



KR0000075

KAERI/RR-1868/98

방사성 슬러리 함유폐액 처리연구

A Study on the Treatment of Radioactive Slurry
Liquid Waste.

한국원자력연구소

31 / 30

방사성 슬러리 함유폐액 처리연구

A Study on the Treatment of Radioactive Slurry
Liquid Waste.

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 “방사성 슬러리 함유폐액 처리에 관한 연구” 과제의 연차 보고서로 제출합니다.

1998 년 12 월 30 일

연구 팀 명 : TRIGA연구로 폐로 사업팀
연구 책임자 : 정 경 환
연구 원 : 정 기 정
" : 백 삼 태
" : 정 운 수
" : 박 승 국
" : 김 길 정
" : 문 제 선

요 약 문

I . 제 목

방사성 슬러리 함유폐액 처리 연구

II . 연구의 목적 및 중요성

지난 20여년 동안 TRIGA Mark-II & III 연구로의 운영과, 동위원소 생산 및 이용 연구에 따라 필연적으로 방사성 슬러리 함유폐액이 저장용기 하부에 축적되어 왔다. 본 연구에서는 방사성 슬러리 함유폐액의 효과적인 처리를 통해 최종 방사성 폐기물의 양을 최소화하고, 이로부터 발생하는 슬러지는 안전한 고정화를 꾀하여 환경으로부터 완벽하게 격리시킴으로서 환경을 보전하는데 그 목적이 있다.

본 연구에서는 TRIGA Mark-II & III 연구로의 운영과, 각종 연구실에서 발생된 방사성 슬러리 함유폐액을 효과적으로 처리할 수 있는 기반기술을 습득하고, 처리장치를 개발하여, 연구로 폐로 시 슬러리를 처리할 수 있는 기술을 제공하기 위함이다.

III . 연구의 내용 및 범위

당해 년도는 문헌을 통하여 방사성 슬러리 함유폐액의 전처리 공정인 응집과 응집에 의한 화학적 처리기술과 방사성 슬러지의 탈수에 관한 기술을 검토하였다. Triga Mark III에 저장된 슬러리 함유 폐액의 특성을 파악하고, 이의 처리와 여과 장치의 설계 자료를 습득하기 위하여 응집제 투여 특성과 Funnel을 이용한 여과시험을 하였다.

IV . 연구결과

방사성 슬러리 함유폐액 처리를 위하여 전처리 공정인 응집-응결을 이용한 화학처리 공정과 슬러지의 탈수를 위한 여과공정에 대한 기술을 검토하였다.

방사성 슬러리 함유폐액에 응집제 투여량의 적정 범위는 2.2 - 10 ppm이며 pH 5.5 - 6.5가 여과에 pH 적정 범위임이 나타났다. 초기 케익의 수분함량이 66%에서

응집제의 첨가로 64 - 73%로 나타나 여과 flux의 개선은 있지만, 케익에 수분 함량이 증가됨을 알수있었다.

폐액에 계면활성제가 있거나 혹은 계면활성제를 첨가하면 플록 형성을 방해하거나 파괴시킨다. 그러나 Triton X-100의 경우 이와 반대의 결과가 나타났다.

S U M M A R Y

I . Subject Title

A study on the treatment of radioactive slurry liquid waste.

II . Objective and Importance of the Study

During the past four decades, the radioactive slurry liquid waste(RSLW) is produced necessarily by operation of the TRIGA Mark-II & III research reactors, producing radioisotopes and studying on RI utilization. Radioactive slurry has been considerably accumulated at the bottom of radioactive liquid waste storage tanks. Through effective treatment of the RSLW, the final volume of conditioned radioactive waste can be reduced significantly. And safe management of the sludge produced is to guarantee public health as well as clean environment.

The aim of this study is to offer a advanced concept for the RSLW treatment during the Decontamination and Decommissioning(D&D) work of the TRIGA research reactors. Basic concept of the RSLW treatment and relating the equipment were investigated in the first year of the project.

III . Scope and Contents of the Study

This year,as the first year of the project, chemical treatment technology by coagulation/ flocculation and technology on dewatering sludge by literature were done. And physico-chemical and radiological characteristics of the RSLW stored in radioactive liquid waste storage tank were analysed. Simultaneously the influence of flocculant on the dewatering the RSLW has been investigated in a laboratory-scale of a vacuum filtration in order to find out the design data on the dewatering equipment.

IV . Results

Literature survey on chemical treatment technology of coagulation -

flocculation and the technology on dewatering sludge show that these options are good way to effectively treat the radioactive slurry liquid waste(RSLW).

Experimental results show that the critical dose of flocculant is approximately 2.2 ppm and 10 ppm for pH 5.5 and 6.5. The dewatering efficiency is markedly improved by flocculation, but the flocculant plays a key role to increase cake moisture to a level of 64 - 73 wt% from a base value of 66 wt%. Addition of surfactants disrupts the flocs already formed and increases the filtration rate. But The cake moisture content is reduced by addition of Triton X-100 as a surfactant.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Slurry treatment	3
Section 1. Chemical treatment	3
1. Coagulation	3
2. Flocculation	4
3. Coagulation and flocculation process	4
Section 2. Filtration	12
1. Natural filtration	12
2. Pressure filtration	15
3. Vacuum filtration	21
Chapter 3. Funnel filtration experimental	27
Section 1. Experimental	27
1. Characteristic of liquid waste	27
2. Reagents	27
3. Methods	29
Section 2. Constant pressure blocking filtration laws	32
1. Complete Blocking Filtration Law	32
2. Intermediate Blocking Filtration Law	35
3. Standard Blocking Filtration Law	38
4. Cake Filtration Law	40
Section 3. Results and discussion	43
1. Effect of flocculants	43
2. Effect of pH	45
3. Filtration flux	45
4. Cake moisture content	48

5. Effect of surfactants	51
Chapter 4. Conclusion	54
REFERENCES	55

목 차

제 1 장	서 론	1
제 2 장	슬러지 처리 현황	3
제 1절	화학적 처리	3
1.	응결(coagulation)	3
2.	응집(flocculation)	4
3.	응결과 응집공정	4
제 2절	슬러지 탈수	12
1.	자연 여과	12
2.	압력 여과	15
3.	진공 여과	21
제 3 장	실험실 규모의(Funnel) 여과실험	27
제 1절	실험	27
1.	폐액의 특성	27
2.	시 약	27
3.	실험방법	29
제 2절	일정압력에서 Blocking 여과 법칙	32
1.	Complete Blocking Filtration Law	32
2.	Intermediate Blocking Filtration Law	35
3.	Standard Blocking Filtration Law	38
4.	Cake Filtration Law	40
제 3절	결과 및 고찰	43
1.	응집제의 효과	43
2.	pH의 영향	45
3.	여과 flux	45
4.	케익의 수분 함량	48
5.	계면활성제의 효과	51

제 4 장 결 론 ----- 54

REFERENCES ----- 55

표 목 차

Table 1. Chemical analysis of sample. -----	28
Table 2. Characteristics of surfactants used. -----	29

그 림 목 차

Fig. 1. Natural filtration on beds. -----	14
Fig. 2. Fixed volume recessed plate filter press. -----	16
Fig. 3. Operating cycle of variable volume recessed plate filter press. -	17
Fig. 4. Diagram of "Sweetland" filter circuit, Harwell. -----	18
Fig. 5. Pressure filter plant at Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin. -----	20
Fig. 6. Operating zone of rotary vacuum filter. -----	22
Fig. 7. Rotary vacuum filter. -----	23
Fig. 8. Diagram of rotary vacuum filter. -----	24
Fig. 9. Freeze-thaw vacuum filtration unit, Mol. -----	26
Fig. 10. Bench-scale dewatering equipment set-up. -----	31
Fig. 11. The effect of dosage variation of flocculants on turbidity. --	44
Fig. 12. The effect of flocculants on specific cake resistance at varying pH. -----	46
Fig. 13. The effect of dosage variation of flocculants on flux. -----	47
Fig. 14. The effect of dosage variation of flocculants on cake moisture content. -----	50
Fig. 15. The effect of surfactants on specific cake resistance. -----	52
Fig. 16. The effect of surfactants on cake moisture content. -----	53

제1장 서론

1972년 2MW급의 Triga Mark III 연구용 원자로가 도입되어, 운영함과 동시에 방사성 동위원소의 생산 및 이용연구가 활발히 진행되어왔다. 이에 따라 부수적으로 방사성 폐기물이 발생되었으며, 필연적으로 방사성 액체 폐기물이 발생이 된다.

방사성 액체 폐기물은 연구용 원자로나 방사성 동위원소 생산실 그리고 각 연구실에서 발생되어 싱크대와 배관으로 연결된 Triga Mark III 연구용 원자로 외곽에 폐액 저장 탱크로 모아진다. 폐액 탱크에 저장된 폐액은 지난 25년 동안 상등액만 뽑아 방사성 폐기물 처리 시스템으로 처리하였다. 이에 따라 탱크 아래 부분에는 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 시작하였다. 1996년 본격적인 폐로 사업계획의 수립과 1997년 폐로사업의 시작으로 이어졌다. 따라서 폐기물 저장탱크에 축적된 슬러지 함유 폐액의 여과와 이의 처리 대책이 대두되었다.

응결과 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. 응결과 응집 그리고 침전을 이용한 화학적 처리는 많은 양의 저준위 액체 폐기물을 환경으로 방출할 정도로 방사능 농도를 법적 허용치 이하로 충분히 줄이면서 소량

의 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. 슬러지 양의 감소는 건조 및 고화 계통의 운전이 줄어들어 경제적이다. 슬러지의 여과를 더 효과적으로 수행하기 위하여 가압이나 진공 기술이 핵심적인 방법으로 취급된다. 대부분의 설비는 슬러지를 침점 시켜 상등액을 제거시키고, 남아있는 고체를 좀더 농축시키기 위하여 여과를 수행함으로써 처리 해야하는 부피를 감소시킨다.

본 연구에서는 슬러지 제거의 전처리 공정인 응결과 응집에 의한 화학적 처리기술과 슬러지의 탈수에 관한 기술을 문헌을 통하여 검토하였다. Triga Mark III 연구용 원자로에 연결된 액체 폐기물 탱크에 축적된 슬러지 함유 폐액의 특성을 파악하기 위하여 Funnel 시험장치로 여과시험과 동시에 응집제 및 계면활성제 첨가에 따른 여과 효율과 수분 함량과의 관계를 시험하였다.

제2장 슬러지 처리 현황

제 1절 화학적 처리

응결-응집과 침전에 의한 방사성 액체 폐기물 처리는 저 비용, 액상에서 폭넓은 비방사성 물질을 다룰 수 있는 능력, 그리고 충분한 경험이 있는 장치와 공정의 사용 등의 이유로 많이 이용된다.

1. 응결 (coagulation)

액체에 포함되어 있는 콜로이드가 그 자체의 표면전위(제타전위)를 저하하여 서로 접촉하는 것을 응결이라 부른다. 응결제는 현탁입자와 친화성이 크고, 현탁입자의 계면에 머물러서 그 전하를 중화하여 전하를 없애는 것이라야만 한다. 따라서 전하가 높은 응결제 일수록 응결력은 크다. 무기계 응집제의 응결력은 Schulze Hardy의 법칙에 의하여 전해질 금속이온 원자의 상위에 따라 평가되는 것과 같다.

응결제는 입자의 접근에 따라 나타나는 입자의 표면전위에 의한 힘을 입자의 제타전위를 저하 시킴으로서 작게 할 수 있다. 즉 입자간에 인력이 작용하는 곳까지 접근시키는 데 필요한 활성화 에너지를 저하시켜 브라운 운동이나 각반에 의한 입자충돌을 가능하게 한다.

미세한 입자가 희박한 농도로 현탁되어 있을 때, 중력에 의한 자연침전속도에 관하여는 스토크스의 법칙이 있다. 이것에 의하면 침강속도는 입자와 매체와의 비중 차 및 반경의 제곱에 비례하게 된다. 그러나 직경이 1μ 이하의 콜로이드상 입자가 현탁되어 있을 때 입자표면의 전하와

그 주위에 존재하는 쌍 이온 등으로 인하여 전기 이중 층을 형성한다. 이와 같이 쌍 이온에 의하여 중화되지 않는 잔여전위(제타전위) 때문에 입자는 상호간에 반발하여 흡인력이 작용하는 거리까지 접근하지 못하게 된다. 따라서 이와 같을 때 반대이온을 가지는 전해질을 첨가하면 제타전위가 저하하여 응결하게 된다.

2. 응집(flocculation)

미세 현탁액에 고형입자가 고분자 응집제의 흡착이 되고 이어서 미세입자 간의 접촉 혹은 가교로 응집이 일어난다. 마치 밧이 여러 개 달려 있는 것과 같이 무수한 극성기에 의하여 수많은 입자를 가교 시킨다. 또는 현탁입자에 흡착된 고분자 상호간의 흡착작용에 의해서도 응집이 일어난다.

응집제가 과다하게 존재하면 현탁입자 표면에 있는 흡착활성점은 모두 응집제 분자에 의하여 점유되어 버려서, 응집제 본래의 가교작용은 하지 못한다. 더욱이 응집제 자체는 고분자 전해질이며 친수성이 강하므로 보호 콜로이드의 기능을 발휘하여 현탁입자를 둘러싸서, 이것을 안정화하여 현탁입자는 분상상을 나타내고 침전이 일어나지 않는다.

3. 응결과 응집 공정

응결과 응집 공정에는 3가지 단계가 있다.

- 응결제가 폐액에 주입된다.

동시에 응결제가 폐액에 고르게 확산되도록 하기 위하여 아주 빠른 교반을 한다. 응결제를 순간적으로 빠르게 섞이게 하는 것이 매우 중요

하다.

- 미세물질이 응결 즉 복합적인 화합과 물리화학적 반응들 그리고 이온교환 등이 일어나 침전고체를 생성한다.

- 폐액의 느린 교반으로 작은 입자들이 서로 접촉하고 흡착되어 점점 커지는 응집이 일어난다.

이 불용성 응집침전물이 폐액에 있는 콜로이드 물질과 함께 분리된다. 그것은 응집이 일어나는 과정에서 다음 세가지 방법 중 한가지 이상으로 콜로이드 물질을 포획한다고 가정한다.

- 응집이 일어날 때 간단한 기계적 뒤얽힘으로

- 생성된 응집물에 콜로이드가 흡착함으로써

- 콜로이드 응집이 일어나 음으로 하전된 후 양으로 하전된 콜로이드의 중화로

Floc 형성과 응결은 다음에 의해서 영향을 받는다. 폐액에 화학적 불순물의 존재와 농도, pH, 이온성 세기, 혼합과 응집의 정도, 온도, 그리고 응집 핵으로 행동하는 현탁물질의 존재 등이다. pH 영역은 주어진 응결제 기능과 다른 이온의 농도에 어느 정도 상관관계가 있다. 예를 들어 응결하기 가장 어려운 형태의 폐액은 색깔이 진하고 낮은 탁도, 용해된 고농도의 고체 등이다. 이 경우 응집이 일어나는 pH 영역은 아주 좁다.

혼합과 응집기간은 반응이 일어나는 시간이 필요하고 응집 단계에서 응집으로 성장하기 위한 느린 움직임의 기회를 부여해야 한다. 일반적으로 높은 광물 함량이나 많은 응결제 투입량이 요구될 때 혼합과 응집이 일어나는 시간이 극히 짧다. 물론 반응시간은 온도와 반대로 변하고 낮은 온도에서는 더 많은 응결제가 필요하다.

가. 응집제

(1) 무기 저분자 응집제

- 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

장점

- 염가이다
- 거의 대부분의 현탁액이나 부유물에 대하여 적용된다.
- 독성이 없으므로 대량주입이 가능하다.
- 결정은 부식이나 성이 없어 취급이 용이하다.
- 철염과 같이 시설의 바닥이나 벽 등을 더럽히지 않는다.

단점

- 다른 응집제에 비하여 적정 응집 폭이 좁다.
- 일반적인 수처리에서는 알카리 보조제, 응집촉진제의 첨가가 필요 하다.

- 황산제1철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

장점

- 플록이 무거워서 침강속도가 빠르다.
- 높은 pH영역(pH 8-11)에서 응집처리가 된다.
- 알카리 도가 높으면 탁도가 있는 물의 처리에 적당하다.

단점

- 가수분해 생성물인 수산화 제1철은 용해도가 크기 때문에 용해도가 적은 수산화 제2철로 변화시킬 필요가 있다.

- 염화제2철($\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

장점

- 응집 적용 범위가 pH4.0 - 11.0 으로 매우 넓으며 알카리 영역에서 플록이 용해하지 않는다.
- 플록이 무거워서 침강속도가 빠르다.
- 탈색성을 가지며 색도제거에 유효하다.
- 황화수소의 제거가 가능하다.
- 오일 에멀전의 파괴에 유효하다.
- pH 9.0 이상에서 망간 제거가 가능하다.

단점

- 희박용액에서는 수산화물을 생성한다.
- 부식성이 매우 강하여 설비기계 재질의 선정에 주의를 요한다.
- 후민질 등의 물질에 대하여서는 철화합물을 생성하게 되어 제거하기 어렵다.

- 염소화 코페라스($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{Cl}_2$)

장점

- 플록이 단단하다.
- 플록의 침강작용이 좋아 Carry-over가 적다.
- 응집 pH범위가 넓다.
- 플록은 알카리 분위기에서도 용해하지 않는다. pH 2.2에서 침전되기 시작하고 pH 3.5 이상의 전 범위에서 플록이 생성한다.
- 색상제거, 에멀전상태의 오일성분 제거에 특히 효과가 있다.

- 황화수소 및 냄새제거도 가능하다.

단 점

- 강한 부식성이 있으므로 취급에 주의를 요한다.
- 약품주입장치 및 배관 등의 재질에 유의를 해야한다.

(2) 무기 고분자 응집제

- 폴리염화 알루미늄 (PAC)

최근 수처리 과정에 있어서 매우 중요한 과정인 응집침전공정에서 종래의 대표적 응집제인 황산알루미늄을 대신할 수 있는 획기적인 다기능성 무기고분자 응집제 폴리염화알루미늄의 공업화가 급속히 대두되어 많은 이용자와 연구자에 의해 강력한 응집성능에 의한 탁월한 응집효과와 각종 폐수처리에 대한 폭 넓은 적응성, 경제성 및 작업 능률의 우수함이 인정되었다.

- 폴리황산 알루미늄 (PAS)

(3) 응집보조제

응집 보조제에는 pH, 알카리 농도 조절제, Floc 중량화제, 그리고 Floc 형성 보조제로 분류되며, 각 목적에 따라 사용된다. 응집 보조제는 응집제의 성능을 발휘시키기 위하여 사용하며 또한 응집제의 효과를 높여 응집제의 절약을 위하여 사용한다. 이들 응집 보조제 중 무기성분의 보조제가 많은 데 일반적으로 소석회 및 소다회를 들 수 있다.

보통 응집제로서 사용되고 있는 것은 황산알루미늄, 황산제2철, 염화제2철, 황산제2철 등이다. 이들의 성능을 발휘시키기 위하여 수중에 적량의 알카리 성분을 함유하여야 한다. 만약 알카리 성분이 없는 폐액에는 응집제를 가하여도 Floc은 생성되지 않으며 그 역할을 발휘하지 못

하게 된다. 이러한 경우 응집첨가제가 필요하다.

- 소석회 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

일반적으로 가장 많이 사용하는 응집보조제가 소석회이다. 용해도가 매우 적어서 10 - 20%의 유액으로 사용하고 있으며 소다류에 비하여 반응성이 약간 나쁘며 저장 및 취급에 문제가 있다. 중화에 의하여 불용성 황산칼슘, 탄산칼슘 등이 생성되고 슬러지 발생량이 많아진다. 그러나 가격 면에서 매우 저렴하다.

- 탄산나트륨 (Na_2CO_3)

일반적으로 이용되는 탄산나트륨은 용해도가 크고 반응성도 크다.

- 규산나트륨 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$)

무기 응집보조제 중에서 효과를 많이 나타내고 있는 활성규산의 원료인 규산나트륨 그 자체도 응집보조제로서 효과가 있다고 보고되어 있다.

- 펜토나이트

- 플라이 애쉬(Fly ash)

Fly ash는 화력발전소 등에서 미분탄 연소할 때 연기와 같이 배출되는 것으로, 집진기로 수집한 석회암으로 주성분은 SiO_2 58%, Al_2O_3 27%, Fe_2O_3 9%, CaO 4% 등이다. 응집 보조 효과는 펜토나이트와 같거나 그 이상이다. 그리고 플록의 형태가 구형으로 되어 있어 침강속도가 빠르다.

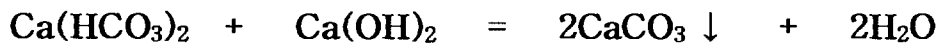
- 수산화나트륨 (NaOH)

가성소다라고 일반적으로 부르며 용해도가 매우 커서 용액으로 사용한다. 반응성도 매우 크다. 중화 후에 생성되는 슬러지량이 적어서 많이 사용되나, 가격이 비싸고 강산을 중화할 때 중성부근에서 주입량에 대한 pH의 변화가 크기 때문에 주입에 주의를 하여야 한다.

나. 방사성 폐액에 적용되는 응집공정

(1) Lime-Soda 공정

산업적 규모로 경수를 제거하기 위한 표준 방법이며, Lime과 Soda를 첨가함으로써 알카리 금속을 제외하고 모든 양이온 탄산염을 침전시킨다. 화학반응식은 다음과 같다.



스트론튬 역시 이 처리방법으로 제거할 수 있다. 제거정도는 아주 높고 높은 온도(95℃)에서 더 효과적이다.

(2) 알루미늄과 철 수산화물 침전

알루미늄과 철 수산화물을 응집제로 사용하는 폐수 처리는 잘 알려진 방법으로서 응집 첨가제로 Lime, Soda-ash 혹은 탄산소다를 첨가함으로써 pH를 높인다. 이들 방법은 저준위 방사성 액체 폐기물의 제염에 사용되어 왔다. 응집제는 alum, sodium aluminate, ferric salts 혹은 crude chlorinated copperas 등이다.

(3) Phosphate 침전

세 개의 sodium orthophosphates, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3HPO_4 가 보일러 물의 상태 조절에 이용되어 왔다. Phosphate를 이용한 응집은 저준위 액체 폐기물 처리에 많이 이용되고 만족스럽게 활용되고 있다. 일반적으로 trisodium phosphate가 주로 응결제로 사용되어 왔으나,

monosodium phosphate도 사용되곤 한다. Harwell에서 저준위 방사성 액체 폐기물을 가성소다로 pH 9.5 까지 올려 과량의 trisodium phosphate를 넣어 처리하였다. 방사능 준위가 약간 높은 폐액은 가성소다로 pH 11 까지 조절한 후 trisodium phosphate를 넣어 처리한다.

반응은 다음과 같다.



(4) 특별한 공정

- Ruthenium 제거

방사성 액체 폐기물에서 제거하기가 가장 어려운 핵종 중에 하나가 ruthenium이다. 이것은 ruthenium이 폐액에서 양이온, 음이온 혹은 비이온으로 존재하기 때문이다. 이온교환 방법에서의 제거는 별문제로 하고, ruthenium을 제거할 수 있는 최선의 방법은 산 분위기에서 copper sulphide로 화학 처리하여 침전시키는 것이다. 그러나, 항상 낮은 pH에서 ruthenium 제거방법이 가능하지 않을뿐더러 원하지도 않는다. Harwell에서 채택한 한가지 처리방법은 pH 8.0 이상에서 ferrous sulphate와 sodium sulphide를 첨가함으로써 ferrous sulphide 침전을 형성하였다.

- 세슘 제거

세슘은 이온교환방법으로 잘 제거되나 이의 대안으로 정상적인 응집 공정에 흙을 첨가하는 방법으로 제거할 수 있다.

- 스트론튬 제거

스트론튬은 유출물 처리시스템에서 충분히 제거되지만 여러 연구에서 화학처리에 대한 방법이 제시되고 있다.

제2절 슬러지 탈수

여기서는 다양한 형태의 전형적인 여과 설비를 설명하고 운영되는 예를 열거하였다. 방사성 농도와 농축 정도에 따라 슬러지의 여과 설계가 다르다. 일반적으로 슬러지 여과 방법을 선택할 때 고려해야 할 사항은 주입되는 슬러지의 농도와 유량, 슬러지내의 유기물질 함량, pH, 농축된 슬러지의 수분함량, 약품소요량의 유무와 비용, 분리액의 semi sludge 및 유량 그리고 여과 기기의 신빙성 등이다. 그러나, 주요 고려 사항은 여과설비가 쉽게 막히지 않고 원하는 여과율을 제공해야만 된다. 즉 투과액의 방사능과 고체 함량은 여과액 보다 아주 낮게 되어야 하고, 생성된 농축물은 최소의 수분 함량이어야 한다.

1. 자연 여과

이 방법은 모래나 자갈 층에 간단한 중력에 의한 여과로 화학적 슬러지를 탈수하도록 설계된 방법과 대형 Lagoon에서 건조시키는 방법으로서, 비용이 저렴하다.

가. 슬러지 乾燥床

Fig. 1은 일반적인 슬러지 건조상의 단면도로서 20 - 46 cm 깊이의 자갈층(0.3 - 2.5 cm 직경의 자갈)위에 10 - 23 cm 깊이의 모래층(0.3 - 1.2 mm 직경)이 설치되어 있는데 슬러지를 주입시켜 아래로 물을 여과시키고 위로는 건조시키는 구조로 되어있다. 어느 정도 슬러지를 건조시킬 수 있는냐는 기상인자와 슬러지의 상태, 침전 보조제

의 사용여부 등에 따라 크게 다르다. 또 운전비용이 적게 소요되며, 특별한 기술이 필요치 않으며, 슬러지 케익의 증가에 따라 크게 민감하지 않으며 생산된 케익에 수분함량이 적은 장점이 있다. 그러나 소요부지가 넓고 기상조건에 따라 소요면적이 변화되어 적정설계가 어려운 단점이 있다. 여과 물질의 막힘으로 아주 낮은 여과율과 낮은 부피 감소율이 몇몇 운영되거나 실험되고 있는 곳에서 경험되었다.

영국 AERE, Harwell에서 연구 및 사용된 자연여과의 예로 보자. 중력에 의한 여과 방법은 저준위 방사성 유출폐기물($< 10^{-4}$ Ci/m³)을 처리함으로써 슬러지를 농축하기 위하여 사용하고 있다. 슬러지는 주로 calcium phosphate로 구성되어있고 일부 ferric hydroxide가 포함되어있다. 주로 fission 생성물로서 오랫동안 모여지고, 여과 전에 소량의 α 방사성 물질을 포함하고 있고 방사능은 5 mCi/m³이다.

건조상의 전체 크기는 10.21m x 4.35m x 1.13m(H)이고 처리는 회분식으로 1회에 약 30 m³이고, 여과 시간은 여러 조건에 따라 다르지만 1 - 3주 정도 된다. 부피 감용 즉 DF값은 4이고 여과 전 고체 함량은 3-3.5%이고, 여과 후 고체 함량은 12-15%이다.

나. 건조용 Lagoon

Lagoon에 슬러지를 주입하여 침전 시킨 후 상등액을 다시 액체폐기물 처리 시스템으로 보내고, 슬러지는 수분을 증발시켜 건조시키는 방법이다. 슬러지의 양과 기상조건에 따라 다르지만 20-40%의 TS로 건조시키기 위해서는 약 3-12개월이 소요되며 건조 후 주입과 침전기간을 합하면 1-3년의 기간이 필요하다. 건조용 Lagoon은 에너지 소요가 없으며 약품주입이 필요 없지만 부지 소요가 크며, 냄새와 모기 등이

발생할 수 있는 단점이 있다. 따라서 원자력 시설에는 적합하지 않다.

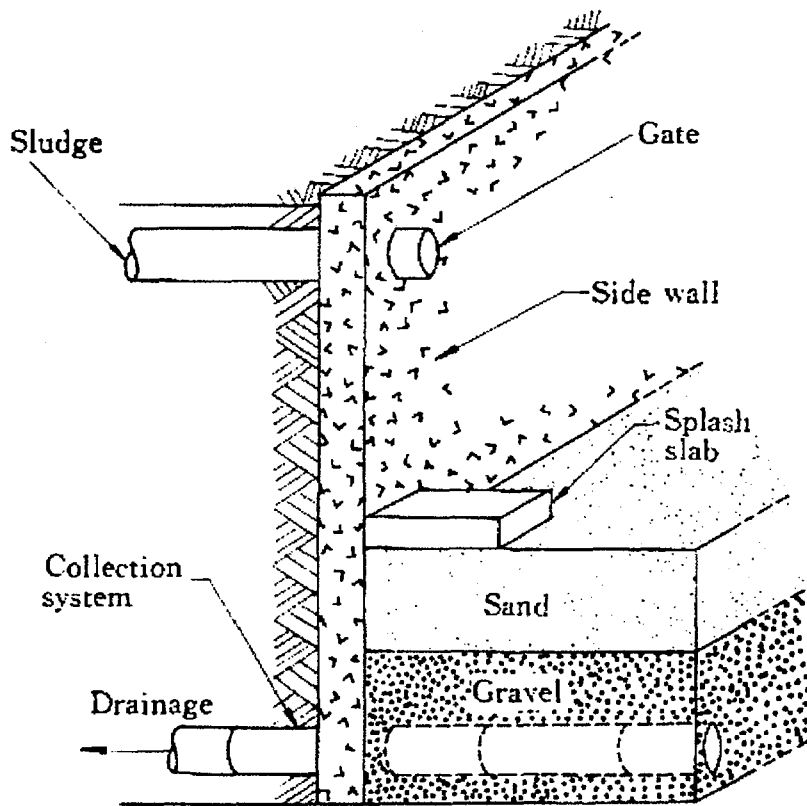


Fig. 1. Natural filtration on beds.

2. 압력 여과

여과율을 높여주기 위하여, 압력을 이용한 방법은 여과에서 액체나 슬러리에 자주 적용된다. 일반적으로 슬러지를 탈수시키는데 이용되는 압력여과기에는 정량압력 여과기(Fixed volume recessed plate filter press)와 변량압력 여과기(Variable volume recessed plate filter press) 두 가지 종류가 있다. Fig. 2는 정량여과기이고 Fig. 3은 변량압력 여과기의 운전 사이클이다.

정량여과는 주입된 슬러지가 압력을 받아 여과막의 여과포를 통하여 탈수액은 유출되고 여과 후에 슬러지가 배출되는 데, 압력을 받는 용적이 두 개의 여과 판 사이에 여과실의 크기에 한정되어 일정하다. 변량여과는 여과 실에 불투성 막(Diaphragm) 즉 풍선의 역할을 하는 장치가 설비되어, 공기나 수압으로 이 막을 부풀려 여과실 내에 슬러지를 더 짜내는 역할을 한다.

가. 영국 AERE, Harwell의 사례

중준위 방사성 유출물의 화학적 슬러지의 처리를 위하여 압력여과를 이용하였다. 유출물에 슬러리 형태는 두 가지로서 하나는 calcium phosphate와 ferric hydroxide를 포함하고 있으며, 다른 하나는 calcium phosphate와 copper ferrocyanide를 포함하고 소량의 ferric hydroxide를 갖고 있다. 이 설비의 개략도가 Fig. 4에 있다.

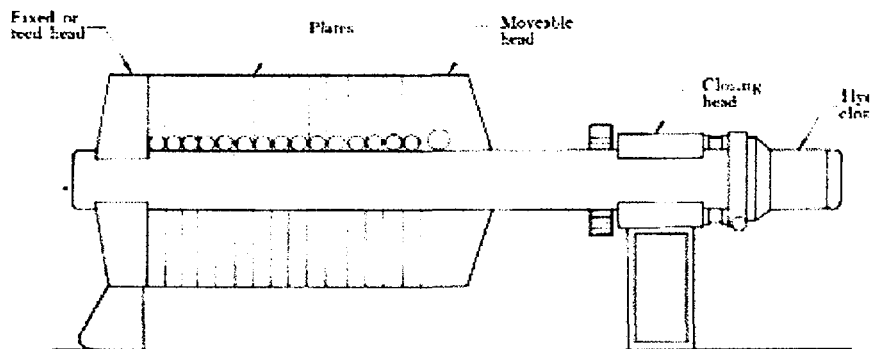
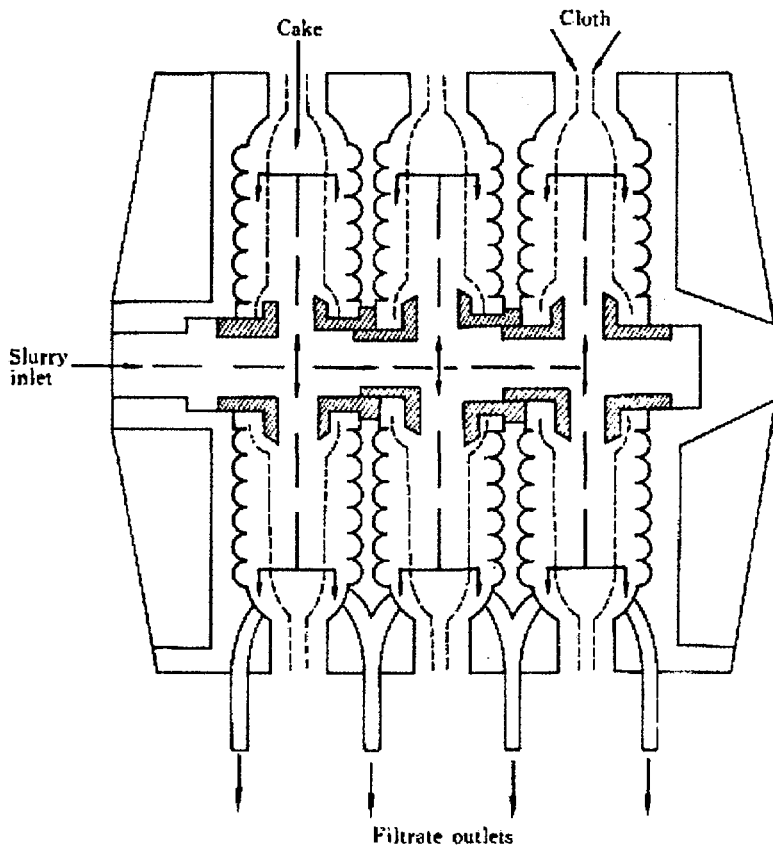


Fig. 2. Fixed volume recessed plate filter press.

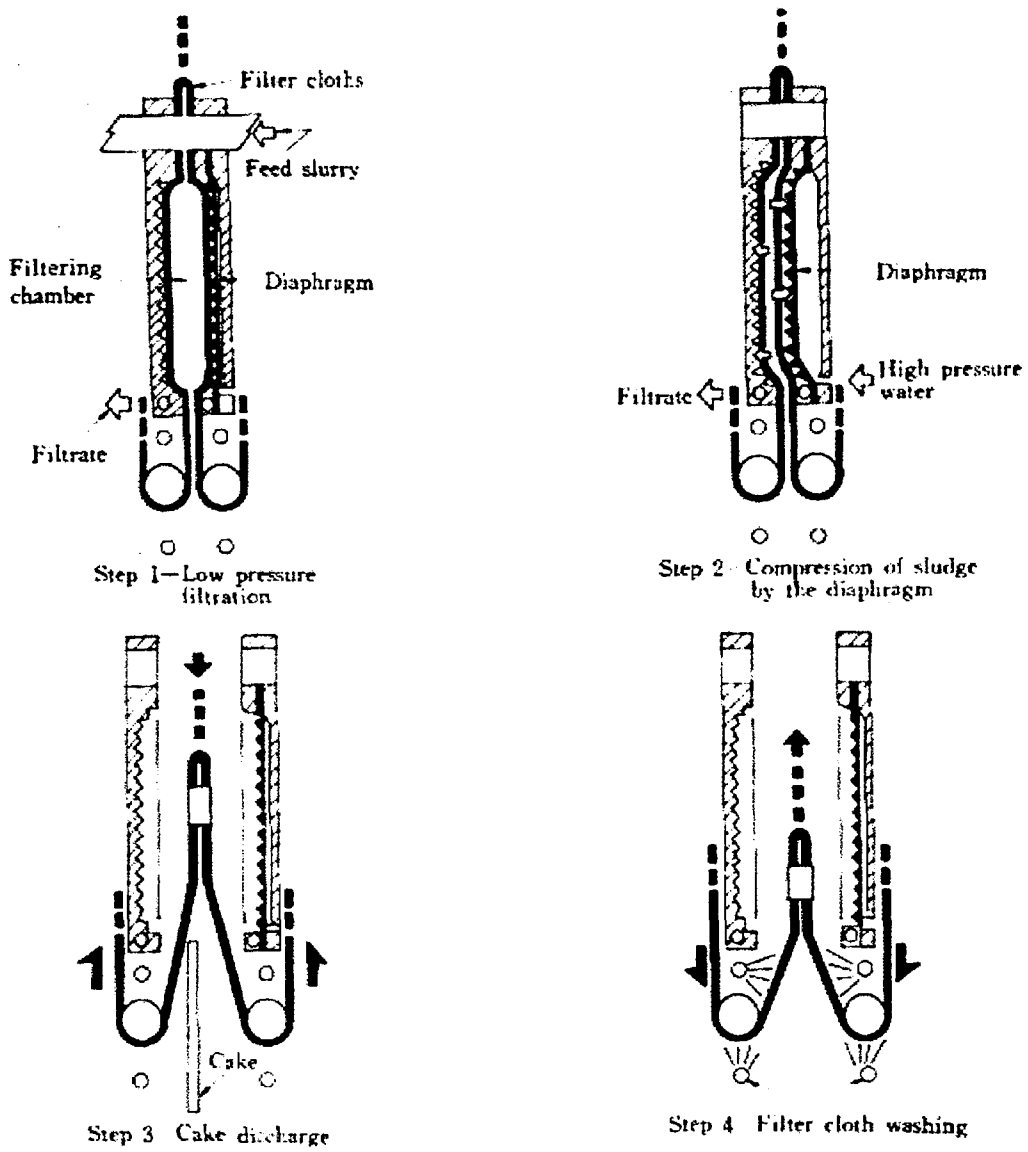


Fig 3. Operating cycle of variable volume recessed plate filter press.

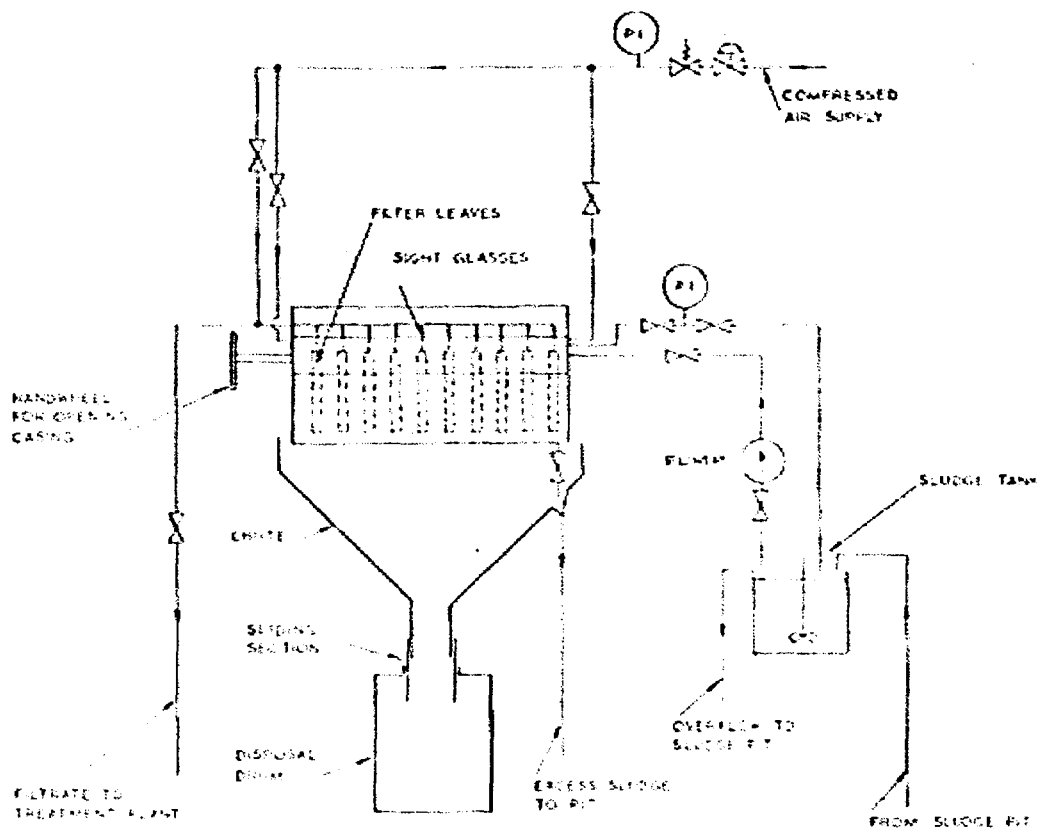


Fig. 4. Diagram of "Sweetland" filter circuit, Harwell.

나. 독일 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung의 사례

Fig. 5.에 독일 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung에서 연구된 압력여과 설비의 개략도가 있다. 필터는 압력용기로 둘러 쌓인 한조의 필터 candles로 구성되었다. Candles은 여과물 용기와 연결되었고 용기는 슬러리 펌프에 연결되어 있다. 전체 시스템은 공기조화 시스템과 연결된 밀폐된 철 상자에 설치되어 있다.

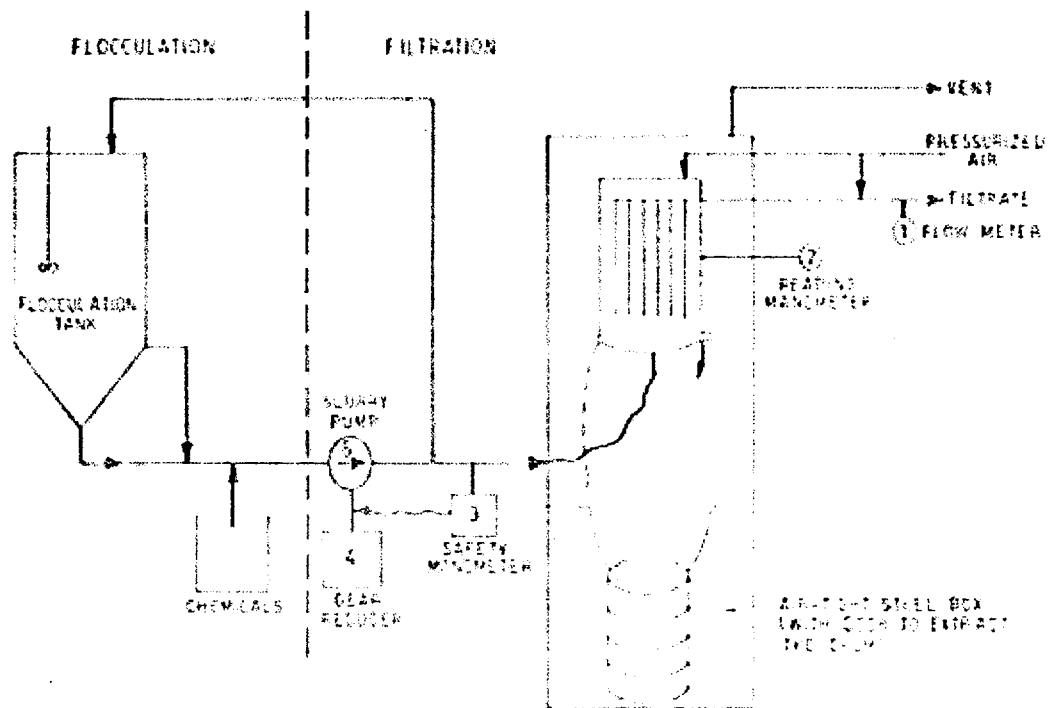


Fig. 5. Pressure filter plant at Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin.

3. 진공 여과 (Vacuum filtration)

진공여과기에는 Rotary drum형, Belt형, Coil형이 있는데, Rotary drum형은 여과막이 Drum에 밀착되어 있어 Drum이 회전할 때 함께 회전되나, Belt나 Coil형은 여과막이 Drum 주위를 회전하는 차이가 있다. 따라서 여과막을 청소하기 위해서 Drum형은 운전을 중지해야 하며, Belt나 Coil형의 경우에는 연속적으로 여과막이 청소되도록 설계되고 있다. 따라서 Drum형의 경우에 여과효율을 증대시키며 여과막이 폐쇄되는 것을 방지하기 위하여 1일 1회 Diatomite, Perite, Cellulose 등과 같은 Filter Aid로 여과막을 미리 피복 시켜 사용하는 경우가 있다.

Fig. 6은 Drum형 진공여과기의 운전구역을 나타낸다. Fig. 6에 나타났듯이 Drum의 전체 표면적의 약 40% (깊이로는 약 25%) 정도가 폐액에 잠겨져 슬러지를 흡입하여 케익을 형성한다. Drum 표면적의 40-60% 정도가 슬러지 건조구역이며 나머지 면적이 케익 배출지역으로 구분된다. 케익 형성 정도는 물론 흡입정도에 좌우되지만 Drum의 회전에 따라 이를 조절할 수도 있다.

Fig. 7은 Drum형 진공여과장치를 나타내고 Fig. 8은 진공여과장치의 부속 장치를 나타내는 개략도이다.

가. 프랑스의 Marcoule의 사례

처리대상 슬러지는 방사능 농도가 $1 \text{ mCi/m}^3 - 1 \text{ Ci/m}^3$ 사이인 β -선으로 오염된 액체 폐기물이다. 적용된 진공여과 장치는 연속운전이 가능하고, 설비의 용량은 $500 - 600 \text{ l/h}$ 이고, 최종적으로 농축되어 배출되는 슬러지의 수분함량은 54%이고 밀도는 1,400이다.

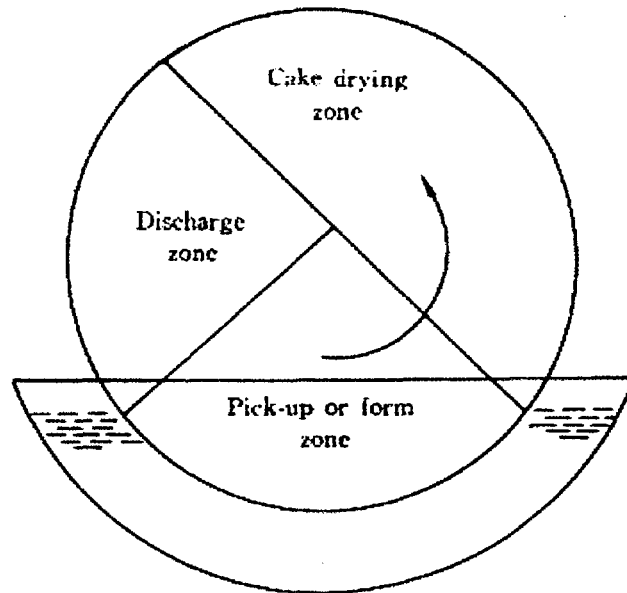


Fig. 6. Operating zone of rotary vacuum filter.

나. Los Alamos Scientific Laboratory의 사례

Plutonium을 함유한 저준위 방사성 액체 폐기물을 ferric hydroxide 로 화학처리하여 침전된 슬러지를 진공여과방법으로 처리한다. 여과기 제원은 직경 0.91 m이고 길이 1.22m로서 전체표면적은 3.49 m²이다.

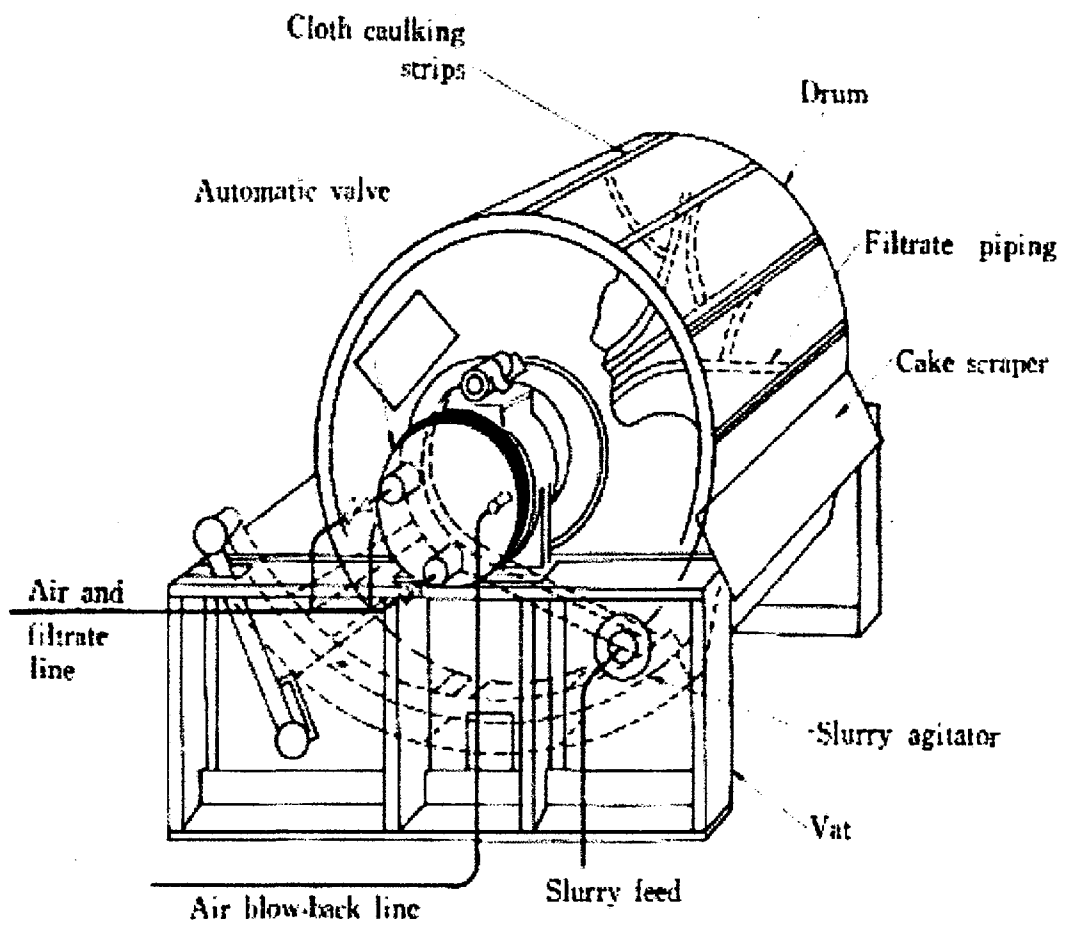


Fig. 7. Rotary vacuum filter.

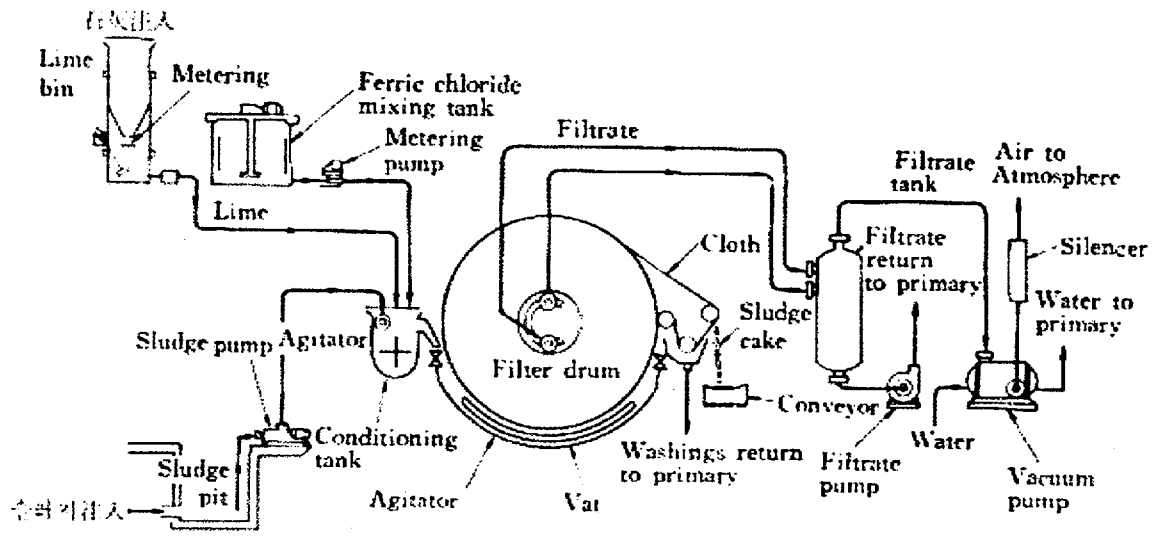


Fig. 8. Diagram of rotary vacuum filter.

다. 인도 AEET의 사례

저준위 방사성 액체폐기물을 calcium phosphate와 ferric hydroxide로 화학처리하여 침전된 슬러지가 처리 대상으로서 98 - 99%의 수분을 갖고 있다. 이 슬러지를 농축시키기 위하여 pre-coat 형태의 로타리 드럼 진공 여과기를 이용하였다. 여과기의 전체 표면적은 11 m²이고 여과에 필요한 진공 부압은 550 mm Hg로 하였다. 여과된 슬러지의 수분함량은 66.2 %이다.

라. 냉동-융해 + 진공여과 공정

(Freeze-thaw plus vacuum filtration process)

종종 화학처리에서 생성되는 슬러지의 처리에 진공여과나 압력여과로 높은 수분을 포함한(50 - 80%) 대량의 슬러지 케익이 생산되기 때문에 항상 효율적인 부피 감용 효과를 얻기 위하여 콜로이드 입자를 모으고 많은 양의 수분을 뽑아내는 것이 요구된다. 이것을 위하여 냉동 처리 후 융해 진공여과나 원심분리로 여과하는 것이 효과적이다.

여과 공정은 다음과 같다.

- 슬러지는 천천히 냉동(동결)시켜 완전하게 얼음 덩어리로 만든다.
- 융해 후 바로 여과를 해야하고 융해된 슬러지를 격렬한 혼합은 피해야 한다.

Fig. 9는 Belgium, Mol에서 연구된 냉동 여과 처리 방법의 개략도이다. 극저준위 방사성 폐액에서 중저준위 방사성 폐액에 이르기까지 모든 슬러지를 이 방법으로 처리하였다.

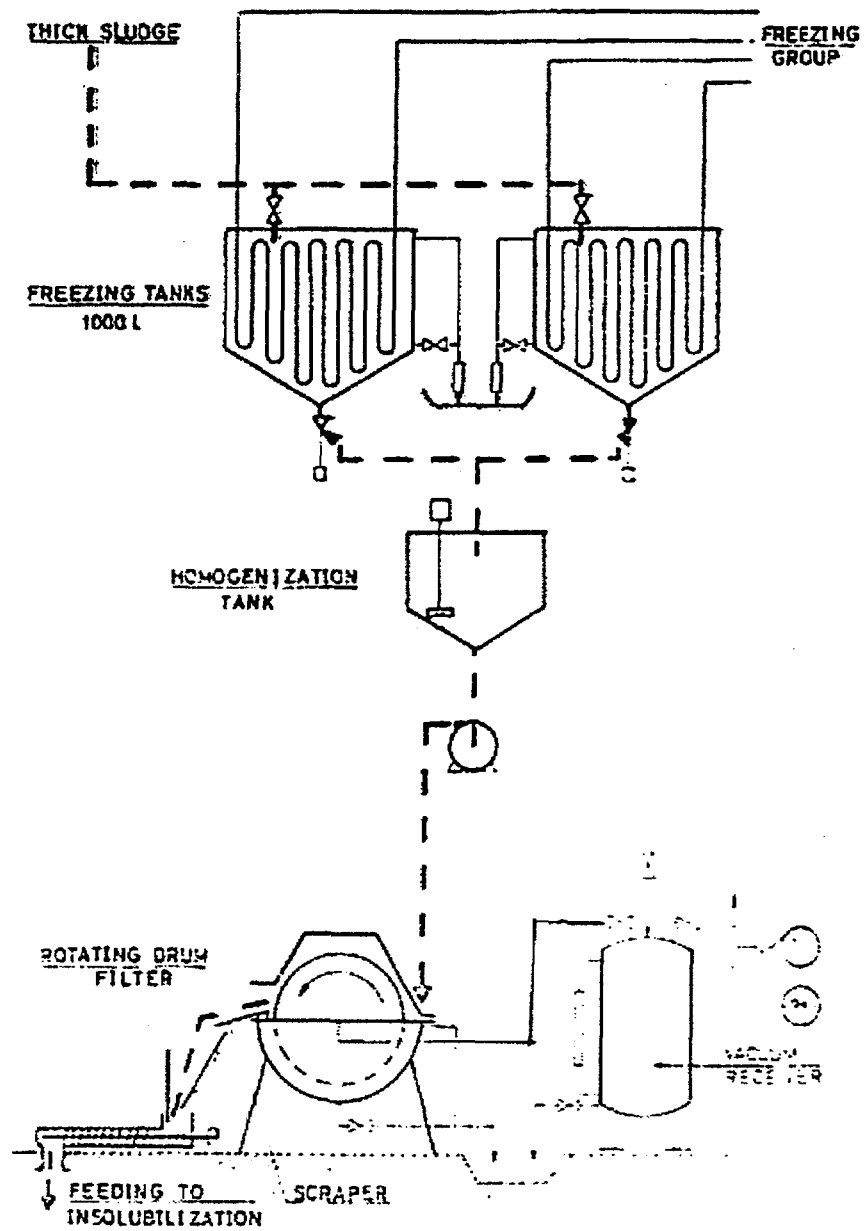


Fig. 9. Freeze-thaw vacuum filtration unit, Mol.

제3장 실험실 규모의 (Funnel) 여과실험

제1절 실험

1. 폐액의 특성

1972년 2MW급의 Triga Mark III 연구용 원자로가 도입되어, 운영함과 동시에 방사성 동위원소의 생산 및 이용연구가 활발히 진행되어왔다. 이에 따라 부수적으로 방사성 폐기물이 발생되었으며, 여기에는 방사성 액체 폐기물도 발생이 되어, 이의 저장용 탱크가 연구용 원자로 옆에 설치되어 운영되어 왔다.

방사성 액체 폐기물은 연구용 원자로나 방사성 동위원소 생산실 그리고 각 연구실에서 발생이 되면 일단 폐액 저장 탱크로 모아진다. 폐액 탱크에 저장된 폐액은 지난 25년 동안 상등액만 뽑아 방사성 폐기물 처리 시스템으로 처리하였다. 이에 따라 탱크 아래 부분에 침전되거나 가라앉은 고형물은 축적되어 왔다. Table 1에 하등액의 표본액을 분석한 결과이다. 분석 결과에 나타난바와 같이 Si, Fe, Ca, Na 원소 등이 대부분이고 소량의 Mo, Zn, Mg, Al, K 등이 포함되어 있다.

2. 시 약

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 analysis of sample.

Chemical element	Weight ($\mu\text{g}/\text{m l}$)
Mo	7.4
Cr	0.3
Zn	8.7
Pb	0.5
Cd	0.01
Co	0.02
Ni	0.1
Ba	0.2
Si	30
Mn	0.2
Fe	41
Mg	4.1
Al	4.0
Ca	28
Cu	0.8
Ti	0.7
Zr	<0.01
U	<0.1
Na	30
K	9.3

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^{-3}
Triton X-100	non-ionic	628.0	octyl-phenol	PEO	2.7×10^{-4}

3. 실험방법

가. 응집연구

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 응집파괴를 막고 응집을 촉진하기 위하여 100 rpm의 저속으로 2분간 교반 하였다. 각각의 응집제 투입량에 대하여 탁도계로 폐액을 측정하였다.

나. 여과와 탈수연구

실제 여과 연구는 여과포 KF-900PH(air permeability $4 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$)를 이용하여 진공여과 실험장치로 수행하였고, Fig. 10에 나타냈다. 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 비어커에서 주의 깊게 Buchner funnel로 이동하였고, 적용된 진공압은 69 cmHg로 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 ℃ 오븐에서 말린 후 무게측정으로 수분함량을 측정하였다.

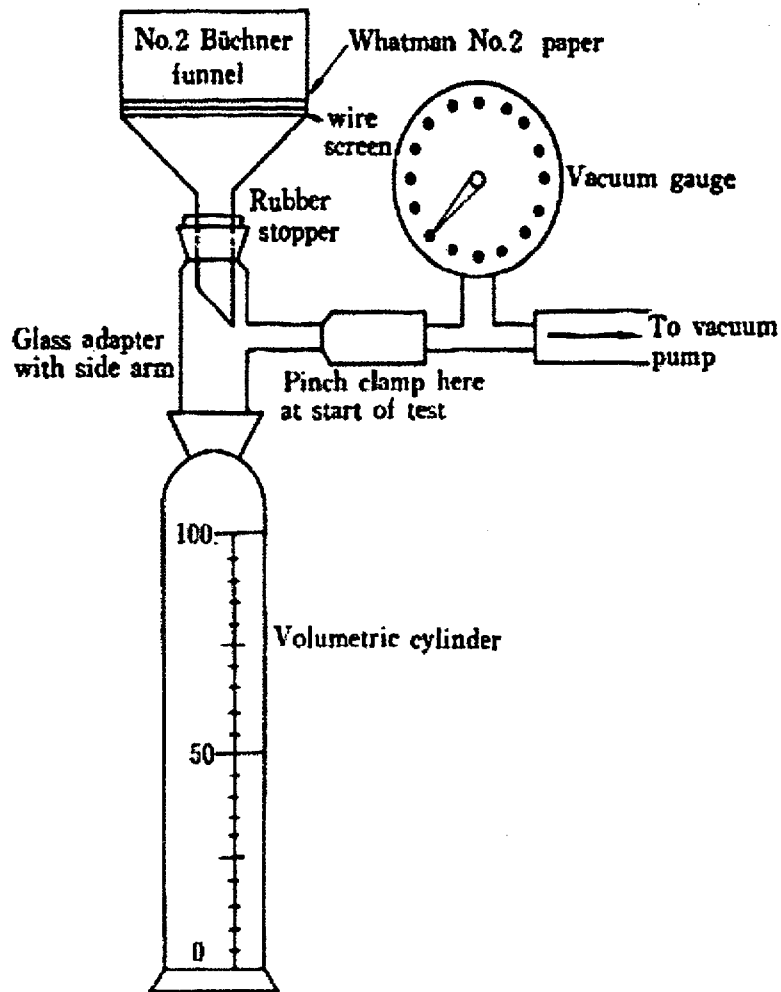


Fig. 10 Bench-scale dewatering equipment set-up.

제2절 일정압력에서 Blocking 여과 법칙

1. Complete Blocking Filtration Law

액체 여과에서 직면하게 되는 filter 매개물을 고려하여 보자. 소위 막(멤브레인)이라고 불리는 다공성 재질은 한 조각의 cellulose, asbestos, 판지 등과 같은 얇은 층으로 된 한 장의 종이다. 현탁액에 각 입자들이 막을 통하여 여과될 때 막에 도달하여 기공을 막음으로써 blocking에 현상에 참여한다는 현상을 가정하고, 또 입자들이 다른 막에 도달하여 이미 막혀진 기공 위로 겹쳐지지 않는다는 가정으로, 완전 blocking 여과법칙을 유도할 수 있다.

그러한 가정 하에 여과액 V 가 여과될 때 막 표면의 일정비율 σV 가 blocked 된다고 말할 수 있다. σ 를 평가하기 위하여 현탁액에 모든 입자를 동등한 입자 반경을 d 로 놓는다. 입자의 부피는 $\frac{\pi d^3}{6}$ 이고, 표면 넓이는 $\frac{\pi d^2}{4}$ 인데, 여기서 $0 < \phi \leq 1$ 은 입자의 형태에 따른 인자이다. 막에 영향을 주는 이 표면은 거의 $\frac{\pi d^2}{4\phi}$ 과 같다.

슬러리의 부피를 V^* 라 하면, 입자들의 부피는 $\frac{V^* \gamma_s s}{\gamma_0}$ 이다. 여기서 γ_s 는 슬러리 밀도, γ_0 는 고체 입자 밀도 그리고 s 는 슬러리에 고체의 물질의 백분율이다.

그러면 여과 막에 영향을 주는 전체 입자의 표면적은 다음과 같다.

$$\left(\frac{V^* \gamma_s s}{\gamma_0} \right) \left(\frac{6}{\pi d^3} \right) \left(\frac{\pi d^2}{4\phi} \right) = \sigma V^* \approx \sigma V$$

필연적으로 여과 혹은 정화하는 문제에 직면하면, 희석 현탁액에 대하여 s 는 아주 작아 ($\leq 0.1\%$), 슬러리 부피 V^* 는 여과 부피 V 와 같게 놓을 수 있다.

위의 표현은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = 1.5 \frac{\gamma_s s}{\gamma_0 d \Phi} \quad (m^{-1}),$$

그리고 이것은 슬러리의 특성을 나타낸다.

Darcy's law에 의한면, $Q = \frac{PA}{\mu R}$ 이므로, 초기 flow rate가

$Q_0 = \frac{PA_0}{\mu R}$ 이면, 어느 시간 t 에서의 flow rate는 다음과 같이 나타낼

수 있다.

$$Q = \frac{PA_t}{\mu R} \quad (1)$$

여기서 일정 압력을 가정하면 $A_t = A_0 - \sigma V$ 이다.

그때 유량 $Q = Q_0 - \frac{P\sigma V}{\mu R}$ 을 얻고, 이것은 다음 형태로 나타낼

수 있다.

$$K_b V = Q_0 - Q \quad (2)$$

V 와 Q 사이의 선형 관계가 되고 상수 K_b 는 다음에서 얻을 수 있다.

$$K_b = \frac{P\sigma}{\mu R} = \frac{Q_0 \sigma}{A_0} = u_0 \sigma \quad (s^{-1}) \quad (3)$$

식 (2)를 다시 써서 적분하면

$$Q = \frac{dV}{dt} = Q_0 - K_b V$$

따라서

$$Q = Q_0 e^{-K_b t} \quad (4)$$

이는 $Q = f(t)$ 의 관계이며, 또한

$$K_b V = Q_0 (1 - e^{-K_b t}) \quad (5)$$

이는 $V = f(t)$ 의 관계이다.

일정 압력 여과에 대하여, 저항계수(resistance coefficient)를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Resistance coefficient} = \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{d^2 t}{dV^2} .$$

식 (2)에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{Q_0 - K_b V} \right) = \frac{K_b}{Q^2}$$

즉

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K_b \left(\frac{dt}{dV} \right)^2 \quad (6)$$

일정 압력 하에 complete blocking filtration law의 특성 형태로서 고

려될 수 있다.

2. Intermediate Blocking Filtration Law

이전 장에서는 어떤 시간에 고체 입자가 열려진 기공에 도달하는지 고려되지 않고서, 현탁액에 입자가 기공을 막았다. 그럼에도 불구하고, 이 여과 모델의 경우에 우리는 현탁액이 여과될 때 입자들이 다른 입자 위에 자리잡는 등의 완전 blocking 여과 법칙 보다 덜 제한적인 모델을 적용하여 보자. 다른 말로 현탁액이 여과될 때 각 입자가 필연적으로 막의 기공을 막는다고 말할 수는 없으며, 반대로 막의 기공을 막는 입자에 대하여 확률로 평가하여 보자.

A_0 를 초기 활성 막 표면 넓이로 놓자.

앞장과 마찬가지로 여과 막에 영향을 주는 전체 입자의 표면적을 $\Sigma = \sigma V^* \approx \sigma V$ 로 주어질 때 $V^* =$ 작은 *prefilter volume* 으로 놓자. 그리고 Δt 는 첫째 V^* 를 여과하는데 필요한 시간이라 하자.

슬러리의 일정 부피가 막을 통하여 통과된 후에 활성 표면은 $A_0 - \Sigma$ 로 감소된다. 다음 batch에서 여과 부피는 $\frac{V(A_0 - \Sigma)}{A_0}$ 로 감소될 것이고, 그리고 고체 입자가 퇴적이 일어나 데 막에 미치는 표면 넓이는 $\frac{\Sigma(A_0 - \Sigma)}{A_0}$ 가 될 것이다.

만일 현탁액이 완벽하게 균일하다고 가정하면, 이차 입자 층은 남아 있는 표면에 일차 층으로 안착하는 것과 동일한 비율을 갖는다. 막힌 부위(blocked area)의 증가는 그때 막히지 않는 표면 면적에 비례하게 될

것이고, 이에 따라 다음과 같이 될 것이다.

$$\Sigma \left(\frac{(A_0 - \Sigma)}{A_0} \right) \left(\frac{(A_0 - \Sigma)}{A_0} \right)$$

이차 단계의 끝에 자유 표면(free surface)은 다음과 같다.

$$(A_0 - \Sigma) - \Sigma \left(\frac{(A_0 - \Sigma)}{A_0} \right)^2$$

되풀이하여 일어나는 batches(시간 $t - \Delta t$, t , $t + \Delta t$, ...에서)에 대하여 어느 시간 t 일 때, 막히지 않는 자유 부위 면적 A_t 는 시간 $(t - \Delta t)$ 에서 각각 자유 표면에 비례하고, 이 자유 표면을 통하여 통과하는 여과 부피에 비례한 새로운 blocked 부위를 추론할 수 있다. 따라서 시간 $t - \Delta t$ 에서 막히지 않는 자유 부위 면적은 $A_{t - \Delta t}$ 와 같다.

모든 시간 구간에

$$A_{t + \Delta t} = A_t - \sigma(Q_t dt) \left(\frac{A_t}{A_0} \right)$$

$Q = \frac{PA}{\mu R}$ 을 대입하면, 다음과 같다.

$$dA = -\frac{P\sigma}{\mu R A_0} A^2 dt$$

이것을 적분하면

$$A = \frac{A_0}{1 + \left(\frac{\sigma P}{\mu R} \right) t} \tag{7}$$

이때

$$Q = \frac{Q_0}{1 + \left(\frac{\sigma P}{\mu R}\right)t}$$

이것을 다음 형태로 놓을 수 있다.

$$K_i t = \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \quad (8)$$

여기서 $K_i (m^{-3})$ 는 다음과 같다.

$$\frac{\sigma P}{\mu R Q_0} = \frac{\sigma}{A_0} \quad (9)$$

식 (8)로부터 쉽게 다음 식을 유도할 수 있다.

$$Q = Q_0 e^{-K_i V} \quad (10)$$

여기서 $Q = f(V)$ 관계가 있고

$$K_i V = \ln (1 + K_i Q_0 t) \quad (11)$$

여기서 $V = f(t)$ 의 관계이다.

저항계수(Resistance coefficient)는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{Q_0}\right) = \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{Q_0}\right) e^{K_i V} = \frac{K_i}{Q}$$

따라서

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K_i \frac{dt}{dV} \quad (12)$$

여기서 일정 압력에 대하여 intermediate blocking filtration law의 특
징적인 형태로서 고려될 수 있다.

3 Standard Blocking Filtration Law

Standard blocking law를 유도하는데 pore volume은 기공 벽에 입
자 퇴적으로 여과 부피에 비례해서 감소한다고 가정한다. 여과 막은 일
련의 일정한 직경을 갖는 기공들로 구성되어 있다고 가정한다. 기공 길
이 역시 일정하다고 가정하고 기공 부피 감소는 기공 부위 감소와 같게
된다.

고체 입자에 관한 물질 수지로부터

$$N^* (-2\pi r dr) L = CdV$$

여기서 N^* 는 기공 수, L 은 기공 길이, 그리고 C 는 여과 단위 부피 당
퇴적된 입자 부피이다.

이 관계를 적분하면 다음과 같다.

$$N^* \pi (r_0^2 - r^2) L = CV$$

초기 flow rate를 얻기 위하여 Poiseuille's 식을 사용하여 만들었다.

$$Q_0 = N^* \left(\frac{\pi}{8} \frac{r_0^4 P}{\mu L} \right) \quad (13)$$

이것에서 다음 관계를 유도할 수 있다.

$$Q = Q_0 \left(1 - \frac{K_s V}{2}\right)^2 \quad (14)$$

여기서 $K_s (m^{-3})$ 는 다음과 같다.

$$\frac{2C}{\pi L N^* r_0^2} = \frac{2C}{L A_0} \quad (15)$$

식 (14)를 적분하면 $V = f(t)$ 의 관계가 나온다.

$$\frac{K_s t}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{Q_0} \quad (16)$$

여기에서 역시 $Q = f(t)$ 의 관계를 유도할 수 있다.

$$Q = \frac{Q_0}{\left(1 + \frac{1}{2} K_s Q_0 t\right)^2} \quad (17)$$

저항계수는 다음과 같다.

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{Q_0 \left(1 - \frac{1}{2} K_s V\right)^2} \right) = K_s Q_0^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{Q}\right)^{\frac{3}{2}}$$

일정 압력에서 표준 blocking 여과 법칙의 특징적인 형태가 다음과 같다.

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K'_s \left(\frac{dt}{dV}\right)^{\frac{3}{2}}$$

여기서 $K'_s = K_s Q_0^{\frac{1}{2}}$ 이다.

4. Cake Filtration Law

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 값

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

cake에 대한 물질 수지식이 $W = \frac{V\gamma s}{(1 - ms)}$ 이면 그때의 저항 값

은 다음과 같다.

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

그리고 다음 관계가 유도된다.

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

여기서

$$K_c = \frac{\alpha \gamma s}{A R_0 Q_0 (1 - ms)} = \frac{\alpha \gamma s \mu}{A^2 P (1 - ms)} \quad (s m^{-6}) \quad (19)$$

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

Rath's 상수이다.

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

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

$$K_c V = \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \quad (20)$$

식 (20)을 적분하면

$$\frac{K_c V}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{Q_0} \quad (21)$$

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

$$Q = \frac{Q_0}{(1 + K_c Q_0^2 t)^{\frac{1}{2}}} \quad (22)$$

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

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K_c \quad (23)$$

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

식 (21)에서 Q_0 를 막의 순수 물에 대한 저항 값 R_0 으로 표현하여 식을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 K} V + \mu \frac{R_0}{A \Delta P} \quad (24)$$

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.

$$\beta = \frac{\rho_1 s}{(1-s) C \rho_s - (1-C) \rho_1 s} \quad (25)$$

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

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

$$\frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 K} \quad (26)$$

그리고 절대값은 다음과 같다.

$$\frac{\mu R_0}{A \Delta P} \quad (27)$$

식 (26)으로부터 케익 투과율 K 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$K = \frac{\mu \beta}{2 \Delta P A^2 (\text{slope})} \quad (28)$$

제3절 결과 및 고찰

1. 응집제의 효과

일반적으로 탈수 공정의 전처리공정으로 혹은 도움공정으로 응집제를 이용한 화학처리공정의 사용은 잘 알려져 왔다. 응집제는 여러 가지 유형이 있지만, 일반적으로 유기성이고, 물에 잘 녹고, 분자량이 큰 긴 사슬고리를 갖는 고분자가 많이 이용된다. 응집제의 사용으로 미세 입자는 중성화, 폴리머의 복합물 형성 그리고 폴리머의 가교에 의한 플러클을 형성하게 된다. 즉 미세 입자에 형성된 가교(bridging)로 그들 사이에 link가 형성되어 커진다. 이에 따라 커진 플러클은 침강된다.

Fig. 11는 응집제 투여량에 따라 상등액의 탁도를 나타냈다. 응집제 투여량이 1.8 ppm 이하에서는 탁도의 변화가 미미하지만, 응집제 투여량이 1.8 - 2.2 ppm 일 때 탁도가 급격히 개선되는 효과가 보였다. 응집제 투여량이 실험범위인 2.2 ppm - 10 ppm 에서는 상등액의 탁도의 증감이 없었지만, 플러클의 크기가 커지는 현상이 관찰되었다. 이에 따라 응집제의 적정 투여량도 이 범위에서 결정하면 된다.

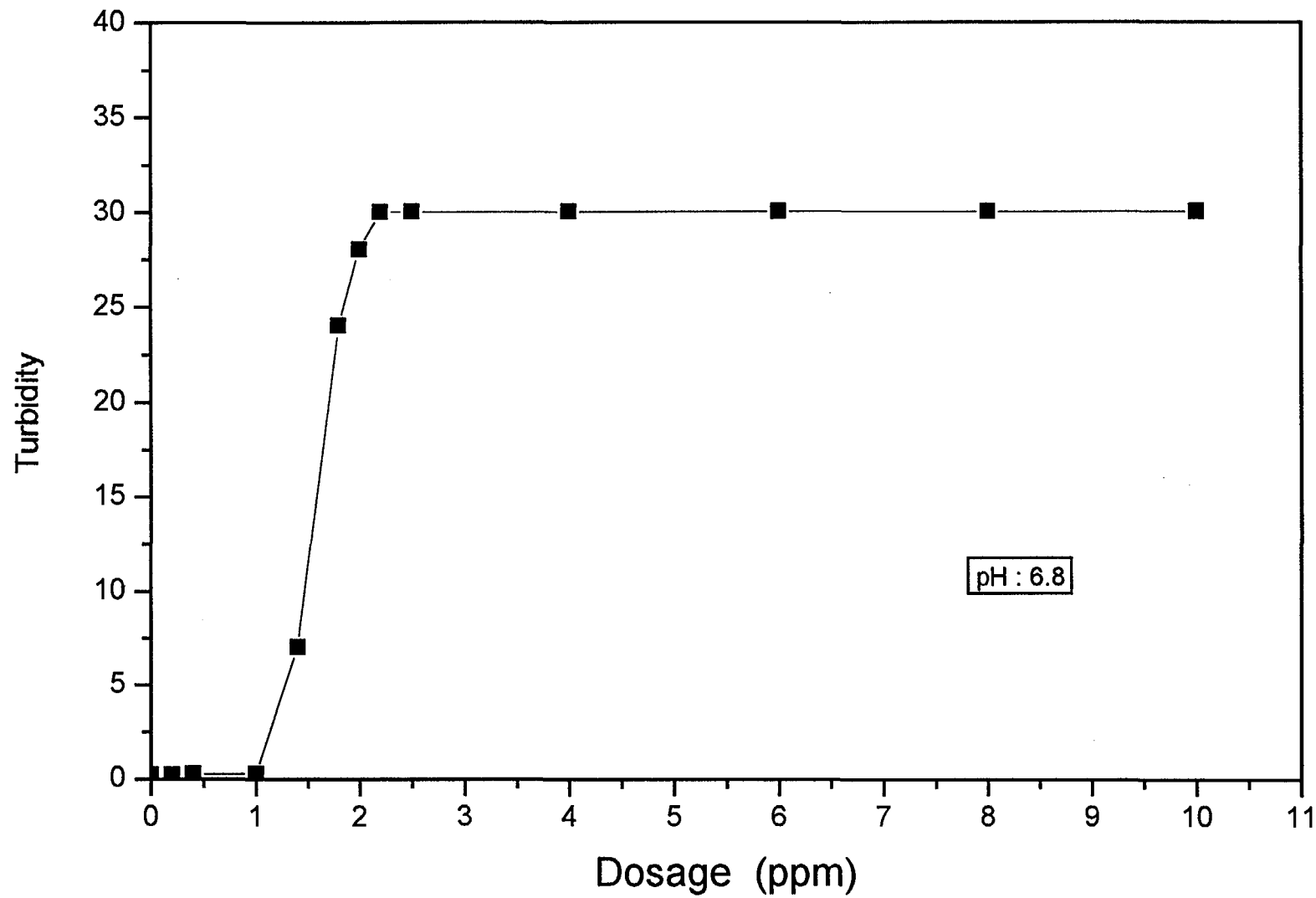


Fig. 11. The effect of dosage variation of flocculants on turbidity.

2. pH의 영향

Fig. 12은 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 12에 나타난 바와 같이 pH 5.5 - 6.5에서 케익 저항의 감소가 크게 나타남을 보였다.

3. 여과 flux

응집제 투여량 증가에 따른 여과 막의 투과 flux의 변화가 Fig. 13에 있다. 응집제의 투여로 미세 입자가 모여 가교에 의한 플록이 형성됨에 따라 응집된 입자의 구조가 크게되고 이에 따라 여과 시 생성되는 케익의 기공이 크게되고, flux의 증가로 나타나게 된다. Fig. 13에 나타난 바와 같이 응집제 투여량이 2 ppm 이하에서는 flux의 증가가 미미하지만 응집제 투여량이 2 - 3 ppm에서 급격히 증가하는 양상이 나타났다. 이의 결과는 이 범위에서 응집이 왕성하게 일어나 응집된 입자의 생성

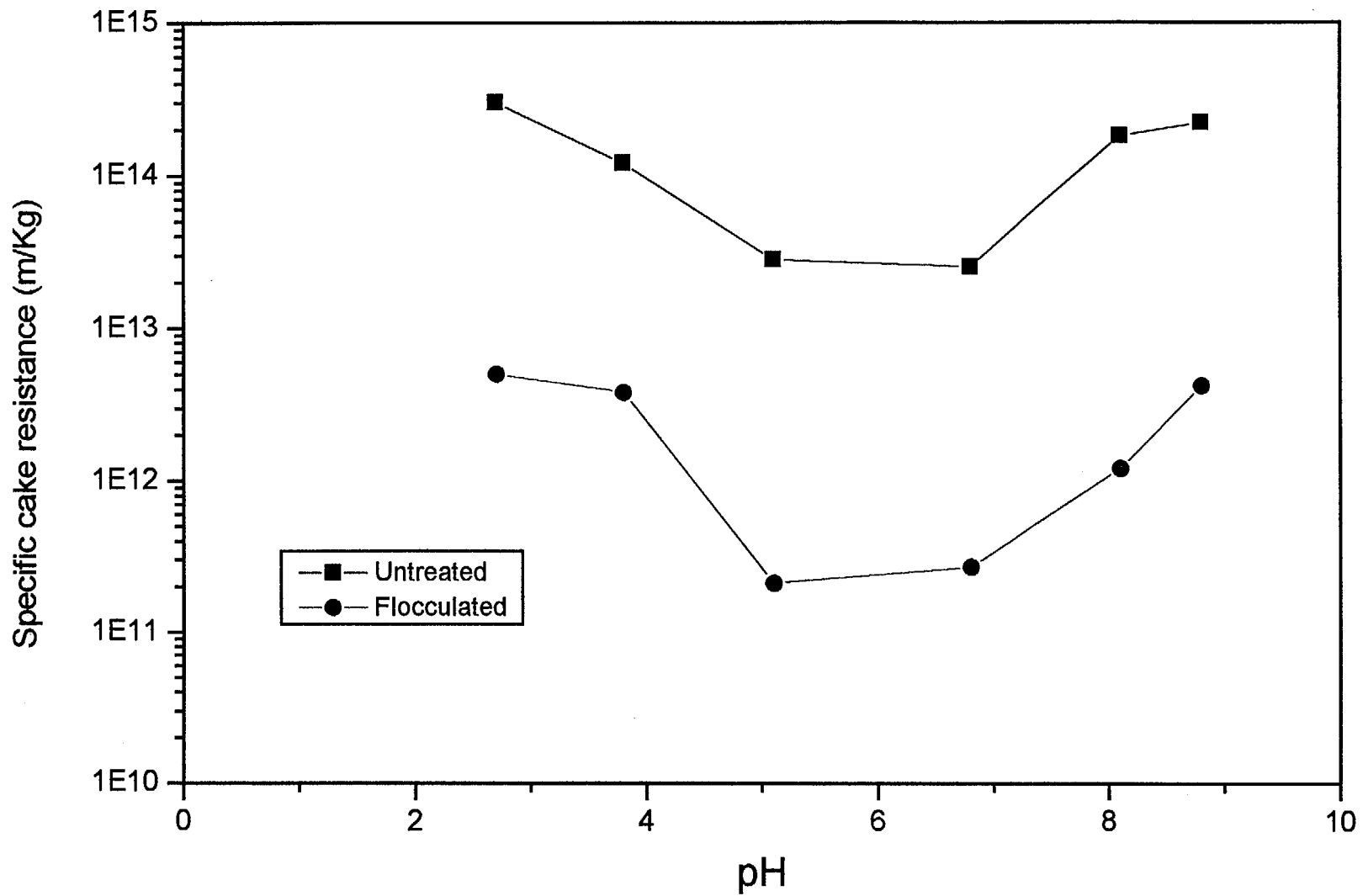


Fig. 12. The effect of flocculants on specific cake resistance at varying pH.

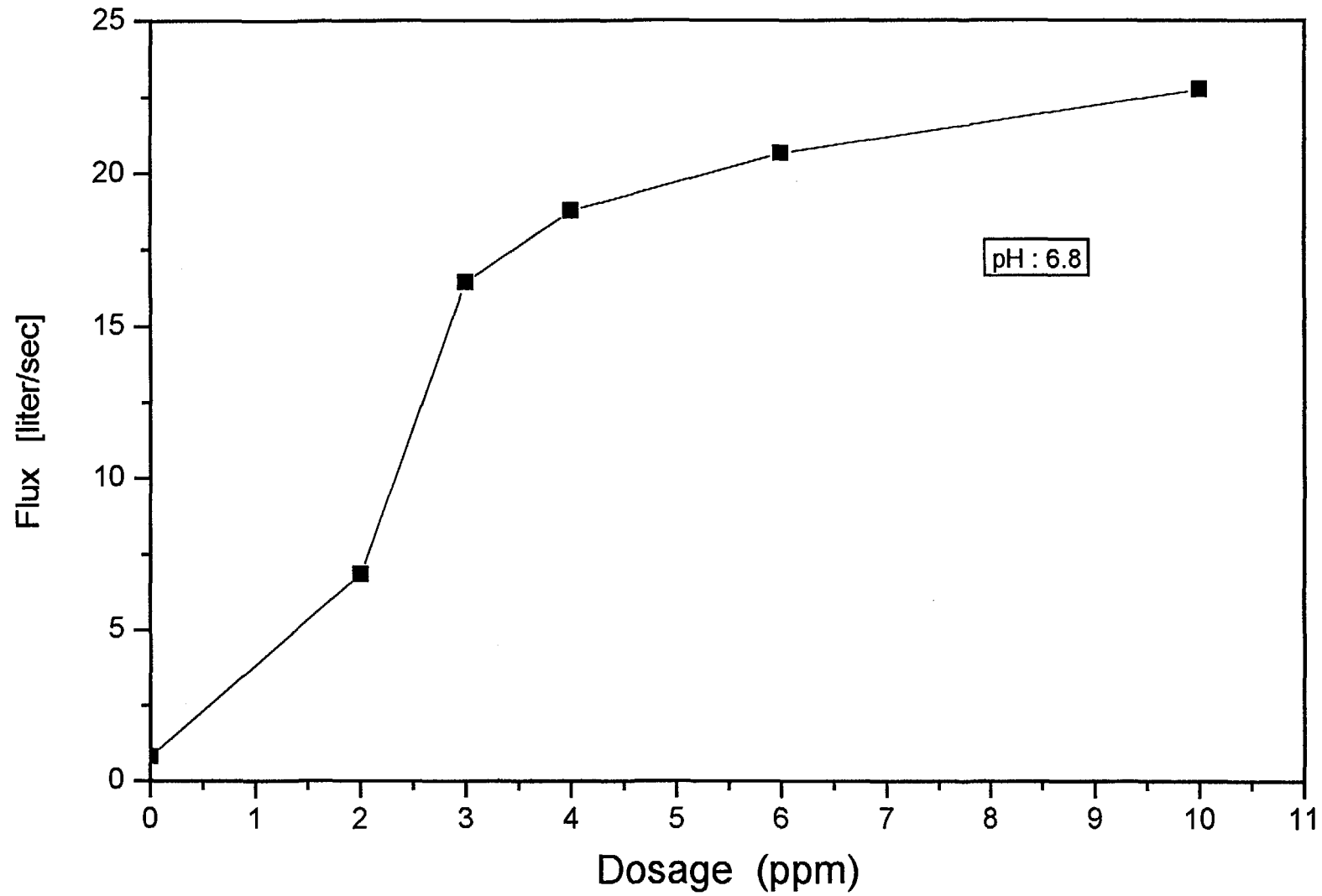


Fig. 13. The effect of dosage variation of flocculants on flux.

이 응집제 투여량을 반영하는 것을 알 수 있다. 응집제 투여량이 3 - 10 ppm에서는 완만한 상승이 나타났다. 응집제 투여량이 3 ppm 이상에서는 응집된 입자의 크기가 미미하게 성장하는 것으로 나타났다.

4. 케익의 수분함량

슬러지 함유 폐액의 처리를 위한 여과 공정에서 응집을 비롯한 화학 처리 공정의 도입에 관한 논쟁은 형성된 케익에 수분함량과 여과시 공정개선효과 즉 막투과 flux나 케익형성 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 이중층과 수화된 층(hydrated layer)의 상태가 변화된다. 양이온 응집제는 음 부하로 입자표면의 제타 포텐셜을 낮추어, 전기 이중층을 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.

Fig. 14에 슬러리 함유 폐액에 응집제 투여로 여과에 따른 케익의 수분 함량 분포를 나타냈다. 슬러리 함유 폐액에 응집제의 첨가 없이 여과하였을 때 케익의 수분함량은 66 %로 나타났다. 그러나 응집제의 투여량이 2 - 10 ppm 일 때 수분함량은 64 - 73 %로 나타났다. 이의 결과는 응집제의 투여로 여과 시 flux의 개선이 되지만 수분함량이 늘어나는 것으로 나타났다.

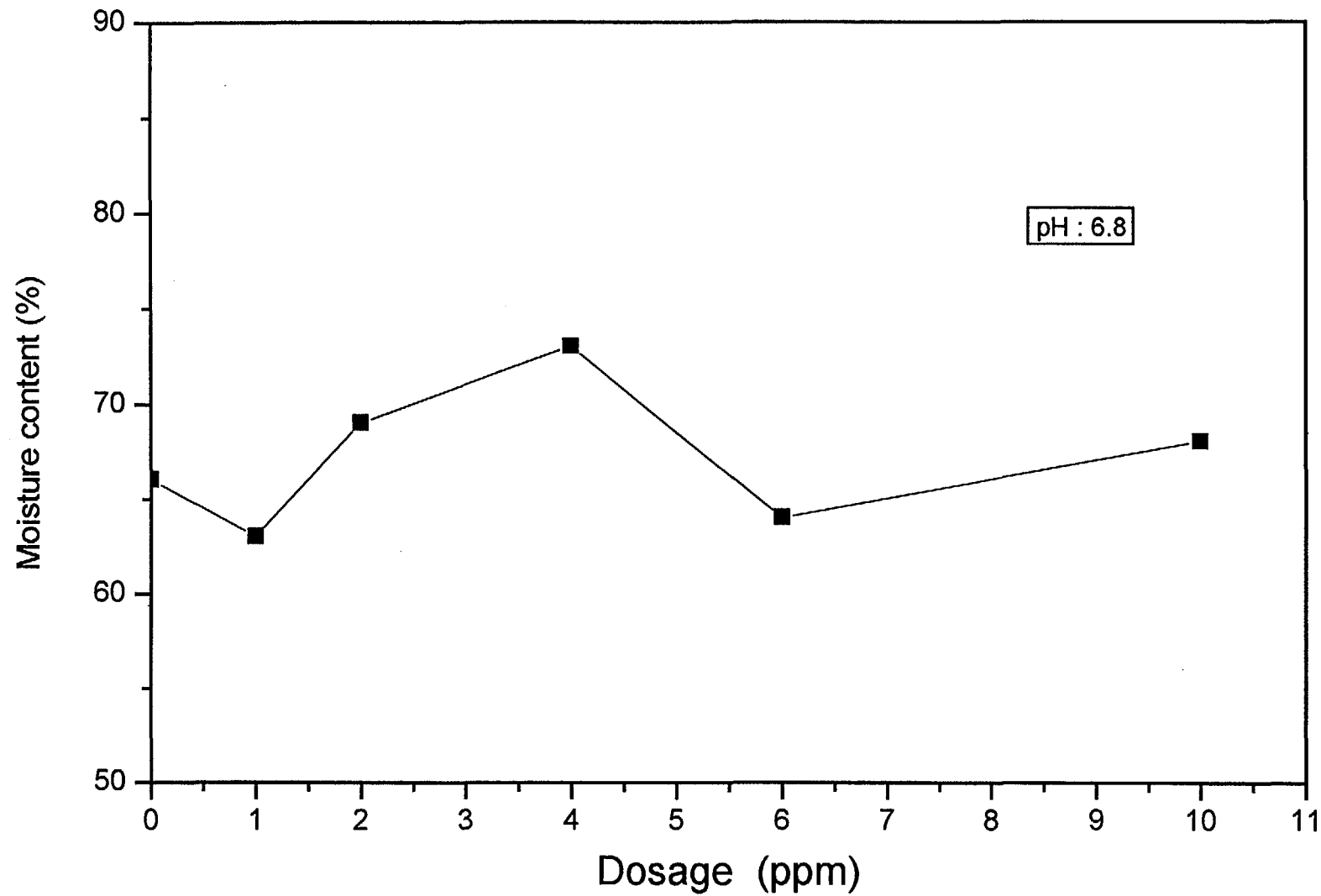


Fig. 14. The effect of dosage variation of flocculants on cake moisture content.

5. 계면활성제의 첨가 효과

Fig. 13에 응집제 투여량의 결정에서 4 ppm을 선정하여, 슬러리 함유 폐액에 응집제 4ppm과 계면활성제의 첨가량의 변화에 따른 효과를 관찰하였다. Fig. 15에 계면활성제 투여량에 따른 여과시 저항 값의 변화를 나타냈다. 또 Fig. 16에 계면활성제 투여량에 따른 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. 15에 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.

이러한 현상은 Fig. 16에서도 수분함량의 변화를 관찰하면 같은 현상으로 해석된다. 수분함량의 차이는 그리 크게 나타난 것은 아니지만, 계면활성제 SDS의 경우 계면활성제 투여량 증가에 따라 수분함량도 증가하게 나타난 반면, Triton X-100의 경우 약간 낮아지게 나타났다.

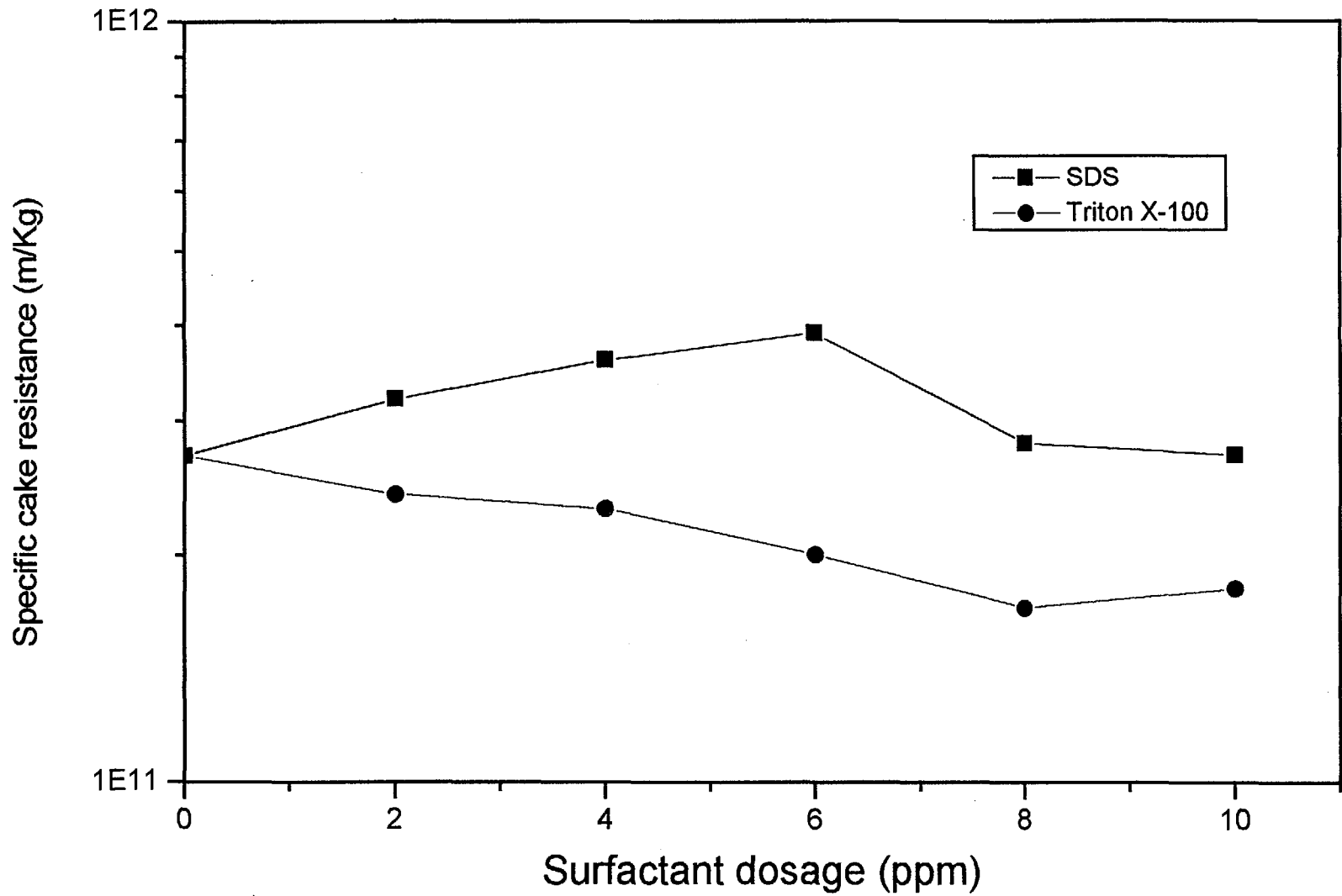


Fig. 15. The effect of surfactants on specific cake resistance.

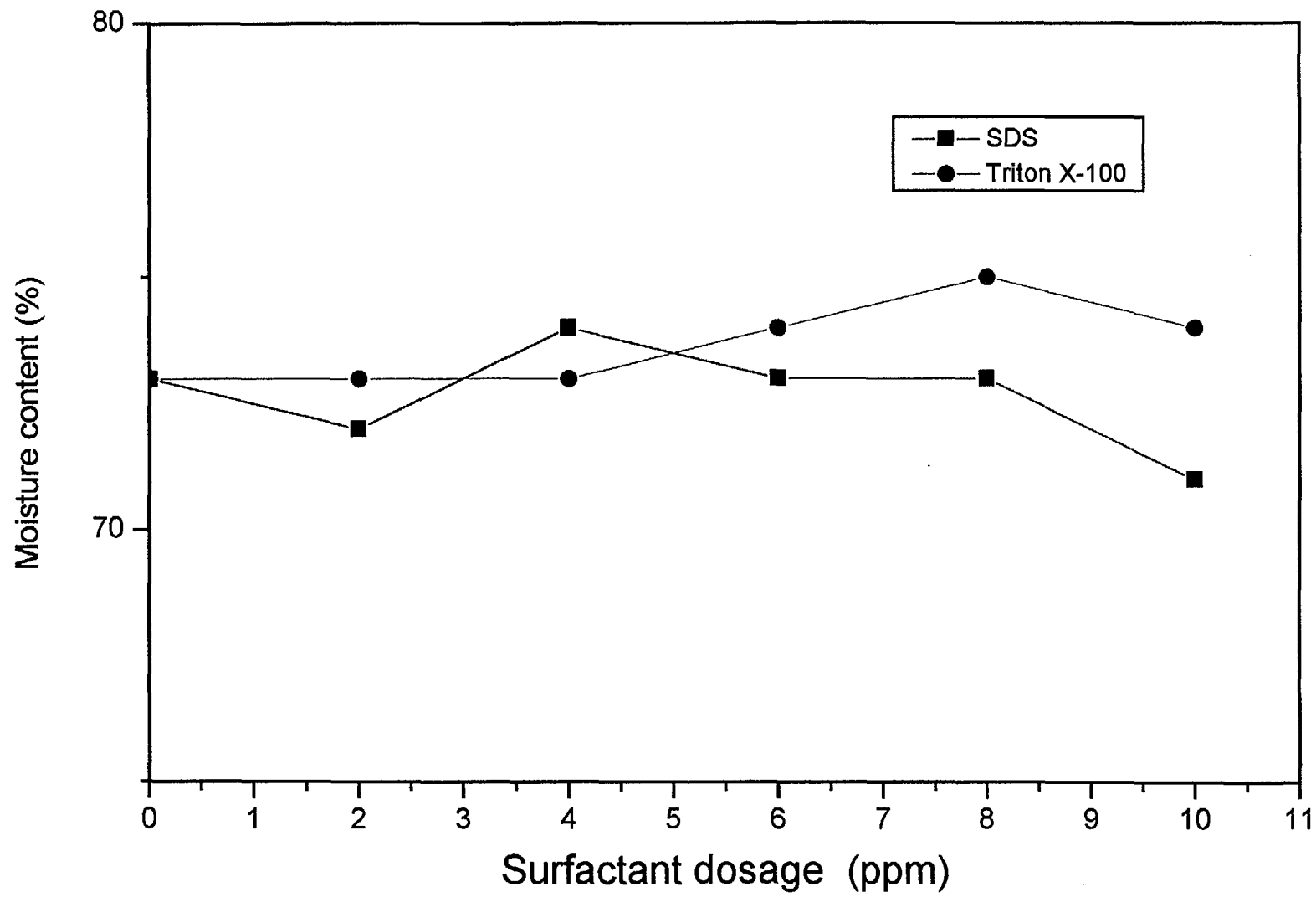


Fig. 16. The effect of surfactants on cake moisture content.

제4장 결 론

방사성 슬러리 함유폐액 처리를 위하여 전처리 공정인 응집-응결을 이용한 화학처리 공정과 슬러지의 탈수를 위한 여과공정에 대한 기술을 검토하였다.

방사성 슬러리 함유폐액에 응집제 투여량의 적정 범위는 2.2 - 10 ppm이며 pH 5.5 - 6.5가 여과에 적정 범위임이 나타났다. 초기 케익의 수분함량이 66%에서 응집제의 첨가로 64 - 73%로 나타나 여과 flux의 개선은 있지만 케익에 수분 함량이 증가하였다.

폐액에 계면활성제가 있거나 혹은 계면활성제의 첨가로 플록 형성을 방해하거나 파괴시킨다. 그러나 Triton X-100의 경우 이와 반대의 결과가 나타났다. 따라서 깊이 있는 연구가 필요하다.

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. 최의소, 폐기물처리와 자원화, 청문각 (1988)
6. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, Technical Reports Series No. 82, IAEA, Vienna (1968)
7. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, Technical Reports Series No. 89, IAEA, Vienna (1968)
8. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment of low-and intermediate-level radioactive waste concentrates, Technical Reports Series No. 236, IAEA, Vienna (1984)
9. 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)

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관 보고서번호	표준 보고서번호	INIS주제 코드
KAERI/RR-1868/98			
제목/부제	방사성 슬러리 함유폐액 처리 연구		
연구책임자 및 부서명	정 경 환 (TRIGA 연구로 페로 사업팀)		
연구자 및 부서명	정기정, 백삼태, 정운수, 박승국 (TRIGA 연구로페로사업팀), 문제선 (Dupic)		
	김 길 정 (방사성폐기물처리시설운영분야)		
발행지	대전	발행기관	한국원자력연구소
페이지	55 P.	도표	유(V), 무()
참고사항			
비밀여부	공개(V), 대외비(), -급비밀	보고서종류	연구 보고서
연구위탁기관		계약번호	
초록(300단어 내외)	<p>Triga 연구로 운영과정에서 발생된 방사성 슬러리 함유폐액에 대하여 음이온 응집제 투여시의 여과효과와, 계면활성제와 응집제를 동시에 투여할 때의 여과효과를 실험실 규모의 진공여과 장치로 연구하였다. 응집제 사용으로 여과 flux의 개선은 있지만, 여과 케익의 수분함량은 증가하였다. 응집제 사용으로 응집된 폐액에 계면활성제(SD)의 첨가는 플록 형성을 방해하면서 수분함량의 개선효과는 없었다. Triton X-100의 경우 케익에 플록현상을 방해하지만, 수분 함량이 개선되는 경향을 보였다.</p>		
주제명 키워드(10단어 내외)	응집, 여과, 화학처리, 슬러리 폐기물,		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-1868/98			
Title/Subtitle	A study on the treatment of radioactive slurry liquid waste.		
Project Manager and Dept.	Gyeong-Hwan Jeong (TRIGA Research Reactor Decommissioning Team)		
Researcher and Dept.	K.J Jung, U.S.Chung, S.T.Baik, S.K.Park, (TRIGA D & D) J.S.Moon (Dupic)		
	Kil-Jeong Kim(RWTF)		
Pub.Place	Daejeon	Pub.Org.	KAERI
			Pub.Date
			1998. 12
Page	55 P.	Ill. and Tab.	Yes(V), No()
			Size
			26 Cm
Note			
Classified	Open(V),Outside(),_ _Class	Report Type	R. R.
Sponsoring Org.		Contract No.	
Abstract(About 300 words)	<p>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 on the dewatering of radioactive slurries with anionic flocculants 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 Triton X-100 was effective in reducing the moisture content of the cake.</p>		
Subject Keywords(About 10 words)	<p>Flocculants, Filtration, Chemical Treatment, Radioactive Slurry Waste.</p>		