

투과증발법에 의한 방사성폐액의 감용

강영호·권선길·양영석·황성태·장인순

한국원자력연구소

(1992년 2월 10일 접수, 1992년 5월 12일 채택)

Volume Reduction of Radioactive Liquid Waste by Pervaporation Method

Young-Ho Kang, Seon-Gil Kwon, Yeong-Seok Yang, Sung-Tai Hwang and In-Soon Chang

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received February 10, 1992, Accepted May 12, 1992)

요약: 저준위 방사성 액체폐기물의 새로운 감용방법으로써 cellulose acetate막을 사용한 투과증발법의 연구가 수행되었다. 실험결과에 의하면 일반적으로 유기물의 분리에 사용되는 투과증발법은 액체폐기물의 감용을 위한 제염효과가 우수하였고, 수분의 증발속도도 저준위 방사성 액체폐기물의 감용을 위해 널리 사용되는 자연증발에 비해 현저히 빨랐다. 또한 주입용액의 조건에 따른 실험결과를 토대로 투과증발특성을 평가하였으며, 투과증발량을 증가시키기 위해 cellulose acetate막의 최적제막조건을 설정하였다.

Abstract: As a promising method for the volume reduction of the low-level liquid waste, the pervaporation process was studied using a cellulose acetate membrane. Experimental results showed that the pervaporation method, usually applied to separation of organic materials, has a good decontamination effect for the volume reduction of liquid waste and the evaporation rate of water in this process was markedly faster than that of natural evaporation method, a wide-used process for the volume reduction of liquid waste. Depending on the feed solution conditions, the pervaporation characteristics were evaluated by the experimental results and the optimum conditions for preparation of the cellulose acetate membrane were established to increase the pervaporation flux through the membrane.

1. 서론

원자력시설에서 발생하는 방사성 액체폐기물은 폐액의 준위 및 특성에 따라 극저준위, 저준위, 중준위 및 화학폐기물로 분류되어 자연증발, 이온교환, 아스팔트고화 등의 방법으로 처리되고 있다. 그중에서도 세탁폐액은 발생량은 많으나 방사성물질의 농도는 아주 낮기때문에 법적허용치의 10배이상으로 희석하여 방류할 수 있으나 "무방출(Zero Release)개념"에 따라

서 계외로 방사성물질을 배출시키지 않게하기 위해서 자연증발처리하고 있는 실정이다.

현재 원자력분야의 폐수처리분야에서 응용되는 막분리기술로는 합성세제가 포함된 방사성 폐기물의 한외여과법, 이온제거를 목적으로 한 역삼투방법이 주류를 이루고 있다[1, 2]. 그러나 이들의 방법을 적용하여 폐액을 처리할 경우, 현재 사용되는 분리막의 효율을 감안하면 완전한 방사성물질의 제거는 불가능하다. 그리고, 한국원자력연구소의 우라늄 변환시설에서

발생되는 폐액은 방사선 준위가 $\sim 10^{-5} \mu\text{Ci/cc}$ 정도의 저준위 폐액으로써, 다른 처리 방법을 채택하지 않고 lagoon에 모아서 자연증발시키고 있다. 그러나 우리나라의 기후는 계절적으로 많은 편차를 보이기 때문에 자연적으로 증발되는 수분량의 기복이 심해 다른 처리방법을 고려해야 할 것이다. 더구나 우라늄 변환시설의 폐액중에는 용존염의 함유량이 5~10%이므로 한외여과법 또는 역삼투법을 응용할 수가 없는 실정이다.

본 연구에서는 방사능 물질의 “무방출 개념”에 입각하여 방사능 물질을 전혀 제외로 방출시키지 않고, 최종적으로 처리되는 폐액의 양을 줄이기 위하여 방사성폐기물로부터 비방사성물질(물)을 손쉬운 방법으로 제거할 수 있는 방법을 개발할 목적으로 역삼투막을 사용하여 에탄올 등 유기물의 분리에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는 투과증발법의 공정을[3-6] 혼합시킨 새로운 감용(volume reduction)방법에 대한 연구를 수행하였다.

이 방법은 산업폐수의 처리에 응용하면 환경오염물질을 제외로 방출시키지 않고, 한번 사용한 물질의 상대적인 농도를 높임으로써 손쉽게 폐수중의 사용가능한 물질을 회수하여 재사용할 수도 있을 것이다.

2. 실험

2.1. 막의 제조

일정량의 Cellulose acetate(CA)를 아세톤에 용해한 후, Formamide를 가한 고분자용액을 지지천위에 일정한 두께로 casting한 다음, 일정한 시간의 증발과정을 거쳐 약 4°C 의 물에 담그면 막이 형성된다. 즉, 막의 제조공정도는 그림 1과 같이 역삼투막의 제조공정과 동일하다.

막의 제조시 분위기의 온도는 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$, 습도는 $30\sim 40\%$ 였으며, 지지천의 두께는 0.2mm, 순수한 막의 두께는 0.05mm이었다.

2.2. 투과 증발 실험

본 실험에서 사용된 개략적인 장치도는 그림 2와 같고, 투과증발본체의 상세도는 그림 3에 도시하였다. 투과증발본체는 아크릴로 제작하였

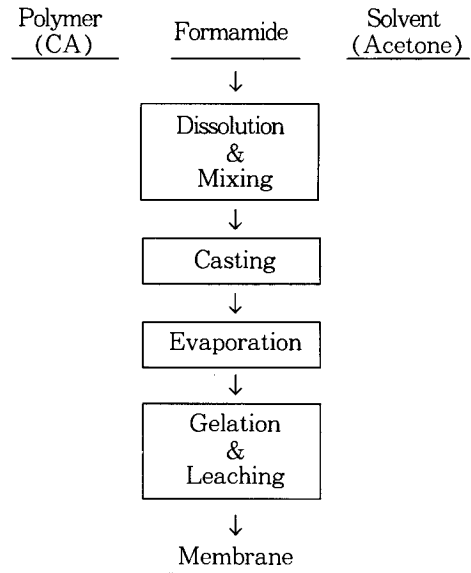


Fig. 1. Preparation process for pervaporation membrane.

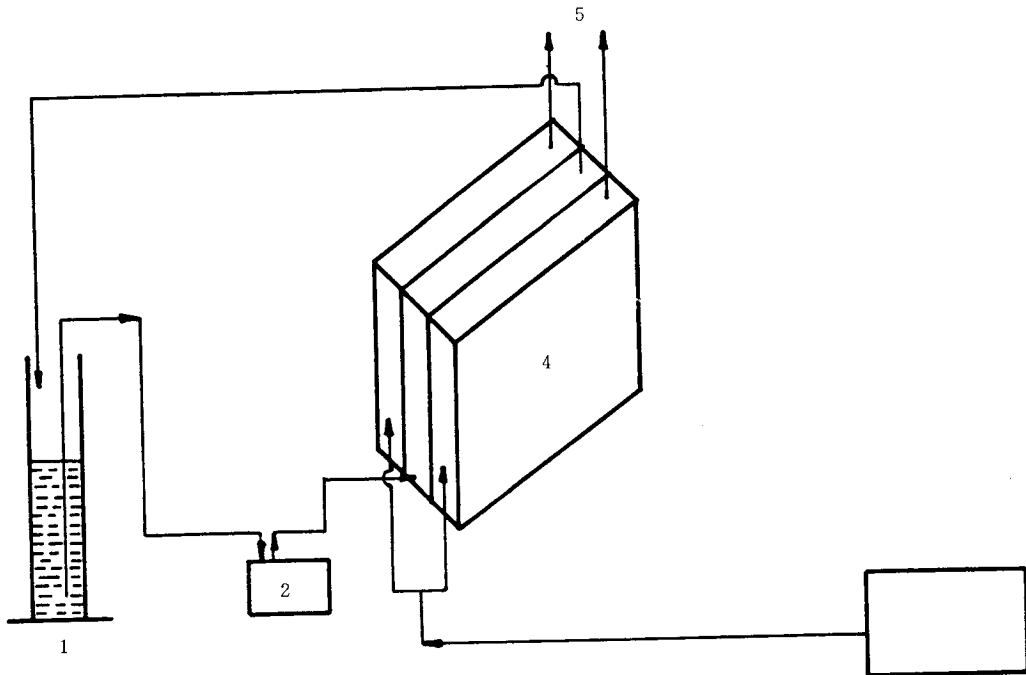
는데, 5000cm^2 ($100\text{cm} \times 50\text{cm}$)의 막이 2개 장착되며, 각각의 막은 스테인레스 망으로 보호된다. 공급액은 투과증발막의 하단부로 공급되며 본체를 통과하여 상부로 빠져 나오면서 수분을 잃게 된다. 투과된 액은 주입되는 압축공기에 의해 수분이 제거된다.

본 실험에서는 최적의 제막조건을 확립하기 위해서 고분자 용액중 고분자 성분의 농도, 겔화조의 온도, 열처리 온도의 영향을 조사하였고, 폐액중 질산 암모니움의 농도, 용액의 온도, 투과측의 공기유속 등이 투과증발량에 미치는 영향을 알아 보았으며 투과증발량은 실험후 용액의 줄어든 양으로 측정하였다.

2.3. 자연증발과 투과증발법에 의한 증발량의 비교

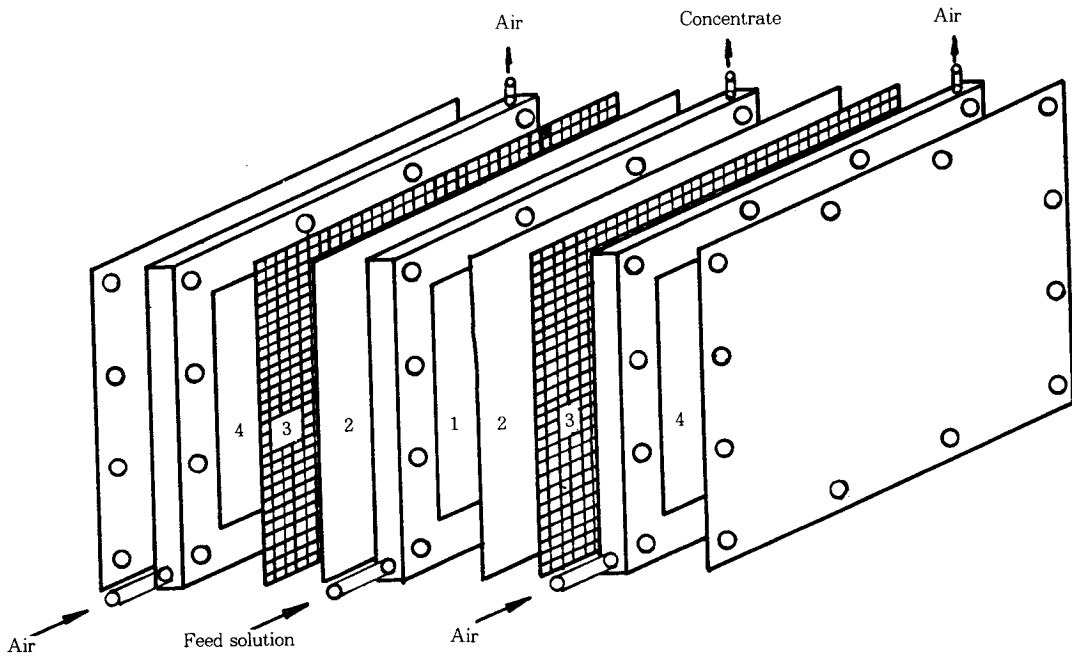
Lagoon은 액체 폐기물을 저장하면서 자연적으로 증발시키기 위한 목적으로 설치되는 장치이다. 그러나 대전지방은 연간 강수량은 평균 1,300mm 이상인데 반하여 자연증발되는 양은 1,000mm 정도로서, lagoon은 설치목적을 달성할 수 없는 자연조건을 가지고 있다.

본 실험에서 실험용 lagoon은 스테인레스스



1. Reservoir 2. Feed pump 3. Compressed air 4. Pervaporation module 5. Wet air

Fig. 2. Schematic diagram of pervaporation.



1. Feed side 2. Membrane 3. Supported sus mesh 4. Vaporation side

Fig. 3. Detail design of pervaporation module.

필로 제작하여(1,000 × 600 × H600), 일정량의 폐수를 채워넣고 자연상태에서의 증발량을 조사하였다. 실험용 lagoon은 개방상태, 상부에 유리지붕 설치, 유리지붕 설치후 물을 airtion, 유리지붕 설치후 air bubbling시키는 여러가지 조건에서 실험이 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 증발시간의 영향

고분자용액을 잘 퍼서 공기중에 방치(증발)시키면, 용매가 증발하여 막의 상부로부터 시간이 지남에 따라 서서히 고화가 시작되어 막이 형성된다. 용매가 완전히 증발하기 전에 물속에 집어 넣으면 막의 상부는 용매가 증발되어 고분자 조직이 치밀하게 되고(Dense part), 막의 하부는 용매 등 유기용매가 물속으로 빠져나와 스폰지모양(Sponge-type structure) 형태의 기층구조(Substructure)가 된다. 이러한 막에서 물의 투과되는 증발량을 지배하는 부분은 상부의 Dense part이고, 하부의 Substructure는 상부의 얇은 부분을 지지해주는 역할만 하게 된다[7].

본 실험에서 수행된 증발시간에 따른 투과증발량의 변화는 그림 4와 같다. 그림에서 보면 증발시간이 60초 이내에서는 투과증발량은 증발시간에 크게 영향을 받지만 그 이상이 되면 큰 영향은 없었다. 이것은 그림 5로써 그 이유를 설명할 수 있다.

그림 5는 막의 단면을 전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscope)으로 촬영한 것이다. 5(a)는 증발시간이 5초인 경우인데 사진에서 하부의 표면층은 아주 얇으며 막두께의 대부분을 S로 표시한 기층구조가 차지하고 있음을 알 수 있다. 그림 5(a)에서 5(b), 5(c)로 변화됨에 따라, 즉, 증발시간이 길어짐에 따라 D로 표시된 표면층의 두께가 점점 두꺼워져, 30분이 경과한 5(c)는 완전히 밀집구조만 존재하고 있음을 알 수 있다.

밀집부분을 크게 확대한 경우가 그림 6인데 고분자의 구조가 아주 치밀하게 발달되어 있음을 알 수 있고, 그림 7은 기층구조를 확대한 사진인데, 빈 공간이 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉, 수분이 막을 통과하여 투과막으로 전

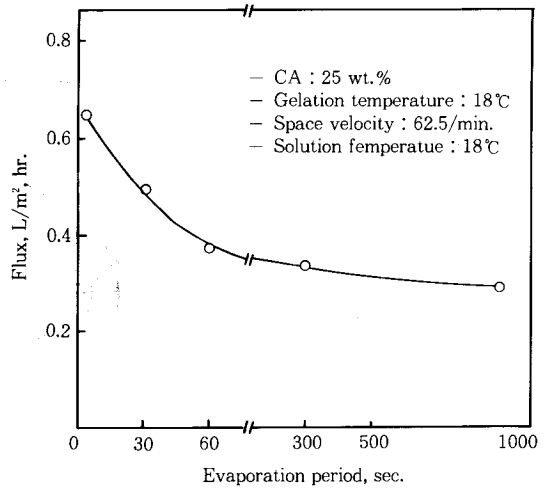
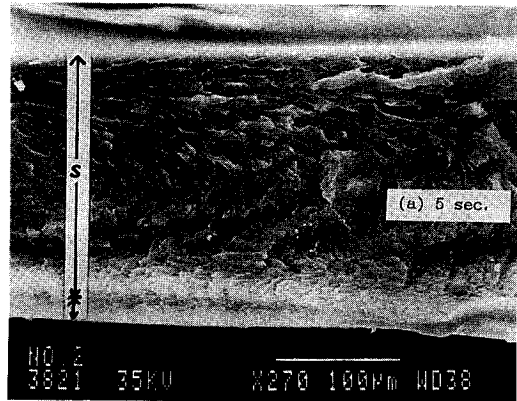
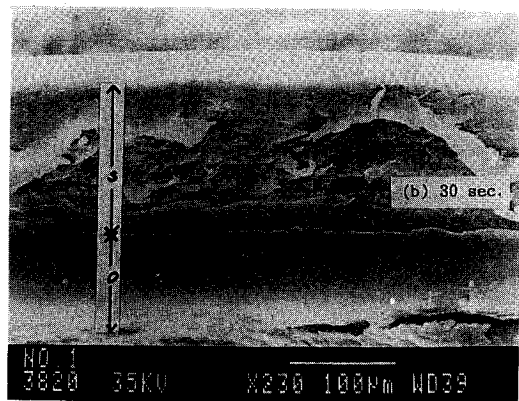


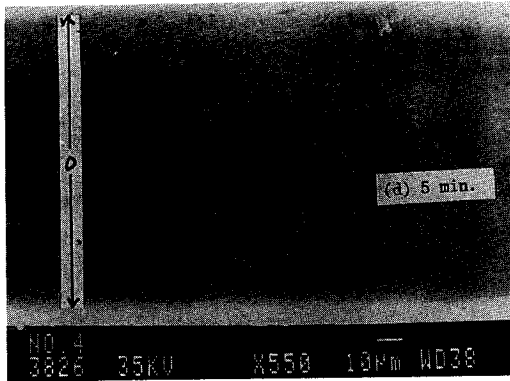
Fig. 4. Effect of evaporation period on water flux.



a) 5 sec. evaporation



b) 30 sec. evaporation



c) 5 min. evaporation

Fig. 5. SEM micrographs of cross section of CA membrane.

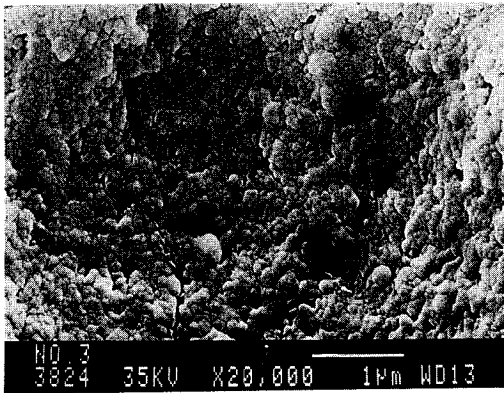


Fig. 6. Magnification of dense part.

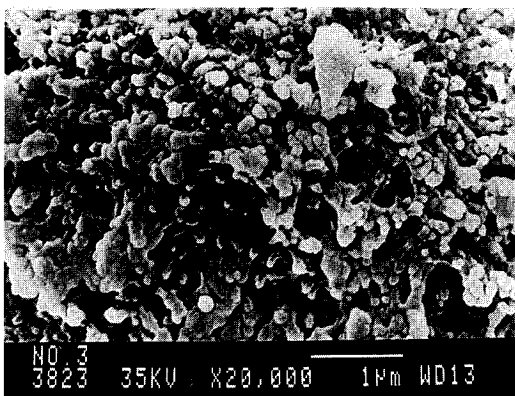


Fig. 7. Magnification of substructure.

달릴 때, 밀집부분을 통과할 때는 수분이 통과할 수 있는 통로가 좁기 때문에 시간이 많이 소요될 것이고, 기층구조에서는 쉽게 빠져 나갈 수 있을 것이다. 그러므로 증발시간이 길면 밀집부분이 두꺼워질 것이고, 투과증발량도 따라서 적어질 것임은 그림으로 설명할 수 있다.

3. 2. 고분자 농도의 영향

고분자용액의 조성 및 상태는 상전환에 의한 막의 구조형성에 중요한 영향을 주게된다. 고분자용액 중 거대고분자체의 크기는 용제와 고분자의 비가 증가함에 따라서 감소하고, 혹은 고분자용액의 온도를 높임으로써 증가한다. 일반적으로 Cellulose acetate로 역삼투막을 제조할 때의 고분자용액의 조성비는 중량비로 CA : Formamide : Acetone = 25 : 35 : 40인데, 이러한 조성비로 상온에서 용액을 casting하면 무리 없이 막을 제조할 수 있다[9]. 그러나 고분자용액 중 CA의 함량이 적으면 막의 두께가 얇아질 것이고 세공의 크기도 커져 수분의 flux가 많아질 것이다.

본 실험에서는 casting할 때의 온도를 변화시킨 결과 고분자용액 중 CA의 농도가 25% 이하에서도 pin hole이 생성되지않는 막을 제조할 수가 있었다. 즉, casting 온도를 $-5^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 로 낮추면 고분자용액의 점도가 증가되어 막의 제조가 가능하다. 만약 고분자의 농도가 25%일 경우, 상온에서 casting하면 기포 및 pin hole이 생성되어 막으로 사용할 수 없다. CA의 농도에 따른 flux는 그림 8과 같이 나타났는데, CA의 농도가 17%일 때 가장 높은 flux를 나타내었다. 17% 이상에서는 CA의 농도가 증가함에 따라서 flux가 급격히 감소하였다.

3. 3. Ammonium nitrate농도의 영향

본 실험에서는 제막조건의 실험에서 얻은 최적조건, 즉 증발시간 5초, 겔화조의 온도를 18°C 로 하고 보통의 역삼투막을 제조할 때의 CA의 농도인 25%로하여 만든 막을 사용하여 용액의 특성에 대한 실험을 수행하였다.

폐수를 투과증발막으로 처리하면 수분만 제거되고 타 이온은 막을 통과하지 못하기 때문에 시간이 경과할수록 이온 및 ammonium nitrate

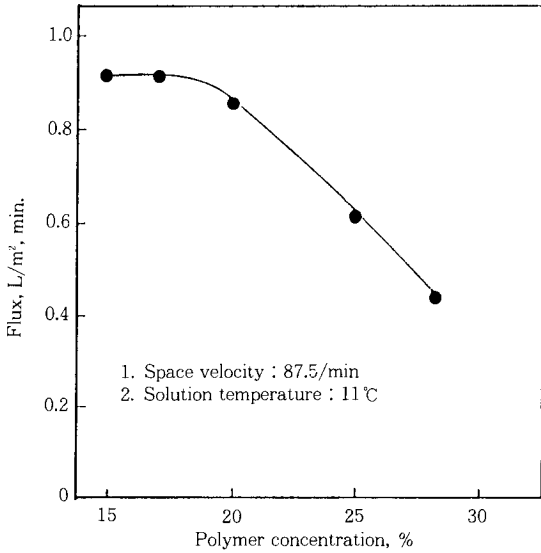


Fig. 8. Effect of polymer concentration of the water flux.

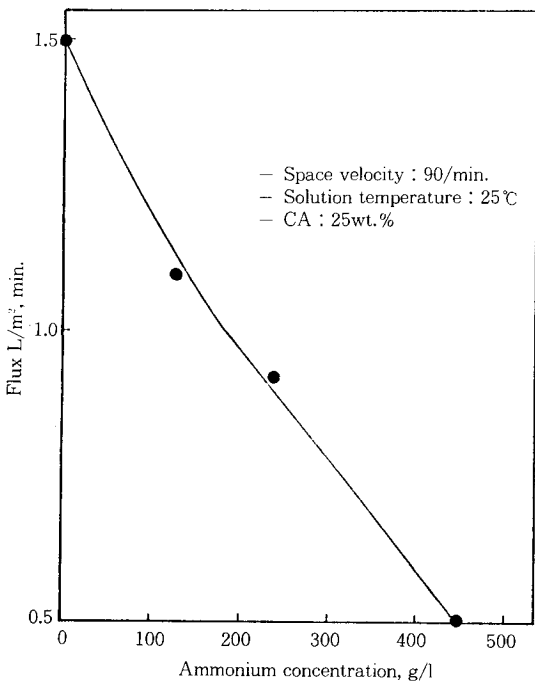


Fig. 9. Effect of ammonium nitrate concentration on the water flux.

성분은 점점 증가하게 될 것이다.

본 실험은 우라늄 변환시설의 lagoon에서 채

취한 폐수에 공업용 ammonium nitrate를 첨가하여 농도를 조절한 용액으로 투과증발실험을 수행한 결과는 그림 9와 같이 농도증가에 따라 flux는 급격히 감소하였다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, ammonium nitrate는 수용액속에 균일하게 분포되어 있으므로 용존염의 함량이 적을 때는 물분자가 막의 표면에 접촉하는 확률이 높으므로 막을 확산하는 수분의 양이 많기 때문에 증발량도 많으며, 농도가 진해질수록 막과 접촉되는 물분자의 양이 점점 줄어들기 때문에 투과증발량도 점점 줄어든다.

3. 4. 용액온도의 영향

막과 접촉되는 수용액의 온도변화와 투과증발량의 관계는 그림 10과 같이 아주 크게 나타났다. 이것은 용액의 온도가 높아지면 물분자의 활동이 활발해지기 때문이며, 따라서 막내에서 확산속도가 증가하기 때문이다.

그림에서 보면, 용액의 온도가 20 °C ~ 30 °C 범위에서는 온도증가와 더불어 flux가 급격히 증가하였으나, 그 이상으로 온도가 증가하면 flux의 증가율은 점차 둔화되는 경향을 나타내었다. 이것은 온도의 증가와 더불어 막을 통과하는 수분의 양은 증가되지만 공급되는 공기가 증발층에 존재하는 수분을 충분히 제거시키지 못하기 때문이다. 용액의 온도가 40 °C일 때 공간속도를 90/min.의 유속으로 통과시킨 공기의 상대습도는 배출시 거의 100%에 달하였으므로, 그 이상의 온도에 대해서는 실험하지 않았다.

3. 5. 공기유속의 영향

일반적으로 젖은 물체를 건조시킬 때 바람의 영향을 크게 받는다는 것은 생활주변에서 쉽게 관찰할 수 있다. 본 실험에서는 공기속도를 다음과 같이 정의하여 관계를 규명하려 하였다 [10].

$$\text{Space velocity} = \frac{\text{volume of entering at specified condition/time}}{\text{void volume of reactor}} = \text{time}^{-1}$$

공기 유속변화에 대한 투과증발량의 속도는 그림 11에서 보는 바와 같다. 이 그림에서 알수

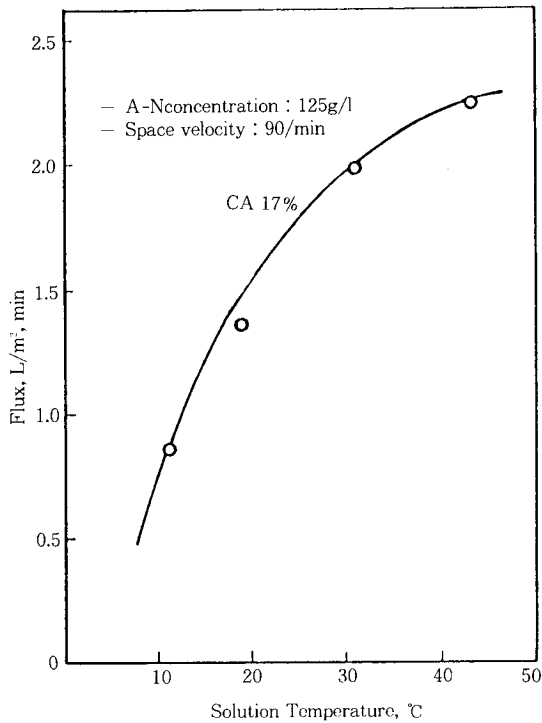


Fig. 10. Effect of temperature flux.

있듯이 flux는 공기의 유속에 선형적으로 비례하였다.

3. 6. 자연증발과 투과증발법에 의한 증발량의 비교

실험은 7월부터 11월까지 수행하였는데, 한 달간의 총 증발량은 그림 12에 나타나 있다. 그림에서 보면 공기의 상대습도가 비교적 낮고 온도가 높은 9월에 증발량이 가장 많았으며, 장마기인 7월 또는 기온이 낮은 11월에 증발량은 격감하였다. 즉, 증발량은 자연조건에 따라서 약 4배의 차이가 날 정도로 아주 민감함을 확인할 수 있었다. 또한 lagoon의 운용방법에 따라 증발량의 증감이 큰 차이를 보였다. 적용방법중 유리지붕 설치 후 air bubbling한 경우가 가장 많은 증발량을 나타냈는데, 물의 표면당 평균증발량은 $0.35 \text{ l/m}^2, \text{ hr}$ 였다. 이 결과는 본 실험에서 수행된 투과증발막에 의한 증발량과는 아주 큰 차이가 있었다. 투과증발막에 의한 수도물의 증발량은 약 $3.1 \text{ l/m}^2, \text{ hr}$ 이었는데

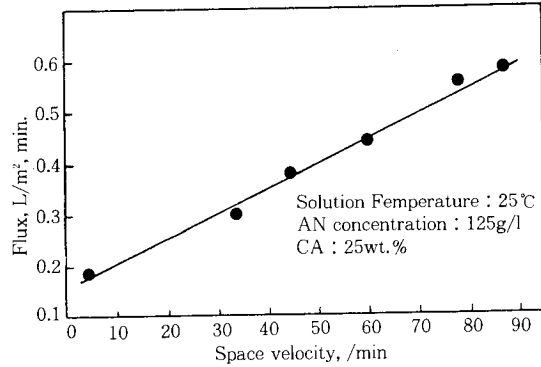


Fig. 11. Effect of space velocity the water flux.

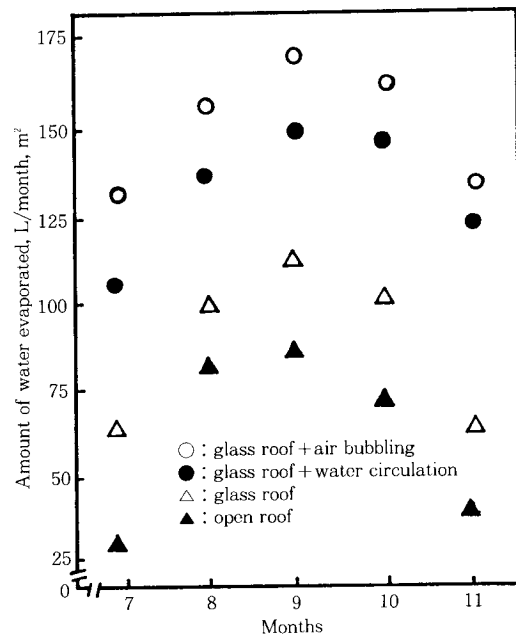


Fig. 12. Amount of water evaporated per month in 4 types of evaporators(1986).

이 결과는 lagoon에 유리지붕 설치 후 air bubbling한 결과의 약 9배, lagoon을 자연상태로 방치하였을 때의 약 15배에 해당하는 양이다.

또한 air bubbling방법은 방사성폐기물에 대하여 적용할 경우, 비말동반때문에 방사성물질의 공기중 확산을 초래할 우려가 있다. 그러나 우라늄 변환시설의 방사성준위는 $\sim 10^{-5} \mu \text{ Ci/ml}$ 인데 비하여, 투과증발법으로 처리과정중 공기중으로 배출되는 습윤공기를 드라이아이스로 냉

각시켜 포집한 결과 $\sim 10^{-15} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 로서 수도물과 같은 자연방사선(back ground) 범위에 포함되었다(참고:액체의 방사선 허용치 $\rightarrow 3 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{ml}$, 공기중 방사성 허용치 $\rightarrow 5 \times 10^{-12} \mu\text{Ci}/\text{ml}$). 즉, 자연에 방사성 물질을 전혀 방출하지 않고 (zero release) 효과적으로 방사성 액체폐기물을 처리할 수 있었다.

4. 결 론

투과증발법으로 저준위 방사성폐기물을 방사성물질을 거의 방출을 완전히 차단시키면서 폐액의 감용 효과를 얻을 수 있었는데, Cellulose acetate막을 폐액 감용을 위한 투과증발막에 이용할 경우의 최적 제막조건은 다음과 같다.

- Cellulose acetate : Formamide : Acetone = : 17 : 58 : 25
- 증발시간 : 5초
- 겔화온도 : $0 \sim 20^\circ\text{C}$
 - 제거되는 수분의 투과량은 ammonium nitrate의 농도증가에 따라 급격히 저하하였으며, 온도가 40°C 에 달할 때까지 투과량은 온도증가에 아주 큰 영향을 받았다.
 - Carrier gas인 압축공기의 유속에 투과량은 선형적으로 증가하였다.
 - 자연증발조, 또는 인위적 조작을 가한 자연증발조에 비하여 투과증발법에 의한 폐수의 감용효과가 뛰어났다.

참 고 문 헌

1. A.A. Moghissi et al, Nuclear Power Waste Technology, The American Society of Mechanical Engineers, N.Y.(1978).
2. A.A. Moghissi et al, Radioactive Waste Technology, The American Society of Mechanical Engineers, N.Y.(1986).
3. R.C. Binning, US-pat-2, 953, 502(1960).
4. H.E.A.Bruschke et al, Pervaporation membrane. Application in the chemical industry, in : S. Sourirajan and T. Matsura (Eds.), Reverse Osmosis and Ultrafiltration ACS symposium series 281, American Chemical Society, Washington D.C.(1985).
5. 김범식 등, PVA막에 의한 에탄올-물 혼합물의 투과증발분리, 한국화학공학회지, 26(5), pp. 467-472(1988).
6. 이영무, 고분자막을 통한 유기액체 혼합물의 투과증발분리, 폴리머, 13(1), pp. 3-13 (1989).
7. D.M. Bungay et al, Synthetic Membranes : Science, Engineering and Applications, D.Reidel Pu. Co.,(1986).
8. 민병렬, 화학공학특론, 한국화학공학회, pp. 24-44(1987).
9. D.R. Liyod, Materials Science of Synthetic Membranes, ACS symposium series 269, American Chemical Society, Washington D.C.(1985).
10. Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, A. Wiely International Ed. (1962).