

초음파와 화학침출제를 이용한 토양제염 공정 개발

S. Vilayan, C.F. Wong and L.P. Buckley

Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River Laboratories

토양 또는 암석으로부터의 오염 물질 제거는 직면한 환경 문제이다.

물리적·화학적 그리고 생물학적 처리를 포함한 다양한 기술들을 토양 제염에 적용하여 왔다.

특정 공정을 토양 제염에 적용하기 위해서는 토양에서 오염 물질을 제거하는 데 있어서, 선택성과 효율성을 갖춰야 하며 또한 경제성을 겸비해야 한다. 오염 물질은 점토, 실트질, 철, 알루미늄 및 실리콘 산화물 등 광물에 고정되어 있다.

일반적으로 오염 물질은 토양층의 개개 입자에 결합되어 있다. 즉 토양 표면에 가역적으로 흡착되거나 산화층에 보다 견고히 부착되어 있으며, 또한 토양 내부의 실리카 격자 속에 비가역적으로 결합되어 있다.

토양과의 화학적 반응 및 시간에 따라 어떤 오염 물질들은 제거하기 힘든 산화물 형태로 토양에 고정되어 있을 수 있다.

화학 침출제 첨가, 낮은 에너지에서의 cavitation, 온도 및 유로장

(flow field)과 같은 서로 다른 에너지장들의 시너지 효과를 이용하여 매우 짧은 시간에 토양과 용액을 반응시켜 오염 물질을 제거할 수 있을 것이다. 토양으로부터 금속 성분을 침출하는 기술은 무기물 처리에서는 잘 정립되어 있다.

지금까지 많은 침출제가 우라늄과 토륨 및 라듐과 같은 중금속을 제거하는 데 이용되고 있다.

일반적인 침출제로 무기산, 알칼리성 화학 시약(예를 들어 중탄산염/탄산염 등) 등을 들 수 있다. 특정 화학 시약의 선택은 토양 성질(알칼리성, 산성 또는 내구성), 선택성 및 회수 목표 등에 따라 결정된다.

대부분의 무기물 처리에서는, 채광 광석의 금속 회수율 95%를 경제성 있는 목표로 받아 들이고 있다.

그러나 토양 제염에서는 이러한 목표치 이상의 제거율을 필요로 하기 때문에 토양 제염 기술은 보다 더 효율적이고 선택적이어야 한다.

고체 격자로부터 특정 성분을 침출시키기 위해 화학적 처리와 함께 초

음파 에너지를 사용하는 것이 회수율을 향상시키는 것으로 알려졌으나, 최근 들어서 이런 기술들을 산업적으로 적용하는 연구가 이루어지고 있다

Canterford는 토양-액체 현탁액에 초음파를 조사시키는 방법을 적용하여 토양 침출 효율을 크게 증가시킬 수 있었다. 기존 기계적 방법 대신 초음파를 가함으로써 채광석으로부터 구리 회수율을 42%에서 95%로 향상시켰다.

초음파로 cavitation을 발생시켜 짧은 접촉 시간으로도 주목할 만한 금속 회수율 향상을 이룰 수 있었다.

접촉 시간은 오염 물질을 고체상으로부터 액상으로 변화시키기 위해 현탁액에서 반응하는 시간이다.

토양과 침출수 간의 접촉 시간을 단축시키면, 처리 시스템을 작게 할 수 있고, 에너지 소모량을 줄일 수 있으며, 또한 고르게 토양을 제염시킬 수 있다.

본 연구에서는 오염 물질 제거율을 증가시키기 위해 초음파를 이용하여 실험실 및 파일럿 규모의 토양 침출

연구를 수행하여 그 분석 결과를 제시하였다. 또한 본 논문은 전체적인 공정 개발 연구의 일부분으로, 연속적인 유체 흐름 및 저 에너지 cavitation을 적용한 토양 제염 공정도와 토양 제염에 대한 비용 평가 결과를 제시하였다.

실험 방법

1 오염 토양 특성

본 연구에서는 우리나라에 오염된 점토질 토양(이하 우리나라 토양)과 Co-60, Sr-90, Cs-137과 같은 핵종에 의해 오염된 모래 토양(이하 핵분열 생성물 토양) 등 두 가지 유형의 토양을 이용하였다.

우리나라 토양은 우리나라 금속 생산 부지로부터, 핵분열 생성물 토양은 연구 시설로부터 배출된 방사성 액체 폐기물 배수구에서 채취하였다.

우리나라 토양은 85wt%의 실트질과 점토, 13wt%의 모래 그리고 2wt%의 자갈로 이루어져 있으며, 토양의 65wt% 이상이 토양 입자 크기가 45 μm 이하였으며, 5wt%의 수분을 함유하고 있다.

1차 오염원은 U_3O_8 과 UO_2 형태의 우라늄이었고, 우라늄의 70% 이상이 실트질과 점토 속에 들어 있다.

채취된 토양 시료 중 오염되지 않은 것으로 판명된 자갈들은 체로 걸러 모두 제거시키고, 실험에는 입자 중심 직경이 25 μm 이하인 미세 입자



원전 주변 토양 시료 채취

를 사용하였다.

핵분열 생성물 토양은 입자 중심 직경이 185 μm 인 모래가 주를 이루고 있고, 주 오염원은 Co-60, Sr-90 그리고 Cs-137이었다.

토양 방사능의 33~56Bq/g은 Sr-90 침적에 의한 베타 방사능이었고, 3~4Bq/g의 감마 방사능은 토양 입자에 부착된 Co-60과 Cs-137에 의한 것이었다.

2. 실험실 규모 연구

초음파 토양 침출 및 침출수 처리 연구 등과 같은 기초 실험을 실험실 규모(bench-scale)의 장치에서 수행하였다.

혼합 방법, 침출제 및 침전제의 종류, 화학적 조절 시간, 온도, 혼합 공급 전력, 산화 환원 전위, 그리고 용액 pH 등과 같은 공정 변수들에 대해 오염물 제거 성능을 비교하였다.

토양 침출 실험은 토양과 침출제의 비를 1:10으로 하여 1 l 유리 비이

커에서 수행하였다. 온도는 항온 수조에 비이커를 담가 유지시켰다.

용액의 산화 환원 전위(emf)와 pH를 측정하였다. 그리고 초음파를 이용한 혼합과 기계적인 혼합의 2가지 방법을 이용하였다.

전류와 전압을 측정하여 공급 전력을 계산하였다.

정해진 시간 동안 침출시킨 후, 침출수를 여과시켜 토양을 분리하였다.

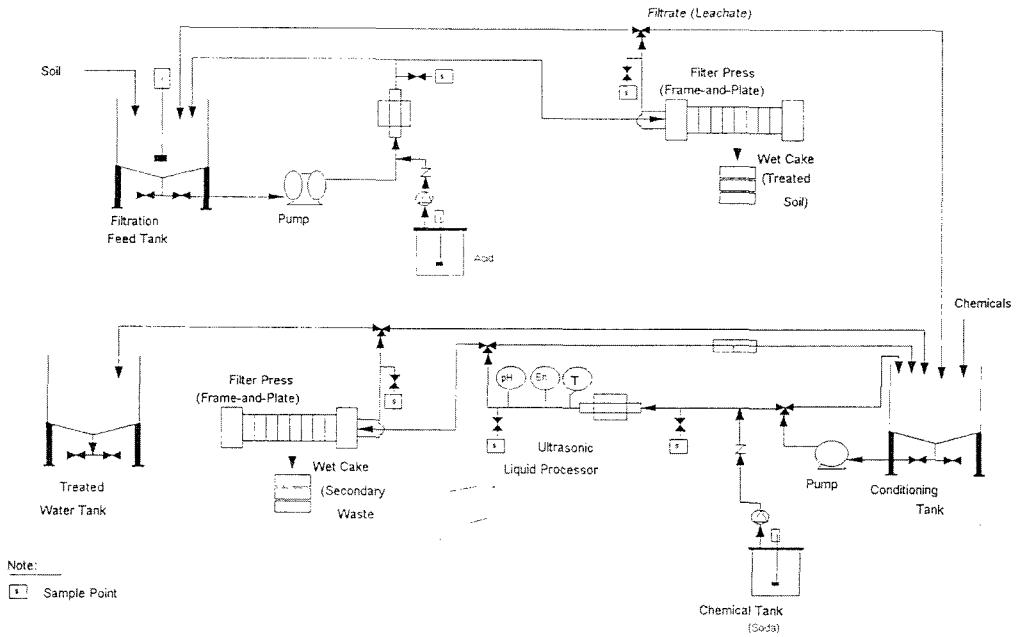
여과 처리된 토양(이하 제염된 토양)은 잔류 오염물을 회수하기 위해 물로 깨끗이 세척하고 무게를 측정하였다. 오븐에서 건조한 후 처리중 토양 손실량을 알아보기 위해 다시 무게를 측정하였다.

실험에 사용된 처리 전 토양과 처리 후 토양 시료 그리고 침출수를 화학 및 방사 화학적으로 분석하여 회수율을 결정하였다.

3. 파일럿 규모의 연구

실험실 규모 실험 결과를 보충하기

특집 II • 방사성 폐기물 처리 기술의 혁신



〈그림 1〉 Typical Test Configuration for Pilot-Scale Soil Leaching and Leachate Treatment Using a Tubular Ultrasonic Liquid Processor

위해 파일럿 규모(pilot-scale)의 실험 장치를 제작하였다.

파일럿 규모의 토양 침출 및 침출수 처리 장치는 〈그림 1〉과 같다.

초음파 혼합은 once-through 모드와 연속 폐관 순환(continuous closed-loop recirculation) 모드에서 튜브형 초음파 액상 공정(tubular ultrasonic liquid processor)을 이용하였다. 재순환 모드는 수 분에서 30분 정도의 장시간의 접촉 시간을 제공하기 위해 사용되었고, 반면에 once-through 모드는 5초 이내의 단시간의 접촉 시간을 테스트하기 위해 사용되었다.

해분열 생성물 토양 침출 실험은 초음파장에 슬러리를 노출시킨 초음파 탱크 내에서 실시하였다.

화학 첨가제는 once-through 모드 테스트에서는 피드 탱크(feed tank)에 직접 첨가하였다.

일부 실험에서는 위의 두 단계 공정을 반복 수행하였다.

토양 입자 크기, 토양과 침출제의 비, 용액의 pH와 산화 환원 전위, 온도, 유속, 조절 시간, 혼합 공급 전력, 그리고 제염된 토양과 2차 폐기물(secenary waste)의 무게 등과 같은 공정 변수들에 대해 평가하였다.

파일럿 규모의 토양 침출 실험은 약 30kg의 오염 토양으로 토양과 침출제의 비를 1 : 10으로 하여 실시하였다.

토양 슬러리는 이중 다이어프램 펌프(double-diaphragm pump)로 이송하였다.

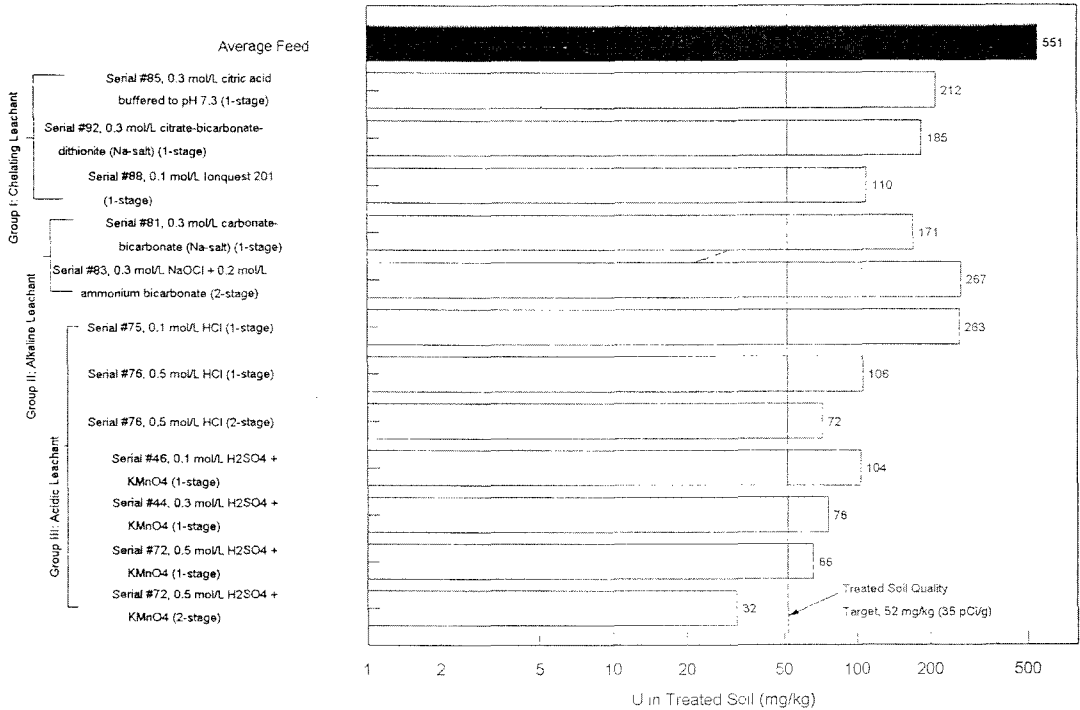
공정 유속은 5~40 l/min 범위에 서 변화시켰으며, 고온 침출 실험을 위해 온도 조절 장치를 갖춘 heating 시스템을 이용하였다.

그리고 용액의 산화 환원 전위 및 pH를 측정하였다.

토양-침출수 현탁액(soil-leachate suspension)은 평판형(plate-and-frame) filter press로 탈수시켰다.

제염된 토양(filter cake)은 물로 깨끗이 세척하여 무게를 측정하였다.

원료 토양, 처리 토양 그리고 침출수를 화학 및 방사 화학적으로 분석하였다. 실험실 및 파일럿 규모 실험 모두 토양 시료의 우라늄은 지발 중성자 계측 방법으로, 용액 시료의 우라늄은 레이저 형광법(laser fluorescence)으로 측정하였다.



〈그림 2〉 Ultrasonically-Aided Leaching Performance for a Uranium Contaminated Soil -Effects of Leachant and Leaching Condition on Uranium Removal

토양과 용액 시료의 방사성 핵종은 베타 섬광 계측법, 감마 분광법 및 Cerenkov 방법을 이용하여 측정하였다.

질산으로 녹인 토양 시료와 용액 시료는 ICP 분광기를 이용하여 금속 성분을 분석하였다.

용액 시료의 황산염은 이온 크로마토그래피로 측정하였다.

용액 시료 중의 TDS(Total Dissolved Solids : 총용존 고형물)는 비중법으로 측정하였다.

4. 제염 목표치

'비오염 토양(clean soil)' 기준을 설정하고, 설정된 기준으로 제염된

토양의 특정 오염물 저감 농도를 비교함으로써 처리 효율을 평가하였다.

유사한 방법으로 음용수의 오염 물질 허용 농도 기준과 비교하여 처리된 물의 수질을 평가하였다.

제염된 토양의 목표치로 토양 1g당 전 방사능량 1.3Bq(3.5pCi) 또는 그 이하의 값을 설정하였다.

이 값은 미국 원자력규제위원회 (US NRC)에서 설정한 우라늄 광산의 폐석의 기준치에 해당된다.

이는 제염된 우라늄 토양 1kg당 천연 우라늄 52mg에 해당되는 값이고, 또한 제염된 핵분열 생성물 토양 1g당 Sr-90과 총감마 합계 1.3Bq에 해당된다.

공정에 사용된 용수의 우라늄에 대해서는, 목표치 범위를 미국 음용수 기준치 0.06mg/l 와 ICRP 기준치 0.29mg/l 를 설정하였다.

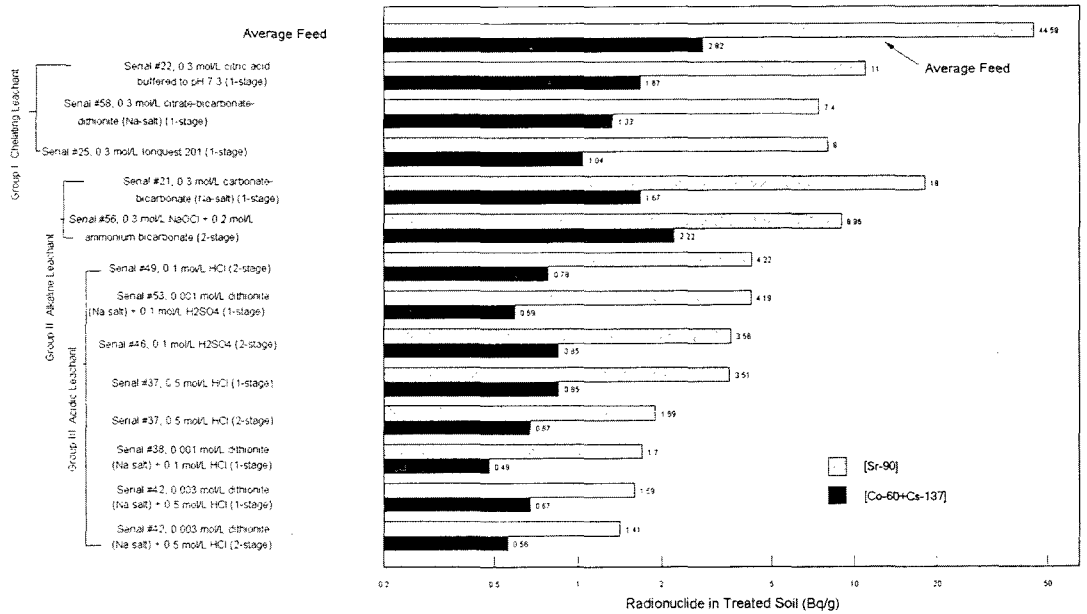
Sr-90에 대해서는 목표치로 미국 음용수 기준인 0.35Bq/l 와 ICRP 기준치 10Bq/l 를 설정하였다.

그리고 총감마에 대해서는 ICRP 의 최대 허용 농도 100Bq/l 를 이용하였다.

실험 결과 및 토의

1. 실험실 규모의 초음파 화학 침출에 의한 토양 처리 연구

크게 킬레이트성, 알칼리성, 산성



(그림 3) Ultrasonically-Aided Leaching Performance for a Fission Product Laden Soil-Effects of Leachant and Leaching Condition on Sr-90, Co-60 and Cs-137 Removal

등 세 개의 범주로 구분할 수 있는 침출제에 대한 초음파장 속에서의 토양 제염도를 평가하였다.

전실험에 걸쳐 초음파 주파수는 20~40Hz, 공급 전력은 5~20kJ/l의 범위에서 변화시켰다.

초음파 침출 시간은 대체적으로 3분을 유지시켰으며, 침출 온도는 40~50°C 범위로 하였다.

우라늄 토양으로부터의 우라늄 제거에 대한 침출제의 효과를 (그림 2)에 제시하였다.

실험 결과, 50°C에서 KMnO4와 같은 산화제 섞은 0.5mol/l H2SO4가 토양 침출에 가장 효과적이었다.

이런 조건하에서 1단 침출(single leaching stage) 결과, 토양 1kg당 66mg의 우라늄이 함유되어 있어, 목

표치 이하로 저감시키기 위해서는 2단 처리 공정이 필수적임을 알 수 있었다.

또한 일반적으로 산화제 환경에서 침출시킬 때 가장 효율적으로 우라늄을 제거시킬 수 있다.

실험 결과, 토양의 우라늄 농도를 목표치 이하로 저감시키기 위해서는 용액의 높은 산화 환원 전위(표준 Ag/AgCl 전극에 대해 600mV 이상)와 낮은 pH(1 이하)가 필수적이라는 것을 알 수 있었다.

침출제의 핵분열 생성물 토양으로부터의 Sr-90과 감마 방출체(Co-60, Cs-137) 처리에 대한 효과를 (그림 3)에 제시하였다.

침출제 중에서, 50°C에서 환원제(예를 들어, 0.002g-Na2S2O4/g-토

양)를 섞은 0.1mol/l HCl 용액이 Sr-90과 감마 방출체 제거에 가장 효과적임을 보여주고 있다.

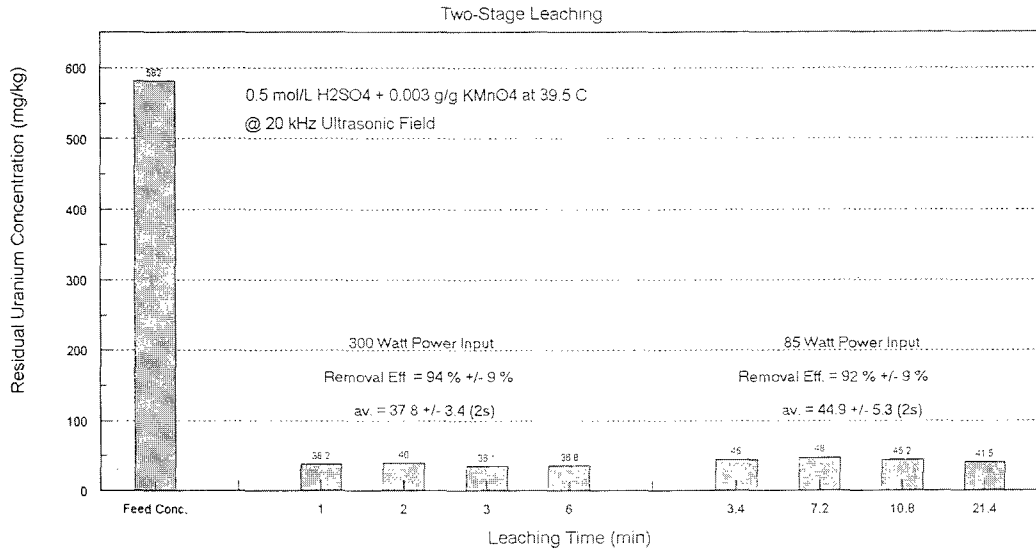
핵분열 생성물 토양의 제염은 용액 산화 환원 전위값이 400mV 이하, 용액 pH가 0.5~1.2 사이일 때 가장 효과적이었다.

또한 Sr-90 제거 목표치에 도달하기 위해서는 2단 처리 공정이 필수적임을 알 수 있었다.

혼합 방법에 따른 핵분열 생성물 토양 제염 효과를 실험실 규모 실험으로 실증하였다.

초음파 혼합과 초음파장이 없는 기계적 혼합에 대해 물을 이용한 침출 실험을 수행하였다.

실험 결과, 초음파 침출 실험에서 짧은 접촉 시간(10에서 20초)으로



〈그림 4〉 Power-Time-Leaching Stage Effects on Uranium Removal from a Uranium Contaminated Soil

30~48%의 Sr-90을 제거할 수 있었으나, 기계적 혼합은 30~60분의 긴 접촉 시간으로도 Sr-90을 20~30% 밖에 제거시키지 못하였다.

그러나 접촉 시간을 더 길게 하여도 제거 효율을 더 이상 높이지 못하였다.

이는 침출수와 토양을 장시간 반응시킬 경우에는 재흡착 반응이 일어나는 것으로 판단된다.

또한 토양 침출 온도를 23°C에서 40°C로 높일 때 제염 효율이 증가되었다.

〈그림 4〉는 우라늄 토양으로부터 우라늄 제거에 대한 혼합 공급 전력, 침출 시간 및 침출 단수간의 관계를 나타낸 것이다.

2가지 고정 공급 전력값(85와 300

W)에서 침출 시간을 변화시켰다.

그 결과 초음파 공급 전력을 85W에서 300W로 증가시켰을 경우에 토양 침출 성능이 향상되지 않았다.

핵분열 생성물 토양으로부터 Sr-90과 감마 방출체 제거 실험에서도 이와 유사한 결과를 보여주었다.

또한 오염물 제거 능력 감소는 초음파 에너지를 증가시켰을 때에도 나타났다.

2. 침출제와 초음파를 이용한 파일럿 규모의 토양 제염 실험

방사성 물질로 오염된 토양에 황산이나 염산과 같은 화학 첨가제를 침출제로 첨가하고 반응을 촉진시키기 위해 초음파를 가한 경우와 초음파를 가하지 않은 각각의 방법에 대해 방

사성 물질의 제거 효율을 실험하였다.

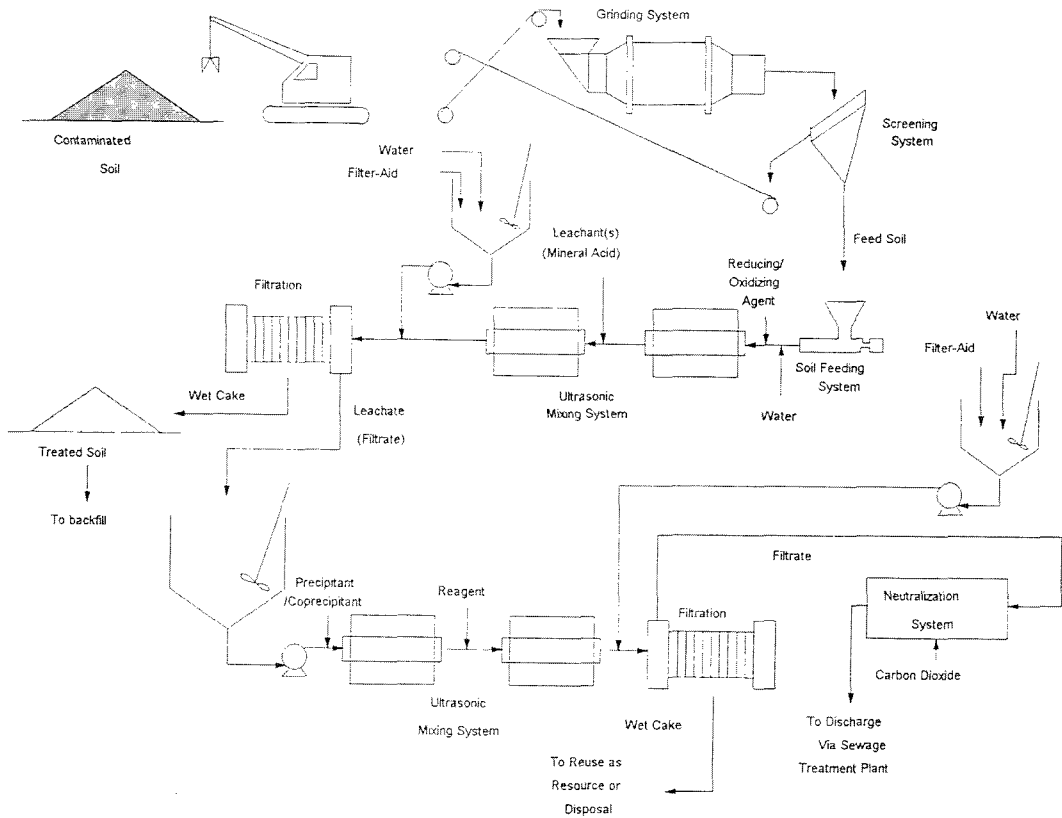
우선 핵분열 생성물로 오염된 토양 현탁액(10wt% 토양)을 30 l/min의 유량률로 초음파를 가한 탱크에 공급하였다.

초음파를 가한 탱크에서는 한 번 순환시마다 약 30초 동안 반응할 수 있으며, 초음파 공급 전력으로 470W까지 공급이 가능하도록 하였다.

이에 따라 토양 현탁액의 온도도 38°C까지 상승하였으며, 토양 현탁액과 침출제 간의 반응을 더 늘릴 수 있도록 수 차례 재순환이 가능하도록 하였으며, 유속도 조정이 가능하도록 하여 약 3분까지 탱크에서 반응이 일어나도록 설계하였다.

그리고 침출제로 0.1mol/l의 염

특집 II • 방사성 폐기물 처리 기술의 혁신



(그림 5) Proposed Process Flowsheet for Soil Decontamination and Leachate Treatment

산을 공급하여 반응시켰다.

제거 효율을 측정하기 위해 탱크 출구에서 시료를 채취하여 농도를 조사하였다.

화학적 침출 반응은 Sr-90과 총감마의 농도가 1.3Bq/g(52mg/kg-토양)이 될 때까지 반복하였다.

물론 출구에서 시료의 농도가 이보다 더 높으면 재순환시켜 반응시켰다.

실험 결과, 토양 현탁액을 30 l/min 정도의 유속으로 탱크에 공급하

면 효율적인 침출 반응이 일어났으며, 펌핑에 의한 기계적 혼합으로 토양과 용액의 반응이 촉진되었다.

또한 초음파 혼합시 온도도 30°C에서 40°C까지 올라가 제거 효율도 증가되었다.

우라늄 토양에 대해서는 펌프와 배관의 굴곡 부분에 토양 현탁액의 미세 입자가 응집되는 것을 방지하기 위해 유속을 증가시켰다.

전량을 40 l/min의 유속으로 초음파 혼합 탱크를 통과시키는 데 총

8분이 소요되었다.

실험 결과, 우라늄 토양은 매우 빠른 시간(1.5초/l)에 제거되었으며, 초음파를 가하지 않을 경우에도 40 l/min 정도의 유속에서는 방사성 물질이 충분히 제거되었다.

침출제로 0.25mol/l의 황산과 0.03g/(g-토양)의 과망간산칼륨을 첨가하면 토양의 환원 전위를 높여 침출반응을 증가시키고, 40°C의 토양 현탁액 온도에서 52mg-U/(kg-토양)의 토양 오염율을 쉽게 얻을 수

있었다.

토양과 침출제의 반응에서 1,200 rpm 정도의 기계적인 혼합과 초음파 혼합을 비교하면, 초음파에 의한 혼합이 토양과 용액의 혼합에 큰 영향을 미치지 못하는 못하나, 초음파를 가함으로써 기포를 형성하여 토양과 화학첨가제 사이에 미세 혼합 효과를 강화시켜 오염 물질 제거 효과를 더욱 크게 한다.

기계적인 혼합에 의한 미세 혼합 효과는 장시간이 경과해야 그 효과가 크게 나타나기 때문에 장시간의 접촉 시간과 거대한 탱크가 필요하나, 초음파 혼합은 단시간에 빠른 반응 효과를 볼 수 있어 시간과 비용면에서 유리하다.

3. 처리 공정도 및 비용 분석

토양 침출과 침출수 처리 단계로 구분되는 토양 제염에 대한 전체적인 공정도를 <그림 5>에 제시하였다.

초음파에 의한 미세 혼합 및 기계적인 혼합 과정을 모두 도입하였으며, 토양 현탁액은 여과를 통해 탈수시키고, 침출수는 방사성 물질을 추출하거나 또는 농축하기 위해 화학첨가제와 초음파를 가해 반응시켜 흡착/침전시킨다.

그리고 나머지 wet-cake는 방사능 농도가 허용치 이내이면 backfill 자재로 재사용하거나 매립한다.

오염 농도 500mg/(kg-토양)으로 오염된 우라늄 토양을 시간당 20ton

씩 처리할 수 있는 시설(수명 기간 5년)에 대해 토양 제염에 소요되는 비용을 산출하였다.

비용 설계시 토양과 수용액의 비는 1:10으로 하였고, 황산과 과망간산 칼륨을 침출제로 넣고 침출수를 처리하기 위한 중화제로 NaOH 용액과 과산화수소수를 사용하는 것으로 가정하였다.

또한 초음파 혼합이 일어나도록 전력을 공급하고, 오염 물질을 제거한 토양은 물로 씻어내어 중화 처리하며, 토양의 방사성 물질 제거 목표치는 1.3Bq/(g-토양)으로 설정하였다.

방사성 물질을 제거하기 위해 현탁 수용액의 pH를 10.5까지 올렸기 때문에, 토양 처리시 세척수로 사용된 물 역시 중화제로 이산화탄소를 사용하여 음료수의 섭취 기준에 맞게 처리한다.

그리고 장비 설치, 재료비, 노무비, 건축비, 대지 정지비 등이 포함되었다.

평가 결과, 총자본은 19만달러, 운영비는 연간 48만달러 정도가 소요되는 것으로 나타났다.

운전 경비를 우라늄 토양 단위 무게당으로 환산하면 우라늄 토양 1톤당 340달러 정도로 추정되었다.

물론 이 경비는 사회적인 측면이 제외된 경비이다.

결론

우라늄과 핵분열 생성물로 오염된

토양은 화학 첨가제와 초음파를 이용하여 단시간에 방사성 물질을 제거시킬 수 있다.

화학 첨가제는 킬레이트성, 알칼리성, 산성 시약 중 산성 물질이 가장 효과적이었으며, 토양의 제염 기준은 1.3Bq/g로 설정하여 기준치 이하로 제염될 때까지 반복하였다.

우라늄 토양은 산화 환경에서 묶은 황산을 첨가함으로써 만족할 만한 수준의 제염 결과를 얻었다.

핵분열 생성물에서 Sr-90, Co-60, Cs-137과 같은 단반감기 핵종을 분리할 때는 2차 오염 물질을 적게 생성하는 염산이 더 효과적이다.

파일럿 규모 실험에서는 화학 첨가제와 열을 가하고 유동장에 초음파를 발생함으로써 미세 혼합 효과를 얻을 수 있었다.

토양 제염에 드는 경비는 처리 용량 20ton/hr의 제염 시설을 이용하여 우라늄 토양을 제염할 때 톤당 340달러가 소요되는 것으로 평가되었으며, 우라늄 광산의 재사용을 위해 드는 경비도 이에 준하는 것으로 추정된다.

중금속과 다른 방사성 물질의 제염에도 이 기술을 적용할 수 있으며, 묶은 산과 초음파를 병행하여 사용함으로써 보다 효율적인 제염 효과를 얻을 수 있다.

뿐만 아니라 현장을 순회하며 오염된 토양을 제염할 수 있도록 이동용으로 설계하였다. ☞