2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

라군 슬러지 처리를 위한 슬러지 폐기물 내 질산염 분리 및 잔류물의 건조

Drying of Residue and Separation of Nitrate Salts in the Sludge Waste for the Lagoon Sludge Treatment

황두성, 이규일, 최윤동, 황성태, 박진호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구는 우라늄 변환시설 내 lagoon 슬러지의 처리를 위한 일련의 공정중 물에 의한 탈염 공정에서 질산염의 용해 특성과 탈염 후 고액 분리된 잔류 불용해물의 건조 특성을 조사하였다. 질산염 제거 공정은 슬러지에 물의 첨가비를 변화시켜 수행하였으며, 질산염을 제거한 후 남아있는 잔류 불용해물의 건조 특성은 TG/DTA, FTIR, XRD를 이용하여 조사하였다. 물 첨가비 2.5에서 슬러지 내 함유된 질산염은 약 97 % 이상 제거 가능하였으나, 잔류 불용해물 내에는 소량의 $Ca(NO_3)_2$와 $NaNO_3$가 함유되어 있었다. 이들은 600 ℃ 이상의 조건에서 분해되었으며, 잔류 불용해물의 대부분을 차지하는 $CaCO_3$는 750 ℃ 이상에서 CaO로 분해되었다. 또한 잔류물 내 존재하는 6가 형태의 $UO_2(NO_3)_2$을 안정한 우라늄화합물인 4가 형태의 U_3O_8로 변환시키기 위해서는 잔류물은 약 800 ℃ 이상에서 열분해 해야만 한다. 물첨가비 2.5의 조건에서 질산염 제거 후 잔류물을 900 ℃에서 건조한 결과 폐기물의 부피 감소비 측면에서 약 80%의 감용율을 얻을 수 있었다.

Abstract

This study investigated the dissolution property of nitrate salts in the desalination process by water and the drying property of residue after separating nitrates in a series of the processes for the sludge treatment. Desalination was carried out with the adding ratio of water and drying property was analyzed by TG/DTA, FTIR, and XRD. Nitrate salts involved in the sludge were separated over 97 % at the water adding ratio of 2.5. But a small quantity of calcium and sodium nitrate remained in the residue. These were decomposed over 600 ℃ and calcium carbonate, which was consisted mainly of residue, was decomposed into calcium oxide over 750 ℃. The residue have to be decomposed over 800 ℃ to converse uranyl nitrate of six value into the stable U_3O_8 of four value. As a result of removing the nitrates at the water adding ratio of 2.5 and drying the residue over 900 ℃, volume of the sludge waste

decreased over 80 %.

1. 서 론

우라늄 변환시설은 중수로(heavy water reactor)용 UO_2 분말 제조시설로서 1982년 준공하였으며, 생산규모는 100톤-UO_2/년으로서 준공 이후 UO_2 분말 약 320톤을 생산하여 월성발전소에 공급하였다. 본 시설은 화학공장으로서 건설된 지 20년이 경과하여 설치된 대부분의 장치들이 노후하였고, 화학처리공정의 특성상 부식이 심한 상태이다[1]. 따라서 본 시설의 제염 해체를 위한 변환시설 환경복원사업을 2001년도부터 시작하게 되었다. 이 해체과정에서 변환 공정의 운전 중 발생하고 lagoon에 저장되어 있는 변환 슬러지의 처리는 매우 중요한 업무 중의 하나이다. Lagoon에 저장중인 슬러지는 여러 가지 단위 공정에서 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. 슬러지는 두 개의 lagoon에 저장되어 있으며, 현재 수분이 거의 모두 증발하고 그 주성분이 NH_4NO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_3$ 및 $CaCO_3$로 구성되어있는 우라늄 함유 폐액이다[2]. Lagoon 슬러지의 특성과 개발되고있는 공정 기술을 기초로 하여 라군 슬러지 처리 공정을 제안한 바 있다[2]. 본 공정은 그림 1에 나타낸 바와 같이 탈염, 고액 분리, 건조, 우라늄 제거, 탈질 공정으로 이루어져있으며 각 공정의 목적은 다음과 같다. 먼저 우라늄, 질산염 및 기타 금속이온으로 구성된 슬러지에 물을 첨가하여 질산염을 용해한 후 원심분리기를 사용하여 고액 분리한다. 분리된 질산염 폐액에는 함께 용해된 미량의 우라늄이 존재하게 되므로 이를 ACF를 이용한 전기흡착법으로 분리 제거한다. 미량의 우라늄을 제거한 질산염 폐액은 열분해 등을 이용하여 탈질 처리한다. 한편 질산염 용해 후 고액 분리된 우라늄 함유 고체폐기물은 건조한 후 안정화시킨다. 본 연구에서는 슬러지 처리를 위한 일련의 공정중 물에 의한 탈염 공정에서 질산염의 용해 특성과 탈염 후 고액 분리된 우라늄 함유 고체폐기물의 건조 특성을 조사하였다.

2. 실 험

실험에 사용된 시료는 라군 슬러지를 직접 채취하여 사용하였다. 라군 슬러지는 두 개의 라군에 저장 중에 있으며 이들 슬러지는 각각 3개의 층으로 분포되어 있다. 그러나 실제 공정에서는 이들을 혼합하여 처리한다는 가정 하에 이들의 구성비에 따라 혼합한 시료를 사용하여 실험하였다. 슬러지 내 질산염의 용해 시간을 조사하기 위하여 슬러지 50g에 물을 첨가한 후 시간에 따른 NO_3^- 및 우라늄의 용해량과 pH 변화를 조사하였다. 용해 실험은 슬러지 50g에 물의 첨가비를 1.0에서 6.0의 범위에서 일정 간격으로 변화시켜 수행하였다. 슬러지를 용해한 후 Buchner 타입의 여과기(직경: 100mm, pore size: 15 μm, 재질: glass)를 사용하여 용해액을 불용해물로부터 분리하였다. 슬러지에 물을 일정량 첨가하여 질산염을 용해 분리한 후 잔류하는 불용해물인 우라늄 함유 고체 폐기물을 250℃에서 3시간동안 건조시켜 안정화 특성을 조사하였다.

질산염 분리 후 용해액의 pH는 pH meter (model Orion EA-940)으로 측정하였고, 용해

액 및 불용해물 내에 함유된 Ca 및 U은 ICP (inductively coupled plasma spectrometer, model ISA Jobin-Yvon JY 50P), Na는 AA (atomic absorption spectrophotometer, model GBC 906A), NO_3^-는 IC (ion chromatography, model Dionex DX-100), NH_4^+는 Nessler 시약을 사용한 비색분석법으로 UV (ultra violet visible spectrophotometer, model Varien 3E)를 사용하여 분석하였다. 우라늄 함유 고체 폐기물의 건조 특성은 TG/DTA (Thermogravimetry Differential Thermal Analysis, Model Setaram TG-DTA 92), FTIR (fourier transform infrared spectrometer, Model Nicolet 800), XRD (X-Ray Diffractor, Model Siemens D5000)를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 토의

슬러지 내 질산염의 용해 시간을 조사하기 위하여 슬러지 50g에 물을 첨가한 후 시간에 따른 NO_3^- 및 우라늄의 용해량과 pH 변화를 그림 2에 나타내었다. 우라늄은 용해 시간 증가에 따라 용해량이 초기에는 급격히 증가하다 3시간 이후에는 약 150ppm으로 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있다. NO_3^-의 용해량은 5분간의 용해와 6시간동안의 용해량 각각 34.5wt%와 36.5wt%로 그 차가 약 2wt%로 시간에 따라 미세한 증가를 보여주고 있다. 슬러지의 물용해는 슬러지 내에 함유된 우라늄을 최소한으로 용해시키고, 질산염을 최대로 용해시키는 것이 주목적이다. 따라서 우라늄이 최소한도로 용해되는 짧은 시간 내에 슬러지를 용해시키는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 실제 공정에서 슬러지의 용해 시간은 슬러지와 물의 단순혼합 및 이송과정으로 충분할 것으로 판단된다. 용해액의 pH는 용해 시작 5분 후 6.4에서 90분 경과 후부터는 6.9로 일정한 값을 나타내고 있으나 큰 변화는 없음을 알 수 있다. 이 같은 중성의 pH는 후속 공정인 활성탄 전기흡착에 의한 용해액 내 잔존 U 제거 공정에 유리할 것으로 판단된다.

용해 실험은 슬러지 50g에 물의 첨가비를 1.0에서 6.0의 범위에서 일정 간격으로 변화시켜 수행하였다. 3시간동안 용해한 후 용해액을 불용해물로부터 분리하였다. 표 1은 물 첨가비에 따른 슬러지 물용해 후 여액의 밀도 및 pH 변화를 나타낸 것이다. 첨가된 물의 양이 증가할수록 슬러지로부터 용해되는 질산염의 양이 다소 증가할 것으로 예측되지만 첨가되는 물 양의 증가에 따라 밀도가 감소함을 보여주고 있다. pH 또한 첨가되는 물의 증가에 따라 다소 증가하지만 전반적으로 중성을 띠고 있다.

그림 2~4는 슬러지에 대한 물의 첨가량 변화에 따른 NH_4^+, Na,NO_3^-,Ca 및 U의 용해율을 나타낸 것이다. NH_4^+와 Na는 물의 첨가비가 2부터는 약 95 %이상 제거되었으며 4이상에서는 거의 100% 제거되었다. U의 경우 물 첨가비에 따라 용해율이 증가하고 있음을 보여주고 있다. 이 결과로 미루어 U의 용출 측면에서 후속공정인 용해액 내 잔존 U 제거공정의 부담을 덜어주기 위해서는 첨가비를 낮추는 것이 유리하다고 생각된다. 한편 Ca은 물 첨가비에 따라 용해율이 증가하는 경향을 보여주고 있지만 물첨가비가 2이상부터는 약 22% 정도가 용해되었음을 보여주고 있다. 이는 라군슬러지 내에서 Ca은 $Ca(NO_3)_2$와 $CaCO_3$로 구성되어 있으며, 이들 중 $CaCO_3$는 용해가 안되므로 잔존 불용해물에 남아있고 질산염인 $Ca(NO_3)_2$만이 용해되었음을 알 수 있다. NO_3^-의 경우 NH_4^+와 Na와 같이 물의 첨가비가 2부터는 약 95 %이상 제거되었으며 4이상에서는 거의 100% 제거되었음을 보여주고 있다. 이는 물에 잘 용해되는 슬러지 내 함유 성분인 $NaNO_3$,

NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$을 구성하는 음이온으로 이들 양이온의 용해율과 마차가지로 쉽게 용해되었음을 알 수 있다. 따라서 라군 슬러지의 건조 후 폐기물화에 영향을 미치는 조해성 물질인 질산염은 대부분 물을 첨가하여 우라늄을 함유한 잔존 고체폐기물로부터 분리가 가능함을 알 수 있다.

전반적으로 슬러지 내 함유된 질산염 화합물을 제거하기 위해서는 첨가되는 물의 양을 증가시킬수록 유리함을 보여주고 있으나 최적조업조건은 물용해 시 용출되는 U의 양과 후속공정인 용해액 내 잔존우라늄의 전기흡착 제거공정에 부담을 주진 않는 조건으로 선정해야만 한다. 그림 5는 물의 첨가비에 따른 용해액 내 U의 농도를 나타낸 그림으로, U의 농도는 물의 첨가비에 따라 희석되므로 각 조건에서의 농도를 환산값으로 비교하여 나타내었다. 물의 첨가비를 높이면 높일수록 많은 양의 U이 용출되지만 실제 U의 농도는 약 200 ppm 정도를 나타내고 있어 후속공정에서 처리해야하는 U의 농도는 거의 유사하나 처리량이 늘어나는 단점을 가지고 있다.

한편, 그림 6은 슬러지에 물을 일정량 첨가하여 3시간동안 용해하여 여과한 후 잔류 불용해물을 250℃에서 3시간동안 건조시킨 후 불용해물 내에 함유된 NO_3^-의 농도를 나타낸 그림으로 물첨가비 증가에 따라 감소함을 보여주고 있다. 그림 3에 나타낸 바와 슬러지 내 함유된 NO_3^-는 거의 용해되는 것으로 나타났지만 실제 용해물에는 최대 약 11%까지 잔류하는 것으로 나타났다. 이는 슬러지를 용해 여과한 후 잔류 불용해물의 질량이 약 16%로 감소하여 나타난 결과이다. 또한 물첨가비 4.0 이상에서는 NO_3^-이 최대 100%까지 용해되기도 하였으나 실제 불용해물에는 약 3% 정도의 NO_3^- 농도를 나타내고 있으나 이는 분석상의 오차로 판단된다. 따라서 물 첨가비를 높이더라도 슬러지 내의 NO_3^-를 100% 모두 용해시킬 수 없음을 알 수 있다.

그림 7은 물 용해 후 잔존 불용해물 내에 함유된 Ra-226의 함유량을 물 첨가비에 따라 나타낸 것으로 첨가비가 증가할수록 용해량이 증가함을 알 수 있다. 그러나 실제 용해액 내 함유된 Ra-226은 그 함유량이 미량으로 계측기에서는 검출되지 않았다.

이 같은 결과를 종합해보면 본 공정의 최적조업조건은 슬러지 내 함유된 질산염을 약 97 % 이상 제거 가능하면서 U이 상대적으로 덜 용출되고, 처리량 면에서 후속공정의 부담을 덜어줄 수 있는 2.5의 물 첨가비가 적당할 것으로 판단된다. 또한 실험 시 첨가비가 1.0과 2.0과 같은 낮은 첨가비에서는 물용해 후 분리된 용해액에서 재침전 현상이 나타난 바 이보다 좀더 낮은 첨가비는 부적당한 것으로 생각된다. 표 2는 물 첨가비 2.5로 슬러지를 용해 시 용해액의 조성을 나타낸 것이다.

슬러지에 물을 일정량 첨가하여 3시간동안 용해하여 여과한 후 잔류 불용해물을 250℃에서 3시간동안 건조시켜 건조 특성을 조사하였다. 여과 후 잔류 불용해물의 수분함량은 약 30%로 나타났다. 그림 8은 우라늄 슬러지를 물 첨가비 1.0, 2.5, 6.0에서 용해한 후 건조시킨 불용해물의 TG/DTA 결과를 나타낸 것이다. 슬러지의 열분해 특성을 조사한 결과 두 단계의 온도대별로 분해되며, 첫 번째 분해는 250℃ 주변에서 분해 되고 두 번째는 500℃에서 750℃ 주변에서 분해가 일어난다. 저온에서의 분해는 약 250℃부터 NH_4NO_3이 다음과 같이 분해 된다[3].

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

두 번째 단계는 $Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$ 및 $CaCO_3$의 분해가 일어난다. 먼저 $Ca(NO_3)_2$,가 500℃에서 다음과 같은 분해기구를 통해서 일어나고[4],

$Ca(NO_3)_2$, = $CaO + 2NO_2 + 1/2O_2$

$NaNO_3$는 600℃에서 다음과 같은 두단계의 반응을 거쳐 분해된다[5].

$NaNO_3 = NaNO_2 + 1/2O_2$

$2NaNO_2 = Na_2O + NO + NO_2$

마지막으로 $CaCO_3$는 750℃에서 다음과 같이 분해된다[6].

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

그림 8의 첨가비 1.0과 2.5의 경우를 보면 먼저 110℃까지 수분으로 인한 질량감소가 나타났으며, 500℃와 600℃에서 감소폭이 상대적으로 큰 피크를 보여주고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 500℃에서 $Ca(NO_3)_2$, 600℃에서 $NaNO_3$,가 분해된 것으로 생각된다. 마지막으로 750℃에서의 큰 질량 감소는 $CaCO_3$의 분해에 기인한 것으로 판단된다. 한편 첨가비 6.0의 경우를 보면 수분의 증발 후 750℃에서의 $CaCO_3$의 분해가 이루어지기 전까지 미량이지만 계속적인 질량감소를 보여주고 있다. 이는 물용해 실험 결과에 나타난 바와 같이 물용해 후 잔류하는 불용해물에는 소량의 NO_3^-을 함유하고있는 결과로 설명될 수 있다. 물 첨가비 6.0의 TG/DTA결과와 1.0의 결과를 보면 물 첨가비 증가에 따라 NO_3^-의 함량이 적어지는 용해 실험 결과와 일치함을 보여주고 있다. 또한 물 첨가비를 높일지라도 미량의 수분 증발 피크가 나타난 것은 시료를 장시간 외부에 노출시킨 상태에서 관찰한 결과 수분을 재흡수하는 현상이 관측되지 않았으나 미량의 수분을 함유하고 있는 것으로 판단되며, 건조된 불용해물의 FTIR 스펙트럼 결과(그림 9)로도 확인할 수 있다. 일반적으로 $CaCO_3$는 1087, 874, 1432, 712 cm^{-1}의 band에서, 물 분자는 3400, 1620, 3220 cm^{-1}의 band에서 흡수 피크가 나타난다[7]. 따라서 불용해물 내에서 많은 비중을 차지하는 $CaCO_3$의 흡수 피크가 주로 나타난 것으로 판단된다. 그림 10은 슬러지에 물 첨가비 1.0, 2.5, 6.0에서 용해한 후 건조시킨 불용해물의 XRD 패턴으로 TG/DTA 결과를 확인시켜주고 있다. 먼저 건조된 불용해물을 이루는 성분들의 대부분은 $CaCO_3$로 이루어져 있으며 기타 소량이 함유된 질산염 피크는 나타나지 않고 있음을 보여주고 있다. 반면 건조된 불용해물을 900℃에서 열분해한 후의 XRD 패턴(그림 11)을 보면 주 피크는 $CaCO_3$가 분해되어 생성된 CaO이지만 특정 물질을 확인할 수는 없으나 기타 금속 산화물로 추정되는 물질들의 피크를 보여주고 있다. 이는 시료 자체가 매우 복잡한 조성을 가지고 있어 주성분을 이루는 물질만을 확인할 수 있으며, 기타 다른 물질들은 다른 방법을 통해서 분석해야할 것으로 판단된다. 특히 U의 경우 FTIR이나 XRD 등과 같은 방법으로는 그 화학적 특성을 정확히 규명하기가 어려웠으나 일반적으로 $UO_2(NO_3)_2$는 650~800℃의 범위에서 다음과 같은 반응으로 U_3O_8으로 산화되어 우라늄 함유 고체폐기물 내의 +6가의 U은 +4가의 산화물 형태로 변환되므로 처분장에서 지하수 등에 침출이 안되는 안정한 화합물의 형태로 처분 가능할 것으로 사료된다.

$3UO_2(NO_3)_2 \rightarrow U_3O_8 + 6NO_2 + 2O_2$

이와 같은 건조특성 실험을 통하여 물 첨가비를 높일지라도 잔류 불용해물에 함유된 소량의 질산염은 물 첨가비에 따라 소량일지라도 모두 함유하고 있으나 건조된 불용해물이 첨가비에 관계없이 조해성을 갖지 않으므로 물용해 실험에서 선정한 물첨가비 2.5의 값이 최적의 조업조건임을 확인할 수 있었으며, 부피 감소비 측면에서는 약 80%의 감용율을 얻을 수 있었다.

감사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. 황성태 등, “중수로용 고밀도 핵연료 제조”, KAERI/RR-1056/91 (1991).
2. J.H. Park, et al. "Characterization of Lagoon Sludge for Decommissioning", The 2nd KOREA-CHINA Radioactive Waste Workshop, Daejeon, Korea (2001).
3. J.C. Oxley, S.M. Kaushik, N.S. Gilson, Thermochem. Acta, Vol.153, 269 (1989).
4. C.M. Kramer, Solar Energy Materials, Vol.231, 6 (1981).
5. C. Ettarh, A.K. Galwey, Thermochimica Acta, Vol.203, 288 (1996).
6. K. Habersberger, V. Balek, J. Sramek, Radiochem. and Radioanal. Letters, Vol.301, 28(1977).
7. S.D. Ross, "Inorganic Infrared and Raman Spectra", McGraw-Hill Book Co., London (1972).

표 1. 물첨가비에 따른 여액의 부피 및 질량, pH 변화

	1.0	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	6.0
Volume, ml	74	123	149	172	196	221	246	270	323
Weight, g	88	138	163	186	210	235	260	284	336
density	1.19	1.12	1.09	1.08	1.07	1.06	1.06	1.05	1.04
pH	6.90	6.92	6.97	7.03	6.97	7.12	7.05	7.08	7.15

표 2 물 첨가비 2.0으로 용해한 후의 용해액 조성

Composition	U	NH_4^+	Na	Ca	NO_3^-
Concentration, mg/mL	0.22	44.7	10.3	3.29	191

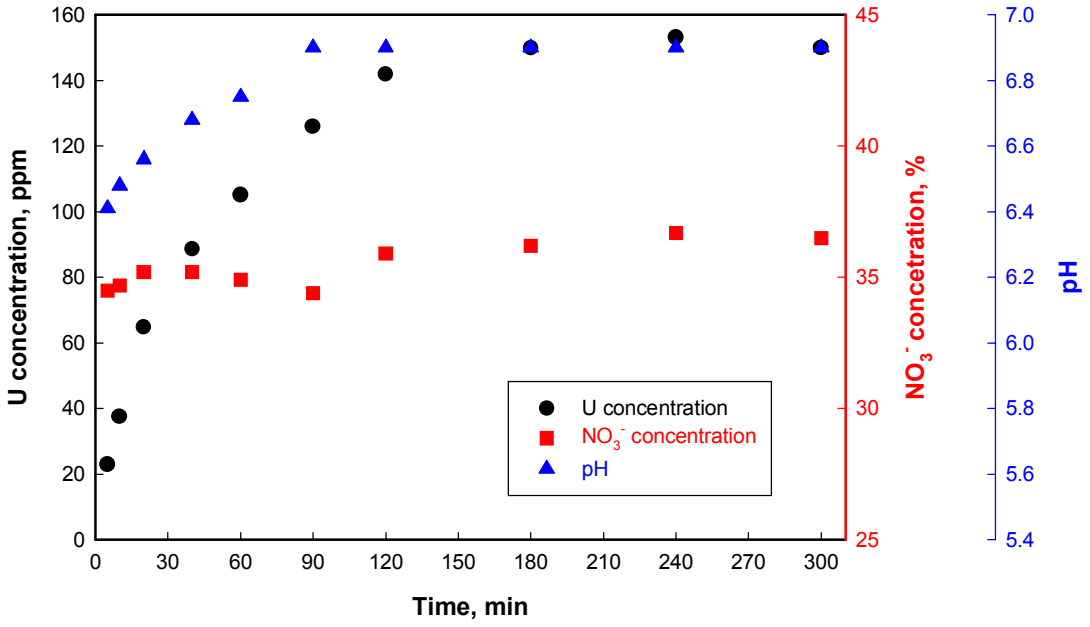

그림1 용해시간 증가에 따른 U, NO_3^-, pH의 변화

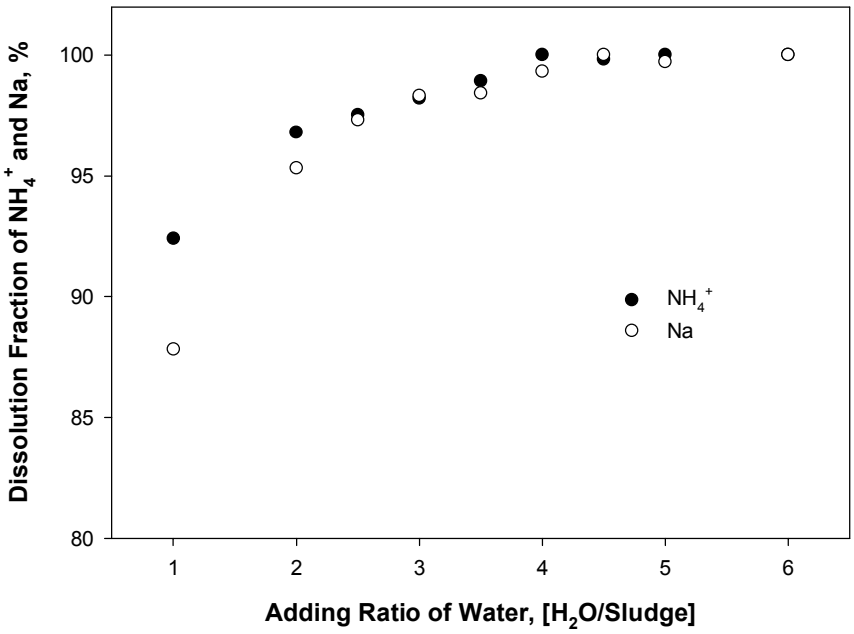

그림 2. 물첨가비에 따른 NH_4^+ 및 Na의 용해율

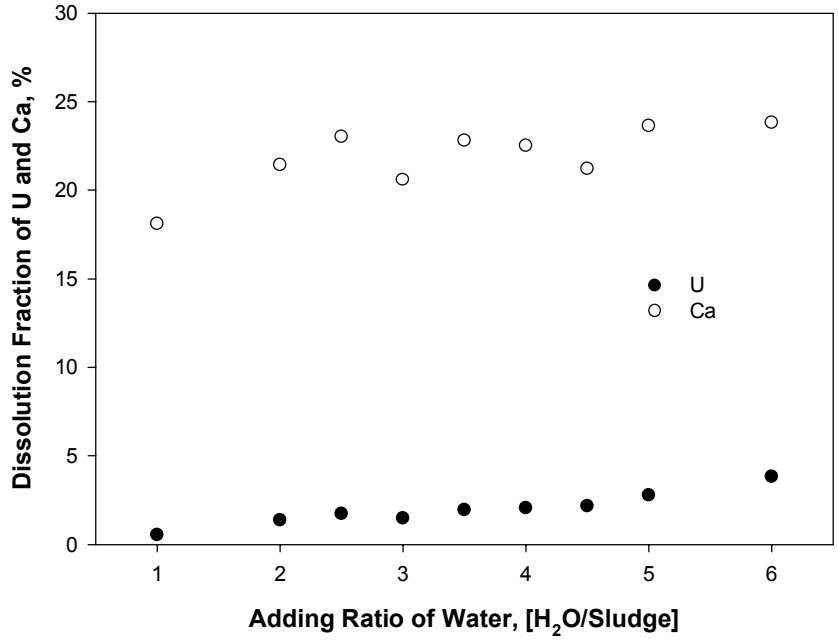

그림 3 물첨가비에 따른 U 및 Ca의 용해율

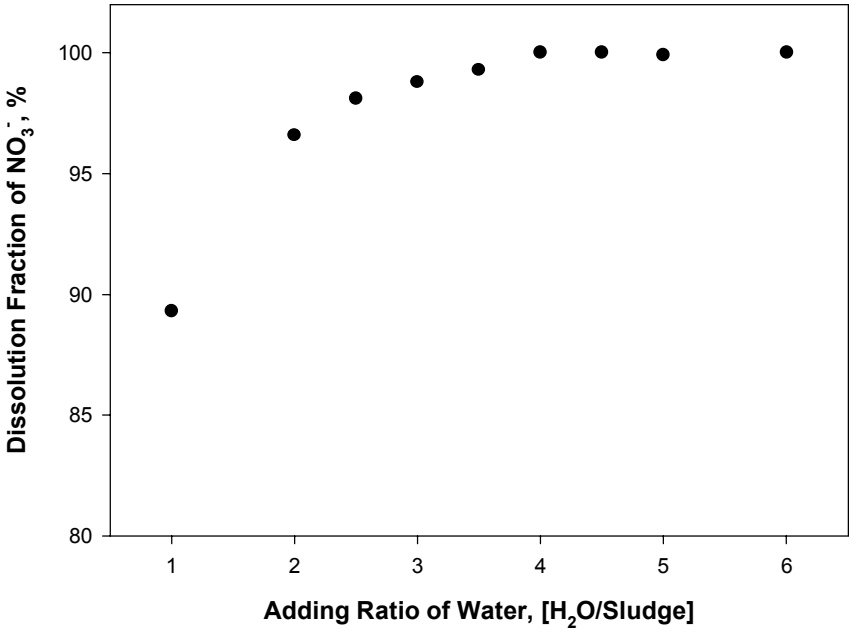

그림 4 물첨가비에 따른 NO_3^-의 용해율

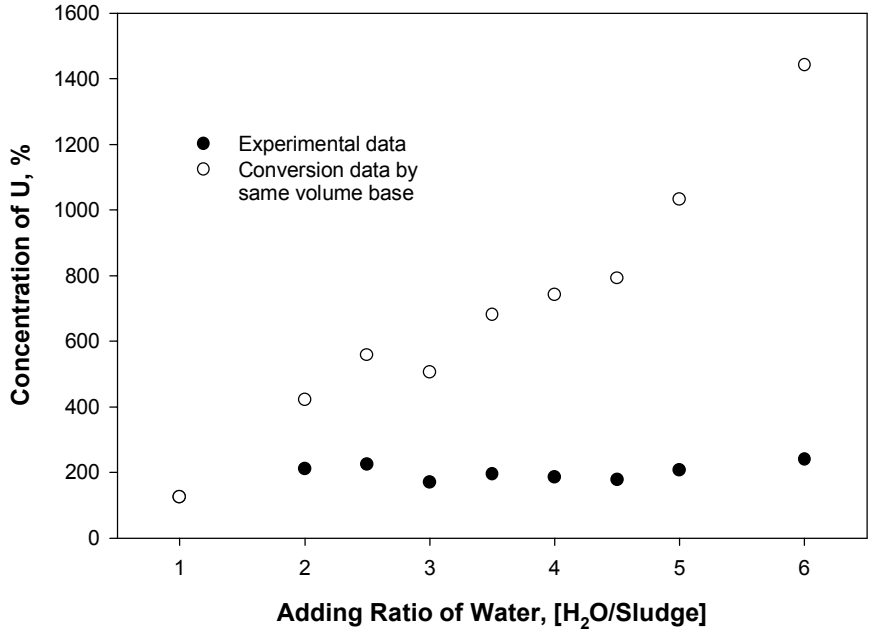

그림 5 물 첨가비에 따른 U의 용해량

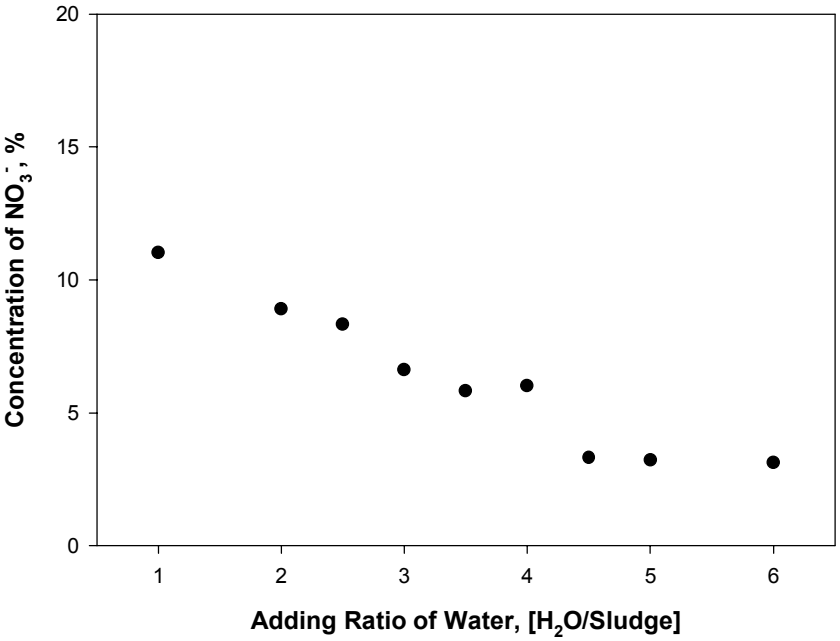

그림 6 물용해 후 불용해물 내 잔존하는 NO_3^-의 농도

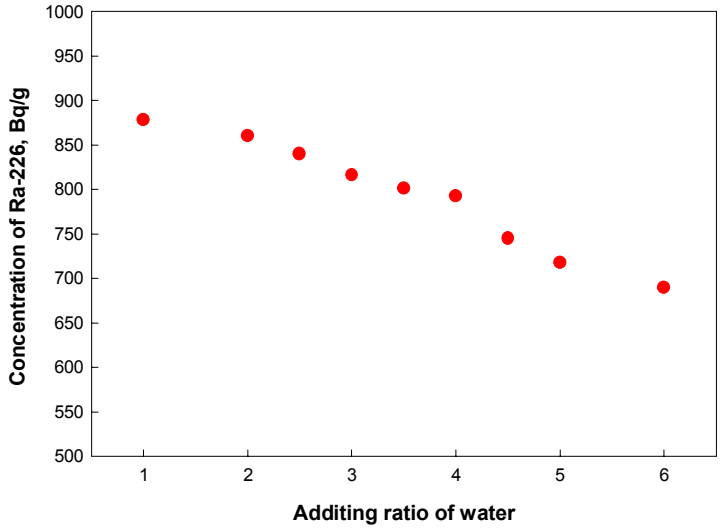

그림 7. 물첨가비에 따른 불용해물 중 Ra-226의 함유량

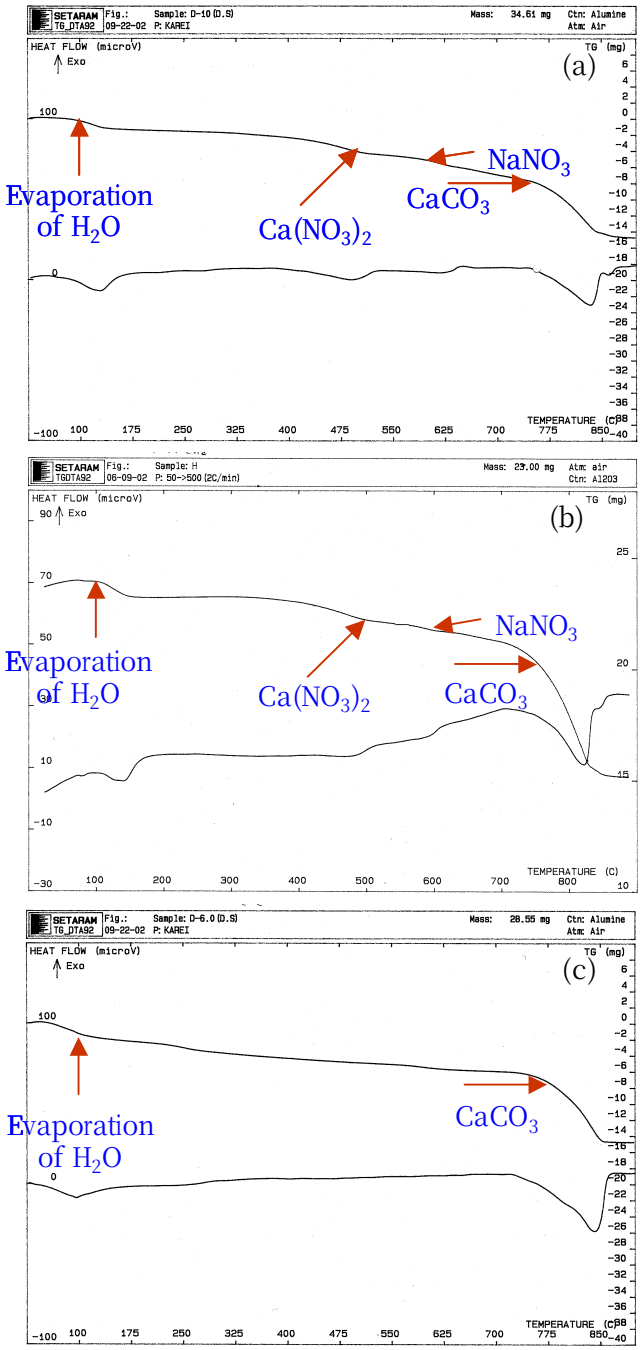

그림 8 250℃에서 건조한 잔존 불용해물의 TG/DTA (물첨가비 = 1.0(a), 2.5(b), 6.0(c))

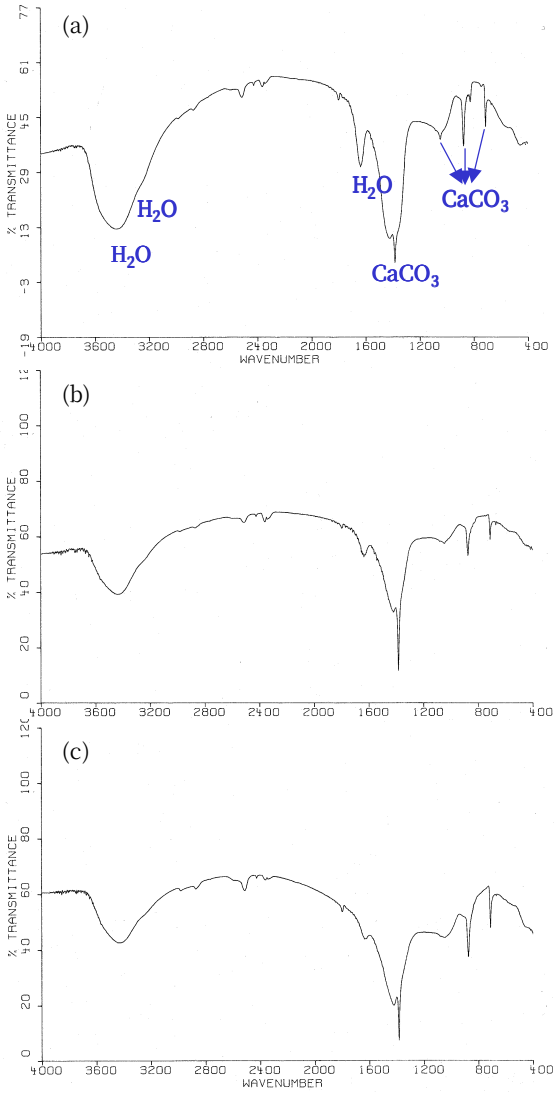

그림 9 250℃에서 건조한 잔존 불용해 물의 FTIR spectrum
(물첨가비=1.0(a), 2.5(b), 6.0(c))

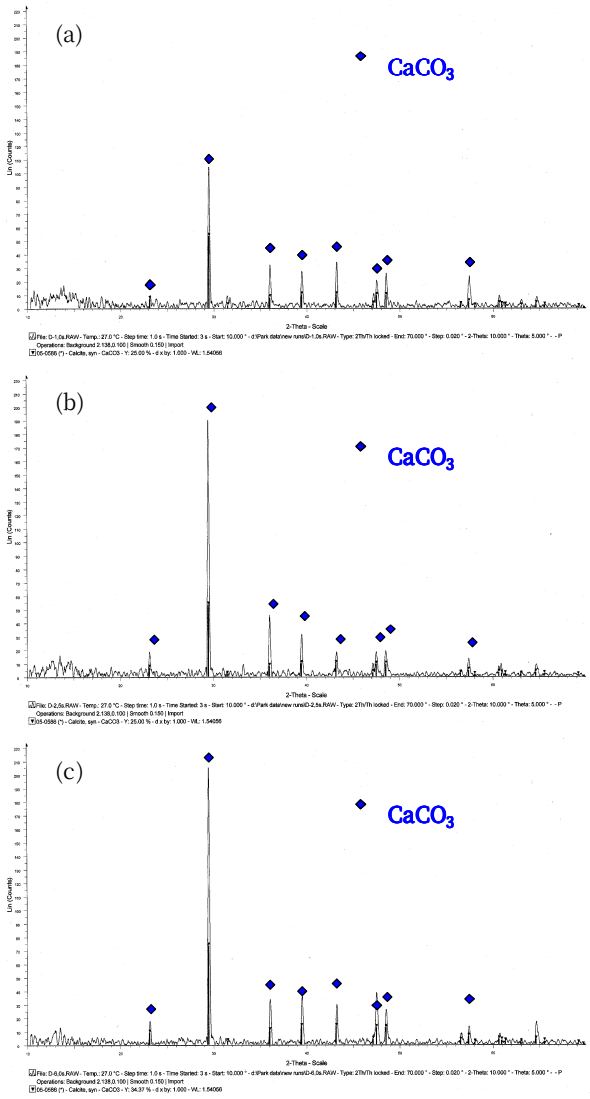

그림 10 250℃에서 건조한 잔존 불용해 물의 XRD pattern TG/DTA

(물첨가비=1.0(a), 2.5(b), 6.0(c))

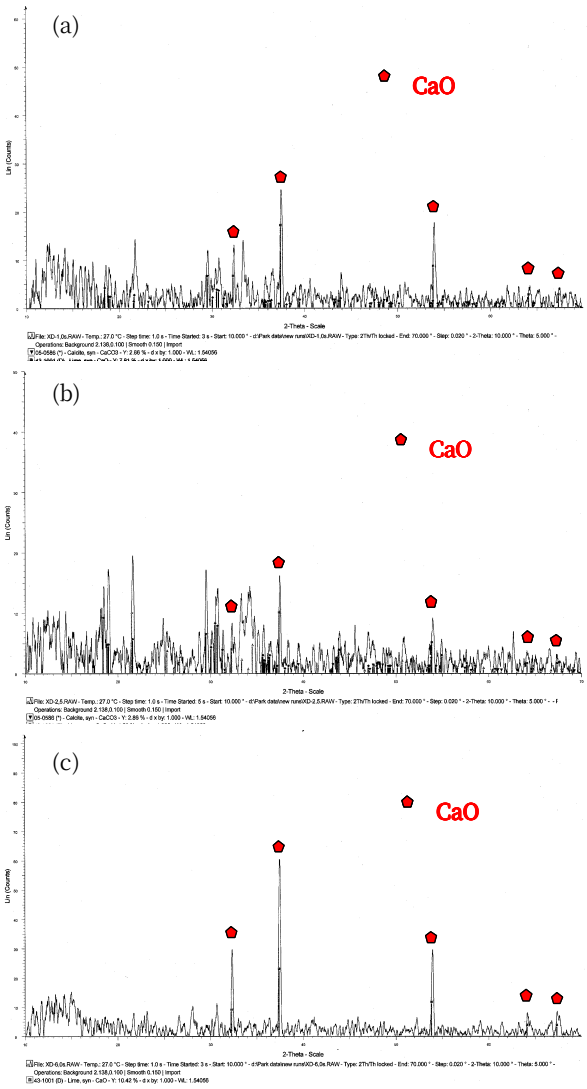

그림 11 900℃에서 열분해한 잔존 불용해물의 XRD pattern TG/DTA
(물첨가비=1.0(a), 2.5(b), 6.0(c))