

역삼투막 공정을 이용한 원전 발생 방사성 폐액내 붕소 회수에 관한 연구

A Study on Boron Permeate by Reverse Osmosis Process for the Application to the Radioactive Waste Treatment System in NPP

박은정, 양호연*, 박세문, 하종현

한국전력 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

*e-mail : hyyang@kepco.co.kr

요 약

원전 발생 방사성 폐액 내 붕소를 회수함으로써 주 처리공정인 폐액 증발기의 운전 부하를 줄이고 폐기물 발생량을 저감시킬 수 있으므로 이를 위한 공정으로 역삼투막 공정을 적용하기 위하여 공정의 효율 및 적용 가능성에 대한 기초 실험을 수행하였다. 최적 처리조건을 도출하고자, 방사성 폐액 중 붕소 함유량이 가장 높은 바닥배수의 수질조건을 기준으로 모의폐액을 제조하여 운전압력, pH, 수온, 붕소 농도에 따른 붕소 회수율을 실험한 결과 운전 압력에 따라 붕소 회수율은 감소하였으나 수온 및 폐액 내 붕소 농도 증가에 따라 붕소 회수율은 증가하였으며 pH, 5 이하일 때 붕소 회수율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

Abstract

To apply the reverse osmosis process for the permeate of boron contained in the radwaste generated from the NPP, the effectiveness and feasibility were studied through the fundamental experiments. The simulants with floor drain tank made of boron were used for the lab-test. The optimum boron permeate rates due to the operating pressure, pH, temperature, and boron concentration were investigated. The boron permeate rate tends to decrease with operating pressure but increase with temperature, boron concentration. When the pH was 5 and below, the boron concentration in permeate increased.

1. 서 론

원전의 방사성 폐액 발생량은 평균 호기당 10,000톤/년으로 발전소 운전 과정에서 기기·바닥배수, 화학폐수, 세탁폐수 등 여러 종류의 액체 폐기물이 발생하고 있다. 현재의 방사성 폐액 처리공정은 증발기 위주의 공정으로 감용 처리 후 그 농축 폐액은 농축 폐액 건조설비(CWDS)를 이용하여 파라핀 고화 처리하고 있다. 그러나 증발 과정에서 폐액 내의 붕소 농도가 높을 경우는 pH 변화가 크고 이온성 물질과 붕산염을 형성함으로써 재질의 부식 및 스케일 형성 및 결정상의 석출 등의 문제점이 발생하게 된다. 따라서 상변화를 수반하지 않고 에너지 소비가 적으며 2차 폐기물 발생이 거의 없는 역삼투막의 분리특성을 이용하여 방사성 폐액 중의 붕산을 환경으로 방출하여 방사성 폐기물 발생량을 저감시키고자 한다.

따라서 본 연구에서는 Pilot-scale의 역삼투막 장치를 이용하여 붕소 회수율을 극대화하기 위한 최적의 처리조건을 도출함으로써 역삼투막 공정을 추후 폐액 처리 공정으로 적용하기 초 자료로 활용하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

가. 실험장치

본 실험에 사용된 Pilot-scale 역삼투막 장치는 막 하우스, 역삼투막(Spiral wound module), 고압펌프, 압력계, 유량계, 폐액 저장 탱크 등으로 이루어져 있고 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 역삼투막은 Film Tech. Co.(U.S.A.)의 SW-30-HR을 이용하였으며 막의 특성은 Table 1에 나타난 바와 같다.

Table 1. 역삼투막의 특성 및 운전조건

역삼투막의 특성		운 전 조 건	
항 목	특 성	항 목	운전조건
Maker(Model NO.)	Film Tech.(SW-30-HR)	Pressure(psi)	0 - 350
Module Type	Spiral Wound		
Material	Polyamide		
Size(Element, inches)	φ 2.4 X H 40	pH Range	4 - 9
Product Water Flow Rate(GPD)	320		
Pressure Max.(psi)	1000	Temperature(°C)	25 - 45
pH Range	2 - 11		
Temperature Max.(°C)	45		
Turbidity Max.(NTU)	1	Turbidity(NTU)	1 less
Salt(Cl ⁻) Rejection(%)	99.2 - 99.5		

나. 실험방법

본 연구에서는 역삼투막 공정을 발전소 발생 폐액 중 붕소 함유량이 가장 높은 바닥배수에 적용하고자 Table 2와 같은 바닥배수와 유사한 조성으로 모의 폐액을 제조하여 실험하였다^[1].

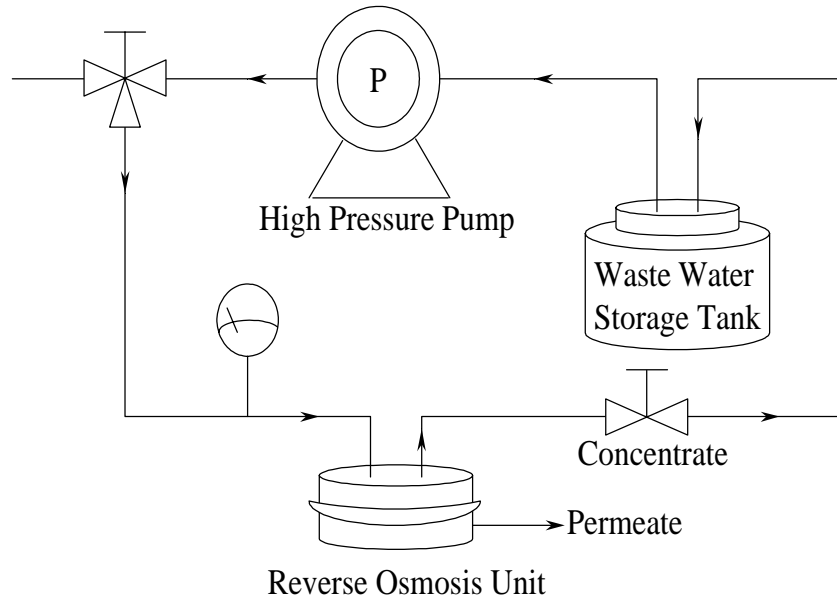


Fig. 1. 역삼투막 실험장치의 개략도(Pilot-scale)

역삼투막 공정의 붕소 회수를 위한 최적 처리조건 도출실험은 모의 폐액 150 l를 폐액 저장 탱크에 채운 후 Fig. 1의 실험장치를 이용하여 펌프의 토출압으로 일정 유량을 막모듈로 유입시켜 압력을 조절하면서 회분식으로 운전하였으며 pH, 압력, 온도, 붕소 농도 등을 변화시키면서 처리조건을 도출하였다.

막을 통과한 농축수나 투과수 중의 붕소 농도는 0.1N - NaOH 용액을 이용한 Titration-Mannitol 방법으로 분석하였다.

Table 2. 역삼투막 실험에서 모의 폐액의 조성

항 목	Boron	Mg	Ca	Na	Si	K	Cl	황산염	SS	Co	Cs	계면활성제
농도(ppm)	600	20	20	20	20	20	40	100	30	5	5	40

3. 결과 및 고찰

가. 역삼투막 공정의 붕소 회수조건 도출실험

막 분리는 분리 대상물질의 물리·화학적 특성 및 물질의 이동현상을 조절하는 압력차, 농도차, 전위차 등에 의해 이루어진다. 역삼투막 공정에서 용매의 막 통과 속도는 용액의 온

도, 막 양측간의 압력차에 의해 영향을 받으며 삼투압은 용액의 농도 및 온도에 비례하고 용액 내에 존재하는 이온의 종류에 의해 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 pH, 수온, 압력, 붕소 농도 등을 변화시키면서 붕소 회수를 위한 최적 조건을 도출하였다.

붕소 회수에 미치는 pH의 영향

폐액의 pH 변화에 따른 붕소 회수율 및 감용율에 대한 Pilot-scale 막 여과 실험결과를 Fig. 2, 3에 나타내었다. 역삼투막 장치를 압력 50psi, 수온 25℃의 운전조건으로 pH를 4, 7, 9로 변화시키면서 막을 통과시켜 붕소 회수율을 실험한 결과, 초기 붕소 농도가 600ppm 일 때 pH, 4에서 회수율이 81.2%로 가장 높게 나타나며 pH가 증가할수록 회수율은 급격히 감소하여 pH, 9에서의 회수율은 45.0%이며 pH 조정을 하지 않고 막을 통과시킬 경우(pH, 7)의 투과수 중의 붕소농도는 288.5ppm, 회수율은 48.0%로서 pH, 4인 경우에 비해 상당히 낮게 나타나며 pH에 따른 투과수량 및 감용계수는 변하지 않는 것을 알 수 있다.

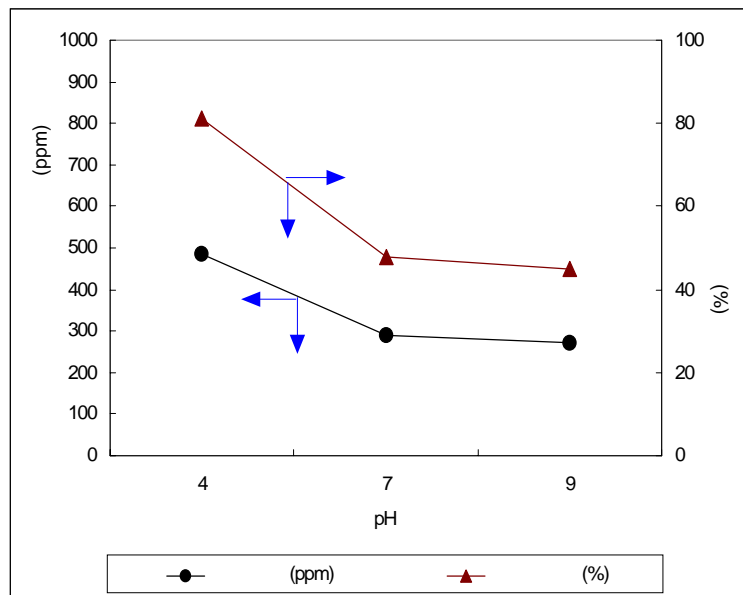
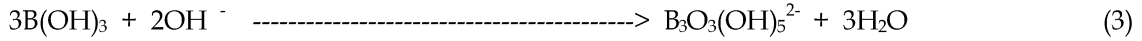
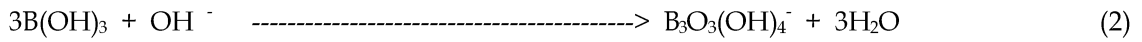
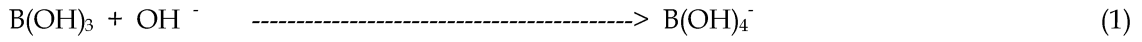


Fig. 2. 역삼투막에서 pH에 따른 붕소 회수율의 변화

이와 같은 실험결과로부터 폐액의 pH가 낮아질수록 붕소 회수율은 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 pH가 높아짐에 따라 붕소의 존재형태가 $B(OH)_3$ 에서 $B(OH)_4^-$ 로 이온화하기 때문인 것으로 생각된다. 붕소화합물의 주요 화학종은 $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 등으로 붕소는 pH, 5 이하에서 $B(OH)_3$ 로 존재하며 폐액의 pH가 증가할수록 $B(OH)_3$ 는 가수분해되어 Eq. (1) ~ (3)과 같이 $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 의 음이온화 종으로 형성된다^[2]. $B(OH)_3$ 는 약산이므로 음이온화 종들보다 쉽게 역삼투막을 통과하며 따라서 pH가 낮을수록 붕소 회수율은 증가한다.



일반적으로 폐액의 pH를 직접 조절하여 증가시킬 경우 pH 증가에 따라 폐액내에 존재하는 H_2CO_3 가 CO_3^{2-} 로 되어 Ca 및 Mg와 결합하여 스케일을 형성함으로써 막의 부식을 촉진하기 때문에 오히려 막 운전이 불리하나 봉소의 회수율을 높이기 위해서는 낮은 pH에서 처리하므로 스케일 형성으로 인한 운전상의 문제점은 발생하지 않는다^[2, 3].

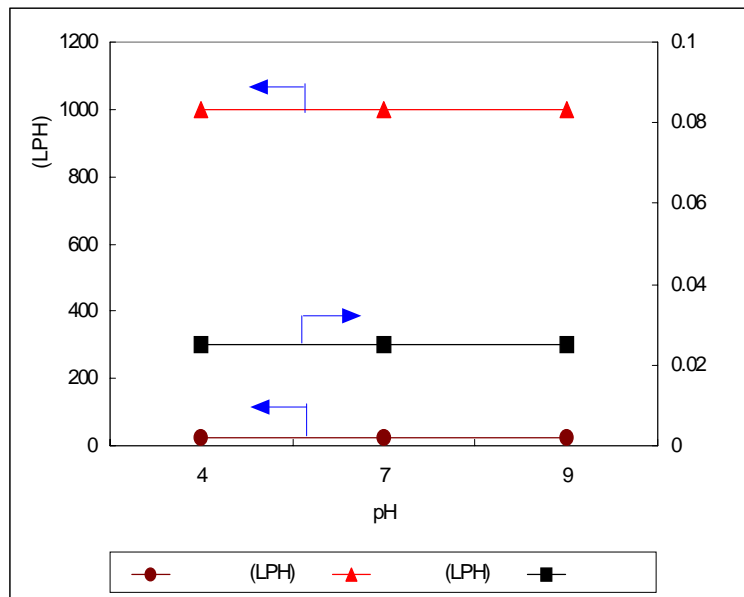


Fig. 3. 역삼투막에서 pH에 따른 투과수량 및 감용계수의 변화

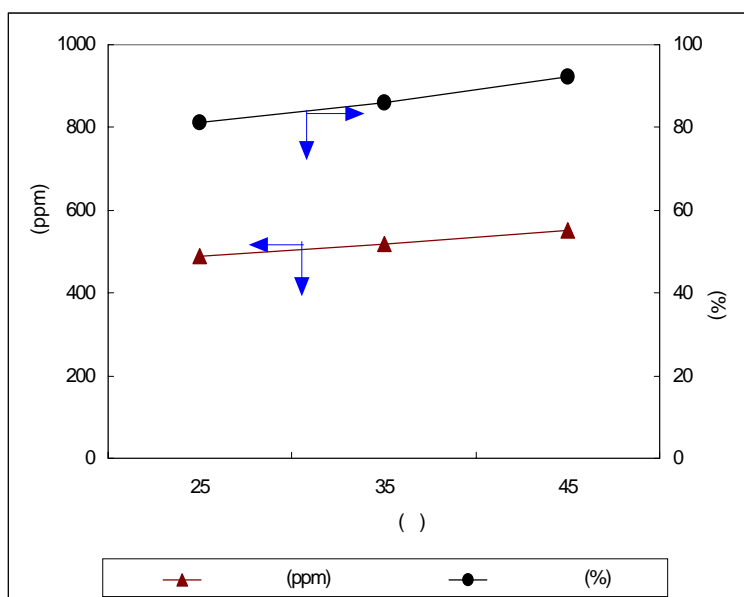


Fig. 4. 역삼투막에서 수온에 따른 봉소 회수율의 변화

붕소 회수에 미치는 수온의 영향

폐액의 수온 변화가 붕소 회수율에 미치는 영향을 실험한 결과는 Fig. 4, 5에 나타난 바와 같다. 막 여과 실험에서 pH 4, 압력 50psi의 운전 조건으로 수온을 25, 35, 45℃로 변화시키면서 붕소 회수율을 실험한 결과, 수온에 따라 회수율이 크게 증가하여 초기 붕소 농도가 600ppm일 때 수온 25℃에서 투과수 중의 붕소는 487.2ppm, 회수율 81.2%이며 수온

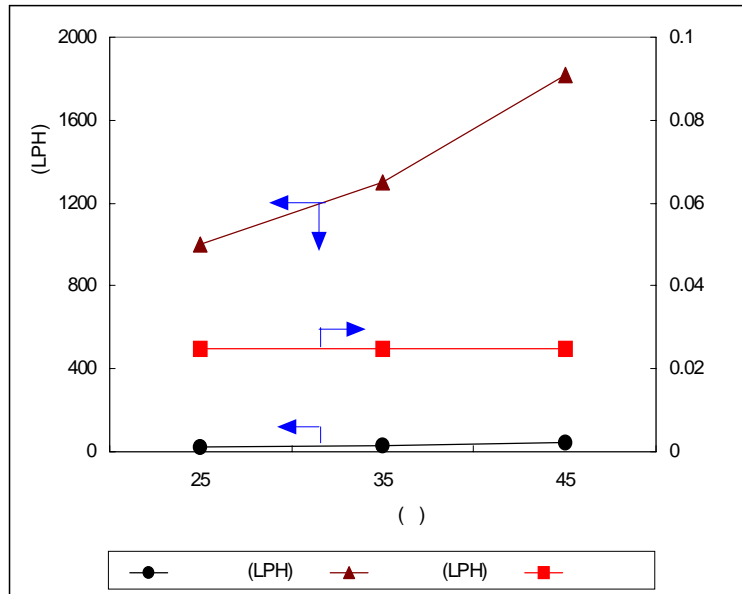


Fig. 5. 역삼투막에서 수온에 따른 투과수량 및 감용계수의 변화

35℃에서는 붕소 농도 517.2ppm, 회수율 86.2%이고 45℃에서 붕소 농도 553.2ppm, 회수율 92.2%로서 수온의 증가에 따라 회수율 및 투과수·농축수량이 증가하는 경향을 나타내고 있다.

일반적으로 수온이 증가함에 따라 삼투압과 용질 및 용매의 투과도가 모두 증가하게 되며 이는 투과속의 증가를 나타내는 것으로서 이와 같은 결과는 온도가 높아짐에 따라 용매의 점도가 낮아지기 때문인 것으로 생각된다^[4].

붕소 회수에 미치는 압력의 영향

역삼투막 공정의 붕소 회수에 미치는 압력의 영향을 초기 붕소 농도 600ppm, pH 4, 수온 25℃의 조건에서 압력을 50, 100, 150, 200, 250, 300psi로 변화시키면서 실험한 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같다. 역삼투막 장치의 운전압력이 50psi일 경우 붕소 회수율은 81.2%, 150psi에서 48.7%, 300psi에서 44.3%로 압력이 높아짐에 따라 회수율은 점차 감소함을 알 수 있다.

또한 압력에 따른 투과수량 및 감용계수의 변화를 실험한 결과는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 역삼투막 장치의 압력이 증가함에 따라 투과수의 발생량은 증가하나 농축수량은 감소하므로 투과수량에 대한 농축수량의 비를 감용계수로 나타낼 경우 압력 증가에 따라 감용계수는 증가함을 알 수 있다^{5, 6}.

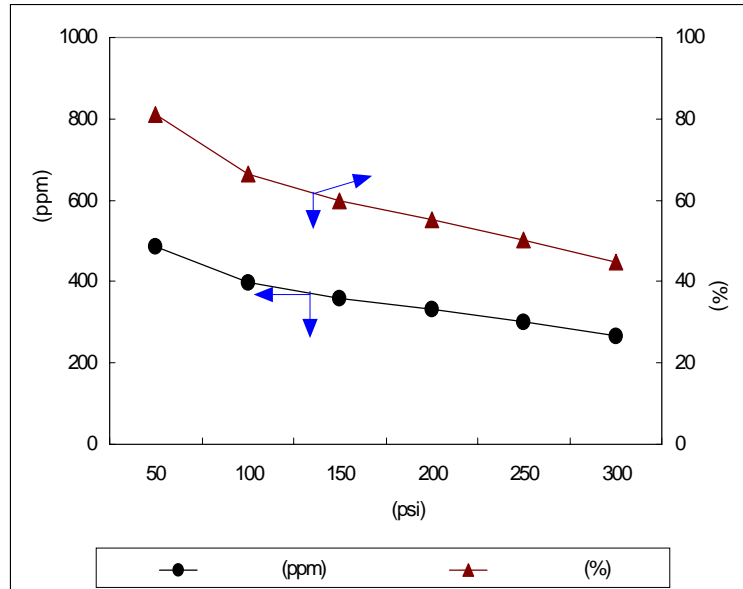


Fig. 6. 역삼투막에서 압력에 따른 붕소 회수율의 변화

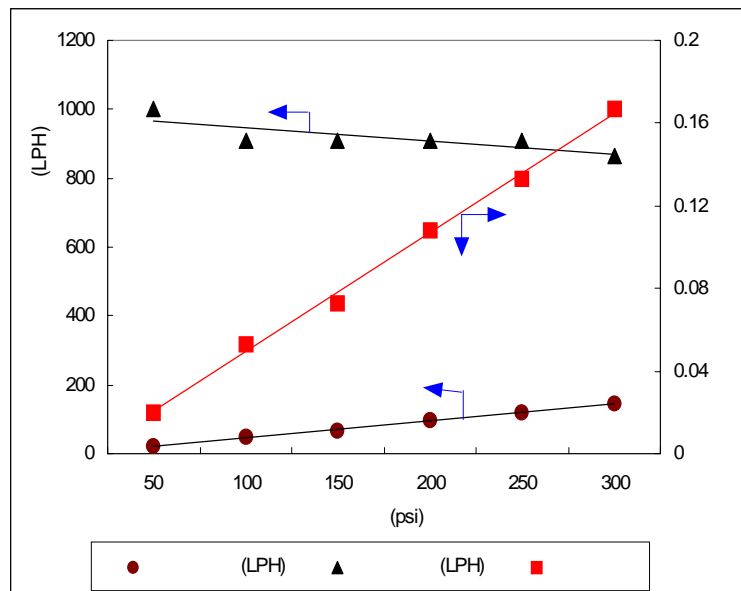


Fig. 7. 역삼투막에서 압력에 따른 투과수 · 농축수량 및 감용계수의 변화

일반적으로 일정한 온도에서 막을 통과하는 용매 및 용질의 이동속도는 다음 Eq. (4) 및 (5)로 나타낼 수 있다. 이로부터 압력 증가에 따라 투과수량(물의 투과속)은 증가하며 막을 통과하는 용질의 이동속도는 물의 이동속도와 관계없이 압력의 함수로서 막 내부의 용질 확산계수와 막과 용액 사이의 용질 분배계수에 의해 영향을 받으므로 압력 증가에 따라 봉소 회수율은 감소함을 알 수 있다^[7].

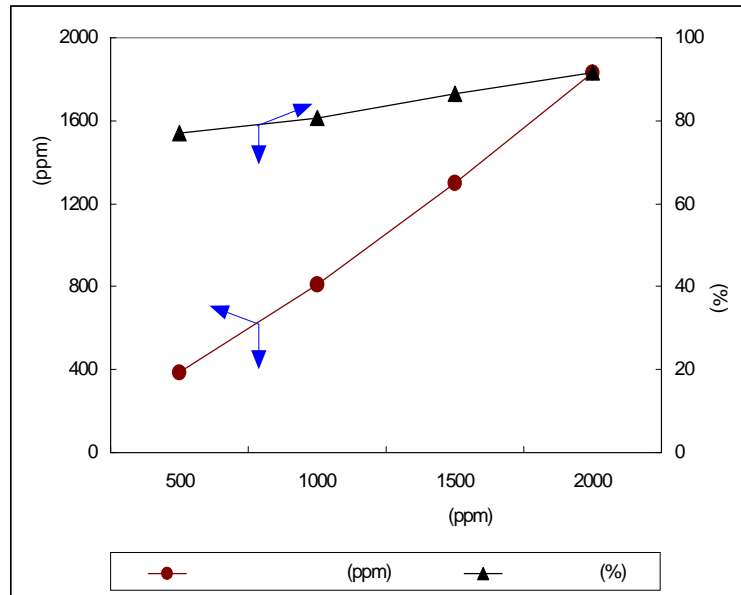


Fig. 8. 모의 폐액내 봉소 농도에 따른 역삼투막 회수율의 변화

$$Q_w = K_w \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \cdot A / \tau \text{ -----(4)}$$

- Q_w : 막을 통과하는 물의 유량
- K_w : 물에 대한 막의 투과계수
- ΔP : 막 양측간의 압력차
- $\Delta \pi$: 막 양측간의 삼투압차
- A : 막 면적
- τ : 막 두께

$$R' = \left[\left(1 + \left(\frac{P_s}{P_w} \right) \left(\frac{1}{\Delta P - \Delta \pi} \right) \right) \right]^{-1} \text{ -----(5)}$$

R' : 막의 고유 염 배제율

$$P_s = D_{sm} \cdot K_s$$

- D_{sm} : 용질의 확산계수
- K_s : 용질의 분배계수

$$P_w = D_w \cdot C_{water} \cdot V_w / R_g \cdot T$$

- D_w : 물의 확산계수
- C_{water} : 막내부의 물의 농도
- V_w : 물의 분몰 부피(partial molar volume)
- R_g : 기체상수
- T : 절대온도

역삼투막 공정에서 붕소 농도에 따른 붕소 회수율의 변화

붕소 농도 증가에 따른 역삼투막 공정의 회수율 변화에 관한 실험결과는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 처리 대상 폐액의 붕소 농도가 500, 1000, 1500, 2000ppm으로 증가함에 따라 투과수 중의 붕소농도는 증가하여 역삼투막의 회수율은 증가하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 일반적으로 막을 통과하는 염의 유량은 다음 Eq. (6)으로 나타낼 수도 있으며 막 양측의 농도 차이에 비례함을 알 수 있다. 따라서 폐액 내의 붕소 농도가 증가할수록 막의 붕소 회수율은 증가함을 알 수 있다.

$$Q_s = K_s \cdot (\Delta C) \cdot A / \tau \text{-----}(6)$$

- Q_s : 막을 통과하는 염의 유량
- K_s : 염에 대한 막의 투과계수
- ΔC : 막 양측의 염 농도 차이
- A : 막 면적
- τ : 막 두께

4. 결 론

역삼투막 공정에서 방사성 폐액 중에 함유되어 있는 붕소 회수율을 극대화하기 위한 최적 처리조건 도출 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- (1)역삼투막 공정에서 막의 재질이 polyamide일 경우 pH를 4, 7, 9로 변화시키면서 붕소 회수율을 실험한 결과, pH가 낮아질수록 붕소 회수율은 증가하여 pH, 4일 경우의 회수율은 81.2% 정도로 나타난다. 이는 붕소는 pH, 5 이하에서 $B(OH)_3$ 로 존재하며 pH, 5 이상일 경우에 형성되는 $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 과 같은 음이온화 종들보다 역삼투막을 쉽게 통과하기 때문이다.
- (2)역삼투막 공정에서 수온을 25, 35, 45℃로 변화시키면서 실험한 결과, 수온 증가에 따라 삼투압 및 용매·용질의 투과도가 모두 증가하여 붕소 회수율이 크게 증가함을 알 수 있다.
- (3)역삼투막 공정에서 압력을 50, 100, 150, 200, 250psi로 변화시키면서 실험한 결과, 압력 증가에 따라 막을 통과하는 용질의 이동속도가 감소하므로 붕소 회수율은 크게 감소함을 알 수 있다.
- (4)모의 폐액내 붕소 농도에 따른 역삼투막의 회수율 실험결과, 붕소 농도 증가에 따라 회수율은 증가하므로 붕소 농도 증가로 인한 막의 회수율 저하는 나타나지 않는다.

참 고 문 헌

1. 김중빈, 박세문, “방사성 세탁폐액 처리공정 연구”, ‘98춘계원자력학회 논문집, pp. 421-426 (1998).
2. Wong J. M., “Boron Control in Power Plant Reclaimed Water for Potable Reuse”,

Environ. progress, Vol. 3, No. 1, pp. 5 ~ 11(1984).

3. Magara Y., Kunikane S., and Itoh H., “Revision of Japanese Drinking Water Quality Standard and its enforcement system” , *Proc. AWWA Annual Conference*, pp. 685~697(1994).
4. IAEA, “Treatment of Low- and Intermediate-Level Liquid Radioactive Wastes”, *Technical Report Series No. 236, IAEA*, pp. 91 ~ 113(1984).
5. Magara Y., and Aizawa T., “The Behavior of Inorganic Constituents and Disinfection By-product in Reverse Osmosis Water Desalination Process” , *Wat. Sci. Tech., Vol. 34, No. 9*, pp. 141~148(1996).
6. Okazaki, M, and Kimura, S., “Selective Transport Mechanism Through the Reverse Osmosis Membrane” , *J. of Chem. Eng. of Japan*, Vol. 17, 192(1984)., 32, 489 ~ 497(1992).
7. M. Kikuchi., and Y. Sugimoto, “Development of a laundry waste treatment system”, *Nuc. Eng., and Des., 44*, 413 - 420(1977).