

변환 시설 Lagoon 슬러지의 처리

Treatment of Lagoon Sludge in Conversion Plant

황두성, 박진호, 이규일, 최윤동, 황성태, 정기정, 박소진*

한국원자력연구소, *충남대학교
대전시 유성구 덕진동 150, *대전시 유성구 궁동 220

요 약

본 연구는 우라늄 변환시설 내의 lagoon 슬러지의 처리 방안을 제시하였다. Lagoon 슬러지는 NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ 및 Ca^{2+} 이 대부분을 구성하고 있다. 우라늄은 Lagoon 1 슬러지에 약 2 wt%, Lagoon 2에 약 100 ppm이 함유되어 있다. Lagoon 슬러지는 열에 의한 탈질방법으로 수분, ammonia 및 nitrate를 제거한 후 남아있는 잔류물 중 Na-산화물과 같이 물로 침출 가능한 산화물들을 분리하고, 우라늄은 잔류물을 용해하여 흡착이나 침전공정으로 분리하는 방법으로 처리해야 할 것이다.

Abstract

This study described the treatment proposal of lagoon sludge in uranium conversion plant. Lagoon sludge consisted mainly of nitrate, ammonia, sodium, and calcium. Uranium was contained about 2 wt% in lagoon 1 sludge and 100 ppm in lagoon 2. Lagoon sludge should be treated by following methods. Firstly, water, ammonia, and nitrate in sludge should be removed by thermal denitration. And then, metal oxides such as sodium oxide in residual solid should be removed by leaching with water. After dissolving the residue by acid, uranium should be separated from by adsorption or precipitation.

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 시설을 운영함으로써 경수로용 AUC/ UO_2 분말 제조기술을 확립하게 되어 한전원자력연료(주)에 200톤- UO_2 /년 규모의 상용공장을 건설함으로써 경수로용 우라늄 분말 국산화에 성공하였다[1]. 이에 따라 본 변환시설은 본래의 목적인 핵연료 국산화 기술을 완전 이룩하여 소기의 목적을 달성하였으며 pilot 규모인 년 100톤으로서는 지속적인 핵연료 생산시설로서 경제성에 미달하여 1993년 4월 본 시설을 휴지신고 완료하였다. 본 시설은 화학공장으로서 건설된 지 20년이 경과하여 설치된 대부분의 장치들이 노후한 상태이며, 화학처리공정의 특성상 부식이 매우 심한 설비임에도 불구하고 현재까지 방치되어 방사성 오염물질의 누출 위험이 항상 존재하고 있다.

특히, Lagoon에는 약 250 m^3 정도의 우라늄 함유 슬러지가 저장되어 있으며, 콘크리트 바닥에는 누출 방지를 위하여 고무로 라이닝이 되어 있으나, 이 라이닝도 오랜 기간이 경과하면 고화되어 제 기능을 상실하게 되므로 문제가 발생할 요지가 많다. 이외에도 계속 휴지상태로 방치해 둘 경우 시설관리 및 기기 유지/보존을 위하여 구성되어 있는 관리자에 대한 방사선 피폭가능성이

발생하게 되어 관리자에 대한 건강 및 안전을 유지하고 환경오염으로부터 방호하기 위한 노력을 계속 해야만 한다. 또한 운영관리를 위하여 구성되어 있는 주관 부서 관리자, 방사선 안전관리요원 및 필요시 유지/보수를 지원하는 지원부서 관리자 등 많은 인력이 시설 유지를 위하여 낭비되고 있다. 따라서 2001년도부터 제염 해체를 통한 변환시설 환경복원사업을 시작하게 되었다.

Lagoon에 저장중인 슬러지는 Fig.1에 나타난 바와 같이 여러 가지 단위공정에서 발생한 폐액의 혼합물뿐만 아니라 공장 가동 초기 spill로 인한 시설 제염 폐액 및 조업실패 시에 발생한 여러 가지 폐액 등으로 인하여 매우 복잡한 조성으로 이루어져 있다. 현재 슬러지는 수분이 거의 모두 증발하고 그 주성분이 ammonia와 Na 및 Ca의 질산염 형태로 되어있는 우라늄 함유 폐액이다. Lagoon은 두개로 이루어져 있으며, 본 시설 조업 시 lagoon 1의 저장 용량 초과로 저장 중이었던 폐액을 Ca(OH)₂로 침전 처리한 후 여과된 침전물(filter cake)을 폐기물 드럼에 보관하고 여액은 lagoon 2에 이송하여 저장 중에 있다. 본 연구에서는 기존의 화학처리공정을 검토하여 우라늄 변환시설의 lagoon에 있는 우라늄 함유 슬러지의 안전하고 경제성 있는 처리 방안을 찾고자 하였다.

2. lagoon 슬러지 처리공정의 목표 및 요건

화학공정을 개발하기 위한 일반적인 과정은 공정의 목표를 설정하고 대상 원료와 주변 요건을 근간으로 하여 대상 공정을 선택한 후 공정의 실증과정을 거쳐 실제 처리 대상에 적용하는 것이다. 따라서 첫 단계로서 공정의 목적을 설정하여 이에 따르는 공정의 기본 요건을 검토한 후 원료의 조건 및 특성과 최종적으로 나오는 제품의 조건과 특성을 사전에 조사해야 한다. 이와 더불어 공정 중에 나오는 부산물이나 폐기물의 처리 조건을 함께 검토해야 한다. 두 번째 단계로 공정을 선택하기 위해서 외국 또는 유사 공정의 예를 조사하여 후보공정을 선정한 후 공정의 개념에 적합한지 여부를 결정하고 후보 공정의 경제성을 검토해야 한다. 세 번째 단계로 공정을 실증하기 위해서는 실험장치 또는 pilot plant를 운전한 후 장치를 scale-up하고 안전성 분석자료를 획득하여야 한다. 마지막 단계로 실제 공정에 적용하기 위하여 인허가를 획득한 후 공정을 설계하고 건설하여 운전을 수행함으로써 화학공정을 개발하게 되는 것이다. 따라서 본 연구의 최종 목표인 우라늄 변환시설의 lagoon 슬러지를 처리하기 위해서는 앞에서 언급한 적용과정을 거쳐서 이루어지게 될 것이다.

Lagoon의 우라늄함유 슬러지는 처리공정을 거쳐 최종적으로는 안정한 화합물의 형태로 포장하여 드럼에 보관하여야 한다. 이를 위해서는 먼저 열역학적으로 가능한지의 화학적 타당성을 검토하고, 공정이 단순하면서도 단순 회석의 개념이 아니어야 한다. 최종 제품의 요구조건으로는 고체 형태이면서 화학적으로 안정성을 갖추어야 한다. 또한 폭발, 인화 및 유해성이 없어야 할 뿐만 아니라 유리수를 최소화시킴으로서 폐기물 내 유해성분의 침출속도가 가능한 한 늦어야 한다. 슬러지는 변환시설 내에서 처리해야 하고 조업 중 방사선과 유해 화학성분으로부터의 안전성의 보장 및 폭발, 화재 등의 사고를 막을 수 있어야 한다. 경제성 측면에서 규제면제 대상폐기물을 최대화시켜 폐기물의 처분비용을 줄일 수 있어야 하며, 조업이 용이하고 단순화하여 처리비용을 최소화해야만 한다. 이뿐만 아니라 우라늄의 회수 여부와 2차폐기물의 발생 및 처분 가능성을 함께 고려해야 한다.

3. Lagoon 슬러지의 조성

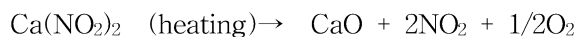
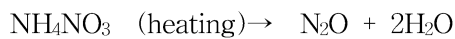
Lagoon은 Fig.2에 나타난 바와 같이 두 개로 구성되어 있다. 각각의 lagoon에 저장 중인 슬러지는 이미 앞에서 언급한 바와 같이 여러 가지 단위공정을 통하여 발생한 폐액뿐만 아니라 공장 가동 초기 불량품 및 조업실패 시에 발생한 여러 가지 폐액 등을 lagoon 1에 저장하였다. 본 시설 조업 시 lagoon 1의 저장 용량 초과로 저장 중이었던 폐액을 Ca(OH)₂로 침전 처리한 후 여과된

침전물(filter cake)을 폐기물 드럼에 보관하고 여액은 lagoon 2에 이송하여 저장하였다. Lagoon 1은 세 개의 층으로 이루어져 있으며, 상층은 함유물의 포화용액 상태, 가운데는 무색 결정, 하층은 진 고동색의 슬러지 상태이다. Lagoon 2는 상층은 포화 상태의 용액, 가운데층 무색 결정, 하층은 미백색의 슬러지로 이루어져 있다. 이들 lagoon에 저장 중인 슬러지의 양은 약 250 m³이다. Lagoon 슬러지는 매우 복잡한 조성으로 이루어져 있고, 현재 수분은 거의 모두 증발하고 그 주성분이 ammonium과 nitrate 등의 형태로 되어있는 우라늄 함유 폐액이다. 이들 lagoon 슬러지의 조성을 표 1에 나타내었다. 슬러지의 조성을 살펴보면 lagoon 1의 경우 우라늄이 하층 슬러지에 약 4.3 wt% 함유되어 있고, NO₃⁻, NH₄⁺와 Na⁺가 대부분을 차지하고 기타 금속원소들이 소량 함유되어 있는 것으로 나타났다. Lagoon 2에는 하층 슬러지에 우라늄이 약 350 ppm, NO₃⁻, NH₄⁺, Na⁺와 Ca²⁺이 대부분을 차지하고 기타 금속원소들이 lagoon 1과 마찬가지로 소량 함유되어 있다. 따라서 슬러지에는 NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂, Ca(OH)₂, NaNO₃ 등의 화합물 형태로 존재할 것으로 예측된다.

4. Lagoon 슬러지의 처리[2~5]

Lagoon 슬러지 처리 공정은 슬러지 내 함유된 우라늄 외의 기타 물질을 분리하여 처분면제 가능물질을 가능한 한 최대로 분리하여 폐기물의 양을 줄이는 것이 가장 중요하다. 이러한 관점에서 슬러지의 가능한 처리 공정을 Fig.3에 나타내었다. 슬러지 처리공정을 선정하기 위해서는 슬러지 내 함유된 우라늄을 먼저 분리할지 아니면 분리할 수 있는 처분면제 가능물질을 제거한 후 우라늄을 분리하여 처분할지를 조사해야 한다. 이를 위해서는 제시된 공정들의 기술적 및 경제성 측면을 함께 검토해야 할 것이다.

수분, ammonia와 nitrate와 같은 처분면제 가능물질을 먼저 제거하려고 할 경우에는 탈질 방법을 사용해야 할 것이다. 탈질 방법으로는 열적, 생물학적, 화학적, 전기화학적 처리 방법들이 있다. 열처리에 의한 탈질은 다음과 같은 반응으로 가능하고, 직접적인 회분식 가열, microwave에 의한 회분식 가열, 유동층 반응기에서의 가열, plasma arc를 이용한 가열방법들이 있다.



이들 방법은 조작이 단순하고 용이하여 원료의 조건에 대한 의존성이 작은 장점을 가지고 있으나 NO_x의 처리공정이 필요하고 800 °C 이상의 고온 조작이 필요한 단점을 가지고 있다. 생물학적 탈질 방법은 근래에 개발 추세에 있는 공정으로 다음과 같은 반응에 의해 탈질되며, 장치적 측면에서 접근해야 하고 미생물의 종류에 따른 효율 개선 시도가 필요하다.



이 방법은 NO_x 등과 같은 2차 폐기물의 발생은 없으나 carbon이나 phosphorous와 같은 물질을 공급하여 미생물이 살아가기 위한 조건을 만들어야 한다. 또한 고농도의 nitrate에는 적용이 곤란하며, 암모니아가 함유되어 있는 경우 두 단계를 거쳐야 하고, 반응속도가 늦다는 단점을 가지고 있다. 화학적인 탈질은 개미산과 같은 유기물을 사용하여 질산을 분해하는 방법으로 CO₂, N₂, NO, H₂O 등으로 분해된다. 그러나 유기물의 종류에 따라서 강산성 분위기가 필요하고, 고온 고압 등의 조건이 필요한 단점을 가지고 있다. 전기분해 방법은 열분해가 어려운 NaNO₃ 등을 전해반응에 의하여 열분해가 쉬운 NaNO₂로 변환하여 NO₂를 생성하지 않고 직접 N₂와 O₂로 분해하는 방법이다. 이 방법은 NO_x 처리공정이 필요 없는 장점이 있으나 장치가 복잡한 단점을 가지고 있다.

이 같은 열처리 방법에 의해 탈질을 할 경우 수분, ammonia와 nitrate가 분해 제거된 후 최종

잔류물은 U_3O_8 , CaO , Na_2O 와 기타 금속의 산화물일 것으로 예측된다.

한편, 우라늄을 먼저 분리할 경우의 처리공정으로서의 기존의 화학분리공정인 흡착, 침전, 용매 추출방법 등이 있다. 이들 공정을 수행하기 위해서는 먼저 슬러지 중 우라늄 등의 방사성 핵종 (U, Th, Ra)을 용액 상태로 재용해시켜 주어야 한다. 흡착공정은 흡착제에 따라 무기, 유기, 미생물 등으로 구분할 수 있으며, 이들이 흡착/탈착과정에서 고효율성 및 선택성이 있는지를 확인해야 할 뿐 아니라 고농도의 nitrate 용액에서의 흡착효율 또한 확인해야한다. 침전방법은 우라늄을 침전시키기 위한 $NaOH$ 나 $Ca(OH)_2$ 등과 같은 또 다른 첨가물이 필요하여, 이들로 인한 폐기물의 양이 증가할 수 있으며 침전물의 안정성을 확인해야 하는 등의 문제점을 가지고 있다. 용매추출법은 기존에 우라늄의 분리 정제로 일반화된 공정이나 복잡한 조성을 띠고 있는 슬러지의 경우 적용 가능한지 확인이 필요하며, 이 또한 유기폐액 등의 2차 폐기물이 발생하고 공정장치 및 운전이 복잡한 단점을 가지고 있다.

이와 같이 lagoon 슬러지의 조성과 가능한 처리방법을 검토한 결과 다음과 같은 처리 방안을 제시하고자한다. lagoon 슬러지는 NH_4NO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Ca(OH)_2$, $NaNO_3$ 등의 화합물 형태로 존재할 것으로 예측되나 lagoon 1과 lagoon 2의 조성이 차이가 있으므로 처리 방안의 선정이 쉽지 않을 것으로 생각된다. 먼저 lagoon 1의 경우 함유된 대부분의 물질이 우라늄 외에 NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ 로 구성되어있다. 따라서 lagoon 1 슬러지는 열적 탈질방법을 사용하여 수분, ammonia 및 nitrate를 제거한다. 남아있는 잔류물은 물로 침출하여 Na 산화물과 같은 용해 가능한 산화물들을 분리한다. 그리고 우라늄은 잔류물을 용해하여 흡착이나 침전공정으로 분리해야할 것이다. Lagoon 2의 경우 NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ 외에 Ca^{2+} 이 많이 함유되어있다. Ca-산화물은 물이나 알칼리에 용해가 안되므로 이의 분리 방안을 다각도로 조사하여 처분면제 가능물질의 양을 최대 늘려야 할 것이다. 지금까지 제시된 방안 외에 기타 방법들을 조사 분석하여 적은 비용으로 폐기물의 양을 최대 줄일 수 있는 방안을 강구해야할 것이다.

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. K.S. Chun, "Studies on the Thermal Decomposition of Nitrates Found in Highly Active Waste and of Chemicals Used to Convert the Waste to Glass", AERE-R8735 (1977).
3. R.F. Bradley and C.B. Goodlett, "Denitration of Nitric Acid Solutions by Formic Acid", DP-1299 (1972).
4. D.T. Hobbs, "Electrochemical treatment of liquid wastes", PNNL-SA-28461-Rev. 1 (1997).
5. J.F. Jr. Walker, M.V. Helfrich, T.L. Donaldson, "The Bionitrification Development Program", ORNL/TM-10239 (1987).

Table 1. Components of lagoon sludge

Element	Lagoon 1-high	Lagoon 1-low	Lagoon2-high	Lagoon 2-low
U	< 25 $\mu\text{g/g}$	4.30 wt%	< 10 $\mu\text{g/g}$	354 $\mu\text{g/g}$
NO_3^-	71.3 wt%	57.9 wt%	61.4 wt%	36.8 wt%
NH_4^+	13.8 wt%	2.46 wt%	13.4 wt%	0.35 wt%
Ca	0.17 wt%	1.09 wt%	2.72 wt%	29.7 wt%
Na	12.5 wt%	26.3 wt%	9.45 wt%	2.72 wt%
Fe	< 10 $\mu\text{g/g}$	0.15 wt%	< 10 $\mu\text{g/g}$	176 $\mu\text{g/g}$
Al	< 25 $\mu\text{g/g}$	0.35 wt%	< 10 $\mu\text{g/g}$	< 100 $\mu\text{g/g}$
Si	< 50 $\mu\text{g/g}$	1.25 wt%	< 10 $\mu\text{g/g}$	< 50 $\mu\text{g/g}$

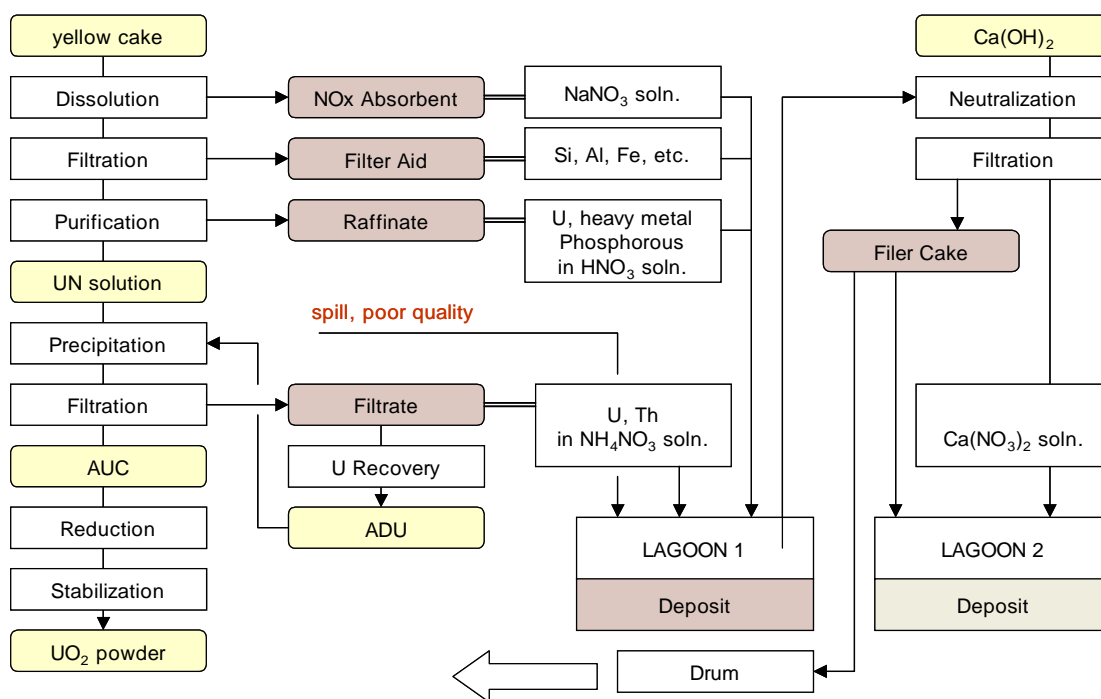


Fig.1 Formation route of lagoon sludge

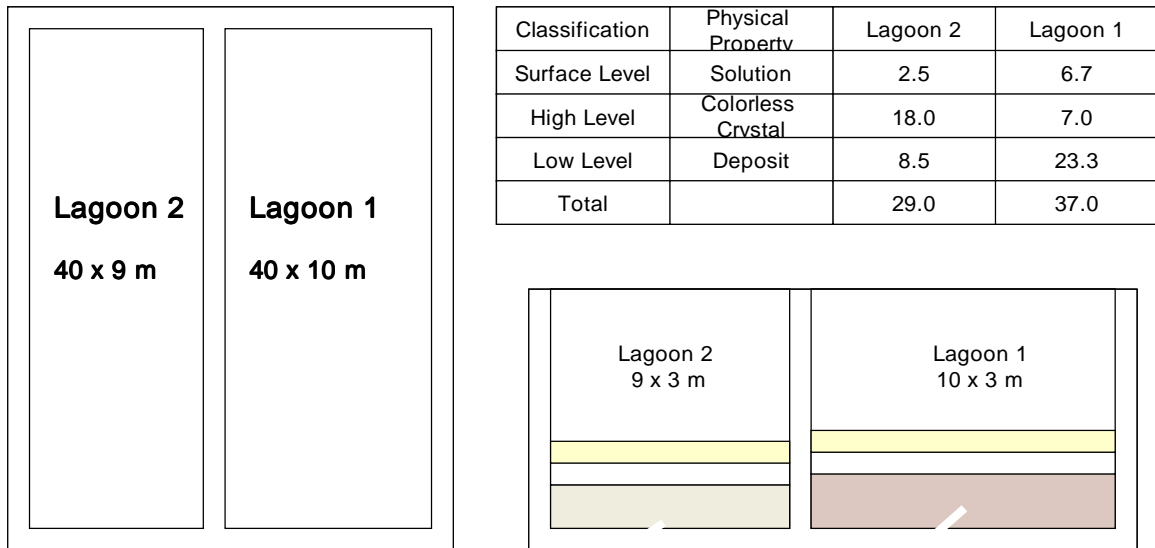


Fig.2 Constitution of lagoon Sludge

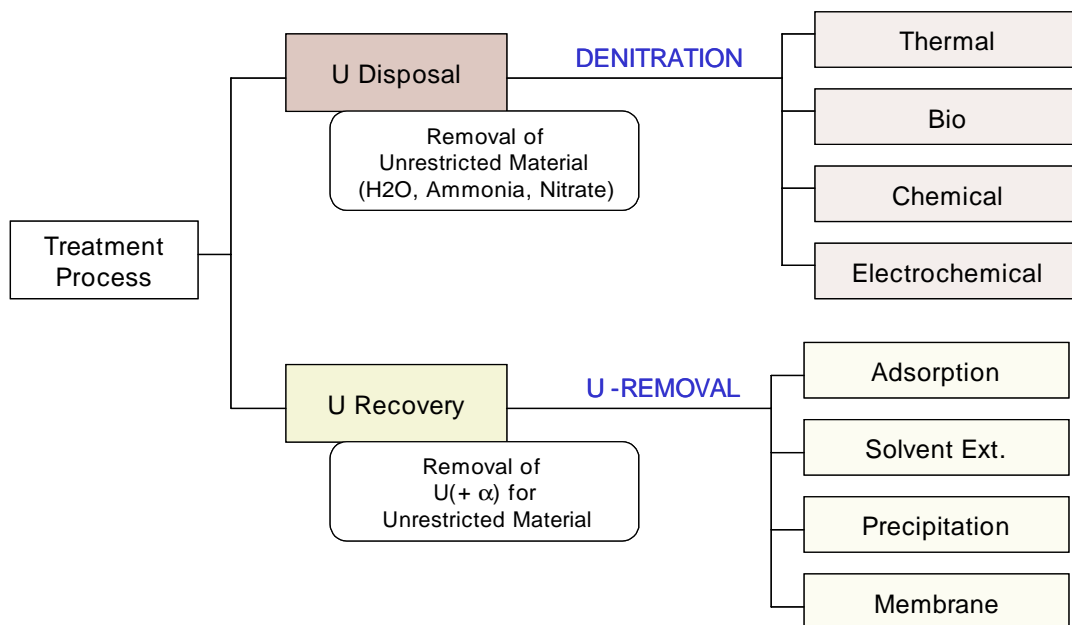


Fig.3 Available treatment process of lagoon sludge