

'99 춘계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

방사성 슬러리 폐액의 처리 (I) - 응집제 투여에 따른 처리 효과

Radioactive Slurry Waste Treatment (I) - Flucculant Dose Effects on
Filtration

정경환, 박승국, 정운수, 백삼태, 정기정

한국원자력연구소

요 약

지난 30여년 동안 TRIGA Mark - II & III 연구로의 운영과 동위원소 생산 및 이
용연구에서 다량의 방사성 슬러리 함유폐액이 발생되었다. 이를 효과적으로 처리하기
위하여 양이온, 음이온 그리고 비이온 응집제로 응집된 방사성 슬러리 폐액의 진공여과
가 연구하였다. 실험을 통하여 각각의 응집제 투여량에 따른 침전율, 케익의 수분함량,
그리고 케익의 저항값을 구하여, 방사성 슬러리 함유폐액에 응집제 투여량의 적정 범
위를 얻었다.

Abstract

During the past four decades, the radioactive slurry liquid waste(RSLW)
is produced by operation of TRIGA Mark - II & III research reactors,
producing radioisotopes and studying on RI utilization. Vacuum filtration
of RSLW and flocculated RSLW with cationic, anionic and nonionic
flocculants has been investigated. Test results show that critical dose of
flocculant is obtained by the estimation of settling rate, cake moisture
content and specific cake residence.

서 론

1972년 2MW급의 Triga Mark III 연구용 원자로가 도입되어, 운영함과 동시에 방사성 동위원소의 생산 및 이용연구가 활발히 진행되어 왔다. 이에 따라 부수적으로 방사성 폐기물이 발생되어왔으며, 필연적으로 방사성 액체 폐기물이 발생이 되었다. 방사성 액체 폐기물은 연구용 원자로나 방사성 동위원소 생산실 그리고 각 연구실에서 발생되어 싱크대와 배관으로 연결된 폐액 저장 탱크로 모아진다. 폐액 탱크에 저장된 폐액은 지난 25년 동안 상등액만 뽑아 방사성 폐기물 처리 시스템으로 처리하였다. 이에 따라 탱크 아래 부분에는 방사성 슬러리가 침전되거나 현탁된 고형입자로 축적되어 왔다.

한편, 연구소의 본격적인 대전 이전과 더불어, 1995년 대전 한국원자력 연구소에 30MW급 다목적 연구로인 하나로가 준공과 가동에 들어감에 따라 Triga Mark II와 III 연구로의 폐로 계획이 검토되기 시작하였으며, 폐기물 저장탱크에 축적된 슬러지 함유 폐액의 여과와 이의 처리 대책이 대두되었다.

용결과 응집에 의한 화학적 처리는 슬러지 제거의 전처리 공정으로서, 저준위 방사성 폐기물의 처리 공정으로 대부분의 원자력 시설에서 채택하여 이용하고 있다. 화학적 처리는 선택된 응결제로 방사성 액체 폐기물의 현탁액에 미세 입자를 침전 크기로 성장시키는 데 도움을 주면서, 이와 동시에 핵분열 생성물도 흡착이나 구조적 결합 등으로 함께 침전이 되어 액상의 방사능 농도를 낮게 한다. 또, 화학적 처리로 슬러리 폐액의 밀도변화와 입자간의 거리가 변하게 되어 여과시 형성되는 케익의 압축성과 배수특성이 바뀐다. 용결과 응집 그리고 침전을 이용한 화학적 처리는 많은 양의 저준위 액체 폐기물을 환경으로 방출할 정도로 방사능 농도를 법적 허용치 이하로 충분히 줄이면서 소량의 불용성 슬러지로 방사성 핵종을 농축하는 것이다.

방사성 슬러지를 탈수시키는 목적은 슬러지 내의 수분을 분리하여 처리 해야할 슬러지 양을 감소시키기 위함이다. 방사성 슬러지에서 탈수되어 모아진 방사성 폐액은 액체 폐기물 처리계통으로, 그리고 농축된 슬러지는 건조 및 고화 계통에서 각각 처리된다. 대부분의 설비는 슬러지를 침전시켜 상등액을 제거시키고, 남아있는 고체를 좀더 농축시키기 위하여 여과를 수행함으로써 처리 해야하는 부피를 감소시킨다. 슬러지 양의 감소는 건조 및 고화 계통의 운전이 줄어들어 경제적이다. 슬러지의 여과를 더 효과적

으로 수행하기 위하여 가압이나 진공 기술이 핵심적인 방법으로 취급된다. 이들 기술 중에서도 가압에 의한 탈수기술은 폐액의 확산에 대한 우려 때문에 진공에 의한 탈수기술로 압축이 된다.

본 연구에서는 방사성 슬러리 분리에 진공여과 설비를 사용하기 위하여 Triga Mark III 연구용 원자로에 연결된 액체 폐기물 탱크에 축적된 슬러지 함유 폐액에 응집제의 투입량 변화와 pH 변화에 따른 진공여과 효과를 관찰하려는 데 목적이 있다. 또 여과 효율과 여과 케익의 수분함량과의 관계를 시험하였고, 실험인자들이 여과 케익의 수분함량에 미치는 영향을 분석하였다.

실 험

1. 폐액의 특성 및 시 약

실험에 사용된 방사성 슬러리 함유 액체 폐기물은 지난 25년 동안 사용된 폐액 저장 탱크 아래 부분에서 채취하였다. 표 1에 채취된 방사성 슬러리 함유 폐액의 원소분석과 방사능 분석 결과이다. 표본액을 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.

Table 1. Chemical and radioactive analysis of sample.

Chemical element	Mb	Cr	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Ba	Si	Mn	Fe	Mg	Al	Ca	Cu	Ti	Zr	U	Na	K
Weight ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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/m^3)	Co - 60						Zn - 65						Cs - 134							
	6.59×10^{-4}						3.77×10^{-4}						3.48×10^{-4}							

2. 실험 방법

가. 침전을 측정

여과 전에 모든 응집과 관련된 실험은 Jar Tester를 이용하여 1000 ml 비이커에서 수행하였다. 폐액의 온도는 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 회전속도 350 rpm으로 5분 동안 교반 되었고 0.1% 응결용액에서 응결에 필요한 양을 계량하기 위하여 한 방울씩 첨가하였다. 슬러리는 응결제 첨가동안 연속해서 교반 되었다. 이 후 응집과괴를 막고 응집을 촉진하기 위하여 100 rpm의 저속으로 2분간 교반 하였다. 전체가 1000ml mass cylinder에 주의깊게 붓고, 막개를 한다. 5회 정도 흔들어 섞은 후 정치시켜 침전시간을 측정한다.

나. 여과와 탈수연구

실제 여과 연구는 여과지를 이용하여 진공여과 실험장치로 수행하였다. 장치 구성은 여과에 직경 12 cm Buchner funnel과 여과액의 수집과 이의 계량을 위한 메스실린더로 되어있다. 진공 펌프로 진공을 걸어주었고, 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 주의 깊게 모아 무게를 달고 110°C 오븐에서 말린 후 무게측정으로 수분함량을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. pH의 효과

응집은 전기 이중층 압착 혹은 전하 중화와 입자간의 폴리머 가교등 2개의 주요 메커니즘으로 일어난다. 그림 1에 pH 변화에 따른 침전율(settling rate) 변화와 케익의 수분함량을 나타냈다. 단지 pH의 변화로도 응집이 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 유도한다. 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. 방사성 슬러리 함유폐액의 pH 변화에 따른 최적 응집은 pH 6에서 나타남을 알 수 있었다.

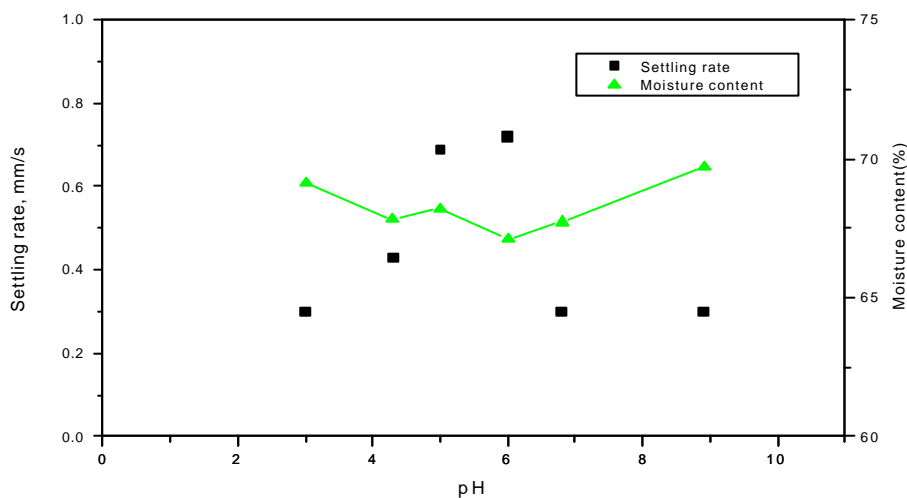


Fig. 1. The effect of pH on flocculation and moisture content of slurry radioactive waste.

2. 응집제의 효과

모든 응집제의 투여로 침전율은 현저히 개선되었다. 그림 2에서 그림 4에 나타난 바와 같이 실험 범위에서 각각의 응집제 첨가로 인한 침전율 개선효과는 응집제 첨가 이전 pH 6일 때 침전율 0.72 mm/s에 음이온 응집제가 0.8 - 1.72 mm/s, 양이온 응집제가 0.8 - 6.5 mm/s, 그리고 비이온 응집제는 0.8 - 1.6 mm/s이다. 또한 수분 함량도 증가하였다. 이 결과로 입자의 전하 중화와 별개로 폴리머의 가교가 응집 메카

니즘을 형성하는 것을 보여준다(침전을 증가). 그러나 응집제로 플럭을 형성하여 거대 입자로 되게 할 수는 있으나, 고체와 물 사이에 접촉면적을 감소시킬 수 없다. 그러므로 입자 표면에 흡착된 물을 응집제 첨가로 감소시키지 못할 뿐만 아니라 형성된 플럭은 물이 잔류하기 쉽게 만드는 더 복잡한 기공구조와 거친 벽을 형성하기 때문에 제거하기가 어렵다.

대부분의 응집제는 물에 녹는 폴리머이고 강력한 친수성을 갖고 있다. 입자 표면에 응집제의 흡착으로 가교가 형성되어 플럭을 이루면 플럭은 친수성이다. 응집제의 분자량이 크고 투여량이 증가하면 큰 플럭의 표면에 친수도가 증가하게 된다. 따라서 응집제를 이용한 여과 케익이 일반 여과 케익보다 수분함량의 증가는 현탁입자에 응집제가 흡착됨으로서 입자표면의 친수도 증가로 일어나는 현상으로 생각된다.

그림 2에 나타난 바와 같이 방사성 슬러리 함유폐액에 음이온 응집제 최적 투여량은 12 - 20 ppm이고, 그림 3에 양이온 응집제 최적 투여량은 5 - 8 ppm이고, 그리고 그림 4에 비이온 응집제 최적 투여량은 10 - 40 ppm으로 나타났다.

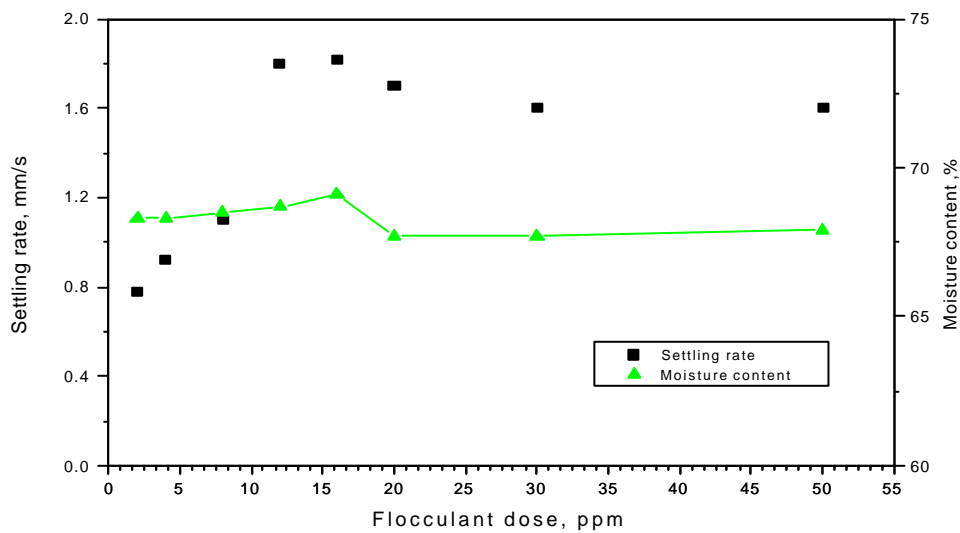


Fig. 2. The effect of anionic flocculant dose on radioactive slurry waste at pH 6.

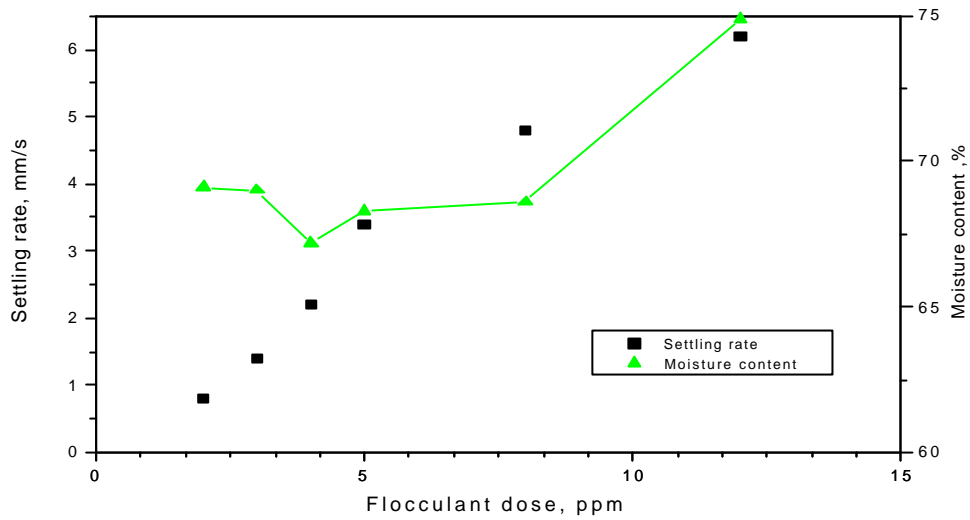


Fig. 3. The effect of cationic flocculant dose on radioactive slurry waste at pH 6.

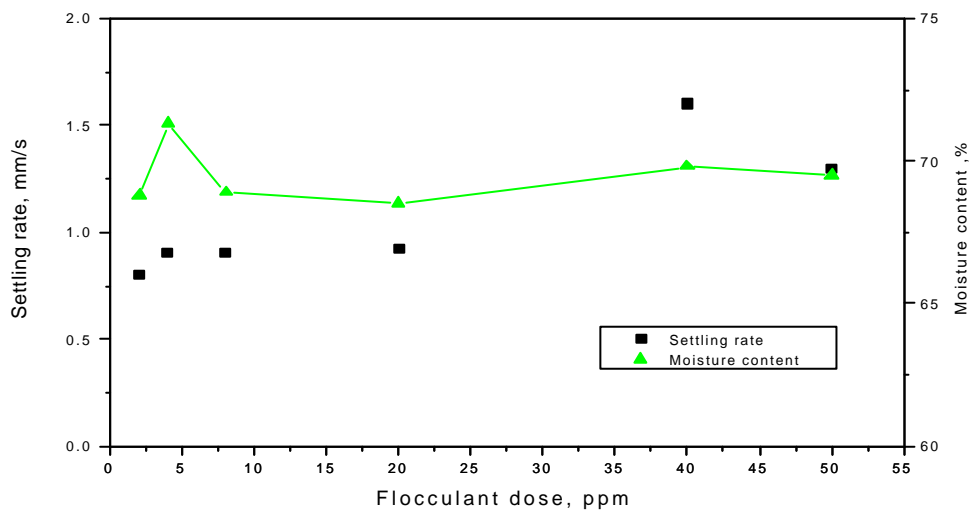


Fig. 4. The effect of cationic flocculant dose on radioactive slurry waste at pH 6.

3. 여과시 케익의 저항 값

여과 실험에서 방사성 슬러리 함유 폐액이 여과 될 때 케익에 의한 막투과 흐름에 방해되는 저항이 나타난다. 이때 산출되는 케익 저항값은 아주 중요해서 이를 이용하여 적절한 탈수 장치의 설계와 scale-up에 이용된다. 그림 5에 각각 응집제 투여량에 따

큰 케익 저항 값을 나타냈다. 응집제 투여량의 증가로 높은 침전율과 적은 케익의 수분함량이 나타났어도 여과 케익의 저항값이 현저히 크게 나타나면 실제 여과공정 도입에 큰 문제가 있다.

응집제 투여 증가에 따른 여과 케익 저항값의 증가는 입자간 가교에 참여하지 못한 응집제가 증가하여 미셀을 형성하여 여과 기공을 막거나 플러크와 플러크 사이에 구멍을 막음으로서 케익 저항값이 급격히 증가한다. 그림 5에 나타난바와 같이 양이온 응집제의 경우 투여량 4 - 5 ppm에서 가장 적은 저항값을 나타냈으나, 투여량 증가로 급격한 증가가 나타났다. 음이온 응집제는 투여량 12 - 16 ppm에서, 그리고 비이온 응집제는 투여량 12 - 16 ppm에서 가장 적은 케익의 저항값이 나타났다.

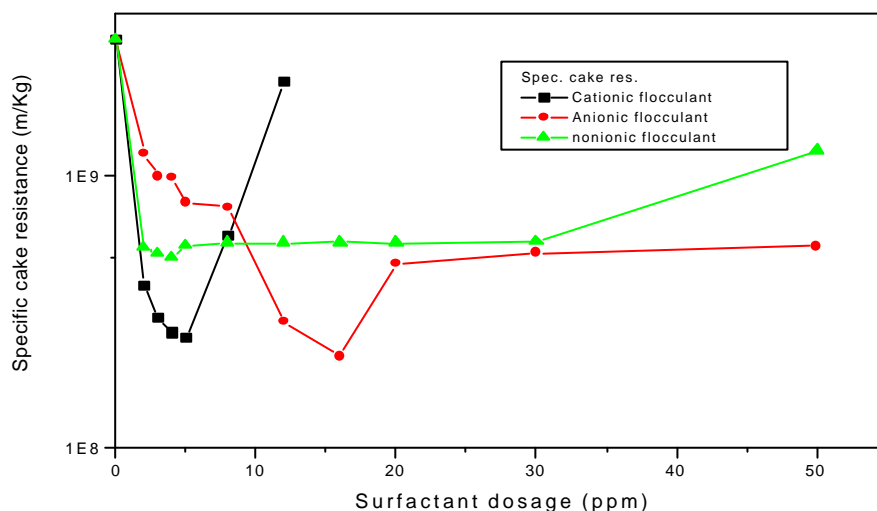


Fig. 5. The effect of surfactants on specific cake resistance.

결 론

방사성 슬러리 함유폐액에 응집제 사용으로 침전율이 현저히 개선되었으나, 케익의 수분함량이 증가되었다. 또 진공여과 실험으로 케익의 저항값을 산출함으로써 최적의

응집제 투여량을 산출하였다. 투여량의 적정 범위는 양이온 응집제는 4 - 5ppm, 음이온 응집제는 12 - 16 ppm, 그리고 비이온 응집제는 8 - 20 ppm으로 나타났다. 초기 케익의 수분함량이 67.1%에서 응집제의 첨가로 양이온 응집제가 67.8 - 75.9%로, 음이온 응집제가 67.7 - 69.1%로, 그리고 비이온 응집제가 68.5 - 71.3%로 각각 나타났다.

후 기

본 연구는 한국원자력연구소 기관고유사업중 원자력기반연구사업의 일환으로 수행한 것입니다.

REFERENCES

1. Langer,S.J., Rapid mixing in sludge conditioning with polymers, *Water Science and Technology*, 28, N 1 (1993)
2. Pearse,M.J., The use of flocculants and surfactants in the filtration of mineral slurries, *Filtr. Sep.*, (1) (1983)
3. Gregory,J., Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, *J. Colloid Interface Sci.*, 42 (2) (1973)
4. 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)
5. Gu,G., Yan,H., Chen,W, and Wang, W., Observation of micelle formation and micellar structural transition from sphere to rod by microcalorimetry, *J. Colloid Interface Sci.*, 178 (1996)