

동전기적방법을 이용한 방사능오염토양 내의 방사성핵종 제거

Removal of Radionuclides from Soil by Electrokinetic Method

김 계남 · 원 휘준 · 김 민길 · 정 종현 · 박 진호 · 오 원진

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

H₂SO₄과 citric acid은 다른 화학물질 보다 토양으로부터 ¹³⁷Cs과 ⁶⁰Co의 추출효율이 높았다. 오래 저장된 방사능오염 토양으로부터 ¹³⁷Cs과 ⁶⁰Co의 제거효율을 높이기 위해 동전기방법에 의한 토양복원 실험 시 H₂SO₄과 citric acid를 첨가제로 사용했다. 실험 컬럼으로부터 방출된 방출수의 평균속도는 2.0x10⁻²cm/min이고, 10일 동안 방출된 토양폐액의 부피는 3.6 Pore Volume이다. 10일간 컬럼 내의 ¹³⁷Cs과 ⁶⁰Co의 제거효율은 54%와 97%이었다. 한편, 개발된 모델에 의해 계산된 잔류농도 예측 값은 실험으로부터 구한 결과와 거의 일치했다.

Abstract

H₂SO₄ and citric acid had higher extraction efficiency of ¹³⁷Cs and ⁶⁰Co from soil than the other chemicals. Thus, H₂SO₄ and citric acid were used as additives on remediation experiment by electrokinetic method to increase removal efficiency of ¹³⁷Cs and ⁶⁰Co from the radioactive soil being stored during a long time. An average velocity of effluent discharged from experimental column 2.0x10⁻²cm/min and a volume of the discharged soil wastewater for 10 days is 3.6 Pore Volume. 54% and 97% of a total of ¹³⁷Cs and ⁶⁰Co in the column was decontaminated for 10 days. Furthermore, the predicted values of residual concentration by the developed model were quite similar to those obtained from experiments.

I. 서론

한국원자력연구소는 TRIGA 연구용원자로 주변에서 1988년에 수거해온 방사성 오염토양 4500 여 드립을 보관해오고 있고 토양입경 0.063mm 이상의 굵은 토양은 Soil Washing으로 복원하고, 0.063 mm 이하의 미세 토양은 동전기적방법으로 복원할 계획이다. 동전기적방법을 사용할 때, 음극쪽 부근의 pH가 상승되어 토양내의 중금속과 수산화침전물이 발생하여 오염

물질 제거효율이 감소되었다. 그러므로 Li 등은 이 금속침전물의 형성을 방지하기 위하여 KNO_3 용액을 주입하거나 초산용액 및 HCl을 음극저류조에 첨가했다. 그러나 세슘과 코발트로 오염된 방사능오염토양을 초산을 첨가하며 동전기적방법으로 복원하였을 때 세슘의 제거효율은 코발트에 비해 상당히 작았다. 이것은 세슘의 흡착계수가 크고 Aging 효과 때문에 토양으로부터 세슘이 잘 추출되지 않기 때문으로 사료된다. 그러므로 본 논문에서는 동전기적 복원장치를 제작하고 복원실험을 통해 방사능오염토양으로부터 세슘을 제거하는 방법을 모색했다. 먼저 복원효율을 높이기 위해 여러 종류의 화학용액을 방사능토양과 혼합한 후 Scrubbing 실험을 통해 세슘을 최대한 추출할 수 있는 화학제를 선정했다. 선정된 화학제를 미세오염토양과 혼합한 후 토양컬럼에 주입하고 동전기적실험을 수행하여 세슘의 제거효율을 분석하고 이때의 최적실험조건을 도출했다. 또한, 이 동전기적 토양복원을 모델링하기 위해 새로운 수치모델을 개발하고 모델값과 복원실험값을 비교하여 개발한 수치모델을 검증했다.

II. 토양 복원 실험

1. 입력 파라미터 측정

모델링에 필요한 입력 파라미터는 다음과 같다. 토양의 가밀도(ρ_b)는 샘플의 건조 질량을 토양입자 부피로 나누어 준 값이다. 공극률은 식 $1 - (\rho_b/\rho_s)$ 로 구했다. 여기서 ρ_s 는 샘플의 건조 질량을 샘플의 현장부피로 나누어 준 값이다. 함수비(θ)는 샘플의 물부피(V_w)를 전체부피(V_T)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^+ 용액으로 포화시켜 3일 동안 교반기에 넣어 평형에 도달하도록 교반시킨 후 포화 토양을 10g 취하여 원심분리기에 넣고 약 15분간 가동시켜 공극용액을 토양과 분리시키고 상등액을 취하여 Atomic Absorption Spectrometer로 농도를 측정하였다. 측정된 Cs^+ 에 대한 평형흡착계수는 8.1 l/kg으로 나타났다. TRIGA 토양의 성분은 독일 Siemens에서 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 농도를 가진 H_2O , Citric Acid, Citric Acid+ HNO_3 , NH_4NO_3 , FeCl_3 , $(\text{COOK})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 옥살산($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), NaOH, Na_3PO_4 , HCl, H_2SO_4 +Citric Acid 등의 추출 용액 200 ml를 이들 각각의 플라스틱 용기에 첨가하고 이 용기를

Scrubber에 장착하여 4시간 동안 Scrubbing 시킨 후 이들 토양혼합물 내의 추출용액을 제거하고 남겨진 토양을 건조시킨 후 이 건조토양의 잔류방사능 농도를 Multi Channel Analyzer(MCA)로 측정하여 초기방사능농도와 비교하여 각 추출용액에 의한 ^{137}Cs 과 ^{60}Co 제거효율을 계산 및 비교분석했다(Fig.1).. 추출 실험을 수행한 결과 H_2SO_4 +Citric Acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, NaOH 용액에 의한 제거효율이 높게 나타났다. 특히 0.5M H_2SO_4 + 0.05M Citric Acid용액으로 추출 시 ^{137}Cs 은 주로 H_2SO_4 에 의해 추출되고 ^{60}Co 코발트는 주로 Citric Acid에 의해 제거되는 것으로 나타났고 토양으로부터 ^{137}Cs 추출효율은 초산보다 상당히 높게 나타났다. 그러므로 본 연구에서는 첨가제로 주로 사용했던 초산 대신에 H_2SO_4 + Citric Acid용액을 사용했다. 즉, H_2SO_4 + Citric Acid용액을 방사능토양과 혼합하여 토양내의 세슘을 추출한 다음 이 토양을 동전기 복원하므로 제거효율을 높였다.

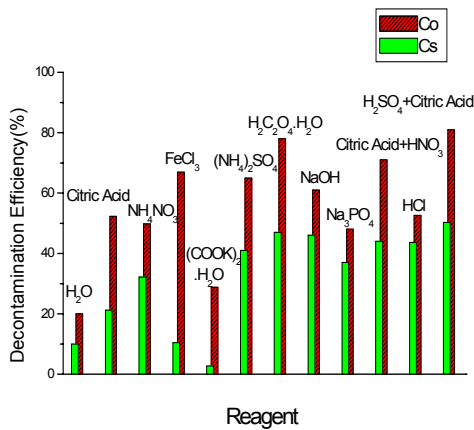


Fig. 1. Soil decontamination efficiency versus reagent

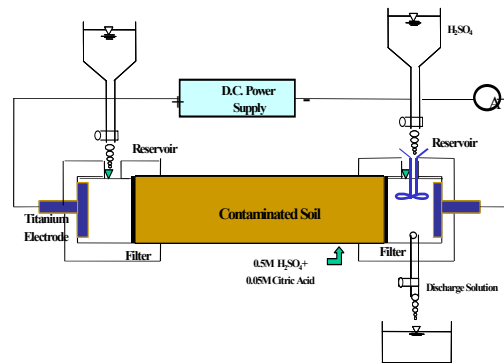


Fig.2. Apparatus for Electrokinetic Remediation

3. 동전기 실험

큰 용기에 입경 0.063mm 이하의 방사능 오염토양을 넣고 토양을 포화시키고 핵종을 토양으로부터 추출하기 위해 0.5 M H_2SO_4 + 0.05M Citric Acid용액을 혼합한 토양 샘플 150cm³을 만든다. 용기에 혼합된 포화토양내의 ^{137}Cs 이 H_2SO_4 +Citric Acid용액과 흡착 평형에 이르도록 용기를 밀폐하여 교반기에 넣고 3일간 교반시킨다. 교반 후 이 포화 토양을 토양복원장치 Column에 조금씩 다져 주입했다. 이때, 컬럼 내부에 틈새가 발생하지 않도록 충분히 다져주면서 서서히 포화토양을 주입했다. Fig. 2는 실험실 크기의 실험장치이다. 실린더 형태의 토양 컬럼은 길이가 20.0 cm 이고, 직경은 2.8 cm이다. 토양컬럼 끝에는 여과지, 스텐레스 철망, 티타늄전극이 위치하는 구역이 설치하였다. 양쪽전극에는 저류조가 위치한다. 토양컬럼의 부피가 123cm³이므로 컬럼을 채운 토양의 무게는 120g 이고, 토양을 포화시키기 위해 사용된 0.5 M H_2SO_4 + 0.05M Citric Acid용액 부피는 77ml 이었다. 이 토양컬럼의 한쪽은 양극에 다른 한쪽은 음극에 연결되어 있다. 토양컬럼에 전압검사를 주기 위해 양쪽전극에 100V의 전압을 가해주었고 전류는 약 10 mA를 나타냈다. 음극에서의 pH상승을 억제하기 위해 주기적으로 음극저류조에 H_2SO_4 를 주입하였다. 또한 양극에서 음극으로 전기삼투에 의해 용액이 계속 유

동하므로 양극 저류조 윗쪽에 구멍을 내어 증류수를 연속적으로 주입하여 양극저류조에 증류수가 가득 차도록 하였다. 그리고 음극 저류조 윗쪽 옆으로 구멍을 내어, 주기적으로 유출수의 유량을 측정하였다. 토양복원 실험은 약 10일간 수행했다. 복원실험 완료 후 컬럼 내의 토양을 5 등분하여 본 연구실에서 보유한 MCA를 Up-grade하여 자체적으로 잔류방사능농도를 분석했다. 토양복원 기간인 10일 동안 공극용액의 유동속도는 약간씩 감소했다. 음극의 pH 상승을 억제하여 수산화침전물의 형성을 방지했다. 복원실험시간이 경과하며 유출수 내의 ^{137}Cs 농도는 점차 감소했고 방출된 유출수의 Pore Volume이 약 3.6이 되었을 때 복원실험을 중단했다.

III. 결과 및 고찰

복원 실험 전 측정된 토양컬럼 내의 황산 포화토양 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. 음극에서의 pH 상승 시 다른 금속과는 달리 세슘은 수산화이온과 침전을 형성하지 않지만 코발트 등 다른 금속이온들이 수산화침전물을 형성하므로 토양의 투수계수가 감소하여 토양복원효율을 저하시킨

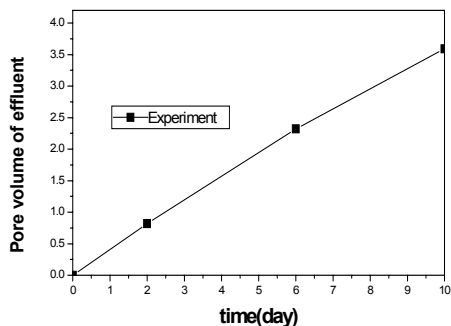


Fig. 3. Pore volume of effluent versus time

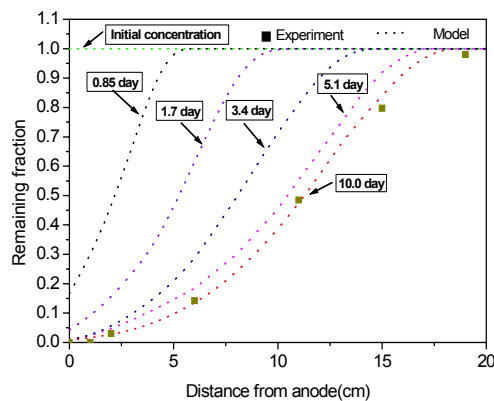


Fig. 4. Remaining fraction of cesium radioactive concentration

다. 그러므로, 음극에서의 pH 상승을 억제하기 위하여 H_2SO_4 를 주기적으로 주입하여 pH 상승을 5이하로 억제했다. 또한, 토양컬럼 음극쪽 끝으로 흘러나오는 유출수의 부피를 측정하여 전기삼투에 의한 공극용액의 유동속도를 계산한 결과는 Fig. 3과 같다. 토양복원 기간인 10일 동안 공극용액의 유동속도는 시간경과에 따라 약간씩 감소했다. 즉, 복원 시작후 2.0일까지는 평균 $2.2 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 이고, 2.0일부터 6.0일까지는 평균 $2.0 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 이고, 6.0일부터 10.0일까지는 평균 $1.7 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 이었다. 토양복원실험을 10일간 수행한 결과 음극저류조로 배출된 토양복원폐액의 부피는 3.6 Pore Volume이었다. 한편, 스웨덴의 Royal 연구소의 실험결과 공극용액 내의 세슘의 평균속도는 $6.0 \times 10^{-3} \text{cm/min}$ 이었다. 본 실험의 유동속도가 약간 빠른 것은 토양컬럼 양쪽전극에 좀더 높은 전압을 적용했기 때문인 것으로

사료된다. Fig. 4는 토양복원시간 경과에 따른 컬럼의 공극용액과 컬럼토양 내에 잔류한 총 세슘의 방사능농도를 나타낸다. 0.85 일 복원실험 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 12.1%가 복원되었고, 1.7 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 25.8%가 복원되었고, 3.4 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 39.1%가 복원되었고, 5.1일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총농도의 50.0%가 복원되었고, 10.0일 후에는 53.7%가 복원되었다. 또한, 개발된 수치모델로 계산한 컬럼 내의 잔류농도에 대한 예측값과 복원실험 후 토양컬럼에 남은 잔류농도를 직접 측정한 실험값과 서로 상당히 일치하는 것으로 나타났다. 한편, 스웨덴의 Royal 연구소에서 세슘에 대한 복원실험 결과 10일 정도 경과 후 컬럼 내 세슘의 95%이상 복원되었다. 이 제거율의 차이는 세슘의 흡착평형계수가 크고, 본 방사능오염 토양이 약14년 동안의 저장으로 인한 Ageing 효과 때문으로 사료된다. Fig. 5는 토양복원시간 경과에 따른 컬럼토양 내에 잔류한 총 코발트의 방사능농도를 나타낸다. 0.85일 복원 후에는 토양컬럼 내의 초기 총 코발트량의 23.7%가 복원되었고, 1.7 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 45.4%가 제거되었고, 3.4 일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 72.8%가 제거되었고, 5.1일 후에는 토양컬럼 내의 초기 총량의 87.7%가 제거되었고, 10.0일 후에는 97.0%가 제거되었다. 이상과 같이 토양에 흡착된 세슘과 코발트를 동전기적방법에 의한 복원 시 황산을 추출제로사용할 때가 초산을 사용할 때 보다 세슘제거율이 높게 나타났다. 즉 동전기방법에 의한 제거효율은 토양을 포화시킬 때 첨가한 추출용액의

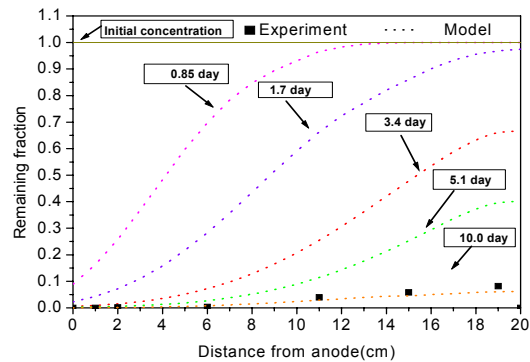


Fig. 7. Remaining fraction of cobalt radioactive concentration

핵종 추출력에 비례함을 예측할 수 있다. 한편, 코발트의 97%가 제거될 때까지 배출된다. 토양복원폐액의 부피가 단지 3.7 Pore Volume 으로 Soil Washing으로 복원 시 발생하는 토양복원폐액의 20% 이하로 나타나 토양복원폐액 처리 비용의 감소효과를 가져온다.

IV. 결 론

방사능오염토양 내의 세슘과 코발트를 동전기적방법으로 제거하기 위해 첨가제로 H_2SO_4 +Citric Acid를 사용했을 때 초산을 사용했을 때보다 세슘의 제거효율이 높았다. 즉, 실험결과 컬럼의 음극쪽으로 배출된 유출수의 유출속도는 평균 $2.0 \times 10^{-2} \text{ cm/min}$ 이었고, 10일간 음극저류조로 배출된 토양복원폐액의 부피는 3.7 Pore Volume이었다. 10.0일간 복원실험 결과 방사능토양 내 세슘과 코발트의 54%와 97%가 제거되었다. 한편 개발된

수치모델에 의한 예측 값은 실험값과 상당히 일치하는 것으로 나타났으며 발생한 토양복원
폐액 부피는 Soil Washing 시 보다 매우 적었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Acar, Y.B., and Alshawabkeh, A.N. : Principles of Electrokinetic Remediation, Environ. Sci. Technol. 27(13), 2638-2647(1993).
2. Largeman,R.,Electroreclamation : Application in Netherands, Environ. Sci. Technol. 27(14), 2648-2650(1993).
3. Jiwei Y., and Invars N. : Modelling of transport and reaction processes in a porous medium in electrical field. Chemical Engineering Science, 51(19), 4355-4368(1996).
4. Li Z., Yu W. and Neretnieks I. : Removal of Cu(II) and Cr(III) from naturally contaminated loam by electromigration. J. Environ. Sci. Health, Part A 32, 1293(1997).