

저준위 방사성 폐액의 전처리 연구

이 근 우, 김 준 형
한국원자력연구소

요 약

저준위 방사성 폐액의 전처리공정으로써 한외여과막의 적용성을 평가하기 위해서 폐액내에 있는 오일과 계면활성제의 상호작용을 규명하고 오일에밀진 용액의 fouling정도를 조사하였다. 막의 fouling을 감소시키는 한 방법으로 계면활성제에 의해 막의 표면을 개질하므로써 막투과 flux는 크게 증가되는 효과를 얻었다. 친수성막과 소수성막에 대하여 몇가지 계면활성제로 처리한 후 성능을 비교한 결과 소수성인 폴리술폰막에 대한 SDS의 표면개질이 가장 유리하였다. 표면처리 막의 적용성을 평가한 결과 미량의 계면활성제나 염이 포함된 오일에밀진 용액에 대해서는 매우 우수한 투과 성능을 얻을 수 있으나 CMC 이상의 계면활성제가 포함된 오일용액에 대해서는 처리가 불가능하였다.

1. 서 론

원자력 시설에서 발생되는 대부분의 저준위 방사성 폐액에는 방사성 핵종뿐만 아니라 여러 종류의 비방사성 용해염, 콜로이드 화합물, 그리고 오일 및 계면활성제 등이 다양하게 포함된다. 폐액내의 오일이나 계면활성제 등의 유기물들은 이들 상호간의 작용에 의해서 안정한 형태의 콜로이드 및 에밀전 형태로 존재하게 된다. 그러나 오일/계면활성제 등의 유기물이 함유된 폐액을 증발농축이나 이온교환에 의한 처리시에는 비말동반이나 fouling에 의해서 처리성능은 급격히 저하된다.

한외여과막 공정은 폐액내에 존재하는 고분자용질이나 미립자 및 콜로이드 물질을 단시간 내에 매우 효율적으로 처리할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 계면활성제 또는 오일 에밀전과 같은 유기물의 분리시에는 막의 기공이나 막표면에 흡착될 수 있고, 이로 인하여 막의

기공크기가 감소하여 용매이동에 대한 저항으로 작용하여 막 투과 flux를 감소시킨다^{1,2)}.

막의 fouling을 감소시키기 위한 방법으로 막표면의 화학적처리, 수력학적방법, 그리고 물리적방법으로 대별되어 많은 연구가 수행되고 있다^{3,4)}. 이중 화학적 처리는 친수성 고분자나 계면활성제를 막에 흡착시켜 막의 표면 특성을 변화시키므로써 막과 용질과의 친화력을 감소시키거나 반발력을 증가시키는 방법이다. 본 연구에서는 오일 에멀전에 대한 계면활성제의 용해 특성과 막의 계면에서 흡착된 계면활성제의 흡착 특성을 이용하여 fouling을 감소하기 위한 방법을 시도하였으며, 이의 개념은 그림 1에 나타내었다. 계면활성제는 소수성/친수성 모두의 작용에 의해서 막의 기공 및 표면에서 흡착하기 시작하고 흡착평형에 도달하면 hemimicelle형태를 이루어 막표면 특성을 변화시킬 것이다. 또한 오일은 계면활성제의 용해특성에 의해서 안정한 형태의 에멀전을 형성하게 되고 오일표면은 정전기 전위를 갖게 될 것이다. 이로 인하여 막 표면과 오일 에멀전은 서로 정전기적 반발력을 갖게 되어 막에 대한 흡착량을 감소시키는 개념이다.

본 연구에서는 한외여과막에 의한 전처리공정을 개발하기 위해서 계면활성제/오일 및 막과의 상호작용에 의한 물리적 특성을 평가하고, 막의 fouling을 감소시키기 위해서 막의 표면 특성을 변화시켜 투과 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 재료

본 연구에서 사용한 실험 장치는 회분식 UF Stirred Cell(Amicon사)로 용량이 50 mL인 투명한 아크릴로 되어 있다. 장치 구성은 압력을 가하기 위한 질소탱크와 주입압력을 일정하게 유지하기 위한 완충탱크 그리고 한외여과 cell로 되어 있다. 사용된 막은 유효면적이 13.4 cm²이고 직경이 43 mm인 disc형이다. 막의 재질은 친수성인 셀룰로즈계(YM series)막과 소수성인 폴리술폰계(PM series)막 이었고, 이는 막의 분리성능을 좌우하는 두께가 약 0.1~1.5 μm의 아주 얇은 표면층과 용매 투과가 자유로운 다공성 구조의 지지층으로 구성된 비대칭 구조를 갖는다. MWCO(Molecular Weight Cut-Off)는 실험목적에 따라 3,000과 10,000을 사용하였다. 실험 용액으로 오일은 n-dodecane을 사용하였고, 계면활성제는 음이온 계면활성제로서 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate, Fluka), SDBS(Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, Fluka) 및 Arachidyl를 사용하였다. SDS와 SDBS의 CMC(Critical Micelle Concentration)는 각각 8.2 mM, 1.2 mM이다.

2.2 실험방법

오일 에멀전에 대한 특성 실험은 오일 용액과 오일과 계면활성제 혼합용액을 각각 제조하여 batch 별로 막에 투과시켰다. 오일의 농도는 750 mg/L로 일정하게 유지하고 50

mg/L의 계면활성제를 주입하여 조음과 제조장치에 의해서 평균크기가 1 ~ 2 μm 의 에멀전을 제조하였다. 각 실험은 500 mL의 에멀전 용액에 계면활성제를 주입한 후 충분히 혼합한 다음 50 mL를 취하여 UF막에 주입하였다. 또한 각각의 실험은 막의 투과액 양이 13 mL 수집되었을때 종료하였고, 동시에 투과 flux를 측정하였다. 시료채취는 초기에 투과되는 3 mL를 버린다음 10 mL를 취하였다. UF막의 주입압력은 질소가스에 의해서 50 psi로 일정하게 유지하였다.

오일 에멀전내 계면활성제의 흡착실험은 계면활성제와 코발트이온의 농도민화에 따라 흡착된 양을 조사하였다. 계면활성제의 흡착실험은 fouling이 적게 일어나고 에멀전의 완전 분리를 위해서 친수성인 셀룰로즈계의 YM3(MWCO : 3,000)막을 사용하였고, 계면활성제는 SDBS를 사용하였다. 계면활성제의 농도는 CMC를 기준으로 하여 CMC 전후의 농도로 변화시켰고, 코발트의 농도는 10 ~ 150 mg/L로 변화시켰다. 에멀전내에 각 시료를 주입후 흡착 평형에 도달시키기 위해서 10 시간동안 침수시켜 교반하였다.

막의 표면 개질에 의한 성능평가 실험은 음이온 계면활성제인 SDS, SDBS 및 ACS와 비이온 계면활성제인 Triton X-100을 사용하였다. 막에 대한 계면활성제의 흡착은 침수와 대류 흡착을 병용하였다. 계면활성제가 흡착된 막을 이용하여 오일 용액과 오일과 계면활성제 혼합용액에 대하여 각각의 농도와 flux를 측정하여 성능을 평가하였다. 용액은 오일 용액, 오일과 계면활성제 혼합용액 그리고 계면활성제와 NaCl의 혼합액으로 준비하였다. 모든 막은 사전에 SDS에 의해서 15 시간 동안 침수 또는 대류 흡착에 의해서 막을 준비하였다. 오일의 농도는 TOC(Total Organic Carbon Analyzer, ASTRO)에 의해서 분석하였고, 에멀전의 크기는 Coulter Counter(Coulter Electronics Limited)의 siphon mode를 이용하여 측정하였다. SDBS의 농도는 UV spectrophotometer에 의해서 $\lambda = 224 \text{ nm}$ 에서 분석하였으며, 코발트의 농도는 원자흡수 분광기(Perkin, 1100B)에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오일에멀전에 대한 계면활성제 및 금속이온의 흡착

오일 및 계면활성제는 이들의 물리화학적 특성에 의해서 폐액내에서 오일/계면활성제/핵종간의 상호작용이 이루어져 안정한 형태의 에멀전 및 미셀형태로 존재할 수 있다. 오일의 농도를 일정하게 유지시키고 SDBS의 농도를 30 mg/L에서 1,000 mg/L로 변화시켰을 경우 오일내에 흡착된 SDBS의 양은 SDBS의 농도가 CMC를 기준으로 하여 흡착포화의 개념으로 증가하였다. 용액내 SDBS의 농도가 30 mg/L에서 약 89.5%의 흡착율을 나타내었고 CMC 값에서도 약 50%의 흡착율을 나타내었다. 음이온 계면활성제가 흡착된 에멀전의 표면은 음의 전위를 갖기 때문에 용액내에 존재하는 상대 금속이온과는 상호작용을 일으킨

다. 오일 에멀전 및 계면활성제 용액에 대한 코발트이온의 결합특성 평가는 계면활성제의 흡착이 포화에 근접한 400 mg/L로 일정하게 유지시키고, 코발트 이온의 농도를 10 mg/L에서 150 mg/L로 변화시키면서 조사하였다. 코발트이온의 농도가 증가함에 따라 막을 투과한 코발트의 농도는 거의 선형적으로 증가하였다. 코발트의 농도가 가장 낮은 10 mg/L인 경우 약 48%의 흡착율을 나타내었고, 150 mg/L에서는 약 19%의 흡착율을 나타내었다. 이와 같은 현상은 에멀전내에 계면활성제의 흡착이 포화에 도달하면 에멀전의 표면은 높은 전하밀도(charge density)와 전위(electric potential)를 갖게 되고, 이로 인하여 용액내에 존재하는 상대이온은 계면활성제가 흡착된 에멀전에 대해서 전기 중성도 조건을 만족하여야 하기 때문에 에멀전 표면에 근접하여 모이게 된다. 에멀전표면에 근접한 상대이온은 에멀전의 계면에서 표면과잉으로서 흡착되는 것으로 고려할 수 있겠다.

3.2 막의 표면개질에 의한 분리성능

오일에멀전의 분리 성능 증대를 위해서 계면활성제에 의해서 막을 전처리 한 후 분리 특성을 조사하였다. 표 1은 막처리재료 및 방법에 따른 막투과 성능을 요약하였다. PM막은 ACS에 의해서 처리가 가능하였지만 오일 용액의 투과 flux는 크게 증가하지 못하였다. 그러나 SDS에 의해서 처리된 막의 flux는 크게 증가하였으며 제거성능도 더 좋은 것으로 나타났다. 처리방법에 대한 흡착성능은 수동접촉(passive contact)에 의한 방법보다 대류흡착(convective adsorption)에 의한 방법이 더 효과적이다. 이는 계면활성제를 한외여과시킬때 막표면에 농축된 계면활성제의 축적으로 인하여 막표면 및 기공내에 충전층의 형성이 더 용이하기 때문일 것이다. 이상의 실험 결과로부터 오일에멀전의 분리시 PM막에 대해서 SDS에 의한 처리막이 가장 효율적임을 알 수 있었다.

그림 2는 용액의 종류에 따라 막의 투과성능을 비교하기 위해서 처리된 막과 처리되지 않은 막의 flux를 나타내었다. 오일에멀전 용액에 대해서는 처리된 막이 처리되지 않은 막 보다 약 12배의 flux 증대효과를 나타내었고 NaCl이 포함된 오일에멀전 용액에서는 약 6배의 flux 증대효과를 보였다. 그러나 CMC 이상의 계면활성제가 주입된 혼합용액에 대해서는 거의 같은 투과속도를 보였다. 이와 같은 현상은 막의 표면 및 기공에는 계면활성제의 흡착에 의해서 이온성 전하를 갖게 되고, 이로 인하여 오일에멀전은 막표면에 대하여 정전기적 반발력을 갖게 되어 flux가 증가되는 것으로 생각할 수 있다. 오일에멀전과 고농도 계면활성제의 혼합용액에 대해서 flux가 크게 감소하는 이유는 에멀전오일에 흡착하지 못한 계면활성제분자가 막의 표면처리시 흡착된 계면활성제에 결합하여 더 조밀한 층을 형성하여 막이 유효 크기를 감소시키는 것과 계면활성제의 상대이온인 Na이 오일 표면에 결합하므로써 오일에 대한 전하밀도를 감소시켜 막과 오일과의 반발력의 약화로 더 많은 fouling이 야기되기 때문인 것으로 생각된다. 여기에 코발트 이온을 첨가하면 flux는 더욱 더 감소하는데

이는 코발트이온은 Na에 비해서 오일 및 막 표면의 계면활성제 머릿기에 대하여 결합 선택성이 더 크기 때문에 더 많이 결합하므로써 오일의 fouling 정도가 더 크게 일어나 flux가 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결론

한외여과막에 의한 오일에밀전용액의 분리시 flux의 감소정도는 오일에밀전내 계면활성제의 용해특성과 막에 대한 유기물의 흡착현상에 의해서 이루어진다. 폐액내 계면활성제/오일/금속이온은 상호작용하여 오일에밀전의 표면특성을 변화시킨다. 오일에밀전에 대한 이온성 계면활성제는 거의 CMC까지 결합하며, 이로 인하여 금속이온도 상당량 흡착하였다. 이와 같은 결과는 오일에밀전 뿐만아니라 대부분의 계면활성제와 방사성 핵종도 상당량 제거가 가능할 것으로 판단된다. 막의 fouling을 감소시키는 한 방법으로 계면활성제에 의해 막의 표면을 개질한 결과 소수성막에 대하여 SDS에 의해서 가능하였으며 이 막은 미량의 계면활성제나 염이 포함된 오일에밀전 용액에 대해서는 매우 우수한 투과 성능을 얻을 수 있으나 CMC 이상의 계면활성제가 포함된 오일용액에 대해서는 처리가 불가능하였다.

참고문헌

1. D. Bhattacharyya, A. B. Jumawan, R. B. Grieves, and L. R. Harris, "Ultrafiltration Characteristics of Oil-Detergent-Water Systems : Membrane Fouling Mechanisms", Sep. Sci. Technol., 14(6), 529-549 (1979)
2. A. Jonsson, "The Influence of Nonionic & Ionic Surfactants on Hydrophobic and Hydrophilic Ultrafiltration Membrane", J. Membr. Sci., 56, 49-76 (1991)
3. G. Belfort, R. H. Davis, and A. L. Zydney, "The Behavior of Suspensions and Macromolecular Solutions in Crossflow Microfiltration," J. Membr. Sci., 96, 49-76 (1994)
4. V. Chen, A. G. Fane, C. J. D. Fell, "The use of Anionic Surfactants for Reducing Fouling of Ultrafiltration Membrane," J. Membr. Sci., 67, 249-261 (1992)

표1. 계면활성제의 종류 및 방법에 따른 표면처리막의 성능 비교

Solution	Method	Membrane Mat'l	Oil Emulsion Flux(L·m ² ·hr)	Water Flux after Flushing(L·m ² ·hr)	Permeate Conc (TOC, mg/L)
0.4g/L ACS in 50% Acetonitril	Passive Contact(40 hr)	YM10	73.16	77.37	147
		PM10	60.76	283.79	72.8
0.4g/L ACS in 50% Acetonitril	Convective Ads. after passive contact(40hr)	YM10	79.61	77.91	-
		PM10	60.32	332.42	-
Triton X & ACS(0.4g/L)	Convective Adsorption	YM10	71.46	67.61	-
		PM10	73.2	541.35	-
1.4g/L SDS	Convective Adsorption	YM10	63.67	68.42	42.7
		PM10	150.27	592.84	60.2

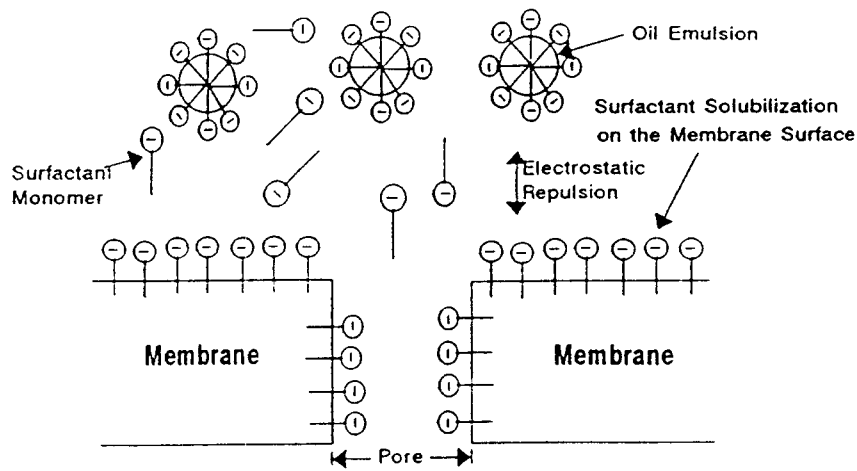


Fig 1. Surfactant solubilization in the oil emulsion and fouling of ionic surfactant on the membrane interface.

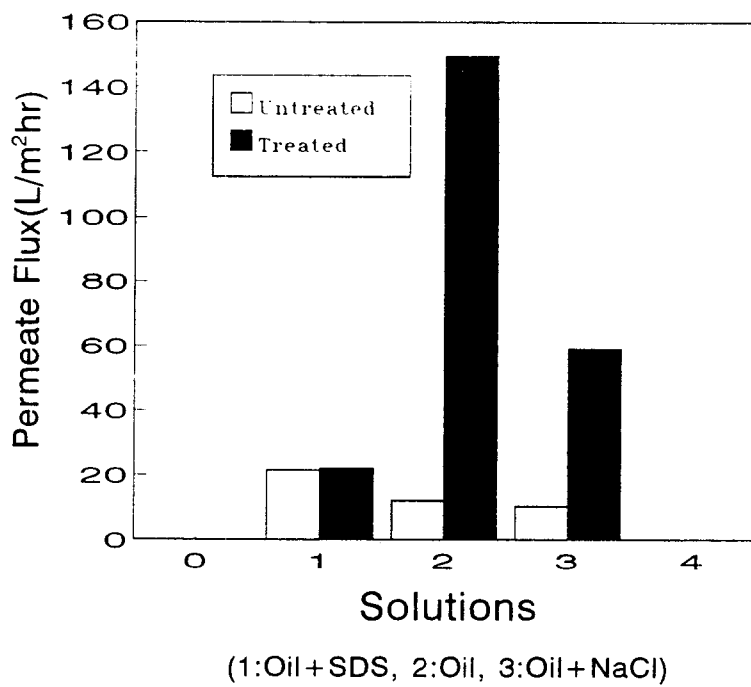


Fig. 2. Permeate flux of untreated/treated membrane on oil emulsion solution.