

방사성 세탁폐액 처리를 위한 복합공정 연구

안희진, 이인형, 김종빈, 최영우

전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

모의 방사성 세탁폐액을 제조하여 오존에 의한 세제 파괴를 확인하고 활성탄 및 이온교환수지를 이용하여 세제 및 Co, Cs 제거율을 조사하였으며 모의 방사성 세탁폐액을 오존으로 부분적으로 산화·파괴시킨후 활성탄 및 이온교환수지에 의한 흡착 및 이온교환 실험을 수행하여 오존의 세제 파괴가 방사성 물질 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 오존에 의해 세제는 75% 정도 제거될 수 있었고 활성탄으로 방사성 모의세탁폐액을 처리할 때 세제농도가 증가하면 방사성 핵종 제거율이 감소하였다. 이온교환수지로 세제를 제거할 때 성취가능 제거율은 Co의 경우 99% 이상이었으며, 세제 존재시 방사성 Co 및 Cs 제거율은 감소하며, 방사성 모의세탁폐액을 오존으로 조사후 활성탄과 이온교환수지로 방사성 핵종을 제거할 때 그 제거율은 거의 변화가 없었다. 이상과 같은 실험 결과로부터 오존으로 부분적으로 산화시켜 활성탄의 세제 제거효율을 최대화하고, 역삼투막에 의한 방사성 핵종을 제거하며 이온교환수지로 잔류 방사성 핵종을 완전히 처리할 수 있는 복합 공정을 도출하였다.

1. 서 론

원전에서 발생하는 방사성 세탁폐액은 방사능에 오염된 기기의 세염, 방사선 작업시 오염된 옷의 세탁 그리고 방사선 작업자의 샤워 등에 의하여 다량으로 발생된다. 방사성 세탁폐액은 계면활성제(약 100 ppm as COD_{Mn}), 방사성 물질, 그리고 현탁 및 용존 고형물(2,000 ppm이하) 등으로 구성된다. 이러한 세탁폐액은 방사능 농도를 환경방출 허용치 보다 낮게 희석하여 방류토록 하고 있으나 현재, 방사성물질 Zero Release 구현을 위하여 활성탄, 이온교환수지 및 막분리 등을 이용한 다양한 방사성 세탁폐액 처리공정 연구가 진행되고 있다.[1]

막분리 공정으로는 역삼투막(Reverse Osmosis Membrane)공정이 방사성 폐액처리 분야에서 주로 응용되고 있으며, 역삼투막을 이용한 물질 분리는 물질의 크기보다는 막표면과 대상물질 사이의 물리화학적 상호작용에 의해서 이루어지므로 폐액내에 있는 대부분의 방사성 핵종 및 비방사

성 염을 효율적으로 제거할 수 있다. 그러나 막표면에 계면활성제, 고형물 등이 축적되면 성능이 감소하므로 처리수에 대한 회수율이 급감하고 이에따라 염 배재율도 큰 영향을 받게 된다.[2] 이러한 단점을 보완하기 위해서 물리·화학적 방법에 의한 다양한 전처리 및 후처리 공정이 제시되고 있으며 그 대표적인 공정으로 활성탄, 이온교환수지 등이 활용되고 있다. 일반적으로 세제는 사슬이 긴 유기물질이므로 활성탄과 같은 흡착제로 제거 가능하나 활성탄 흡착용량의 변화가 예측된다.[3] 반면 Co 및 Cs 등의 방사성 핵종은 이온교환수지로 완전제거가 가능하나 세제와 같은 유기물질 존재시 성능저하가 예측되고 수돗물에 존재하는 이온까지 제거되므로 막대환양이 소요될 것이다. 따라서 흡착 및 이온교환법에 의해 방사성 세탁폐액에 의해 방사성 세탁폐액을 처리시 세제를 어떻게 제거하느냐가 성공적인 처리공정을 도출하는데 중요한 관건이 된다.[4] 오존은 강력한 산화제로서 세탁폐액 속에 존재하는 세제를 산화분해하여 방사성 물질을 제거하는 주공정의 효율을 높일 수 있을 것이다.

따라서 본 고에서는 모의 방사성 세탁폐액을 제조하여 오존에 의한 세제 파괴를 확인하고 활성탄 및 이온교환수지를 이용하여 세제 및 Co, Cs 제거율을 조사하였다. 그리고 모의 방사성 세탁폐액을 오존으로 부분적으로 산화·파괴시킨후 활성탄 및 이온교환수지에 의한 흡착 및 이온교환 실험을 수행하여 오존의 세제 파괴가 방사성 물질 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 역삼투막을 이용하여 투과수 회수율에 따른 방사성 물질 제거율을 분석하고 이를 바탕으로 오존, 활성탄, 역삼투막 및 이온교환수지를 이용하여, 방사성 세탁폐액 처리를 위한 최적의 복합공정을 개발하고자 하였다.

2. 실험물질 및 방법

2.1 모의 방사성 세탁폐액

방사성 모의세탁폐액은 다음과 같이 제조되었다. 원자력발전소에서 널리 사용되는 비이온계 계면활성제 원액(AT)을 용수에 희석하여 사용하였고, 세제원액은 비이온 계면활성제인 Alkyl Amide 가 71.4%, 음이온 계면활성제인 Sodium Alkyl Sulfonate가 약 8%, 그리고 소포제, Inhibitor 등의 성분으로 구성되어 있다. 여기서, 용수는 방사성물질을 제외한 세탁폐액의 금속·비금속 이온 함유량과 유사한 전력연구원 공급원수(수돗물)를 사용하였으며, 모의폐액의 제조시 세제원액을 정량 희석한 다음 용수와 혼합하여 계면활성제 성분이 약 0 ~ 200 ppm(as COD_{Mn}) 이 되도록 하였다. 이렇게 제조한 모의세제 용액에 Co-60 및 Cs-134 핵종을 첨가하여 농도가 10⁻⁴ μCi/cc가 되도록 하였다.

2.2 오존에 의한 산화

오존 조사량에 따른 세제 제거율은 화학적 산소요구량이 100 ppm인 세제용액을 최대 오존발생량이 20 mg/min인 범위에서 조절하여 세제 분해 실험을 수행하였다.

2.3 활성탄 및 이온교환수지에 의한 흡착

반응용액은 실험실 수도물에 무거품 비이온성 계면활성제 세제인 AT를 섞어 화학적 산소요구량이 50 ~ 200 ppm 범위가 되도록 한 후, Cs-137 과 Co-60을 섞어 방사능 농도를 각각 10^{-4} $\mu\text{Ci/cc}$ 인 모의 방사성 세탁폐액을 사용하였다. 흡착제로는 파쇄형 입상활성탄(SAMCHULLY™ LS-100), 이온교환수지로는 슬폰작용기를 가진 수소형 양이온 교환수지 IRN-77(Rohm & Haas)를 사용하였다. 흡착평형은 모의세탁폐액에 활성탄 또는 이온교환수지를 일정량 첨가하고 교반기를 이용하여 24시간 섞어준 후 필터로 분리하고 여과수의 화학적 산소요구량과 Co 및 Cs방사능 농도를 분석하였다. 또한 오존으로 세제를 조사시킨 후 활성탄 및 이온교환수지에 의한 방사능 물질 제거율을 측정하여 오존에 의한 세제 파괴가 방사성 물질의 흡착·제거에 미치는 영향을 조사하였다

2.4 역삼투막 공정

방사성물질 제거를 위한 역삼투막은 Polyamide재질로서 15 kg/cm^2 운전시 투과수량이 100 l/hr 인 Spiral-wound type의 복합막(TFC)이었다. 원수는 오존 및 활성탄으로 세제를 제거한 후 역삼투막에 공급되었으며 이때의 운전 조건은 유입압력이 $15, 20 \text{ kg/cm}^2$, 투과 Flux가 $100 \sim 110 \text{ l/hr}$ 이었고 처리수의 회수율이 70% 일때까지 순환하였다. 실험 기간 중 유속의 변화량은 거의 없었다. 방사능 분석은 역삼투막으로 처리되기 전 시료와 처리 후 투과수의 회수율에 따라 시료를 추출하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오존에 의한 세제 파괴

그림 1에 오존 주입량에 따른 모의 방사성 세탁폐액의 세제 제거율을 나타내었다. 오존의 공

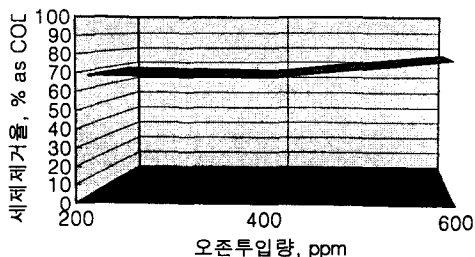


그림 1. 오존에 의한 세제제거율(세제농도 100 ppm)

급농도가 증가할수록 세제 제거율은 약간씩 상승하고 있으나 오존 공급 농도에 대한 제거율 변화량은 크지 않은 것으로 판단된다.

이것은 오존에 의해 세제가 완전히 제거되지 않고 파쇄된 유기물이 존재하는 것으로 생각되며, 폐액속의 세제 농도가 일정하지 않을 경우를 고려하면 오존 공급 농도를 세제농도와 비례하여 적절히 증감하여 사용해야 할 것으로 판단된다. 따라서 최대 제거율 75%를 유지하는 효율적인 오존 공급이 필요할 것이다.

3.2 활성탄에 의한 세제 및 방사성 핵종 제거

그림 2는 활성탄 양에 따른 세제 제거율을 보여준다. 세제농도가 화학적 산소요구량(COD_{Mn})

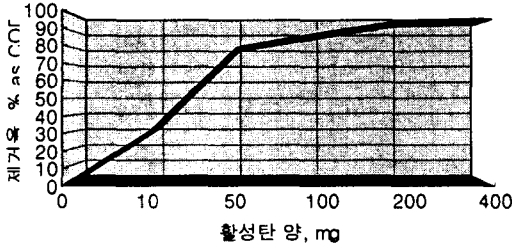


그림 2. 활성탄 양에 따른 세제 제거율

으로 65 ppm 포함된 모의세탁폐액 50 ml에서 다른 양의 활성탄을 넣은 후 평균농도를 분석하여 활성탄의 세제 제거능을 계산하였다. COD가 65 ppm인 50 ml 폐액의 경우 95% 세제 제거를 위해서 0.2 gr의 활성탄이 필요하며, 이때 세제 제거용량은 32.5 mg as COD_{Mn}/g활성탄으로 나타낼 수 있다.

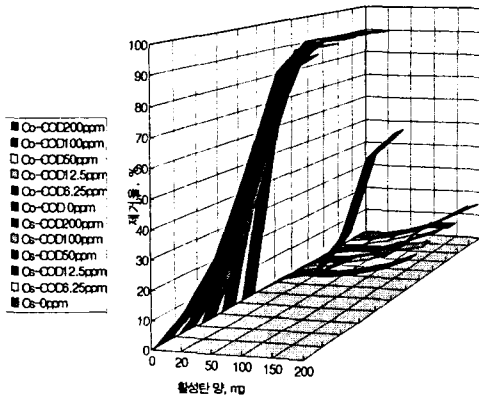


그림 3. 활성탄에 의한 방사성 핵종 제거시 세제농도 및 활성탄 양이 제거율에 미치는 영향

그림 3은 활성탄으로 방사성 핵종을 제거할 때 세제의 농도 및 활성탄 양이 방사성 핵종 제거율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 활성탄 양이 증가함에 따라 방사성 Co와 Cs의 제거율이 증가하였으며, Co가 Cs보다 더 잘 제거되었다. Co 제거율은 세제농도가 6.25 ppm as COD_{Mn}에서 최대이며, Cs제거율은 세제농도에 큰 영향을 받지 않았다. 세제농도가 높아질 때 Co제거율이 증가후 감소하는 이유는 Co는 전이 원소이므로 세제성분과 착화하는 능력이 크기 때문이나, 방사성 Cs은 세제존재와 상관없이 활성탄에 의해 제거되지 않은 이유는 Cs은 주로 이온 상태로 세제용액에 존재하기 때문일 것이다.

3.3 이온교환수지에 의한 세제 및 방사성 핵종 제거

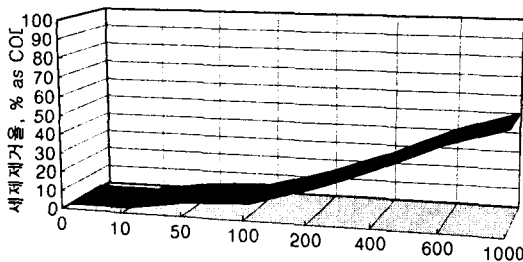


그림 4. 이온교환수지 양에 따른 세제 제거율

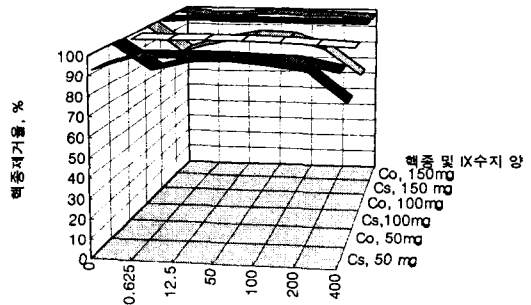


그림 5. 이온교환수지에 의한 방사성 핵종 제거시 세제 농도가 제거율에 미치는 영향

그림 4에 보여주는 바와같이 이온교환수지의 양이 증가함에 따라 세제 제거율은 높아졌다. Co는 Cs보다 더 잘 제거되었으며, 이온교환수지의 양이 증가함에 따라서 방사성 Co와 Cs 제거율은 증가하였다. 그림 5는 이온교환수지로 방사성 핵종을 제거할 때 세제의 농도가 미치는 영향을 보여준다. 수용액에 세제가 존재하지 않을 때 방사성 Co 및 Cs는 90% 이상 제거되었으나, 세제가 존재할 경우 활성탄과 유사하게 방사성 Co 제거율은 세제농도가 30 ppm as COD_{Mn}까지는 증가하나 그 이상에서는 감소한다. 반면 Cs는 세제용액에서 이온상태로 존재하므로 세제농도에 별다른 영향을 받지 않는다.

3.3 오존에 의한 세제의 부분적 산화가 방사성물질 제거에 미치는 영향

그림 6, 7은 모의세탁폐액을 오존으로 반응시키기 전·후의 활성탄 및 이온교환수지에 의한 방사성 핵종 제거율을 보여주고 있다. 사슬이 긴 유기물인 세제가 오존에 노출되면 부분적으로 산화되어 CO₂ 또는 사슬이 짧은 유기물로 바뀔 것이다. 오존 산화에 의한 화학적 산소요구량은 100 ppm에서 25 ppm으로 감소하였으나 활성탄 및 이온교환수지에 의한 방사성물질 제거는 오존 산화와 무관하게 거의 변화가 없었다.

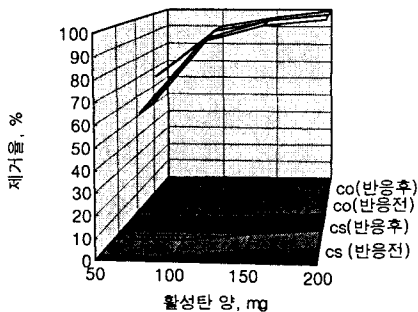


그림 6. 활성탄에 의한 오존반응 전·후의 방사성 핵종 제거율 변화

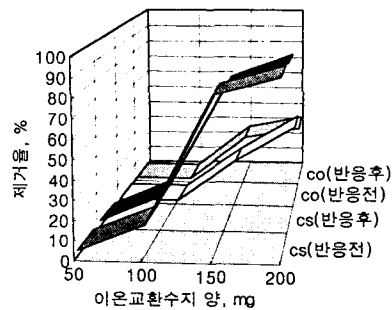


그림 7. 이온교환수지에 의한 오존반응 전·후의 방사성 핵종 제거율 변화

3.4 역삼투막에 의한 방사성 물질 제거

그림 8에서 알 수 있듯이 운전압력에 무관하게 93% 이상의 방사성 물질 제거율을 보여 주고 있다. 그러나 투과수의 회수율이 증가할 수록 제거율이 감소하는 경향을 나타내었으며 특히 20 kg/cm² 운전시 보다 15 kg/cm² 운전에서 투과수 회수율이 50% 이상이 되면 Co 제거율이 급감하였다. 따라서 회수율 증가에 큰 영향을 받지 않고 초기 제거율을 유지하기 위해 정상운전보다 높은 20 kg/cm² 압력으로 운전하여야 할 것으로 판단된다.

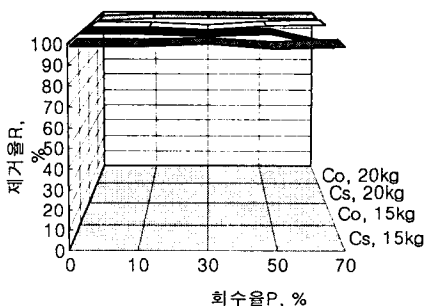


그림 8. 역삼투막에 의한 투과수 회수율에 따른 방사성 핵종 제거율 변화

4. 요약 및 결론

오존에 의해 세제는 75% 정도 제거될 수 있었고 활성탄으로 방사성 모의세탁폐액을 처리할 때 세제농도가 증가하면 방사성 핵종 제거율이 감소하였다. 이러한 경향은 방사성 Co가 Cs보다 훨씬 더 높았으며, 그 이유는 Co가 세제와 착화하는 능력이 Cs보다 크기 때문일 것이다. 이온교환수지로 세제를 제거할 때 성취가능 제거율은 Co의 경우 99% 이상이었으며, 세제 존재시 방사성 Co 및 Cs 제거율은 감소하며, 방사성 모의세탁폐액을 오존으로 조사후 활성탄과 이온교환수지로 방사성 핵종을 제거할 때 그 제거율은 거의 변화가 없었다. 따라서 방사성 세탁폐액을 처리하는 최적공정은 오존을 이용하여 세제를 부분적으로 분해시켜 활성탄의 세제 제거 효율을 최대화하고, 역삼투막으로 방사성 핵종을 제거한 후 이온교환수지로 잔류 방사성 핵종을 처리하는 그림 9와 같은 복합공정일 것이다.

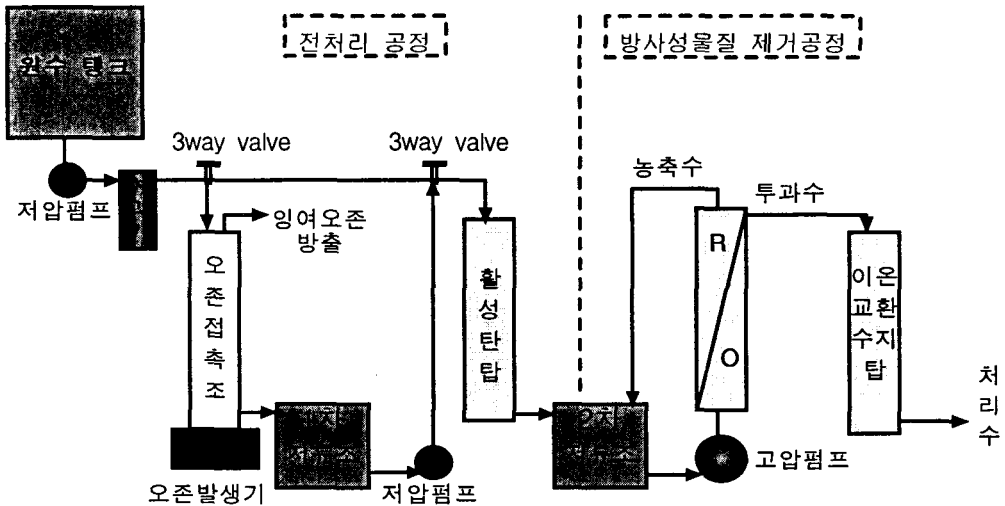


그림 9. 방사성 세탁폐액 처리를 위한 복합공정 System

참고문헌

1. A. O. Hobbs, and P. E. Raleigh, "Review of LWR Experience with Membrane Technology", Proceedings of Waste Management '84, Univ. of Arizona, Tucson AZ, 1984.
2. M. Kikuchi, Y. Sugimoto, et al., "Development of A Laundry Waste Treatment System", Nuc. Eng. and Des., 44 413-420, 1977.
3. 眞田雄三 外 3人 共著, "活性炭 基礎와 應用", 請談社 譯編, 1996
4. I. H. Rhee, "Effects of Electrolyte Composition and Specific Adsorption on Cation Exchange", Ph. D. Thesis, Pittsburgh, Pennsylvania, 1996.