

'99 춘계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

방사성 슬러리 폐액의 처리 (II) - 계면활성제 첨가에 따른 처리 효과
Radioactive Slurry Waste Treatment (II) - Surfactants Dose
Effects on Filtration

정경환, 박승국, 정운수, 백삼태, 정기정

한국원자력연구소

요 약

TRIGA Mark - II & III 연구로의 운영과정에서 발생된 방사성 슬러리 함유폐액에 대하여 음이온 응집제 첨가할 때 여과 효과와, 계면활성제와 응집제를 동시에 투여할 때 여과 효과를 실험실 규모의 진공여과 장치로 연구하였다. 응집제 사용으로 케익 저항값의 개선은 있었지만, 수분함량은 증가하였다. 응집제 사용으로 응집된 폐액에 계면활성제의 첨가는 플럭 형성을 방해하면서 수분함량의 개선효과는 없었다. 음이온 계면활성제의 경우 케익의 플럭 형성을 방해하지만, 수분함량이 개선되는 경향을 보였다.

Abstract

The influence of anionic flocculants on the dewatering of radioactive slurries has been investigated in a laboratory-scale vacuum filtration unit. Simultaneously the influence of certain surfactants has also been investigated. Test results show that the flocculated filter cake generally contains higher residual water than the unflocculated cake. The non-ionic surfactant was effective in reducing the moisture content of the cake.

서 론

지난 25년 동안 Triga Mark II & III 연구용 원자로의 운영으로 방사성 액체 폐기물이 필연적으로 발생되었다. 발생한 폐액은 방사성 액체 폐기물은 폐액 탱크로 모아져 상등액만 뽑아 방사성 폐기물 처리 시스템으로 처리하였다. 이에 따라 탱크 아래 부분에는 방사성 슬러리가 침전되거나 현탁된 고형입자로 축적되어 왔다. 그러나 폐로 계획이 검토되어 폐기물 저장탱크에 축적된 슬러지 함유 폐액의 여과와 이의 처리 대책이 대두되었다.

방사성 슬러지를 탈수시키는 목적은 슬러지 내의 수분을 분리하여 처리 해야할 슬러지 양을 감소시켜 모아진 방사성 폐액은 액체폐기물 처리계통으로, 그리고 농축된 슬러지는 건조 및 고화 계통에서 각각 처리된다. 슬러지 양의 감소는 건조 및 고화 계통의 운전이 줄어들어 경제적이다. 슬러지의 여과를 더 효과적으로 수행하기 위하여 가압이나 진공 기술이 핵심적인 방법으로 취급된다. 이들 기술 중에서도 가압에 의한 탈수 기술은 폐액의 확산에 대한 우려 때문에 진공에 의한 탈수기술로 압축이 된다.

탈수장치의 선정이 어떻게 되든지 간에, 효율적인 슬러리의 분리를 위해 응집제나 계면활성제를 첨가하는 화학처리 공정의 도입이 필수적이다. 응집제의 첨가로 입자간의 거리와 특성이 변하여 케익의 압축성과 배수특성이 변한다. 따라서 응집제나 계면활성제의 첨가로 케익의 수분함량이 변하게 된다. 최근에 계면활성제와 응집제의 조합을 이용해서 개선된 슬러리 분리연구가 보고되고 있다. 그러한 경우에 응집된 플럭에 함수량의 지배 메카니즘이 복잡하다.

본 연구에서는 Triga Mark III 연구용 원자로에 연결된 액체 폐기물 탱크에 축적된 슬러지 함유 폐액에 응집제와 계면활성제의 투여량 조합으로 탈수에 관한 효과를 연구하였다. pH 변화에 따른 진공여과 효과를 관찰하고, 계면활성제 첨가에 따른 여과 효율과 여과 케익의 수분함량과의 관계를 시험하였고, 실험인자들이 여과 케익의 수분함량에 미치는 영향을 분석하였다.

이론적 고찰 (케익 여과 법칙)

초기 유량(flow rate)이 $Q_0 = \frac{PA}{\mu R_0}$ 이고, 시간 t 일 때 flow rate를 $Q = \frac{PA}{\mu R_t}$

라 놓자.

필터 저항 값은 막 저항 값 R_0 와 cake 저항 값의 합으로 표현할 수 있어 다음과 같이 나타낸다.

$$R_t = R_0 + \alpha \frac{W}{A}$$

케익에 대한 물질 수지식이 $W = \frac{V\gamma s}{(1 - m s)}$ 이면 그때의 저항 값은 다음과 같다.

$$R_t = R_0 + \frac{\alpha \gamma s V}{(1 - m s) A} = R_0 \left[1 + \frac{\alpha \gamma s V}{A R_0 (1 - m s)} \right]$$

그리고 다음 관계가 유도된다.

$$R_t = R_0 (1 + K_c Q_0 V)$$

여기서

$$K_c = \frac{\alpha \gamma s}{A R_0 Q_0 (1 - m s)} = \frac{\alpha \gamma s \mu}{A^2 P (1 - m s)} \quad (s m^{-6}) \quad (1)$$

여기서 $K_c = \frac{2}{K_R}$ 이라는 것의 입증은 쉽다. 여기서 K_R 은 전통적인 Hath's 상수이다.

$$(V + V_c)^2 = K_r (t + t_c) = \frac{A^2 P (1 - m s)}{\mu \gamma s \alpha} (t + t_c)$$

이때 다음을 유도할 수 있다.

$$Q_t = \frac{PA}{\mu R_t} = \frac{PA}{\mu R_0 (1 + K_c Q_0 V)} = \frac{Q_0}{1 + K_c Q_0 V}$$

이것으로부터

$$K_c V = \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \quad (2)$$

식 (2)를 적분하면

$$\frac{K_c V}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{Q_0} \quad (3)$$

이것은 $V = f(t)$ 의 관계이고, 반면 $Q = f(t)$ 의 관계는 다음과 같다.

$$Q = \frac{Q_0}{(1 + K_c Q_0^2 t)^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

Resistance coefficient는 다음과 같다.

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = \frac{d}{dV} \left(\frac{1 + K_c Q_0 V}{Q_0} \right) = K_c$$

따라서

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K_c \quad (5)$$

일정 압력 하에서 cake filtration law의 전형적인 형태로 고려될 수 있다.

식 (3)에서 Q_0 를 막의 순수 물에 대한 저항 값 R_0 으로 표현하여 식을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 K} V + \mu \frac{R_0}{A \Delta P} \quad (6)$$

여기서 μ 는 점도이고, ΔP 는 막에 걸리는 전단압력이고, K 는 케익의 투과율이다. β 는 여과 액에 케익의 부피 비이고, 고체에 따른 물질 수지 식으로부터 계산된다.

$$\beta = \frac{\rho_1 s}{(1 - s) C \rho_s - (1 - C) \rho_1 s} \quad (7)$$

여기서 s 는 여과된 슬러리에 고체의 질량 백분율이고, C 는 케익의 농도이다.

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

$$\frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 K} \quad (8)$$

그리고 절대값은 다음과 같다.

$$\frac{\mu R_0}{A \Delta P} \quad (9)$$

식 (8)로부터 케익 투과율 K 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$K = \frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 (\text{slope})} \quad (10)$$

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) 응집제를 사용하였다. pH를 조절하기 위하여 NaOH와 HCl이 사용되었다. 사용된 계면활성제는 Fluka(sodium dodecyl sulfate)와 Junsei Chemical Co.(Triton X-100)에서 공급한 것이다. Table 2에 각 계면활성제의 이온특성, 분자량, 그리고 소수성 그룹과 친수성 그룹 등 특성을 나타냈다. 각 계면활성제의 0.1% 용액이 탈수시험에 사용되기 위하여 준비되었다. 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	<0.1	<.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}											

Table 2. Characteristics of surfactants used

Surfactant	Nature	Molecular weight	Hydrophobic group	Hydrophilic group	cmc (mol/l)
Sodium dodecyl sulfate	anionic	288.3	dodecyl	sulfate	8.4×10^{-4}
Triton X-100	non-ionic	628.0	octyl-phenol	PEO	2.7×10^{-4}

2. 실험 방법

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 촉진기 위하여 150 rpm의 저속으로 2분간 교반 하였다.

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 psi로 일정하게 하여 실험하였다. 여과 부피는 측정 실린더에 모여진 부피를 측정하여 매 5초 마다 기록하였다. 실험은 폐액이 여과 케익의 꼭대기 표면이 나타날 때부터 30분 후에 정지하였다. 케익은 그때 주의 깊게 모아 무게를 달고 110°C 오븐에서 말린 후 무게측정으로 수분함량을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. pH의 영향

Fig. 1은 슬러지를 함유한 폐액의 pH 변화와 응집제를 투여한 슬러지를 함유한 폐액의 pH 변화에 따른 여과 시 케익의 저항 값을 나타냈다. 모든 pH 영역에서 응집제의 투여로 여과에 따른 케익의 저항 값이 현저히 감소되어 나타났다. 이것은 pH에 관계없이 응집제의 첨가가 미세입자를 크게 하고 플럭을 형성하게 함으로서 여과 케익에 입자와 기공 분포가 다르게 되고, 이에 따른 여과 특성이 변하게 된다.

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. Fig. 1에 나타난 바와 같이 pH 5 - 6에

서 케익 저항의 감소가 크게 나타남을 보였다.

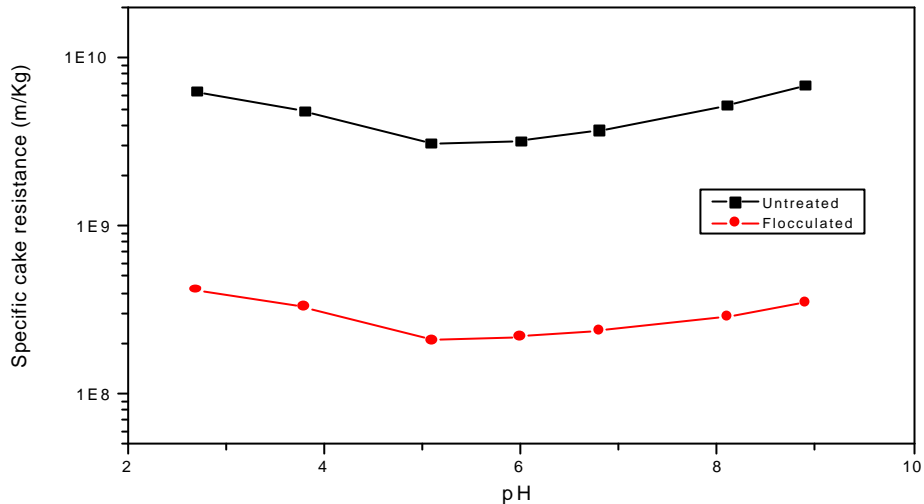


Fig. 1. The effect of flocculants on specific cake resistance at varying pH.

2. 케익의 수분함량

슬러지 함유 폐액의 처리를 위한 여과 공정에서 응집을 비롯한 화학처리 공정의 도입에 관한 논쟁은 형성된 케익에 수분함량과 여과시 공정개선효과 즉 막투과 flux나 케익 형성 정도 등을 고려 대상으로 하는 것이다. 이의 이해는 고체와 액체의 분리에 도움을 주는 응집제 투여의 최적치가 어떻게 응집제가 투여되어 여과된 케익에 구조와 수분 잔여에 영향을 주는가를 이해하는 것이다.

슬러지 함유 폐액에 응집제의 투여로 미세 입자가 거대 입자로 형성되게 할 수 있으나, 고체입자와 물 사이에 접촉 면적을 줄이지는 못한다. 따라서 여과 후 형성된 케익의 표면에 있는 물은 응집제를 첨가하였다 해서 감소되지 않는다. 게다가 응집제의 첨가로 거대 입자가 되면 더 복잡한 기공구조와 거친 벽의 구성으로 물의 잔류를 쉽게 하여 기계적 여과로 제거하기가 어렵다.

응집제의 투여는 여과 시 표면장력에 약간의 영향을 주지만, 입자 표면에 제타 포텐셜의 크기에 지대한 영향을 끼친다. 이에 따라 전기 이중 층과 수화된 층(hydrated layer)의 상태가 변화된다. 양이온 응집제는 음 부하로 입자표면의 제타 포텐셜을 낮추

어, 전기 이중 층을 압박하고 그리고 수화된 필름을 얇게 한다. 음이온 응집제의 기능은 양이온 응집제의 기능과 반대이다. 그러므로 고체표면의 전기적 특성에 따라, 케익에 표면수의 과다는 양이온, 비이온, 음이온 응집제의 사용 순서이다.

일반적으로, 응집제가 분자량이 크고, 많이 첨가하면 플록의 크기가 크고, 여과된 케익의 수분 함량이 많다. 이온성과 비이온성 응집제는 물에 잘 녹는 폴리머이고 친수성이 강력하다. 미세 현탁액에 응집제를 투여함으로써 입자는 강력한 친수성을 띤다. 응집제의 친수도는 음이온, 양이온, 비이온 순서로 크다. 응집제로 입자의 표면의 친수도를 향상시키면 케익의 수분함량이 더 커진다는 것이 일련의 연구에서 관찰되었다. 따라서 응집제를 이용한 여과 케익이 통상 일반 여과 케익보다 수분함량이 많은 주요 이유 중에 하나가 현탁입자에 응집제가 흡착됨으로서 입자표면에 친수도 증가로 일어나는 현상으로 고려된다.

입자표면의 친수도가 향상됨으로서 수화된 층이 두꺼워 질 것이다. 수화된 층의 물분자 상태는 자유수의 물분자 상태와 달라, 기계적인 방법으로 제거하기가 어렵다. 수화된 층의 두께는 입자표면 친수도에 따라 $10^{-7} - 10^{-3}$ cm 정도로 연구된바 있다. 여과 후 형성된 케익에 있는 전체 수분의 양 중에 수화된 층에 물의 비율이 아주 높다.

따라서 응집제 이용한 여과 케익이 일반 여과 케익 보다 수분 함량이 많은 것은 응집제의 이용으로 수화된 층의 증가와 미세구조의 변화 때문이다.

3. 계면활성제의 첨가 효과

Fig. 2에 응집제 투여량의 결정에서 16 ppm, pH 6을 선정하여, 슬러리 함유 폐액에 응집제 16ppm과 계면활성제의 첨가량의 변화에 따른 효과를 관찰하였다. 계면활성제 투여량에 따른 여과시 저항 값의 변화와 수분함량의 변화를 나타냈다.

일반적으로 슬러지 함유 폐액의 화학처리에서 계면활성제가 포함되어 있거나 계면활성제의 첨가는 플록의 형성을 방해하거나 파괴시킴으로서 케익에 낮은 기공도를 갖는다. 이에 따라 모든 계면활성제의 첨가로 여과율(막투과 flux)은 떨어지고 케익 저항값은 높아진다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 SDS는 케익 저항값이 높아지는 경향이 나타났으나, Triton X-100의 경우에 케익의 저항값이 감소되는 경향을 보였다. 이것은 계면활성제의 흡착동안 일어나는 현상이 아주 복잡하다는 것을 가리킨다.

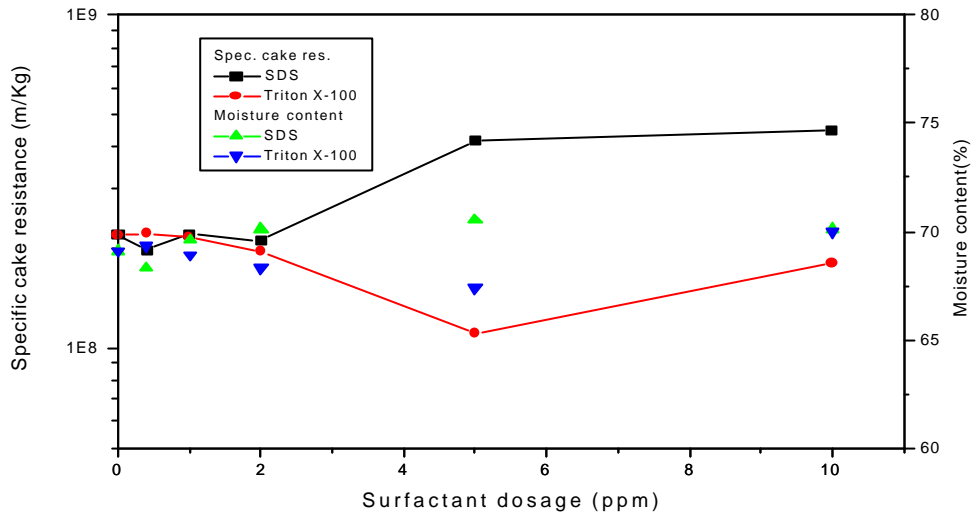


Fig. 2. The effect of surfactants on specific cake resistance.

결 론

방사성 슬러리 함유폐액과 응집제를 첨가하여 응집된 슬러리의 pH 변화에 따른 케익 저항값 평가로 전 범위에서 여과에 개선이 있었고, 적정 범위는 pH 5 - 6을 얻었다. 폐액에 계면활성제가 있거나 혹은 계면활성제의 첨가로 플록 형성을 방해하거나 파괴시킨다. 그러나 Triton X-100과 응집제의 조합은 케익 저항값과 케익 수분함량의 개선효과가 있다.

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. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, Technical Reports Series No. 82, IAEA, Vienna (1968)
6. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, Technical Reports Series No. 89, IAEA, Vienna (1968)
7. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, Technical Reports Series No. 236, IAEA, Vienna (1984)