

A Study on the Silica Removal in Primary System using the Membrane Process

막 분리 공정을 이용한 1차 계통 실리카 제거에 관한 연구

Bong-Jin Kim, Sang-Jin Lee, Ho-Yeon Yang, Kyung-Duk Kim, Hee-Chul Jung*
and Hang-Rae Jo*

Korea Hydro & Nuclear Power Co., LTD. NETEC 149 Duck-Jin Dong, Yusung-Ku, Daejeon

*Korea Hydro & Nuclear Power Co., LTD. Uljin NPP Unit 1, 84-4 Buk-myeon, Uljin-gun,
Gyeongsangbuk-do

김봉진, 이상진, 양호연, 김경덕, 정희철*, 조항래*

한국수력원자력(주), 원자력환경기술원 대전광역시 유성구 덕진동 149번지

*한국수력원자력(주), 울진 원자력본부 제 1발전소, 경상북도 울진군 북면

Abstract

Silica in primary system combines with an alkali grammatical particle metal and forms the zeolite layer which is hindering the heat transfer on the surface of the cladding. Zeolite layer becomes the cause of the damage in this way. The problems of the NPP's primary system have been issued steadily by EPRI. Through a series of experiments of the laboratory scale, we confirmed the applicability of NF membrane for silica removal, as silica rejection rate of NF membrane is about 60 ~ 70% and boron rejection rate is about 10 ~ 20%. We accomplished a site experiment about four NF membranes manufactured by FilmTec and Osmonics Inc. In experiment using 400L of SFP water, when operation pressure is 10kg/cm^2 , we confirmed that the silica rejection rate of NF90-2540 manufactured by FilmTec Inc. is about 98%, boron rejection rate is about 43%. The silica rejection rate of NF270-2540 is about 38%, boron rejection rate is about 3.5%. Afterward, through additional experiments, such as long term characteristic experiments, we are going to design a optimum NF membrane system for silica removal.

Key word : Silica, NanoFiltration, Membrane separation, SFP

요 약

원전 1차 계통내에 실리카는 알카리 토금속(Ca, Mg, Al 등)과 결합하여 원전 연료 피복재에 열 전달을 방해하는 규석층(Zeolite)을 형성한다. 이렇게 형성된 규석층은 원전 피복재 손상의 원인이 된다. 이러한 원전 1차 계통내 실리카의 문제점들은 EPRI 보고서 등에 그 문제점이 꾸준히 제기 되어 왔으며 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 막분리 공정을 이용하고자 하였다. 먼저 실험실 규모의 실험을 통해 NF막의 실리카 제거율이 약 60 ~ 70%, Boron 제거율이 약 10 ~ 20%로 그 적용 가능성을 확인하였으며, FilmTec과 Osmonics 사 NF막 제품 4종에 대하여 현장 실험을 수행하였다. 현장 사용후연료 저장 봉산수 400L를 시료로 한 실험에서 운전압력 10kg/cm^2 에서 FilmTec 사의 NF90-2540이 실리카 제거율이 약 98%, Boron 제거율이 약 43%로 확인되었으며 또한NF270-2540이 실리카 제거율이 약 38%, Boron 제거율이 약 3.5%로 확인되었다. 이를 바탕으로

로 장기운전 특성 실험 등의 추가적인 연구를 통해 최적의 실리카 제거를 위한 막 분리공정을 설계할 예정이다.

중심단어 : 실리카, 나노여과, 막 분리, SFP

1. 서론

사용후연료 저장랙은 소내 저장능력 확장을 위해 보라플렉스(Boraflex) 재질의 조밀 저장랙을 일부 원자력 발전소에서 사용 중에 있다. 그러나 1987년 EPRI는 “사용후연료 저장 랙에서의 보레이트 물질 성능 평가(An Assessment of Borated Material Performance in Spent Fuel Storage Racks)”를 통해 여러 원전의 Boraflex 저장랙에서 예기치 못한 성능저하와 Boraflex panel에 Tears와 Gap이 발생하고 있음을 확인하였다. 또한 EPRI 보고서 NP-6159 “사용후핵연료 저장 랙 내 Boraflex 성능 평가(An Assessment of Boraflex Performance in Spent-Nuclear-Fuel Storage Racks)”에서 1차계통내에 실리카는 고온 고압의 운전조건에서 알카리 토금속(Ca, Mg, Al 등)과 결합하여 원전연료피복재에 열전달을 방해하는 규석층(Zeolite)을 형성하여, 국부 과열(Hot spot)에 의한 원전연료 피복재 손상의 원인이 됨을 규명하였다. 이에 따라 여러 원전에서 1차 계통내 실리카를 제거하기 위해 RO막 분리 장치 등을 이용하여 왔다. 그러나 EPRI 보고서 TR-103300 “Guidelines for Boraflex Use in Spent-Fuel Storage Racks”은 Boraflex를 사용하는 여러 원전에서 Boraflex 사용 중에, 증가된 실리카 농도를 감소시키기 위해 역삼투 설비 등을 이용하는 것은 실리카 용출이 가속화되어 핵 미임계 안전성 저하를 초래할 수 있음을 규명하였다¹⁾. 따라서 Boraflex 재질의 조밀 저장랙을 사용하는 원전에서는 Boraflex 재질의 조밀 저장랙을 실리카가 용출되지 않는 Boral 재질 등의 조밀 저장랙으로 교체한 후 실리카 제거 설비를 가동해야할 필요성과, 운전비용이 과다하게 들고, 고체 방사성 폐기물의 발생량이 많은 RO막 공정의 단점을 보완해야할 필요성이 대두되었다. Boraflex로부터 용출된 실리카는 SFP(Spent Fuel Pool)에서 neutron flux를 조절하기 위해 사용되는 Boric acid($\geq 2,300$ ppm)가 함유된 물과 혼합되어진다. 따라서 SFP에서 실리카를 제거하는 공정은 Boric acid에서 실리카를 분리하는 공정이라 할 수 있으며, 현재 Boric acid로부터 실리카를 분리하는 공정은 물리 화학적 공정을 포함하여 여러 가지 공정이 있을 수 있다. 그러나 화학적 공정의 경우 pH에 따라 Boron과 Si의 화학적 형태가 변하거나 용해도의 차이로 인해 분리가 쉽지 않다. 또한 이온 교환 수지에 의한 방법은 SFP의 pH 조건(pH <5)에서 실리카에 대한 이온선택도가 낮아 그 분리가 쉽지 않다.

물리학적 분리 공정인 막분리 공정의 경우 반도체 제조공정의 공정폐수로 발생하는 Si 함유 폐수 처리 분야에 많이 이용되고 있으며, UF(Ultra Filtration, 한외여과)막 공정을 이용한 실리카 제거 공정의 경우 95%이상의 SiO₂ 제거 효율을 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한 Cellulose acetate hollow fiber RO(Reverse Osmosis, 역삼투)막 공정의 경우 약 95%이상의 실리카 제거율과 약 30%의 Boron 제거율을 나타내며, Polyamide RO membrane의 경우에는 약 97% 이상의 실리카 제거율과 약 60% Boron 제거율을 나타내는 것으로 알려져 있다^{2,3)}. 따라서 본 연구에서는 기존 RO공정의 단점인 과다한 운전비용과 다량의 농축폐액발생 등의 문제점을 해결할 수 있는 막 분리 공정을 선정하여 SFP내의 SiO₂를 제거하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 실험실 규모의 막 실험 장치는 Spectrum laboratories Inc.에서 제조된 UF막과 FilmTec. 및 Osmotik Inc.에서 제조된 NF막을 사용하였으며, 펌프, 압력계, 유량계 등으로 구성되어 있다. Table 1은 실험실 규모의 실험에 사용된 막 사양 및 실험조건을 나타내고 있다.

UF막 실험에 사용된 실리카 함유 용액 시료는 Sodium metasilicate(특급시약)으로 약 2L를 제조

하였으며, NF막 실험의 경우는 H₃BO₃(특급시약)과 Sodium metasilicat를 이용하여 SiO₂ 10ppm 및 Boron 2,000ppm인 용액을 제조하여 시료로 사용하였다. 분석에 사용될 sample의 채취는 운전 시작 후 각 압력조건에서 막 장치가 안정화된 후 30분에 시료를 채취하였으며, SiO₂ 분석은 ASTM D859에 따라 UV-Spectrophotometer(HEWLETT PACKARD 8453)를 이용하여 분석하였다. Boron의 분석은 ICP-AES(LEEMAN Lab., Inc, LEEMAN PS 1000)를 이용하였다.

Table 1. UF막 및 NF막의 특성 및 운전조건

UF막		NF막	
항 목	특성 및 운전조건	항목	특성 및 운전조건
Manufacturer	Spectrum Lab.	Maker	FilmTec 및 Osmotik
MWCO	10KD	Surface Area	0.5m ²
Module Type	Hollow fiber	Module Type	Spiral Wound
Surface Area	245cm ²	운전압력	약 2 ~ 5 kgf/cm ²
운전압력	1kgf/cm ²	운전유량	650cc/min(FilmTec), 750cc/min(Osmotik)
SiO ₂ 초기농도	10ppm	SiO ₂ 초기농도	10ppm
		Boron 초기농도	2,000ppm

실험실 규모의 실험결과를 바탕으로 이루어진 현장 실험에 사용된 NF막 사양은 표 2와 같다.

Table 2. 현장 실험용 NF막 사양

항목	막			
	NF-2540	NF90-2540	NF270-2540	HL-2540TF
Manufacturer	FilmTec Inc.	FilmTec Inc.	FilmTec Inc.	Osmonics
Surface Area (m ²)	2.6	2.6	2.6	2.6
Recovery(%)	15	15	15	15
Product water(gpd) ¹⁾	-	600	850	860
Flow Rate(L/hr) ¹⁾	-	94.6	134	-
Solute passage(%)	-	5~15 ²⁾	40~60 ³⁾	-
Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite			
Max. Operating Pressure (psi)	600	600	600	600
pH Range	2~11	2~11	2~11	1 ~ 10
Max. Feed Flow (m ³ /hr)	1.4	1.4	1.4	-

주) Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions :

- 1) 2,000ppm MgSO₄, 70psi(0.5MPa), 25°C, and recovery as indicated below.
- 2) 2,000ppm NaCl, 70psi(0.5MPa), 25°C, and recovery as indicated below.
- 3) 500ppm CaCl₂ 70psi(0.5MPa), 25°C, and 15% recovery.

현장 실험에 사용된 시료는 SFP water 약 400L를 PE Tank에 채취하여 가압펌프를 이용하여 막으로 주입하였으며, Table 3은 채취된 SFP water의 수질현황을 나타내고 있다.

Tabel 3. 채취된 SFP water의 수질현황

항 목	단위	기준치	분석치	항 목	단위	기준치	분석치
pH	-		4.7	Ca	ppb	≤ 100	5
Boron	ppm	≥ 2,300	2,391	Al	ppb	≤ 100	4
Cl	ppb	≤ 150	9	Mg	ppb	≤ 100	4
F	ppb	≤ 150	8	Total Activity	μCi/cc		3.36×10 ⁻⁴
실리카	ppm	-	13.65				

현장 실험용 NF막 장치에는 NF막 Frame과 SKID를 포함하여 유량계 및 압력계 등을 장착하였다. Fig. 1은 현장 실험용 NF 막장치의 P&ID를 나타내고 있으며, Table 4는 현장 실험용 NF막 장치의 운전조건을 나타내고 있다.

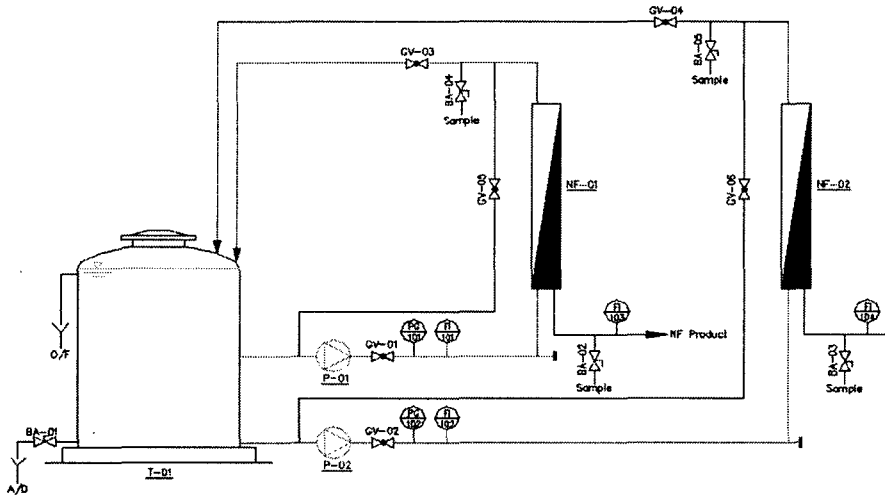


Fig 1. 현장 실험용 NF 막장치의 P&ID

Table 4. 현장 실험용 NF막 장치의 운전조건

항 목	운전조건	비 고
사용 막	NF막 4종	Table 2
운전압력(kgf/cm ²)	4, 6, 8, 10	각 NF막에 적용
주입유량(L/hr)	650	
운전시간(min)	30min/각 압력조건	

현장 실험에서 시료는 각 운전압력 조건에서 30분의 운전시간이 경과 후에 채취되었으며, 실리카와 Boron의 분석은 실험실 규모의 실험과 동일한 방법에 의해 이루어졌다.

3. 실험결과 및 고찰

SFP내 실리카 제거를 위한 최적의 막 분리 공정을 선정하기 위해 UF막과 NF막을 이용하여 실험실 규모의 실험을 수행하였다. Fig 2는 UF막의 실리카 제거 특성을 나타내고 있다.

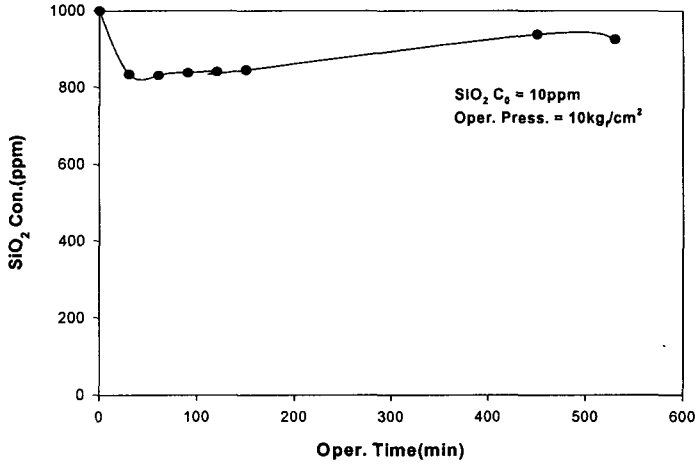


Fig 2. UF막의 실리카 제거 특성

UF막을 이용한 실리카 제거 실험결과 UF막 장치는 운전초기에 약 17%의 실리카 제거율을 보였으며 운전시간이 증가함에 따라 약 10%내외로 서서히 제거율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 UF막을 이용하여 반도체 공정 폐수의 Si 미립자를 약 95% 이상 제거한 문헌조사 결과와는 매우 다르다. 그 이유는 반도체 공정 폐수는 대부분 세정폐수로 다량의 불소를 함유하고 있어 pH가 낮으며, Si 농도가 높아 Colloidal 실리카의 함량이 매우 높기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 본 실험에서 모사한 SFP내의 실리카는 반도체 공정 폐수중의 Si 미립자가 아니라 Silicic acid(H₄SiO₂)형태이기 때문인 것으로 해석 될 수 있다.

NF막을 이용한 실리카 제거의 타당성을 조사하기 위해 Osmotik 및 Filmtec사에서 제조한 NF막 제품을 이용하여 실리카 제거 실험을 수행하여 그 결과를 Fig 3, 4에 나타내었다.

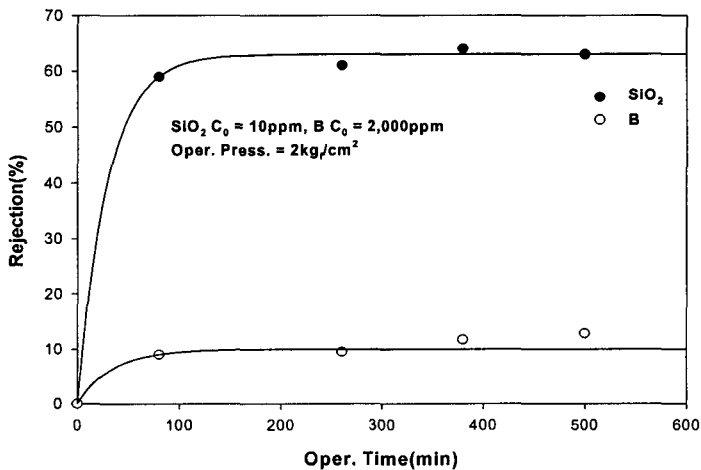


Fig 3. Filmtec사 NF막의 실리카 및 Boron 제거 특성

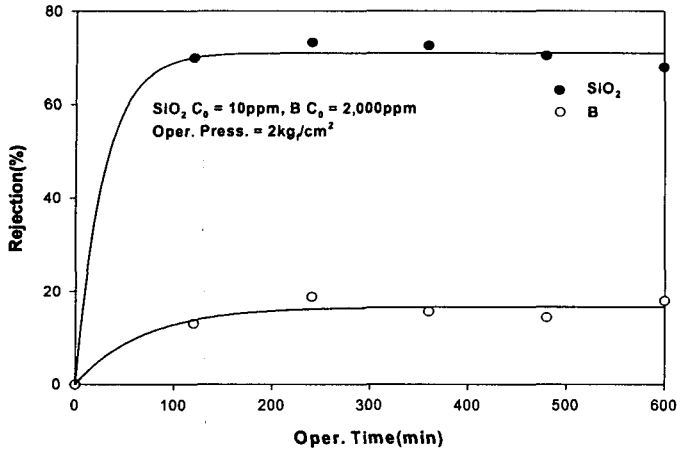


Fig 4. Osmotik 사 NF제품의 실리카 및 Boron 제거 특성

Fig 3에서 Filmtec 사의 NF 막 제품은 2kg/cm²의 운전압력에서 500분까지의 운전시간 동안 약 60% 내외의 실리카 제거율을 나타내었으며, Boron은 약 10%의 제거율을 나타내었다.

한편 Osmotik 사의 NF막 제품은 동일한 조건에서 약 70% 내외의 실리카 제거율과 약 15%의 Boron 제거율을 나타내었다. 위의 실험결과를 살펴보면 기존의 RO막 공정에 비해 실리카 제거율은 약 20 ~ 30% 정도 낮지만 Boron 제거율 역시 20 ~ 40% 정도 낮으므로 Boron의 농도를 2,300ppm정도로 항상 일정하게 유지해야 하는 SFP의 수질특성상 RO막 공정에 비해 Boron 농축 폐액 발생량이 적을 것으로 예상되어 SFP내의 실리카 제거를 위한 NF막을 이용한 현장 실험에 착수하였다.

현장 실험은 SFP에서 채취한 400L의 시료를 대상으로 Filmtec사의 NF막 제품 3종과 Osmonics 사의 막 제품 1종으로 이루어졌다. Fig 5, 6은 그 결과를 나타내고 있다. Fig 5에서 나타난 것처럼 실험에 사용된 NF막의 실리카 제거율은 운전압력이 4kg/cm²에서 10kg/cm²으로 상승함에 따라 점차적으로 상승하는 경향을 나타내고 있다.

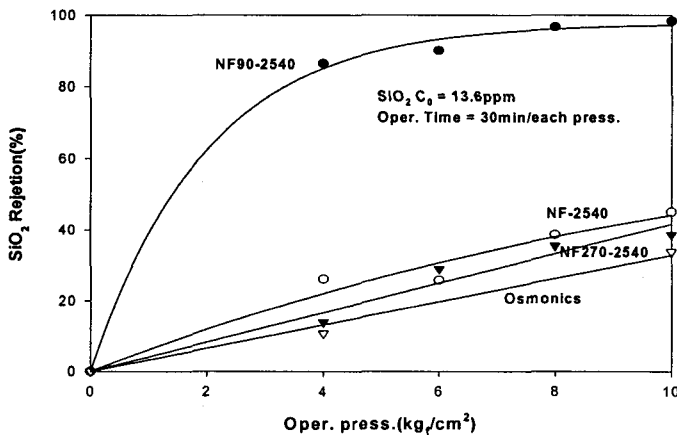


Fig 5. 현장 실험용 NF막의 실리카 제거율

또한 개별막의 실리카 제거율은 Filmtec사의 NF90-2540이 4kg/cm²의 비교적 낮은 압력에서도 약

80% 이상의 높은 실리카 제거율을 나타내고 있다. Fig 6은 실험에 사용된 NF막 제품들의 Boron 제거율을 나타내고 있다.

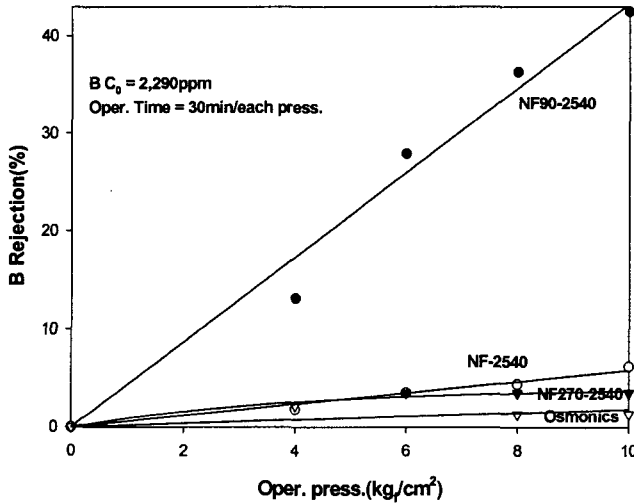


Fig 6. 현장 실험용 NF막의 Boron 제거특성

NF막 제품들의 Boron 제거율은 실리카 제거율과 마찬가지로 운전압력이 상승함에 따라 점차적으로 상승하는 경향을 나타내었으며, 운전압력이 10kg/cm²에서 약 98%의 실리카 제거율을 나타낸 NF90-2540은 동일한 조건에서 약 43%의 Boron 제거율을 나타내고 있다. 그러나 NF90-2540을 제외한 나머지 3종의 NF막들은 운전압력이 10kg/cm²로 상승해도 약 10% 이하의 Boron 제거율을 나타내고 있다. 막 면적이 동일한 FilmTec사의 NF막 제품들의 실리카와 Boron에 대한 이러한 이온배제율의 차이는 Solute passage 등의 막의 고유한 특성에 기인한 것으로 판단되며, 위의 실험결과를 Table 5에 정리하였다.

Table 5. NF막을 이용한 현장 실험 결과

NF 막	운전압력 (kg/cm ²)	SiO ₂ 제거율 (%)	Boron 제거율 (%)	회수율 (%)	LMH (L/m ² /hr)
NF-2540	4	26.2	1.8	1.4	4.6
	6	25.8	3.5	4.9	16.2
	8	38.7	4.4	7.8	25.4
	10	45.2	6.2	16.6	41.5
NF90-2540	4	86.5	13.1	1.5	4.6
	6	90.7	27.9	5.3	16.2
	8	96.8	36.3	8.3	25.4
	10	98.4	42.5	14.2	39.2
NF270-2540	4	13.9	2.2	4.4	13.8
	6	29.1	3.5	11.3	34.6
	8	35.5	3.5	16.5	50.1
	10	38.7	3.5	24.9	66.9
Osmonics	4	10.8	2.2	1.1	3.5
	6	-	-	2.1	6.9
	8	-	1.3	3.8	11.5
	10	33.9	1.3	6.5	16.2

NF막을 이용한 현장 실험결과 NF막의 운전은 실험에 사용된 모든 NF막 제품에서 비교적 안정적인 투과수량과 높은 이온배제율을 보인 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 운전하는 것이 적합해 보인다. 또한 NF90-2540은 약 98%의 높은 실리카 제거율을 나타내고 있지만 Boron 제거율 역시 42.5%로 매우 높다. 따라서 NF90-2540을 SFP내 실리카를 제거하기위해 사용한다면 다른 NF막에 비해 SFP의 실리카 농도를 보다 빠른 시간 안에 낮출 수 있을 것으로 판단되지만 그와 함께 Boron을 함유한 농축폐액의 발생량이 많아질 것으로 예상된다. 그러나 NF270-2540을 사용할 경우 약 38%의 상대적으로 낮은 실리카 제거율로 인해 운전시간은 좀 더 긴 시간이 필요할 것으로 판단되나 Boron의 제거율이 3.5%로 매우 낮고, 회수율이 약 25%로 높아 NF90-2540에 비해 장시간의 운전시간이 소요될 것으로 예상되며, 농축폐액의 발생량은 상대적으로 적을 것으로 예상된다. 그러나 보다 구체적인 농축폐액의 발생량과 소요되는 운전시간의 비교를 위해서는 기본적인 막의 배열 설계가 도출되어야 가능할 것으로 생각되며, 또한 FilmTec 사 NF막 제품의 기본 회수율이 15%임을 감안하면 NF270-2540의 회수율 약 25%에 오차가 있을 수 있을 것으로 보여 진다. 따라서 SFP내의 실리카 제거를 위한 막 분리 공정의 사용 막으로 NF90-2540과 NF270-2540을 후보 막으로 선정 한 후 장기운전특성 실험 등의 추가적인 연구가 수행되어야 하며, 또한 장기 운전 특성 실험을 바탕으로 막 배열 설계를 통한 농축폐액의 발생량과 총 운전시간을 비교하여 최적의 막을 선정하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

4. 결론

실험과 연구결과를 토대로 SFP내 실리카를 제거하기에 가장 타당한 막 분리 공정으로는 NF막을 이용한 막 분리 공정이 가장 타당할 것으로 판단되며, 본 연구에 사용된 NF막 제품 중에서는 FilmTec사의 NF90-2540과 NF270-2540이 가장 적합하다. 그러나 이에 대한 장기운전특성 실험 등의 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

- 1) EPRI TR-103300, "Guidelines for Boraflex Use in Spent-Fuel Storage Racks", 1993
- 2) C.H. Liang, "Separation Properties of High Temperature Reverse Osmosis Membranes for Silica Removal and Boric Acid Recovery", pp 127-135, Journal of Membrane Science 246, 2005
- 3) 전재홍, 함용규, 이석기, 남석태, 최호상, "한외여과에 의한 Si 미립자 함유폐수 재이용 공정개발" pp87-89, 한국막학회 98년도 춘계학술발표대회, 1998