

Soil Washing에 의한 세슘과 코발트 오염 토양 복원기술 개발

김 계 남 · 원 휘 준 · 오 원 진 · 김 민 길
한국원자력연구소 토양세척기술연구팀
kimsum@kaeri.re.kr

요 약 문

The technology removing radionuclides from soil using soil washing was studied. The main radionuclides contaminated in the soil are Cs¹³⁷ and Co⁶⁰. It is suitable that scrubbing time is 4 hours and a mixing ratio of soil weight and washing solution volume is 1:10. more than two times continuous scrubbing method with 0.5 M oxalic acid was needed to remove Cs¹³⁷ and Co⁶⁰ from soil more than 70%. Radionuclides removal efficiencies of recycling washing solutions recycled with strong acid resins until 5 times are similar to that of 0.5 M oxalic acid.

Key Words : Soil washing, Cs¹³⁷ and Co⁶⁰, Scrubbing, Recycling, Oxalic Acid

1. 서 론

일반적으로 사용되는 토양세척 방법은 토양세척법(Soil Washing)이며, 이것은 세척용액을 사용하여 방사성핵종 및 중금속을 추출한다. 그러나 토양세척법의 문제점의 하나는 많은 양의 토양 세척폐액이 발생된다는 것이다. 이러한 세척폐액이 발생하지 않도록 Vibration Screen을 사용하여 오염정도가 매우 낮은 굵은 토양입자를 분리해 내는 물리적인 방법만을 사용하여 토양폐기물의 양을 상당히 감소시킬 수 있다. 토양세척법의 또 다른 문제점은 미세토양에 대한 세척효율이 낮다는 것이다. 미세토양은 굵은 토양보다 양이온 교환용량(CEC)이 수배에서 수십 배까지 높으며 비표면적은 수만 배에 달한다. Silt-Clay를 20-30% 이상 포함한 토양은 토양세척법이 효과적이지 못한 것으로 보고되어 있다.

본 연구에서는 TRIGA 원자로 주변의 오염토양을 대상으로 토양세척법을 이용한 세척방안을 연구했다. 토양내의 세슘과 코발트를 70% 이상 제거하기 위해 여러 가지 세척용액 중 최적의 세척용액을 선정하고 최적의 세척조건을 도출했다. 세척효율을 높이기 위해 반복세척실험을 수행하여 반복세척 횟수 및 세척용액의 농도를 산정했고 토양세척 시 발생된 토양세척폐액의 재생방법에 대해 연구했다.

2. 실험방법

한국원자력연구소에 보관중인 TRIGA 오염토양 4500 여 개의 드럼들 중 토양폐기물드럼의 표면선량별로 5드럼씩 총 15개 드럼을 선정하여 각각의 드럼에서 10 Kg 씩 시료를 채취하고, 각 채취된 시료는 실온에서 1주일 이상 건조시켰다. 건조한 토양시료는 국내 안진 기계산업에서 제조한 ABTS-200 Sieve-Shaker와 1mm 및 0.063mm Sieve를 사용하여 약 30분 동안 체분리하여 오염토양을 0.063mm이하, 0.063-1.0mm, 1.0mm이상으로 분류했다. 방사능농도의 재현성과 외부기관 의뢰에 의한 시간절감을 위해 본 연구실에서 보유한MCA를 Up-grade하여 자

체적으로 방사능 농도를 분석하였다. Energy 및 Efficiency Calibration을 위해 한국표준연구소에서 제공한 표준시료인 QCY48(Amersham)을 사용하였다. 분석가능한 핵종은 Am-241, Cd-109, C057, Ce-139, Hg-203, Sn-203, Sr-85, Cs-137, Y-88, C0-60이다. 15개 토양폐기물드럼에서 채취한 토양시료에 대해 각 토양시료를 3종류로 입도 분류하여 총 45개의 방사성토양시료로 분류하고 각 시료를 MCA를 사용하여 0.1Bq의 민감도로써 측정하였다. 또한 TRIGA 오염토양내의 방사능농도 정도를 분석하기 위해 필요한 분석시간을 산정했다.

3. 실험결과 및 고찰

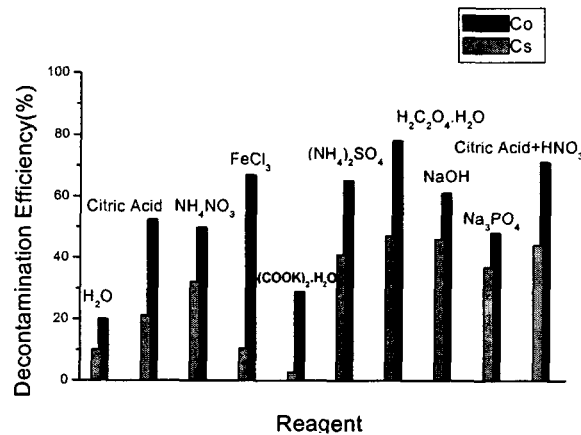


Fig. 1 Soil decontamination efficiency versus reagent

본 연구실에서 보유한 MCA를 Up-grade하여 토양 방사능 농도를 분석한 결과 제한 방사능 농도(약 400 Bq/kg) 보다 높게 오염되어 있는 주요 오염 방사성핵종은 Cs-137과 C0-60이다. 주로 Soil Washing으로 세척 가능한 토양은 드럼표면선량 0.02-0.05mR/h 인 토양 중 입경이 0.063-1.0mm 토양과 토양드럼표면선량 0.05mR/h이상인 토양 중 입경이 0.063mm 이상인 토양(전체 34.2%)이다. 또한 TRIGA 방사능오염토양을 MCA로 계측할 때 필요한 측정시간은 약 8시간으로 나타났다.

입경 0.063-1.0mm의 방사능 오염토양을 H₂O, Citric Acid, Citric Acid+HNO₃, NH₄NO₃, FeCl₃, (COOK)₂.H₂O, (NH₄)₂SO₄, H₂C₂O₄.H₂O, NaOH, Na₃PO₄ 용액 등으로 1차 세척 실험을 수행한 결과 Fig.1과 같이 H₂C₂O₄.H₂O, Citric Acid+HNO₃에 의한 세척효율이 높게 나타났다. 특히 H₂C₂O₄.H₂O(옥살산)용액으로 세척시 코발트 제거효율이 매우 높고 세척 제거율도 비교적 높은 것으로 나타났다. 옥살산은 생분해 가능하며, 비교적 가격이 싼 편이며 상당히 안정한 금속 콤플렉스를 형성하며 수산화물을 용해시키므로, 옥살산이 최적의 세척용액으로 사료된다.

입경 0.063-1.0mm 토양을 대상으로 최적 오염토양 질량(g) 대 세척용액 부피(ml)의 비율 및 최적 세척용액 M 수를 결정하기 위한 실험을 수행했다. Soil Washing시킨 결과 세척효율은 Fig.2와 같이 오염토양 질량 대 세척용액 부피의 비율을 1:10로 하였을 때 1:7.5로 하였을 때 보다 Cs제거효율이 10%이상 높게 나타났다. 그러므로 비록 세척용액이 많이 들지라도 세척효율을 높이기 위해 1:10비율이 적합한 것으로 판단된다. 또한 최적 세척용액 M수로는 0.5 M이 적합한 것으로 나타났다. 비록 1.0M 옥살산 사용 시 세척효율이 Cs의 경우 3% 정도 높지만 세척용액 처리 및 경제성을 감안 할 때 0.5M이 적합한 것으로 사료된다. 그러나 1회의 Scrubbing세척 의한 세척효율은 낮은 편이므로 최적 세척용액 M수의 결정은 반복세척 실험 수행하고 각각의 M에 대한 최종 세척효율을 분석한 후 결정하는 것이 바람직하다.

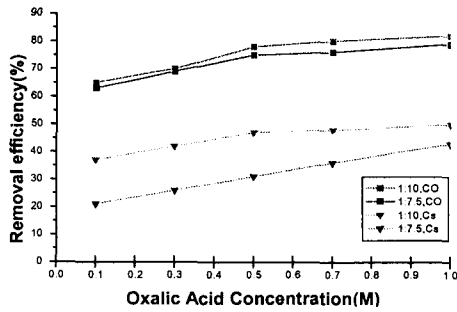


Fig. 2. Radionuclides removal efficiency versus mole and soil to oxalic acid ratio

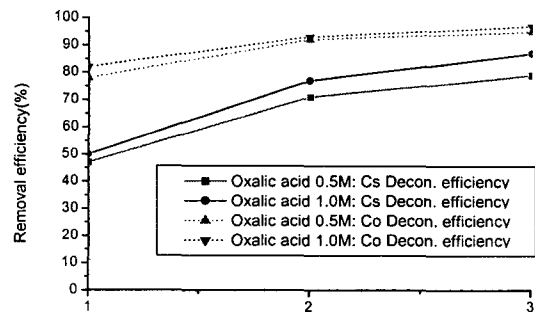


Fig. 3 Removal efficiency versus scrubbing time and oxalic acid concentration

토양세척 실험 시 다량의 토양 세척폐액이 발생하므로 토양 세척폐액의 부피를 감소시키기 위해 이온교환수지를 통한 세척폐액 재생실험을 실시했다. 이온교환수지실험은 Styrene계의 강산성 양이온 교환수지를 사용하여 Batch Type으로 실험하였다. 방사능오염토양을 사용하여 옥살산의 재생실험을 수행하였다. 먼저 Scrubber에 0.063-1.0mm 크기의 방사능오염토양 20g과 0.5M 옥살산 400ml를 넣고 8시간 동안 Scrubbing한 후 12시간 동안 침전시켜 토양과 용액을 분리하였다. 용액을 분리한 후 2g의 강산성수지를 넣고 충분한 시간 동안 Scrubbing하여 옥살산용액 내의 금속성분을 제거하였다. 다음으로 이 용액에 적당한 옥살산용액을 첨가하여 제1차 재생용액을 제조하였다. 이 1차 재생용액을 사용하여 또 다른 20g의 방사능오염토양을 세척한 뒤 앞에서 설명한 방법으로 2차 재생용액을 만들었고, 같은 방법으로 3차, 4차, 5차 재생용액을 만들어 이들의 토양세척효율을 측정하였다. Fig. 4와 같이 Co와 Cs에 대한 세척효율은 모두 거의 비슷했다.

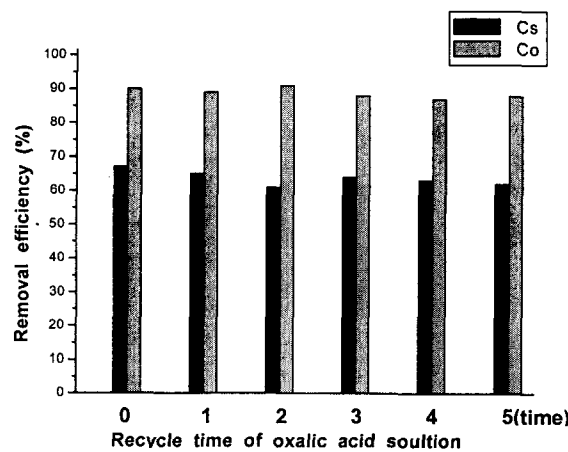


Fig. 4 Removal time of oxalic acid solution

4. 결론

TRIGA 오염토양을 대상으로 방사능오염 농도 측정을 수행해 본 결과 전체 오염토양 중 Soil Washing으로 세척 가능한 토양은 약 34.2%이다. 1차 세척 실험을 수행한 결과 $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (옥살산)용액으로 세척시 코발트 제거효율이 매우 높고 세척 제거율도 비교적 높은 것으로 나타났다. 세척효율을 높이기 위해 최적 오염토양 질량(g) 대 세척용액 부피(ml)의 비율은 1:10이 적합한 것으로 판단된다. 또한 최적 세척용액 M수로는 0.5 M이 적합한 것으로 나타났으며, 토양세척폐액은 이온교환수지에 의해 재생 가능한 것으로 나타났다.