

토양 폐수량 감소를 위한 폐수 재생 연구

Study on Recycling of Soil Washing Wastewater for Volume Reduction

김 계 남 · 원 휘 준 · 오 원 진

한국원자력연구소 핵연료주기기술개발단
한국원자력연구소 대전 유성구 305-600

요 약

Citric acid 용액을 사용하여 코발트로 오염된 토양의 세척시에 발생된 세척폐수를 감소시키기 위해 세척폐수에 대한 재사용 및 재생 실험을 수행하였다. TRIGA 주변 토양을 채취하여 Citric acid 용액으로 세척 후 발생된 세척폐수에 대해 철로 코발트를 치환시킨 후 철-Citric acid 중의 철을 침전시키는 화학침전법을 사용하여 세척폐수를 재생 실험했다. 1차 재생수를 사용하여 Soil Washing을 수행한 결과 97%의 제염효율을 나타냈다. 또한 이 세척폐수를 다시 2차 재생시키고, 이 재생 Citric acid를 사용하여 Soil Washing을 수행한 결과 94%의 제염효율을 나타냈다. 한편, 코발트 오염토양을 90%이상 제염시키기 위해서는 Citric acid용액으로 5차례의 반복 세척이 필요했다.

Abstract

For volume reduction of the wastewater generated on washing the soil contaminated with cobalt, recycling and reuse experiments of the wastewater were executed. Also, the soil remediation efficiency by repetitive washing with fresh citric acid was analyzed. The soil around TRIGA was sampled for the experiment. Results of recycling experiment by replacement-precipitation method were as follows. The remediation efficiency of 1st recycling wastewater was 97% and that of 2nd recycling wastewater was 94%. Also, To obtain remediation efficiency over than 90%, the 5th repetitive washing with fresh citric acid was needed.

1. 서론

인류의 발전과 함께 원자력 산업의 발전은 풍요로움과 편리함을 제공하고 있다. 특히, 원자력은 고유가 시대를 살아가는 우리에게 경제성 있는 대체에너지를 제공하며, 21세기의 동력전달 수단으로서 가장 주목되고 있는 분야이다. 국내에는 12개의 원자력발전소가 가동중이며, 6개의 원자력발전소를 새로이 건설하고 있고 동위원소를 생산하기 위한 1개의 시험용원자로가 가동 중이다.

이러한 원자로의 가동, 해체, 또는 사고 시, 방사능이 누출될 수 있으며, 주변의 토양이 방사능 핵종인 코발트, 스트론튬, 세슘 등으로 오염될 수 있다. 최근 불의의 핵사고를 대비하기 위해 원자력 시설 주변 방사성핵종으로 오염된 토양을 제염하기 위한 여러 가지 오염토양 제염 기술이 제시되어 왔다.

중금속으로 오염된 토양을 착화제를 사용하여 중금속을 추출하는 방법은 좀더 효과적인 토양 제염 방법 중의 하나로 널리 이용되고 있다¹⁻²⁾. 현재 상업적으로 이용할 수 있는 착화제 중 Ethylene diaminetetraacetic acid(EDTA) 가장 효과적으로 보여지지만, EDTA는 비용이 높고, 제염시 토양에 오랫동안 잔류하며 상당한 악영향을 미치므로 중금속 오염토양 제염을 위한 광범위한 사용에 제동을 건다. 그러므로 본 연구에서는 착화제로 EDTA 대신에 토양내에서 생물학적으로 분해 가능한 Citric acid를 사용하였다. 중금속으로 오염된 토양을 착화제를 사용하여 제염할 때, 대여섯 번 이상 세척해야 90%이상의 제염효율을 얻을 수 있기 때문에 많은 양의 착화제가 소요된다³⁾. 그러므로 이 착화제의 부피를 감소시키기 위해 세척폐액을 반복해서 재사용하거나 또는 재생시켜 사용하는 방법이 필요하다. 세척폐수를 재생시키는 방법으로는 화학침전법⁴⁾과 이온교환수지법^{5,6)} 등이 있다.

원자력시설 주변 토양내의 주 오염물인 코발트를 제염하기 위해 Citric acid를 사용할 때, 다량의 토양폐수가 발생되어 폐수처리에 상당한 비용이 요구될 것이다. 원자력 시설 주변 오염토양의 코발트 농도는 대부분 극저준위이므로 Citric acid의 일부만이 착화제로 사용된다. 그러므로 이 Citric acid용액의 제염효율이 충분히 저하될 때까지 몇 번 재사용이 가능한 지를 실험하는 것이 필요하다. 또한, 몇 번 재사용하여 제염효율이 극히 감소된 Citric acid 용액을 화학침전법을 사용하여 용액내의 코발트를 침전시켜 Citric acid를 재생하는 실험이 요구된다. 이때 제염폐수를 여러 번 재생시켜주면, 폐수량을 더욱 감소시킬 수 있다. 최종 세척폐수는 침전시켜 고화처리하는 것이 바람직하다고 사료된다.

본 연구에서는 먼저 토양 내의 코발트를 90 % 이상 제염시키기 위해 새로운 Citric acid 용액으로 몇 번 반복 세척해야하는 지를 실험했다. 다음으로 오염토양 세척시에 발생된 세척폐수의 부피를 감소시키기 위해 세척폐수에 대한 재생 실험을 수행했다.

2. 재생 이론 고찰

코발트로 오염된 토양을 Citric acid용액으로 제염할 때, 추출된 용액은 Co-Citric acid, 여러 가지 금속-Citric acid 착화합물 그리고 잔류 Citric acid를 포함한다. 일반적으로, 다른 금속의 존재 하에 금속-Citric acid 화합물의 상대안정도는 안정상수(Stability Constant), 용액의 pH, 금속과 Citric acid의 농도 그리고 다른 전해물질의 존재 등에 근거하여 예측할 수 있다. 금속-Citric acid화합물에 대한 조건안정상수를 비교하면, pH 3.5하에서 금속-Citric acid 화합물을 형성경향은 다음과 같은 순서를 따른다^{7,8)} : $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+}$. Co-Citric acid 화합물의 조건 안정상수에 근거하면, Citric acid는 모든 pH값의 범위에서 철과 구리화합물을 제외하고 우선적으로 코발트와 화합물을 형성할 것이다. 낮은 pH에서, 철이온은 Citric acid와 화합물을 형성한 니켈과 아연이온들을 대체시킬 수 있다. 마찬가지로 동등 몰농도의 코발트, 철 그리고 Citric acid를 가진 용액에서, Fe-Citric acid는 5.2보다 낮은 pH에서 Co-Citric acid 보다 좀더 지배적이라고 사료된다.

Fe-Citric acid 화합물은 Cu-Citric acid 화합물 보다 높은 안정도 때문에, Cu-Citric acid 화합물은 낮은 pH에서 철이온들에 의해 치환된다. 철이온들은 황산염과 인산염 이온들을 사용하여 낮은 pH에서 침전된다. 같은 몰농도의 황산염과 인산염이온들은 7보다 낮은 pH에서, 코발트 인산염은 코발트황산염보다 낮은 용해도를 갖는다. 염소이온의 존재하에서 인산염용액 내의 철이온 용해도는 $Co_3(PO_4)_3Cl$ 의 침전 때문에 더욱 감소된다. 침전된 철은 용액으로부터 분리된다. Fe-Citric acid용액에서 철이온들은 나트륨수산화물을 사용하여 높은 pH에서 침전된다⁹⁾. 침전후의 최종용액

은 재생수이며, 오염된 토양으로부터 코발트를 추출하기 위해 다시 사용된다. Fig. 2는 재생과정에 대한 흐름도이다. 코발트가 침전된 후의 이 용액은 추출용액으로 재사용 되며 이때 pH는 추출과정 동안 7이상으로 조절된다.

3. 토양의 물리화학적 특성 분석

본 연구를 위해 토양을 TRIGA 주변 부지에서 채취하여 물리화학적 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

(1) 토양입도 분석

채취한 토양을 체분석한 결과는 Table 1과 같고 TRIGA 주변 토양의 평균입도는 약 1mm로 분석됐다.

Table 1. Distribution of Sizes of Soil Particle

Particle Size(mm)	Soil Mass(g)
≥ 2.0	173.9
1.0~2.0	100.7
0.5~1.0	91.7
0.25~0.5	73.6
≤ 0.25	60.0

(2) 토양성분 분석

원자력시설 주변 부지에서 채취한 토양을 XRF(X-ray fluorescence)를 통해 분석한 결과 토양의 원소성분은 Table 2와 같이 68.1%의 SiO_2 와 16.7%의 Al_2O_3 를포함하고 있다.

Table 2. Component Content of Soil

Component	Content(%)
SiO_2	68.1
Al_2O_3	16.7
K_2O	8.27
Fe_2O_3	2.2
P_2O_5	1.63
CaO	1.51

(3) 밀도, 공극율, 함수율, pH

110 °C의 Oven에서 약 12시간 건조한 상태의 토양을 사용하여 여러가지 특성 계수를 측정하였다. 채취한 토양을 건조시킨후 체로 쳐서 지름 1.00mm(NO.18)이하의 것을 사용하였다. 각각의 계수들은 아래의 식들에 의하여 측정하였으며, 얻어진 값들은 아래의 Table 3에 정리하였고, 측정방법은 다음과 같다.

$$\text{건조 토양의 bulk 밀도(g/cm}^3\text{)} = \text{단위부피내 토양의 질량(g)} / \text{단위부피(cm}^3\text{)}$$

$$\text{공극율(\%)} = [\text{단위부피의 토양에서 공극의 부피(cm}^3\text{)} / \text{단위부피의 토양(cm}^3\text{)}] \times 100$$

$$\text{함수율(\%)} = [\text{토양내 수분의 질량(g)} / \text{토양의 질량(g)}] \times 100$$

Table 3. Density, Porosity, Water Content, and pH of Soil

Dry bulk density (g/ cm ³)	1.55
Porosity (%)	36.27
Water Content (%)	12.00
pH	4.30

(4) 수리전도도와 공극속도

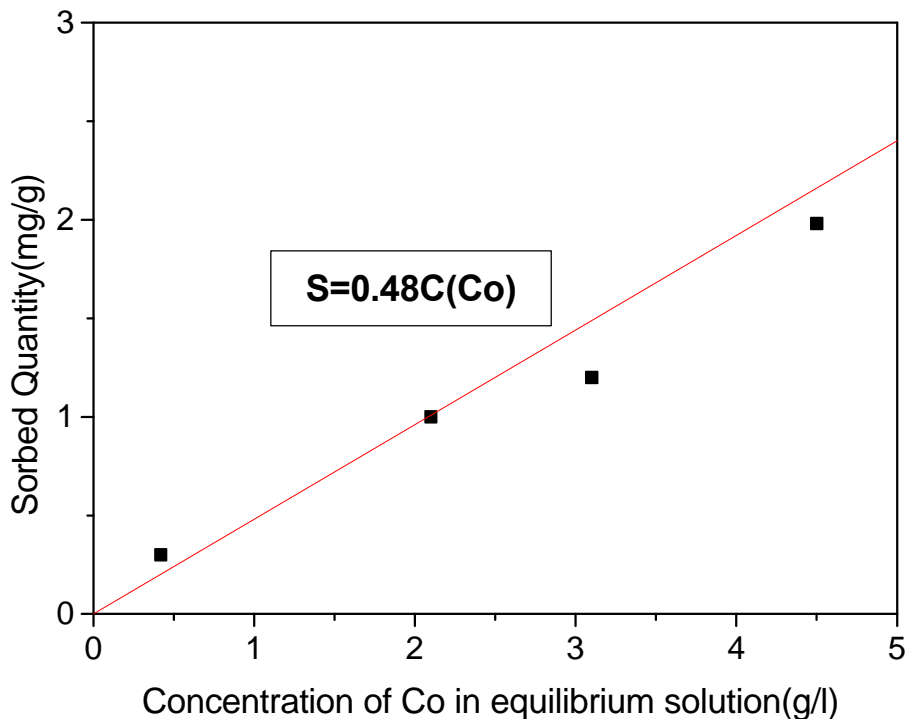


Fig.1. Equilibrium sorption coefficients of Co²⁺ with TRIGA soil

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. 1.00mm 체(NO.18)를 통과한 토양의 수리전도도는 2.31×10^{-3} cm/min이고, 공극속도는 0.327 cm/min 이었다.

(5) 평형흡착계수

평형계수의 측정을 위하여 상이한 농도의 Co용액을 제조하고, 이를 사용하여 단위 질량의 토양에 대한 흡착평형계수를 측정하였다. 실험 절차로는, 먼저 CoCl_2 를 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 0.48 l/mg로 측정됐다. 용액의 농도에 대한 단위 질량의 토양에 흡착된 Co의 질량은 Fig. 1과 같으며, 기울기가 평형계수가 된다.

4. 오염토양 세척 실험

4. 1. 토양 반복세척 실험

TRIGA 주변 토양을 채취하여 Cobalt(II)-chloride (CoCl_2)를 증류수에 녹여 제조한 0.01M의 코발트용액으로 임의로 오염시키고, 한 달 동안 건조시킨 코발트 오염토양을 10g 채취하여, 비이커에 넣은 후 이 비이커에 50ml의 0.01 M Citric acid 용액을 넣어 토양과 교반기를 사용하여 7시간 동안 세척시켰다. 세척폐수의 코발트 농도를 측정하기 위해 2ml를 채취하여 20ml 튜브에 보관했다. 다음으로 비이커 내에 토양만을 남기고 세척폐수를 모두 제거한 후 다시 새로운 0.01 M Citric acid 용액을 비이커에 다시 넣어 남겨진 토양을 7시간 동안 세척시키고 세척폐수의 코발트 농도를 측정하기 위해 2ml를 채취했다. 이 과정을 연속적으로 반복하며 채취한 토양을 새로운 Citric acid 용액으로 5차례 세척하며 세척폐수를 샘플링하여 농도를 분석했다.

4. 2. 세척폐수 재생 실험

위에서 재생실험은 Fig. 2와 같이 두 단계로 수행했다. 첫 번째 단계는 재생공정 중 치환과 침전단계이며, 0.01M Citric acid 용액을 착화제로 이용하여 시험했다. 재생된 Citric acid는 그것의 코발트 추출능력을 평가하기 위해 코발트 오염토양에 적용된다. Ferric Chloride가 Co-Citric acid 화합물 내의 코발트를 치환하기 위해 사용되며, 코발트이온들은 Sodium Phosphate를 사용하여 침전시킨다. 치환과정에서 Ferric chloride를 선택한 이유는 염소이온에 인산염이 첨가되었을 때 코발트의 침전을 향상시키기 때문이다. 두 번째 단계는 코발트오염 토양의 제염시 발생된 Co-Citric acid 폐수를 재생시킨 재생수를 다시 추출용액으로 사용하는 것이다. 재생과정은 재생된 Co-Citric acid 용액의 추출능력을 평가하기 위해 3차 순환시키며 수행했다.

원자력시설 주변에서 채취해 온 토양을 0.01 M의 코발트용액과 충분히 흡착시킨 후 1개월 이상 건조시켜 만든 오염토양을 사용하여 회분식 실험을 수행했다. 1차 Soil Washing 실험은 100 ml 폴리프로필렌 용기에 10g의 코발트 오염토양과 50ml의 0.01M Citric acid 용액을 넣고, 이 용기를 교반기에 넣고 코발트 Soil Washing 실험을 수행했다. 7 시간 후 교반기로부터 용기를 꺼내서 2시간 동안 용기내의 토양을 가라앉힌 후 $0.45\text{-}\mu\text{m}$ Membrane filter paper를 사용하여 여과시켰다. 이 1차 세척수 내의 코발트농도를 원자흡광광도법으로 측정하기 위해 약 2 ml를 실험관에 넣어 보관했다.

위의 1차 세척수를 재생시키기 위해 Fig. 2와 같은 재생공정을 수행하였다. 우선 10 ml Co-Citric acid 화합물 내에 코발트를 철로 치환하기 위해 0.01M의 Ferric Chloride 12ml를 첨가했다. 치환실험은 50 ml 폴리프로필렌 원심분리용기에서 수행했다. Ferric chloride의 첨가는 용액의 pH를 2와 4 사이의 값으로 낮추기 때문에, pH의 조절은 필요 없다. 이 용액은

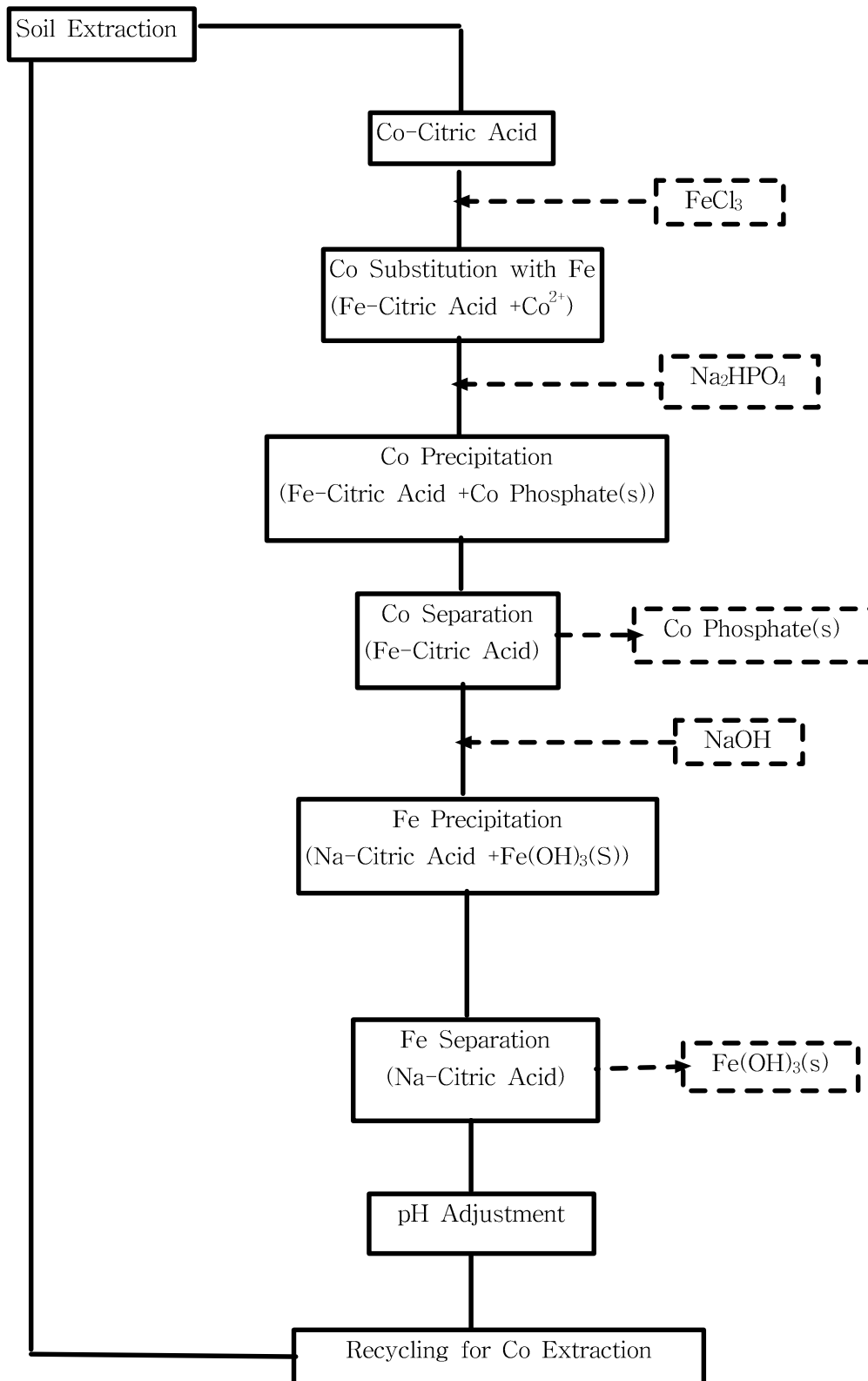


Fig. 2. Flow diagram of the recycling process

6시간 동안 흔들어주었다. 이 용액 내의 코발트를 침전시키기 위해 0.01M Sodium phosphate 10 ml를 첨가한다. 이 용액은 10시간 동안 흔들어 준 후 10분 동안 3000 rpm으로 원심 분리시켰다. 이 용액은 0.45- μ m Membrane filter paper를 사용하여 여과시켰다. 예비실험 결과 치환과 침전을 위해 반응시간 2시간으로 충분했지만 좀더 완전한 반응을 위해 좀더 오래 반응시켰다.

Fe-Citric acid 용액의 pH는 NaOH용액을 첨가하여 13으로 조절했다. 이 용액은 침전된

Ferric Hydroxide로부터 분리시키기 위해 다시 여과시켰다. 이 철을 침전시킨 Citric acid는 코발트 오염 토양을 제염하기 위해 초산을 첨가하여 pH를 4-6으로 조절하여 1차 재생수를 만들고, 1차 재생수 내의 코발트농도를 원자흡광광도법으로 측정하기 위해 약 2 ml를 실험관에 넣어 보관했다. 2차 Soil washing실험은 50 ml 폴리프로필렌 용기 내에 2g의 코발트 오염토양과 Citric acid를 약간 첨가하여 0.01M로 농도를 조절한 1차 Citric acid 재생수 10ml를 넣고 7시간 교반시키며 수행했다. 교반기로부터 용기를 꺼내서 2시간 동안 용기내의 토양을 가라앉힌 후 2차 세척수를 여과시켰다. 이 용액내의 코발트농도를 원자흡광광도법으로 측정하기 위해 약 2ml를 시험관에 넣어 보관했다.

2차 세척수를 재생시키기 위한 재생공정은 앞과 같다. 10ml Co-Citric acid 화합물 내에 코발트를 철로 치환하기 위해 0.01M의 Ferric Chloride 12ml를 첨가했다. 치환실험은 50 ml 폴리프로필렌 원심분리용기에서 수행했다. 이 용액 내의 코발트를 침전시키기 위해 0.01M Sodium phosphate 10 ml를 첨가했다. Fe-Citric acid 용액의 pH는 NaOH용액을 첨가하여 13으로 조절했다. 이 Citric acid는 코발트 오염 토양을 제염하기 위해 초산을 첨가하여 pH를 4-6으로 조절하여 2차 재생수를 만들고, 2차 재생수 내의 코발트농도를 측정하기 위해 약 2 ml를 실험관에 넣어 보관했다. 3차 Soil washing실험은 50 ml 폴리프로필렌 용기 내에 2g의 코발트 오염토양과 Citric acid를 약간 첨가하여 0.01M로 농도를 조절한 2차 Citric acid 재생수 10ml를 넣고 7시간 교반시키며 수행했다. 교반기로부터 용기를 꺼내서 2시간 동안 용기내의 토양을 가라앉힌 후 3차 세척수를 여과시켰다. 이 용액내의 코발트농도를 원자흡광광도법으로 측정하기 위해 약 2ml를 시험관에 넣어 보관했다.

5. 실험결과 및 토의

5. 1. 토양 반복세척 실험

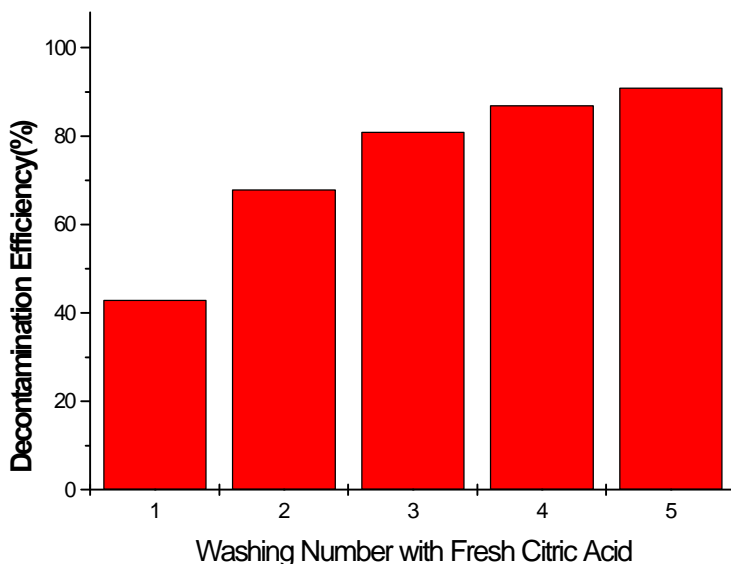


Fig. 3. Decontamination efficiency versus washing number with fresh citric acid solution

비이커에 넣기 전의 신선한 0.01M 코발트용액과 비이커 내에서 토양과 7시간 교반하여 평형흡착시킨 후의 용액의 일부를 각각 샘플링하여 코발트농도를 원자흡광광도법으로 측정하여 분석한 결과에 의하면, 용기 내에 50ml의 0.01M의 코발트용액과 10g의 TRIGA 토양을 넣었을 때, 용기내의 총 코발트 질량은 29.47 mg이고, 토양내에 흡착된 총코발트량은 2.63mg이다. 실험결과 Fig. 3

과 같이 1차 세척시 43% 2차 세척시 68% 3차 세척시 81% 4차세척시 87% 5차 세척시 91%가 세척되었다.

5. 2. 세척폐수 재생 실험

재생실험결과는 Fig. 4와 같다. 0.01M의 Citric acid로 오염토양을 1차 Soil Washing한 후 이 용액내의 코발트농도를 1.0이라고 가정했다. 이 용액을 위의 실험방법으로 재생시켰다. 이 1차 재생수 내의 코발트농도는 1차 Soil Washing 용액의 코발트농도의 3%였다. 이 1차 재생수를 사용하여 2차 Soil Washing을 수행한 후 재생수내의 코발트농도를 측정한 결과 97% 재생효율을 나타냈다. 또한 2차 Soil Washing용액을 재생시켰다. 2차 재생수 내의 코발트농도는 1차 Soil Washing 용액의 코발트농도의 3%였다. 이 2차 재생수를 사용하여 3차 Soil Washing을 수행한 후 재생수내의 코발트농도를 측정한 결과 94% 재생효율을 나타냈다.

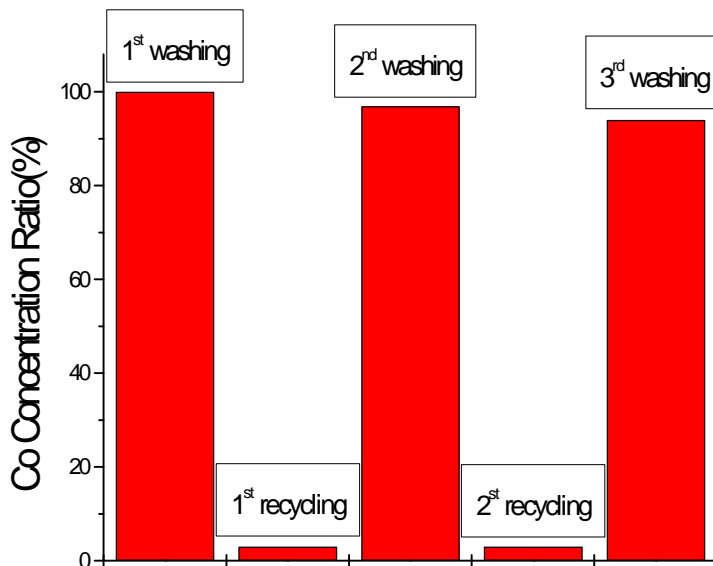


Fig. 4. Co concentration ratio in citric acid solution after soil washing and wastewater recycling

6. 결론

용기 내에 50ml의 0.01M의 코발트용액과 10g의 TRIGA 토양을 넣었을 때, 용기내의 총 코발트 질량은 29.47 mg이고, 토양내에 흡착된 총코발트량은 2.63mg이었다. 토양세척 실험결과 신선한 0.01M Citric acid로 토양내의 코발트를 5차례 세척한 결과 1차 세척시 43% 2차 세척시 68% 3차 세척시 81% 4차 세척시 87% 5차 세척시 91%가 세척되었다. 화학침전법을 사용하여 세척폐수 재생 실험결과 세척폐액을 재생시킨 1차 재생수를 사용하여 Soil Washing을 수행한 결과 97%의 재생효율을 나타냈다. 또한 이 세척폐수를 다시 재생시킨 2차 재생수를 사용하여 Soil Washing을 수행한 결과 94%의 재생효율을 나타냈다. 그러므로 세척폐수의 1회 이상 재사용은 비효율적인 반면에, 재생수의 제염효과는 상당히 우수한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

참 고 문 헌

1. Michael J. Mann, "Full-scale and Pilot-Scale Soil Washing" *Journal of Hazardous Materials*, 66, pp.119-136(1999).
2. Kuhlman M. I., Greenfield, T. M., "Simplified Soil Washing Processes for a Variety of Soils", *Journal of Hazardous Materials*, 66, pp.31-45(1999).
3. Robert W. Peters, "Chelant Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils", *Journal of Hazardous Materials*, 66, pp.151-210(2000).
4. Tunay, O., Kabdashi, "Hydroxide Precipitation of Complexed Metals", *Water Res.*, 28, pp. 2117(1994).
5. Matejka Z., Zitkova Z., "The Sorption of Heavy-Metal Cations from EDTA Complexes on Acrylamide Resins having Oligo(ethyleneamine) Moieties" *Reactive & Functional Polymers* 35, pp. 81-88(1997).
6. Agbenin J. O., Abreu C. A., Rajj B. V. "Extraction of Phytoavailable Trace Metals from Tropical Soils by Mixed Ion Exchange Resin Modified with Inorganic and Organic Ligands" *The Science of the Total Environment*, 227, pp.187-196(1999).
7. Brown, G. K., MacCarthy P., Leenheer J. A., "Simultaneous determination of Ca, Cu, Ni, Zn and Cd binding strengths with fulvic acid fractions by Schubert's method", *Analytica Chimica* 402(1999) pp.169-181(1999).
8. Choppin G. R., Dillon, R.L., Griggs B. and et al., Literature Review of Dilute Chemical Decontamination Processes for Water-Cooled Nucleare Reactors. NP-1033 Research Project 828-1, Battelle Pacific Northwest Laboratories, Virginia Lynchburg, pp.207(1979).
9. Kennedy W. C., Removal of Iron from Chelant Solutions. Patent Number 4,629,570, United States Patent, Washington, DC, 1986.