은 대기로 방출되기 전에 2차 처리장치(후연소장치, 촉매산화탑, 응축기, 또는 흡수탑)에 의해 처리된다.

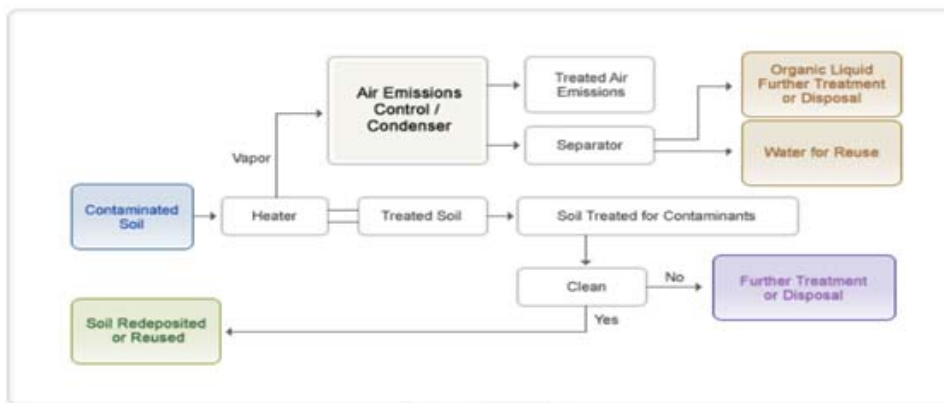


그림 22. 열탈착 공정도

○ 처리물질 및 효율

휘발성물질 및 준 휘발성물질, PCBs, 농약, 살충제 등 유기성 오염물질은 모두 처리 가능하나 카드뮴이나 수은을 제외한 중금속은 일정온도에서 처리가 되지 않으며 온도를 높이면 유리화 된다. 따라서 이 공정은 중금속, 콜타르, 나무찌꺼기, 탄화수소로 오

염된 토양, 방사능물질이나 독성물질로 오염된 토양, 합성고무로 오염된 토양, 페인트 찌꺼기 등으로부터 유기물질을 분리하는데 적용할 수 있다. 열적처리는 독성제거와 함께 부피 감량이 가능하며, 가장 높은 정화효율을 가지나 다른 정화기술에 비해 가장 높은 에너지 처리 비용이 든다. 토양의 상태에 따라 종종 소각, 고형화/안정화, 혹은 탈염소화 공정과 조합되어 운영되며, 오염물질의 최종 농도를 5mg/kg 이하로 처리할 수 있는 것으로 알려지고 있다.

영향인자로는 토양가소성, 입도분포, 수분함량, 열용량, 유기물질 농도, 중금속 농도, 결보기밀도, 오염물질의 농도, 끓는점, 증기압, 분배계수, 수용성, 다이옥신 형성 등이 있다.

2. 소각법(Incineration)

적당량의 산소를 공급하여 유기물질을 연소시켜 분해하는 열적파괴공정이다. 오염토양의 유기물질을 871~1,204℃의 고온으로 토양내의 유기오염물질을 소각하여 이산화탄소, 수증기, 황화수소, 그리고 할로겐화수소로 분해한다. 일반적인 소각로의 오염물질 제거효율은 99.99% 이상이며 다이옥신에 대해서는 99% 정도의 효율을 나타낸다. 보통 소각법은 오염토양 처리 방법이라기보다는 폐기물 처리에 주로 활용되고 있는 기술로서 다양한 오염물질을 매우 낮은 수준까지 효과적으로 정화할 수 있는 기술 중의 하나이다. 그러나 처리비용이 타 기술에 비하여 매우 높고 중금속으로 오염된 토양을 소각하는 경우 중금속을 포함한 소각재가 발생되므로 소각 후 다시 처분해야 하는 단점을 가지고 있다.



그림 23. 소각법 공정도

○ 처리물질 및 효율

소각법은 무기물질 및 방사성 물질을 제외한 대부분의 유기오염물질 처리에 탁월한 효과를 나타낸다.

영향인자로써는 토성의 가소성, 입도분포, 수분함량, 열용량, 중금속 농도, 걸보기 밀도, 오염물질의 농도, 오염물질의 끓는점, 증기압, 분배계수, 용해도, 열적 안정성, 다이옥신 형성 등이 있다.

3. 유리화법(Vitrification)

유리화 공정은 굴착한 오염토양을 전기적으로 용융시킴으로써 용출특성이 매우 적은 결정구조로 만드는 기법으로써 이 기술은 오염물질의 농도를 감소시키기 보다는 오염물질을 둘러싸 고립화시키는 지중처리(In-situ) 기술이다. 유리화법은 전극을 지중에 연결하여 전류를 흐르게 함으로써 열을 발생시켜 오염토양을 결정구조로 만드는 공정이기 때문에 열을 이용한다는 면에서 열적처리방법에 속하기도 하지만 결정구조 안에 오염물질을 포획하여 이동성을 감소시킨다는 점에서 일종의 고정화/안정화법이라 할 수 있다. 중금속을 비롯한 다양한 오염물질을 처리할 수 있다는 점에서 활용도가 높은 기술이지만 소요되는 에너지 비용이 높고 유리화 공정 중 발생하는 방출 가스를 처리해야 하며, 유리화 된 슬래그를 다시 처분해야 하는 단점을 가지고 있다.

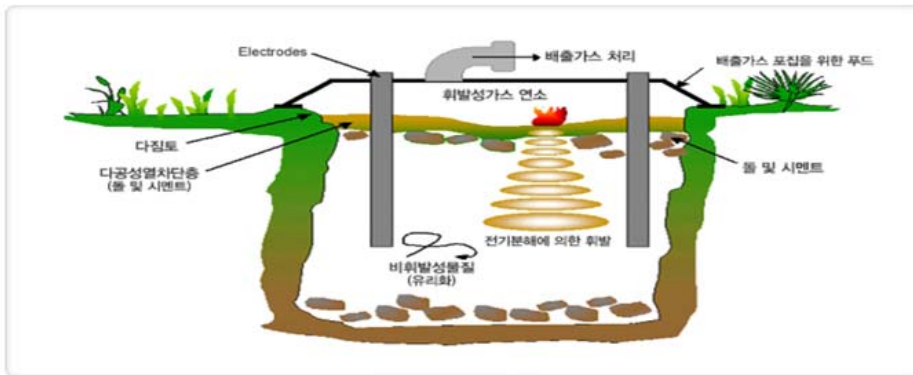


그림 24. 유리화법 공정도

○ 처리물질 및 효율

유리화법은 무기물질 및 방사성물질의 처리에 탁월한 효과를 나타내며, 비할로겐 및 할로겐 SVOCs로 오염된 지역의 정화에도 대체적으로 적용이 가능하다. 그러나 휘발성 유기오염물질과 유류 및 화약류의 정화에는 효과적인 못하다.

영향인자로써는 토성의 가소성, 입도분포, 수분함량, 열용량, 중금속 농도, 오염물질의 농도, 오염물질의 끓는점, 열적 안정성 등이 있다.

4. 열분해법(Pyrolysis)

열분해는 산소가 없는 혐기성 상태에서 열을 가해 유기물질을 분해시키는 화학적 분해방법이다. 유기물질은 가스상 물질과 고정탄소 및 재로 전환되며, 특히 유해성 유기물질을 이산화탄소 및 수소, 메탄, 탄화수소와 같은 연소 가능한 가스 상태로 변환시킨다. 휘발성물질이나 준 휘발성이 포함되어 있을 경우 열 탈착이 일어나기도 하며 방출 가스는 2차 연소실에서 일부는 연소되고, 일부는 농축된다. 열탈착 및 소각법과 같은 열적처리기술이기 때문에 이러한 기술들과 비슷한 장점 및 제한요인을 가지고 있다.



그림 25. 열분해법 공정도

○ 처리물질 및 효율

열분해법은 적용되는 온도 범위가 다를 뿐 열을 이용하여 오염토양을 처리하는 열적 처리법이라는 점에서 열 탈착법과 비슷한 공정이라 할 수 있다. 따라서 본 기술을 적용하는데 있어서 처리물질 및 효율, 영향인자가 유사하다.

영향인자로써 토성의 가소성, 입도분포, 수분함량, 열용량, 중금속 농도, 걸보기 밀도, 오염물질의 농도 및 끓는점, 증기압, 분배계수, 용해도, 다이옥신 형성 등이 있다.

위의 토양제염 방법을 생물학적, 물리·화학적, 열적처리로 구분하고 분석하였으며 각 특징, 각 분류별 대표적인 제염방법을 다음 표 3에 나타내었다.

표 3. 토양제염 방법 비교

분류	제염기술	특징
생물학적처리 (Biological Treatment)	생물학적분해(Biodegradation) 토양경작 (Landfarming) 자연저감 (Natural Attenuation)	<ul style="list-style-type: none"> • 전반적으로 제염효율이 낮음 • 장시간이 소요됨
물리·화학적 처리 (Physic·Chemical Treatment)	토양세척 (Soil Washing) 복합동전기 (Washing-Electrokinetic)	<ul style="list-style-type: none"> • 다른 방법과 복합하여 사용적합 • 복합동전기법 국내 개발
열적처리 (Thermal Treatment)	열탈착 (Thermal Desorption) 유리화 (Vitrification) 열분해 (Pyrolysis)	<ul style="list-style-type: none"> • 특정유기물 존재에 따라 가스상 2차 폐기물 발생 • 유리화 기술은 방사성핵종에 대한 제염효율은 높으나 부피감량의 효과 없음

다양한 토양제염 방법 중 방사성물질을 제거할 수 있는 토양제염방법은 대표적으로 국내에서 적용되었던 복합동전기, 토양세척 및 유리화법 등이 있다. 복합동전기 및 토양세척법은 질산 및 수용액상 내에서 토양과 방사성물질을 분리하는데 목적을 두며 분리를 한 뒤 선택적으로 방사성물질을 재거하기위해 흡착제를 공정에 추가하여 사용하는 특징을 가지고 있으며 유리화법은 방사성물질에 대한 제염효율은 높으나 부피감량에는 별다른 효과가 없는 특징을 가지고 있다.

제4장 토양제염 성능 평가방법

제1절. ICP-AES(유도결합플라즈마-원자방출분광법)

1. 기기의 원리

ICP-AES(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer)는 유도결합 플라즈마 원자방출분광법으로 들뜨기 원(광원)Excitation source, 시료 도입부인 Sample introduction system, 단색화장치 Spectrometer, 검출기 및 증폭기 Photomultiplier로 구성되어 그림 26과 같다.

ICP-AES의 원리는 중성원자에 열에너지가 주어진다면 기저상태(Ground state)에 있는 전자는 높은 준위로 전이하여 여기상태(Excite state)가 된다. 특히 들뜨기 원 (Excitation source)으로 사용되는 열에너지가 고온일 때에는 원자는 들뜬 상태 뿐 아니라 에너지 준위가 매우 높은 이온의 들뜬 상태에 이르게 되며 이와 같이 들뜬 원자상태 혹은 이온 상태까지 도달한 전자들은 수명이 매우 짧아 낮은 에너지 준위로 돌아오면서 방출선을 방출하게 된다. 원자의 들뜬 상태에서 방출되는 복사선을 원자선(Atom line), 이온의 들뜬 상태에서 방출되는 선을 이온선(Ion line)으로 분류한다. 대체로 이온선은 그 강도가 원자선에 비하여 매우 강하여 미량분석시 검량선으로 이용되며 복사선의 세기는 각각의 들뜬 상태 에너지 준위에 있는 원자수와 진동자 세기에 비례한다. 장점으로 Ar을 플라즈마 광원을 사용하므로 시료의 화학적 영향이 없으며 원자방출로 원소마다 최적 들뜸 조건이 크게 다르기 때문에 동시에 다양한 성분의 원소측정이 가능하다[7].

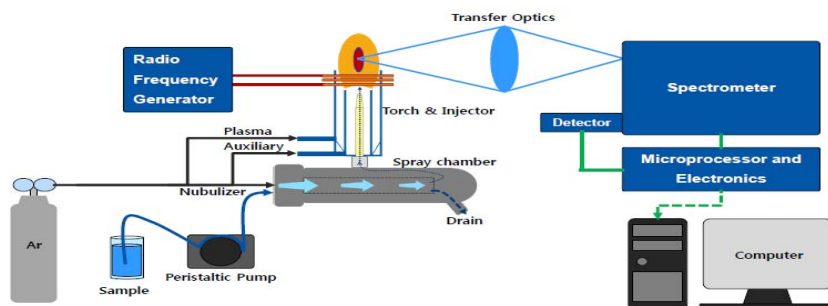


그림 26. ICP-AES 모식도

2. ICP-AES를 이용한 측정

국내 경상북도 포항 및 경주지역에서 채취한 천연제올라이트를 이용하여 세슘(Cs) 흡착실험을 선행적 연구 사례가 있다. 천연제올라이트의 함량과 성분 분석은 X-선 회절분석(XRD)과 X-선 형광분석(XRF)을 통하여 제올라이트의 성분과 특징을 파악하였으며 열시차(DTA) 및 열중량(TGA) 분석을 통하여 구조의 열안정성 및 제올라이트 내 수분 존재 상태를 파악하였다[8].

표 4. 국내 천연제올라이트의 생산지역

Symbol	Producing districts
Ku	Kuryongpo-ri Mt. 111 Kuryongpo-eup Nam-gu Pohang-si
Po	Imjung-ri Mt.8 Janggi-myeon Nam-gu Pohang-si
Ya-A	Yongdong-ri Mt. 31 Yangbuk-myeon Gyeongju-si
Ya-B	Yongdong-ri Mt. 80 Yangbuk-myeon Gyeongju-si

또한 킬달 질소 정량법을 적용하여 양이온 교환능력을 측정하였다. 단일성분 등온 흡착 실험의 조건은 경상북도 포항 및 경주지역에서 채취한 4종의 천연제올라이트와 $CsNO_3$ 시약을 사용하여 초기 농도 1~300ppm 범위에서 실험을 수행하였다. 24시간 교반 후 세슘(Cs)의 용액 내 잔존량을 측정하기 위해 ICP-AES(Agilent, 720) 원자방출분광법을 통해 측정하여 Langmuir, Freundlich 등온식에 적용성 평가를 수행하였다. 실험결과는 다음 그림 27과 같다.

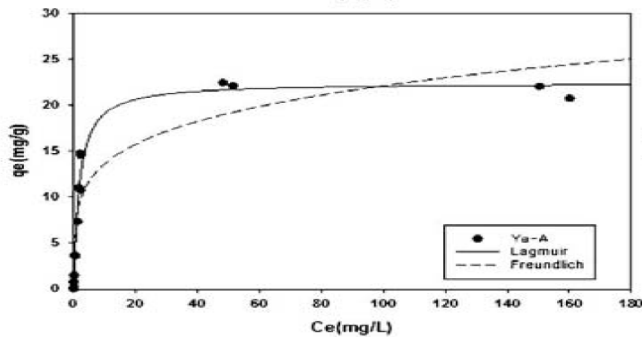


그림 27. 천연제올라이트와 세슘(Cs)의 흡착등온선

제2절. ICP-MS(유도결합플라즈마-질량분석법)

1. 기기의 원리

ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)는 유도결합플라즈마 질량분석법으로 시료를 이온화시키는 ICP 부분과 ICP로부터 생성된 이온을 구별해 내는 질량분석기(Mass spectrometer) 그리고 ICP와 Mass- Spectrometer를 연결해주는 연결부분(interface)으로 구성되어있다. 그림 28은 일반적인 ICP-MS의 전체적인 구조를 나타낸 것이다.

ICP-MS의 원리는 분석하고자 하는 시료가 고온의 ICP에 도입되면 원자화와 이온화 과정을 거쳐 기화된 시료는 플라즈마 지역에 도달하게 된다. 약 6,000~10,000K 온도의 플라즈마에서 분해-이온화 과정을 가지게 되며 이 지역에서는 약 2ms 정도의 시간 동안 머물면서 원자화 또는 이온화 된다. 생성된 이온들은 플라즈마를 형성하는 Ar기류를 따라서 sample cone의 작은 구멍(orifice)을 통과하여 초음속 beam(supersonic beam)이 형성되고 beam 속의 이온들은 Skimmer cone을 통과한 후, ion lenses를 통해 질량분석기로 들어간다. Mass analyser에서는 원자량 또는 분자량에 따라 분리되고 분리된 이온들은 Channel Electron Multiplier(CEM)나 Daly detector등에 의해서 검출된다[9].

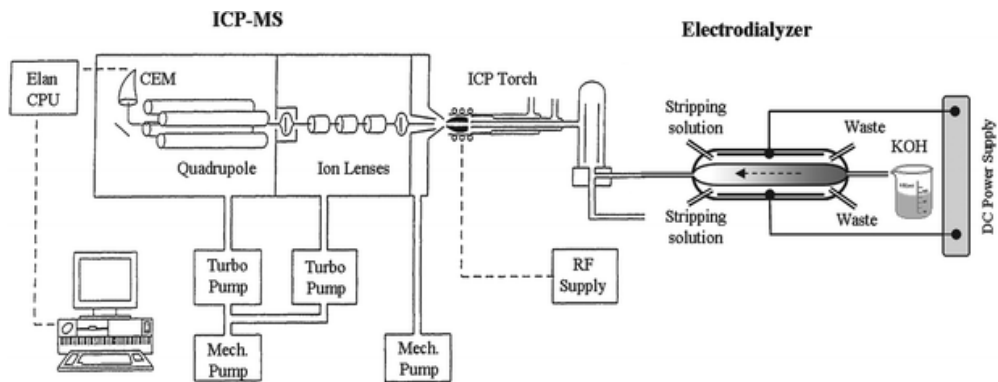


그림 28. ICP-MS의 모식도

2. ICP-MS를 이용한 측정

양이온 교환수지인 Amberlite IR-120를 이용하여 수용액에서 세슘(Cs)이온의 흡착을 pH, 온도 등이 이온의 미치는 영향의 선행적 연구 사례가 있다. 시약은 $CsCl_2$ 를 사용하였으며 흡착용액의 pH는 3, 6, 10으로 변화를 주었다. 흡착질의 잔류농도를 ICP-MS(Algilent 7500CE)로 측정하여 Langmuir, Freundlich, Sips 3가지 등온식에 적용성 평가를 수행하였다. 결과는 Langmuir 등온식을 가장 잘 따르며 그림 29와 같다 [10].

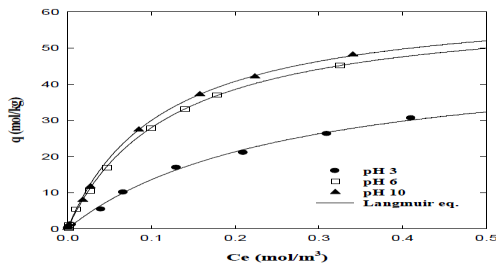


그림 29. pH에 따른 세슘(Cs)과 이온교환제와의 흡착등온식 (298K, Langmuir eq.)

시약은 $CsCl_2$ 를 사용하였으며 온도변화는 288K, 298K, 308K 조건을 변화시켜 평형 흡착실험을 수행하였다. 흡착질의 잔류농도를 ICP-MS(Algilent 7500CE)로 측정하여 Langmuir, Freundlich, Sips 등온식에 대입하여 적용성을 평가를 수행하였다. 결과는 그림 30과 같다.

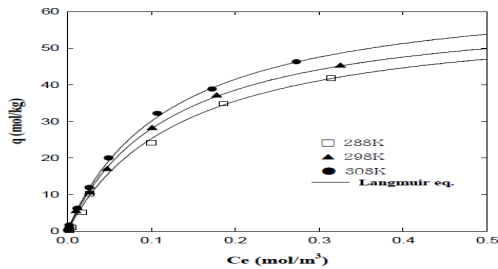


그림 30. 온도에 따른 세슘(Cs)과 이온교환제와의 흡착등온식 (pH : 6, Langmuir eq)

제3절. 방사선 검출기

1. NaI(Tl)

NaI(Tl) 섬광 검출기는 기본적 원리는 γ 선이 scintillator에 입사하고 섬광 물질과의 상호작용(광전효과 또는 Compton 산란)에 의하여 γ 선의 에너지와 전부 또는 일부가 전자에 운동에너지로서 부여된다. 운동에너지가 주어진 전자는 섬광물질을 여기, 전리하고 전리된 물질이 기저상태(ground state)로 떨어지면서 방출하는 섬광을 이용한다. 섬광검출기에는 사용하는 섬광물질의 종류에 따라 organic과 inorganic 검출기가 있다. 그중 NaI(Tl)는 대표적인 inorganic scintillation detector이다.

NaI(Tl)검출기 내에서는 운동에너지가 주어진 전자에 대해 섬광물질(NaI)이 여기, 전리되고, 미량으로 첨가된 Tl와 전자가 원자에 포착되는 과정에서 필요 이상의 에너지는 형광으로서 방출하는 원리로 검출한다. 형광효율은 광자/30eV 정도이다. 이때 미량 첨가된 Tl은 형광중심으로서 작동한다. 이 광전자는 광전자 증배관 속의 dynode군에 의하여 순차 증배되고 최종적으로 집전극에 흘러 들어가 전하 펄스를 형성한다. 이 전하의 총량은 scintillator 속에서 소비된 방사선의 에너지에 비례한다. 전하를 capacitor에 축적하고, 전형펄스로 변화한 후 Single Channel 파고분석기 또는 멀티채널 파고분석기에 의하여 펄스파고의 빈도분포를 잡으면 γ 선의 에너지 분석을 할 수 있다. 장점으로서는 대용량 검출기 제작이 용이하며 일반 환경에서도 동작이 가능하다. 그러나 온도에 민감하며 양극의 전압에 민감하고 에너지 분해능이 저조하다는 단점을 가지고 있다. NaI(Tl)를 이용한 γ 선 핵종분석은 그림 31과 같다[11].

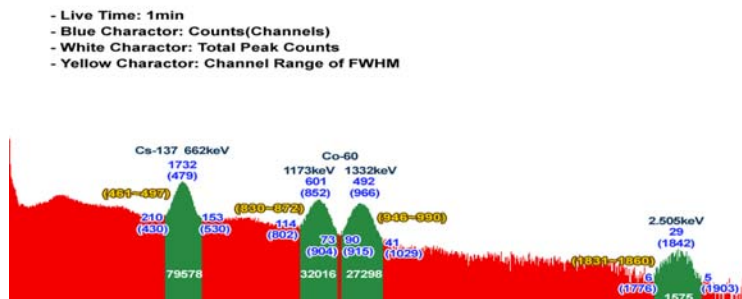


그림 31. NaI(Tl)를 이용한 γ 선 핵종분석

2. HPGe(High Purity Germanium)

HPGe(High Purity Germanium) 고순도 반도체 검출기는 일반적으로 반도체 결정, 전치증폭기, 저온 유지장치 및 액체 질소 용기로 구성되어 있다. 입사감마선과 Ge 반도체 결정과의 상호작용 결과 생긴 고속전자에 의해 그 에너지에 비례한 전하량을 발생한다. 검출기의 접합구조에 따라 P형과 N형으로 구분되며, P형은 입사창이 두꺼워 50keV이상의 γ 선이나 X-선이 측정대상이 된다. N형은 결정에 붕소이온을 주입시켜 전극을 만들므로 입사창을 매우 얇게 제작할 수 있기 때문에 약 10keV에서 수 MeV영역까지 측정가능하다. 반도체검출기는 뛰어난 에너지 분해능뿐만 아니라 반응의 선형성, 필요에 따른 다양한 기하학적 형태로의 변경이 가능하다는데 있다. 또한 빠른 펄스의 오름 시간과 진공에서의 작동능력 및 자기장 아래에서 민감하지 않고 에너지분해능이 우수하다. 그러나 가격이 고가이며 대용량 검출기 제작의 어렵다는 단점을 가지고 있다. HPGe를 이용한 γ 선 핵종분석은 그림 32와 같다[12].

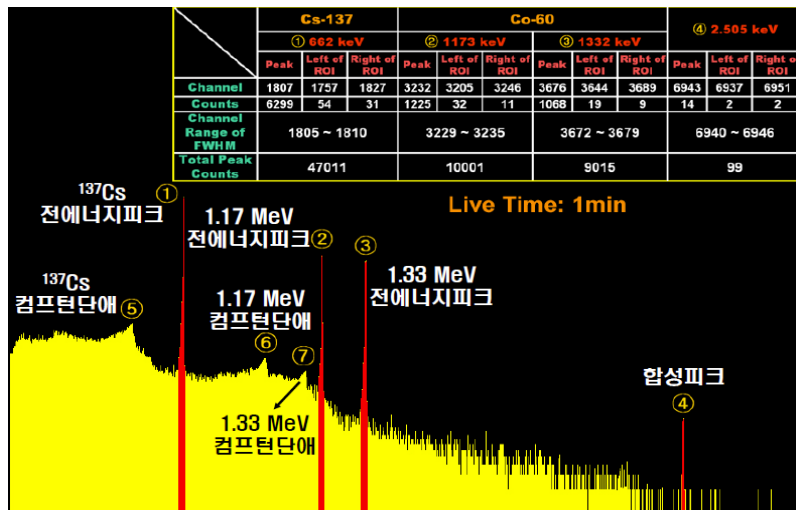


그림 32. HPGe를 이용한 γ 선 핵종분석

제4절. 화학평형 Code 분석 및 흡착등온식

토양으로부터 Cs 및 방사성물질을 제거하기 위해서는 세척, 세정, 복합동전기법 등의 토양제염방법을 적용시킨 후 선택적 분리를 위해 흡착제(제올라이트, 양이온교환수지 등)를 공정에 포함하여 사용하며 이러한 수액액상 환경에서는 양이온교환 및 흡착반응이 일어난다. 이는 화학평형 Code 기능 중 흡착등온식(Adsorption Isotherm)을 통해 토양제염 성능을 나타낼 수 있다.

1. PHREEQC Code

PHREEQC는 Fortran으로 쓰여진 프로그램 PHREEQE을 개선하여 여러 새로운 기능을 추가 작성하였으며 이온 군집 수질 모형(An Ion-Association Aqueous Model)에 기초를 두고 있다. PHREEQC의 기능은 이온 교환 및 표면 화합물화 반응을 모사, 정압, 다성분 기체 상(즉, 기체 방울)을 갖는 반응을 모사, 반응 및 수송 계산 중 액체 상태의 물의 질량을 계산하고, 고체 상태에서 존재하는 광물 물의 궤적을 추적하여 열역학적으로 안정한 상태로의 응집을 자동적으로 결정하고, PHREEQC의 반응 모사 능력을 결합하여 이류 수송을 모사 및 해석적인 자료의 불확실도를 허락하는 역 모형 계산을 하기 위하여 종 생성 계산에서 원자가 상태들 사이의 산화 환원 원소를 분포시키는 산화 환원 쌍들을 이용하는 기능이다. 또한 수소와 산소에 대한 명시적인 물 균형 방정식을 포함하는 산화 환원 반응의 단순화된 접근법 사용, 지수 대신 표준 화학 기호 및 광물 이름 사용 등의 특징이 있다.

2. MINTEQ Code

MINTEQ는 수용액 그 자체 및 수용액과 고체상의 가상적 상호 작용을 모사하는 지구 화학적 프로그램이다. 이 프로그램은 환경 보호 기구(The Environmental Protection Agency, EPA)가 폐기물 용액과 비균질 침전물과의 접촉 혹은 지하수와 고체화된 폐기물과의 상호작용을 모사하는데 필요한 계산을 수행하기 위하여 개발하였으며 기능은 이온분화, 산화-환원, 포화지수 계산, 용해도, 흡착, 기체상 평형 계산, 고체상의 침전/용해 계산 흡착등온식 계산 등이 있다.

3. Visual MINTEQ Code

Visual MINTEQ는 미국 EPA에서 만든 MINTEQ모델의 개선된 버전인 MINTEQA2 모델에 Window를 인터페이스로 적용 시켜 Visual basic ver(6.0)으로 만들어 졌다. 다양한 화학적인 환경에서 금속원소의 평형상태를 예측하기 위해 개발되었으며 이를 위해 방대한 열역학 Database가 포함되어있으며 Code 내 열역학 Database는 미국국립표준기술연구소(national institute of standards and technology)의 NIST46, Version 6.0을 따른다. 특징으로는 물질간의 흡착등온(Adsorption Isotherms)을 계산하여 중금속 및 방사성 물질의 흡착 및 탈착을 계산 할 수 있다.

4. WATEQ4F Code

WATEQ4F는 포트란(Fortran)으로 작성된 열역학적 Code이다. WATEQ4F는 화학적 추적의 분화, 바다에서 산화 환원 요소를 결정하기 위해 USGS(United States Geological Survey)에서 개발 한 Code이다. 온도, pH, 용존 산소 및 알칼리도 등은 현장 측정을 사용하고, 물의 경향을 나타내는 수성 종, 이온 활동 및 미네랄 채도 지수의 분포를 산출 용해는 코드 이온 연관 모델을 사용한다. Code는 주로 자연수의 화학 해석에 구속 등의 광산 용해도 평형에 도달하는 물의 경향을 조사하는 데 주로 사용된다.

5. 각 Code의 기능 비교

표 5. 화학평형 Code의 기능

Capabilities	WATEQ4F	Visual MINTEQ	PHREEQC
Ion speciation	●	●	●
K at system temp	●	●	●
Redox equilibrium	●	●	●
Gas phase equilibrium	●	●	●
Saturation indices	●	●	●
Database	●	●	●
Mass transfer		●	●
Ion exchange		●	●
Adsorption isotherm		●	
Surface complexation		●	●
Titration		●	●
Reaction path			●

6. 흡착등온식 (Adsorption Isotherms)

흡착등온은 흡착평형과 같은 말로써 주어진 온도 및 유체상에서 흡착층의 농도와 흡착제 입자 속의 흡착질 농도간의 평형관계를 나타낸 것이다. 흡착등온식은 다음과 같다[13].

○ Linear K_d 등온식

Linear K_d (선형등온식)은 Freundlich등온선의 $n=1$ 일 때 적용되는 식이다.

$$q_e = K_d C_e \quad (1)$$

q_e : 흡착량(mg/g)

c_e : 평형 용액 농도(mg/L)

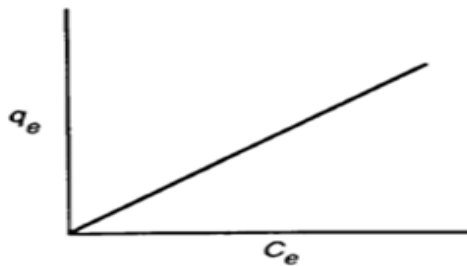


그림 33. Linear Isotherm

○ Langmuir 등온식

Langmuir 등온식은 모든 흡착점의 흡착에너지는 균일하며 흡착된 분자간에 상호 인력이 없으며 흡착은 비어 있는 흡착점과 기체 분자간의 충돌에 의해서 이루어진다고 가정한다.

$$q_e = \frac{Q_a^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

- q_e : 흡착량(mg/g)
- C_e : 평형 용액 농도 (mg/L)
- Q_a^0 : 최대 흡착량 (mg/g)
- b : Langmuir 상수 (L/mg)

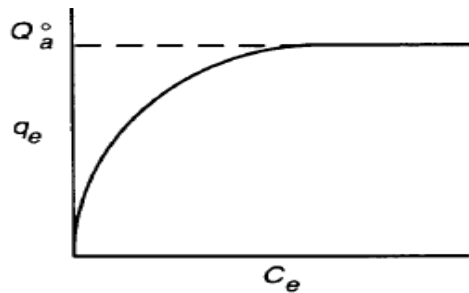


그림 34. Langmuir Isotherm

○ Freundlich 등온식

Freundlich 등온식은 Langmuir 등온선이 잘 맞지 않는 흡착에 적용하기 적합하며, 이는 경험적 실험식으로서, 여기서 n 과 n 은 상수이다. n 은 흡착점의 수를 나타내고 n 은 흡착된 분자간의 상호작용의 정도를 나타낸다. $n > 1$ 이며 온도가 증가하면 흡착량은 감소하며 $n > 1$ 이면 흡착된 분자간 척력이 존재하여서 압력이 증가하여도 흡착량의 증가가 작아서 흡착 등온선이 볼록한 모양을 갖는다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

K_F : 최대흡착량(mg/g)

C_e : 평형용액 농도(mg/L)

$1/n$: 흡착지수 , 실험적 상수(Freundlich constant)

일반적으로 $1 > n$ 이며, $n=1$ 일 때 Linear Isotherm

n 이 상당히 큰 상수로 나타나면 Langmuir Isotherm

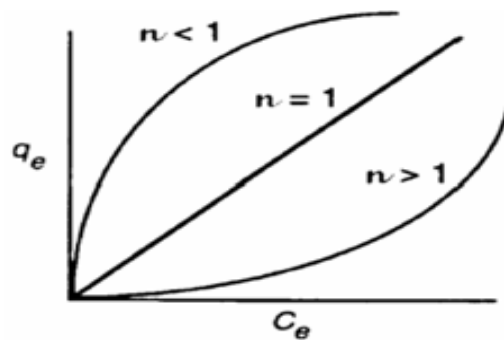


그림 35. Freundlich Isotherm

제5절. 토양제염 성능 평가방법 선정 및 예비평가

방사성 물질을 제거할 수 있는 토양제염 방법 중에는 토양세척, 복합동전기법 등이 있으며 방사성 물질의 선택적 분리를 위해 흡착제를 공정에 포함하여 사용한다. 위 공정과정은 질산, 물 등 수용액상 환경에서 이루어진다. 질산 및 물 등으로 세척을 통해 토양과 분리된 Cs은 제올라이트, 탄소나노튜브와 같은 흡착제와 양이온 교환 및 화학평형이 이루어진다. 이는 화학평형 Code로 그 양을 나타낼 수 있다.

화학평형 Code에는 PHREEQC, Visual MINTEQ, WATEQ4F 등 다양한 Code들이 있다. 그 중 Visual MINTEQ는 흡착등온(화학평형)을 나타낼 수 있는 Adsorption Isotherm 기능을 포함 하고 있어 Cs의 선택적 분리 성능평가 방법에 적용이 가능하다. 또한 직접 측정방법인 ICP-AES 및 ICP-MS 및 방사선계측기로 측정된 값과 회귀 분석(R^2)을 통해 성능평가 결과를 비교할 수 있다.

Visual MINTEQ의 모의 수행을 위해 임의의 조건을 주어 Code의 Component값에 대입하여 예비 평가하였다. 모의수행의 임의의 실험조건은 Na와 Cl을 각각 1g씩 포함하고 있는 용액 100ml에서 pH별 결합을 알아보기 위해 온도는 25℃고정, pH는 1부터 14까지 변화를 주어 NaCl의 결합을 나타내보았다.

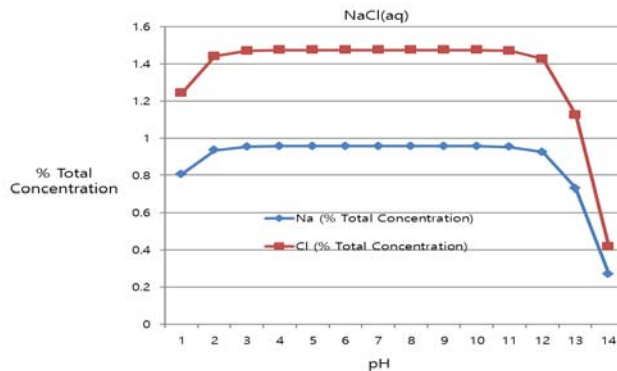


그림 36. pH별 Na, Cl의 NaCl(aq)의 결합(%)

NaCl의 pH별 결합은 그림 36과 같으며 모든 Na와 Cl은 전부 용해되었다. 또한 이온결합으로 인한 NaCl의 생성은 대부분 수성종(aq) 결합되었다.

제5장 결론 및 제언

본 연구에서는 세슘(Cs)의 방사성학적 특징을 살펴보았으며 후쿠시마 원전 사고 후 주변토양에 세슘(Cs)의 분포현황 및 시간에 따른 이동과 토양제염 방법을 생물학적, 물리·화학적, 열적 처리 방법으로 구분하여 방법 및 특징을 나타내었으며 또한 토양제염 후 제염 효율 성능평가 방법을 분석하였다.

토양제염 방법과 성능평가 방법 분석의 목적으로는 추후 예기치 못하게 발생할 수 있는 원자력발전소 사고 및 원자력발전소 해체 시 적용 가능한 제염방법 및 성능평가 방법 후보군 마련에 있다. 대부분의 토양제염방법은 전처리 과정으로 토양과 세슘(Cs)을 분리하기 위해 세척 및 세정을 실시하며 이로 인한 수용액내에 남아있는 방사성물질은 선택적 분리를 위해 흡착제를 사용한다. 이는 모두 수용액 환경 내에서 이루어지며 수용액상내 흡착물질과의 반응은 흡착등온식(adsorption isotherms)으로 계산이 가능하며 이는 화학평형 Code 중 하나인 Visual MINTEQ Code로 기능을 수행할 수 있다.

그러나 Visual MINTEQ을 통한 성능평가를 위해서는 고효율 흡착제 개발 및 선택, 국내 원자력관련 시설 및 주변의 토양의 실험적 실측 Data가 구축되어 있지 못한 상황이다. 정확한 제염성능 평가를 위해서는 다음의 사항을 고려해야 한다.

첫째, 오염된 부지의 제염 후 용도 목적에 따른 부지복원 기준설립이 이루어져야 한다. 둘째, 원자력관련시설 및 주변 토양의 성분분석을 통한 Database화 구축하여야 한다. 셋째, 국내 실정에 적합한 토양제염 방법 선정 및 고효율흡착제 개발이 필요하다. 넷째, 이에 따른 화학평형 Code를 사용하여 성능평가를 위해 국내 토양 및 흡착제와 Cs과의 화학결합 및 열역학적 Data가 필요하다. 위의 자료를 구축하고 미리 토양제염에 대한 예비평가를 수행한다면 국내 고리 1호기 원전해체 및 예기치 못한 원전사고 시 선행적 연구로서 가치가 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] (사)한국원전수출산업협회, “원전 방사성 폐기물관리 234-235p”, (사)한국원전수출산업회의, 2015.
- [2] 세화 편집부, “화학대사전”, 세화, 2001
- [3] Joseph A. Angelo Jr, "Nuclear Technology 252-270p" Sourcebook in Modern Technology, 2004.
- [4] JAEA, “산림 토양에 침착한 방사선 세슘의 동적 거동의 규명“, 2013.
- [5] 한국원자력연구원, “원자력시설 제염해체기술 개발 KAERI/TR_3121”, 2009.
- [6] 한국환경산업기술원 토양환경기술센터, “토양정화기술”, 2013.
- [7] Philippe Quevauviller, "Method Performance Studies for Speciation Analysis" , The ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 1998
- [8] 김후식, 박원광, 이하영, 박종삼, 임우택, “방사성 핵종 제거를 위한 천연 제올라이트 특성 연구”, 한국광물학회지 제27권 제1호, 2014.
- [9] 국립환경과학원 환경기반연구부 환경측정분석센터, “MC-ICP/MS를 이용한 환경 동위원소 분석 핸드북, 2012.
- [10] 안상수, “이온교환수지를 이용한 수용액중의 세슘이온 흡착특성”, 전남대학교 대학원, 2012
- [11] 이상윤, “국내 토양의 감마 방사능 농도분석”, 경희대학교 대학원, 2007.
- [12] 이상태, “방사선계측학 237~243p” 청구문화사, 2014.
- [13] Mingdi Yan, "Molecularly Imprinted Materials 419-432p", MARCEL DEKKER, 2004