

토양세척폐액 부피감소를 위한 재생방법 연구

김계남* · 원휘준 · 오원진

한국원자력연구소 폐기물처리기술개발팀

Methods of Recycling Soil Washing Wastewater for Volume Reduction

Gye-Nam Kim* · Hwi-Jun Won · Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute, Korea

ABSTRACT

The sorption experiment of cobalt was performed after the TRIGA soil was intentionally contaminated with cobalt was found that the sorption equilibrium coefficient of soil decontamination was high when the ratio of soil mass to the volume of citric acid becomes 1:5. The TRIGA soil contaminated with 0.01 M, 0.001 M, and 0.0001 M of cobalt solution were decontaminated with 0.01 M citric acid. The cobalt concentration in the wastewater were measured to be correspondingly 36.0, 14.0, 1.5 ppm. The results of wastewater recycling experiment by chemical precipitation method revealed that corresponding cobalt removal efficiency were 97% 88%. It was shown that the removal efficiency decreases as the cobalt concentration in the wastewater decreases. During the decontamination experiment, a lot of NaOH had to be added, and the volume of final solid waste reached almost 10% of that of the contaminated soil. The result of wastewater recycling experiment by ion exchange resin method revealed that the more the strong acid resins are used, the higher the cobalt removal efficiency becomes and the cobalt removal efficiency becomes and the lower the pH of recycling wastewater become. In order to obtain more than 95% removal efficiency, more than 0.625 g of strong acid resin was necessary in each of 3 experiments. There was an unexpected problem that a lot of strong acid resin waste was produced which amounts to 9.2% (volume) of the contaminated soil.

Key words : Soil Washing Wastewater, Cobalt, Recycling, Chemical Precipitation, Ion Exchange Resin

요 약 문

TRIGA원자로 주변 토양을 인공적으로 오염시킬 때, 오염용액 내의 코발트농도가 작아짐에 따라 코발트의 흡착평형 계수는 증가했고, 이 오염토양 질량 대 Citric acid용액 부피 비율을 1:5로 하였을 때 토양제염효율이 높았다. 0.01M, 0.001M, 0.0001M 코발트용액으로 오염된 TRIGA토양을 0.01M Citric acid로 Washing한 후의 토양세척액의 코발트 농도는 각각 136.0, 14.0, 1.5 ppm이었다. 화학침전법에 의해 토양세척폐액 내의 코발트농도가 낮아질수록 제거율은 저하했다. 그러나 다량의 NaOH가 첨가되어야 하고 최종침전폐기물의 부피가 오염토양부피의 약 10%정도나 되었다. 이온교환수지법에 의한 재생실험결과 강산성수지를 많이 넣을수록 코발트제염 효율은 증가했고 pH는 감소했다. 코발트농도가 다른 세 종류의 토양세척폐액에 강산성수지를 넣고 흡착실험을 한 결과 일정한 코발트 제거효율을 얻기 위해 필요한 강산성수지의 질량은 모두 거의 일정했다. 즉, 95%이상의 제거효율을 얻기 위해 0.625 g 이상의 강산성수지가 필요했다. 한편, 토양부피의 약9.2%의 다량의 강산성수지 폐기물이 발생하는 것이 문제점이다.

주제어 : 토양세척폐액, 코발트, 재생, 화학침전법, 이온교환법

*Corresponding author : kimsum@kaeri.re.kr

원고접수일 : 2001. 8. 25 게재승인일 : 2002. 8. 2

1. 서 론

원자력산업은 고유가 시대를 살아가는 우리에게 경제성 있는 대체에너지를 제공하며, 21세기의 동력생산 수단으로서 가장 주목되고 있는 분야이다. 국내에는 12개의 원자력발전소가 가동중이며, 동위원소를 생산하기 위한 1개의 연구용 원자로가 가동 중이다. 이러한 원자력시설이 가동, 해체, 또는 사고 시, 방사능이 누출될 수 있으며, 원자력시설 주변의 토양이 방사능 핵종인 코발트, 스트론튬, 세슘 등으로 오염될 수 있다. 최근 불의의 핵사고로 인한 원자력시설 주변 부지 오염이 더 이상의 오염확산을 차단하고 오염된 토양을 신속히 제염하기 위한 여러 가지 오염토양 제염 기술이 제시되어 왔다.

오염토양 내의 방사성핵종을 추출하는 방법으로는 Soil Washing, Solvent Flushing, Electrokinetic Separation 등이 있다¹⁾. 이 중 Soil Washing은 중금속으로 오염된 토양을 착화제를 사용하여 토양내의 중금속을 세척하는 방법으로 널리 이용되고 있다^{2,3)}.

그러나 Soil Washing 방법을 사용하여 토양제염 시 여러 번 세척해야 90%이상의 제염효율을 얻을 수 있기 때문에 많은 양의 토양 세척 폐액이 발생된다. 그러므로 이 토양 세척폐액의 부피를 감소시키기 위해 폐액을 재생시켜 여러 번 다시 사용할 수 있는 방법의 개발이 필요하다. 한편, 토양제염 시 상업적으로 이용할 수 있는 착화제 중 Ethylene diaminetetraacetic acid(EDTA) 가장 효과적으로 보여지지만, EDTA는 가격이 비싸고, 제염시 토양에 남은 EDTA는 난분해성 물질로 오래동안 잔류하며 토양내의 다량의 중금속을 용출 및 이동시키고, 섭취 시 결합된 중금속으로 인해 인체에 큰 해를 미치므로 중금속 오염토양 제염을 위한 광범위 사용에 문제가 있다. 그러므로 본 연구에서는 착화제로 EDTA 대신에 토양내에서 생물학적으로 분해 가능한 Citric acid를 사용하여 Washing 하였다. 토양세척폐액을 재생시키는 방법으로는 화학침전법⁵⁾, 이온교환수지법^{6,7)}, 그리고 여과법등이 있다. 화학침전법은 금속산업폐수를 처리하기 위한 주요방법으로 사용되어 왔고 또한 중금속을 포함한 지하수를 제염하는데 사용되어 왔다. 오염폐액으로부터 금속침전은 용해된 중금속을 비용해염으로 전환시키는 것이 필요하다. 이 침전물은 침전이나 여과와 같은 물리적방법으로 제거한다. 화학침전법의 공정으로는 pH조절, 화학제첨가, 응집등이 있다. 보통 금속침전제로는 Hydroxides, Sulfides, 그리고 Carbonates등이다. 이 공정은 중금속의 용해도 및 허용농

도기준에 따라 변한다. 여기서는 염화철을 이용하여 Citric acid 폐액 내의 코발트를 철로 치환시켜준 뒤 추출된 코발트 이온을 인산염으로 침전시킨 후 다시 수산화나트륨을 첨가하여 수산화철염을 생성시켜 Fe를 침전 제거하는 방법을 사용한다. 이온교환수지법은 이온교환물질과 토양세척폐액 내의 방사성핵종 사이에 양이온교환으로 액상에서 핵종을 제거하는 것이다. 이온교환 물질로는 교환이온을 흡착할 수 있는 Function Group을 포함한 합성유기수지로 구성된다. 수지의 용량이 다 소모된 후에는 재생시켜 재사용할 수도 있다. 여기서는 강산성수지를 토양세척폐액 내에 첨가하여 수 시간 동안 혼합하여 폐액 내의 방사성핵종을 수지에 흡착 제거한다. 여과법은 유체를 다공성 매질을 통과시키므로 입자입도에 의해 방사성핵종을 제거하는 것으로 여기서는 토양세척폐액을 여과막에 통과시켜 방사성핵종을 폐액으로부터 분리시키는 방법이다.

본 연구의 목적은 Soil Washing방법을 사용하여 TRIGA 오염토양 제염 시 많은 양의 토양세척폐액이 발생하므로 이 부피를 감소하기 위한 토양세척폐액 재생 방법을 연구했다. 먼저, 연구용원자로인 TRIGA 원자로 주변의 토양을 채취하여 토양의 물리학적 특성, 흡착특성, 그리고 Citric Acid용액에 의한 제염 특성을 분석했다. 또한, 토양세척폐액의 양을 감소시키기 위해 화학침전법과 이온교환수지법을 사용하여 장단점을 분석했다. 즉, 방사성핵종의 농도가 다른 토양세척폐액들을 화학제를 사용하여 방사성핵종을 침전시키거나 이온교환수지로 흡착시켰을 때의 각 토양세척폐액들의 방사성핵종의 제거효율, 사용된 화학제의 종류 및 부피, 사용된 이온교환수지 양, pH, 그리고 최종폐기물부피 등을 비교분석했다. 또한, 화학침전 공정도와 토양세척폐액 내의 방사성핵종 농도에 따른 수지의 흡착농도에 관한 곡선을 도출했다.

2. 토양세척폐액 재생 이론 고찰

한국원자력 연구소에 보관된 TRIGA 연구용원자로 주변 오염토양에 대한 제염 공정은 Fig. 1과 같다. 토양제염시 다량의 토양세척폐액이 발생되므로 본 논문에서는 이 토양세척폐액을 화학침전법과 이온교환수지법을 사용하여 재생시키는 방안을 연구했다. TRIGA 토양은 Table 1과 같이 제한 방사능 농도 (약400 Bq/kg) 보다 방사성핵종인 코발트는 높게 오염되어 있고, 세슘, 스트론튬 등은 미세하게 오염되어 있기 때문에 본 연구에서는 주로 코발트를 제거하는 것에 주력했다.

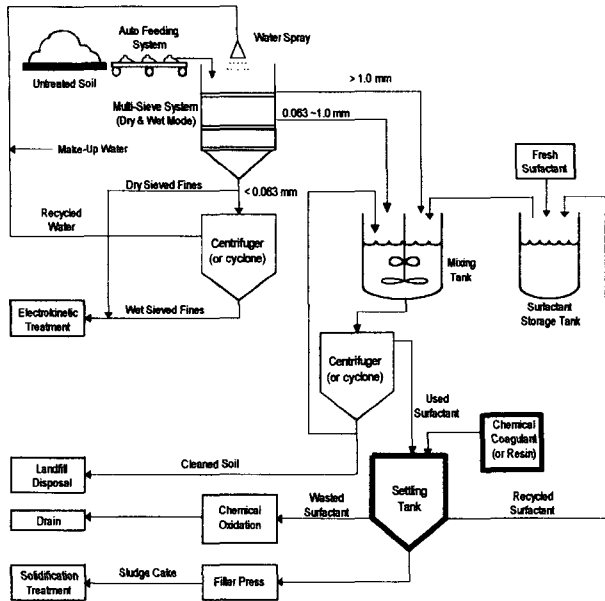


Fig. 1. Decontamination process of TRIGA contaminated soil.

Radionuclide	Radioactivity (Bq/kg)
⁶⁰ Co	644.4 ± 42.6
¹³⁴ Cs and ¹³⁷ Cs	88.7 ± 4.0
⁹⁰ Sr	< 9.7
⁵¹ Cr	< 5.9
⁵⁹ Fe	< 4.2

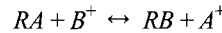
2.1. 화학침전법

코발트로 오염된 토양을 Citric acid 용액으로 제염할 때, 추출액 용액은 Co-Citric acid, 여러 가지 금속-Citric acid 그리고 잔류 Citric acid를 포함한다. 일반적으로, 여러 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 acid 화합물에 대한 조건안정상수를 비교하면, pH 4.0에서 금속-Citric acid 화합물을 형성하는 경향은 다음과 같은 순서를 따른다^{7,8)}: Fe³⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ > Ca²⁺. Co-Citric acid 화합물의 조건 안정상수에 근거하면, Citric acid는 모든 pH값의 범위에서 철과 구리화합물을 제외하고 우선적으로 코발트와 화합물을 형성할 것이다. 낮은 pH에서, 철 이온은 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 지배적이라

고 사료된다. Fe-Citric acid 화합물과 Cu-Citric acid 화합물은 낮은 pH에서 철이온들에 의해 침전된다. 철 이온들은 황산염과 인산염 이온들과 결합하여 낮은 pH에서 침전된다. 같은 몰농도의 황산염과 인산염이온들은 7보다 낮은 pH에서, 코발트 인산염은 코발트황산염보다 낮은 용해도를 갖는다. 염산이온의 존재하에서 인산염용액 내의 철 이온 용해도는 Co₃(PO₄)₃Cl의 침전 때문에 더욱 감소된다. 침전된 철은 용액으로부터 분리된다. Fe-Citric acid 용액에서 철이온들은 수산화나트륨을 사용하여 높은 pH에서 침전시킨다. 침전 후의 최종용액은 재생수이며, 오염된 토양으로부터 코발트를 추출하기 위해 다시 사용된다. 이때 pH는 추출공정 동안 5이상으로 조절된다.

2.2. 이온교환수지법

양이온교환수지는 용액 중에 있는 양이온을 취하고 다른 양이온을 방출하는 성질을 가진다.



여기서 R은 양이온 교환기를 가진 수지의 골격을 나타내며 교환기는 일반적으로 산이며 그 산성도에 따라서 강산성 및 약산성으로 구별된다. 본 실험에서 사용된 것은 잘 알려진 양이온 교환수지이고 이것은 설펜산기((-S O₃H)를 교환기로 가졌으며, 그 골조는 Styrene과 Divinyl benzene의 공중합체로 되어있다. Sulfonic acid polystyrene-DVB 공중합체는 일반적으로 강산, 강염기에 안정되며 산도 침해 받지 않으며, Sulfonic acid가 교환기로 되어있어 전 pH 범위에서 이온교환이 가능하다. 수지의 색은 흑갈색으로 불투명하고 일반적으로 가교도가 커서 색이 짙다. 수지의 안정성으로 100°C까지는 교환용량의 변화가 없고, 120°C의 고온까지 안전하다. 고온 가열 시에는 분해되어 교환용량, 밀도, 수분흡착이 저하하고 186°C에서 24시간 가열하면 용량이 15~40% 저하한다. Sulfonic polystyrene-DVB 수지는 양이온 교환체로서는 가장 널리 쓰이고 있고, 시판되는 Sulfonic polystyrene-DVB 수지에는 Diaion SK, Zeorex, Dowex 50, Amberlite IR-120, 112등이 있다.

TRIGA 토양세척폐액은 코발트 오염토양을 착화제의 하나인 Citric acid 용액으로 토양을 세척한 후 남은 용액이다. 금속이온에 대한 착화제의 착화합 특성은 매우 관심이 높아졌다. 왜냐하면, 그들이 다른 화학종들 중에서 금속이온들의 분포를 결정하고, 그래서 그들의 용해도, 유동성 그리고 독성을 결정하기 때문이다. 이것은 환경관련 폐수 분야에서는 더욱 중요하다. Anodic Stripping Voltammetry (ASV)는 측정농도한계가 매우 낮기 때문에 토양세척폐액

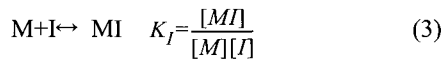
내의 자유 금속이온농도를 계산하기 위해 사용된다. 그러나 이것은 다른 단점이 많다. Competitive Equilibration Method는 금속 M과 첨가된 리간드 A 사이에 형성된 착화합물 MA에 근거한다. 착화합물 MA의 농도는 Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry에 의해 측정 가능하다. 착화합물을 형성하는 수지는 착화제 내의 리간드에 대한 Competitive equilibrium 적정을 위한 고체 시료로써 유용하다⁹⁾. 이 방법을 통해 다른 흡착특성을 가진 많은 흡착 수지가 존재하여 착화합물 형성이 가능하므로, 특별한 물질에 대한 적합한 수지를 찾을 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 강산성수지로 Citric acid의 리간드 적정에 대한 적합성을 파악하기 위해 강산성수지를 Citric acid의 리간드 적정을 위해 사용하였고, 코발트에 대한 흡착특성이 분석되었다. 강산성수지에 흡착된 금속 농도(c , mol/kg)가 저장기간 동안 조사되었다. 용액 내의 자유금속 이온의 농도, $[M]$,는 아래 관계식으로부터 구할 수 있다.

$$[M] = \frac{cV}{K^*w} \quad (1)$$

여기서, w 와 v 는 수지 내의 물의 그래미고, 용액 내의 물의 그래미이다. K^* 는 용액 내의 자유금속이온의 농도에 대한 수지에 흡착된 금속이온의 농도이다 식 (1)은 제시된 적정과정에서의 기본관계식을 보인다. Citric acid 용액 내에 존재하는 금속이온 리간드의 적정은 농도를 이는 금속을 첨가하고 용액과 접촉시의 수지에 흡착된 금속농도 (c)를 계산하여 수행한다. c 와 시스템 내의 금속의 총농도 (c_M)와의 관계는 다음과 같다.

$$c = c_M - [M]a_{M(I)} \quad (2)$$

여기서 $a_{M(I)}$ 는 용액 내 금속이온의 Side Reaction Coefficient이며, $[M]$ 이 알려졌을때, 식 (2)로부터 구한다. 착화합물에 관해 좀더 알기 위해 착화합물 형식을 가정해야 한다. 리간드 L에 의해 1대 1 착화합물이 용액 내에 형성된다면¹¹⁾, 반응식은 다음과 같다.



금속이온의 Side Reaction Coefficient, $\alpha_{M(I)}$ 는 다음과 같다.

리간드의 질량평형을 고려하면, $c_I = [I] + [MI]$ 그리고 식 (1)에 의해 $[M]$ 을 계산하면, 아래의 관계식이 구해진다.

$$c = c_M \frac{cV}{K^*w} \left(1 + \frac{K_I c_I}{1 + K_I (cV/K^*w)} \right) \quad (5)$$

식 (5)에 의해 계산된 적정 곡선에서 금속의 초과 적정될

때, 식 (5)는 다음과 같이 변한다.

$$c = \frac{c_M}{1+(V/K^*w)} - \frac{c_I}{1+(V/K^*w)} \quad (6)$$

이 곡선은 본 연구에서 Citric acid 용액 내에 강산성수지를 0.25 g 넣은 경우 나타난다(Fig. 9).

3. TRIGA 토양 특성 분석

본 연구를 위해 토양을 국내 안진 기계산업에서 제조한 ABTS-200 Sieve-Shaker를 사용하여 30분 동안 체 분석한 결과는 Table 2와 같고 TRIGA 주변 오염 토양의 중간 입경은 약 1 mm로 분석 0.0063-1.0 mm의 입도를 가진 토양이 본 연구의 토양제염실험에 사용되었다.

3.2. 토양성분 분석

원자력시설 주변 부지에서 채취한 토양을 독일 Siemens에서 제조한 SRS-303 XRF(X-ray fluorescence)를 사용하여 분석하였다. 이때, 토양시료는 지름이 4 cm 높이가 5 cm 되는 용기에 넣었고, 이 용기 밑부분의 X-ray 닿는 부분은 X-ray 투과용 막으로 구성되어 있다. 분석 결과 토양의 원소성분은 Table 3과 같이 68.1%의 SiO₂와 16.7%의 Al₂O₃를 포함하고 있다.

3.3. 밀도, 공극율, 함수율, pH

110°C의 Oven에서 약12시간 건조한 상태의 토양을 사용하여 여러 가지 특성 계수를 측정하였다. 채취한 토양

Table 2. Distribution of Sizes of Soil particle

Particle Size (mm)	Volume Ratio (%)
≥2.0	26.3
1.0~2.0	20.1 (46.4)
0.35~1.0	22.2 (68.6)
0.063~0.35	22.9 (91.5)
≤0.063	8.5 (100.0)

Table 3. Component Content of Soil

Component	Content (%)
SiO ₂	68.1
Al ₂ O ₃	16.7
K ₂ O	8.27
Fe ₂ O ₃	2.2
P ₂ O ₅	1.63
CaO	1.51
Na ₂ O	1.13
MgO	0.12

Table 4. Density, Porsity, Water Content, and pH of Soil

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

을 건조시킨 후 Sieve로 친 후 사용하였다. 각각의 계수들은 아래의 식들에 의하여 측정하였으며, 얻어진 값들은 아래의 Table 4에 정리하였다. 토양의 가밀도 (ρ_b)는 샘플의 건조 질량을 토양입자 부피로 나누어 준 값이다. 공극율은 식 $1-(\rho_b/\rho_s)$ 로 구했다. 여기서 ρ_s 는 샘플의 건조 질량을 샘플의 현장부피로 나누어 준 값이다. 기타 측정방법은 다음과 같다.

건조 토양의 bulk 밀도(g/cm³) = 단위부피내 토양의 질량(g)/단위부피(cm³)

공극율(%) = 단위부피의 토양에서 공극의 부피(cm³)/단위부피의 토양(cm³) × 100

함수율(%) = [토양내 수분의 질량(g)/토양의 질량(g)] × 100

3.4. 평형흡착계수

TRIGA 토양의 평형흡착계수의 측정을 위하여 먼저 상이한 농도의 Co용액을 제조하고, 이를 사용하여 TRIGA 토양에 대한 흡착평형계수를 측정하였다. 실험절차로는, 먼저 CoCl₂를 사용하여 각각 농도가 다른 코발트수용액을 제조하고, 200 g의 토양에 대하여 이들 용액을 1000 ml씩 첨가하고 약 24시간 경과 후, 평형상태에서 토양에 흡착된 코발트의 양을 AA(Atomic Absorption)분석을 통하여 얻도록 하였다, 측정 결과, 0.01 M, 0.0001 M 코발트수용액에 대한 토양의 흡착평형계수는 각각 1.5 l/kg, 46.8 l/kg로 측정되어 용액 내의 코발트농도가 작아짐에

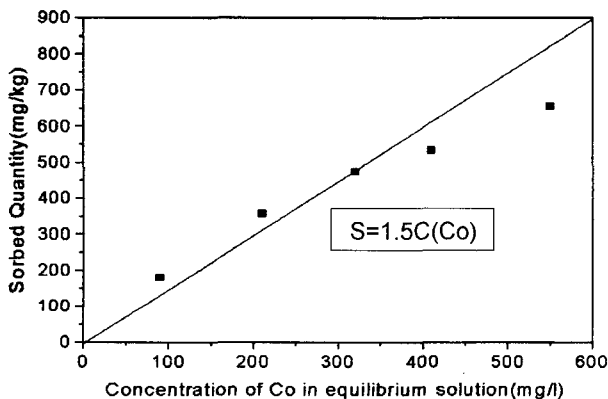


Fig. 2. Equilibrium sorption coefficients of 0.01 M Co contamination soil.

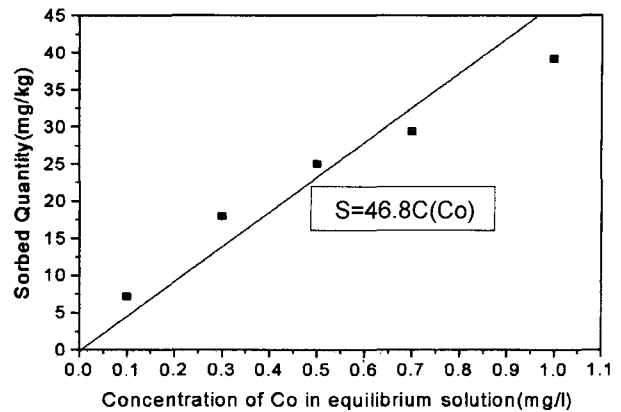


Fig. 3. Equilibrium sorption coefficients of 0.0001 M Co²⁺ contamination soil.

따라 흡착평형계수는 증가함을 알 수 있다. 용액의 농도에 대한 단위 질량의 토양에 흡착된 코발트의 질량은 Fig. 2과 Fig. 3과 같으며, 직선의 기울기가 평형흡착계수이다.

3.5. 오염토양질량에 대한 최적 Citric acid 용량 비율 결정

0.01 M과 0.0001 M의 코발트 용액으로 오염시킨 TRIGA 토양을 한달동안 건조시킨 후 각 토양으로부터 10 g을 채취하여 100 ml의 플라스틱용기에 넣고 토양에 0.01 M Citric acid 용액의 부피를 30 ml, 50 ml, 80 ml, 110 ml 등으로 변화시켜 넣고 이 혼합용액을 Shaker에서 Soil Washing 시킨 결과 제염효율은 Fig. 4와 같이 0.01 M로 오염시킨 토양은 각각 28%, 43%, 50%, 58%로 나타났고 또한, 0.0001 M로 오염시킨 토양은 각각 16%, 36%, 49%, 56%로 나타났다. 그러므로 Citric acid용액을 50 ml 넣었을 경우 제염효율도 높고 토양폐수량도 적은 것으로 나타났다.

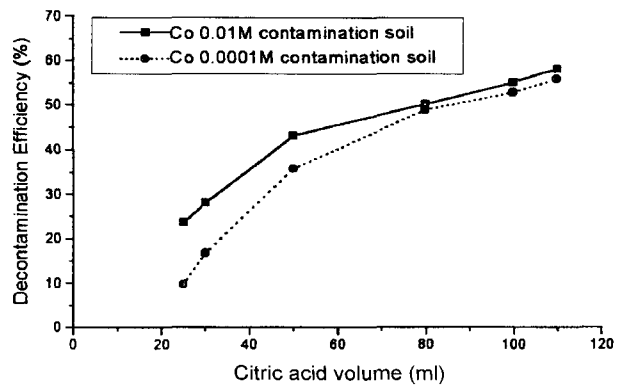


Fig. 4. Decontamination efficiency versus citric acid volume (ml) mixed with contamination soil 10 g.

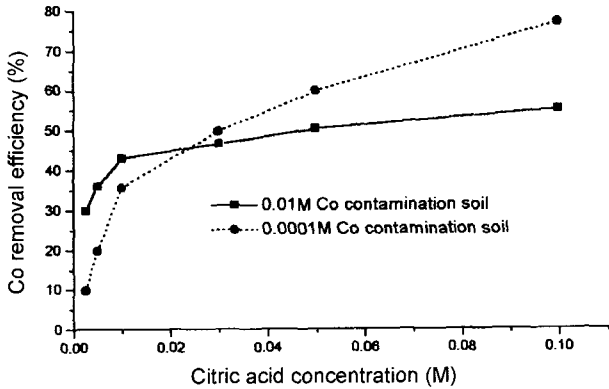


Fig. 5. Co removal efficiency vs. citric acid concentration on soils of different sorption rate.

3.6. 오염토양 제염을 위한 최적 Citric acid 용액의 M 수 결정

0.01 M과 0.0001 M의 코발트 용액으로 오염시킨 TRIGA 토양을 한달 동안 건조시킨 후 각 오염토양 제염을 위한 최적 Citric acid 용액의 M수를 결정하기 위해 10 g의 오염 토양에 50 ml의 Citric acid 용액의 M 수를 각각 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 M 등으로 변화시켜 넣고 이 혼합 용액을 Shaker에서 Soil Washing 시킨 결과 제염효율은 Fig. 5와 같이 0.01 M로 오염시킨 토양은 각각 36.0%, 43.0%, 50.3%, 55.0%로 나타났고 또한, 0.0001 M로 오염시킨 토양은 각각 20.0%, 36.0%, 60.0%, 77.1%로 나타났다. 그러므로 Citric acid 용액의 최적 M 수는 0.01 M이며, 이 농도에서 제염효율은 높고 Citric acid에 의한 잔류토양 오염농도가 낮은 것으로 나타났다.

4. 오염토양 재생 실험

4.1. 화학침전법

화학침전법에 의한 토양폐액 재생실험은 Fig. 6과 같이 두 단계로 수행했다. 첫 번째 단계는 재생공정 중 코발트 이온의 치환과 침전단계이다. Ferric Chloride가 Co-Citric acid 화합물의 내의 코발트를 치환하기 위해 사용되며, 코발트 이온들은 Sodium phosphate를 사용하여 침전시킨다. 치환과정에서 Ferric chloride를 선택한 이유는 염소이온에 인산염이 첨가되었을 때 코발트의 침전을 향상시키기 때문이다. 두 번째 단계는 토양세척폐액 내에 함유된 철 등의 모든 금속이온을 수산화나트륨으로 침전시키는 단계이다. 최종 처리된 Co-precipitated Citric acid 재생수는 다시 다른 오염토양 내의 코발트를 추출하기 위해 재사용된다.

좀더 자세히 설명하면, 원자력시설 주변에서 채취해 온

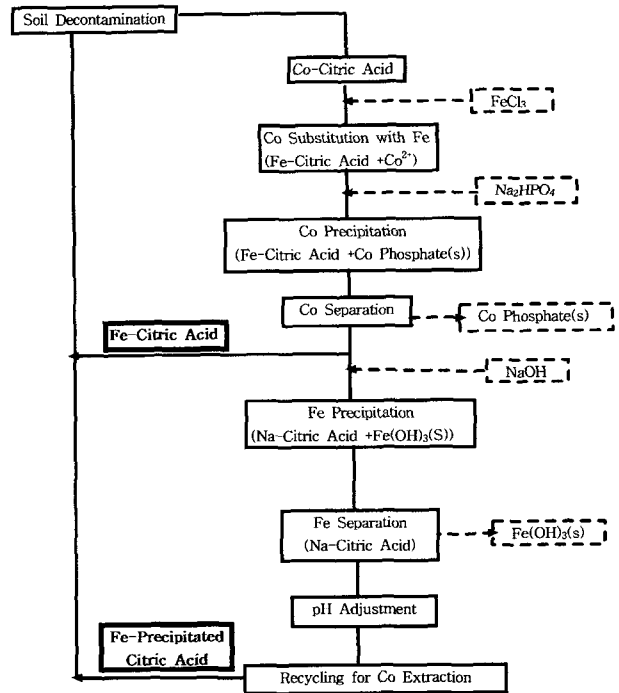


Fig. 6. Flow diagram of the recycling process.

TRIGA토양 200 g을 0.01 M 코발트 용액 1000 ml와 교반기에 넣고 평형에 도달할 때까지 약 7시간 혼합하여 흡착시킨 후 약 한달 간 건조시킨다. 1차 Washing 실험은 100 ml 폴리프로필렌 용기에 10 g의 코발트 오염토양과 50 ml의 0.01 M Citric acid 용액을 넣고, 이 용기는 교반기에 넣고 코발트 Washing 실험을 수행했다. 7시간 후 교반기로부터 용기를 꺼내서 2시간 동안 용기를 꺼내서 2시간 동안 용기내의 토양을 가라앉힌 후 0.45- μ m Membrane filter paper를 사용하여 여과시켰다. 이 용액을 토양세척폐액이라 명명하고 20 ml씩 나누어 2개의 플라스틱 용기에 담았다 이 폐액 내의 코발트 농도를 실험후 한꺼번에 원자흡광도법으로 측정하기 위해 잔여 용액 중 약 3 ml를 실험관에 넣어 보관했고 이 용액의 pH는 약 5.0이었다.

위의 토양세척폐액을 재생시키기 위해 Fig. 6과 같은 재생공정을 수행하였다. 우선 두 용기내의 20 ml Co-Citric acid 폐액에 포함된 코발트를 철로 치환하기 위해 Ferric chloride를 용액 내의 코발트 양 보다 많은 0.01 g을 각각 첨가했다. 치환실험은 50 ml 폴리프로필렌 원심분리 용기에서 수행했다. Ferric chloride의 첨가는 용액의 pH를 2와 4 사이의 값으로 낮추기 때문에, pH의 조절은 필요 없다. 이 용액을 교반기에 넣어 6시간 동안 혼합시켰다. 이 용액 내의 코발트를 침전시키기 위해 Sodium phosphate

를 용액내의 코발트 양보다 충분히 많은 0.05 g을 첨가하였다. 이용액은 10시간 동안 교반기에서 교반시킨 후 10분 동안 3000 rpm으로 원심 분리시켰다. 이 용액을 0.45- μ m Membrane filter paper로 통과시켜 코발트 침전물을 제거했다. 이 용액을 Fe-Citric acid 용액이라 명명하고, 코발트농도를 측정하기 위해 두 개중 한 개의 용기로부터 3 ml를 채취했다. 다음으로 Fe-Citric acid 용액으로부터 Fe를 침전시키기 위하여 또 다른 용기의 20 ml Fe-Citric acid 용액에 NaOH를 첨가하여 pH를 13으로 조절했다. 이 용액을 2시간 교반시킨 후 침전된 Ferric hydroxide를 제거하기 위해 여과시켰다. 철이 제거된 용액에 강산을 첨가하여 pH를 5.0으로 조절하여 1차 재생수(Fe-precipitated Citric acid)를 만들고, 1차 재생수 내의 코발트농도를 원자흡광도법으로 측정하기 위해 약 3 ml를 실험관에 넣어 보관했다.

또한, TRIGA토양의 코발트오염농도는 매우 낮기 때문에 0.001 M 코발트용액을 토양과 혼합하여 흡착시킨 후 약 한달 간 건조시킨 후 이 토양에 대해 위와 같은 방법으로 토양세척폐액 재생실험을 수행했다. 이때 토양 내에 흡착된 코발트 양이 작기 때문에, Ferric chloride 0.01g과 Sodium phosphate 0.05g을 첨가했다. 마지막으로 0.0001M 코발트 용액을 토양과 혼합하여 흡착시킨 후 약 한달 간 건조시킨 후 이 토양에 대해 위와 같은 방법으로 토양세척폐액 재생실험을 수행했다.

4.2. 이온교환수지법

이온교환수지법은 앞에서 설명한 Styrene계의 강산성 양이온 교환수지를 사용하여 Batch Type 실험을 하였다. 화학침전법과 마찬가지로 원자력시설 주변에서 채취해 온 TRIGA토양 0.01 M 코발트용액으로 오염시켜 건조한 후 0.001 M Citric acid 용액으로 Washing 실험을 수행했다. 이 토양세척폐액을 40 ml씩 나누어 10개의 플라스틱용기에 담았다. 폐액내의 코발트 농도를 실험후 한꺼번에 원자흡광도법으로 측정하기 위해 잔여 용액중 약 3 ml를 실험관에 넣어 보관했고 이용액의 pH는 약 5.0이었다. 40 ml의 토양제염 폐액이 담긴 10개의 플라스틱 용기 내에 강산성 양이온교환수지를 3 g, 1 g, 0.5 g, 0.4 g, 0.3 g, 0.26 g, 0.22 g, 0.2 g, 0.1 g, 0.05 g을 각각 넣고 흔들어준 뒤, 이 용기를 교반기에 넣고 12시간 이상 교반시켜 용액내의 코발트를 강산성수지에 흡착시켰다. 흡착실험 후 pH를 측정하고 각 용기로부터 각각 3 ml이상 채취하여 실험관에 넣고 원자흡광도법으로 용액내의 잔류 코발트농도를 측정하여 강산성 양이온교환수지에 몇 퍼센트 코발트

가 흡착 제거되었는 지를 분석했다.

다음으로 앞과 마찬가지로 TRIGA토양을 0.001M 코발트용액과 혼합하여 흡착시킨 후 약 한달 간 건조시킨다. 앞과 같이 0.001 M Citric acid 용액으로 Washing 실험은 시행하고 이 토양제염 폐액을 40ml 씩 나누어 10개의 플라스틱용기에 담았다. 이 폐액 내의 코발트농도를 실험후 한꺼번에 원자흡광도법으로 측정하기 위해 잔여 용액 중 약 3 ml 실험관에 넣어 보관했고 이 용액의 pH는 약 5.2이었다. 40 ml의 1차 토양제염 폐액이 담긴 10개의 플라스틱 용기내에 강산성 양이온교환수지를 3 g, 1 g, 0.5 g, 0.4 g, 0.3 g, 0.26 g, 0.22 g, 0.1 g, 0.05 g을 각각 넣고 흔들어준 뒤, 이 용기를 교반기에 넣고 12시간 이상 교반시켜 용액내의 코발트를 강산성수지에 흡착시켰다. 실험후 pH를 측정하고 각 용기로부터 각각 3 ml이상 채취하여 잔류 코발트농도를 측정하여 강산성 양이온교환수지에 몇 퍼센트의 코발트가 흡착 제거되었는 지를 분석했다.

낮은 농도의 코발트가 흡착된 TRIGA 토양의 제염시 토양제염 폐액의 재생 정도를 분석하기 위해 앞과 마찬가지로 TRIGA토양을 0.0001 M 코발트용액과 혼합하여 흡착시킨 후 약 한달 동안 건조시킨다. 앞과 같이 0.01 M Citric acid 용액으로 Washing 실험을 시행하고 이 폐액을 40 ml씩 나누어 10개의 플라스틱용기에 담았고 이 용액의 pH는 약 5.4이었다. 40 ml의 1차 토양제염 폐액이 담긴 10개의 플라스틱 용기내에 각각 넣고 흔들어준 뒤, 이 용기를 교반기에 넣고 12시간 이상 교반시켜 용액내의 코발트를 강산성수지에 흡착시켰다. 실험후 pH를 측정하고 각 용기로부터 각각 3ml이상 채취하여 잔류 코발트농도를 측정하여 강산성 양이온교환수지에 몇 퍼센트의 코발트가 흡착 제거되었는 지를 분석했다.

5. 실험결과 및 토의

5.1. 화학침전법

화학침전법에 의한 재생실험결과는 Fig. 7과 Table 5에서 보여준다. 0.01 M, 0.001 M, 0.0001 M, 코발트용액으로 오염된 TRIGA토양을 0.01 M Citric acid로 Washing 한 후의 토양세척폐액의 코발트농도는 각각 136.0, 14.0, 1.5 ppm이었다. 토양세척폐액 내의 코발트를 철로 치환시킨 후 추출된 코발트이온을 인산염으로 침전시키기 위해 코발트 양 보다 충분히 많은 Sodium phosphate를 첨가한 후 Membrane filter paper 통과시켜 코발트침전물을 제거한 후 Fe-Citric acid 용액을 채취하여 코발트 제거율을 분석한 결과 2.2%, 4.5%, 5.3%로 매우 미진했다. 이

Table 5. Results of chemical precipitation on different Co Concentration Wastewater

Contamination soil	1차 Washing solution	Fe-Citric Acid	Fe-precipitated Citric Acid
0.01 M Co	136.0 ppm	133.0 ppm (2.2%)	2.48 ppm (97%)
0.001 M Co	14.0 ppm	13.37 ppm (4.5%)	0.84 ppm (94%)
0.0001 M Co	1.5 ppm	1.42 ppm (5.3%)	0.18 ppm (88%)

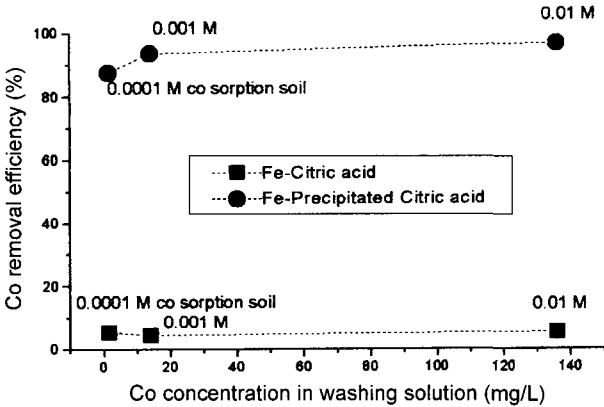


Fig. 7. Co removal efficiency by chemical precipitation of different Co concentration wastewater.

것은 Sodium phosphate로 코발트만 선택적으로 제거시키지 못함을 의미하고, 토양세척폐액 내에 첨가된 Sodium phosphate 양이 일정하므로 토양세척폐액 내의 코발트 농도가 낮을수록 제거효율이 증가함을 보여준다. 다음으로 철을 포함한 금속들을 수산화염으로 침전시키기 위해 수산화나트륨을 첨가하여 수산화 침전물을 제거한 후 Fe-precipitated Citric acid 용액을 채취하여 코발트 제거율을 분석한 결과 97%, 94%, 88%로 높게 나타났다. 여기서 토양세척폐액 내의 코발트 농도가 낮은 데도 제거율이 오히려 조금씩 저하하는 것은 토양세척폐액 내에 코발트 이

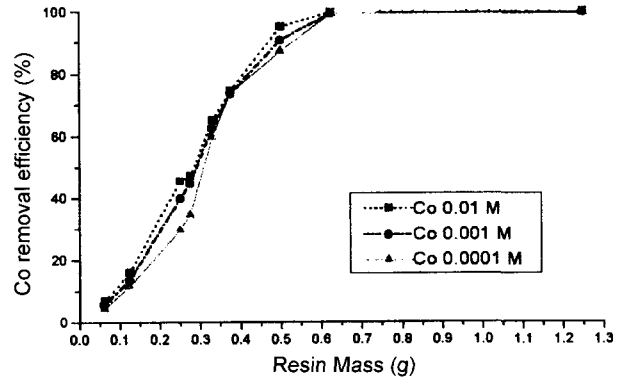


Fig. 8. Co removal efficiency versus resin mass inputted in different Co concentration wastewater.

외에 다량의 다른 금속이온을 포함하고 있어 이것들이 수산화염을 형성하며 침전하기 때문이라고 사료된다. 그리고 Sodium phosphate로 코발트만 선택적으로 제거시킬 수 있었다면 NaOH의 첨가가 불필요하겠지만 본 실험결과 코발트이온의 제거효율을 높이기 위해 다량의 NaOH를 반드시 첨가해야만 되는 것으로 나타났다. 또한, 최종적으로 생성되는 수산화염의 부피가 오염토양부피의 약 10%정도나 되었다.

5.2. 이온교환수지법

이온교환수지법에 의한 재생실험결과는 Fig. 8 및

Table 6. Cobalt Removal Efficiency and pH of Wastewater versus Mass of Resins inputted in different Co Concentration Wastewater

	Co 0.01 M contaminated soil		Co 0.001 M contaminated soil		Co 0.0001 M contaminated soil	
	removal efficiency (%)	pH	removal efficiency (%)	pH	removal efficiency (%)	pH
0.000 g	0 (136 ppm)	5.0	0 (14 ppm)	5.2	0 (1.5 ppm)	5.4
0.0625 g	6.8	4.5	6.1	4.6	4.7	4.6
0.125 g	16.0	4.3	14.0	4.5	12.0	4.5
0.250 g	45.4	3.8	40.2	4.4	30.0	4.4
0.275 g	47.0	3.7	45.0	4.0	35.0	4.4
0.330 g	65.0	3.6	63.0	3.7	60.0	4.0
0.375 g	74.6	3.5	74.0	3.5	74.0	3.5
0.500 g	95.0	3.3	91.0	3.3	87.5	3.3
0.625 g	99.7	3.2	99.7	3.2	99.7	3.2
1.250 g	99.9	3.1	99.9	3.1	99.9	3.1
3.750 g	99.9	2.9	99.9	2.9	99.9	2.9

Table 6과 같다. Fig. 8에서 보여주듯이 토양세척폐액 내의 코발트의 농도와는 상관없이 같은 질량의 강산성수지는 거의 비슷한 코발트 제거 효율을 나타냈다. 즉 0.01M, 0.001M, 0.0001M, 코발트로 오염시킨 토양들을 0.01M, Citric acid로 Washing한 후의 토양세척폐액의 코발트농도는 Table 6과 같이 각각 136.0, 14.0, 1.5 ppm이었고 강산성수지를 많이 넣을수록 코발트제염 효율은 증가했고 pH는 감소했다. 이 세 종류의 토양세척폐액에 강산성수지를 넣고 흡착실험을 한 결과 일정한 코발트 제거효율을 얻기 위해 필요한 강산성수지의 질량은 일정했다. 즉 95%이상의 제거효율을 얻기 위해 각 제염폐액은 0.625 g 이상의 강산성수지를 요구하는 것으로 나타났다. 이와 같이 토양세척폐액 내의 코발트농도가 낮은 데도 동일한 양의 수지를 요구하는 것은 토양세척폐액 내에는 코발트 이외에 다량의 다른 금속이온을 포함하고 있어 이것들이 강산성수지에 흡착되기 때문이라고 사료된다. TRIGA토양과 강산성수지의 용적밀도(Bulk Density)는 각각 1.55, 1.05이므로 강산성수지의 부피를 토양무게로 환산하면, 0.92 g이다. 토양 10 g을 Washing시킨 후에 발생한 토양제염폐액을 재생시키기 위해 필요한 강산성수지 양은 토양부피의 약 9.2%로 다량의 강산성수지 폐기물이 발생하는 것이 문제점이다.

한편, 금속이온과 강산성수지는 Ruzic-van den Berglinearization(식 6)에 근거하여 1대 1복합체를 형성한다고 가정했다. 코발트금속을 포함 Citric acid 용액에 각기 다른 질량의 강산성수지를 넣고 앞에서 설명한 것처럼 교반기로 12시간이상 교반시켜 코발트를 평형 흡착시킨 후 강산성수지 질량에 따른 용액에 포함된 총코발트량(c_M)대한 강산성수지에 흡착된 코발트량(c)을 도식화하면 Fig.9와 같다. 적정자료 즉 첨가된 금속농도, 수지와 평형 후의 pH, 그리고 수지에 흡착된 금속농도를 측정하였고 결과는 Table 7과 같다. 그리고 임의로 코발트를 첨가하기 전 토양으로부터 추출된 코발트농도는 0으로 가정했다. 용액내에 적정된 금속이온이 강산성수지와 Citric acid 리간드에 흡착가능한 양보다 충분히 많을 때, 바꾸어 말하면, 첨가된 강산성수지 질량이 작을 때, Fig 9에 그려진

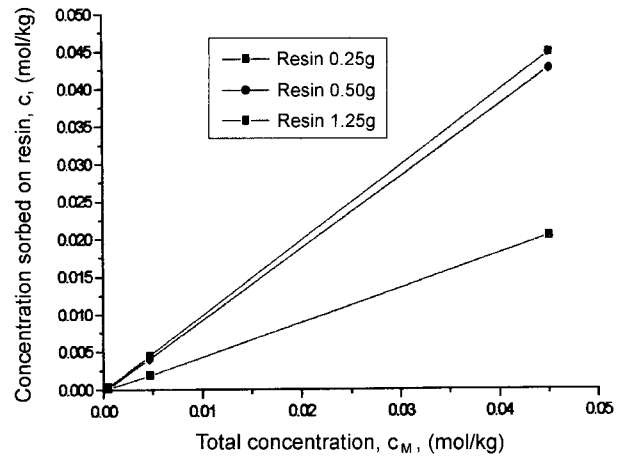


Fig. 9. Concentration of cobalt sorbed on resin (c) mass vs. total concentration of cobalt (c_M) in soil washing wastewater.

선분의 기울기는 식 (6)의 $1/(1+(V/K*w))$ 과 같으므로 K^* 를 계산할 수 있다. 그리고 자유금속 이온 농도($[M]$)는 식 (1)로 계산했다. 또한 Table 7의 7컬럼은 $\log \alpha_{M(l)} = \log((c_M - c)/[M])$ 로 구했다. 여기서 ($c_M - c$)는 용액내의 금속농도이다. 첨가된 강산성수지 질량에 대한 Fig. 9의 마지막 지점들에 대한 c_M 에 대한 적정커브인 c 의 기울기, $1/(1+(V/K*w))$ 가 구해졌다. 즉, 강산성수지를 1.25 g, 0.5 g, 0.25 g으로 첨가했을 때, 직선의 기울기는 1, 0.95, 0.45로 변하므로, 첨가된 강산성수지의 양이 작아질수록 토양제염폐액 내의 코발트 농도에 대한 수지에 흡착된 코발트의 양이 감소함을 알 수 있으며, 반면에 강산성수지를 0.5 g 이상으로 첨가할 때 수지에 흡착된 코발트의 양의 증폭이 매우 둔화됨을 알 수 있다.

주로 코발트로 오염된 TRIGA토양 제염시 발생하는 다량의 토양세척폐액의 부피를 감소시키기 위한 방안으로 화학침전법과 이온교환수지법에 의한 토양세척폐액의 재생 가능성을 분석했다. 우선, 0.01 M, 0.0001 M, 코발트수 용액에 대한 토양의 흡착평형계수는 각각 1.5 l/kg, 46.8 l/kg로 측정되어 용액내의 코발트농도가 작아짐에 따라 흡착평형계수는 증가함을 알 수 있었다. 10 g의 오염토양에 0.01 M Citric acid 용액의 부피를 50 ml 넣었을 경우 세

Table 7. Titration of Citric acid Solution including strong Acid Resins with Co

	Concentration of Co added (mol kg ⁻¹)	pH (after equilibration with resin)	log K ^{*a}	c (mol kg ⁻¹) ^b	log [M] ^c	log $\alpha_{M(l)}$ ^d
- Citric acid solution 1.0×10 ⁻² mol kg ⁻¹ pH=5.0 V=50 ml	2.3×10 ⁻³	3.76	2.22	1.03×10 ⁻³	-2.90	0.001
	2.37×10 ⁻⁴	4.05	2.22	9.5×10 ⁻⁵	-3.96	0.111
- Strong acid resins w=0.25 g	2.6×10 ⁻⁵	4.48	2.22	7.8×10 ⁻⁶	-5.03	0.286

척폐액의 부피가 작고, 제염효율이 높은 것으로 나타났다. 화학침전법에 의한 재생실험결과 0.01M, 0.001 M, 0.0001M, 코발트용액으로 오염된 TRIGA토양을 0.01 M Citric acid 로 Washing한 후의 토양세척폐액의 코발트농도는 각각 136.0, 14.0, 1.5 ppm이었고, Citric acid 내의 코발트를 철로 치환시킨 후 추출된 코발트이온을 인산염으로 침전시켜 제거한 후의 용액인 Fe-Citric acid 용액은 그림과 같이 코발트 제거율이 2.2%, 4.5%, 5.3%로 매우 미진했다. 그러나 이것을 다시 수산화나트륨을 첨가하여 포화한 금속들을 수산화염으로 침전시켜 제거한 후의 용액인 Fe-precipitated Citric acid 용액은 코발트제거율이 97%, 94%, 88%로 매우 높게 나타났다. 그러나 토양세척폐액내의 코발트농도가 낮아질수록 제거율은 저하하는 것으로 나타났다. 그리고 금속이온들을 수산화염으로 치환시키기 위해 다량의 NaCl이 첨가되어야 하므로 최종적으로 생성되는 수산화염 폐기물의 부피는 오염토양부피의 약10%에 해당되었다. 한편, 이온교환수지법에 의한 재생실험결과 토양 세척폐액 내의 코발트의 농도와는 상관없이 같은 질량의 강산성수지는 거의 비슷한 코발트제거 효율을 나타냈다. 첨가된 강산성수지의 양이 작아질수록 토양제염폐액 내의 코발트 농도에 대한 수지에 흡착된 코발트의 양이 감소함을 알 수 있으며, 반면에 강산성수지를 0.5 g 이상으로 첨가할 때 수지에 흡착된 코발트의 양의 증가폭이 매우 둔화됨을 알 수 있다. 각 토양세척폐액 내에 포함된 코발트 양의 95%이상을 제거하기 위해서는 0.625 g 이상의 강산성수지가 필요했고, 이 보다 첨가된 수지 양이 작으면 토양세척폐액 내에 자유코발트이온이 잔존하는 것으로 나타났다. 토양제염 폐액을 재생시키기 위해 필요한 강산성수지 양은 투양부피의 약9.2%의 다량의 강산성수지 폐기물이 발생하는 것이 문제점이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F. "Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation", *Engineering Geology*, **60**, pp. 193-207 (2001).
2. Michael J. M. "Full-scale and Pilot-Scale Soil Washing", *Journal of Hazardous Materials*, **66**, pp.119-136 (1999).
3. Kuhlman M. I., Greenfield, T. M. "Simplified Soil Washing Processes for a Variety of Soils", *Journal of Hazardous Materials*, **66**, pp.31-45 (1999).
4. Robert W. P. "Chelant Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils", *Journal of Hazardous Materials*, **66**, pp. 151-210 (2000).
5. Tunay, O. K. "Hydroxide Precipitation of Complexed Metals", *Water Res.*, **28**, pp. 2117 (1994).
6. Matejka Z., and 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).
7. Agbenin J. O., Abreu C. A., and 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).
8. Kennedy W. C., "Removal of Iron from Chelant Solutions", Patent Number 4,629,570, United States Patent, Washington, DC (1986).
9. L.A. Miller, K. W. Bruland, "Competitive Equilibration Techniques for Determining Transition Metal Speciation in Natural Waters : Evaluation Using Model Data", *Anal Chim. Acta* **343**, pp. 161 (1997).
10. Pesavento, M., Alberti G., and Profumo A. "Determination of the Metal Complexing Capacity of Aqueous Solutions Containing Ligands by Titratin in the Presence of Complexing Resins", *Analytica Chemica Acta*, **405**, pp. 309-319 (2000).
11. Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E. and McGrath, S. P. "Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils Using EDTA", *Environmental Pollution*, **113**, pp. 111-120 (2001).