Removal of cesium(^{137}Cs) and iodide(^{127}I) by microfiltration · nanofiltration · reverse osmosis membranes

정밀여과 · 나노여과 · 역삼투 막에 의한 세슘과 요오드의 제거

Seon-Ha Chae* · Chung-Hwan Kim

채선하* · 김충환

K-water Institute of Water and Environment Water Research Center

한국수자원공사 K-water 연구원

Abstract : This study was evaluated the applicability of the membrane filtration process (Micro Filtration (MF), nanofiltration membranes (NF), reverse osmosis (RO)) on the major radioactive substances, iodine (I) and cesium (Cs⁺) using membranes produced in Korea and domestic raw water. Iodine (I) or cesium (Cs⁺) in the microfiltration membrane (MF) process could not be expected removal efficiency by eliminating marginally at the combined state with colloidal and turbidity material. At the domestic raw water (lake water, turbidity 1.2 NTU, DOC 1.3 mg/L) conditions, nanofiltration membrane (NF) and reverse osmosis (RO) showed a high removal rate of about 88 ~ 99% for iodine (I) and cesium (Cs⁺) and likely to be an alternative process for the removal of radioactive material.

Key words : Cesium(^{137}Cs), Iodide(^{127}I), Membrane, Microfiltration(MF), Nanofiltration(NF), Reverse osmosis(RO)

주제어 : 방사능물질, 세슘, 요오드, 정밀여과막, 나노여과막, 역삼투막

1. 서론

세계보건기구에서는 방사성물질에 대한 먹는 물의 수질기준을 설정하여 가이드라인(Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd edition, 2008)으로 권고 중에 있다. 방사성물질의 먹는물 수질기준 설정방법은 평상시 일반인이 자연 상태에서 노출 받는 평균 방사선량을 연간 2.4 mSv로 설정하고, 이중 먹는물로부터 받는 연간 방사선량을 0.1 mSv로 설정하였다. 그리고 이를 토대로 191종의 인공 방사성물질별 먹는물의 수질 기준 농도(GL; guidance level of radionuclide in drinking-water, Bq/L)를 산출하였다.

정수처리에서 방사성물질 처리기술을 선정할 경우에는 기술적 고려사항을 다각적으로 검토하여야 하며, 특히 경제적으로 실현가능성을 충분히 고려하여야 한다. 일반적으로 상수원에서 다량의 세슘과 요오드가 검출되었을 때 이온교환, 역삼투막(RO; reverse osmosis membrane)을 이용하여 충분한 제거가 가능하며 대부분의 방사성 물질에 대해서도 처리효율이 좋은 것으로 알려져 있다. Arnal et al.(2003a)의 역삼투막(RO)을 이용한 기초실험 연구에서 세슘-137(1,500 Bq/L)의 제거율은 99% 이상으로 나타났다. Raff and Wilken(1999)의 연구에서도 RO를 이용한 우라늄 제거실험에서 초기농도 200 mg/L에 대해 여과수의 농도는 1 mg/L 이하로 나타나, 제거율은 99.5% 이상이 됨을 알 수 있었다. 이 때 RO의 회

* Received 17 July 2014, revised 02 September 2014, accepted 15 September 2014.
* Corresponding author: Tel : 042-870-7524 Fax : 042-870-7549 E-mail : shchae@kwater.or.kr

수율은 90%로 농축수의 우라늄 농도는 2 g/L 이상으로 관찰되었다(Hsiue et al., 1989).

나노여과막(5종류)을 이용한 우라늄 제거 실험에서 우라늄 화합물($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 및 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$)에 대한 제거율은 4종의 나노여과막이 95 ~ 98%, 1종의 나노여과막이 90 ~ 93%를 나타내었다(Raff and Wilken, 1999). 이상의 문헌으로부터 방사성물질인 우라늄에 대해 나노여과막은 90%이상의 제거율을, 역삼투막은 99% 이상의 제거율을 나타낼 수 있었다.

이에 본 연구에서는 국내 원수를 대상으로 국내에서 생산되고 있는 막을 이용한 주요 방사성 물질인 요오드(I^-)와 세슘(Cs^+)에 대한 정밀여과막(MF; Micro Filtration), 나노여과막(NF), 역삼투막(RO)공정의 적용성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구는 정밀여과막(MF), 나노여과막(NF), 역삼투막(RO)에서 주요 방사성물질인 세슘과 요오드를 대상으로 파일럿 규모의 연구를 수행하였다. 방사성물질은 실험자의 안전과 취급 용이성을 고려하여 안정화 동위원소(Stable isotope)를 이용하였다. 안정화 동위원소는 방사선을 발생하지 않는 화학적으로 안정한 물질이며, 일반적으로 다양한 동위원소의 화학적 성질은 거의 유사한 것으로 알려져 있다. 방사성이 없는 요오드-127 ($1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ in Water)와 세슘-133 ($1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ in 2 ~ 5% Nitric acid)은 각각 NaI (Sodium iodide, $\geq 99.5\%$, Aldrich)와 CsNO_3 (Cesium nitrate, 99.99%, Aldrich)를 사용하였다. NaI와 CsNO_3 의 특성은 Table 1과 같다.

실험용 원수에 CsNO_3 , NaI 표준용액을 사용하여 세슘(Cs^+)과 요오드(I^-)를 0 ~ 150 $\mu\text{g}/\text{L}$ 농도가 되도록 조절하여 주입하였다. 실험에 사용된 원수는 대청댐으로부터 취수된 호소수로서 연평균 탁도는 2.5 NTU, pH 7.3 이었고, 실험 기간동안 대상 원수의 탁도는 1.2 NTU, DOC

농도는 1.3 mg/L 로 매우 안정한 수질상태를 나타내었다(Table 2).

세슘, 요오드의 분석은 ICP/MS (Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry; 유도결합플라즈마/ 질량분석법, 정량한계 0.001ppb, ThermoElemental, UK)를 사용하였다. ICP-MS를 이용하여 요오드-127, 세슘-133에 대한 정도관리를 실시한 결과는 Table 3에 나타냈고, 매우 안정한 기기조건에서 분석을 실시하였다. 또한 각 물질별 검량선의 R^2 값은 0.9992 ~ 1의 값을 나타냈다.

실험은 정밀여과막(MF), 나노여과막(NF), 역삼투막(RO)에 대해 파일럿 장치를 구성하여 수행되었다. MF 공정은 가압식의 중공사막(HF7S 7090)으로서 여과압력 30 kPa, 막여과 유속 $1.09 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{일}$, 유입수량 $65.52 \text{ m}^3/\text{일}$, 처리수량 $65.52 \text{ m}^3/\text{일}$ 의 운전조건으로 처리수를 100% 회수(전량여과)하도록 하였다. Fig. 1은 파일럿 규모의 정밀여과막(MF)의 공정도를 나타냈고, Table 4는 사용된 막모듈의 사양과 운전조건을 나타냈다.

NF막과 RO막 공정은 동일한 파일럿 장치에 막모듈을 교체하여 시험하였다. NF막(NE4040-90)은 염제거율 (1가 NaCl)이 93%이고, RO막(RE4040-BLF)은 99.2%로서 여과압력은 각각 5와 7 kgf/cm^2 에서 운전하였다. Fig. 2는 파일럿 규모의 NF막과 RO막의 공정도를 나타냈고, Table 5와 Table 6은 파일럿 장치의 사양과 막모듈의 특성 및 운전조건을 나타냈다. 각물질의 제거율은 다음과 같다.

$$Rej = \left[1 - \frac{C_p}{(C_f + C_b)/2} \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Rej : Rejection of average concentration (%)

C_p : Permeate Concentration (mg/L)

C_f : Feed Concentration (mg/L)

C_b : Bulk(Concentrate) Concentration (mg/L)

Table 1. Characteristics of NaI and CsNO₃

Classification	CsNO ₃	NaI
Molecular formula		Na-I
Molar mass(g/mol)	194.91	149.89
Appearance	white solid	white solid
Density(g/cm ³)	3.685	3.67
Melting point(°C)	414	660
Boiling point(°C)	decomposes	1304
Solubility in water(g/100 ml)	9.16(0°C) 196.8(100°C)	184(25°C)

Table 2. Water quality of raw water(influent water)

Classification	unit	value	equivalent conversion (meq/L)
Electric conductivity	μS/cm	106	-
pH	-	7.2	-
Temperature	°C	28	-
Turbidity	NTU	1.2	-
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	19	0.31
Hardness	mg/L as CaCO ₃	37	0.74
DOC	mg/L	1.3	-

Table 3 Results of quality control for non-radioactive material

classification \ Type	Cesium-133	Iodine-127
Detection limit (mg/L)	0.0004	0.0002
Quantification limit (mg/L)	0.0012	0.0006
Precision (%)	2.4109	1.2720
Accuracy (%)	99.6657	94.2543

Fig. 1. Schematic diagram of Microfiltration membrane(MF).

Table 4. Specifications and operating conditions of the Microfiltration membrane(MF) module

Property	Description
Model no.	HFTS 7090
Membrane Type Application	Drinking Water Production, Microfiltration(MF) membrane module
Nominal Pore size	0.05 μm
Design Flux	1.3 ~ 5.0 m³/hr
Separation Limit	0.05 NTU or less
Structure	Hollow fiber
Material	PVDF(polyvinylidene fluoride)
Filtration Mode	Pressurized, Dead-end / Cross Flow
Active surface area	60 m²
Country of origin	South Korea
Operating Limits	<ul style="list-style-type: none"> Maximum inlet pressure 3 kgf/cm² (43 psi) Maximum operating TMP 2 kgf/cm² (28 psi) Temperature 1 ~ 40°C

Table 5. Specifications for the Nanofiltration (NF) and Revers osmosis (RO) membranes of pilot-scale

Classification	Description
Number of module	3 (parallel)
Filtration Mode	Constant flow filtration
Vessel	3
Element	3 (1 element/vessel)
Operating conditions	<ul style="list-style-type: none"> Recovery rate: 15% Flow rate 3.6 m³/hr Operating pressure: <ul style="list-style-type: none"> - 5 kgf/cm² (NF) - 7 kgf/cm² (RO)

Table 6. Specifications and operating conditions of the Nanofiltration (NF) and Revers osmosis (RO) membrane modules

Property	NF	RO
Material	Polyamide	Polyamide
Model no.	NE4040-90	RE4040-BLF
Salt rejection (%) (NaCl)	93	99.2
Active surface area(m²)	7.9	7.9
Permeate Flux(m³/d)	6.0	9.5
pressure(kgf/cm²)	5	7
Temperature(°C)	25	25
pH	7	7

Fig. 2. Schematic diagram of Nanofiltration(NF) and Revers osmosis (RO) membranes.

Fig. 3. Iodide(I⁻) and Cesium (Cs⁺) removal at the Microfiltration membrane(MF) ; (a) Concentration, (b) Removal efficiency.

3. 결과 및 고찰

정밀여과막(MF)에서 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)의 제거는 Fig. 3에 나타난 것과 같이 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)의 유입농도가 각각 97 ~ 111 µg/L와 38 ~ 47 µg/L 범위에서 낮은 제거율을 보여주었다. 요오드(I⁻)의 제거율은 0 ~ 13%이었고, 세슘(Cs⁺)의 제거율은 2 ~ 15%로 정밀여과막(MF)을 통해 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)은 제거가 어렵다는 것을 알 수 있다. 정밀여과막(MF) 공정에서 요오드(I⁻)나 세슘(Cs⁺)은 콜로이드나

탁질과 결합된 상태에서 미미하게 제거되는 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Fig. 5는 나노여과막(NF)에서 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)의 유입 농도 변화에 따른 유출농도의 변화와 제거율을 나타낸 것이다. 운전 압력 5 kgf/cm² (회수율 15%)의 조건에서 원수의 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺) 농도가 각각 110 ~ 570 µg/L와 46 ~ 195 µg/L이었을 때, 생산수의 농도는 각각 3 ~ 5 µg/L와 3 ~ 12 µg/L로서 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)의 제거율은 각각 90 ~ 98%와 93 ~ 95%범위였다. 나노여과막(NF) 모

Fig. 4. Iodide(I⁻) and Cesium(Cs⁺) removal at the Nanofiltration(NF) membrane ; (a) Iodide(I⁻), (b) Cesium (Cs⁺).

Fig. 6. Iodide(I⁻) and Cesium (Cs⁺) removal at the Revers osmosis (RO) membrane ; (a) Iodide(I⁻), (b) Cesium (Cs⁺).

Fig. 5. Iodide(I⁻) and Cesium (Cs⁺) removal efficiency at the Nanofiltration(NF) membrane.

Fig. 7. Iodide(I⁻) and Cesium (Cs⁺) removal efficiency at the Revers osmosis (RO) membrane .

들의 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)의 제거율은 막에서 1가염의 제거율에 영향을 받으며, 본 실험에 사용된 NF막은 1가이온(NaCl)의 제거율이 93%로 높은 특성을 가지고 있기 때문에 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)의 제거율이 높았다.

Fig. 6과 Fig. 7은 역삼투막(RO)에서 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)의 유입농도 변화에 따른 유출 농도의 변화와 제거율을 나타낸 것이다. 운전압

력 7 kgf/cm² (회수율 15%)의 조건에서 원수의 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺) 농도가 각각 196 ~ 981 μg/L와 47 ~ 295 μg/L이었을 때, 생산수의 농도는 각각 7 ~ 10 μg/L, 4 ~ 23 μg/L로서 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)의 제거율은 각각 95 ~ 99%와 88 ~ 95%범위였다. 사용된 역삼투 모듈에서 1가 이온(NaCl)의 제거율은 99.2%로서 요오드(I⁻)와 세슘(Cs⁺)도 1가 이온으로 제거가 용이

하였다. 이와 같이 나노여과막(NF)과 역삼투막(RO)에 의한 요오드(I^-)와 세슘(Cs^+)은 약 88 ~ 99%의 높은 제거율을 나타냈고, 요오드와 세슘(Cs^+)의 제거를 위한 대안공정이 될 것으로 판단된다. 나노여과막(NF) 및 역삼투막(RO)에 의한 요오드(I^-)와 세슘(Cs^+)의 제거율은 다양한 인자 즉 막과 관련된 막의 공경크기, 표면전하(Zeta-potential), 친수성/소수성(접촉각), 표면형상과 제거대상 용액과 관련된 pH, 이온강도, 유기물의 존재 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있으나 (Christopher Bellona et al., 2004), 본 연구에서는 구체적으로 검토하지 않았으며 추후 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

정밀여과 · 나노여과 · 역삼투 막공정의 파일럿플랜트를 이용한 요오드(I^-)와 세슘(Cs^+)의 제거 특성에 대한 연구결과는 다음과 같다.

- 1) 국내 원수(호소수, 탁도 1.2 NTU, DOC 1.3 mg/L)에서 정밀여과막(MF)으로 처리하였을 때, 요오드(I^-)와 세슘(Cs^+)은 0 ~ 15%로 제거율을 나타내었으며, 정밀여과막(MF) 공정에서 요오드(I^-)나 세슘(Cs^+)은 콜로이드나 탁질과 결합된 상태에서 미미하게 제거됨으로써 처리효율을 기대할 수 없었다.
- 2) 실험에 사용된 1가 이온($NaCl$)의 제거율이 93%인 나노여과막(NF)의 요오드(I^-)와 세슘(Cs^+)제거율은 각각 90 ~ 98%와 93 ~ 95%이었다.
- 3) 실험에 사용된 1가 이온($NaCl$)의 제거율이 99.2%인 역삼투막(RO)의 요오드(I^-)와 세슘(Cs^+)제거율은 각각 95 ~ 99%와 88 ~ 95%이었다.
- 4) 국내 원수(호소수, 탁도 1.2 NTU, DOC 1.3 mg/L)조건에서 나노여과막(NF)과 역삼투막(RO)은 요오드(I^-)와 세슘(Cs^+)에 대해 약 88 ~ 99%의 높은 제거율을 나타

냈고, 방사능물질의 제거를 위한 대안공정이 될 것으로 판단된다.

References

- Arnal, J. M., Sancho, M., Verdu, G., Campayo, J. M. and Villaescusa, J. I. (2003a) "Treatment of ^{137}Cs liquid wastes by reverse osmosis Part I. Preliminary tests" *Desalination*, Vol.154, 27-33
- Arnal, J. M., Sancho, M., Verdu, G., Campayo, J. M. and Gozálvez, J. M. (2003b) "Treatment of ^{137}Cs liquid wastes by reverse osmosis Part II. Real application" *Desalination*, Vol.154, 35-42
- Christopher Bellona, Jorg E. Drewes, Pie Xu, Gary Amy (2004), "Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, *Water Research*, Vol.38, 2796-2809
- Huang CP, Allen He and Wang J (2000) "Chemical Characteristics and Solids Uptake of Heavy Metals in Wastewater Treatment" *Water Environment Research Foundation* (University of Delaware), Project 93-CTS-1.
- Huikuri P, Salonen L and Raff O (1998) "Removal of natural radionuclides from drinking water by point of entry reverse osmosis" *Desalination*, Vol.119, 235-239
- Hsiue, G.-H., Pung, L.-S., Chu, M.-L. and Shieh, M.-C. (1989) "Treatment of Uranium Effluent by Reverse Osmosis Membrane" *Desalination*, Vol.71, 35-44
- Hwang, E.-D., Lee, K.-W., Choo, K.-H., Choi, S.-J., Kim, S.-H., Yoon, C.-H. and Lee, C.-H. (2002) "Effect of precipitation and complexation on nanofiltration of strontium-containing nuclear wastewater" *Desalination*, Vol.147, 289-294
- Jimenez A and De La Montana M (2002) "Effect of water purification on its radioactive content" *Water Research*, Vol.36, 1715
- Raff, O. and Wilken, R.-D. (1999) "Removal of dissolved uranium by nanofiltration" *Desalination*, Vol.122, 147-150