

MEUF 공정에 의한 모의 핵종 제거 및 세제농축

Removal of Simulated Radionuclides and Concentration of Surfactant by Micelle-Enhanced Ultrafiltration Technique

김경화, 이근우, 최광규, 정기정, 오원진

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자력시설에서 발생하는 방사성 세탁폐기물을 처리하기 위한 역삼투(RO)/한외여과(UF) 복합공정 개발과 성능평가의 일환으로 MEUF 실험을 행하였다. 용액의 pH, 금속이온의 농도, 계면활성제의 농도 등과 같은 조업조건에 따라 핵종의 제거효율과 UF 막에 의한 계면활성제 농축 및 최종 폐액의 감용, 막투과 flux에 미치는 영향에 대해 조사하여 실제 공정운전시 조업에 적절한 조건을 잡고자 한다. 본 실험에서는 pH 6, SDS 40 mM, Cs⁺와 Co²⁺ 1 mM 농도 조건에서 Cs⁺ 90.9%, Co²⁺ 98%로 높은 핵종 제거율을 보였고 SDS 100 mM 주입시 투과 SDS 농도를 10 mM 까지 줄일수 있었다.

Abstract

MEUF(Micelle enhanced ultrafiltration) experiment was conducted to develop and evaluate the RO/UF combination process for treating radioactive laundry waste was produced in nuclear energy facilities. The effect of parameter such as solution pH, metal concentration, Surfactant concentration on the removal of radionuclides and volume reduction resulted from concentrating surfactant by the UF membrane was examined. At the condition of pH 6, SDS concentration 40mM and Cs⁺ and Co²⁺ concentration 1mM, rejection of Cs⁺ and Co²⁺ was 90.9%, 98%, respectively. From the experimental result, it showed that adsorption and rejection of radionuclides by micelle is very efficient.

1. 서론

원자력 발전소나 핵주기 시설 등 원자력시설에서는 방사선 작업시 오염된 옷의 세탁, 방사선 작업자의 샤워 그리고 오염된 바닥의 세염 등의 작업에 의하여 다량의 방사성 세탁폐액이 발생된다. 대부분의 경우 이러한 폐액내에는 100~200 mg/L의 계면활성제, 10^{-6} $\mu\text{Ci/cc}$ 정도의 방사능 물질, 약 1,000 mg/L의 용존염 그리고 기타 금속 수산화물에 의한 콜로이드 화합물, CaSO_4 , CaCO_3 및 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 같은 낮은 용해도를 갖는 화합물 등이 다양하게 포함되어 있다.

일반적으로 이러한 방사성 폐액은 증발농축, 이온교환등의 탈염공정에 의하여 감용처리한 다음 농축액을 시멘트, 아스팔트 등의 매질과 혼합하여 고화하는 방법으로 처리하고 있다. 그러나 계면활성제를 함유한 폐액을 증발농축처리할 경우 많은 양을 처리하기에는 비경제적일 뿐만 아니라, 폐액내 계면활성제의 거품작용으로 인하여 증발농축기로부터 방사성 물질의 동반배출(carry over) 현상이 발생하여 처리효율이 설계치보다 현저하게 떨어진다. 또한 동반배출된 계면활성제 및 핵종은 이온교환수지의 수명을 단축시키기 때문에 2차 폐기물의 발생량을 증가시키는 문제점이 있다.

최근 원자력 관련시설로부터 발생하는 저준위 방사성 액체폐기물의 처리방법으로 역삼투막(RO) 및 한외여과막(UF) 공정이 처리대상 폐액의 특성에 따라 다양하게 활용되고 있다. 한외여과막은 폐액중에 있는 고분자 용질이나 미립자, 콜로이드 물질을 제거하는데 매우 효과적이고 처리용량이 크다는 장점이 있으나 제거대상물질중에 미립자 또는 거대분자가 차지하는 비율이 상대적으로 적기 때문에 폐액처리 공정으로서 크게 기여하지는 못한다. 반면에 역삼투막 공정은 크기 보다는 막재 및 대상 물질의 물리·화학적 특성에 좌우되며 폐액내에 있는 대부분의 비방사성염을 효율적으로 제거할 수 있다. 그러나 제거된 화학종들에 의한 막표면 축적으로 인한 성능감소로 농도제한성이 크다.

본 연구에서 개발한 RO/UF 공정의 개념도는 다음과 같다.

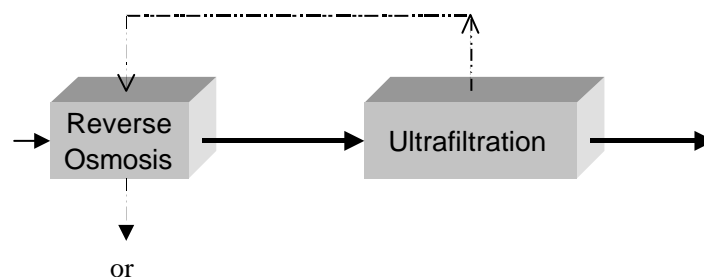


Figure 1. 방사성 세탁폐기물 처리를 위한 RO/UF 복합공정의 개념도

먼저 수집된 세탁폐기물은 전처리를 통해 불순물질과 현탁분, 옷 찌꺼기 등을 제거한 후 역삼투막 공정에 투입된다. 역삼투막 공정에 의한 계면활성제 함유 폐액의 처리시에는 계면활성제 농도 기준으로 저농도 폐액의 처리에 유용하며, 이때 핵종 및 계면활성제를 효과적으로 제거할 수 있고 CMC(Critical Micelle Concentration)까지 농축이 가능하며 막을 투과한 폐액은 환경에 방출하거나 재사용하게 된다. 농축이 진행되어 이온성 계면활성제 농도가 CMC를 초과하면 50~150개의 계면활성제 분자가 결합하여 구형의 미셀을 형성하고 이러한 미셀의 표면은 아주 높은 전하밀도(Charge density)와 전위(Electric potential)를 갖는다. 이로 인하여 수용액내에 존재하는 상대이온(counterion)은 미셀에 대해서 전기중성도 조건을 만족하여야 하기 때문에 미셀의 표면에 근접한 부분에서 농도가 높아지게 된다. 이러한 현상은 표면과잉(Surface excess)흡착으로 설명되고 있으며 미셀표면에서 상대이온이 계면에 운집하여 전기이중층 구조의 균일한 표면전하를 갖는 구형 형태를 형성하면서 흡착이 된다. 전 단계에서 농축된 폐액은 한외여과막 공정에 주입되어 역삼투막 공정의 경우와 같이 순환처리 방식으로 농축된다. 이 과정에서 폐액내에 존재하는 대부분의 미셀과 방사성 핵종은 미셀의 크기보다 작은 세공크기를 갖는 한외여과막 공정에 의해서 효율적으로 분리가 가능하고 일부 분자 형태로 존재하는 계면활성제와 미셀과 결합하지 못한 극미량의 핵종은 막을 투과한다. 한외여과막 공정에서 농축된 폐액은 최종처리에 들어가고 막을 투과한 폐액은 재순환하여 다시 RO로 투입된다. 이때 재순환되는 폐액중의 계면활성제는 CMC이하의 저농도로 역삼투막의 조업한계치 이하로 충분히 유지될 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 폐액내에 있는 계면활성제의 물리·화학적 특성과 한외여과막 및 역삼투막 공정의 장점을 이용하여 감용계수와 핵종제거 효율을 높일 수 있는 공정을 개발하는 것이다. 이를 위하여 먼저 이 시스템의 성능을 좌우하는 한외여과막 공정에서의 미셀에서의 핵종 흡착 거동과 분리특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시 약

실험에서 사용한 계면활성제는 음이온 계면활성제인 Sodium dodecyl sulfate(SDS : sigma, 99%)로 정제하지 않고 사용하였다. SDS의 순수조건(deionized water condition)에서 미셀을 형성하는 최소농도인 CMC(Critical Micelle Concentration)는 8.2×10^{-3} M이며 실험중 계면활성제 용액에 금속이온을 주입하며 CMC가 감소하므로 이 값이 최대 CMC값이 된다.

모의 폐액 제조를 위해 방사성 핵종(Cs^+ , Co^{2+})은 염소기를 가진 금속염을 탈염수에 용해시켜 제조하였고 실험전반에 걸쳐 사용된 물은 1차 증류수를 이온교환수지와 초정밀여과기로 정제하여 사용하였다. UF막은 친수성인 cellulose계이며 UF 실험에서는 분극분자량(Molecular Weight Cutoff)이 10,000인 YM10(Amicon사)막을 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Amicon사 제품의 UF stirred cell(용량 : 50 ml)을 사용하였고, 막의 유효면적은 13.4 cm^2 이었다. SDS, Cs^+ , Co^{2+} 의 농도는 실험목적에 따라 적절히 변화시켰으며 용액의 pH는 NaOH와 HCl을 사용하여 조절하였고 온도는 immersion hot plate stirrer에 의해서 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 각 실험은 SDS 용액에 금속이온을 주입하여 pH를 조절하여 충분히 혼합한 뒤 UF막에 주입하였다. UF막의 주입압력은 40 psi로 일정하게 유지시켰고 시료채취는 초기에 투과되는 3 ml 은 버린 다음 10 ml을 취하였다. Cs^+ , Co^{2+} , Na^+ 의 농도는 원자흡수분광기(Perkin, 1100B)를 이용하여 측정하였고 투과액의 SDS 농도는 전위차적정법(Metrohm 716 DMS Titrimo)을 이용하여 측정하였다.

UF공정에 의한 제거효율(R[%])은 다음 식에 의해서 계산하였다.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_R}\right) \times 100$$

이 식에서 C_P 는 막의 투과액 농도이고 C_R 는 공급액(retentate)의 농도이다.

3. 결과 및 고찰

Effect of Solution pH

음이온성 미셀에 의한 방사성 핵종의 흡착은 용액의 pH, 미셀의 농도, 핵종의 농도, 외부이온의 존재여부에 의해 결정될 수 있다. Fig. 2는 Co^{2+} 의 농도를 100 ppm으로 고정시키고 용액의 pH를 변화시켰을 경우 Co^{2+} 제거율을 나타낸 것이다. 계면활성제를 주입하지 않은 경우, pH 6.7 미만에서는 Co^{2+} 가 전혀 제거되지 않다가 pH 8 이상에서는 90% 이상 제거가 이루어 졌다. 이는 낮은 pH에서는 Co^+ 이온이 UF막을 그대로 통과하다가 pH가 높아지면서 $Co(OH)_2^0$ 형태의 수화물을 형성하여 단순히 UF막에 의해서도 분리가 어느정도 가능하기 때문이다. 반면, 계면활성제를 CMC 이상으로 주입한 경우는 pH에 관계없이 97% 이상의 높은 제거율을 나타내었다. 이는 Co^{2+} 이온은 음이온성 미셀에 흡착하여 제거되고 일부 형성된 수화물은 UF에 의해서 분리되기 때문이다. Cs^+

이온은 수화물을 형성하지 않아 제거율에 미치는 pH의 영향은 거의 없다고 할수 있으므로 이후 실험은 pH를 6으로 고정시켜 실험하였다.

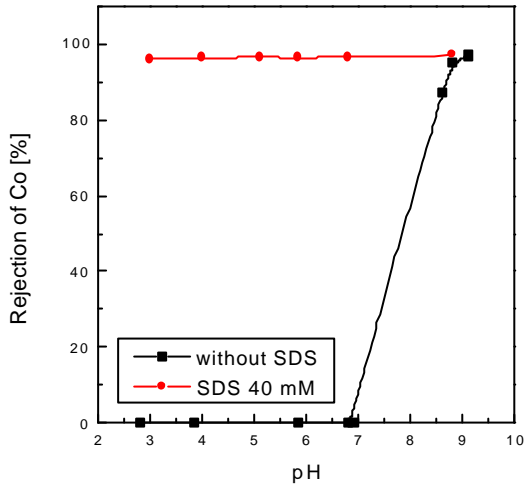


Figure 2. Effect of Solution pH on Rejection of Co [100 ppm]

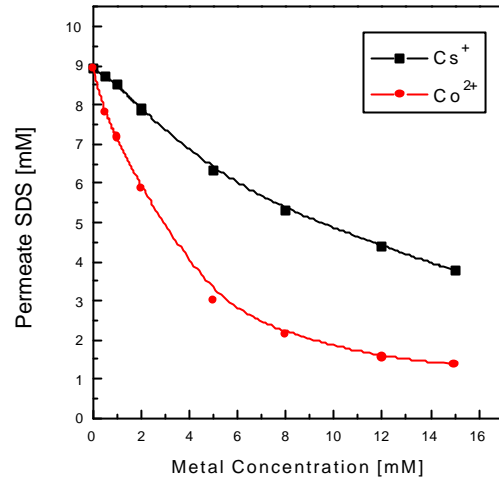


Figure 3. Effect of Metal Conc. on Permeate SDS Conc. at SDS 40 mM

Effect of Metal Concentration

Fig. 3은 금속이온 농도증가에 따른 SDS의 투과액 농도 관계를 나타낸 것이다. 금속이온의 농도가 증가할수록 막을 투과하는 SDS의 농도는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 SDS 미셀표면에 금속이온이 흡착하여 미셀 머리기 사이의 정전기 준위를 감소시켜 SDS 단분자의 집합수가 증가되어 CMC 값이 감소하기 때문이다. 수용액상에서 계면활성제의 CMC 값은 상대이온의 미셀에 대한 결합도를 반영하는데 상대이온의 결합도가 증가할수록 CMC값은 낮아진다.

상대이온의 결합도는 이온의 편극률(polarizability)과 원자가가 클수록 증가하며 수화반경에 반비례한다. 수화반경은 크기가 작고 높은 전하의 이온이 작는데 같은 전하를 가진 이온에서는 수화반경이 CMC에 어느 정도 영향을 주겠지만 보통 수화반경보다는 이온의 전하에 따라 CMC가 크게 변한다. 상대이온이 일가에서 다가이온으로 교환될수록 계면활성제의 CMC값은 급격하게 감소한다. 실험결과에서도 알수 있듯이 2가 이온인 Co^{2+} 가 Cs^+ 에 비해 전하밀도가 높아 미셀에 대한 결합도가 높기 때문에 CMC 값이 훨씬 낮아진다.

Fig. 4는 SDS의 농도를 40 mM로 일정하게 유지시키고 공급액 내 Cs^+ 의 농도를 0.5 mM에서

15 mM까지 증가시켰을 경우 Cs⁺의 제거율과 투과액의 Na⁺ 농도 관계를 나타낸 것이다. Cs⁺의 농도 증가에 따라 막을 투과한 Cs⁺의 농도는 급격히 증가를 하나 제거율로 나타낸 경우 Cs⁺의 농도가 0.5 mM 일때 90.9%, Cs⁺의 농도가 가장 높은 15 mM 일때는 86.3%로 미셀과 Cs⁺의 결합이 효율적임을 알 수 있다. 또한 미셀의 반대이온인 Na⁺의 경우는 미셀과 결합한 Cs⁺ 양에 비례하여 증가하였다. Fig. 5는 Co²⁺의 농도 증가에 따른 투과액의 특성을 나타낸 것으로 Cs⁺ 이온과 거의 같은 경향을 나타내고 있으며 Co²⁺의 제거율이 90~98%로 Cs⁺에 비해 미셀에 대한 흡착력이 강함을 알 수 있다.

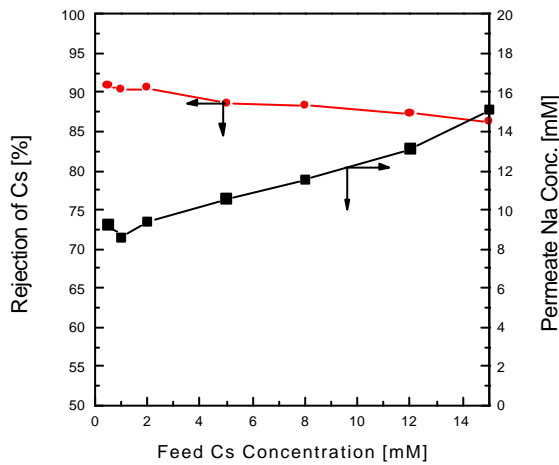


Figure 4. Rejection of Cs and Permeate Na Conc. vs, Feed Cs Conc.

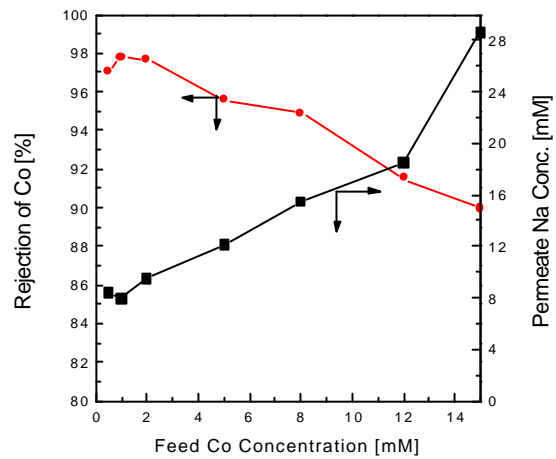


Figure 5. Rejection of Co and Permeate Na Conc. vs, Feed Co Conc.

Mixture of Metal Ions

Fig. 6은 총 금속이온의 농도는 1 mM로 고정시키고 그 중에서 Cs⁺ 이온의 농도를 0.2~1.0 mM로 변화시켰을 때 Cs⁺, Co²⁺ 각각의 제거율과 투과액의 SDS 농도를 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 Cs⁺, Co²⁺이온이 단독으로 존재하는 존재하는 경우에 비해 두 금속이온이 특정 비율로 혼합된 경우 각각의 제거율이 다소 감소함을 알 수 있다. 이는 미셀 농도를 일정하게 유지시킨 경우 동일한 흡착 site에 대해 Cs⁺와 Co²⁺ 이온이 서로 경쟁흡착하기 때문이며 Co²⁺ 이온이 혼합비율과 상관 없이 Cs⁺에 비해 제거율이 높은 것으로 나타났다. 한편 투과액의 SDS 농도는 용액 중 Co²⁺ 이온의 양이 감소하고 Cs⁺의 양이 증가할수록 다소 증가하는데 이는 이전 실험에서 얻은 결과와 마찬가지로 높은 전하를 가질수록 CMC값이 낮아지기 때문이다.

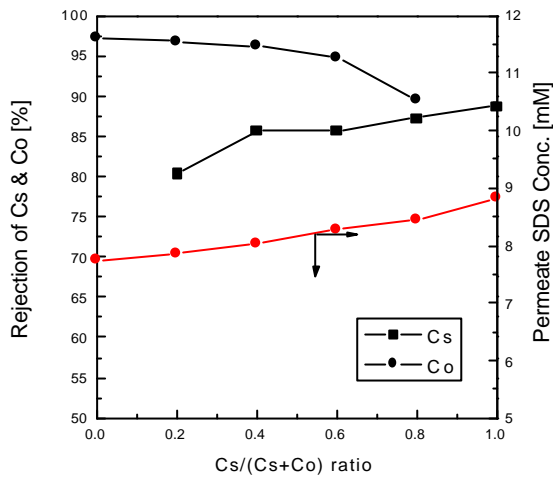


Figure 6. Effect of Mixed ratio on Rejection of Cs & Co at SDS 40 mM

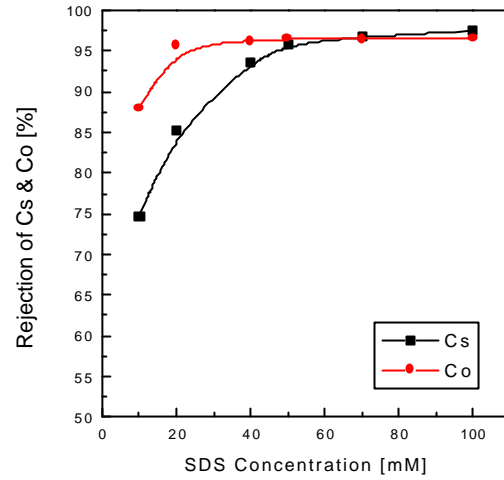


Figure 7. Effect of SDS Conc. on Rejection of Cs & Co at metal 1 mM

Effect of Increasing SDS Concentration

한외여과막 공정에 의해서 계면활성제를 분리할 경우 분자형태로 존재하는 계면활성제는 제거할 수 없으나 미셀형태로 존재하는 계면활성제는 대부분 제거가 가능하다. 또 미셀표면은 강한 음전하로 하전되어 있기 때문에 폐액중의 양이온성 핵종을 흡착하므로 핵종도 함께 제거가 가능하다. 따라서 한외여과막 공정의 성능은 핵종의 제거효율과 계면활성제의 농축, 막투과 flux의 상관관계로부터 결정할 수 있다.

Fig. 7은 금속이온의 농도는 각각 1 mM로 일정하게 유지시키고 SDS의 농도를 10 mM에서 100 mM까지 증가시켰을 때 금속이온의 제거율을 나타낸 것이다. SDS의 농도 증가에 따라 금속이온의 제거율은 예상했던 바와 같이 점점 증가하다가 70 mM이상에서는 거의 일정하게 유지되었다. 계면활성제의 총 농도가 CMC 이상으로 증가하더라도 용액내의 CMC 값은 거의 같은 값을 갖게 된다. 그러므로 SDS 농도증가에 따른 금속이온의 제거율 증가는 SDS 미셀과 SDS 분자 (unassociated surfactant monomer) 사이의 평형관계로부터 SDS의 농도 증가에 따라 미셀의 농도 분율이 크게 증가하여 흡착량이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

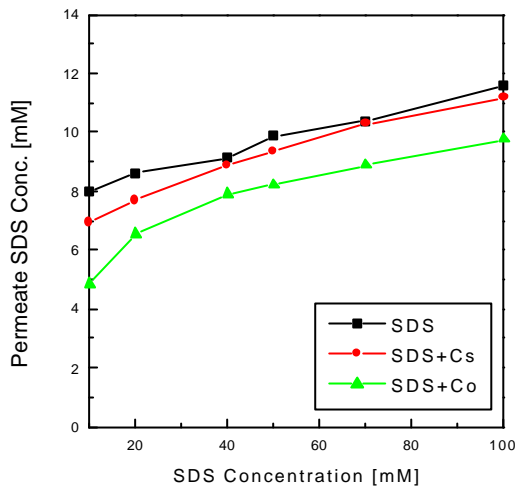


Figure 8. Effect of Increasing SDS Conc. on Permeate SDS Conc. at Cs & Co 1 mM

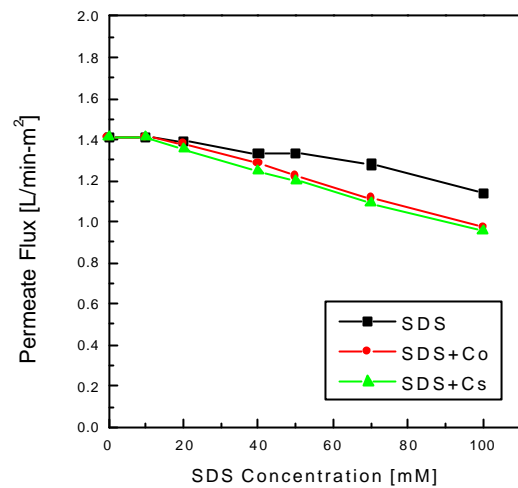


Figure 9. Effect of Increasing SDS Conc. on Permeate Flux at Cs & Co 1 mM

Fig. 8은 공급액의 SDS 농도 증가에 따른 투과액의 SDS 농도와와의 관계를 보여주고 있다. SDS 만 CMC 이상으로 주입한 경우 40mM까지는 CMC 값과 유사한 8~9 mM을 유지하다가 농도를 100 mM까지 증가시키면 투과액의 SDS 농도가 11 mM까지 크게 증가하였다. SDS가 고농도일 때 투과 SDS 농도가 높은 이유는 막의 fouling 현상과 미셀의 형태가 원형에서 타원형으로 막투과가 용이한 막대모양으로 변하기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 9는 SDS 농도에 따른 투과 flux의 영향을 나타내고 있다. SDS의 농도가 50 mM까지는 flux가 거의 일정하게 유지되다가 100 mM까지 증가시키면 초기 flux에 비해 20~30% 정도 막 투과속도가 감소하나 공정의 조업에 큰 영향을 줄 만한 감소는 아닌 것으로 보인다. UF막을 이용하여 초기 부피를 100 L, 조업시간을 30분으로 하였을 때 막투과 flux를 크게 감소시키지 않는 조건에서 계면활성제농도를 100 mM로 농축시 감용 계수가 7로 나타났고 200 mM 이상 농축시 15로 각각 나타났다. 이는 단지 UF막에 의한 감용계수이므로 RO 공정과 결합시에는 감용계수가 상당히 높을 것으로 기대된다. 한편 정확한 조업한계 계면활성제 농도와 Flux를 구하기 위해서는 SDS를 고농도(500 mM~1 M)로 주입하여 계면활성제 농축정도와 감용에 대한 추가 실험이 필요하다.

4. 결론

RO 공정을 통해 CMC 이상으로 농축된 폐액은 MEUF 공정에 의해 효과적으로 처리할 수 있

다. 계면활성제의 대부분이 UF 공정에 의해 농축되며 핵종 처리성능은 미셀의 생성과 미셀에 대한 핵종의 결합정도에 의해 결정된다. 본 실험에서는 pH 6, SDS 40 mM, Cs⁺와 Co²⁺ 1 mM 농도 조건에서 Cs⁺ 90.9%, Co²⁺ 98%로 높은 핵종 제거율을 보여 미셀에 대한 방사성 핵종의 흡착과 분리하는 상당히 효율적인 것으로 나타났고 계면활성제 농축에 의한 감용정도도 높게 나타나 RO-MEUF 공정을 이용한 세탁폐기물의 처리는 매우 효율적임을 알수 있다.

5. 참고문헌

- 1) Reiller P., Lemordant D., Hafiane A., Moulin C., Beaucaire C., Extraction and release of metal ions by micellar-enhanced ultrafiltration - influence of complexation and pH., *J. Colloid Interface Sci.*, 177, 519(1996)
- 2) Tondre C., Hebrant M., Perdicakis M., Bessiere J., Removal of copper ions by micelle-based separation processes. Electrochemical behavior of copper ions trapped in micellar particle., *Langmuir*, 13(6), 1446(1997)
- 3) Masayuki N., Shoko Y., Distribution of acetylcholine chloride between the micellar and bulk phases as studied by ultrafiltration., *J. Chem. Pharm. Bull.*, 33(7), 2654(1985)
- 4) Rosen, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, (1978)
- 5) Scamehorn, J.F., et al., Removal of multivalent metal cations from water Using micellar-enhanced ultrafiltration, *AIChE Symp.Ser.*, 250(82), (1986)
- 6) Hirasaki, G.J., An electrostatic approach to the association of sodium and calcium with surfactant micelles, *Soc. Pet. Eng. J.*, (1986)