

오염토양 제염폐수 재사용 및 재생 연구

Study on Reuse and Recycling of Soil Washing Wastewater

김계남·정기정·이동규
한국원자력연구소

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.

Key words : wastewater, recycling, reuse, replace-precipitation, remediation

I. 서론

코발트로 오염된 토양을 Citric acid 용액으로 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 acid 화합물에 대한 조건안정상수를 비교하면, pH 3.5하에서 금속-Citric acid 화합물을 형성경향은 다음과 같은 순서를 따른다 : $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+}$. 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 대치시킬 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 acid 용액에서 철이온들은 나트륨수산화물을 사용하여 높은 pH에서 침전된다. 침전후의 최종용액은 재생수이며, 오염된 토양으로부터 코발트를 추출하기 위해 다시 사용된다. 코발트가 침전된 후

의 이 용액은 추출용액으로 재사용 되며 이때 pH는 추출공정 동안 7이상으로 조절된다.

II. 오염토양 세척 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.

위에서 재생실험은 두 단계로 수행했다. 첫 번째 단계는 재생공정 중 치환과 침전단계이며, 0.01M Citric acid 용액을 착화제로 이용하여 시험했다. 재생된 Citric acid는 그것의 코발트 추출 능력을 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- μm Membrane filter paper를 사용하여 여과시켰다. 이 1차 세척수 내의 코발트농도를 원자흡광광도법으로 측정하기 위해 약 2 ml를 실험관에 넣어 보관했다.

위의 1차 세척수를 재생시키기 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 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- μm 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 washing 실험은 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 시험관에 넣어 보관했다. 3차 Soil washing 실험은 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.

III. 실험결과 및 토의

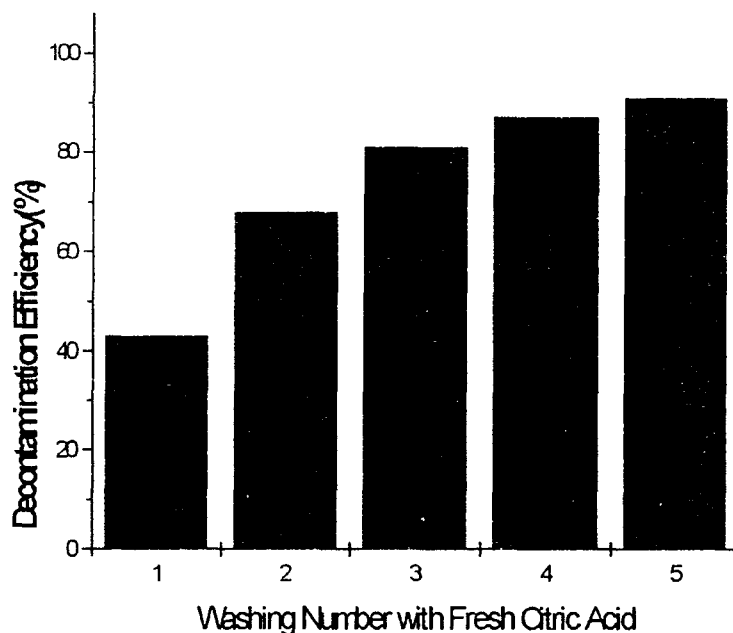


Fig. 1. Decontamination efficiency versus washing number with fresh citric acid solution

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

적되었다.

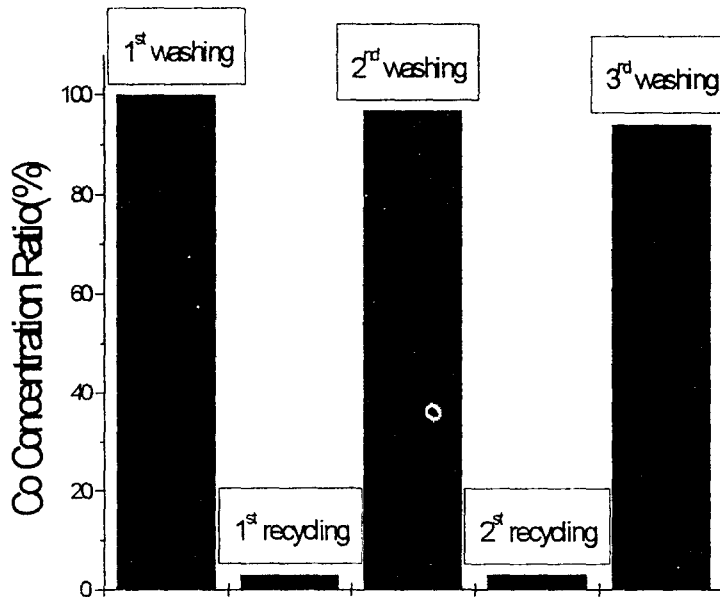


Fig. 2 Co concentration ratio in citric acid solution after soil washing and wastewater recycling

재생실험결과는 Fig. 2와 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.

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).