

## 라군 슬러지 처리를 위한 질산염 폐액의 열분해

# Thermal Decomposition of Nitrate Salts Liquid Waste for the Lagoon Sludge Treatment

황두성, 오종혁, 김연구, 이규일, 최윤동, 황성태, 박진호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

본 연구는 우라늄 변환시설 내 lagoon 슬러지 처리를 위한 일련의 공정 중 발생하는 질산염 폐액의 처리를 위한 열분해 특성을 조사하였다. 질산염 폐액의 열분해 특성은 TG/DTA와 XRD를 이용하여 조사하였다. 질산염 폐액 내  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 는  $250^\circ\text{C}$ 에서 모두 분해되었으며,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 는  $550^\circ\text{C}$ 에서 분해되어  $\text{CaO}$ 로 변환되었다.  $\text{NaNO}_3$ 는  $900^\circ\text{C}$ 에서 분해되어 물과 반응이 쉬운 물질인  $\text{Na}_2\text{O}$ 로 변환되나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 안정한 화합물로 변환 가능하였다. 따라서 질산염 폐액은  $250^\circ\text{C}$ 에서 먼저  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 열분해 한 후 고체화된  $\text{NaNO}_3$ 와  $\text{CaNO}_3$ 에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 당론비로 첨가한 후  $900^\circ\text{C}$ 에서 열분해 할 경우 잔류물은  $\text{CaO}$ 와  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 로 안정한 고체폐기물로 저장 가능하였다.

### Abstract

This study investigated the thermal decomposition property of nitrate salts liquid waste which is produced in a series of the processes for the sludge treatment. Thermal decomposition property was analyzed by TG/DTA and XRD. Most ammonium nitrate in the nitrate salts liquid waste was decomposed at  $250^\circ\text{C}$  and calcium nitrate was decomposed and converted into calcium oxide at  $550^\circ\text{C}$ . Sodium nitrate was decomposed at  $700^\circ\text{C}$  and converted into sodium oxide which reacts with water easily. But sodium oxide was able to convert into a stable compound by adding alumina. Therefore, nitrate salts liquid waste can be treated by two steps as follows. First, ammonium nitrate is decomposed at  $250^\circ\text{C}$ . Second, alumina is added in residual solid sodium nitrate and calcium nitrate and these are decomposed at  $900^\circ\text{C}$ . Final residue consists of calcium oxide and  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  and can be stored stably.

### 1. 서 론

우라늄 변환시설은 중수로용  $UO_2$  분말 제조 시설로서 2001년도부터 제염 해체를 통한 변환시설 환경복원사업을 시작하였다. 변환 공정의 운전 중 발생하여 라군(lagoon)에 저장되어 있는 방사성 슬러지 폐액의 처리는 시설의 해체과정에서 매우 중요한 업무 중의 하나이다. 라군 슬러지의 주성분은  $NH_4NO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $CaCO_3$  및 U 화합물과 소량의 Fe, Mg, Al, Si 및 P 화합물로 구성되어있다[1]. 라군 슬러지의 특성과 개발되고 있는 공정 기술을 기초로 하여 그림 1과 같이 라군 슬러지 처리 공정이 제안되었다. 라군 슬러지는 탈염, 고액 분리, 건조, 우라늄 제거, 탈질 공정에 의해 처리된다. 먼저 우라늄, 질산염 및 기타 금속이온으로 구성된 슬러지에 물을 첨가하여 질산염을 용해한 후 고액 분리한다. 분리된 질산염 폐액에는 함께 용해된 미량의 우라늄이 존재하게 되므로 이를 활성탄소섬유를 이용한 전기흡착법으로 분리 제거하고 미량의 우라늄을 제거한 질산염 폐액은 열분해 등을 이용하여 탈질 처리한다. 한편 질산염 용해 후 고액 분리된 우라늄 함유 고체폐기물은 건조 후 안정화시킨다[2].

슬러지 처리를 위한 일련의 공정 중 슬러지 내 함유된 질산염을 용해한 용해액 내에 함유된 우라늄을 전기 흡착공정에서 제거한 후 약 20% 이상의 고농도 질산염 폐액이 발생한다. 본 연구에서는 이 같은 고농도 질산염 폐액을 열분해법으로 처리하고자 폐액 내 각 질산염을 대상으로 열분해 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

실험 및 열역학적 계산에 사용된 시료의 조성은 라군 슬러지를 직접 채취한 후 라군 1과 2를 혼합하여 물을 슬러지의 량에 2.5배 첨가하여 30분간 용해한 후 2.5  $\mu$ m의 ashless grade filter paper (Whatman)를 사용하여 불용해물을 분리한 후의 여과액을 사용하였으며 그 조성은 표 1과 같다. 여기서 잔류 우라늄을 제거하는 전기 흡착 공정은 거치지 않아 우라늄의 농도는 약 120 ppm으로 다소 높은 상태이나 열분해 시 우라늄의 거동을 조사하는 데는 좀 더 유리할 것으로 판단된다. 실 폐액의 열분해 특성을 조사하기 전에 폐액의 조성을 근거로 모의폐액을 제조하여 TG/DTA 및 calorimeter를 사용하여 열분해 특성을 조사하였다. 실제 폐액의 열분해 특성을 조사하기 위하여 폐액 100 g을  $NH_4NO_3$ 의 분해 온도인 250  $^{\circ}C$ 에서 5시간 동안 열분해 시킨 후 잔류물을 사용하여 각 조건에서의 열분해 특성을 TG/DTA와 XRD를 사용하여 조사하였다.

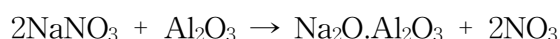
## 3. 결과 및 토의

그림 2는 실제 폐액을 250  $^{\circ}C$ 에서 분해하여 질량 변화를 측정된 결과 잔류물을 나타낸 그림으로 그 양은 초기값의 4.98 wt%로 나타났다. 이는 수분과  $NH_4NO_3$ 이 분해 되고 남은 기타 질산염의 함량을 보여주고 있으며, 그림. 3과 4는 이 같이  $NH_4NO_3$ 이 분해되고 남아있는 잔류물의 TG/DTA와 XRD 결과로  $NaNO_3$  피크만이 나타났다.  $Ca(NO_3)_2$ 의 함유된 양이 미량으로 피크가 나타나지 않았다. 여기서  $NaNO_3$ 는 약 700  $^{\circ}C$ 에서 분해되어  $Na_2O$ 가 생성된다.

그림 5는 질산염용액을 250  $^{\circ}C$ 에서 분해한 후의 잔류물을 740  $^{\circ}C$ 에서 재분해한 후의

잔류물의 TG-DTA 결과를 나타낸 것으로 NaNO<sub>3</sub>의 분해온도인 740 °C에서 열분해하였지만 계속해서 NaNO<sub>3</sub>가 분해되고 있음을 볼 수 있으며 그림 6에서 보는 바와 같이 900 °C의 온도에서 분해할 경우 NaNO<sub>3</sub>가 전량 분해되는 것으로 나타났다. 따라서 NaNO<sub>3</sub>를 분해하기 위해서는 900 °C의 온도에서 열분해 해야 할 것으로 판단된다. 그러나 그림 6의 경우 약 370 °C의 온도에서 흡열반응이 발생하면서 질량감소가 일어났다. 이는 NaNO<sub>3</sub>가 분해되고 생성된 Na<sub>2</sub>O가 수분을 흡수하면서 생성된 결정수로 예측되나 이에 대한 조사가 필요할 것 생각된다.

Na<sub>2</sub>O는 수분과 쉽게 반응하는 불안정한 물질로 이를 안정한 화합물로 만들어주어야만 하며, 실제 열분해 후 2일이 경과한 시료의 중량을 측정한 결과 약 10.8 %의 수분을 흡수한 것으로 나타났다. NaNO<sub>3</sub>는 알루미나와 다음과 같이 반응하여 안정한 화합물을 이루는 것으로 알려져 있다.



따라서 이 같은 결과를 바탕으로 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 분해한 후의 잔류물에 알루미나를 혼합하였을 경우에 대하여 열역학 계산 결과를 표 2에 나타내었다. 알루미나를 첨가한 경우 폐기물의 양은 증가하나 NaNO<sub>3</sub>의 분해온도가 약 730 °C에서 450 °C로 낮아져 에너지 소요 면에서 경제적임을 알 수 있다.

그림 7은 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물에 알루미나를 첨가하고 500 °C에서 재분해한 후 생성된 잔류물의 TG-DTA로 NaNO<sub>3</sub>의 분해피크가 계속해서 나타남을 볼 수 있다. 그러나 그림 8의 경우 재분해 온도를 900 °C로 올려 실험한 결과 더 이상의 NaNO<sub>3</sub>의 분해피크가 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이 잔류물의 XRD 패턴을 나타낸 그림 9의 결과로도 확인할 수 있다. 재열분해 후 잔류물을 구성하는 화합물은 CaO와 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 안정한 화합물로 고농도 질산염 폐액의 처리 후 안정한 형태의 폐기물로 저장 가능함을 보여주고 있다.

## 참고문헌

1. D.S. Hwang, K.I. Lee, Y.D. Choi, S.T. Hwang, and J.H. Park, "Characteristics of Lagoon Sludge Waste Generated from the Uranium Conversion Plant", J. Radioanal. and Nucl. Chem. to be published.
2. D.S. Hwang, J.H. Oh, K.I. Lee, Y.D. Choi, S.T. Hwang, and J.H. Park. "Separation of Nitrate Salts and Stabilization of Residue Solid for the Treatment of the Radioactive Sludge Waste", J. Kor. Ind. & Eng. Chem., Vol.14, No.7, p. 984 (2003).

표 1. 질산염 폐액의 조성

Compound	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	U	H <sub>2</sub> O
mol	2.475	0.447	0.079	0.0003	41.75
wt%	19.8	3.8	1.3	0.012	75.1

표 2.  $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-U-Al}_2\text{O}_3$  계의 열역학적 계산 결과

Temp., °C	$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}$	$\text{CaO}\cdot\text{UO}_3$
250	0.447	-	0.0787	-	0.0003
450	-	0.2235		0.0787	0.0003

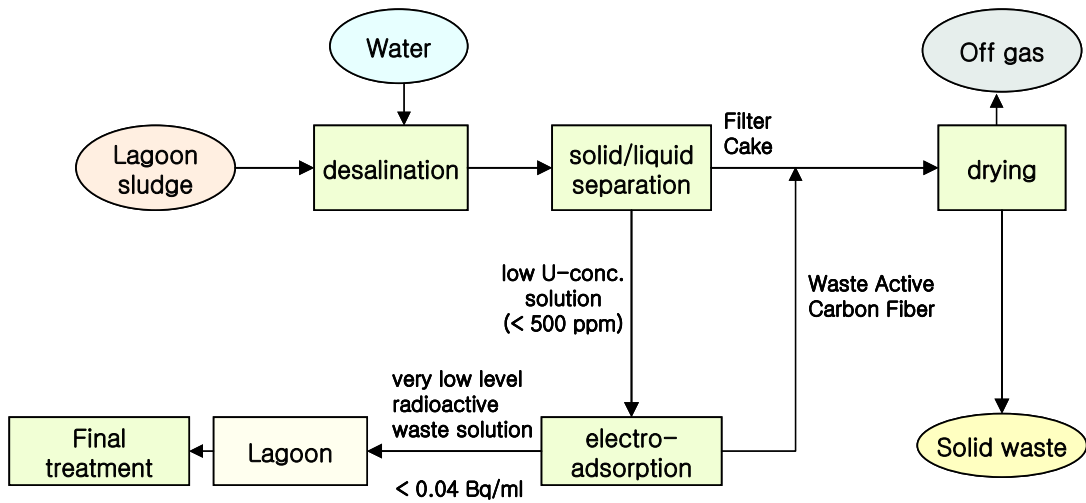


그림 1. 라군슬러지 처리 공정도



그림 2. 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물

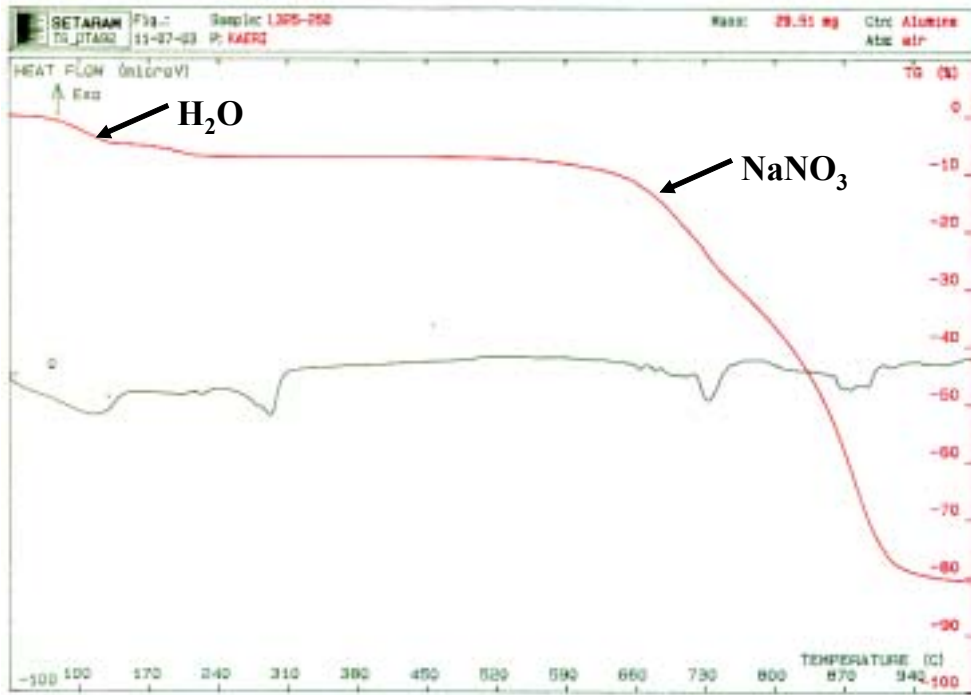


그림 3. 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물의 TG/DTA

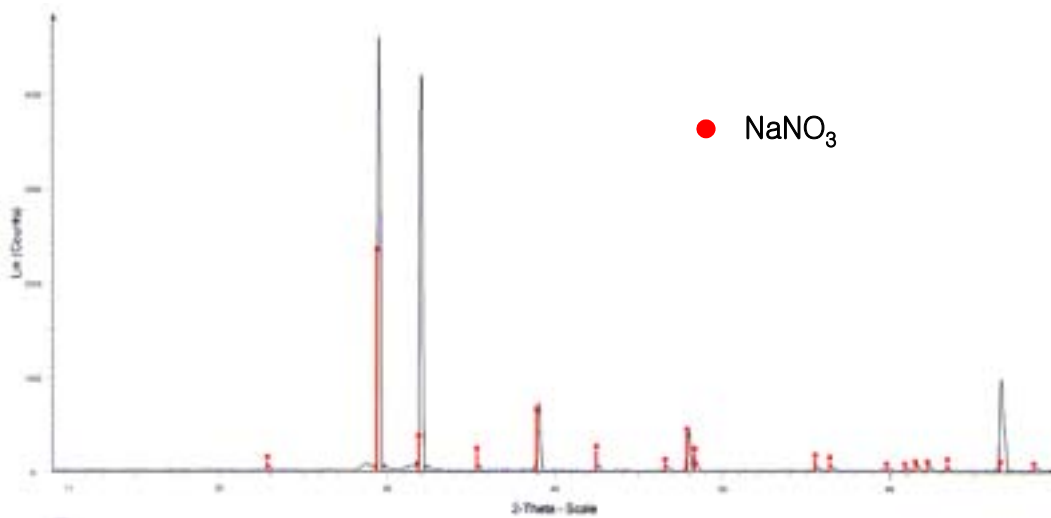


그림 4. 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물의 XRD 패턴

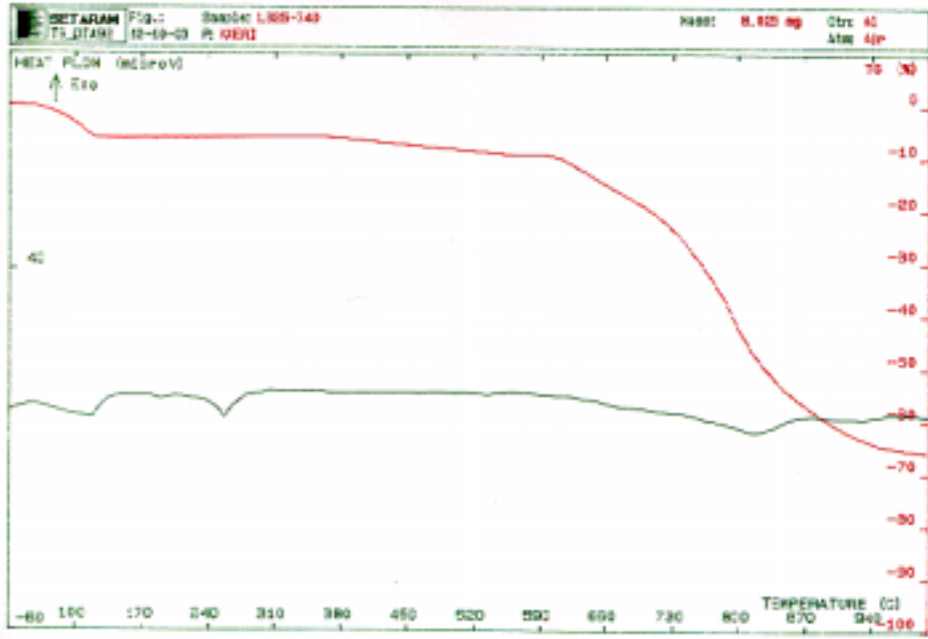


그림 5. 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물을 740 °C에서 재분해 후 잔류물의 TG-DTA

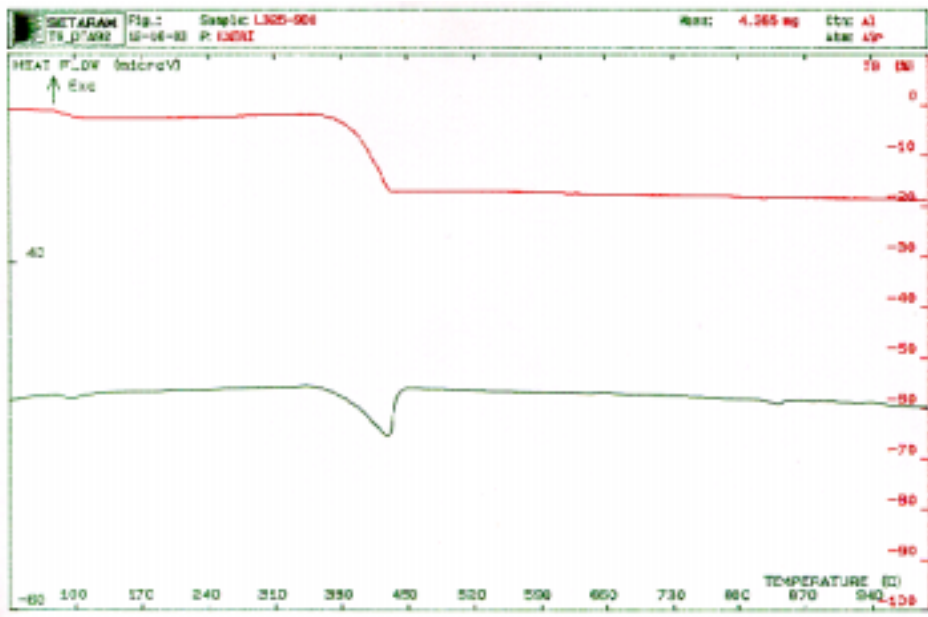


그림 6. 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물을 900 °C에서 재분해 후 잔류물의 TG-DTA



그림 7. 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물에 알루미나를 첨가하고 500 °C에서 재분해 후 잔류물의 TG-DTA

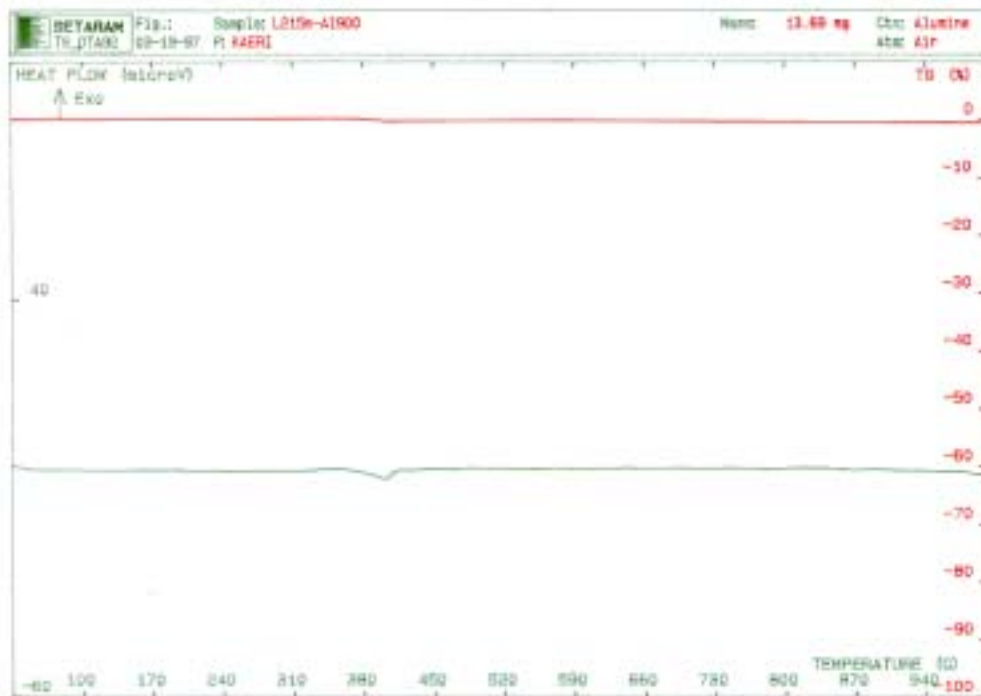


그림 8. 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물에 알루미나를 첨가하고 900 °C에서 재분해 후 잔류물의 TG-DTA

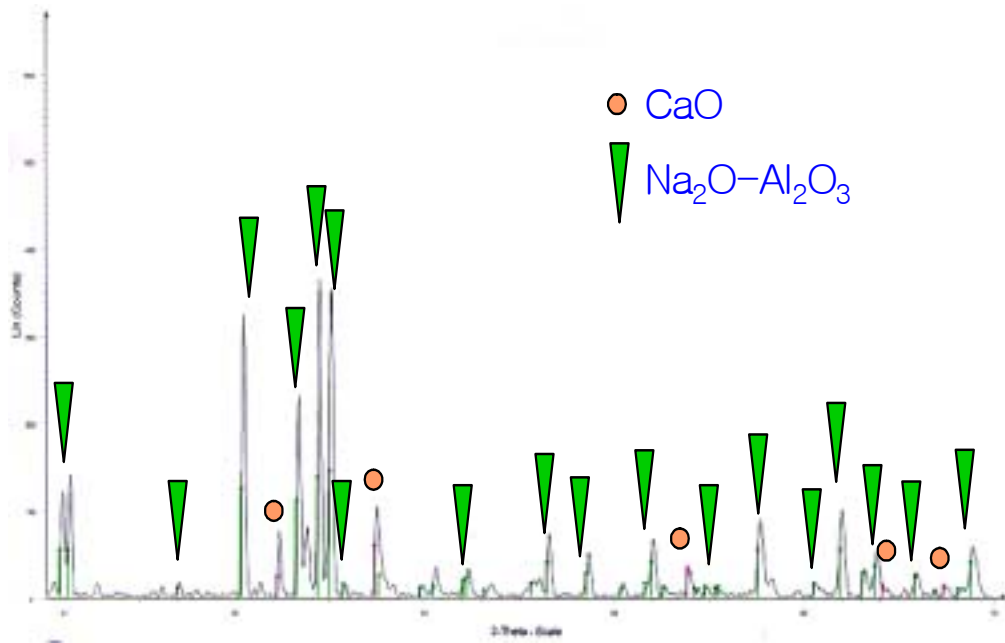


그림 9. 질산염용액을 250 °C에서 분해한 후의 잔류물에 알루미나를 첨가하고 900 °C에서 재분해 후 잔류물의 XRD 패턴