

방사성 슬러리 함유 폐액의 여과처리를 위한 응집제 효과 연구

Study on the Influence of Flocculants During Filtration of Radioactive Slurry Waste

정경환, 이동규, 김희령, 박승국, 정기정
한국원자력연구소

요 약

TRIGA Mark - II & III 연구로의 운영과정에서 발생된 방사성 슬러리 함유폐액에 대하여 음이온, 양이온, 그리고 비이온 응집제를 첨가하였을 때의 여과 효과를 실험실 규모의 진공여과 장치로 연구하였다. 여과 실험 자료를 이용하여 Darcy's Law에서 유도된 여과 케익 저항 값을 산출하였다. 응집제 사용으로 케익 저항값의 개선은 있었지만, 수분함량은 증가하였다. 각각의 응집제 사용에 따른 침전율, 여과 케익의 수분함량, 그리고 여과 케익 저항 값을 비교한 결과 음이온 응집제 12 ~ 16 ppm/ℓ waste를 사용하였을 경우가 가장 효과적인 것으로 나타났다.

Abstract - The influence of cationic, anionic and nonionic flocculants on filtration of radioactive slurry liquid waste, produced during the operation of TRIGA Mark-II&III research reactor, has been investigated in a laboratory-scale vacuum filtration unit. The filtration data has been used to obtain the cake parameters from an integrated form of Darcy's law. Test results show that the flocculated filter cake generally contains higher residual water than the unflocculated one. A critical concentration of anionic flocculant is 12 ~ 16 ppm/ℓ at which minimum cake moisture and maximum filtration rate(minimum specific cake resistance) can be achieved.

1. 서 론

서울에 구 한국원자력연구소의 TRIGA Mark-II&III 연구용 원자로는 방사성동위원소의 생산을 통해 의료용 진단시약과 치료시약을 개발함으로써 국민건강 증진에 크게 기여를 하여왔으며, 원자력 전문인력 양성, 교육훈련 등 원자력 기술발전에도 크게 기여를 하였다. 그러나 연구용 원자로의 운영과 동위원소 생산, 그리고 연구로를 이용한 응용연구, 이와 관련한 각종 실험실 내에서의 실험활동 등은 다양한 액체폐기물의 발생을 필연적으로 동반하게 되는데, 여기에는 슬러지를 함유한 액체폐기물도 상당량 발생되어 왔다. 이제 지난 30여년간의 운영으로 연구용 원자로는 수명을 다하게 되었고, 또한 30MW급 다목적 연구로인 하나로가 대전에서 준공과 가동에 들어감으로서, Triga Mark II와 III 연구로는 폐로의 길을 걷게 되었으며, 그 일환으로 폐기물 저장탱크 내에 축적된 슬러지 함유 폐액의 효과적인 처리가 필요하게 되었다.

응결과 응집에 의한 화학적 처리는 슬러지 제거의 전처리 공정으로서, 저준위 방사성 폐기물의 처리 공정으로 많은 원자력 시설에서 채택하여 이용하고 있다⁽¹⁾. 화학적 처리는 선택된 응결제를 방사성 액체 폐기물의 현탁액에 투입함으로써 미세 입자를 침전 가능 크기의 입자로 성장시키는 데 도움을 주면서, 동시에 핵분열 생성물도 흡착이나 구조적 결합 등으로 함께 침전이 되게 함으로서 액상 내의 방사능 농도를 낮게 한다. 또한, 화학적 처리로 슬러지 폐액의 밀도변화와 입자간의 거리가 변하게 되어 여과시 형성되는 케익의 압축성과 배수특성이 바뀌게 된다. 응결과 응집 그리고 침전을 이용한 화학적 처리는 많은 양의 저준위 액체 폐기물의 방사능 농도를 법적 허용치 이하로 낮추어 환경으로의 방출을 가능하게 하여, 결국 소량의 불용성 슬러지 내로 방사성 핵종을 농축시킨다.

방사성 슬러지를 탈수시키는 목적은 슬러지 내의 수분을 최대한 분리함으로써 처리해야할 슬러지 양을 최대한 감소시키기 위함이다. 방사성 슬러지로부터 탈수된 방사성 폐액은 액체폐기물 처리계통으로, 그리고 농축된 슬러지는 건조(또는 고화) 후 적절한 용기에 담아 처리한다. 대부분의 설비는 슬러지를 침전 시켜 상등액을 제거시키고, 남아있는 슬러지를 좀더 농축시키기 위하여 여과를 수행함으로써 처리 해야하는 부피를 감소시킨다. 슬러지 양의 감소는 건조(또는 고화) 계통의 운전시간이 줄어들어 경제적

이다. 슬러지의 여과를 더 효과적으로 수행하기 위하여 가압이나 진공 기술이 핵심적인 방법으로 취급된다.

탈수장치의 선정에 상관없이, 효율적인 슬러리의 분리를 위해 응집제를 첨가하는 화학처리 공정의 도입이 필수적이다. 응집제의 첨가로 입자간의 거리와 특성이 변하여 케익의 압축성과 배수특성이 변함으로서 케익의 수분함량이 변하게 된다⁽²⁻⁴⁾. 즉 슬러리의 물리-화학적 특성과 응집제에 의한 응집효과의 변화로 여과특성이 변하게 된다.

본 연구에서는 방사성 슬러리의 효과적인 분리 설비를 도입하고자 우선적으로 슬러리 함유 폐액의 특성과 응집제의 투여에 따른 특성을 관찰하는데 그 목적이 있다. 이에 따라 폐액의 pH 변화에 따른 응집효과와 응집제 투여에 따른 응집효과 그리고 여과시 생성되는 케익의 압축성과 배수특성을 수분함량과의 케익저항값의 관계로 나타내고, 이에 따른 영향을 분석하고자 하였다.

2. 이론적 고찰 (케익 여과 법칙)

특정케익저항값(specific cake resistance)은 여과에서 막투과 flux에 영향을 주는 중요한 인자이다. 일정압력에서 Darcy's law에 의하여 막투과 flux, J_o 는 저항 모델에 따르면 다음과 같이 나타낸다⁽⁵⁾.

$$J_o = \frac{\Delta P A}{\mu R_m} \quad (1)$$

여기서 ΔP = 막 전단압력(transmembrane pressure), A = 여과 막의 표면적, μ = 막 투과액 점도, R_m = 막 원저항값이다.

시간 t 일 때 필터 저항 값은 막 저항값 R_m 과 cake 생성으로 인한 저항값 R_c 로 구성된다. 여과할 때 막 표면에 케익을 형성하게 되면 R_c 값은 증가하기 때문에 flux는 감소한다. 이때 R_c 값은 여과 시 케익 생성율에 비례하고 케익 투과율(k)에 반비례하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R_c = \frac{V \beta}{A k} \quad (2)$$

여기서 β 는 여과 액에 대한 케익의 부피 비이고, 고체에 따른 물질 수지 식으로부터 다

음과 같이 계산된다⁽⁶⁾.

$$\beta = \frac{\rho_1 s}{(1-s)C\rho_s - (1-C)\rho_1 s} \quad (3)$$

여기서 s 는 여과된 슬러리에 고체의 질량 백분율, C 는 케익의 농도, ρ_1 은 투과액의 밀도, ρ_s 는 슬러리 함유 폐액의 밀도이다.

그때의 저항 값은 다음과 같다.

$$R_t = R_m + \frac{\beta V}{k A} = R_m \left[1 + \frac{\beta V}{k A R_m} \right] \quad (4)$$

그리고 다음 관계가 유도된다.

$$R_t = R_m (1 + K_c J_o V) \quad (5)$$

여기서

$$K_c = \frac{\mu \beta}{A^2 \Delta P k}$$

시간 t 일 때 막투과 flux, J 는 다과 같이 유도할 수 있다.

$$J = \frac{PA}{\mu R_t} = \frac{PA}{\mu R_m (1 + K_c J_o V)} = \frac{J_o}{1 + K_c J_o V} \quad (6)$$

이것으로부터

$$K_c V = \frac{1}{J} - \frac{1}{J_o} \quad (7)$$

식 (7)을 적분하면

$$\frac{K_c V}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{J_o} \quad (8)$$

다시 쓰면

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 k} V + \mu \frac{R_o}{A \Delta P} \quad (9)$$

V 변화에 따른 t/V 의 변화를 도시하면 직선이 나타나는 데 여기서 기울기는 다음과 같다.

$$\frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 k} \quad (10)$$

그리고 절대값은 다음과 같다.

$$\frac{\mu R_0}{A \Delta P} \quad (11)$$

식 (8)로부터 케익 투과율 k 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$k = \frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 (\text{slope})} \quad (12)$$

압축성 여과 케익을 다루기 때문에 투과율을 특정 케익 저항값(specific cake resistance) α 로 다시 쓰면 다음과 같이 나타낸다⁽⁷⁾.

$$\alpha = \frac{1}{k C \rho_s} \quad (13)$$

3. 실험

3-1. 폐액의 특성 및 시약

실험에 사용된 방사성 슬러리 함유 액체 폐기물은 TRIGA Mark III 연구용 원자로에서 지난 25년 동안 사용된 방사성 액체폐기물 저장 탱크의 아래 부분에서 채취한 것이다. Table 1은 채취된 방사성 슬러리 함유 폐액의 원소분석과 방사능 분석 결과를 보여주고 있다. 표본 액을 분석한 결과 Si, Fe, Ca, Na 원소 등이 대부분이고 소량의 Mo, Zn, Mg, Al, K 등이 포함되어 있다. pH는 6.8이고 침전율(settling rate)은 0.3 mm/sec이다.

응집제로 양이온 응집제(FV4240SH, USA), 음이온 응집제(AN923SH, USA), 그리고 비이온 응집제를 사용하였다. pH를 조절하기 위하여 NaOH와 HCl이 사용되었다.

3-2. 실험방법

3-2-1. 침전율 측정

여과 전에 모든 응집과 관련된 실험은 Jar Tester를 이용하여 1000 mℓ 비이커에서 수행하였다. 응집제 첨가에 따른 응집실험은 폐액의 온도 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 회전속도 350 rpm으로 5분 동안 교반 되었고 0.1% 응결용액에서 응결에 필요한 양을 계량하

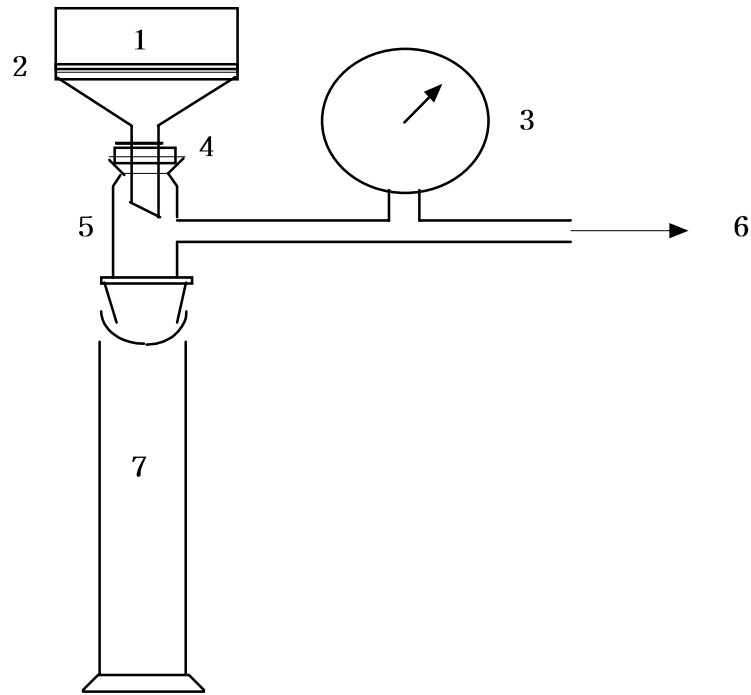
기 위하여 한 방울씩 첨가하였다. 슬러리는 응결제 첨가동안 연속해서 교반 되었다. 이후 응집과피를 막고 응집을 촉진하기 위하여 100 rpm의 저속으로 2분간 교반 하였다. 침전율을 측정하기 위하여 용액 전체를 1000 ml mass cylinder에 주의 깊게 붓고, 마개를 한 후 5회 정도 흔들어서 섞은 다음 정치시킨다. 이때 침전에 따른 침전시간을 측정하였다.

Table 1. Chemical and radioactive analysis of sample.

Chemical element	Mo	Cr	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Ba	Si	Mn	Fe	Mg	Al	Ca	Cu	Ti	Zr	U	Na	K
Weight ($\mu\text{g}/\text{m} \ell$)	7.4	0.3	8.7	0.5	.01	.02	0.1	0.2	30	0.2	41	4.1	4.0	28	0.8	0.7	<.01	<.1	30	9.3
Radioactive conc. (Bq/cm^3)	Co - 60							Zn - 65							Cs - 134					
	6.59×10^{-2}							3.77×10^{-2}							3.48×10^{-2}					

3-2-2. 여과와 탈수연구

실제 여과 연구는 여과지를 이용하여 진공여과 실험을 수행하였고, 실험장치는 Fig. 1에 나타냈다. 장치 구성은 직경 12 cm Buchner funnel에 여과지를 설치하고, 여과액의 수집과 이의 계량을 위한 메스실린더를 설치하였다. 진공 펌프를 작동하면서, 즉시 vacuum gage로 진공의 정도를 측정하였다. 여과 연구를 위하여 전체 현탁액을 응집 비이커에서 주의 깊게 Buchner funnel로 이동하였고, 적용된 진공압은 30 psig로 일정하게 하여 실험하였다. 여과 부피는 측정 실린더에 모여진 부피를 측정하여 기록하였다. 케익은 실험 종료 후 무게를 측정하고 110 °C 오븐에서 건조시킨 다음 무게측정으로 수분함량을 계산하였다.



- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1. Buchner funnel | 2. filter paper |
| 3. Vacuum gauge | 4. Rubber stopper |
| 5. Glass adapter | 6. Vacuum pump |
| 7. Volumetric cylinder | |

Fig. 1. Bench-scale dewatering equipment set-up.

4. 결과 및 고찰

4-1. pH의 효과

응집은 전기 이중층 압착 혹은 전하 중화와 입자간의 폴리머 가교등 2개의 주요 메카니즘으로 일어난다⁽⁸⁾. Fig. 2에 pH 변화에 따른 침전율(settling rate) 변화와 케익의 수분함량이 도시되었다. Fig. 2에 나타난바와 같이 pH 5~6에서 침전이 가장 빠르게 일어났으며 이때 침전율은 0.7mm/sec이다. 이에 반하여 pH가 낮거나 높을 때 침전율이 0.3mm/sec로 가장 빠른 침전율과 비교하면 2.3배 이상의 차이를 보였고, 여과 케익의 수분함량도 pH 6에서 67.4%로 가장 낮게 나타났다. 방서성 슬러리 함유폐

액의 pH 변화에 따른 응집정도는 pH 6에서 가장 높은 것으로 나타났다. 이의 결과로부터 단지 pH의 변화로도 응집의 변화가 일어나 침전율이 향상됨을 알 수 있었다. 이 결과는 pH의 변화로 현탁되어 있는 입자표면의 전하가 0인 점(point of zero charge) 근방에서 정전기적 반발력이 최소가 되어 자연응집을 유도하는 것으로 해석된다. 수용액에서 전하가 0인 점과 zeta 포텐셜의 크기는 입자 응집에 매우 중요하다. 수용액에서 대부분의 광물은 음의 전하를 띤다. 슬러리를 함유한 폐액에 pH의 변화를 주면, 어느 지점에서 전하가 0인 지점으로 접근하게 되고 폐액 내에 미세 입자들의 상호간에 반발력을 극복하고 입자응집이 촉발되어 입자가 성장하게 된다. 커진 입자 때문에 결과적으로 여과에서 케익의 저항이 감소된다. 이때 지배 메카니즘은 정전기력에 의해서 제어됨을 알 수 있다.

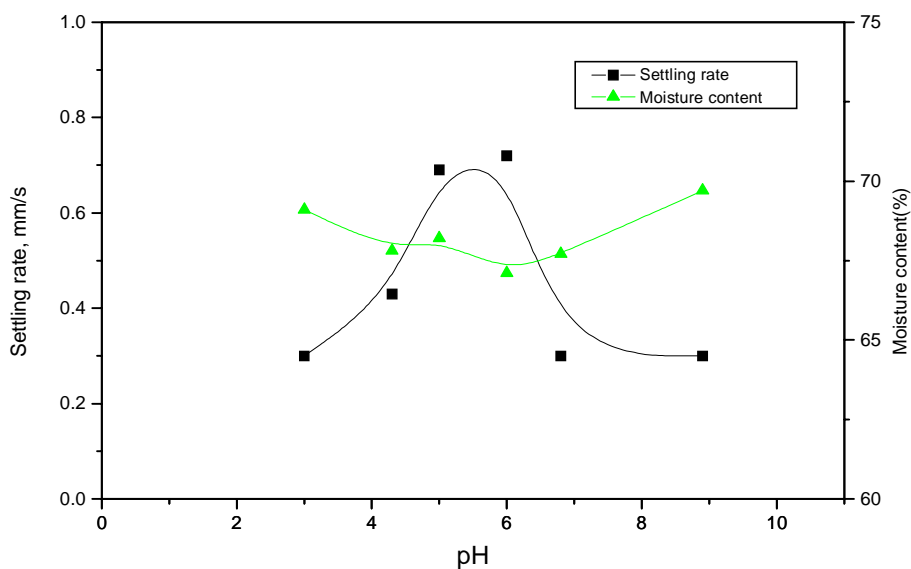


Fig. 2. The effect of pH on flocculation and moisture content of slurry radioactive waste.

4-2. 응집제의 효과

응집제 투여에 따른 응집효과와 침전율 그리고 여과시 수분함량을 관찰하기 위하여 양이온, 음이온, 그리고 비이온 응집제가 방사성 슬러리 함유폐액에 투여되고, Jar Tester로 시험되었다. Fig. 3은 양이온 응집제 투여에 따른 응집효과를 관찰한 결과가

다. 양이온 응집제가 12 ppm까지 투여하였을 때 침전율이 급격하게 증가하여 1.8 mm/sec까지 도달하였으며, 그 이상에서 응집제가 첨가되어도 침전율의 변화는 미미하였다. 여과 케익의 수분함량은 응집제 투여에 따라 조금 증가하다 67.5%로 일정하게 나타났다.

Fig. 4에 음이온 응집제 투여에 따른 응집효과를 도시하였다. 음이온 응집제 투여량의 증가에 따라 침전율이 계속 커지고, 여과 케익의 수분함량 변화도 응집제 8ppm이상에서부터 급격한 증가를 보였다. 응집제 8ppm 투여시 침전율은 4.8 mm/sec이고 여과 케익의 수분함량은 68.2%로 응집제 투여 이전보다 높게 나타났다.

그리고 Fig. 5는 비이온 응집제의 투여에 따른 침전율의 변화를 나타내고 있는데, 응집제의 투여량에 따른 침전율이나, 여과 케익의 수분함량의 변화는 크지 않은 것으로 나타났으며, 다만 비이온 응집제 투여량 40 ppm에서 침전율은 1.65mm/sec로 높게 나타났으나 커다란 의미는 없었으며, 여과케익의 수분함량도 69%로 거의 동일한 수준을 유지하고 있었다.

각각의 음이온, 양이온, 그리고 비이온 응집제 투여에 따른 침전율은 투여량에 따라 다소간의 차이는 있지만 모든 응집제의 투여로 침전율은 현저히 개선됨을 알 수 있었다. 이 결과로 볼 때 침전율의 증가는 입자의 전하 중화에 의한 효과와, 폴리머의 가교가 응집 메카니즘 형성에 기여하는 것으로 나타났다. 그러나 여과 케익의 수분 함량은 증가하였다. 이것으로 응집제는 플러클을 형성하여 거대 입자로 변화시킬 수는 있으나, 고체와 자유수 사이에 접촉면적을 감소시키지는 못하는 것으로 보인다. 즉 응집제 첨가가 입자 표면에 흡착된 물을 감소시키지 못할 뿐만 아니라, 형성된 플러클은 물이 쉽게 여과되지 못하도록 복잡한 기공구조를 형성하는 것으로 사료된다.

대부분의 응집제는 물에 용해되는 폴리머로서 강력한 친수성을 갖고 있다. 따라서 입자 표면에 응집제의 양이 증가하면 큰 플러클의 표면에도 친수도가 증가함으로써 응집제를 이용한 여과 케익이 일반 여과 케익보다 수분함량이 증가하는 것으로 보인다.

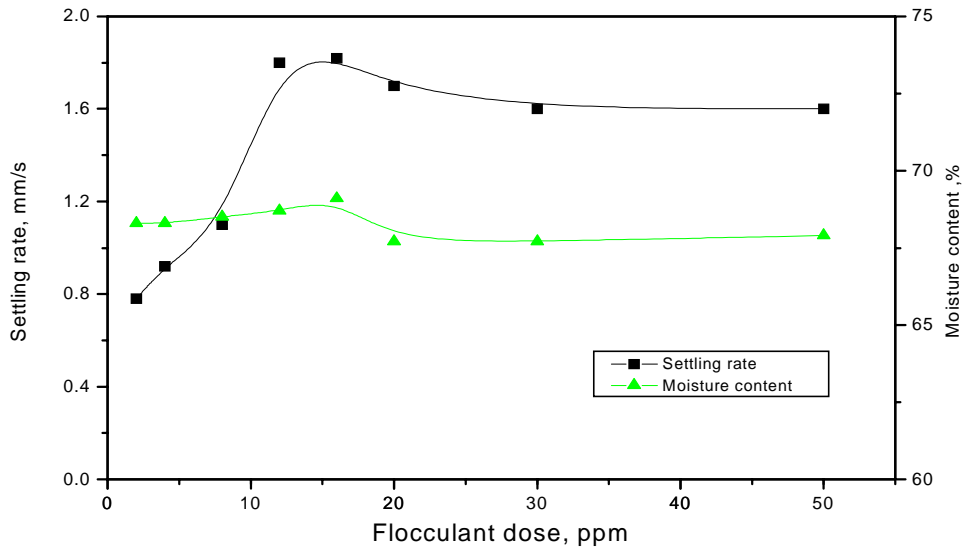


Fig. 3. The effect of anionic flocculant dose on settling rate and moisture content of radioactive slurry waste at pH 6.

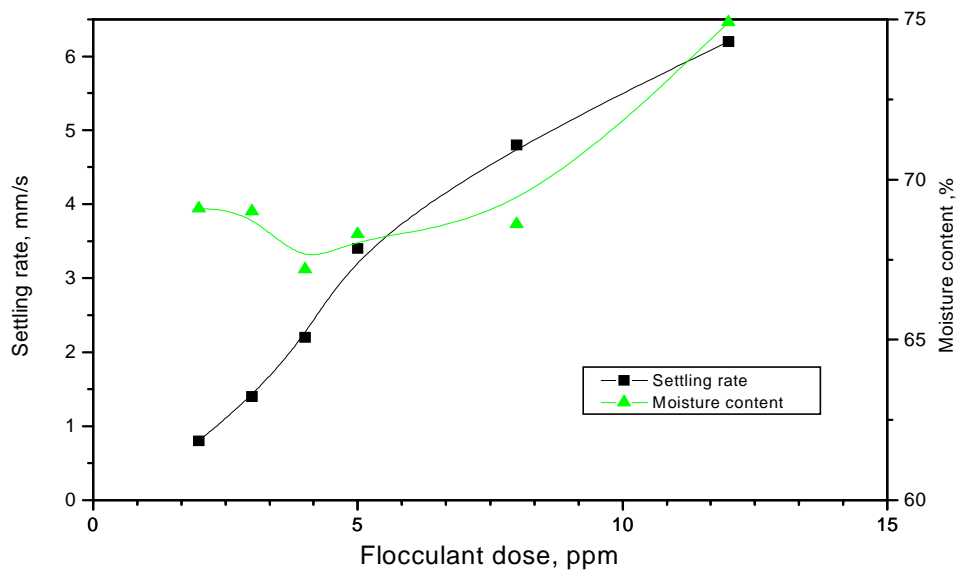


Fig. 4. The effect of cationic flocculant dose on settling rate and moisture content of radioactive slurry waste at pH 6.

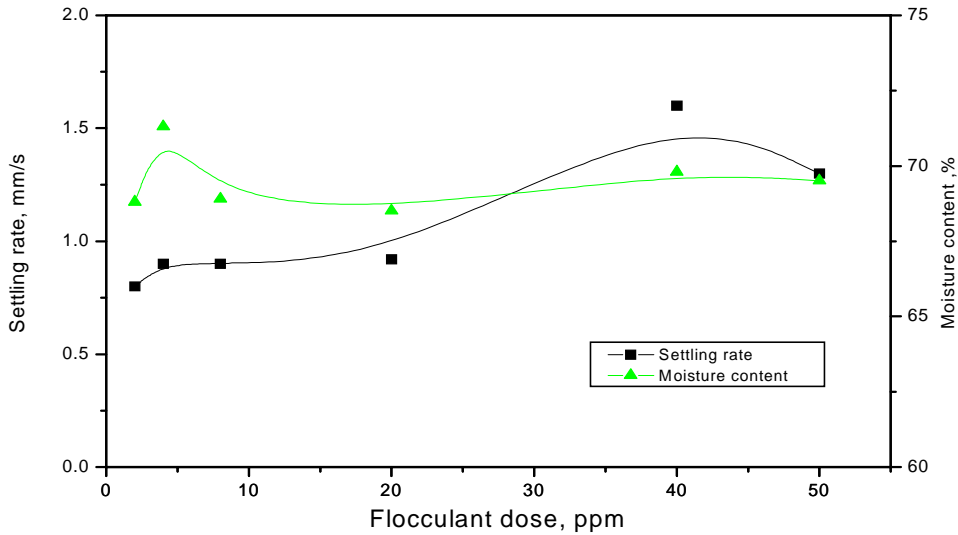


Fig. 5. The effect of nonionic flocculant dose on settling rate and moisture content of radioactive slurry waste at pH 6.

4-3. 여과시 케익의 저항값

여과 실험에서 방사성 슬러리 함유 폐액이 여과 될 때 케익에 의한 막투과 흐름에 방해되는 저항이 나타난다. 이때 산출되는 케익저항값은 매우 중요하며, 적절한 탈수장치 설계와 scale-up에도 매우 중요한 변수로 이용된다⁽⁷⁾. 즉 응집제 투여량의 증가가 높은 침전율과 낮은 케익 수분함량을 나타낼 지라도, 여과 케익저항값이 현저히 크게 나타나면 실제 여과공정 도입에 문제가 발생할 수 있으므로 이의 적절한 조화는 공정선택에 매우 중요한 인자이다.

Fig. 6은 각각의 응집제 투여량에 따른 케익저항값을 나타내었는데, 이 그림에서 보는바와 같이 양이온 응집제의 경우 투여량 4 - 5 ppm에서 가장 적은 여과 케익저항값을 나타냈으나, 미량의 투여량 증가로 여과케익저항 값이 급격하게 변함을 알 수 있다. 한편, 음이온 응집제의 경우 투여량 12 - 16 ppm에서 가장 적은 여과 케익저항값을 나타냈으나, 계속되는 응집제 투여에도 여과 케익저항값은 매우 완만하게 상승함을 알

수 있다. 그리고 비이온 응집제는 투여량 5 - 20 ppm에서 가장 적은 케익저항값이 나타났으나 전체적으로 실험범위에서 여과 케익저항값의 차이가 적었다.

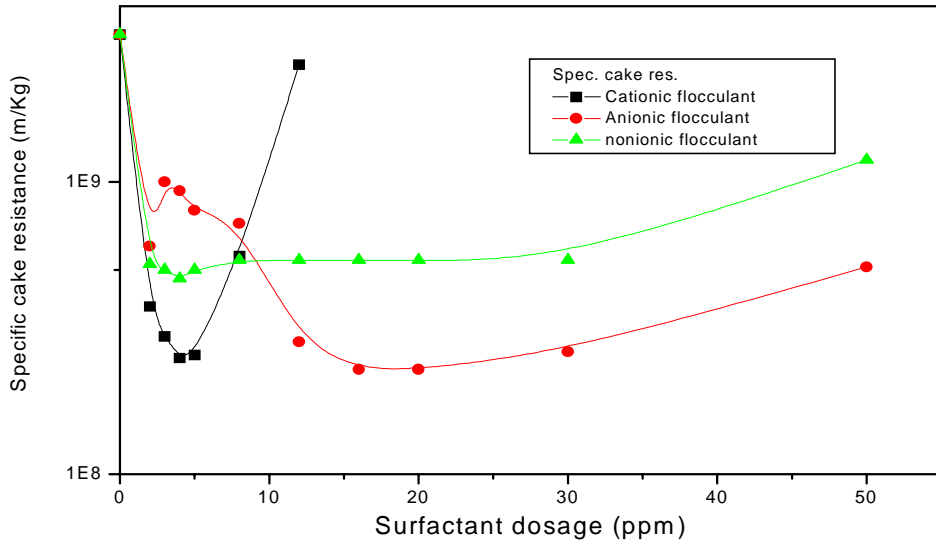


Fig. 6. The effect of flocculants dosage on specific cake resistance.

응집제 투여량 증가에 따른 여과 케익저항값 증가는 입자간 가교에 필요이상 많은 응집제가 참여하여 생성된 플러의 기공들이 더 높은 친수도를 갖게 함으로서, 케익저항값을 증가시킬 뿐만 아니라, 플러 형성에 참여하지 못한 응집제는 미셀을 형성함으로서 여과 기공을 막거나 플러와 플러 사이에 공간을 채움으로서 케익저항값을 증가시키는 것으로 보인다.

5. 결 론

방사성 슬러리 함유폐액에 응집제를 사용할 경우 침전율이 현저하게 개선됨을 알 수 있었으나, 케익의 수분함량은 오히려 증가하였다. 이는 응집제가 플러 형성에는 크게 기여하나, 한편으로는 현탁입자와 가교를 이룸으로서 입자표면의 친수도를 증가시켜 여과시 격자내의 물을 빠져 나오지 못하게 함으로서 수분함량이 증가한다. 다만 음이온

응집제가 다른 이온 응집제 보다 여과 케익의 수분함량은 적게 나타남을 알 수 있었다.

또한, 응집제 투여에 따른 케익저항값 실험결과 최적의 응집제 투여량 범위는 양이온 응집제의 경우 4 - 5ppm, 음이온 응집제는 12 - 16 ppm, 그리고 비이온 응집제는 5 - 20 ppm으로 나타났으나, 여과 케익의 수분함량과 케익저항값 등을 종합적으로 비교할 때, 음이온 응집제의 사용이 가장 효과적인 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국원자력연구소 기관고유사업중 원자력기반연구사업의 일환으로 수행한 것입니다.

REFERENCES

1. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, Tech. Rep. Series No. 82 (1982)
2. Ho,X., Luo,Q., and Wang,C., Investigations on the state of water in a flocculated filter cake, Sep. Sci. and Technol., 31, 13 (1996)
3. Langer,S.J., Rapid mixing in sludge conditioning with polymers, Water Science and Technology, 28, N 1 (1993)
4. Pearse,M.J., The use of flocculants and surfactants in the filtration of mineral slurries, Filtr. Sep., (1) (1983)
5. Hermia,J., Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-newtonian fluids, Trans IChemE, 60 (1982)
6. Besra,L., Singh,B.P., Reddy,P.R.S., and Senqupta,D.K., Influence of surfactants on filter cake parameters during vacuum filtration of flocculated iron ore sludge, Powder Technology 96 (1998)
7. Holdich,R.G., Rotary vacuum filter scale up calculations and the use of

computer spread sheets, *Filtr. Sep.*, 27, 6 (1990)

8. Puttock,S.J., Fane,A.G., Fell,C.D.J., Robin,R.G. and Wainwright, M.S., Role of surface effects in the dewatering of alumina trihydrate, *AIChE J.*, 31 (7) (1985)