

The Separation of Particulate within PFC Decontamination Wastewater Generated by PFC Decontamination

PFC 제염 후 발생된 제염폐액 내 오염입자의 제거

Gye-Nam Kim , Sung-Yeol Lee, Hui-Jun Won , Chong-Hun Jung, Won-Zin Oh,
Jin-Ho Park and M. narayan

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yusung-Ku, Daejeon

김계남, 이성열, 원휘준, 정종현, 오원진, 박진호, M. narayan

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

Abstract

When PFC(Perfluorocarbonate) decontamination technology is applied to removal of radioactive contaminated particulate adhered at surface during the operation of nuclear research facilities, it is necessary to develop a filtration equipment to reuse of PFC solution due to high price, also to minimize the volume of second wastewater. Contaminated characteristics of hot particulate was investigated and a filtration process was presented to remove suspended radioactive particulate from PFC decontamination wastewater generated on PFC decontamination. The range of size of hot particulate adhered at the surface of research facilities measured by SEM was $0.1\sim 10\mu\text{m}$. Hot particulate of more than $2\mu\text{m}$ in PFC contamination wastewater was removed by first filter and then hot particulate of more than $0.2\mu\text{m}$ was removed by second filter. Results of filter experiments showed that filtration efficiency of PVDF(Poly vinylidene fluoride), PP(Polypropylene), Ceramic filter was 95~97%. A ceramic filter showed a higher filtration efficiency with a little low permeate volume. Also, a ceramic of inorganic compound could be broken easily on experiment and has a high price but was highly stable at radioactivity in comparison of PVDF and PP of a macromolecule which generate H_2 gas in alpha radioactivity environment.

Key Words : removal efficiency, permeate volume, ceramic filter, perfluorocarbon, stirred cell

요 약

원자력연구시설의 핫셀 내 바닥이나 장치표면에 부착된 방사성 오염입자의 제거를 위해서 PFC 제염기술을 적용한다. 고가인 PFC 제염용액의 재사용을 위해서는 여과장치의 개발이 필요하고 제염종료 후 이차폐기물의 양을 최소화할 필요가 있다. 여과막을 이용한 입자의 제거효율 측면에서 보면 Ceramic, PVDF, PP 막 모두가 95% 이상의 높은 여과 성능을 보였다. 기공 크기가 같은 동일 여과막에서는 입자가 크거나 공급되는 압력이 높을수록 좀더 성공적인 입자의 제거효율을 나타내었다. 투과 성능은 PVDF 막이 가장 높은 수준을 나타내었고 Ceramic과 PP 막에서는 다소 낮은 성능을 보였다. PVDF 막은 낮은 압력과 짧은 여과시간으로 최대(한계) 투과량에 도달함을 확인하였다. Ceramic 막은 모의입자의 제거효율은 높지만 다소 낮은 투과 성능을 나타냈다. 또한, 막 자체의 비싼 가격과 쉽게 부서지는 성질의 단점을 지니고 있지만 무기화합물의 재질로 되어있기 때문에 알파방사

능 환경에서 H_2 가스를 발생하는 고분자 막인 PVDF, PP 막과 비교하여 훨씬 안정적이므로 실제 핫셀에 적용 가능함을 알 수 있었다.

중심 단어 : 제거효율, 투과량, 세라믹 필터, PFC 용액, 여과장치

I. 서론

원자력시설 핫셀(Hot Cell)에서는 사용후 핵연료의 산화환원 및 분쇄공정, 사용후 핵연료의 절단 및 분말화 공정, 사용후 핵연료 금속전환 공정 등을 수행하고 있으므로 핫셀 바닥면과 벽면 그리고 핫셀 내부에 있는 여러 장치표면들이 연구실험 과정에서 발생한 고방사능 분진(Hot Particulate)과 고방사능 핵연료의 조사 등에 의해 오염되어 핫셀 내의 방사능 준위가 높아지고 있다. 그러므로 핫셀 내에서의 핵종실험을 원활히 수행하기 위해서는 주기적으로 핫셀 내부 표면과 장치표면에 오염된 Hot Particulate를 제거하여 핫셀 내의 방사능 준위를 낮추어야 한다. 한편, 표면에 단단히 고착된 Hot Particulate는 CO_2 Blasting, 초음파 PFC 제염, 플라즈마 제염 등과 같은 건식제염기술을 사용하여 제거효율을 높일 수 있다¹⁾. 특히, PFC(PerFluoroCarbon) 제염기술은 기존의 프레온제염과 유사한 방법으로 고체표면에서 작은 입자를 더욱 효과적으로 제거할 수 있는 건식제염공정의 하나이다. PFC 제염공정은 DuPont 이나 3M사에서 개발한 PFC계 세정제(Vertel 2454, PF-5070)를 주된 세척제로 사용하고 여기에 PFC계 계면활성제를 소량 첨가하여 공정의 제염성능을 증진시킨다²⁾. 또한 금속표면의 고착성 오염물을 처리하기 위하여 PFC 공정과 초음파를 복합한 공정개발이 진행되고 있다. PFC 공정은 미국의 ESI(Entropic System, Inc.)에서 주도적으로 개발되고 있으며, 미국 DOE Savannah River Site에서 보관 중인 Pu-238로 오염된 TRU Waste를 제염하기위한 Sonatol 공정에 적용되었다³⁾.

원자력연구시설의 핫셀 내의 방사성 오염 입자의 제염을 위하여 PFC 제염기술 적용할 때, 제염 종료 후 이차폐기물의 발생을 최소화시키며, 고가인 PFC용액 자체를 회수하여 재사용할 목적으로 PFC 여과장치를 개발할 필요가 있다. 폐쇄공정으로 운영되는 PFC 제염공정은 PFC 용액을 연속 순환하여 사용하게 되며, 제염과정에서 제거된 오염입자가 PFC 용액 내에 존재하여 재오염의 원인이 된다. 그러므로 적합한 여과 막을 사용하여 PFC 용액내의 오염입자를 제거해야 한다. 여과 막에는 여러 종류가 있으며, 여과 막의 오염을 방지하며, 여과 막의 효율을 증가시키기 위하여 최근 새로운 막의 재질^{4,5)}과 모듈의 디자인 개발⁶⁾ 그리고 Flow Pattern의 변화⁷⁾ 등의 많은 연구가 진행 중에 있다.

본 연구에서는 PFC 매질 내 현탁성 방사성입자를 제거하기 위해 Hot Particulate 오염특성을 조사한 후 오염특성에 적합한 실험실규모 여과장치를 이용하여 여러 소수성 여과막에 대한 입자 분리특성 및 여과막을 통과한 투과량을 실험하여 실제 적용 가능 타당성을 조사하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. Hot Cell 오염 특성조사 및 모의 입자 선정

기초 여과실험 수행에 이용할 모의 입자들의 크기 선정을 위해서 핫셀 내의 오염 입자들을 채취하여 그 크기 분석하였다. 한국원자력연구소 연구시설에 보관된 사용 후 핵연료 소결립의 크기를 광학현미경(OM)으로 측정하였고, DUPIC 산화환원공정과 사용 후 핵연료 절단 및 파괴 공정 후의 Hot Particulate의 크기를 SEM을 이용하여 분석하였다. 또한, 사용 후 핵연료 피복관 주변 CRUD Particulate의 크기를 SEM으로 측정한 결과 Fig. 1과 같이 핫셀 내부의 오염입자들의 크기 분포는 $0.1 \sim 10 \mu m$ 을 알 수 있었다. 한편, 각 연구시설 Hot Cell에서 발생하는 Hot Particulate 성분을 EDS로 분석결과 UO_2 , U_3O_8 , Cs-137, Cs-134, Ru-106, Ce-144, Eu-154의 방사성 핵종으로

구성되어 있었다.

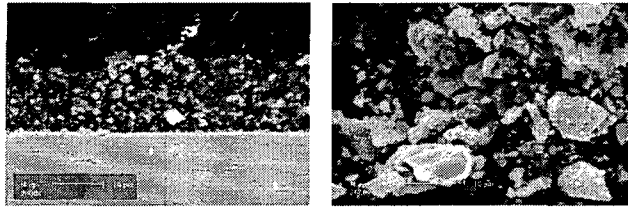


Fig. 1. SEM images of particulate

또한, PFC 제염폐액에 대한 여과공정은 $2\mu\text{m}$ 이상의 입자들은 Pre-filter를 거쳐서 큰 사이즈 Hot Particulate를 먼저 제거한 후 다음 final filter에서 $0.2\mu\text{m}$ 이상의 작은 미세한 입자들을 제거하는 공정으로 필터 모양은 실린더 형이고 가압을 위해 펌프를 후미에 부착시킨다. 여과실험에 사용할 모의입자는 조사된 Hot Particulate 크기에 근거하여 $0.3, 1, 2\sim 3\mu\text{m}$ 크기의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $5\mu\text{m}$ 의 TiO_2 입자로 선정하여 여과실험을 수행하였다.

2. 여과막 특성 실험

PFC 매체가 소수성이므로 본 여과실험에 사용할 막으로 소수성 막을 선택하였고 미국 Sonatol 공장에서 사용한 세라믹 막 외에도 PTFE, PP, PVDF를 선택하여 각각의 막에 대해 입자의 제거 효율과 투과량에 대한 영향을 파악하였다. 여기서 투과량은 각각의 여과시간에 sampling하여 그 누적량을 기준으로 하였다. 기초 여과실험을 위한 여과장치를 Stirred Cell Model 8050로 선정하였고 여과 실험장치의 공정도를 작성하였다(Fig. 2). Stirred Cell 안에 장착하는 막의 직경은 44.5mm 이고 Stirred Cell이 견딜 수 있는 최대 압력은 75psi 이고 최대용량은 50mL 이다. 유사 PFC 제염폐액은 모의입자 3g 을 PFC 용액에 혼합하여 만들었다. PFC 혼합용액의 pH는 4이고 온도는 상온(약 20°C)에서 수행하였다. PFC 혼합용액 내의 모의입자 질량과 여과 막을 통과한 PFC 혼합용액 내의 모의입자질량을 비교하여 제거효율을 산정하였고, 여과 막에 잔류한 모의입자 질량을 측정하여 제거효율을 검증하였다. 이때 여과 막 표면 및 여과 막을 통과한 PFC 혼합용액 내의 모의입자 무게는 여과실험 후 건조기에서 60°C 의 온도로 10시간 이상 건조 후 측정하였다. 여과 실험 시 Stirring 함으로써 PFC 매질 내 현탁성 입자들의 분포를 골고루 하여 여과 수행할 수 있었다. 효과적인 여과를 위하여 N_2 가스로 가압을 하였고 가압하는 경우 Stirred Cell의 흔들림을 방지하기 위하여 Retaining Stand Assembly를 부착할 수 있다. PFC 여과 실험 공정도는 PFC와 PFC 계면활성제 그리고 오염입자가 포함된 혼합 탱크로부터 여과막이 장착이 된 Stirred Cell 안으로 PFC 제염 폐액이 투입이 된다.

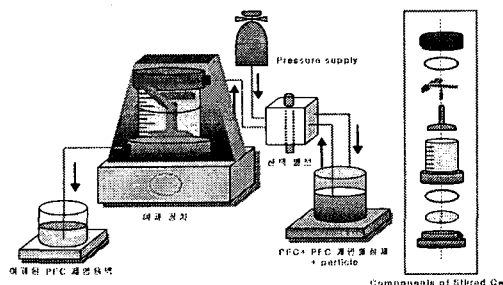


Fig. 2. Process diagram of PFC filtration equipment

III. 실험결과 및 고찰

1. Removal Efficiency

본 여과실험에서 입자의 제거효율은 비어있는 Stirred Cell의 무게와 투입한 모의 입자의 정확한 양을 계산하여 여과실험 후 건조기에서 60℃의 온도로 10시간 이상 건조 후의 Stirred Cell의 무게를 측정하여 산정하였다. 막의 기공크기가 0.2 μm 인 PTFE, PP, PVDF, Ceramic(Al_2O_3) 막을 이용하여 7 psi로 투과속도를 고정시키고 5분 동안의 여과 실험 후 각각의 막에 대한 입자의 제거효율을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 PTFE, PP, PVDF 막에서의 제거효율은 실험 오차 수준에서의 차이가 있을 뿐 97%이상의 높은 제거효율을 보였다. Ceramic(Al_2O_3) 막은 다른 막들과 비교해서 다소 낮은 95% 이상의 제거효율을 보였지만 선정된 모든 막은 오염입자를 제거하는 성능에서는 문제가 없는 것으로 나타났다.

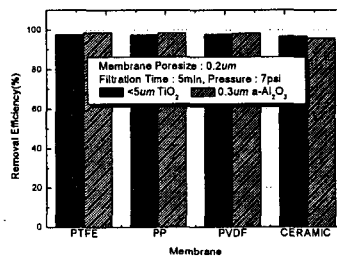


Fig. 3. Removal efficiency of simulation particulate on selected filter

2. Permeate Volume

오염 입자의 여과를 위한 여과 막의 선정을 위해서 각각의 막에 대한 제거효율 외에도 각각의 막에 대하여 투과한 량을 측정하여 제거효율과 견주어 고려함으로써 적절한 여과 막을 선정하고자 했다.

① Ceramic(Al_2O_3) 막

미국 DOE Savannah River Site에서 보관 중인 Pu-238로 오염된 TRU Waste를 제염하기 위한 Sonatol 공정에서는 PFC 오염폐액으로부터 Pu-238 입자의 분리 제거하기 위해 세라믹 여과 막을 사용했다. 무기물로 된 세라믹 막은 일반적으로 사용되고 있는 유기화합물로 된 고분자 막보다 알파방사능 환경에서 안정함을 보이기 때문이다. 따라서 본 여과실험은 세라믹 막을 이용하여 투과량과 입자 크기와의 관계를 파악하여 여과실험의 최적 조건을 찾고자 하였다. Fig. 4(a)는 모의입자의 크기에 따라서 0.2 μm 의 세라믹 막에 대해 투과량의 영향을 알아보기 위해 5psi로 일정한 압력을 주어 실험한 결과를 보여준다. 제염용액 내 입자의 크기가 작을 경우 입자가 큰 경우에 비해 투과량은 적게 나타났으며 실험 대상 입자의 크기 차이가 투과량에 영향을 미친다는 것을 보여주고 있다. 즉, 2~3 μm 와 5 μm 입자에 대한 여과실험 결과 보다 낮은 압력에서도 보다 많은 투과량을 보였다. 이것은 미세한 입자들이 막의 표면에 Cake를 형성하여 Filtration Resistance를 증가시키기 때문으로 판단된다⁸⁾. 세라믹 막을 사용하였을 경우 제거효율은 전반적으로 타 여과 막과 비슷한 성능을 보였지만 투과량은 다소 적은 경향을 나타내었다.

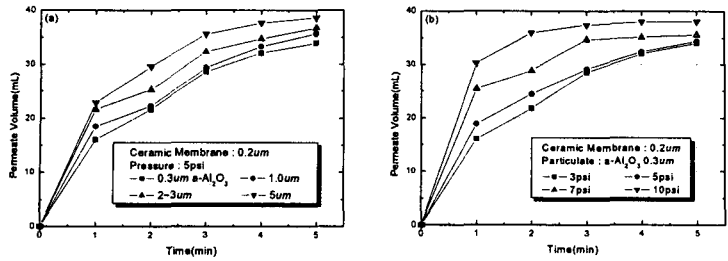


Fig. 4. Permeate volume of simulation particulate by ceramic filter

여기서 최초로 투입한 PFC 오염폐액이 모두 빠져 나오지 못한 이유는 Stirred Cell 안에 남아 있는 입자들 표면에 오염폐액이 묻어 있는 경우와 아주 미세한 입자들이 막의 기공 표면에 부착되어 Membrane Blockage 가 형성되는 것으로 생각되고 이러한 현상은 또한 입자의 여과 시 제염용액의 여과 성능을 떨어뜨리는 것으로 판단된다. Final Filtration을 위해 0.2 μm 세라믹 막을 사용하였을 경우 0.3 μm의 모의입자의 여과를 위해 10psi 이상으로 가압을 해야 90% 이상의 투과량을 얻을 수 있었다(Fig. 4(b)).

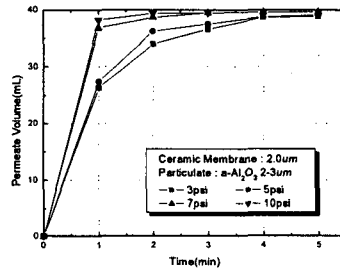


Fig. 5. Permeate volume of simulation particulate by ceramic pre-filter

Pre-filtration을 위해 Fig. 5는 Fig. 4과 비교하여 막의 기공 크기가 2.0 μm이고 여과실험에 이용한 모의 입자 α-Al₂O₃의 크기 또한 2~3 μm로 좀 더 굵은 입자 경우 투과량의 영향을 알아보고자 했다. 0.2 μm 세라믹 막을 사용했을 경우보다 투과량은 전체적으로 높았고 모의입자의 여과를 위해 5 psi 이상으로 가압을 하면 90% 이상의 투과량 성능을 얻을 수 있었다.

② PP(Polypropylene) 막

Fig. 6(a)는 PFC 제염용액 내에 모의 입자로 α-Al₂O₃의 존재 시 PP 막을 이용하여 여과시간의 경과에 따른 입자크기별 투과량을 측정한 결과이다. 좀 더 큰 입자의 여과 시 비교적 작은 입자의 여과실험과 비교해서 다소 빠른 시간에 최대(한계) 투과량을 얻을 수 있었다. PP 막을 사용하였을 경우 제거효율은 PVDF 막과 비슷한 성능을 보였지만 투과량은 PVDF 막 보다 적었다. 0.3 μm의 모의입자의 여과를 위해 0.2 μm 세라믹 막을 사용하였을 경우 7psi 이상으로 가압을 해야 90% 이상의 투과량을 얻을 수 있었다(Fig. 6(b)). Pre-filtration을 위해 기공 크기가 2.0 μm인 여과막을 사용하여 2~3 μm 모의입자에 대한 투과량 성능을 측정한 결과 0.2 μm PP 막 보다 투과량은 전체적으로 높았고 세라믹 막의 경우처럼 모의입자를 위해 5 psi 이상으로 가압을 하면 90% 이상의 투과량을 얻을 수 있었다(Fig. 7).

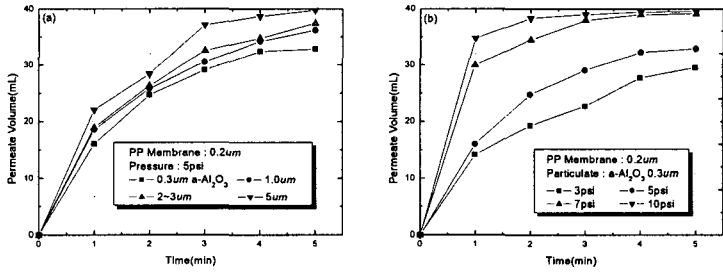


Fig. 6. Permeate volume of simulation particulate by PP filter

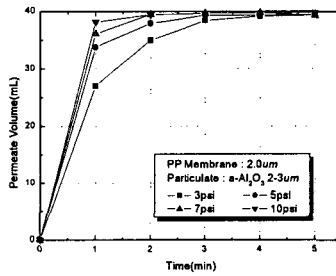


Fig. 7. Permeate volume of simulation particulate by PP pre-filter

③ PVDF(Poly vinylidene fluoride) 막

PVDF 막에서 5psi의 일정한 압력 하에 모의입자의 크기를 변화시켜가며 시간에 따른 투과량의 변화를 확인하였다. Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이 시간이 증가함에 따라 전반적으로 투과량도 함께 증가하고 있으며 PFC 오염폐액 내에 모의입자가 클수록 투과량 성능은 높았다. 한편 앞에서 실험한 세라믹 막이나 PP막 보다 동일 실험조건에서 투과량이 높았다. PVDF(0.2 μ m) 막에서 여과 시간의 경과에 따라 공급 압력별 PFC 제염용액에 대한 투과량을 측정한 결과 PFC 제염용액 내에 α -Al₂O₃ 입자(0.3 μ m)의 존재 시 여과 시간이 증가함에 따라 투과량이 증가하였고 비교적 낮은 3psi로 압력을 가하였을 경우 최대(한계) 투과량에 도달하는 시간이 5분 정도 걸렸으며 5 psi 이상으로 압력을 가했을 경우에는 3분 정도 지나면서 최대(한계) 투과량에 도달함을 확인하였다 (Fig. 8(b)). 입자의 여과실험 수행에 있어서 100%의 투과성능에 도달하지 못한 것은 막의 기공 표면에 미립자가 흡착이 되어 입자의 여과를 방해한 것으로 판단된다.

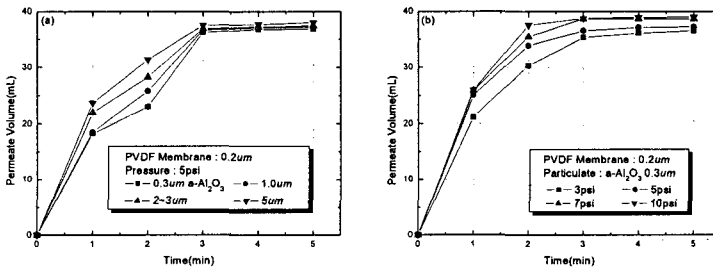


Fig. 8. Permeate volume of simulation particulate by PVDF filter

Pre-filtration을 위해 기공 크기가 2.0 μm 인 여과막을 사용하여 2~3 μm 모의입자에 대한 투과량 성능을 측정한 결과 0.2 μm PVDF 막 보다 투과량은 약간 많았고 모의입자를 위해 3 psi 이상으로만 3분 이상 가압하여도 90% 이상의 투과량 성능을 얻을 수 있었다(Fig. 9).

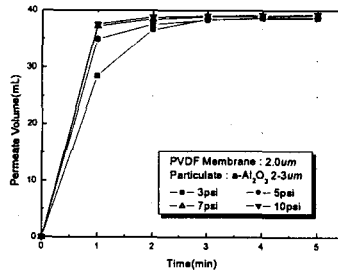


Fig. 9. Permeate volume of simulation particulate by PVDF pre-filter

IV. 결 론

PFC 제염 시 발생하는 현탁성 방사성입자 PFC 용액으로부터 제거하기 위해 먼저 Hot Particulate 오염특성을 조사하고 입자크기와 압력변화에 따른 여과성능을 살펴보았다. SEM에 의하여 핫셀 내 Hot Particulate의 크기 분포는 0.1~10 μm 임을 알 수 있었다. PFC 오염 용액은 Pre-filtration에서 2 μm 이상의 큰 Hot Particulate 입자들을 먼저 제거한 후 Final Filtration에서 0.2 μm 이상의 작은 미세한 입자들을 제거하며, 필터 모양은 실린더 형을 사용한다. 여과실험 결과 모의 입자의 제거효율 측면에서 보면 PVDF, PP, Ceramic 막 모두가 전반적으로 95~97%의 여과성능을 보였다. 서로 같은 막의 기공 크기에서 모의 입자의 크기가 작은 것 보다 클수록 가하는 압력이 높을수록 좀더 효과적인 제거효율을 나타내었다. 이는 모의입자의 크기가 더욱 미세하고 낮은 압력으로 여과를 수행할 때 Membrane Blockage 가 형성되기 때문이며, 실험 압력조건보다 약간 더 높은 압력에 의한 여과 실험의 수행이 요구된다. 또한, PVDF 막은 세라믹 막이나 PP막 보다 동일 실험조건에서 투과량이 약간 더 높았다. 이와 같이 세라믹 막은 모의입자의 제거효율과 투과량은 높고, 실험 시 부서지지 않게 주의해야하며, 구매가격은 높은 편이다. 그러나 무기화합물인 세라믹 막은 알파방사능 환경에서 불안정한 폴리머계의 PVDF, PP 막과 비교하여 훨씬 더 안정하다. 최적 여과 막 결정시 Hot Particulate에 의한 알파방사능 환경에서 여과 막의 안정성은 중요한 요소 중의 하나이다.

참고 문헌

1. Archibald, K.E. : CO₂ Pellet Blasting Literature Search and Decontamination Scoping Tests Report, WINCO-1180 (1993)
2. Kaiser, R. and Benson, C. E. : Decontamination by Cleaning with by Fluorocarbon Surfactant Solutions, ORNL/TM-12444 (1994)
3. Desrosiers, A. E. and Kaiser, R. : Separation and Extraction of Plutonium in Mixed Waste, Bartlett Services, Inc., Plymouth, MA, USA, DE-AC26- 01NT41308 (2002)
4. Wang, P., Tan, K.L., Kang, E.T., and Neoh, K. G. : Plasma-induced Immobilization of Poly(ethylene glycol) onto Poly(vinylidene fluoride) Microporous Membrane, J. Membr. Sci.

Vol. 195, pp. 103-114 (2002)

5. Brink, L.E.S., Elbers, S.J.G., Robbertsen, T., and Both, P. : The Anti-fouling Action of Polymers Preadsorbed on Ultrafiltration and Microfiltration Membranes, J. Membr. Sci. Vol. 76, pp.281-291 (1993)
6. Bai, R.B. and Leow, H.L. : Modeling and Experimental Study of Microfiltration Using a Composite Module, J. Membr. Sci. Vol. 204, pp.359-377 (2002)
7. Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T., and Matsuo, T. : Direct Solid-liquid Separation Using Hollow Fiber Membrane in an Activated Sludge Aeration Tank, Water Sci. Technol. Vol. 21, pp. 43-54 (1989)
8. Chang, I.S., Clech, P.L., Jefferson, B., and Judd, S. : Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, J. Environ. Eng. Vol. 128, pp. 1018-1029 (2002)