

## 라군 슬러지 내의 질산염 분리 및 잔류물의 안정화

### Separation of Nitrate Salts and Stabilization of Residue of the Lagoon Sludge

오종혁, 황두성, 이규일, 최운동, 황성태, 박진호  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

박소진  
충남대학교  
대전광역시 유성구 궁동 220

#### 요 약

본 연구에서는 우라늄 변환시설 내의 lagoon 슬러지의 처리를 위해 슬러지의 물 첨가 용해를 실시하고, 물에 의한 탈염 공정에서 질산염의 용해 특성과 탈염 후 여과에 의해 분리된 잔류 불용해물의 안정화 특성을 조사하였다. 질산염 및 우라늄의 제거공정은 물 첨가비 1.0~3.0까지 0.5의 간격으로 용해특성을 살펴보았으며, 탈염공정 이후 900°C에서 열분해한 뒤, 잔류물의 안정화 특성을 TG/DTA, XRD 분석을 통해 조사하였다. 후속공정에서의 부담을 최소화하기 위해 탈염공정의 물 첨가비는 1.5배가 가장 적당한 것으로 판단되었으며, 이때 잔류 불용해물에 존재하는 소량의 질산염들은 600°C 이상의 조건에서 분해됨을 알 수 있었다. 또한, 잔류 불용해물의 대부분을 차지하는 CaCO<sub>3</sub>는 750°C 이상에서 CaO로 분해되었다. 슬러지 내에 존재하는 우라늄 화합물은 4가의 안정한 형태인 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 변환시키기 위해서 800°C 이상의 온도에서 열분해해야 할 것이다.

#### Abstract

In this work, the dissolution property of nitrate salts in the desalination process by water and the stabilization characteristics of residue after separating nitrates in a series of the process for the sludge treatment. Desalination was carried out with the addition ratio of water of 1.0~3.0 by 0.5 and thermal decomposition was carried out at 900°C. The stabilization characteristics were analyzed by TG/DTA, and XRD. Optimum addition ratio of water was 1.5 for the task minimizing of following process, but a small quantity of nitrates remained in the residue. These were decomposed over 600°C and calcium carbonate, which was consisted mainly of residue, was decomposed into calcium oxide over 750°C. The residue have to be decomposed over 800°C to converse the uranium compound into the stable U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> of four valve.

## 1. 서론

라군(lagoon)은 우라늄 변환시설의 운전 중 발생한 모든 폐액을 수집하기 위한 인공 연못으로, 변환시설 옆에 위치해 있으며 두개로 구성되어 있으며, 저장중인 슬러지는 여러 단위공정에서 발생한 폐액의 혼합물뿐만 아니라 공장 가동 초기의 누출로 인한 시설 제염 폐액 및 조업실패로 인하여 발생한 여러 가지 폐액 등으로 인하여 매우 복잡한 조성으로 이루어져 있다. 슬러지 폐액은 현재 수분이 거의 모두 증발하고 상층은 함유물의 포화용액, 가운데는 결정형, 하층은 입자상형태의 세층으로 이루어져 있다. 그 주성분은  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  및 U 화합물과 소량의 Fe, Mg, Al, Si 및 P 화합물로 구성되어있다<sup>(1,2)</sup>. 라군 슬러지의 처리공정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 본 연구에서는 슬러지 처리를 위한 일련의 공정 중 물 용해시 물 첨가비에 따른 질산염 제거 공정에서 질산염의 용해 특성과 질산염 제거 후 고액 분리된 우라늄 함유 고체폐기물의 열분해에 따른 안정화 특성에 대하여 조사하였다.

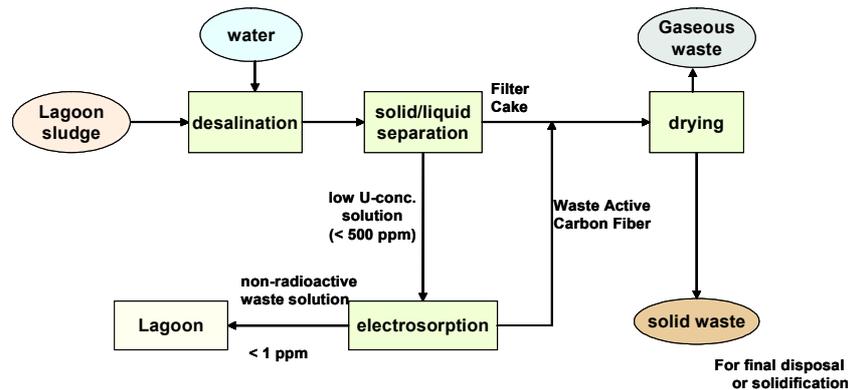


Fig. 1. Tentative flow-sheet for the lagoon sludge treatment.

## 2. 실험

실험에 사용된 시료는 라군 슬러지를 직접 채취하여 사용하였으며 그 조성을 Table 1에 나타내었다. 두 개의 라군에 저장 중인 슬러지는 각각 3개의 층으로 분포되어 있으며 라군 각 층별 조성비는 Table 1에 나타낸 바와 같다. 본 연구에서는 라군 슬러지의 처리를 개별적으로 수행하거나, 라군 1과 2를 혼합하여 처리하는 두 가지의 공정진행의 가능

성의 평가를 위해, 라군 1과 2, 그리고 라군 1과 2를 혼합한(이후 라군 3이라 표현) 시료를 제조하여 실험하였다. 슬러지 100 g에 물의 첨가비를 1.0에서 3.0의 범위에서 0.5 간격으로 변화시켜 30분 동안 용해하였다. 슬러지를 용해한 후 2.5  $\mu\text{m}$ 의 ashless grade filter paper (Whatman)를 사용하여 용해액을 불용해물로부터 분리하였다. 슬러지에 물을 일정량 첨가하여 질산염을 용해 분리한 후 잔류하는 불용해물인 우라늄 함유 고체 폐기물은 실제 공정에서 열분해하여 침출수 등에 안정한 화합물로 전환한 뒤 폐기할 것으로 계획하고 있으므로, 150°C에서 3시간 동안 건조시킨 후 TG/DTA 분석을 통해 잔류 불용해물의 열분해 특성을 평가하고, 건조된 잔류물을 900°C에서 3시간동안 열분해하여 열분해 전과 후의 TG/DTA, XRD 분석을 통해 열분해 후 잔류물의 안정성을 평가하였다.

Table 1. Chemical Composition of Radioactive Sludge Waste

Sample		wt%	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , wt%	NaNO <sub>3</sub> , wt%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , wt%	CaCO <sub>3</sub> , wt%	U, ppm
Lagoon 1	upper	19.62	61.86	28.43	2.07	-	10
	middle	17.16	68.81	25.30	0.30	-	586
	bottom	63.21	53.04	17.98	9.53	-	20,300
Lagoon 2	upper	15.38	79.84	13.82	1.77	-	<0.5
	middle	47.19	90.31	0.31	0.93	-	8
	bottom	37.42	20.17	3.14	18.94	38.11	305

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2~4는 라군 1, 2, 3(라군1, 2 혼합) 슬러지에 대한 물의 첨가량 변화에 따른 Ca, NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 및 U의 용해율을 나타낸 것이다. NaNO<sub>3</sub>와, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>는 물의 첨가비에 큰 변화는 없었지만 비교적 물 첨가비가 커질수록 제거효율은 높게 나타났으며, 약 97~99 wt%정도 제거됨을 알 수 있었다. Ca의 경우 라군 1에서는 비교적 물의 첨가비가 증가함에 따라 제거되는 양도 증가하는 경향을 보였으나, 전체적으로는 40 wt% 미만의 제거율을 보였다. 슬러지 내에서 Ca은 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>의 형태로 존재하고 있으며, 이들 중 CaCO<sub>3</sub>는 물에 잘 용해되지 않으므로 그림에서 제거된 약 40 wt% 미만의 Ca는 모두 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 제거라고 판단되지만, CO<sub>3</sub>의 양을 분석할 수 없어서 정확한 양은 계산할 수 없었다. U의 경우 라군 2에서는 검출되지 않을 정도의 미량이 존재함을 알 수 있었다. 따라서 슬러지의 건조 후 폐기물 저장 시 영향을 미치는 조해성 물질인 질산염은 대부분

물을 첨가하여 U을 함유한 잔존 고체 폐기물로부터 분리가 가능함을 알 수 있으며, 라군에 저장되어있는 슬러지를 효과적으로 용해하여 처리공정으로 이송할 수 있으며, 후속 처리공정에서의 부담을 최소화 할 수 있는 적당한 물 첨가비는 1.5배라고 판단되었다.

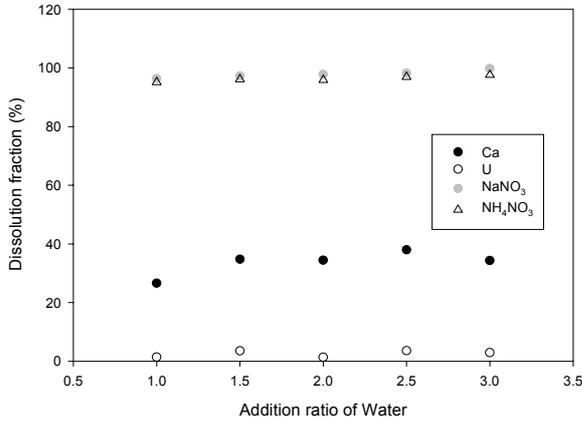


Fig. 2. Dissolution fraction from lagoon 1.

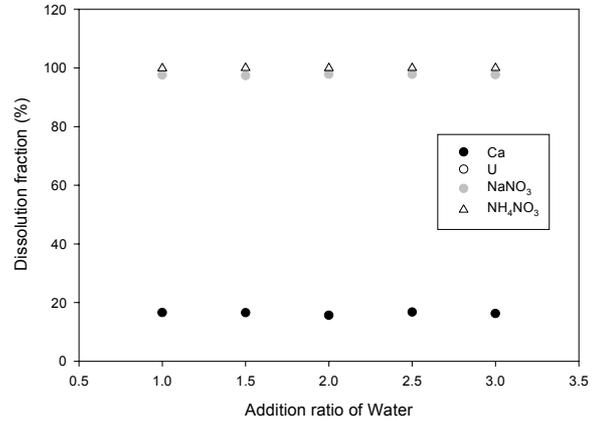


Fig. 3. Dissolution fraction from lagoon 2.

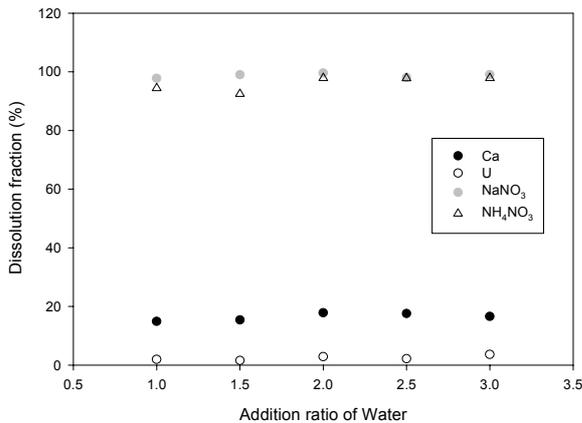
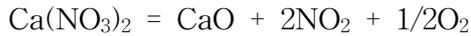


Fig. 4. Dissolution fraction from lagoon 3.

여과후 잔류물은 라군 1, 2, 3 각각 40, 6, 30 wt%의 수분 함량을 나타내었으며, 이는 라군 1 슬러지의 입도분석에서 10 wt%까지가 약 3 $\mu$ m 이하로서, 라군 2의 10 $\mu$ m와 비교할 때 상당히 작은 입자크기에 따른 영향으로 판단된다. Fig. 5에는 라군 3의 여과 잔류물의 열분해 전, 후 TG/DTA 분석을 실시한 결과를 나타내었다. 열분해는 질산염의 분해와, U의 안정화를 고려하여 900 $^{\circ}$ C에서 실시하였다. 잔류물의 열분해시 먼저 100 $^{\circ}$ C에서 수분의 증발이 일어나고, 500 $^{\circ}$ C에서 750 $^{\circ}$ C 주변에서 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>의 분해가 일어난다. 먼저 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 500 $^{\circ}$ C에서 다음과 같은 분해 기구를 통해서 일어나고<sup>(2)</sup>,



$\text{NaNO}_3$ 는 600°C에서 다음과 같은 두 단계의 반응을 거쳐 분해 된다<sup>(3,4)</sup>.



마지막으로  $\text{CaCO}_3$ 는 750°C에서 다음과 같이 분해 된다<sup>(5,6)</sup>.



열분해 전의 잔류물의 경우 500°C와 600°C 영역에서 질량감소를 보였는데, 이는 500°C 부근 영역에서  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 600°C에서  $\text{NaNO}_3$ 가 분해된 것으로 생각된다. 마지막으로 750°C에서의 큰 질량 감소는 용해과정에서 물에 용해하기 어려워 잔류물에 남은 양이 상대적으로 많은  $\text{CaCO}_3$ 의 분해에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 6에서도 역시 잔류물의 열분해 전과 후의 대부분을 차지하는 물질은  $\text{CaCO}_3$ 와, 이의 열분해 산물인 CaO 임을 XRD 패턴을 통해 알 수 있다. 900°C에서 5시간 열분해 후의 잔류물에서도 400°C 부근 영역과, 650°C 영역에서 질량감소가 일어남을 알 수 있었다. 이는 수차례의 열분해 재실험과, TG/DTA 분석 시료의 재분석을 통해서도 비슷한 영역에서 역시 소량의 질량감소가 일어남을 통해 미루어볼 때, 900°C에서 열분해한 후 상온까지의 냉각과정에서 수분의 침투로 인해 생성된 결정수의 분해와 분자내 산소의 제거가 원인인 것으로 판단되었다. 열분해한 잔류물은 결정수의 생성이 우려된다 하더라도 TG/DTA 분석을 통해 400°C 이전의 온도에서는 안정한 것임이 판명되었으므로 라군 슬러지의 물 첨가 용해를 통해 질산염을 제거한 후 용액을 처리하고, 잔류 불용해물은 900°C 열분해를 실시한 뒤 폐기물로 처리한다면 라군 슬러지를 약 80%의 감용비로 처리할 수 있었다.

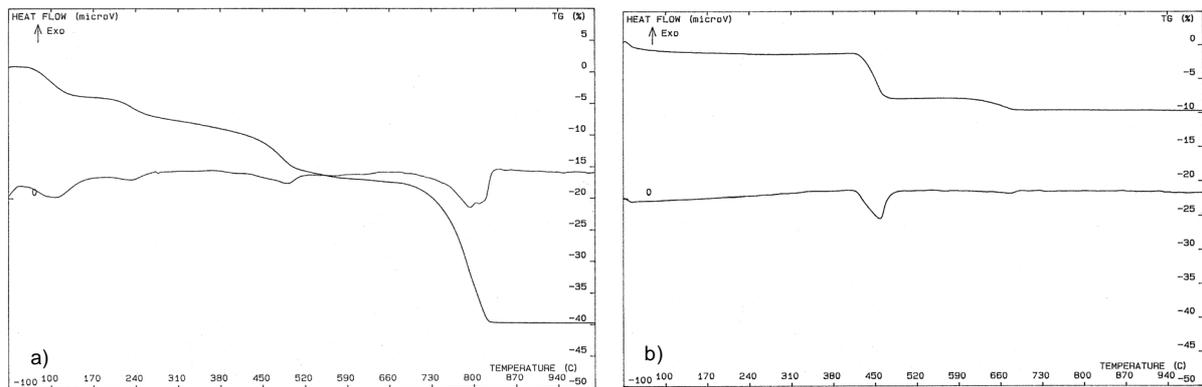


Fig. 5. TG-DTA of the a) dried, and b) decomposed residue of the lagoon 3.

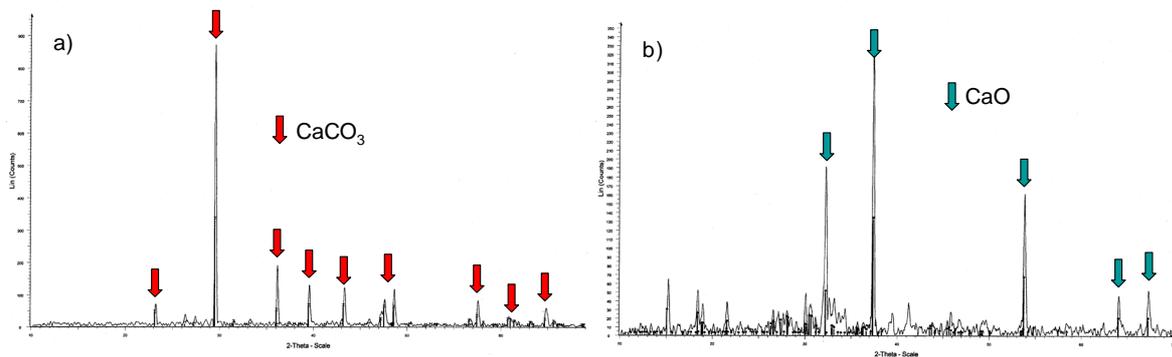


Fig. 6. XRD patterns of the a) dried, and b) decomposed residue of the lagoon 3.

#### 4. 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 submitted.
2. S.T. Hwang, Y.D. Choi, S.W. Kwon B.H. and Kim, J.Y. Jeong, The Management and Maintenance of HWR Nuclear Fuel Conversion Facility, Rep. KAERI/MR-286/96 (1996).
3. C. Ettarh and A.K. Galwey, A Kinetic and Mechanistic Study of the Thermal Decomposition of Calcium Nitrate, *Thermochimica Acta*, **203**, 288 (1996).
4. C.M. Kramer, Screening Tests of Sodium Nitrate Decomposition, *Solar Energy Materials*, **6**, 231 (1981).
5. E.S. Freeman, The Kinetics of the Thermal Decomposition of Sodium Nitrate and of the Reaction Between Sodium Nitrate and Oxygen, *J. Phys. Chem.*, **234**, 19 (1956).
6. K. Habersberger, V. Balek, and J. Sramek, Combination of Emanation Thermal Analysis with Evolved Gas Analysis and Differential Thermal Analysis. A Comparative Study of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate and Calcium Oxalate, *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, **28**, 301 (1977).
7. C. Guler, D. Dollimore, and G.R. Heal, The Investigation of the Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Alone and in the Presence of some Clays Using the Rising Temperature Technique, *Thermochimica Acta*, **54**, 187 (1982).