

## 토양세척 제염공정 개발을 위한 제염조건의 결정 실험

# Experiment for Decision of Operating Condition to Develop Soil Washing Decontamination Process

이강원, 손중권, 강기두, 신상운

한국수력원자력(주) 원자력환경기술원  
대전광역시 유성우체국사서함 149호

### 요 약

토양세척법을 이용한 오염토양 제염 공정에 적용할 제염제를 선정하고 제염 온도, 제염 시간, 제염제 대 토양의 비율 등의 제염조건을 평가하기 위한 실험을 수행 하였으며, 실제 제염장치 운영이 보다 세분화된 최적 운전조건을 결정하기 위해 토양의 입도를 2.0 mm 이상, 2.0 mm~0.21 mm, 0.21 mm이하로 구분하여 제염효율을 평가하였다.

실험결과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 나  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 와 같은 중성염만으로는 미세 토양의 Cesium 제염에 한계가 있으며, 황산이나 염산과 같은 강산을 이용하면 90%이상의 제염효율을 얻을 수 있지만 방사능 농도가 높은 미세토양에 적용하기에는 제염효율이 충분치 못하고 2차 폐액의 처리에도 많은 어려움이 따르기 때문에 강산을 이용한 제염은 실용적인 방법이 되질 못하였다. 실험 결과에 따르면 우선 입도를 분리한 후 허용 오염준위까지 제염이 가능한 입자를 대상으로 수세척을 수행하는 것이 가장 바람직한 제염방법으로 평가되었다.

### Abstract

The experiment was performed to obtain the operating conditions of soil washing decontamination process such as decontamination agent, temperature, time and ratio of soil and the agent. To estimate decontamination efficiency, particle size of soil was classified into three categories;  $\geq 2.0$  mm,  $2.0 \sim 0.21$  mm and  $\leq 0.21$  mm.

In case of Cs decontamination for fine soils, the decontamination results using neutral salts such as  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  shows some limits while high

decontamination efficiency,  $\geq 90\%$ , was acquired using strong acid such as sulfuric acid or hydrochloric acid. But we conclude that decontamination using strong acid is also inappropriate because of the insufficiency of decontamination efficiency for highly radioactive fine soils and the difficulty for treatment of secondary liquid waste.

It is estimated that the best decontamination process is to use water as decontamination agent for particles which can be decontaminated to clearance level, after particle separation.

## 1. 서론

원자력발전소의 운전과정에서 계획적 혹은 비계획적으로 방출되는 미량의 입자상 방사성 물질들은 대부분 원전 부지내 토양에 침적되며, 빗물에 의해 이동되면서 배수로의 침니 등에 농축된다. 따라서 원전을 장기간 운전하게 되면 침니가 쌓이는 특정 지역의 토양에서 장반감기 입자상 핵종들의 오염준위가 상당 수준까지 올라 갈 수 있고, 이로 인해 방사성물질의 부주의한 누출로 오인을 받을 우려가 있다.

이처럼 원자력발전소의 정상운전 과정에서 부지내 토양의 오염준위가 증가될 경우, 허용오염기준이나 토양 오염준위에 대한 정량적인 평가 자료가 없기 때문에 오염도가 높은 지역의 토양을 수거하여 단순히 격리관리하고 있는 실정이다. 그러나 궁극적으로 원전 부지내 토양의 오염은 피할 수 없으며, 원전을 해체하게 될 경우 운전과정이나 해체과정에서 누출된 방사능으로 오염된 토양이 상당량 발생하기 때문에 방사능에 오염된 토양의 적절한 제염을 통하여 폐기물 발생량을 최소화시킬 필요가 있다.

본 연구에서는 오염토양의 제염에 활용되고 있거나 활용 가능성이 높은 여러 가지 제염공정 중 토양 입도분리 및 세척법을 이용한 토양 제염공정에 적용할 제염제와 제염조건을 결정하기 위해 여러 가지 실험을 수행하였다.

## 2. 토양의 오염 메커니즘

### 2.1 토양과 금속의 반응 메커니즘

토양중 오염물질은 내부 혹은 외부의 힘에 의해 이동하고, 그 결과 토양성분과 반응한다. 토양과 오염물질 사이의 상호반응을 이해하기 위해서는 오염물질과 토양의 특성 및 상세한 성분을 파악하여, 용질 사이에서 일어나는 상호작용 및 간극수와 토양입자 사이에서 일어나는 반응을 정확히 인식하는 것이 필요하다.

금속들은 토양 간극수중에 용해되거나 토양 구성성분의 표면에 흡수되거나 또는 토양의 구성성분으로 고정되거나 침전될 수 있다. 토양 간극수로부터 고체상태로의 흡착은 토양중에서 금속들의 거동을 지배하는 아주 중요한 공정이다. 금속은 양이온 교환에 의해

전기적으로 흡착되거나, Specific Adsorption에 의해 화학적으로 흡착된다. 또한, 금속들은 Solid-State Diffusion에 의해 토양 구조 안에 고정되기도 한다. 일반적으로 토양의 금속 보유에는 이러한 메커니즘 중에서 한 가지 이상이 작용하며, 보유력의 크기는 실험적으로 결정된다.

Outer-Sphere Complexation인 양이온교환은 Nonspecific Adsorption으로 언급되기도 하는데, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )이 보유되어있는 핵심적인 메커니즘이다. Outer-Sphere Complexation과 Diffusion에 의해 이루어지는 중금속의 흡착은 Van Der Waals Force에 의한 고유의 또는 유발된 쌍극자 사이의 인력 및 분산력에 의한 것으로, 수화반응이 동반되며 분자의 구조에 변화가 없고 흡착되는 물질과 고체 표면 간에 전자의 이동이 없이 이루어지는 반응이다. 따라서 이들 반응의 결합력은 약하며 가역적으로 일어난다. 이 두 가지 Metal-Surface Interaction에서 이온교환 사이트에 결합한 금속은 토양의 환경조건에 따라 유동성(Mobility)이 있어, 어떤 충분한 농도로 존재하는 다른 양이온이 금속이온과의 이온교환반응에 의해 시스템에 도입될 수 있다.

이와 대조적으로 Inner-Sphere Complexation (i.e., Specific Adsorption)에서 금속은 고체표면과 직접적으로 결합하며, 수화반응이 동반되지 않는다. 이 반응은 이온교환반응보다 더 큰 결합에너지가 관계하며 결합은 고체표면의 기능기와 금속의 전자배치에 의존한다. Specific이라는 용어는 양이온들 사이에 흡착에너지에 차이가 있음을 나타낸다. Specific Adsorption에 의해 흡착된 양이온은 토양 중에 주 양이온(i.e.,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )의 농도가 높아도 흡착에너지의 큰 차이 때문에 상대적으로 Immobile하여 크게 영향 받지 않는다.

## 2.2 Cs의 흡착 특성

세슘은 안정한 복합체를 거의 형성하지 않으며, 지하수중에서 복합체를 형성하지 않은  $\text{Cs}^+$ 이온으로 존재한다. 그리고 대부분의 광물(특히, 운모류 점토광물)에 훨씬 강하게 흡착한다. 흡착량의 크기는 토양중 운모류 점토의 함량,  $\text{Cs}^+$ 만큼 작은 이온반경을 갖는  $\text{K}^+$  같은 이 흡착사이트를 두고 세슘이온과 효과적으로 경쟁하는 양이온의 농도에 따라 달라진다.

일반적으로 대부분의 토양은 상당히 강하게 세슘을 흡착한다. 일부 운모류 광물들(Illite, Vermiculite)은 그들의 구조층(Structural Layer)사이에 세슘을 끼워 넣어 고정화하는 경향이 있다. Silicate 광물들은 연속된 층 구조들로 구성된 결정격자를 가진다고 알려져 있다. Silicate층 사이의 거리는 층들 위에 흡착 사이트와 결합된 양이온의 종류에 따라 달라진다.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  같은 큰 수화 양이온들(Large Hydrated Cations)은 층들이 더 멀리 떨어지도록 하는 경향이 있고, 반면에  $\text{K}^+$  같은 작은 수화 양이온은 반대의 영향을 가지게 된다. 운모류 광물들의 Sheet들 사이에 층사이의 거리(Interlayer Distance)는 크기에 의해  $\text{Cs}^+$ 이온이 층들 사이에 완전하게 맞아떨어지도록 허용하는 반

면, 많은 양이온들의 흡착을 배제한다. 결과적으로, 운모류 광물질은 일반적으로 매우 높은 농도로 존재하는 양이온을 포함한 다른 양이온들보다도  $Cs^+$ 이온에 대해 매우 높은 선택성을 보인다. 심지어 토양 중 운모류 광물함량이 작은 양 일 때도(e.g. 1~2 wt%) 많은 양의 용존 세슘을 강하게 흡착할 수 있다. 몇몇 연구들은 세슘은 탈착보다 훨씬 빠른 속도로 흡착이 일어나기 때문에 운모류 광물의 Trace Cesium의 흡착은 거의 비가역적이라고 보고하고 있다.

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1 실험재료

원자력발전소에서 보관중인 오염토양 중에서 표면선량이  $0.1 \text{ mRh}^{-1}$ 의 토양을 이용하여 실험을 수행하였다. 표면선량  $0.1 \text{ mRh}^{-1}$  토양에 대해 입도별로 방사능을 분석해본 결과 주요 핵종은  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ 이었고, 4.76 mm이상의 Coarse sand에서는 방사능이 전혀 검출되지 않았으며 입자가 미세해 질수록 방사능이 높게 나타났다. 주 오염 핵종은  $^{137}\text{Cs}$ 이었으며,  $^{134}\text{Cs}$ 도 상당량 존재 하였다.  $^{60}\text{Co}$ 은 미량으로 존재하고 제염도 쉽게 되므로 대상에서 제외하였고 여기서는 제염이 잘 되지 않는  $^{137}\text{Cs}$ 을 제염 대상핵종으로 선정하였다. 또한 실험대상 토양은 오염준위가 비교적 높은 2.0 mm 이하의 토양으로 하였다.

#### 3.2 오염토양 제염실험

$0.1 \text{ mRh}^{-1}$  오염토양을 체분리하여 2.0 mm이하 토양 10 g에 제염제(용액) 100 g을 넣어 질량비 1:10의 비율로 혼합하여 여러 제염제를 이용해서 상온에서 각각 2시간 동안 제염하였다. 이때 토양과 제염제의 접촉이 잘 이루어지게 하기 위해 Shaker를 사용하였으며 토양을 가라앉힌 후 상등액만 버린 후 증류수를 이용해서 토양을 씻어 토양에서 제염제를 완전히 씻어내었다. 토양의 Silt/Clay의 수거를 위해 감압 Filter장치를 이용한 후 토양을 Petri Dish에 넣고  $40^\circ\text{C}$  저온에서 완전히 건조시킨 후 토양에 잔류하는 방사능을 측정하여 제염효율을 구했다.

최적 제염조건을 결정하기 위하여 제염시간, 제염제와 토양의 질량비, 제염제 온도의 조건을 변화시켜가면서 제염율을 알아보았다. 실험은 위의 방법과 동일하게 하였다.

또한 실제 제염장치를 설계시 보다 세분화된 최적 운전조건을 결정하기 위해 토양의 입도를 2.0 mm이상, 2.0 mm~0.21 mm, 0.21 mm이하로 구분하여 제염효율을 조사하였다. 이 실험에서는 환경에 가장 친화적인 물을 이용하여 상온에서 제염하였으며, 제염시간과, 제염제 대 토양의 혼합비가 입도별 제염효율에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 제염제 선정 실험

그림 1은 여러 가지 제염제의  $^{137}\text{Cs}$ 에 대한 제염율을 보여주고 있다.  $^{60}\text{Co}$ 의 경우는 초기 방사능이 작아서 제염 후 방사능이 거의 측정되지 않았으며,  $^{134}\text{Cs}$ 의 경우  $^{137}\text{Cs}$ 과 비슷한 경향을 보였고 제염이 잘 되지 않는  $^{137}\text{Cs}$ 의 제거 효율에 따라 전체 제염효율 및 제염에 의한 오염토양 감량효율이 달라질 것으로 예상되어  $^{137}\text{Cs}$ 에 대한 제염효율만 그림에 나타내었다. 그림 1에서 보는 바와 같이  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ 의 강산들은 90%가 넘는 높은 제염율을 나타냈지만 제염제의 독성을 고려하면 실험에 사용된 제염제중  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 우수한 제염 성능을 보여주었다.

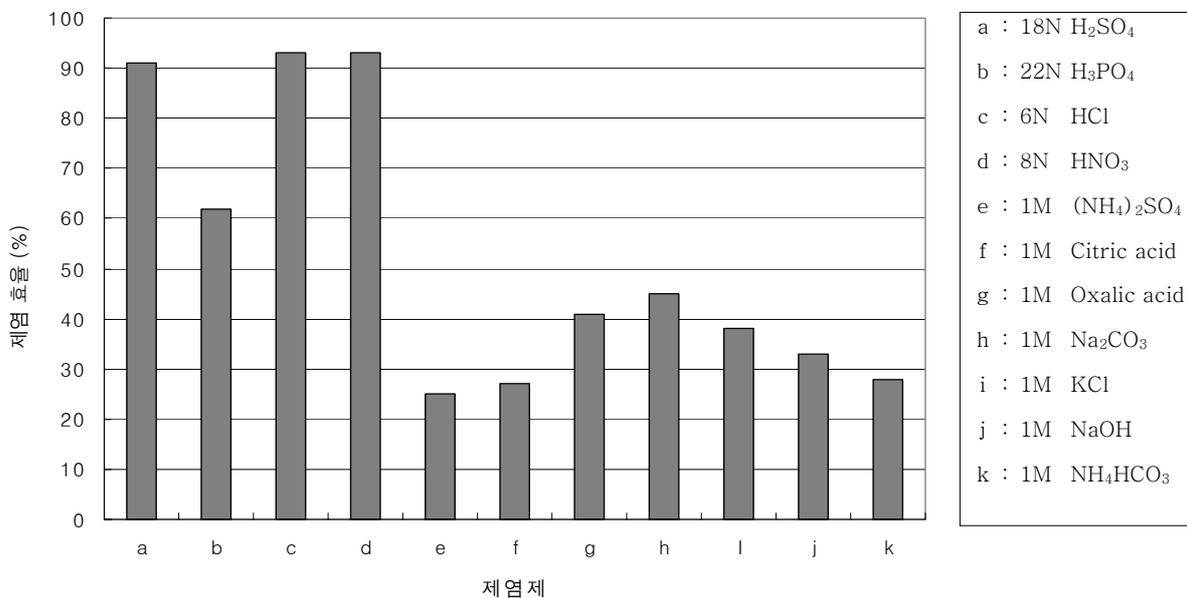


그림 1. 제염제의 제염 효율

### 4.2 제염 시간에 따른 제염 효율

오염토양 제염시 제염 시간에 따라 제염효율이 어떻게 변화하는지 알아보기 위해 30 min, 60 min, 120 min으로 제염시간을 변화시키면서 실험하였다. 그림 2는  $0.1 \text{ mRh}^{-1}$  오염토양에 대한 시간별 제염효율을 나타낸다. 제염제와 토양의 비율은 모두 10:1로 하였으며, 제염제 온도별로 제염시간을 변화시키면서 제염율을 보았다. 전반적으로 30 min 제염했을 때 보다 120 min 제염했을 때 약 10%정도 제염율이 상승하였다. 제염제로는 위의 결과에서 좋은 제염율을 나타낸  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 과 문헌조사를 통해 제염율이 좋게 나타난  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 와 물을 사용하였으며 같은 조건하에 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 제염율은 가장 높게 나타났지

만 다른 제염제와 비교해서 그리 높은 제염율을 보여주지는 않았다.

즉  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 나  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 와 같은 중성염만으로는 미세토양의 Cs 제염에 한계가 있으며, 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 Citric acid나 Oxalic acid를 사용하더라도 제염효율은 40% 내외에 불과할 것으로 추정되므로 미세토양의 화학적 제염은 바람직하지 않는 것으로 추정된다. 물론 황산이나 염산과 같은 강산을 이용하면 90%이상의 제염효율을 얻을 수 있지만 방사능 농도가 높은 미세토양에 적용하기에는 제염효율이 충분치 못하고 2차 폐액의 처리에도 많은 어려움이 따르기 때문에 강산을 이용한 제염 역시 바람직하지 않다고 볼 수 있다.

### 4.3 제염제 대 토양의 혼합비에 따른 제염 효율

제염제 대 토양의 질량비에 따른 제염효율 변화를 알아보기 위해 10:1, 5:1로 조건을 변화시켜 실험 하였다. 그림 3의 (a)의 상온조건에서는 5:1과 10:1의 제염율 차이가 거의 없지만 제염온도가 상승함에 따라 제염제가 많이 첨가 될수록 제염율이 증가하는 것을 볼 수 있다.

### 4.4 제염제 온도에 따른 제염 효율

그림 4는 제염제의 온도에 대한 제염효과를 나타낸 결과이다. 제염시간 30 min과 120 min에서는 25°C와 55°C의 제염율 상승보다 55°C와 70°C의 제염율 상승폭이 더 크게 나타났으나, 60 min에서는 온도에 따른 제염율의 변화가 크게 나타나지 않았다.

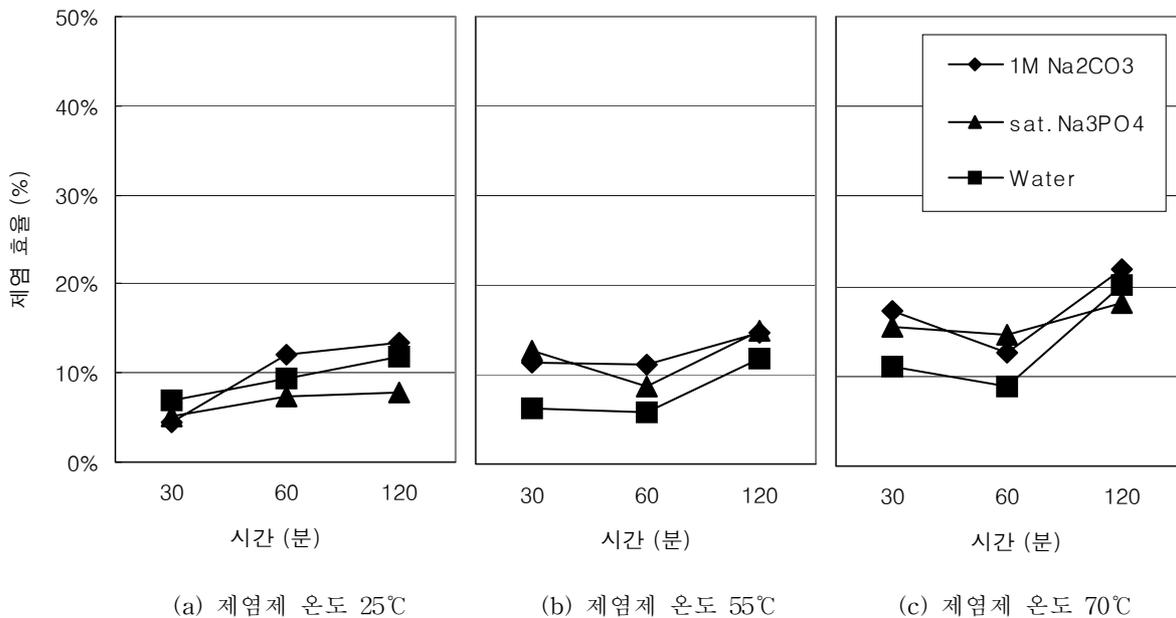


그림 2.  $0.1 \text{ mRh}^{-1}$  토양에서 제염시간에 따른 제염효과 (9.1% solids)

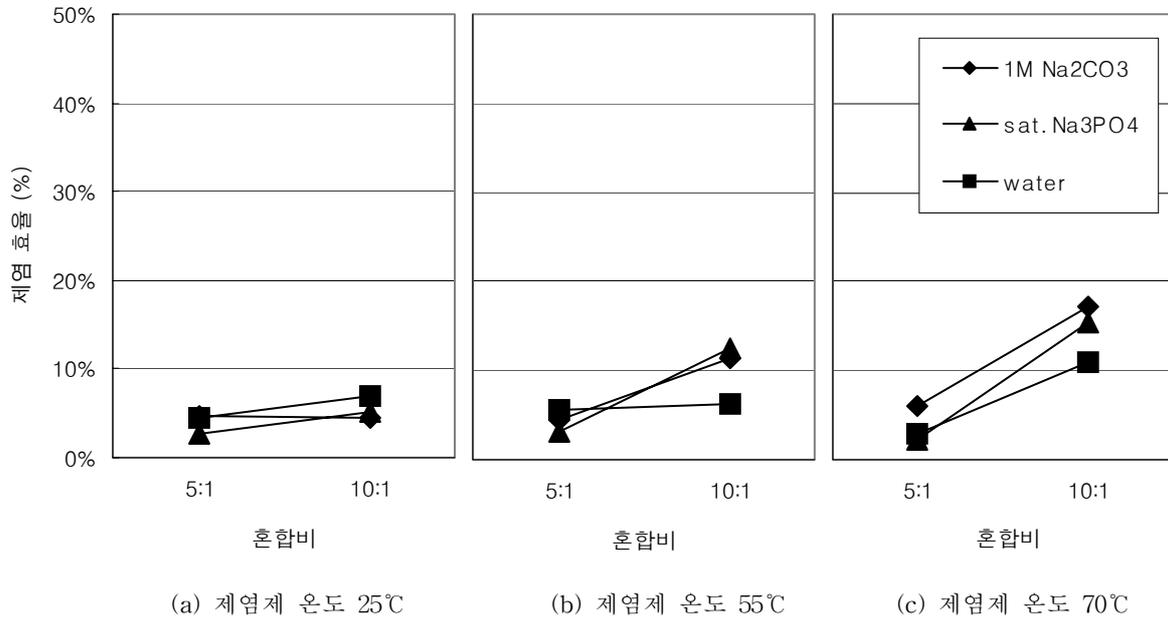


그림 3 0.1 mRh<sup>-1</sup> 토양에서 제염제 혼합비에 따른 제염효과 (제염시간 30min)

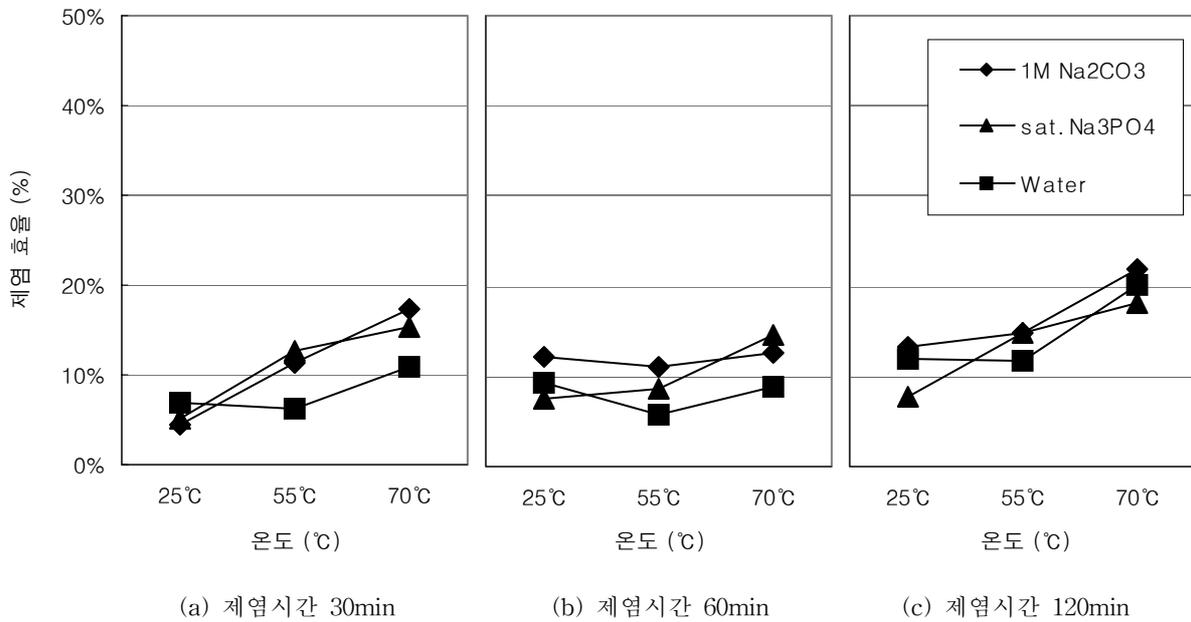


그림 4 0.1 mRh<sup>-1</sup> 토양에서 제염제 온도에 따른 제염효과 (9.1% solids)

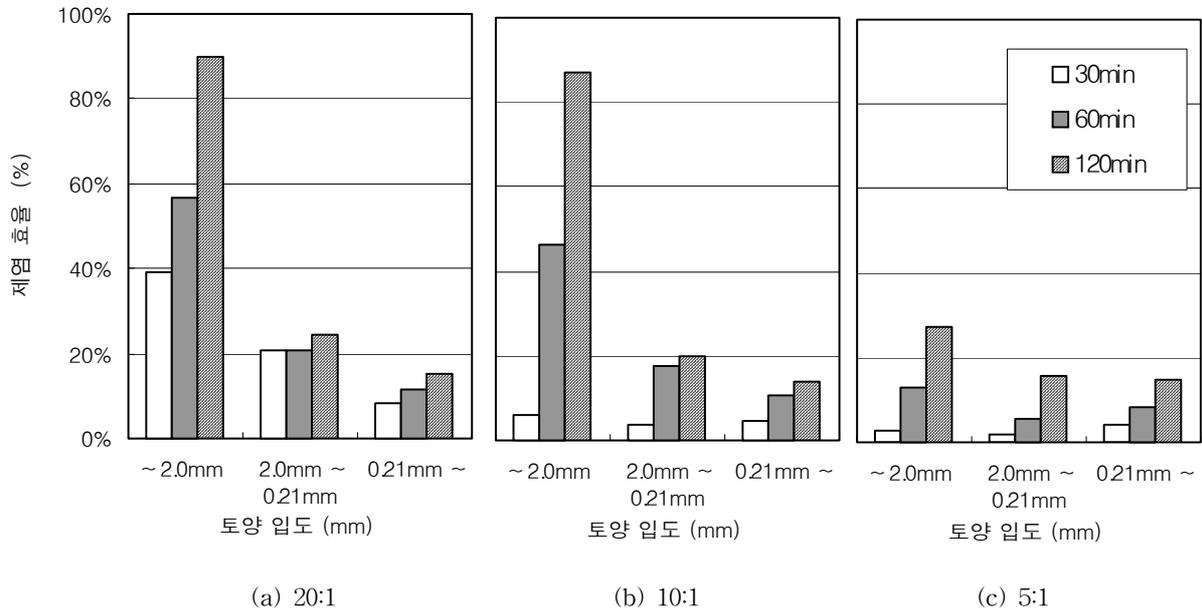


그림 6. 0.1 mRh<sup>-1</sup> 토양에서 입도별 <sup>137</sup>Cs 제염효율

#### 4.5 토양 입도별 제염 특성 실험

실제 제염장치의 보다 세분화된 최적 운전조건을 결정하기 위해 토양의 입도를 2.0 mm 이상, 2.0 mm~0.21 mm, 0.21 mm이하로 구분하여 제염효율을 조사하였다. 실제 제염장치가 상온에서 물을 이용하여 토양을 분리하는 장치라는 가정하에 실험은 상온에서 물로 제염하였다. 제염시간은 30 min, 60 min, 120 min으로 하였으며, 제염제 대 토양의 혼합비는 5:1, 10:1, 20:1로 변화하여 실험하였다. 그림 5 (a)에서 보는 바와 같이 2.0 mm이상의 굵은 토양에서는 상온에서 물로 120 min 동안 제염했을 때 약 90%가 제염되는 결과를 보여주었으며, 토양의 입자가 작아지면 제염율은 떨어져 0.21 mm이하에서는 약 15%의 제염율을 보여주고 있다. (b)에서는 30 min 제염했을 때 제염율이 (a)와 비교해 제염율이 낮아진 것 외에 (a)와 비슷한 경향을 보여주고 있으며 (c)는 제염제의 양이 적어 입도별로 제염율의 큰 차이를 보여주고 있지 않으며, 시간에 따른 제염율도 2.0 mm 이상에서만 약 20%의 차이를 보여줄 뿐, 큰 폭의 제염율의 차이를 보여주고 있지 않다.

2.0 mm 이상의 입도는 물을 이용한 제염만으로도 충분한 제염율을 보여주고 있으나 그보다 작은 입도에서는 낮은 제염율을 보여주었다. 즉 0.1 mRh<sup>-1</sup> 토양의 경우 2.0 mm이상의 입도에서는 제염시간만 충분히 주어진다면 90% 정도까지 제염이 가능함을 보여주는 데, 이는 약 90%가 약한 결합력이나 표면침전 등에 의해 Cesium의 토양에 부착되어 있다는 것을 의미한다. 그러나 오염도가 1.0 mRh<sup>-1</sup>까지 증가되면 제염시간이 증가하더라도 최대 제염효율이 70%에 불과하며, 이는 오염도가 높은 경우 보다 많은 양의 Cesium이

강한 이온 결합력에 의해 토양입자에 부착되게 됨을 의미한다. 따라서 오염준위가 높을 경우에는 물리적 방법으로 허용준위 이하까지 제염할 수 있는 토양의 입도가 훨씬 증가하게 될 것으로 예상되므로 오염준위와 토양의 특성을 고려하여 적절한 토양의 입도 선별방법을 적용할 필요가 있다.

## 5. 결론

본 실험은 제염제 선정 및 효과적인 제염의 조건을 결정하기 위해 실시하였다. 실험결과 최적제염 조건은 제염시간이 길수록 제염효율이 높아지기는 하지만 상온 제염제를 사용할 때의 시간에 따른 상승폭을 고려한다면 60 min 정도가 적당할 것으로 평가된다. 제염제의 양이 높아질수록 제염율은 높아지지만 발생하는 2차 폐액의 양을 고려하면 제염제 대 토양의 비는 10:1정도가 적당하다. 또한 제염제의 온도가 높아질수록 제염율이 높아지기는 하지만 실제 장치 운전을 고려하면 상온의 제염제를 이용하는 것이 좋을 것이다.

오염토양의 주요 오염핵종은 Cesium이었으며, 미량의  $^{60}\text{Co}$ 이 검출되었지만 토양과의 결합력이 약해 미세토양에서도 물과 중성염을 이용하여 50% 이상의 제염효율을 얻을 수 있었다. Cesium은 일반적으로 양이온 교환반응에 의해 강하게 토양입자에 흡착되어 있다. 특히 미세입자의 경우 90%이상이 강하게 결합되어 있어서 강산을 이용하더라도 원하는 수준까지 제염이 불가능할 것으로 판단되었다. 그러나 2.0 mm 이상의 입자에서는 총 오염준위도 낮을 뿐만 아니라 입자에 대한 결합력도 약하여 물을 이용하더라도 드립 표면 선량율이  $0.1 \text{ mRh}^{-1}$ 인 경우 제염효율이 70%이상 증가되었다. 따라서 우선 입도를 분리한 후 허용 오염준위까지 제염이 가능한 입자를 대상으로 수세척을 수행하는 것이 가장 바람직한 제염방법으로 평가되었다.

## 6. 참고문헌

1. U.S. Environmental Protection Agency(1996), "Technology Screening Guide for Radioactively Contaminated Sites"
2. Robert J. Cena(1994), "Genesis Eco Systems, inc. Soil Washing Process"
3. Ahmet Suer Environmental Restoration Engineering. "Soil Washing Technology Evaluation"