2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

방사성 유기폐액 관리

Management of Radioactive Organic Liquid Waste

o안섬진. 이영희. 김태국. 이강무. 손종식
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

1978 년부터 2003 년까지 한국원자력연구소에서 발생된 방사성 유기폐액은 유기함유량이 많은 폐기물이 8 m^3, 유기물의 함유량이 적은 폐기물이 17m^3 이다. 이들 폐기물의 안전한 처리방안을 수립하기 위하여 연구소에서 발생된 방사성 유기폐기물을 분석하고 유기폐액의 처리에 관한 기술을 조사하였다. 방사성 유기폐기물의 처리방법은 유기성분과 함유된 방사성 핵종에 따라서 결정할 예정이다.

Abstract

The amount of radioactive organic liquid wastes generated from 1978 to 2003 in KAERI(Korea Atomic Energy Research Institute) were 8 m^3 of high organic content waste and 17 m^3 of low organic content waste respectively. Technical reviews of the radioactive organic wastes generated in KAERI and literature survey of the organic waste treatment technologies were performed in order to make plans for the safe treatment of the wastes. Treatment methods of radioactive organic wastes will be settled according to the organic component and the radionuclides included

I. 서 론

한국원자력연구소에서는 우라늄 핵연료 제조연구 시에 발생되는 TBP 등의 유기용매와 윤활유 등 기계유, 제염폐액, 기타 실험실 등에서 방사성 유기폐액이 발생된다. 연구소에서 발생된 방사성 유기폐액은 유기성분의 함유량이 많은 폐액과 함유량이 적은 폐액으로 분리하여 저장하고 있는데 2003년까지 각각 약 8m^3과 17m^3이 발생되어 저장되어있다. 이들은 주로 TBP, Dodecane, 알코올, 아세톤, 절삭유 등이 대부분이고 기타 EDTA, CCl4, Cyclohexane 등이 소량 발생되고있다. 유기폐액에 함유되어있는 방사성 핵종은 주로 우라늄이 가장 많고 Cs-137, Co-60을 포함한 기타 핵종도 많지않게 함유되어있다.

이들 유기폐액을 처리하기 위한 기술은 여러 가지가 있으나 주로 기술이 잘 개발된 소각에 의하여 처리되어왔다. 이 공정은 모든 유기폐기물을 처리할 수 있고 감용율이 매우 높기 때문에 매력적인 공정이기는 하지만 과잉의 공기를 사용하기 때문에 많은 배기체가 발생되고 유기물로부터 발생될 수 있는 부식성 배기체의 처리, 장치의 부식, 고가의 장치비와 기술의 복잡성 등의 문제가 있다. 이들 문제를 개선하기 위한 여러 가지 대체 기술들이 개발되어 왔다. 프라스마열분해, 초임계수산화 등과 같은 고온 고압을 포함하는 처리기술과 광에너지, 전기에너지, 또는 화학적 촉매를 이용하는 저온 저압에서 처리할 수 있는 기술들이 개발되고 있다.

이와 같이 지금까지 개발되어온 유기폐액의 처리에 관한 기술들을 조사 평가하였으며, 연구소에서 발생된 유기폐액의 특성들을 분석 하였다. 유기성분의 함유량이 많은 약 8m^3 의 유기폐액 중 Cs-137 등 휘발성 핵종을 제외한 우라늄이 함유된 폐액은 소각에 의해서 처리를 할 수 있을 것으로 보인다. Cs-137 등 휘발성 핵종을 함유하는 유기폐액과 약 17m^3 의 유기물의 함유량이 적은 폐액은 최근에 활발히 연구가 되고있는 저온 저압 처리기술을 이용하는 것이 좋을 것이다.

II. 연구소 유기폐액의 특성분석

한국원자력연구소에서는 우라늄핵연료 및 재료를 개발하는 과정에서 우라늄의 추출용매로서 또는 우라늄 분석 및 가공 시에 방사성 유기폐액이 발생된다. 이 유기폐액은 각 연구실에서 소량씩 발생되는데 25ℓ 폴리에틸렌 용기에 수집 포장하고 이를 다시 130ℓ 폴리에틸렌 용기에 재포장하여 저장하고 있다. 고농도 유기폐액의 경우 1978 년부터 2003 년까지 연구소에서 8,545ℓ가 발생되었다. 함유되어있는 유기물의 성분은 알코올, 아세톤 및 절삭유가 가장 많고 우라늄 추출 용매인 TBP 와 dodecane 이 그 다음으로 많으며 그 외에 cyclohexane, CCl_4, EDTA 등이 소량 함유되어있다.

8,545ℓ 유기폐액의 유기성분 및 핵종의 특성은 표 1 및 그림 1과 같다. 발생량의 92%가 알코올/아세톤, 절삭유, TBP/dodecane 등이다. 이 유기폐액은 우라늄의 정련, 핵연료의 가공 및 제조와 관련된 연구과정에서 발생된 폐기물이기 때문에 함유되어 있는 방사성 핵종이 우라늄 이다. 나머지 8%의 유기성분은 cyclohexane, CCl_4, EDTA, 세제 등이고 방사성 핵종은 핵종의 분리, 제염, 분석과정에서 발생된 것으로

Cs - 137, Co - 60을 포함하는 여러 가지 핵종이 함유되어있다.

Table 1. Properties of Radioactive Organic Wastes Generated in KAERI

성분	핵종	발생량(ℓ)	발생량%	합계	합계%
알코올/아세톤	우라늄(U)	2,117	24.77	4,016.1	47.00
	Cs - 137 외	1,420	16.62		
	Co - 60 외	223.1	2.61		
	기타	256	3.00		
절삭유	우라늄(U)	2,090	24.46	2,090	24.46
TBP/Dodecane	우라늄(U)	1,687	19.74	1,727	20.21
	Cs - 137 외	20	0.23		
	기타	20	0.23		
기타	우라늄(U)	407	4.76	712	8.33
	Cs - 137 외	70	0.82		
	Co - 60 외	20	0.23		
	기타	215	2.52		
합계	우라늄(U)	6,301	73.74	8,545.1	100
	Cs - 137 외	1,510	17.67		
	Co - 60 외	243.1	2.84		
	기타	491	5.75		

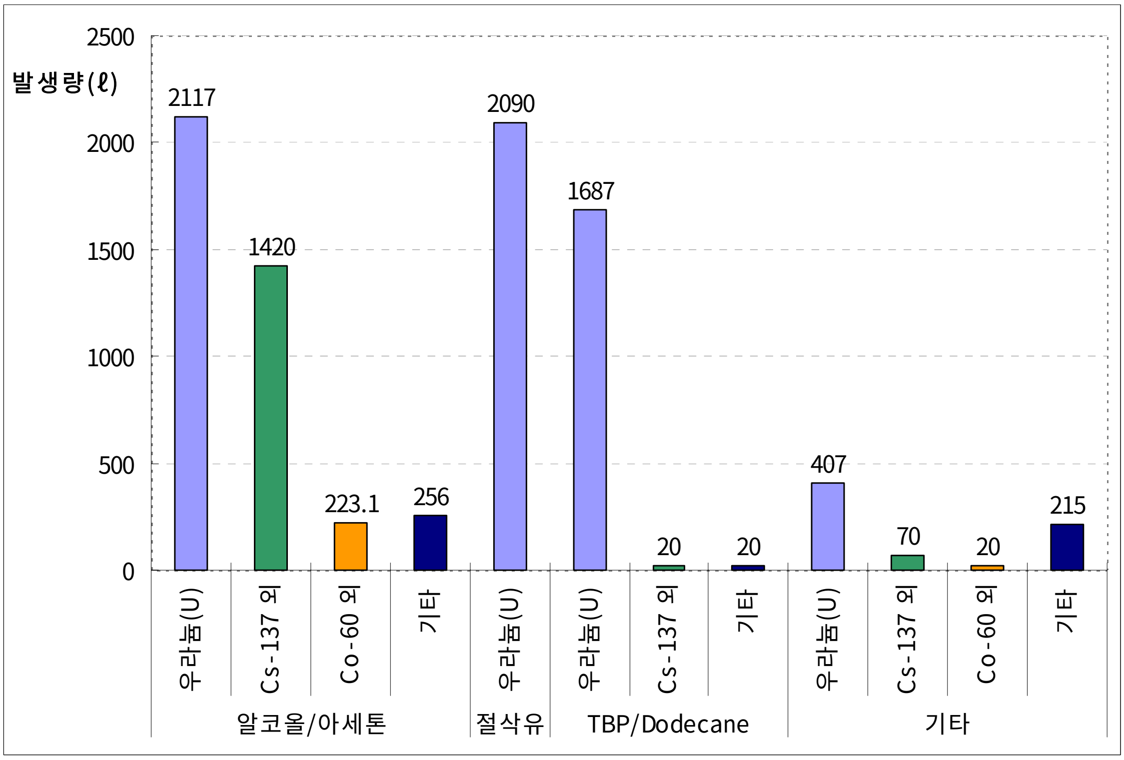


Fig. 1. Ratios of Radioactive Nuclides in Each Organic Component

유기성분을 구체적으로 보면 그림 2 에서와 같이 알코올과 아세톤을 함유하는 폐기물이 48%이고, TBP 및 dodecane 을 함유하는 폐기물 20%, 절삭유를 함유하는 폐기물 25%, 기타가 8%이다. 기타에는 cyclohexane, CCl_4, EDTA, 세제 등을 포함되어있다. 그림 3 에서와 같이 방사성 핵종별로 보면 U-235 와 U-238 을 포함하는 우라늄 폐기물이 73%, Cs-137 을 함유하는 폐기물이 18%, Co-60 함유 폐기물이 3%, 기타가 6%이다. 기타 핵종에는 Ca-45, Ra-226, I-131, H-3, Zn-65, Cr-51, Am-241, Eu-152, Np-237 등이 소량씩 포함되어있다. Cs-137 폐기물에는 Sr-85, Co-60 등이 함께 포함되어 있고 Co-60 폐기물에는 Mn-58 또는 Fe-59 가 함께 포함되어있다.

방사성 유기폐액은 1985 년에서 1995 년까지 많이 발생되었고 그 이후에는 발생량이 점차 감소하여 최근에는 발생량이 거의 없는 실정이다. 이는 1980 년대와 1990 년대에 걸쳐서 핵연료와 관련된 연구활동이 많았던 때문인 것으로 생각이 된다.

한편 이 외에 유기함유량이 매우 낮은 약 $17m^3$ 의 폐기물이 스텐레스 저장탱크에 저장되어 있는데 이 폐기물은 유기폐액에서 분류해낸 무기성 액체를 포함하는 폐기물로 알코올과 TBP 등이 함유되어있을 것으로 예측되나 정확한 성분은 알려져 있지 않다.

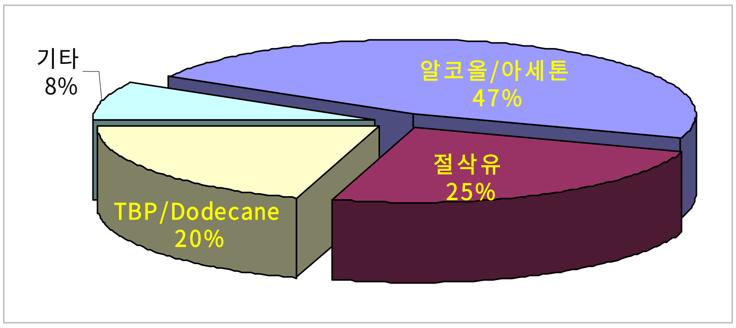


Fig. 2 Ratios of Each Organic Coponents in The Organic Waste

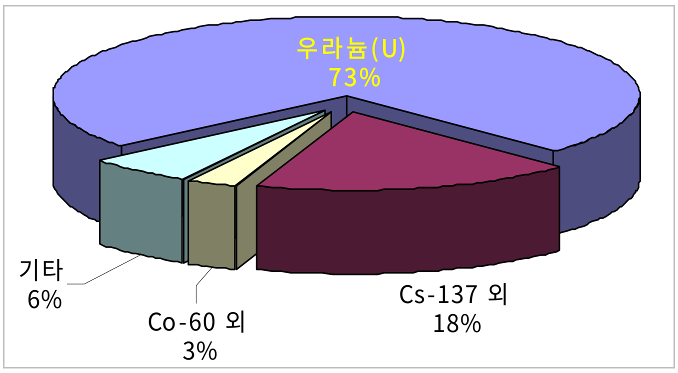


Fig. 3 Ratios of Each Radionuclide Elements in The Organic Waste

III. 방사성 유기폐액 처리기술

소각은 잘 개발된 유기폐기물 처리기술로서 폐기물을 700 1,100℃까지 가열하여 과잉의 공기로 연소시키는 공정이다. 과잉의 공기를 사용하기 때문에 많은 배기체가 발생되고 이 배기체를 처리하기 위한 장치 또한 커지게된다. 이와 같이 배기체 처리의 문제점이나 기술적인 어려움 등의 문제에도 불구하고 거의 완벽한 분해효율 때문에 가장 많이 사용되어 왔다. 이 때문에 처리기술 또한 가장 많이 알려지기도 하였다. 따라서 많이 알려진 소각기술 외에 소각기술의 대안으로서 개발되고 있는 기술들을 검토해보았다.

1. 광화학분해

광화학분해는 일반 음용수 중의 유기성분이나 환경폐기물의 침출수, 또는 산업폐기물 중에 함유된 유기폐기물 등 비방사성 유기폐액의 처리분야에서 많은 연구가 진행되고 있다. 자외선으로 과산화수소나 오존을 광분해하여 수산화 라디칼(OH•)을 생성시키거나 광 촉매를 이용하여 H_2O를 분해하여 수산화 라디칼(OH•)을 생성시키고 이 라디칼이 수용액에서 유기물을 산화하여 CO_2, H_2O 등 비독성 무기물로 변환시킨다.

UV/Ozone

오존용액을 광분해하면 직접 수산화 라디칼이 생성되거나 과산화수소가 생성된다.

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow O_2 + H_2O_2$$
$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow O_2 + 2OH\cdot$$

이 과산화수소는 광 분해되어 수산화 라디칼로 되기도 하고 또는 해리되어 HO_2^-가 생성된다. 과산화수소의 탈수소화된 형태인 HO_2^-는 오존과 반응하여 ozonide(O_3^-)를 생성하고 ozonide 는 수소이온과 반응하여 HO_3로 된 다음 수산화 라디칼(OH·)이 생성되는 일련의 반응이 일어난다. 오존의 광분해에 의하여 과산화수소가 생성되는 반응을 포함하는 일련의 반응은 다음과 같다[23].

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\cdot$$
$$H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+ \qquad Ka = 10^{-11.6}$$
$$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_3^- + HO_2\cdot$$
$$HO_2 \rightleftarrows O_2^- + H^+$$
$$O_3 + O_2^- \rightarrow O_3^- + O_2$$
$$O_3^- + H^+ \rightleftarrows HO_3$$
$$HO_3 \rightarrow OH\cdot + O_2$$

$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$
$OH\cdot + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2\cdot$
$2OH\cdot \rightarrow H_2O_2$
$2HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$
$H_2O + HO_2\cdot + O_2^- \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$

오존만을 이용하는 상업적인 시설은 드물고 대부분은 H_2O_2 의 광분해 또는 H_2O_2 와 O_3 를 병용하여 이용하고 있다. H_2O_2 에 의한 자외선의 최대 흡수는 220nm 에서 일어나며 254nm 에서는 흡광계수가 낮기 때문에 충분한 라디칼을 얻기 위해서는 고농도의 H_2O_2 가 필요하다. O_3 의 자외선분해는 O_3 의 분자 흡광계수가 254nm 에서 H_2O_2 의 170 배이기 때문에 이 램프에서 그 같은 제한을 갖지 않는다. 그러나 물에서 수산화 라디칼을 생성할 수 있는 오존의 용해도 상한선은 70ppm 밖에 안된다. 이와 같이 산화제의 용해도 및 수산화 라디칼 생성의 한계 때문에 높은 농도의 유기물을 포함하는 폐기물에는 실용적이지 못하다.

UV/H_2O_2

UV/H_2O_2 공정은 산화제로서 O_3 를 사용할 때 O_3 의 낮은 용해도로 인한 OH 라디칼 생성의 한계성에 비하여 H_2O_2 는 물에서의 용해도가 매우 크다는 장점을 가지고 있다. H_2O_2 는 다음과 같은 반응을 포함한 메커니즘으로 OH 라디칼을 생성한다고 할 수 있다.

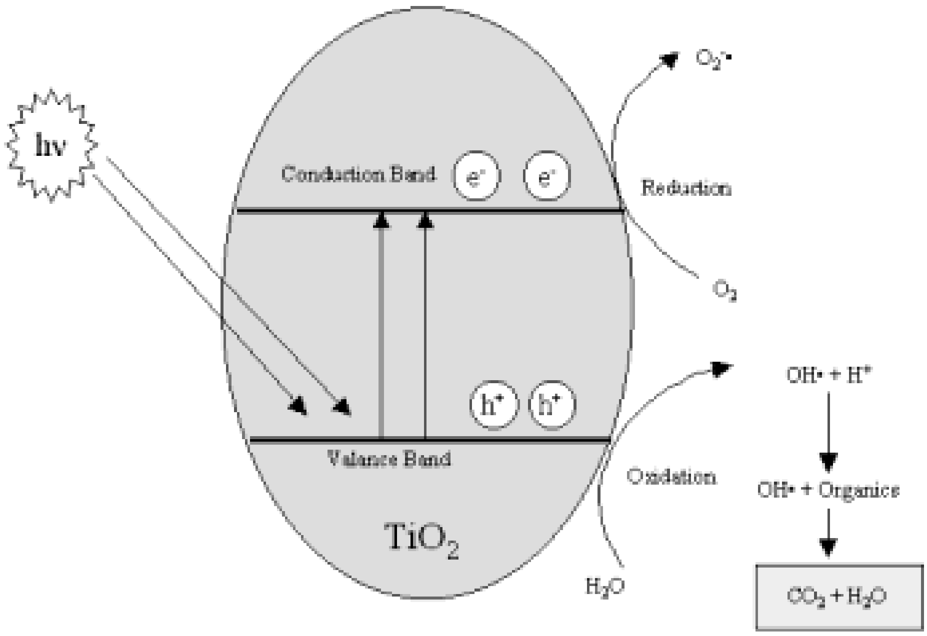
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow H^+ + HO_2^-$
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow H_2 + O_2$
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow H_2O + O$
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\cdot$

위에서 세 번째까지 반응의 양자수율(quantum yield)은 0.01 미만으로 매우 작은 반면에 2 분자의 OH 라디칼을 생성하는 반응의 양자수율은 1 에 가깝기 때문에 OH 라디칼이 많이 생성될 수 있다. 유기물질은 UV 조사에 의해 직접 광분해 되거나 유기 라디칼과 같이 활성화된 중간 생성물로 전환되며, 이것들은 OH 라디칼에 의해서 계속적으로 산화되어 최종적으로 CO_2 와 H_2O 로 분해된다. UV 에 의한 H_2O_2 의 분해는 H_2O_2 의 몰흡광계수(19.6 $M^{-1}cm^{-1}$)가 O_3 의 몰흡광계수(3,000 $M^{-1}cm^{-1}$)보다 훨신 적기 때문에 광 흡수에 있어서는 O_3 의 경우보다 훨씬 덜 효과적이다.

UV/TiO_2

액체시스템에서는 충분한 OH· 이용될 수 있다면 많은 유기화합물의 무기화가 가능하다. UV/O_3, UV/H_2O_2 계에서는 OH·의 양이 10^{-12} M 이하로 생성되지만

TiO_2 의 분말이 포함된 용액에서 UV 를 조사하면 10^{-9} 정도의 OH·가 생성된다. 파장 400 nm. 이하의 광으로 물에 있는 TiO_2 를 조사하면 TIO_2 는 광을 흡수하여 여기되고, 전자는 Valance Band 에서 Conduction Band 로 이동하여 전자-정공 쌍(electron-hole pair)이 생성되고, conduction band(e^-_{cb})에서는 과잉의 전자가 valance band(h^+_{vb})에서는 positive hole 이 생성된다.



Valance Band 에서는 이 hole 이 흡착된 H_2O 또는 표면의 OH^- 기와 반응하여 OH·를 생성시킨다.

$h^+_{vb} + H_2O(ads.) \rightarrow OH\cdot + H^+$
$h^+_{vb} + OH^-(sur.) \rightarrow OH\cdot$

Conduction band 에서의 과잉의 전자는 산소분자와 반응하여 초산화물을 생성시키고 H_2O 와 반응하여 OH·를 더 생성시킨다.

$e^-_{cb} + O_2 \rightarrow O_2^-$
$2O_2^- + H_2O \rightarrow 2OH\cdot + 2OH^- + O_2$

이와 같이 UV 산화 공정의 효율은 산화티타늄 촉매를 첨가하여 증가될 수 있다. TiO_2 를 광 촉매로 사용했을 때 한가지 문제점은 "electron - hole"의 재결합이다. 효과적인 전자수용체가 없으면 이 공정은 매우 효과적이다. 더 높은 농도의 유기물이나 분해되기 어려운 오염물에 대해서는 "electron hole"의 재결합을 방지하고 반응을 촉진시키기 위하여 과산화수소, 오존, ammonium persulfate, 브롬산칼륨과 같이 전자수용체인 첨가물이 소량(0.003 M)으로 첨가될 수 있다.

positive hole 에 의한 물의 산화에 의해서 OH·가 생성되어 용액내의 유기물질이 산화되는 외에 Conduction Band 에서 환원제인 전자가 반도체 표면에서 산화성 화합물과 반응할 수 있다(예, Hg^{2+} + $2e^{-}$ → Hg^{0}). 용액내에 용해된 금속은 Conduction Band 에서 TiO_2 표면에 석출되는데 유기폐액 내에 용해된 금속이 있을 경우 산화와 환원공정 사이의 상승효과가 있는 것으로 입증되었다. 양의 원자가 상태에서 용해된 금속은 환원이 되어서 광 촉매의 표면에 석출되고 동시에 산화가 일어나서 전기적 중성이 유지된다. 결국 유기물은 광 촉매 산화에 의해서 분해되고 금속은 환원되어 제거된다.

2. Fenton 산화

Fenton 화학은 Fenton 에 의해서 1894 년 처음으로 발견된 H_2O_2 와 Fe^{2+}염 혼합물의 강력한 산화특성을 이용하는 잘 알려진 공정으로서 과산화수소가 Fe^{2+}의 촉매에 의해서 매우 활성인 수산화 라디칼을 생성하는 연쇄 자유 라디칼 반응이다. 과산화수소와 제일철 황산염의 반응은 다음과 같다.

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + OH\cdot$
$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HOO\cdot$
$HOO\cdot + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + OH\cdot$
$OH\cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow H^{+} + Fe^{2+} + HOO\cdot$
$Fe^{3+} + HOO\cdot \rightarrow Fe^{2+}\ O_2 + H^{+}$

유기물은 OH·에 의해서 산화되어 결국 CO_2와 H_2O로 된다.

$OH\cdot + \text{organics} \rightarrow CO_2 + H_2O$

이 공정은 폐기물의 pH 가 3 - 5 에서 가장 효과가 있으며 pH 가 너무 높으면 Fe 가 $Fe(OH)_3$로 침전하고 H_2O_2가 물과 산소로 분해된다.
유기물의 농도에 관계없이 반응이 진행되기 위한 Fe 의 최소농도는 3 - 15 mg/ℓ 이다. Fe : H_2O_2 의 비율은 1 : 5 - 25 wt/wt 이고 철의 농도가 <25 - 50 mg/ℓ이면 반응시간이 오래 걸릴 수 있다(10 - 24 시간)..
온도가 증가하면 반응속도가 증가하지만 온도가 40 - 50℃이상이 되면 H_2O_2 가 물과 산소로 분해되는 속도가 증가하기 때문에 H_2O_2 의 효과가 감소한다. 대부분의 상업적인 적용온도는 20 - 40℃이다.
이 방법은 처리할 수 있는 폐기물의 범위가 넓지만 슬러지($Fe(OH)_3$)가 생성되는 것이 단점이다. 이 방법에 UV 공정을 혼합한 복합공정을 이용할 수도 있다.
이상과 같이 자외선 광을 이용하는 유기물 분해방법은 그 처리효율이 낮아서 음용수와 같은 주로 유기물의 농도가 낮은 용액의 처리에 이용 되고 있고

화학촉매를 이용하거나 이와 함께 자외선이나 다른 방법을 혼합한 복합처리방법을 이용하면 그 효율을 높일 수가 있다.

3. 전기화학 산화

미국과 영국에서는 기초연구를 거쳐서 파일럿규모의 시험이 수행되고 있고 그 외에 프랑스, 독일, 일본 등에서 연구가 진행되고 있다. 이 공정은 질산 또는 황산의 전해질 내에서 Ag(II), Co(III), Fe(III) 및 Ce(IV)와 같은 강한 산화성 양이온을 매개체로 하여 전기분해를 이용하여 유기물을 분해하는 것이다.

전해질 용액을 $AgNO_3$ 와 HNO_3 로 하고 Ag(II)를 촉매로 하는 전기화학 산화공정에서 양극에서는 Ag(II)가 물과 반응하여 OH 라디칼이 생성되어 이 라디칼이 양극에 공급되는 유기물을 산화시킨다.

- 양극(백금)

$Ag^{+} \rightarrow Ag^{2+} + e^{-}$ (산화됨)
$2Ag^{2+} + H_2O \rightarrow 2Ag^{+} + 2H^{+} + OH\cdot$
$Organics + OH\cdot \rightarrow CO_2 + CO + H_2O + Inorganics$

음극에서는 질산이 재생된다.

- 음극(스텐레스)

$NO_3^{-} + 3H^{-} + 2e^{-} \rightarrow HNO_2 + H_2O$ (환원됨)
$2HNO_2 + O_2 \rightarrow 2HNO_3$ (재생기에서 산화 재사용)

이 공정의 장점은 산업공정에서 경험이 많고 광범위한 유기물을 처리할 수 있다는 것이며 단점은 기술이 복잡하고 처리비용이 많이 든다는 것이다.

4. 습식 공기 산화

상업화된 공정으로서 산업폐수 및 유해 유기 및 무기화합물을 포함하는 슬러지의 처리를 위하여 벤취규모, 파일럿규모 및 실제규모로 적용이 되어 왔다. 이 공정은 산소(또는 공기)와 희박한 농도의 유기물과 물의 혼합물이 150 325℃의 온도와 300 3,000 psi의 압력에서 유기물을 분해 시키는 공정이다.

유기물 및 무기물의 산화정도는 반응온도와 체류시간의 함수이며 보통 15 60분 내에 많은 오염물이 95 99%까지 분해된다. 난분해성 유기물인 PCB와 같은 염화 방향족들은 60분내에 약 70% 까지 분해된다.

장점은 장치의 부피가 작고 독성 기체가 발생되지 않는 것이며 단점은 완전분해가 안

되기 때문에 후 처리가 필요하다는 것이다.

5. 초음파 산화

초음파 에너지를 이용하여 유기물을 분해하는 공정으로 미국특허에 의하면 PCB로 오염된 oil 및 토양의 처리에서 분해효율이 60 90%이상이라고 발표되었다.

이 공정은 벤치 규모에서 실증된 새로운 기술로서 현재 상업적으로 이용하는 시설은 없지만 유해 및 혼성 폐기물의 처리에 중요한 가능성을 지니고 있기 때문에 광범위한 연구개발이 필요하다.

6. 프라스마 열분해

이 기술은 실제로 상업화가 되고 있고 판매가 되고 있다. 이 장치는 5,000 15,000℃ 범위 온도의 열프라스마를 형성하는 저압 기체를 이온화 하는 전기 아크를 발생시킨다. 액체폐기물은 이 프라스마 아크가 발생되는 곳에 주입되어 원소성분으로 분해된다. 이 원자는 반응실로 들어가서 냉각되면서 비 독성 기체로 된다.

분해효율은 99.9999% 이상으로서 이 시스템은 유기액체만 처리할 수 있다

7. 초임계수산화

폐기물 처리에의 적용은 1980년대 초에 개념화 되어 많은 연구가 진행되고 있다. 초임계수산화는 물의 임계점인 374℃, 22 MPa 이상의 온도 및 압력에서, 높은 농도의 물의 존재 하에서 유기 폐기물을 산화 시키는 기술이다. 실제로 산화는 400 650℃, 25.3 MPa에서 수행된다

습식산화와는 달리 산소와 대부분의 유기화합물은 초임계 유체와 완전히 혼합될 수 있기 때문에 두 가지 또는 그 이상의 상(phase)사이의 반응과 관련된 물질전달 및 혼합의 문제점이 없어지게 된다.

분해효율은 반응기의 온도와 체류시간의 함수이며 온도 600 650℃, 체류시간 5초에서의 분해효율은 99.9999% 이상이다. 장점은 분해효율이 우수하고 완전히 산화되기 때문에 배출기체의 보조처리가 필요 없다. 단점은 고온고압의 고비용 기술이며 고압으로 인한 방사선 안전에 어려움이 있다.

8. 스팀 개질

유기폐기물을 과열증기와 반응시켜서 유기물을 분해 시키는 공정으로 합성가스를 만드는데 사용된다.

이 공정은 두 단계를 거친다: 1단계에서는 폐기물이 열분해 되고 높은 온도(300 800℃)에서 스팀에 노출됨으로서 휘발하고, 휘발된 물질은 2단계에서 1,200℃ 까지의 높은 온도에서 스팀과 더 반응하여 합성가스로 된다. 대부분의 염화 유기화합물의 분해 효율은 99% 이상이다

스팀개질은 과열증기를 사용하고 연소공정이 아니기 때문에 연료와 공기 또는 산소를 필요로 하지 않는다. 기체계통에 촉매 산화장치를 사용하면 대부분의 유기 부 생성물을

분해 시킬 수가 있다. 그러나 전력 사용량이 많아서 1 ton의 폐기물을 처리하는데 335 kW의 전력이 사용된다

9. 기타

이 외에도 전자가속기에서 생성된 고 에너지의 전자를 이용해서 유기물을 분해 시키는 전자beam 산화와 X-선 또는 γ-선을 이용하는 방법이 있는데 장치비가 고가이기 때문에 상업적으로 이용하는 시설은 없다.

이상의 유기폐액 처리기술에 대한 특성을 요약하면 표 2와 같다.

Table 2. Summary of Organic Waste Treatment Technologies

공 정	온도/압력	처리효율	장단점	실용화
광화학산화	40℃이하, 상압	99%	- 장치간단, 비용저렴 - 낮은 농도의 유기물 에 국한	상용화
Fenton 산화	20 40℃ 상압	99%	- 장치간단, 비용저렴 - 슬러지 발생	상용화
전기화학산화	80℃ 이하 상압	99.99%	- 효율 우수 - 처리비용 과다 - 기술의 복잡성	파일럿규모
습식공기산화	150 325℃ 300 3,000psi	95 99% 난분해성:70% (PCB 등)	- 장치가 소형 - 독성기체 발생 안됨 - 후처리 필요 - 10%이하의 유기폐액에 적용	상용화
초음파산화	상온, 상압	60 90%	- 장치 간단 - 처리효율이 낮음	연구단계
프라스마열분해	고온	99.9999%	- 분해율이 우수 - 기술의 어려움	상용화
초임계수산화	400 650℃	99.9999%	- 효율 우수 - 고온,고압 - 고비용 기술	연구단계
스팀개질	1 단계:300 800℃ 2 단계:1,200℃	99%	- 고온,고압 - 기체분해장치 필요	연구단계

IV. 방사성 유기폐액 처리계획

방사성 유기액체 폐기물은 장 반감기와 단 반감기 핵종의 폐기물로 분리하여 처리를 하여야 하며 Cs - 137 과 같은 고온에서 휘발성인 핵종을 고려하여 처리를 하여야 한다.

유기폐액의 처리방법은 유기물의 성분과 함유량 및 방사성 핵종에 따라 결정될 수 있는데 연구소 유기폐액의 처리방법은 특성에 따라 표 3 과 같이 요약할 수 있을 것이다.

표에서와 같이 우라늄을 함유하고 있는 알코올, 아세톤, TBP, Dodecane, 절삭유 등은 소각처리를 하고 고온에서 휘발성인 Cs - 137 등이 함유된 유기폐액은 고온에 의한 분해처리 보다는 저온에서 분해할 수 있는 처리방법이 좋을 것이다. Cs - 137 등이 함유된 유기폐액의 처리방법은 저온처리방법 중에서 효율이 양호하면서 장치와 기술이 간단한 Fenton 산화방법이나 여기에 자외선(UV)을 혼합한 복합처리방법이 이용될 수 있을 것이다. 아세톤이나 알코올이 함유된 유기폐액은 온도를 높이거나 감압증류를 통하여 아세톤이나 알코올을 분리할 수 있으며 이렇게 분리된 유기용매는 비방사성

Table 3. Treatment Methods of Organic Waste According to the Component

유기성분	핵 종	이용가능처리기술	처리기술적용
알코올/아세톤 (4,016ℓ)	우라늄	- 소각 - 감압증류	- 소각
TBP/Dodecane (1,727ℓ)	우라늄	- 소각 - 전기화학산화 - 초임계수산화 - 프라스마산화	- 소각
절삭유(유기물 10% 이하) (2,090ℓ)	우라늄	- 소각 - 전기화학산화 - 습식공기산화 - Fenton 산화	- 소각
기타 (712ℓ) - cyclohexane, CCl_4, EDTA, 세제	Cs - 137 Co - 60 기타	- 습식공기산화 - 전기화학산화 - 초임계수산화 - 프라스마산화 - Fenton 산화	- Fenton 산화 - UV/Fenton 산화
저 유기물 함유 폐기물 ($17m^3$)	Cs - 137 Co - 60 U, 기타	- 습식공기산화 - 초임계수산화 - 자외선산화 (UV/O3/H2O2, UV/TiO2) - Fenton 산화	- 자외선산화 (UV/O3/H2O2, UV/TiO2) - Fenton 산화

유기폐액으로 일반 소각처리를 할 수 있을 것이다. TBP 와 dodecane 의 경우에도 NaCl 등과 같은 염 용액으로 역 추출하는 등으로 우라늄을 분리하여 비방사성 소각 처리하는 방법이 있을 것이다.

유기함유량이 적은 약 17m^3 의 폐액은 유기물의 함유량이 5%이하일 것으로 추정되며 저농도의 유기물처리에 적당한 광화학 또는 화학촉매를 이용하는 처리방법이 적절할 것으로 보인다.

최근에는 광 에너지 기술을 이용한 유기폐기물의 처리에 관한 연구가 국내외적으로 활발히 연구되고 있다. 이들 기술은 공정이 비교적 간단하고 처리비용이 저렴하나 직접 소각에 의한 처리보다 처리속도와 효율이 적기 때문에 이 기술은 주로 유기성분의 함유량이 적은 경우에 많이 이용된다. 그러나 화학적인 촉매 또는 다른 공정을 혼합한 복합 공정을 이용할 경우 그 처리효율을 높힐 수 있을 것으로 보인다.

V. 결과 및 기대효과

연구소에서 발생되는 방사성 유기폐액은 소량이지만 지금까지 수집되어 저장된 폐기물의 양은 처리를 해야 할 만큼 많은 양이 되었다. 이 방사성 유기폐액의 처리방안을 수립하기 위해서 유기폐액 처리기술을 조사하고 연구소에서 발생된 유기폐액에 대한 특성 분석을 하였다.

방사성 유기폐액의 처리방법은 지금까지 이용되어온 소각 처리방법의 단점을 보완하기 위한 방법으로 습식공기산화, 전기화학산화와 요즈음 환경폐기물 처리에서 각광을 받고있는 광화학을 이용한 산화방법 등이 많이 연구되고있다.

연구소에서 발생된 방사성 유기폐액의 성분은 주로 알코올/아세톤 혼합물, TBP/Dodecane 혼합물, 절삭유 등이 대부분이며 우라늄 핵종을 함유하고있다. 이들은 소각 방법을 이용하여 처리를 하는 것이 좋으며, 휘발성 핵종을 함유하거나 유기물의 함유량이 적은 폐액은 광화학이나 화학촉매를 이용하여 처리를 하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

이와 같이 유기물의 성분 또는 핵종에 따라서 처리방법을 선정하고 이들 방법에 대한 기초실험과 처리기술을 보완하여 효과적인 방사성 유기폐액의 처리방안을 확립할 예정이다.

Reference

1. Schwinkendorf, W.E., McFee, J., Nenninger,L.L., Fadullon,F.S., "Alternatives to Incineration, Technical Area Status Report", DOE/MWIP - 26, U.S.

Department of Energy, Office of Technology Development, Washington, D.C., 1995.

2. Huang, C.P., C. Dong, and Z. Tang, "Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future Hazardous Waste Treatment," Waste Management, Vol. 13, pp. 361 - 377, 1993.

3. Copa, W.M. and Gitchel, W.B., "Wet Oxidation" in Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, H.M. Freeman,ed., Mcgraw Hill Book Co., New York, 1989.

4. X. Jian, T. Wu, G. Yun, "A Study of Wet Catalytic Oxidation of Radioactive Spent Ion Exchange Resin by Hydrogen Peroxide", Nucl. Safety, Vol.37, NO.2, April - June, PP. 149 - 157, 1996

5. Surma, J.E., et al., "Catalyzed Electrochemical Oxidation (CEO) of Rocky Flats Contaminated Combustible Material,"PNL - 9974, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, August 1994.

6. Hoigne, J. and Bader, H. "The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions", Water Resources 10:377 (1976)

7. Prairie, M.R., et al., "An Investigation of TiO2 Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals," Environmental Science and Technology, Vol. 27, No.9, pp.1778 - 1782, 1993.

8. Bramlette, T.T., et al., "Destruction of DOE/DP Surrogate Wastes with Supercritical Water Oxidation Technology," SAND90 - 8229, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, November 1990.