

UV 광산화공정과 역삼투막을 이용한 방사성 세탁폐액 처리용 실증 설비 개발

Development of the Pilot System for Radioactive Laundry Waste Treatment Using UV Photo-Oxidation Process and Reverse Osmosis Membrane

박세문, 박종길, 김종빈, 신상운, 이명찬

한국전력 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

처리용량 1 ton/hr의 세탁폐액 처리용 실증설비를 제작하여 영광 4호기에 설치하였다. 실증설비는 탱크모듈, 역삼투막 공정 모듈, 세제제거 공정으로 선정된 UV/H₂O₂ 광산화 공정 모듈로 구성되었으며, 역삼투막 공정 모듈은 폐액을 10배까지 농축하는 저농축용 역삼투막 모듈 4개로 구성된 BW측과 BW측에서 농축한 폐액을 받아 다시 10배 이상으로 농축하는 고농축용 역삼투막 4개로 구성된 SW측으로 이루어져 있다. 실증설비를 이용하여 세제제거 장치 및 역삼투막의 성능을 측정하고 상용설비 설계자료를 도출하였다. UV/H₂O₂ 광산화 공정의 효율과 최적 운전 방법 결정을 위해 H₂O₂ 주입농도에 따른 세제 제거율 변화를 관찰하였다. 실험폐액을 이용하여 연속 운전 및 농축 운전을 실시하여 기기의 성능을 실증하였으며, 방사성 Co와 Cs에 대한 제염계수를 측정하였다. 본 실증실험을 통하여 제염계수 100 이상, 농축비 100 이상의 실험결과를 얻었다.

Abstract

The pilot system for radioactive liquid laundry waste was developed with treatment capacity 1ton/hr and set up in the Yonkwang unit #4. The system is composed of tank module, reverse osmosis membrane system and UV/H₂O₂ photo-oxidation process unit. The R/O system consists of the BW unit for low concentration and the SW unit for high concentration. The BW unit possesses 4 of R/O membranes and it can concentrate the feed water volume down to 1/10. This concentrated feed water can be reduced again 1/10 in its volume in the SW unit which is composed of 4 of R/O membranes. The UV/H₂O₂ photo-oxidation process unit was determined for the detergent removal process. The pilot

system was verified in its capability through the continuous operation and enrichment operation using the actual liquid waste of the power plant. The design criteria and data for the industrial system were yielded. The efficiency of the UV/H₂O₂ photo-oxidation process and the optimum operational procedure were analysed. The decontamination factor of radionuclides, cobalt and cesium was measured. This on-site test showed the experimental result of the DF more than 100 and concentration rate more than 100.

1. 서론

원전의 운전 기수 및 운전 연수가 늘어남에 따라 발생하는 방사물의 종류가 다양해지고 그 발생량이 증가하고 있다. 방사성 세탁폐액은 기기의 오염, 방사선 작업시 오염된 작업복의 세탁, 방사선 작업자의 샤워 등에 의하여 발생된다. 방사성 세탁폐액의 방사능 농도는 10⁻⁷~10⁻⁴ μCi/cc로 낮은 편이지만 세탁 폐액의 연간 발생량이 호기당 약 4000톤으로써 다른 종류의 폐액에 비해 많은 편이므로 환경으로 방출되는 총 방사능량은 무시할 수 없다. 환경보존 의지에 입각한 “액체방사성폐기물 Zero-Release” 목표 달성을 위해서는 효율적이고 안전한 세탁폐액의 처리기술 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.⁽²⁾

현재 원자력발전소에서 발생하는 액체방사성폐기물은 일반적으로 증발, 농축시킨 후 농축폐액은 시멘트로 고화 처리한다. 그러나 방사성 세탁폐액은 난분해성 세제를 포함하고 있어서 증발기를 통해 처리한다는 것은 현실적으로 불가능하므로 법적 허용치보다 낮은 농도로 희석 방출하고 있는 실정이다. 실제 원자력발전소에서 환경으로 방출되는 총 방사능량의 대부분이 세탁폐액에 의한다는 보고가 있다.⁽¹⁾ 그러므로 합성세제가 포함된 세탁폐액을 안전하고 경제적으로 처리하기 위한 처리공정을 개발할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 작은 양의 방사성 물질이 포함된 세탁폐액을 역삼투막법을 이용하여 상변화 없이 방사성핵종과 합성세제 성분을 분리, 처리할 수 있는 기술을 개발하여 “방사성물질의 환경 방출량 극소화”에 기여하고자 하였다.

이를 위해 일련의 전 단계 실험을 통해 결정된 그림 1과 같은 실증시설을 제작하였고 영광 4호기에 설치하여 종합적인 실증실험을 수행하였다.

2. 재료 및 실험방법

가. 재료

실증실험 당시 영광 4호기 세탁폐액내 방사성 물질이 LLD 미만으로 존재하였고 거품도 거의 발생하지 않았기 때문에 실험조건을 나쁘게 하기 위하여 시판중인 합성세제 PF(비이온 계면활성제 14%, 보조제 86%)를 사용하였다. 계면활성제는 Lauryl Alcohol-9이 13.9%, Alcohol Ethoxylate 1.5%로 구성되었다. 모의폐액은 수돗물과 합성세제 PF를 혼합하여 제조하였으며 여기에 방사성 핵종을 투입하였다. 과산화수소수를 주입하기 위해 30wt% 공업용 과산화수소수를 사용하였다. 실험 폐액은 영광 4호기의 세탁폐액 저장탱크에서 화학배수 탱크로 이송된 폐액을 사용하였다.

나. 실험 방법 및 절차

1) 모의폐액을 이용한 실험

그림 1에서 UV 반응기의 유로는 BW 탱크에서 폐액을 UV 펌프로 취수하여 UV 반응기를 지난 후 다시 BW 탱크로 유입되도록 정렬하였다. 또한, 폐액이 BW 탱크에서 급수 펌프를 지나 활성탄 흡착탑과 활성탄 필터를 우회하여 미세여과기를 거쳐 BW 역삼투막에 유입되도록 배관을 정렬하였다.

BW 폐액 탱크에 수돗물 800 ℓ를 채우고 여기에 400g의 세제를 넣어 폐액의 TOC를 약 100 ppm이 되게 하고 방사성 Co와 Cs를 넣어 각각의 방사능 세기가 약 10^{-6} $\mu\text{Ci/cc}$ 가 되도록 하였다. 또한 과산화수소의 농도가 2000ppm이 되도록 과산화수소수를 일괄 주입하였다. BW측 역삼투막 농축 운전은 투과수의 유량 변화를 관찰하며 약 10 ~ 12 LPM이 되도록 조절하여 공급수의 압력이 15 kg/cm^2 이 되도록 하여 모의폐액 800 ℓ를 200 ℓ가 될 때까지 농축 운전 후 농축액을 SW 탱크로 150 ℓ를 이송하였다. 또한 제염계수 측정을 위해 투과수 측에서 가끔씩 1 ℓ의 시료를 채취하였다.

SW측 농축 운전은 공급수의 압력을 55 kg/cm^2 이 되도록 조절하고, BW 탱크 농축액이 완전히 이송될 때까지 SW 탱크를 연속 운전한 후 폐액이 50 ℓ로 될 때까지 농축운전을 계속하였다. 과산화수소는 일괄 주입 대신 연속 주입방식을 이용하는데 약품 주입 펌프의 속도 조절 노드를 최대에 맞춘 다음 주입펌프를 가동시켰다.

2) 실패액을 이용한 종합 실험

배관 정렬은 모의 폐액의 경우와 동일하며 배관 정렬이 끝난 후 BW 폐액 탱크에 화학배수 탱크의 실패액 800 ℓ를 채웠다. 이때 폐액 유입 운전은 유입 양이 투과수로 빠져나가는 10 LPM과 같도록 조절하였고 폐액이 전부 채워지면 일단 폐액 유입관 격리밸브를 닫아둔다. 여기에 방사성 Co와 Cs를 넣어 각각의 방사능 세기가 약 10^{-6} $\mu\text{Ci/cc}$ 가 되도록 하였다. 농축운전은 실패액 1.2ton을 처리한 후 실시하였으며 이때의 실패액의 TOC 농도는 5.5ppm이었다.

3. 실험 결과

가. 모의 폐액을 이용한 종합실험

모의 폐액에 대한 종합실험은 BW(Brackish Water)에 800 ℓ의 모의 폐액을 만들어 농축하는 실험을 수행하였다. 폐액의 최초 TOC는 약 73ppm으로 나타났으며 200 ℓ 까지 농축한 후의 TOC는 약 78ppm으로 나타났다. 만약 UV 반응기에서 효율적으로 TOC를 제거하지 않았다면 최종 농축액의 TOC는 약 290ppm이 되어야 할 것이다. 그림 2의 네모로 연결된 선은 BW 탱크내 폐액의 농축 운전시 탱크내의 TOC 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서 TOC가 운전개시 40분까지는 감소하다가 그후에는 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 일괄 투입한 과산화수소가 40분 근처에서 거의 소모되어 그후의 UV 반응기 운전효율이 감소한 것에 기인한다고 판단된다.

BW 탱크에서 농축된 폐액중 150 ℓ를 SW(Saline Water) 탱크로 배출시킨 후 SW 측 운전을 시작했다. 이 때 BW 탱크와 SW 탱크를 격리하는 밸브를 조절하여 BW 탱크에 남아있는 50 ℓ의 폐액이 전부 SW 탱크로 유입될 때까지 SW 탱크내 폐액 부피를 일정하게 유지하면서 운전을 진행하였다. 그림 2의 동그라미로 연결된 선이 이러한 조건하에서 SW 탱크내의 TOC 변화를 나타내고 있다. 이 때는 과산화수소를 연속 주입하는 방식을 택했다. 1시간 정도 운전이 진행되는 동안 TOC의 변화량이 약간 감소하면서 거의 일정하게 유지되고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 이러한 조건하에서는 SW 탱크로 유입되는 양만큼의 TOC를 UV 반응기에서 제거할 수 있음을 입증하는 것이다. 반면 SW 탱크의 농축 운전시 TOC 변화를 나타내는 삼각형으로 이어지는 선은 TOC가 선형으로 감소되어 운전이 종료되는 시점에서의 TOC는 제로임을 보여주고 있다.

BW 및 SW 실험이 진행되는 동안 각 측의 투과수 유량은 대체적으로 양호하게 10 LPM을 유지하였다.

나. 실패액을 이용한 종합 실험

화학배수 탱크내의 실패액의 TOC는 5.5 ppm으로 나타났다. 그러나 배관 내에 남아 있던 TOC 농도가 높은 잔류 폐액으로 인하여 농축운전을 시작하자 BW 탱크내 폐액의 TOC 농도가 증가하게 되었다.

그림 3은 BW 탱크에 10 LPM의 유량으로 화학배수 탱크로부터 TOC 5.5ppm의 폐액을 받으면서 120분간 약 1.2톤의 세탁폐액을 처리한 후 50분간 농축운전을 했을 때 BW 탱크내의 TOC 변화를 보여주고 있다. TOC가 직선적으로 감소했다가 농축운전이 끝나는 시점에서 약간 증가했음을 보여주고 있다. 이는 UV 반응기가 효율적으로 TOC를 제거하였음을 의미한다.

운전이 진행되는 동안 투과수 유량은 10 LPM으로 잘 유지되었으나 운전 시작후 미세여과기가 막혀 교환하게 되었다. 따라서 원활한 운전을 위해서는 자동으로 역세가 가능한 미세여과기를 설치하는 것이 바람직할 것 같다.

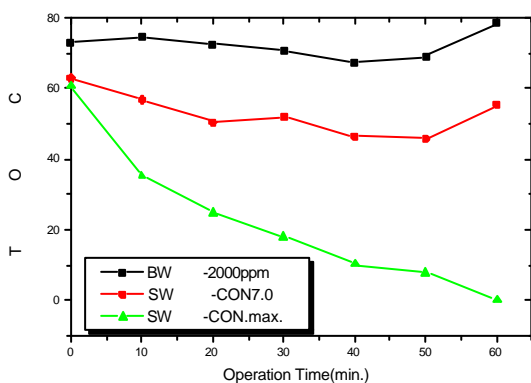


그림 2. 모의폐액을 이용한 종합실험 결과

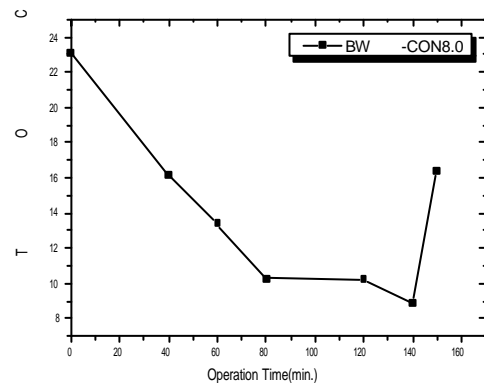


그림 3. 실패액 종합실험시 BW 탱크내 TOC 변화

다. 방사성 Co와 Cs에 대한 제염계수

농축수 측의 방사능 세기가 $10^{-6} \mu\text{Ci/cc}$ 임에도 투과수 측의 방사능 세기가 LLD 미만으로 나타났으며 이 때의 제염계수는 약 300 정도로 나타났다. 이 값은 비방사성 Co를 이용하여 측정한 제염계수에 비해 상당히 낮은 값이다. 이렇게 차이가 나는 이유는 비방사성 Co의 농도가 10 ppm으로 상당히 높은 농도에서 운전된 반면 방사성 Co와 Cs의 화학적 농도는 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ ppm으로 매우 낮은 농도에서 운전되었기 때문인 것으로 판단된다. 표 1은 Co와 Cs에 대한 농축수 측 및 투과수 측 방사능 세기와 제염계수를 보여주고 있다.

방사성 Co			방사성 Cs		
농축수	투과수	제염계수	농축수	투과수	제염계수
1.46×10^{-9}	4.98×10^{-8}	292	5.23×10^{-9}	1.67×10^{-7}	313
1.01×10^{-6}	3.57×10^{-8}	282	4.11×10^{-6}	1.36×10^{-7}	302

표 1. 농축수측 및 투과수측 방사능 세기와 제염계수

4. 결론

실증설비에 사용된 UV/H₂O₂ 광산화공정은 잔류 H₂O₂에 의한 산도 변화와 UV 사용에 의한 온도 변화를 초래하게 된다. H₂O₂를 첨가할 경우 수질은 급격히 염기성으로 바뀌게 된다. 일반적으로 반도체 초순수의 정제에는 Si제거를 위하여 염기성으로 산도를 조절하고 운전하는데 이 경우 배제율이 아주 향상되는 것으로 알려져 있다.⁽⁶⁾ 그러나, 설비의 실증실험에서 역삼투막으로 유입되는 폐액의 H₂O₂의 농도가 높을 때 유량의 소량 감소가 관찰되었는데 이는 과산화수소로 인해 발생하는 거품에 의해 역삼투막 유로가 막힌 것 때문으로 예상된다.

과산화수소로 인한 유량감소는 H₂O₂를 일괄 주입하지 않고 연속으로 주입하여 해결할 수 있음이 밝혀졌고 UV/H₂O₂ 광산화공정이 세제를 제거하는데 매우 효율적이라는 것이 입증되었다. 실증설비에 설치된 UV/H₂O₂ 반응기는 H₂O₂를 연속적으로 주입하되 막에 유입되는 과산화수소 농도는 낮게 유지되도록 처리하여야 한다. 5 μm 미세여과기가 자주 막히는 현상이 발생했기 때문에 원활한 운전을 위해 자동역세가 가능한 여과기로 교체해야 된다는 결론이 도출되었다. 실증설비의 설계기준인 100 이상의 농축비는 달성 가능한 것으로 나타났으며, 제염계수의 경우 폐액의 방사능 세기가 약 $10^{-6} \mu\text{Ci/cc}$ 일 때 투과수의 방사능 세기는 LLD 미만으로 나타났다. 이때의 방사성 Co와 Cs에 대한 제염계수는 300 정도이었다.

종합실험 결과 상용설비 설계시 고려하여야 할 사항을 다음과 같이 도출하였다. 설계기준이 처리용량 1ton/h, 방사성 Co와 Cs에 대한 제염계수 100 이상, 농축비 100 이상일 때 전처리 filter는 25 μm 와 5 μm 미세여과기 각 2개를 병렬로 설치하거나 운전을 정지하지 않고 역세가 가능한 여과기일 경우에는 각 1개씩 설치하되 공기압 역세형이 폐기물 발생량 면에서 유리하며 재질은 stainless steel 등 무기재료가 바람직하다. 광산화반응기는 폐액 1회 통과시 세제 제거율이 70%

이상이 되도록 설계하며 UV 램프의 파장범위는 254-400nm가 이상적이다.⁽⁷⁾ 이때 UV 석영관을 자동 세척할 수 있는 장치를 부착하여야 한다. 과산화수소수 주입장치는 주입량이 광범위하고 (0-5 LPM) 펄스가 아닌 연속형으로 주입이 가능한 주입펌프를 사용함이 바람직하다. 역삼투막은 저압용 8개만 사용하며 모듈은 spiral-wound형 polyamid막을 사용함이 경제적이다. 배관시 UV 반응기와 역삼투막 모듈이 별도의 유로를 형성할 수 있도록 고려하여야 하며, 운전시 고려할 사항은 세탁배수 탱크 1개를 완전히 비울 때까지 역삼투막 폐액저장탱크의 수위를 일정하게 유지하면서 운전을 하고 탱크 1개가 다 처리되고 나서 농축운전을 시작한다. 과산화수소 농도는 연속 운전 때보다 농축 운전할 때 주입되는 농도가 크도록 조절하며 UV 반응기 유입 유량은 역삼투막 유입 유량보다 크게 하는 것이 유리하다.

참 고 문 헌

1. 방사성 세탁폐수 관리 개선방안, 영광 원자력 제 1 발전소, 1994.
2. 김종빈, 박세문, "방사성 세탁폐액 처리공정 연구", '98춘계원자력학회 논문집, pp. 421-426 (1998)
3. M. Kikuchi, Y. Sugimoto, H. Yusa and K. Ebara, "Development of a Laundry Waste Treatment System", Nuc. Eng. and Des., 44, pp. 413~420(1977)
4. F. T. Teng and C. J. Shih, "Treatment of Laundry Wastewater from a Nuclear Power Plant by R.O.", Proc. Ind. Waste Conf., 39, pp.281~(1985)
5. M. Okazaki, S. Kimura, "Selective Transport Mechanism Through the Reverse Osmosis Membrane", *J. of Chem. Eng. of Japan*, Vol. 17, 192(1984)
6. Zahid Amjad, "RO Membrane Technology, Water Chemistry, and Industrial Applications", Van Nostrand Reinhold, NY,(1992)
7. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, Photochemical processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93(2), pp. 671 ~698 (1993)
8. IAEA, "Treatment of Low- and Intermediate-Level Liquid Radioactive Wastes", Technical Report Series No. 236, IAEA, pp 91 ~ 113(1984)
9. G. A. Fitchett, N. J. Ray, C. H. de Whalley, "Reverse Osmosis for Water Purification", CEGB Res., 35(1981)

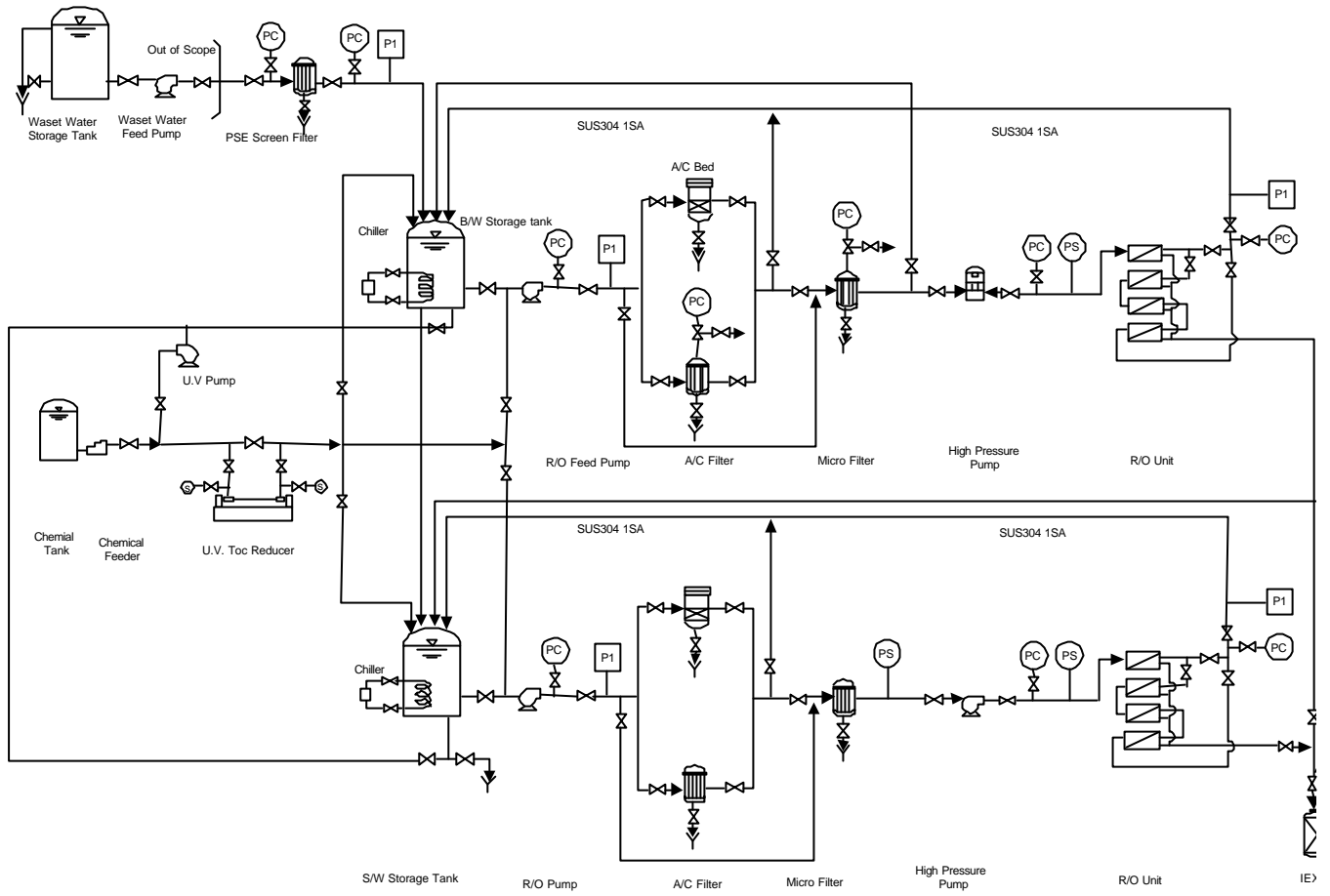


그림 1. 실증설비 P & ID