방사성 액체폐기물 처리를 위한 흡착 기술 개발 및 실증 실험

Valentine Sergienko
Valentine Avramenko
Victor Gluschenko
Dmitry Marinin
Denis Chervonetzkiy
Institute Chemistry FEB RAS, Russia
Veniamin Zheleznov
Dalchitosorb Co., Ltd., Russia

방사성 액체 폐기물 처리를 위한 새로운 흡착 기술을 개발하기 위해서 최신의 무기 흡착제를 개발하고, 이 흡착제에 대한 평형 실험 및 칼럼 실험 특성을 고찰하였다.

몇 개의 처리 장치를 설계하여 실험을 수행하였는데, 처리 용량은 방사성 폐액의 방사능과 용존물의 농도에 따라 50~500 l/hr로 변화시켰으며, 러시아 극동 지역의 여러 기지에서 발생한 500m^{3}의 방사성 폐액에 대한 처리 실험을 96년부터 약 2년간에 걸쳐 수행하였다.

폐액의 처리전 방사능 세기는 2×10^{-4} Ci/l ~ 5×10^{-9} Ci/l이었으며, 처리된 폐액의 방사능 세기는 1~2×10^{-10} Ci/l 이하가 되도록 하였다.

또한 방사선량률을 감소시킬 수 있는 흡착제 충전 방식과 폐흡착 칼럼의 안전한 보관 및 포장에 대해서도 고려하였다.

머리말

많은 노력을 경주했음에도 불구하고 러시아 극동 지역 및 인근 해역의 방사능 오염이 계속되고 있는 실정이다.

94년 러시아 정부에 의해 발효된 방사성 폐액을 해양에 직접 투기하는 것을 금지하는 법안이 엄격하게 지켜지고 있지만, 이 금지 법안이 오염에 대한 잠재적인 위험성까지도 감소시킬 수 없다는 사실은 자명한 일이다.

현재 5,000m^3 이상의 방사성 폐액이 극동 지역의 해상 및 해변에 위치하는 저장고에 보관되고 있다.

이 폐액들의 발생원은 원자로 냉각재, 사용후 연료 저장수, 잠수함 보수시 발생하는 폐기물 등으로 구성되어 있으며, 폐액의 총방사능은 약 300 ~ 400 Ci이다.

총방사능이 높은 편은 아니지만 문제는 오염 물질들이 환경으로 쉽게 이동할 수 있는 형태로 존재하기 때문에 위험성이 크다는 것이다.

방사성 폐액 내에 존재하는 주요 핵종은 장반감기 핵종인 Cs-134/137 및 Sr-90이다.

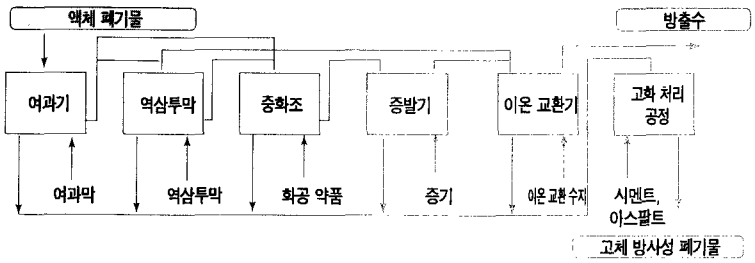
현재 저준위 방사성 폐액 처리 문제를 해결하기 위해 접근하는 방식은 매우 다양하다.

그러나 생태학적인 안전성, 경제적 타당성, 기술적 신뢰성 등을 동시에 만족시킬 수 있는 방법은 없다.

불행하게도 저준위 방사성 폐액 처리에 있어서 가장 큰 문제점은 경제성에 있다.

또한 효율적이고 환경적으로 안전하며 경제성이 뛰어난 저준위 방사성 폐액 처리 기술을 지속적으로 개발하려 하는 것은 러시아의 극동 지역에만 국한된 급한 사안이 아니다.

본고에서는 상용 규모의 저준위



〈그림 1〉 전형적인 방사성 폐액 처리 공정

방사성 폐액 처리용 흡착 기술 개발 및 시험에 관해 기술하고자 한다.

결과 및 고찰

〈그림 1〉에서 볼 수 있듯이 방사성 폐액의 처리에 이용되는 전형적인 방법은 염함유 용액을 정화하는 데 주로 사용하는 물리·화학적 방법들의 조합이다.

그러면 이러한 전형적인 방법의 단점은 무엇일까?

그리고 왜 이러한 방법이 현재의 요구 조건을 만족시킬 수 없으며, 왜 우리는 저준위 방사성 폐액 처리 문제를 해결하기 위한 새로운 방법을 찾기 위해 노력해야 하는가?

이에 대한 답변을 요약하면 다음과 같다.

① 전형적인 방법은 운전이 어렵고 다단계 공정이며 엄격한 제어 및 조절이 필요하다.

이로 인해 설비를 운전하고 보수하는 데 상당수의 숙련된 기술자, 기능공 및 작업자가 필요하다.

② 조성이 매우 다양한 폐기물을 처리하기 위해 공정 변수를 쉽게 조절할 수 있는 시스템을 만드는 것이 매우 어렵다.

또한 소량의 방사성 폐액 처리에 유용한 소규모 이동형 설비를 제작하기가 용이하지 않다.

③ 전형적인 방법은 화학 약품, 이온 교환 수지, 역삼투막 등 다량의 재료가 필요하고, 가장 불리한 점은 에너지 소비가 많다는 것이다.

예를 들자면 폐액 1톤을 처리하는 데 300~400 리터의 액체 연료가 필요하다.

④ 전형적인 방법의 초기 자본비가 매우 높다.

예를 들면 일본의 재정 지원하에 소련의 McDermott사에서 제작한 해상 플랜트용 처리 설비의 설치비는 25백만달러 이상이다.

⑤ 전형적인 방법은 고화 드럼, 폐흡착제 및 이온 교환 수지, 막 등 상당량의 2차 폐기물을 발생시킨다.

자료에 의하면 해상 플랜트에서 발생하는 800톤의 방사성 폐액을 처리하는 데 발생하는 고화 드럼 수는 282개이며 이것의 총부피는 56m^3에 달한다.

⑥ 일반적으로 공장 설비 수명은 20~25년이다. 또한 이 설비를 건설하는 데는 수천톤의 철강이 필요하며 이 철강들은 방사능에 오염될 것이다.

해상 플랜트의 규모는 현대식 잠수함(사하중이 약 5,000톤)보다 작지만 같은 문제에 직면하게 된다.

위와 같은 단점들이 저준위 방사성 폐액 처리를 위한 새로운 공정 개발의 필요성을 야기시킨다.

새로운 기술은 위에서 언급한 6가지 단점을 보완할 수 있어야 한다.

최근에 수행된 선택성이 매우 큰 흡착제에 대한 기초 연구 결과는 새로운 기술 개발의 가능성을 보여주고 있다.

우리는 새로운 형태의 흡착제의 합성 방법을 개발하고 생산 공정을 설치하였다.

생산 공정의 규모는 상용 규모의 시험을 수행하기에 충분한 규모이다.

새로운 흡착제는 최대 입자 직경이 1 mm인 그래뉼형과 단독으로 또는 직조하여 사용할 수 있는 섬유형 흡착제로 제조될 수 있다.

그래뉼형 흡착제를 제조하는 데는 천연 또는 합성 제올라이트가 원료로 사용되었고, 섬유형 흡착제를 제조하는 데는 탄소 섬유와 합성 섬유가 사용되었다.

그래뉼형의 흡착제는 ZP, ZF, ZM, ZPM 등으로 구분하였고, 섬유

〈표 1〉 여러 흡착제에 대한 분배 계수(K_d)와 상대적 선택도 계수(K_s) 비교

흡착제/이온 교환 수지	K_d(mL/g) Ca-17 mg/l Sr-40 mg/l 염농도-1 g/l	K_s(mL/g) Ca-17 mg/l Sr-40 mg/l 염농도-1 g/l	K_s(mL/g) Ca-85 mg/l Sr-35 mg/l 염농도-5 g/l
IE-911 (UOP, Des, Plaines, IL)	70000	112000	1200
IE-96 (UOP, Des, Plaines, IL)	21060	15200	7000
TIE-96 (UOP, Des, Plaines, IL)	26000	11100	2600
Sodium titanate (Alliied Signal Des Plaines, IL)	58000	14000	3500
Clinoptilolate(USA)	6000	34700	29000
ZP	1000	13300	11200
FP	800	20000	20000
FM	640	37000	38000
Amberlite (Ion exchanger, USA)	〉500000	50000	〈 C_{Ca} 〉≈0
Duolite (Ion exchanger, USA)	310000	45000	6000

형 흡착제는 FP, FF, FM, FMM 등으로 명명되었다.

흡착제 이름의 두 번째 문자 P는 Sr -90에 선택성이 있다는 뜻이고, F는 Cs-134 및 137에 선택성이 있다는 의미이다.

흡착제나 이온 교환 수지의 성능을 평가하는 데 두개의 변수를 사용한다는 것은 주지의 사실이다.

그 중 하나는 분배 계수(K_d)인데 이것은 평형 실험을 통해 측정되며 용액 내에 존재하는 특정 이온에 대한 제거능에 대한 정보를 제공한다.

분배 계수는 다음처럼 정의된다.

$$K_d = \{(C_0-C_1)/C_1\}\ V/m$$

여기서 C_0와 C_1은 용액 내에 존재하는 특정 이온의 최초 및 최종 농도이며, V는 용액의 부피, m은 흡착제의 건조 무게를 나타낸다.

K_d는 평형 상태에서의 용액의 조성 및 실험 조건에 따라 달라진다.

두 번째 중요한 변수는 상대적 선택도 계수 K_s이며 다음과 같이 표현된다.

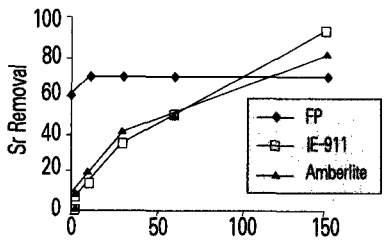
$$K_s = K_d \cdot C_m,$$

여기서 C_m은 흡착 대상 이온의 최종 농도이다.

즉 K_s는 용액 내에 여러 이온이 존재할 때 어떤 흡착제의 특정 이온에 대한 선택적 제거 능력을 나타내는 지표이다.

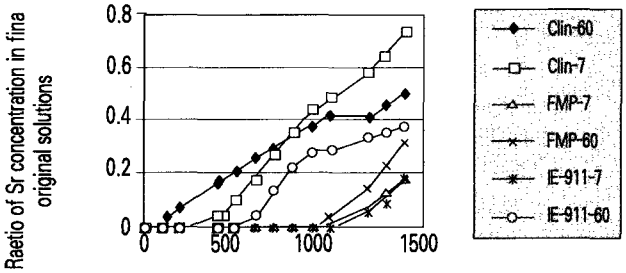
〈표 1〉은 본 연구에서 개발된 흡착제와 다른 흡착제에 대한 실험실 규모의 실험 결과를 나타내고 있다.

높은 K_s값은 적절한 흡착제를 이용하여 조성이 복잡한 다양한 폐액 내에 존재하는 Sr-90, Cs-134,137, Co-60, Mn-54 등을 선택적으로 분리해 낼 수 있다는 의미를 갖는다.

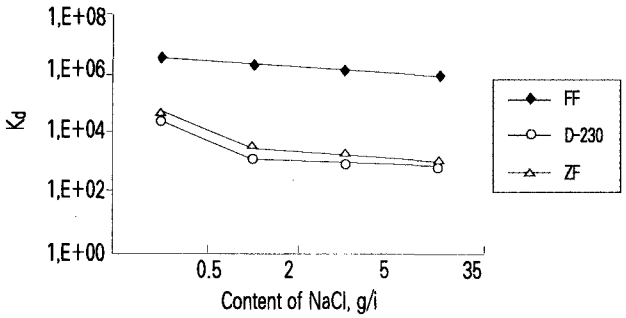


주 : 초기 농도 : Ca-45 mg/l, Sr-43 mg/l

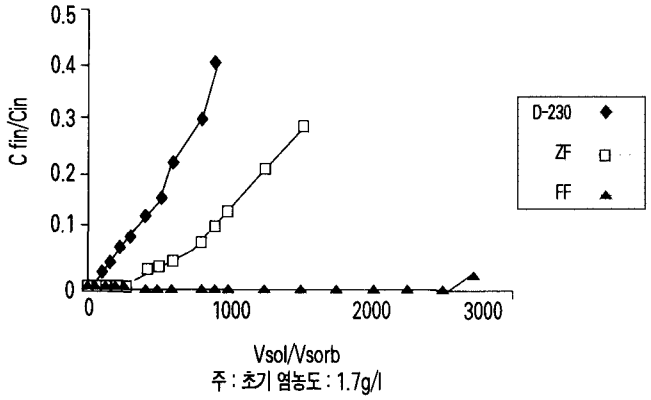
〈그림 2〉 흡착제 종류별 Sre 제거 속도



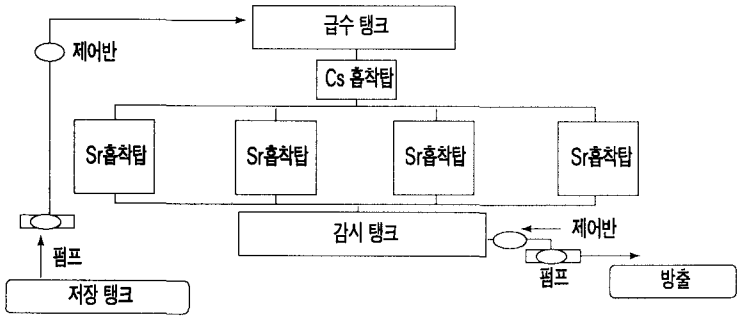
〈그림 3〉 흡착제 종류별 Sr 제거 능력 비교



〈그림 4〉 폐액 내 염농도에 따른 분배 계수 변화



〈그림 5〉 흡착제별 Cs 제거 능력 비교



〈그림 6〉 실증 설비 공정 개략도

〈그림 2~5〉는 흡착제의 반응 속도 및 칼럼 실험 특성을 보여주고 있는데, 새롭게 개발된 흡착제들이 기존의 것들보다 우수하다는 것과 수분 내에 방사성 핵종을 제거할 수 있다는 것을 알 수 있다.

지금까지 가장 잘 알려진 흡착제나 이온 교환 수지는 같은 방사성 핵종을 제거하는 데 수시간이 걸린다.

1. 실증 설비 제작 및 시험

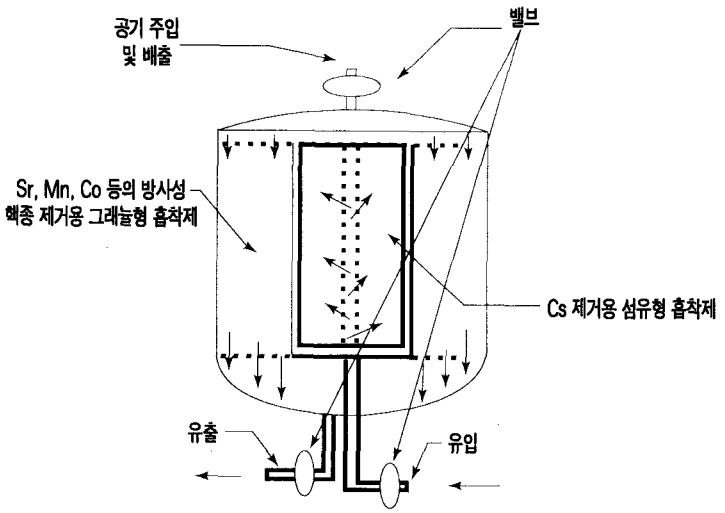
〈그림 6〉에 도시되어 있는 바와 같이 실증용 상용 설비는 급수 펌프, 유입 탱크, 세슘 제거용 흡착탑 1개, 스토론튬, 코발트, 망간 제거용 흡착탑 4개, 그리고 처리수 저장 탱크로 구성되어 있다.

유입 탱크는 흡착탑보다 높은 위치에 설치하여 중력에 의해 유량이 형성되도록 하였다.

모든 흡착탑은 흡착제가 소진되면 교체되어야 한다.

세슘 제거용 흡착탑에는 세 종류의 섬유형 흡착제 500g을 충진하였는데, 이 흡착탑은 폐액 내에 존재하는 세슘 농도에 따라 25~50톤의 저준위 방사성 폐액을 처리할 수 있도록 설계되었다.

스토론튬 제거용 흡착탑에는 세 종류의 그래뉼형 흡착제 150kg과 1종류의 섬유형 흡착제 0.5kg을 충진하였고, 이 탑은 저준위 방사성 폐액 250~300톤을 처리할 수 있도록 설계되었다.



〈그림 7〉 상용 규모 설비 개념도

〈표 2〉 방사성 폐액의 화학적 및 방사화학적 초기 특성과 ZF 및 ZP흡착제를 이용해 처리한 처리수의 특성 비교

		처리전 방사성 폐액	처리된 방사성 폐액
방사성 핵종 조성 (Ci/l)	Cs^{137}	$3.5\ 10^{-7}$	$<1.7\ 10^{-10}$
	Co^{60}	$1.5\ 10^{-8}$	$<1.0\ 10^{-10}$
	Mn^{54}	$1.1\ 10^{-8}$	$<1.0\ 10^{-10}$
	Sr^{90}	$1.1\ 10^{-7}$	$<1.0\ 10^{-10}$
비방사성 원소 조성 (mg/l)	Fe	0.31	0.005
	Co	0.04	–
	Ni	0.21	–
	Mn	7.04	–
	Ca	49	42
	Mg	118	111
	K	84	80
	Na	1530	1500

이 실증 설비의 처리 용량은 100 l/h이다.

폐흡착탑은 고체 방사성 폐기물로서 수 년 동안 저장될 수 있을 것이다.

이러한 이유로 방사선에 의한 환경 오염을 방지하기 위하여 흡착탑은 내부식성강을 이용하여 제작하였다.

실증 시설을 이용하여 96년 3월 5일부터 4월 30일 사이에 총 90톤 이상의 방사성 폐액을 처리하였는데, 폐액의 초기 농도는 10^{-8}~10^{-6} Ci/l 이었고 총 염농도는 1.2~1.7 g/l이었으며 처리수의 비방능은 2×10^{-10} Ci/l 이하였다.

실험 기간중에 흡착제의 흡착능은 약 60~70 %가 소진되었다.

세슘 제거용 흡착탑은 3번 교체되었고 스토론튬 제거용 흡착탑은 교체되지 않았다.

처리된 폐액과 발생한 고체 폐기물의 부피비는 450 이상인 것으로 나타났다.

2. 상용 설비 제작 및 시험

실증 실험을 통해 얻은 경험은 상용 설비의 설계·제작 및 시험에 유용하게 이용되었다.

상용 설비는 〈그림 7〉처럼 한 개의 흡착탑 안에 세슘 및 스토론튬 제거용 흡착제가 동시에 충진될 수 있는 흡착 모듈로 구성되었다.

흡착 모듈을 이렇게 설계한 이유는 두 가지 흡착제를 동시에 충진할 수 있는 흡착탑이(이하 복합형 흡착탑) 분리된 흡착탑에 비해 더 간단하고 신뢰성이 크다는 것과 설비의 방사선 안전성을 증진시킬 수 있기 때문이다.

만약 복합형 흡착탑이 이용된다면, 〈그림 7〉과 같이 세슘 흡착제가 흡착탑의 중심부에 위치하기 때문에 방사성 세슘에서 방출되는 감마선이 세슘 흡착제를 둘러싸고 있는 스토론튬 제거용 그래늘형 흡착제에 의해 흡수될 것이다.

예를 들어 본 실험에서 사용된 실증 설비를 이용하여 35톤의 방사성 폐액을 처리했을 때 세슘 제거용 흡착제에서 방출되는 감마선은 350 mR/h에 달하였다.

그러나 새롭게 설계된 상용 설비를 이용하여 64톤의 폐액을 처리했음에도 흡착탑 표면에서 발생하는 방사

선은 30배 이상이 낮은 7~10 mR/h에 지나지 않았다.

복합형 흡착탑에 충진된 흡착제는 3종류의 섬유형 흡착제 1.5kg과 4종류의 그래뉼형 흡착제 190kg이었다.

기술적인 변수들을 최적화하고 상세한 설계 변수를 도출하기 위해서 수행된 실증 실험에는 64톤의 방사성 폐액이 처리되었는데, 폐액의 총 염농도는 1.3 ~ 1.4 g/l이었고 초기 방사능 농도는 10^{6} ~ 10^{-8} Ci/l이었다.

실험 기간중 처리수의 총 비방사능은 2×10^{-11} ~ 1×10^{-10} Ci/l으로 나타났는데, 이 수치는 러시아 및 국제법에서 명시된 요구치보다 훨씬 낮은 값이다.

〈표 2〉는 실험에 사용된 폐액의 최초 및 최종 농도를 알아보기 위해 화학 분석 및 방사화학 분석을 수행한 결과를 나타내고 있다.

적절한 처리 속도를 결정하기 위해 처리 속도를 300~800 l/h로 변화시키면서 실험을 수행하였는데, 폐액의 염농도가 평균치일 때 적절한 처리 속도는 500 l/h로 나타났으며, 복합형 흡착탑 1개로 처리할 수 있는 저준위 방사성 폐액의 부피는 200~300톤으로 계산되었다.

산업용 설비의 구비 조건을 고려해서 두 개의 복합형 흡착탑을 설계·제작하여 특별히 고안된 지지대 위에 설치하였다.

두 개의 흡착탑을 사용하면 설비의 신뢰도를 높일 수 있고 흡착제를 더 효율적으로 이용할 수 있다.

두 개의 흡착탑은 운전원의 선택에 따라 병렬 또는 직렬로 운전될 수 있으며, 병렬로 운전시 일일 처리 용량이 60톤이 된다.

직렬로 운전시에는 첫 번째 흡착탑은 핵종 제거용으로, 두 번째 것은 추가 정화용으로 이용될 수 있다.

운전중에 운전원의 선택에 의해 두 개의 흡착탑의 역할을 서로 바꿀 수 있다.

이 산업용 설비는 총 염농도가 2 g/l인 폐액을 하루에 12~14톤 정도 처리할 수 있도록 설계되었다.

처리수의 비방사능이 10^{10}~10^{-11} Ci/l 이 되도록 처리할 때 해상 플랜트에 적절한 처리 용량은 30~35톤이지만 처리된 폐액과 발생한 고체 폐기물의 부피비는(이하 LRW/SRW 부피비) 30배 작아져야 한다.

이론적으로 새로 개발된 산업용 설비를 적용할 경우 LRW/SRW 부피비는 염농도가 1~1.5 g/l일 때는 1,000 정도이고, 25~30g/l일 때는 100 정도로 예상된다.

이러한 수치는 98년도에 염농도 1.7 ~ 26 g/l, 초기 방사능 10^{-4} ~ 10^{-7} Ci/l인 여러 폐액을 이용한 실험을 통해 확인되었다.

흡착제가 소진된 후에는 흡착탑 안에 남아있는 폐액은 급수 탱크로 배출시킨다.

폐흡착탑은 밀봉하여 특수 저장용기에 넣고 여백을 콘크리트로 채운다. 그리고 이 저장 용기는 최종 처분장에 처분되어야 한다.

폐흡착제에 방사성 핵종이 화학적으로 결합되었다는 것과 6mm 두께의 내부식성강으로 만들어진 흡착탑, 그리고 특수 저장 용기에 의한 차폐 등을 고려할 때 처분 환경에서 300~350년 동안 안정성을 유지할 것으로 예측된다.

결 론

본 연구는 저준위 방사성 폐액 내에 존재하는 Cs-134/137, Sr-90, Mn-54 및 Co-60의 선택적 흡착성이 있는 새로운 흡착제에 대한 상용화 가능성을 입증하기 위해 수행되었다.

실험실 및 상용 규모의 실험을 통해 본 연구에서 개발된 흡착제 및 공정이 기존의 러시아와 기타 국가에서 생산하고 있는 것들보다 뛰어난 성능을 갖고 있음이 밝혀졌다.

이동형 파일럿 설비와 상용 규모 설비에 대한 테스트를 통해 본 설비의 운전 용이성, 고효율성, 신뢰성을 입증할 수 있었다.

향후에는 엔지니어링 측면의 사양을 완벽하게 개발하고, 설비와 흡착제의 연속 제조 공정을 구성할 것이며, 원격 운전이 가능한 이동형 설비를 설계·제작한 후 시험할 예정이다.