

방사성 폐수 내 방사성 이온 제거방법

신도형·임지원[†]·박성균*·서창희*·박헌휘*

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화공신소재공학과, *(주)이엔이
(2015년 12월 14일 접수, 2015년 12월 15일 수정, 2015년 12월 28일 채택)

How to Remove Radioactive Ions in Radioactive Waste

Do Hyoung Shin, Ji Won Rhim[†], Sung Kyun Park*, Chang Hee Seo*, and Hun Hwee Park*

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea

*ENE Co. Ltd., Daejeon 34025, Korea

(Received December 14, 2015, Revised December 15, 2015, Accepted December 28, 2015)

요약: 본 총설논문에서는 과거 방사능누출 사고사례를 제시하고 그에 따른 위험성을 논하였다. 또한 방사성 폐액 내의 방사성 이온들을 제거하기 위한 방법을 대별하고 실증사례들을 열거하였다. 여러 가지 방법을 복합적으로 사용한 실험결과 및 특허가 많이 있지만, 국내기술이 해외기술에 비해 미미한 실정이다. 후에 일어날 수도 있는 사고에 대비해서라도 국내 기술력의 발전과 경쟁력은 꼭 필요하다. 본 논문을 통해 방사성 이온 제거에 대한 현재 기술상황을 고찰하고 발전가능성에 대해 알아보고자 하였다.

Abstract: This review article indicated accident examples in the past and discussed dangerousness according to these examples. In addition, the ways to remove radioactive ions in radioactive waste, they were divided broadly and enumerated experimental case. These were many results of the experiment and patents used various ways complexly, but domestic technology prowess lower than foreign technology prowess. Even in case of accidents that could happen afterwards, it is essential for growth and competitiveness of domestic technology. Through this article, it considered today's technology for removing radioactive ions and was trying to find out about the possibility of development.

Keywords: liquid radwaste, decontamination, radioactive ion, radwaste treatment

1. 서론

우리 주변의 대부분의 원소는 안정한 원자핵으로 구성되어 쉽게 변하지 않지만 불안정한 원자핵은 스스로 다른 원자핵으로 변하며 방사선을 낸다[1]. 이런 불안정한 원자들을 가진 원소를 방사성원소라 하며, 이러한 원소가 들어 있는 물질을 방사성 물질이라 한다. 이러한 방사성 물질로 인해 발생하는 문제들은 사회적인 문제로 대두되고 있다[2]. 인체에 방사선이 조사되면 방사선 에너지를 흡수하여 전리 현상을 일어나는데 이 과정에서 인체의 대부분을 구성하고 있는 물 분자 일부가

분해되어 산소의 자유라디칼이 생성된다. H₂O가 -HO와 -H로 분해되는 것이 가장 흔하고 이때 생성된 활성 산소의 일종인 -HO는 세포의 분열에 관계되는 염색체 DNA의 변형을 야기할 수 있다. 인체에 피해를 주는 피해의 중요한 원인이 되는 DNA의 변화는 일정 수준을 넘으면 염색체의 형태 변화를 일으켜 불완전 염색체를 만든다. 불완전 염색체는 방사선 피폭을 객관적으로 확인할 수 있는 방법이며 염색체의 변화는 해가 지나면 많이 회복되지만 심한 변화는 영구적으로 남는다[3].

방사능 누출사고의 대표적인 사례로는 키시팀 사고(Kyshtym disaster)가 있다. 1957년 11월 29일, 재처리

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

시설에 위치한 고준위 방사성 폐기물을 보관하던 탱크의 냉각장치가 고장나 TNT 75 ton 정도의 비핵 폭발을 일으켰다. 이로 인해 약 2,000,000 Ci의 방사성 물질이 15,000 mile²을 오염시켰으며, 최소 200명의 사람들이 목숨을 잃고, 약 10,000명의 사람들이 집을 떠났으며, 470,000명이 피폭을 당했다. 키시탐 사고는 소련에서 체르노빌 사고가 일어나기 전 최악의 사고였으며, 국제 원자력 사고 척도상에서 6단계로 책정되었다. 또 1951년부터 재처리 시설에서 나온 폐기물들을 버린 탓에 카라차이 호수의 가뭄으로 바닥의 폐기물이 확산되기도 하였다. 카라차이 호수는 세계 최악의 오염된 지역으로 손꼽히며, 호수의 방사능 물질은 4.44 EBq에 달한다. 광범위하게 오염된 체르노빌과 달리, 일정 지역에 집중된 것임을 감안하면 그 수치는 실로 어마하다. 1990년 기준으로, 방사능 폐기물이 직접 투입된 지점과 그 근처의 방사성 수위는 시간당 600 R이었다. 이는 이 호수의 해변에서는 5분, 근처에서는 1시간만 노출되어도 사망에 이르는 것을 의미한다[4-7]. 또 2011년 3월 11일 발생한 일본의 후쿠시마 원전 사고를 예로 들 수 있다. 도호쿠 지방 태평양 해역에서 지진이 발생함에 따라 원전의 안전을 위해 자동으로 후쿠시마 제1원자력 발전소의 원자로 1-3호기가 긴급 정지되었고, 원자로 주변의 송전선로와 변전시설 등이 지진으로 인해 쇼트 되거나 무너져 내리면서 외부 전력이 차단되었다. 자동시스템에 의해서 비상용발전기가 작동하였으나, 후쿠시마 제1원자력 발전소는 원자로의 안전을 위한 최소 전력마저도 없는 상태에 빠졌고, 이로 인해 원자로 냉각을 위한 냉각수 펌프 가동을 할 수 없게 되었다. 이에 따라 냉각수가 급속히 증발하여 원자로 내부의 온도 및 압력이 상승하게 되었고, 원자로 1-3호기는 모든 냉각수가 증발하면서 원자로의 중심부의 온도가 1200°C까지 상승하였다. 제1방호벽과 제2방호벽이 고온에 의해 녹아 내렸고, 제3방호벽인 20 cm 두께의 철제 원자로 압력용기마저도 녹아 내리면서 구멍이 뚫렸다. 이로 인해 핵연료가 공기 중으로 확산되며 핵연료에 있는 지르코늄의 반응으로 발생한 수소가 격납용기 내 수증기와 함께 고온·고압을 유지하게 되었고, 이는 12일 1호기, 14일 3호기에서 수소폭발을 일으켰다. 이 폭발은 격납용기를 손상시켜 방사능의 대기 유출로 이어졌다. 대기, 토양, 바다, 물 지하수에 방사성 물질이 누출되었고 오염으로 인해 국외에까지 퍼지면서 일본의 경제 또한 막대한 피해를 입었으며, 타 국가 역시 방사능의 피해를 막지 못하

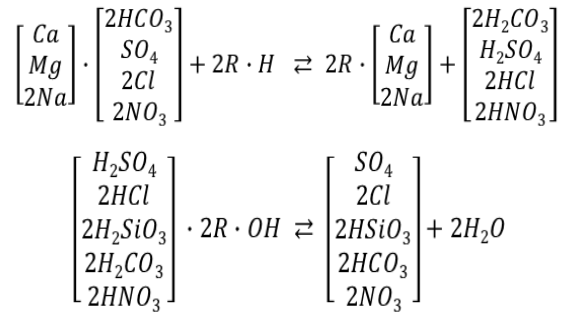


Fig. 1. Ion exchange reactions of strong acid and base.

는 상황까지 이르렀다. 1986년 체르노빌 참사 이후, 후쿠시마 원전사고는 역사적으로 두 번째로 큰 원자력 사고로서, 특정 암 발생, 불임, 갑상선 이상 등과 함께 환경에 전례가 없이 심각하게 영향을 미치는 방사성오염의 원인이 되고 있다. 누출된 주요 핵종은 ^{134,137}Cs, ¹³¹I로, 전체 누출 방사능이 630,000~770,000 TBq 수준으로, 체염에 수십 년이 걸릴 것이라고 발표되었고, 이들은 바다에도 유출되어 남반구에서까지 측정이 되었다[8-15].

이러한 심각하게 이미 오염된 방사성 폐수를 처리하기 위해 많은 연구가 진행되고 있고, 추후 다시 발생할 수 있는 재난현상에 대비하여 위기에 대응하기 위해서도 심층적인 연구가 진행되고 있다. 사용하고 있는 처리 방법으로는 크게 이온교환, 막 분리, 흡착, CDI, MCDI 등의 방법을 복합적으로 사용하고 있다. 본 문헌은 선택적 방사성 핵종 제거 기술의 동향에 대해 고찰하고자 한다.

2. 분리방법

2.1. 이온교환

이온교환법은 이온교환수지를 사용하여 원수 중의 이온성분을 제거하는 방법으로 국내뿐만 아니라 세계적으로 많이 적용되고 있는 방법이다[16]. Fig. 1은 대표적인 강산, 강염기의 이온교환반응을 나타낸 그림이다.

보통 방사성 폐액을 처리할 때에는, 무기이온교환수지를 이용하는 것이 유기이온교환수지를 사용할 때보다 5~10배 정도 수지의 수명이 연장되는 것으로 보고되고 있으며[17], 천연 제올라이트[18], 실리코타이타네이트(silicotitanate)[19], 헥사시아노페라이트 복합체(hexacyanoferrate complex)[20], 암모늄몰리브도포스페이트(ammonium molybdo phosphate)[21-25] 등 많은 종류

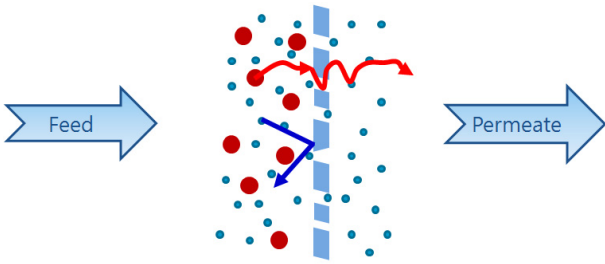


Fig. 2. Schematic diagram of membrane separation process.

의 이온교환제가 방사성 이온을 처리하기 위해 연구되고 있다.

2.2. 막 분리

막을 이용한 분리기술은 그 원리 및 공정이 간단하여 에너지의 소비가 적고, 상 변화와 고온 처리 등의 공정이 수반되지 않으므로 경제적인 뿐만 아니라 산업 폐기물에서 발생하는 유해 물질, 농약폐수, 가축폐수, 유기 화학 공업폐수 등을 처리할 수 있는 등 적용범위에 제한을 받지 않으므로 모든 폐수의 처리에 이용될 수 있으므로 시급히 연구, 개발되어야 할 분야이다. Fig. 2는 간략한 막 분리에 대한 개략도이다.

막 분리 공정으로는 정밀여과(micro filtration, MF), 한외여과(ultra filtration, UF), 역삼투(reverse osmosis, RO) 등으로 대별할 수 있다. 막 분리에 의해 절삭유 등 유기폐수의 처리도 최근에 연구되고 있는 실정이며 [26], 분리막 접촉기를 이용한 막 투과추출공정의 연구도 진행 중에 있다[27].

2.3. 흡착

흡착제로서는 hydroxyapatite[28], SiO₂[29], Al₂O₃[30], Na₂O[31]를 많이 쓰고 있고, 특히 hydroxyapatite 구조 속에 있는 칼슘과 용액 내에 존재하는 다른 양이온 사이에 치환반응이 진행되어 이온교환과 표면 결합의 기작을 통해 재결정화되면서 중금속과 방사성 핵종을 제거하는 것으로 알려져 있다. 또한 방사성 이온의 제거율이 높은 흡착제의 개발이 추진되고 있으며, 방사성 이온의 제거율이 높은 흡착제는 사용 기간이 증가함에 따라 흡착제 폐기물의 양이 현저히 줄어든다는 경제적 장점을 가지고 있다.

2.4. CDI

CDI (capacitive deionization) 기술은 전기이중층에

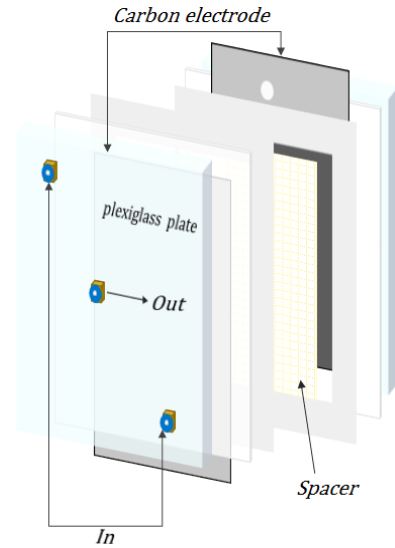


Fig. 3. Schematic diagram of CDI cell configuration.

기반하여 이온을 제거하는 기술이다. 전극에 전위를 인가하였을 때 전극 계면에 형성되는 전기이중층에서의 흡착 및 탈착과정을 통해 이온성물질을 제거한다. 두 개의 다공성 탄소전극에 전위를 걸어주고 그 사이로 이온이 함유된 물을 흘려주면 양이온은 음극에, 음이온은 양극에 흡착되어 이온이 제거된다[32]. Fig. 3은 CDI 셀에 대한 간략한 그림이다.

현재의 CDI 기술은 이온의 분리를 필요로 하는 모든 분야에서 적용되고 있으며, 중금속 회수, 초순수 제조, 발전수의 냉각수, 공업용수의 보일러수 등 다양한 분야에 적용이 기대되고 있다[33].

2.5. MCDI

MCDI (membrane capacitive deionization)기술은 전극 위에 이온을 선택적으로 투과할 수 있는 이온교환막을 결합하여 CDI기술과 같은 원리를 이용해 운전하는 기술이다. 흡착 과정에서 외부 전해질의 이온들만을 흡착시킴으로써 전극의 성능이 감소하는 것을 방지하고, CDI 기술의 탈염효율을 향상시킬 수 있으며[34-35], MCDI 기술은 전극 위에 이온교환막을 결합하기 때문에 전극이 직접 외부전해질과 접촉하는 것을 방지하므로 전극에 이물질이 발생해 오염이 되는 것을 방지할 수 있어 전극 또한 성능을 오래 유지할 수 있는 장점을 가지고 있다. Fig. 4는 MCDI 공정의 실험장치를 나타낸 그림이다.

SPS/CMPsf[36], Sulfonated BPPO/Aminated BPPO

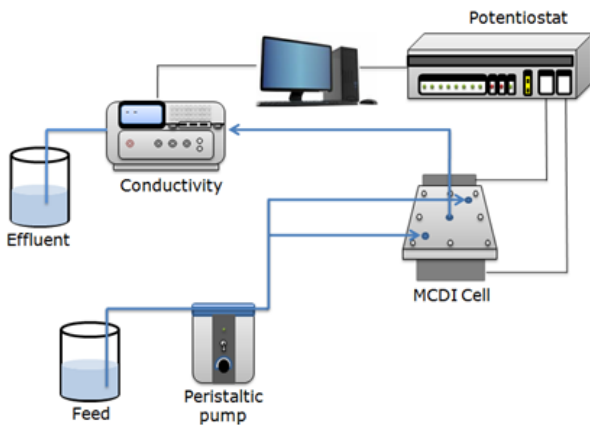


Fig. 4. Schematic diagram of MCDI experimental apparatus.

[37], NaSS-MAA-MMA[38], Li/APEI[39] 등 이온교환막의 개질 및 고성능화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.6. 기술동향

현재 방사성 이온 제거기술은 앞서 기술한 방법들을 복합적으로 사용하여 효율적인 선택적 분리가 되도록 한다. Shin 등은 무기 이온교환제인 ammonium molybdophosphate (AMP)와 자성을 가지는 산화철을 혼합하고, 유기 지지체인 polyacrylonitrile (PAN)을 결합하여 AMP/IO-PAN 복합체를 합성하였으며 액체 방사성폐액 내 방사성 핵종의 처리에 대한 적용성을 평가하였다. 합성된 AMP/IO-PAN 복합체의 물성을 XRD, FT-IR, SEM, 입도분석, 비표면적 및 공극 분석, 자성 측정분석을 통해 파악하고, 코발트, 스트론튬, 세슘에 대한 흡착 성능을 평가하였다. 10 wt%의 산화철이 함유된 AMP/IO-PAN 복합체의 자성 측정 결과, 2.038 emu/g으로 나타났다. 10 wt%의 산화철이 함유된 AMP/IO-PAN 복합체의 Langmuir 모델로 예측한 코발트, 스트론튬, 세슘에 대한 최대 흡착량(Q_0)은 각 0.097, 0.087, 0.655 mmol/g으로 나타났다. 0, 10, 20, 30 wt%의 산화철이 함유된 AMP/IO-PAN 복합체의 Langmuir 모델로 예측한 세슘에 대한 최대 흡착량은 각각 0.702, 0.655, 0.602, 0.559 mmol/g으로 나타났으며, 첨가된 산화철의 양이 증가할수록 AMP/IO-PAN 복합체의 세슘 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있었다[40]. Jacangelo 등의 연구에서는 막 분리 공정을 이용한 방사성 폐액의 전처리 중 부유성물질을 제거하기 위해 정밀여과분리막으로 처리한 결과, 탁도와 부유물질의 경우 각각 98, 95% 이

상 제거되었으며, Ag-110 m이 제거되는 결과를 보였지만, MF-SIES-NF의 경우 SIES의 공정의 이온교환수지의 성능이 빠르게 소멸되었기에 Ag-110 m은 NF막에서 모두 제거 가능했으나 Co-58은 제거되지 않았으며[41], 효과적인 공정의 배열은 MF-NF-SIES 공정 순으로 확인되었다[42-43]. Co와 Cs제거를 위한 필터의 처리에 관한 연구에서는, 주요한 기술 부직포를 이용한 저급 섬유필터의 화학처리로 양이온 교환 섬유 필터의 생성을 통해 좋은 효과를 보였다. Co와 Cs의 제거율을 통해 NaOH, Hydrazine 용액의 적절한 농도와 반응 온도, 처리시간을 설정하였다. Co 1 ppm, 100 ppm과 Cs 2, 200 ppm을 여과시켜 필터의 효율성을 알아보았으며, 그에 따른 결과로 5% NaOH, Hydrazine 용액의 농도, 70°C 반응온도 2시간의 공정시간에서 Co의 1 ppm, 100 ppm의 제거율은 각각 99.7, 96%, Cs의 2 ppm 200 ppm의 제거율은 53.7, 35.1%으로 Co와 Cs의 보다 높은 제거율을 보였다[44]. 방사성 세슘의 전기화학적 분리에 이온교환막을 사용한 사례도 있다. Nickel hexacyanoferrate (NHCF)을 기반으로 하여 나트륨과 세슘의 이온 선택성을 조사하였는데, 주사속도에 따른 순환전위곡선의 결과를 통해, NHCF막 전극은 나트륨보다 세슘을 선택적으로 분리한다고 판단할 수 있었다[45-46]. 방사성 폐액으로부터 코발트 및 세슘을 제거하는 방법에는 코발트염을 첨가하는 경우도 있다. 이러한 공정으로 통해 막을 만든다면 핵종인 코발트 및 세슘을 높은 효율로 제거할 수 있다. 문제점을 해결하기 위한 이러한 방법은 CO^{2+} 의 알칼리 침전처리와 Cs^+ 의 이온교환에 의한 흡착제거의 원리를 이용하여 막을 생성해도 좋다고 알려져 있다[47-48]. Strathmann은 화학적처리 및 한외여과막 결합공정을 통해 세슘이온을 제거하고자 하였다. 폴리아미드계 막을 사용하였고, 흡착제 $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ (KCUF)의 농도와 용액의 pH 세슘이온의 농도에 따라 세슘이온의 제거효율을 측정했으며, PH가 5~6일 때, 몰비가 1.5 이하 일 때, 90% 이상 제거되었다. 세슘이온의 최대흡착 용량은 1.72 mM/KCUFC였으며, 평균방사능이 $10^2 \mu\text{Ci}/\text{cc}$ 의 경우, 미량의 KCUF를 주입하여도 세슘을 효과적으로 제거할 수 있었다[49]. Shin은 막 분리와 흡착 방법을 이용한 여과시스템을 특허로 등록하였으며 동적막을 사용했다. 기존의 흡착탑을 이용한 제올라이트 공정은 제올라이트의 일부분만 흡착하여 효율이 낮고, 폐기물의 양은 단점을 보완하여 고효율 흡착능력과 역세의 효율을 증가함으로써 대용량의 처리유량을 갖게 하여 비

용을 절감하였다[50]. Park은 한외여과분리막과 이온성 물질을 제거할 수 있는 나노 및 역삼투분리막을 이용하여 나노 및 역삼투분리막과 이온교환수지의 오염을 최소화하는 방법을 특허로 등록하였다. 이로 인해 FSAR (final safety analysis report)의 설계기준을 세울 수 있는 기회를 얻었고, μm 크기의 입자성 물질을 제거하는 정밀여과분리막 또는 한외여과분리막 등의 분리막과 이온성물질을 제거할 수 있는 나노 및 역삼투분리막으로 대부분의 이온성물질을 분리하며, 입자성 핵종인 Ag-110m의 제거가 효율적으로 이루어졌다[51]. Shin 등은 제조된 흡착제를 이용한 침전법을 이용하여, 방사성 핵종의 제거율이 높은 흡착제는 사용 기간이 증가함에 따라 흡착제 폐기물의 양이 현저하게 줄어들며, 경제적으로 사용할 수 있는 장점을 가지며 하이드록시아파타이트를 적용하여 보다 우수한 효과를 기대할 수 있었다[52]. Lee 등은 방사능 오염수 처리시 제올라이트, 점토를 활용하여 세슘에 대한 제염계수를 약 3000 정도로 얻기도 하였다[53].

히로시마 시에서는 정수처리와 분말활성탄의 조합으로 ^{131}I 을 60~70% 정도는 제거할 수 있다는 보고가 있고, 상당량 제거 가능하다고 한다. 방사선에 오염된 요오드 중 유리요오드는 활성탄으로 흡착되지만, 요오드 화물질과 세슘은 이온교환막이 아니면 제거가 안 된다고 보고되고 있다. 수처리 제거 여부에서는 입자성 세슘은 역삼투막으로 제거가 가능하며, 방사성요오드는 기체상으로 존재하므로 상수원수에서의 검출 가능성이 희박하다. 그리고 기존 활성탄을 산처리한 산처리활성탄, 나트륨치환 산처리 활성탄, zeocarbon 흡착제를 비교한 결과 zeocarbon 흡착제가 수용액상 내 방사성 핵종의 흡착에 좋은 결과를 보였다. 이처럼 이온교환막에 활성탄을 복합적으로 사용한다면 방사성 핵종의 제거에 효율적으로 다가갈 수 있을 것이라 예상하고 있다[54-55]. Lee 등은 방사성오염처리 및 생활용수, 농업용수 공급을 위한 이동형 방사성 오염수 처리 장치를 특허에 등록하기도 하였다. 핵심기술로는 전처리계통으로 정밀 여과막을 장착하여 처리장치로 유입되는 유입수의 부유고체, 유기물 등 $0.3 \mu\text{m}$ 이상의 미세입자를 제거하여 역삼투막으로 공급하는 기능을 하며, 역삼투압계통은 전처리계통에서 제거되지 않은 용존염 및 이온성분들을 제거하는 기능을 한다. 또한, 이온교환계통은 역삼투막으로 처리된 처리수 내에 잔존하는 미량의 Co, Cs, Sr 등 이온성분을 추가로 제거하여 배출수로서의

수질을 만족시키는 기능을 한다. 이 처리시스템 중에서도 바닷물로 오염된 고농도의 방사성 오염수를 처리하기 위한 기술로 가압부상장치, UF장치, 고압RO장치, 활성탄장치, CDI장치, EDI장치, 선택적핵종 제거장치로 이루어져 있으며, 역삼투막을 이용한 정수기를 이용하여 방사성물질 제거실험을 한 결과 I와 Cs가 제거되었다. 또한 전기탈이온(Membrane Deionization, MDI) 장치를 이용하여 주로 국내 화력, 원자력발전소의 초순수 공급계통에 적용되어, 전처리로써 카트리지 필터-한외여과막, 정밀여과막 또는 역삼투막을 통과한 처리수 MDI로 공급하여 불순물을 제거하는 결과를 얻었다[56]. Jang 등은 증기발생기 취출수, 처리용 폐필터를 이용한 제염폐액의 전처리 방법과 LRS계통의 전처리설비인 카본압소버 및 캔들필터와 역삼투압을 이용하여 특허를 등록하였다. 이 경우에는 증기발생기 취출수 처리용 폐필터를 제염 폐액 처리에 재활용 하면 LRS 계통의 전처리 설비와 역삼투압 패키지의 건전성이 향상된다고 보고되었다. 전처리 장치에서 스트레이너, 스크린 침강 분리장치 등이 사용되기도 하는데, 여기서 중공사막 또한 평막을 구비한 막 분리장치를 사용하였다. 내약품성이 낮아 세정곤란하고 빈번히 역삼투막의 교체가 필요한 단점을 보완하여, PTFE 소재의 다공질막 MF막으로 하는게 유리하다는 결론을 얻었다. 이러한 효과로 방사성 물질을 분리 제거함과 동시에 방사성 물질의 농축, 용적 축소하여 처리하는 기술이다[57].

일본의 Hitachi사에서는 역삼투압장치와 이온교환수지를 이용한 특허를 제시하기도 하였는데, 방사성 분해에 대한 내성을 가지고 있는 스케일방지제를 첨가한 방사성 폐액이 역삼투막에 공급되어 역삼투압에 의해 상기 스케일방지제를 제거해 방사성 폐액에 포함되어있는 방사성 금속원소를 제거하는 것을 특징으로 한다[58]. 또, 건조 UNIT에 역삼투압을 이용하여 방사성 세슘이 96% 이상 건조물로 회수가 되고 역삼투압의 염소분자율이 99%인 것으로 보아 가용성의 불순물은 역삼투막을 이용해 효율적으로 농축 가능하다는 결과를 얻기도 하였다[59]. Lee 등은 폐액 내의 방사성물질을 제거하기 위해 MF, RO, 과산화수소+UV 반응기를 통하여 잔류핵종을 제거, 방출하는 결과를 얻었다[60]. Park 등은 역삼투압장치, 축전식 탈염장치와 전기탈염장치, 광산화법을 사용하여 방사성 폐기물에 함유된 희박한 방사성핵종을 완전히 제거, 처리 가능한 축전식 탈염+전기탈염장치의 결합형 방사성 폐액 처리장치를 고안

하였다. 이러한 결과로 $0.05\sim 0.2 \text{ kWh/m}^2$ 에너지 소모 방사능 물질의 90%가 제거되어 매우 경제적이며, 전기전도도 $0.5 \mu\text{s/cm}$ 까지 감소하는 결과를 도출했다[61].

국내에서 생산되는 막을 이용하여 주요 방사성물질인 요오드, 세슘에 적용시켜본 사례도 있다. 대청댐에서 채취한 시료를 사용했으며, 처리 결과, ^{137}Cs 의 제거율은 99% 이상으로 나타났다[62]. Mihama 등은 전기투석장치, 역삼투장치, 이온교환수지, 전기탈염장치 및 재생식탈염장치를 적절히 이용하여 효과적으로 방사성 이온을 제거할 수 있는 장치를 고안했다[63]. Hoto사에서 방사성 Cs, Sr으로 오염된 오염수 처리를 목적으로, 제올라이트 등의 흡착체에 의한 Cs 이온의 흡착용량 향상 시키는 것과 역삼투막 속에 의한 방사성 Sr 이온의 농축을 높임으로써, 효율적인 오염수 처리가 가능하다. 본 효과로 Sr 이온농도 농축률 저하를 방지해 농축수 용적 축소화하는 것이 용이하고, Cs 이온을 흡착하기 위한 흡착체의 용량저하를 방지해 Cs 이온 제거의 효율성을 증대시키기도 하였다[64]. Taiheiyos에서는 평면막형 역삼투막 모듈과 나선형 또는 중공사형 그리고 플리츠형 역삼투막 모듈을 이용한 기술을 제시하기도 하였는데, 이는 결과적으로 많은 농축수를 회수하는 결과를 얻었다[65]. Kobelco에서는 CDI, UF, RO, 켈레이트 처리, 가열용융고화처리를 이용한 방사성 폐액처리방법을 특허로 등록하기도 하였다[66]. Toshiba 사에서는 역삼투막을 이용하여 투과수가 처리수로서 얻어짐과 동시에 농축수는 보관할 수 있는 기술을 고안하기도 하였으며[67], 폐흡착체의 양을 큰폭으로 감소시켜 폐기물이 거의 생기지 않는 기술을 발표하기도 하였다[68]. 중공사막 여과탑과 이온교환수지탑에 RO 막을 이용한 농축처리한 경우의 비슷한 사례가 또 있다. Orgarno사는 이온 교환체를 이용하여 탈염처리가 이루어진 정화된 처리수를 얻을 수 있으며, 역삼투막을 이용한 경우 농축 처리가 이루어져 투과수가 처리수로서 얻어짐과 동시에 농축수는 보관할 수 있다고 보고하였다[69]. Zhu 등은 흡착제로 티탄산염과 접목된 Ag_2O 의 사용으로 방사능 제거능력을 향상시키기도 하였는데, 이 합성물은 물에서의 방사능 제거에 효과적이었으며 3.4 mmol/g 의 I을 1시간에 흡착하는 높은 수용력을 보였다[70]. 또한, Hwang 등이 등록한 특허로, 방사성 액체폐기물을 분리막 기술과 증발농축기술을 이용하여, EDTA에 의한 변형과 관 막힘 현상을 완화시킬 수 있는 기술도 고안되었다[71].

3. 향후 연구방향

지금까지 수많은 방사성폐수 처리방법들이 연구되어 왔으며, 기존의 기술들을 능가하는 다양한 장점을 지닌 막 기술이 1990년대 이후에 꾸준히 연구, 개발되고 있다. 최근, 방사성 이온제거분야에서 막 분리공정이 선두에 있으며, 나노입자를 도입한 막이 새롭게 등장하고 있으며, 고도의 막 오염 제어성능과 기능성 및 구조 생성능력 향상의 분야는 중요한 연구대상이 되고 있다. 화학 침전, 증발, 여과 또는 용매추출에 의해 방사성물질을 분리해서 농축하는 전통적인 방법에서는 보다 많은 에너지를 소비하고, 이러한 방법으로 인한 폐기물 또한 발생하는 것에 단점이 있다. 따라서 현재 전통적인 방법이 갖는 단점을 보완하기 위해 역삼투막, 한외여과, 나노여과 및 정밀여과, 압력에 의한 분리 막, 전기투석, 막 증류 및 흡착을 적절하게 혼성해야 하며 막의 소재개발이 중점이 되어 할 것이다.

4. 맺음말

본 논문에서는 방사성 폐수 내 방사성 이온을 제거하는데 폭넓은 방법들이 있다는 것을 시사하고 있다. 요즘 증가하는 전력 수요에 화석연료소비를 저감하기 위해 세계적으로 원자력발전소를 선호하고 있지만, 방사능 누출과, 처리에 관해서 발전소 설치를 기피하는 경향이 있는 등 원자력은 양날의 검을 가지고 있다. 사고로 인한 방사성 폐기물과, 폐수를 제거를 위한 효과적이고 구체적인 방법들이 제시되고 있다. 원자력발전소를 가동함에 있어서 필연적으로 생기는 방사성 폐수는 이 폐수들은 반감기에 따라 다양한 방법으로 관리가 되어야 하는 실정이다. 하지만 본 논문은 방사성폐수 내 이온 제거분야와 선택적 방사성 핵종 제거분야의 동향을 상세하게 서술하고 있으며, 이는 방사성폐수로부터 보다 선택적이고, 효율적으로 방사성동위원소들을 분리해낼 수 있는 신기술의 개발을 위한 기술발전 조감도를 제시해줄 것이다.

감 사

본 연구는 2015년도 산업통상부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20151510300330).

Reference

1. B. Y. Kornilovich, G. N. Pshinko, and L. N. Spasenova, "Influence of humic compounds on caesium-137 sorption by mineral components of soils", *Radiochemistry*, **42**, 92 (2000).
2. M. S. Hodges and C. E. Sanders, "Nuclear criticality accident safety, near misses and classification", *Progress in Nuclear Energy*, **76** 88 (2014).
3. C. Mothersill and C. Seymour, "Implications for human and environmental health of low doses of ionising radiation", *J. Environ. Radioact.*, **133**, 5 (2014).
4. A. A. Odintsov, A. D. Sazhenyuk, and V. A. Satsyuk, "Association of ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{349,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , and ^{244}Cm with soil absorbing complex in soils typical of the vicinity of the Chernobyl NPP", *Radiochem.*, **46**, 95 (2005).
5. A. V. Panov, R. M. Alexakhin, P. V. Prudnikov, A. A. Novikov, and A. A. Muzalevskaya, "Influence of protective activity on ^{137}Cs accumulation by farming plants from soil after Chernobyl accident", *Eurasian soil science*, **42**, 445 (2009).
6. I. G. Teplyakov, G. N. Romanov, and D. A. Spirin, "Returning of lands in East-Ural radioactive trace to farming use", *Radiat. Saf. Quest.*, **3**, 33 (1997).
7. M. V. Zubets, B. S. Prister, R. M. Alexakhin, I. M. Bogdevich, and V. A. Kashparov, "Urgent problems and tasks of scientific support of farming in radioactively contaminated zone of Chernobyl NPP", *Agroecol. J.*, **1**, 5 (2011).
8. M. Chino, H. Nakayama, H. Nagai, H. Terada, G. Katata, and H. Yamazawa, "Preliminary estimation of release amounts of ^{131}I and ^{137}Cs accidentally discharged from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant into the atmosphere", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **48**, 1129 (2011).
9. S. Endo, S. Kimura, T. Takatsuji, K. Nanasawa, T. Imanaka, and K. Shizuma, "Measurement of soil contamination by radionuclides due to the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident and associated estimated cumulative external dose estimation", *J. Environ. Radioact.*, **111**, 18 (2012).
10. M. Hirano, T. Yonomoto, M. Ishigaki, N. Watanabe, Y. Maruyama, Y. Sibamoto, T. Watanabe, and K. Moriyama, "Insights from review and analysis of the Fukushima Dai-ichi accident", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **49**, 1 (2012).
11. N. Kaneyasu, H. Ohashi, F. Suzuki, T. Okuda, and F. Ikemori, "Sulfate aerosol as a potential transport medium of radiocesium from the Fukushima nuclear accident", *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 5720 (2012).
12. H. Kato, Y. Onda, and M. Teramage, "Depth distribution of ^{137}Cs , ^{134}Cs , and ^{131}I in soil profile after Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident", *J. Environ. Radioact.*, **111**, 59 (2012).
13. H. Katsumi, "2011 Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident: summary of regional radioactive deposition monitoring results", *J. Environ. Radioact.*, **111**, 13 (2012).
14. M. Nakano and R. N. Yong, "Overview of rehabilitation schemes for farmlands contaminated with radioactive cesium released from Fukushima power plant", *Eng. Geol.*, **155**, 87 (2013).
15. N. Yamaguchi, S. Eguchi, H. Fujiwara, K. Hayashi, and H. Tsukada, "Radiocesium and radioiodine in soil particles agitated by agricultural particles: field observation after the Fukushima nuclear accident", *Sci. Total Environ.*, **425**, 128 (2012).
16. C. S. Lee, "The current of ultrapure water system", *Membr. J.*, **6**, 127 (1996).
17. J. Wang and Zh. Wan, "Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry", *Progress in Nuclear Energy*, **78**, 47 (2015).
18. A. M. El-Kamash, "Evaluation of zeolite a for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous using batch and fixed bed column operations", *J. Hazard. Mater.*, **151**, 432 (2008).

19. T. A. Todd and V. N. Romanovskiy, "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste", *Radiochem.*, **47**, 398 (2005).
20. A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi, H. Azizpour, and R. Zarghami, "Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution", *Chem. Eng. J.*, **172**, 572 (2011).
21. F. Sebesta and V. Stefura, "Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **140**, 15 (1990).
22. T. J. Tranter, R. S. Herbst, T. A. Todd, A. L. Olson, and H. B. Eldredge, "Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of ^{137}Cs from acidic nuclear waste solutions", *Adv. Environ. Res.*, **6**, 107 (2002).
23. T. A. Todd, N. R. Mann, T. J. Tranter, F. Sebesta, J. John, and A. Motl, "Cesium adsorption from concentrated acidic tank wastes using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbents", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **254**, 47 (2002).
24. Y. Park, Y. C. Lee, W. S. Shin, and S. J. Choi, "Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN)", *Chem. Eng. J.*, **162**, 685 (2010).
25. Y. Park, W. S. Shin, and S. J. Choi, "Ammonium salt of heteropoly acid immobilized on mesoporous silica (SBA-15): An efficient ion exchanger for cesium ion", *Chem. Eng. J.*, **220**, 204 (2013).
26. O. Kutow, W. L. Thayer, J. Tigner, S. Sourirajan, and G. K. Dhawan, "Tubular cellulose acetate reverse osmosis membranes for treatment of oily wastewaters", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 354 (1981).
27. D. J. Kim, W. M. Choi, and S. Y. Nam, "Research and development trend of pertraction process using membrane", *Membr. J.*, **22**, 381 (2012).
28. I. Smiciklas, I. Dimovic, and M. Mitric, "Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite", *Water Res.*, **40**, 2267 (2006).
29. B. Come and N. A. Chapman, "Natural analogues in radioactive waste disposal", pp. 165-286, Graham & Trotman, Norwell (1987).
30. V. K. Bityukov and P. A. Vadim, "Absorption coefficient of molten aluminum oxide in semi-transparent spectral range", *Appl. Phys. Res.*, **5**, 51 (2013).
31. H. Bach and N. Norbert, "The properties of optical glass", pp. 297-308, Springer, Berlin (1998).
32. P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, and G. Wang, "Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology", *Water Res.*, **42**, 2605 (2008).
33. G. T. Lee, W. I. Cho, and B. W. Cho, "Characteristics of capacitive deionization process using carbon aerogel composite electrodes", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **2**, 77 (2005).
34. P. M. Biesheuvel and A. V. D. Wal, "Membrane capacitive deionization", *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).
35. H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, "Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibers electrodes and ion-exchange membranes", *Water Res.*, **42**, 4923 (2008).
36. Y. J. Kim, J. H. Kim, and J. H. Choi, "Selective removal of nitrate ions by controlling the applied current in membrane capacitive deionization (MCDI)", *J. Membrane Sci.*, **429**, 52 (2013).
37. J. Y. Lee, S. J. Seo, S. H. Yun, and S. H. Moon, "Preparation of ion exchanger electrodes for advanced membrane capacitive deionization (MCDI)", *Water Res.*, **45**, 5375 (2011).
38. N. S. Kwak, J. S. Koo, T. S. Hwang, and E. M. Choi, "Synthesis and electrical properties of NaSS-MAA-MMA cation exchange membranes for membrane capacitive deionization (MCDI)", *Desalination*, **285**, 138 (2012).
39. J. S. Kim, J. H. Jeong, and J. W. Rhim, "Perfor-

- mance study of membrane capacitive deionization process applied by perfluoropolymer and aminated poly(ether imide) ion exchange membranes”, *Membr. J.*, **25**, 60 (2015).
40. W. S. Shin, Y. J. Park, C. R. Kim, and S. J. Choi, “Sorptive removal of radionuclides (cobalt, strontium and cesium) using AMP/IO-PAN composites”, *J. of Nucl. Fuel Cycle and Waste Technol.*, **11**, 259 (2013).
 41. J. G. Jacangelo, J.-M. Iainé, E. W. Cummings, A. Deutschmann, J. Mallevalle, and M. R. Wiesner, “Evaluation of ultrafiltration membrane pretreatment and nanofiltration of surface waters”, pp. 900-916, AWWA Research foundation, Denver (1994).
 42. W. J. Conlon and S. A. McClellan, “Membrane softening: A treatment process comes of age”, *J. Am. Water Works Assoc.*, **81**, 48 (1989).
 43. J. S. Taylor, D. M. Thompson, and J. K. Carswell, “Applying membrane processes to groundwater sources for trihalomethane precursor control”, *J. Am. Water Works Assoc.* **79**, 72 (1987).
 44. S. F. March and D. Gordon, “New bifunctional cationic-exchange resins for nuclear waste treatment”, *React. Funct. Polym.*, **35**, 75 (1997).
 45. N. J. Bridger, C. P. Jones, and M. D. Neville, “Electrochemical ion exchange”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **50**, 469 (1991).
 46. A. B. Bocarsly and S. Sinha, “Chemically derivatized nickel surface: Synthesis of a new class of stable electrode interfaces”, *J. Electroanal. Chem. Interfacial electrochem.*, **137**, 157 (1982).
 47. T. D. Clarke and C. M. Wai, “Selective removal of cesium from acid solutions with immobilized copper ferrocyanide”, *Anal. Chem.*, **70**, 3708 (1998).
 48. K. M. Jei, “Preparation of PAN-zeolite 4A composite ion exchanger and its uptake behavior for Sr and Cs ions in acid solution”, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 838 (2002).
 49. H. Strathmann, “Selective removal of heavy metal ions from aqueous solutions by diafiltration of macromolecular complexes”, *Sep. Sci. Technol.*, **15**, 1135 (1980).
 50. J. S. Shin, “The method of layer isolation - absorption for removal of waste liquid on radioactivity and filtration system using that of”, KR-A-0001925, January 6 (2006).
 51. H. H. Park, “Process of radioactive liquid waste”, KR-A-0077088, September 4 (2004).
 52. Y. S. Shin, S. J. Choi, Y. J. Park, and Marbine, “A method for preparing absorbents for treatment radioactive wastewater and a method for treating radioactive wastewater using them”, KR-A-0113191, October 21 (2010).
 53. H. L. Lee, J. S. Park, I. H. Kwon, and J. K. Seo, “Treatment Method for radioactive contaminated water and treatment device”, KR-A-0042067, April 7 (2014).
 54. A. T. Christopher, E. M. Wayne, and M. J. Mitchell, “Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons”, *Carbon N. Y.*, **37**, 1207 (1999).
 55. C. P. Huang, H. W. Wang, and P. C. Chiu, “Nitrate reduction by metallic iron”, *Water Res.*, **32**, 2257 (1998).
 56. K. W. Lee, J. K. Moon, B. Y. Min, and K. S. Yoon, “Portable radioactive waste treatment equipment”, KR-A-0047424, April 22 (2014).
 57. D. C. Jang and C. S. Ahn, “Method for pre-conditioning waste liquid and centrifugal separator used in the method”, KR-A-0139781, December 8 (2014).
 58. Hitachi, Ltd., “Radioactive waste liquid treatment method and radioactive waste liquid treatment apparatus”, JP Patent 25,156,130, August 15 (2013).
 59. Hitachi, Ltd., “Treatment apparatus and treatment method of decontamination waste liquid”, JP Patent 25,186,025, September 19 (2013).
 60. J. H. Lee, “Method and system for laundry liquid radwaste treatment using reverse osmosis membrane and UV/peroxide photolysis oxidation processes”, KR-A-0073685, December 5 (2000).
 61. S. C. Park and H. Y. Yang, “Combined CDI and EDI system for liquid radioactive waste treatment”,

- KR-A-0069878, June 24 (2015).
62. E. D. Hwang, K. W. Lee, K. H. Choo, S. J. Choi, S. H. Kim, and C. H. Lee, "Effect of precipitation and complexation on nanofiltration of strontium containing nuclear wastewater", *Desalination*, **147**, 289 (2002).
 63. K. K. Mihama, "Radioactive contamination water processing system, barge type radioactive contamination water processing facility, radioactive contamination water processing method, and on-barge radioactive contamination water processing method", JP Patent 24,225,755, November 15 (2012).
 64. Power reactor & nuclear fuel Dev. Corp. Fuji Elec. CO. LTD., "Method for processing radioactive waste liquid", JP Patent 04,274,709, October 14 (1994).
 65. Corp. Taiheiyo Cement, "Contaminated water processing method and processing unit", JP Patent 27,090,282, May 11 (2015).
 66. Co. Ltd. Kobelco eco-solution, "Water treatment method and water treatment facility", JP Patent 25,096,697, May 20 (2013).
 67. Co. Ltd. Toshiba, "Radioactive waste liquid processing device", JP Patent 10,062,595, March 6 (1998).
 68. Nippon Atom. Ind. Group Co. Ltd., "Treatment of chemical decontamination waste liquid", JP Patent 01,196,599, August 8 (1989).
 69. Corp. Organo, "Method and device for treating radioactive substance-containing effluent", JP Patent 20,064,703, March 21 (2008).
 70. H. Y. Zhu, Y. Lan, and X. P. Gao, "Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6730 (2005).
 71. I. H. Hwang and Y. H. Hong, "Method and apparatus for disposing radioactive waste water", KR-B-0085412, August 3 (2012).