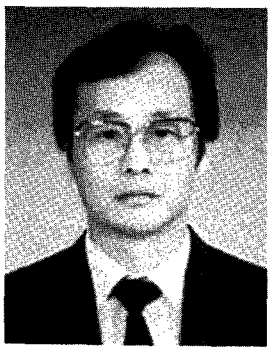
방사성폐액의 건조와 플라스틱 고화기술



김 환 영
한국원자력연구소
처리기술연구실
책임연구원

I. 개발동기

가압경수로(PWR)에서 발생되는 액체폐기물의 주종염은 일차냉각수에서 중성자 흡수제로 쓰인 붕산이 차지하고 있다.

따라서 액체폐기물의 농축한계는 방사능 농도보다는 오히려 붕산의 농도에 의해 지배된다.

그리고 붕산의 용해도는 온도에 민감하여, 농축폐액은 붕산의 농도가 12에서 18무게 퍼센트 사이로 농축되고, 70℃정도로 관리된다.

그리고 이 농축폐액을 시멘트로 고화하거나, 감용효과를 더욱 더 높일 수 있도록 건조 하기 위하여는 붕산을 불용성인 안정한 화합물로 바꿀 필요가 있다.

왜냐하면 농축폐액을 시멘트로 고화할 때 붕산은 시멘트경화과정에서 생성되는 소석회와 반응하여 경화반응을 지연시킬 뿐만 아니라, 경화체의 조성에 변화를 일으켜 고화체의 특성을 크게 떨어뜨리기 때문이다.

그리고 붕산을 그대로 건조하여 고화하게 되면 처분장에 스며든 물에 붕산이 약화되기 때문이다.

그리하여 본 연구팀에서는 붕산과 반응하여 용해도가 낮은 안정한 화합물을 만들 수 있는 여러 화학종중, 현재 시멘트로 고화할 때 첨가되는 무수규산소다, 소석회와 그 외의 화합물들

과 반응시키고, 건조할 때 건조물이 덩어리지지 않고 전열벽면에 달라 붙지 않는 화합물을 찾는 실험을 하였다.

이 때 가장 바람직한 효과를 나타낸 것이 100메쉬 근방으로 분쇄된 생석회였다.

붕산과 생석회가 반응하여 얻어지는 화합물은 칼슘보네이트로, 반응몰비가 같을 때 현재 시멘트 고화시 시멘트에 첨가되는 소석회와 반응하여 얻어지는 화학종과 같게 나타났으나, 건조물의 특성(건조물간의 덩어리짐, 전열벽면에 달라붙는 정도) 에는 차이가 있었다.

따라서 본 기술개발에서는 붕산과 생석회를 반응시킨 후 이를 건조하는 방법으로, 벨기에와 일본에서 개발된 기술보다 나은 기술을 개발하는데 초점을 두었다.

이 개발연구는 처리처분연구부(부장 박헌휘)의 처리기술연구실(실장 김준형)에서, '86년부터 비이커실험에서 파이롯장치의 운전을 거쳐 실증장치설계에 이르기 까지 연구를 수행하여 왔다.

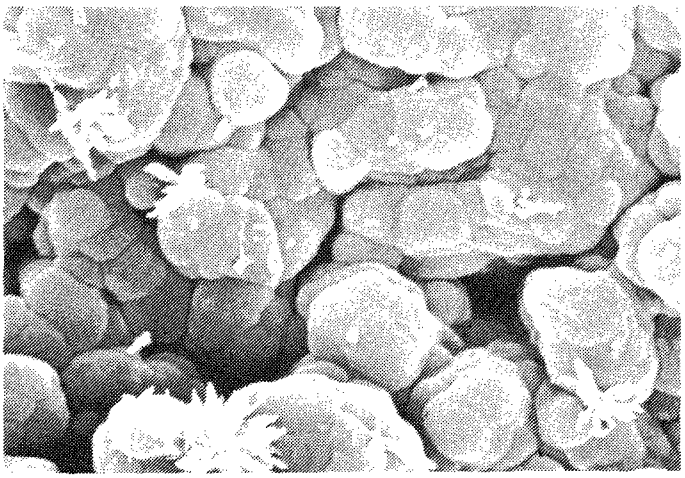


사진 1 붕산과 생선회를 4 : 1 몰비로 반응시킨 뒤 건조한 것의 전자현미경 사진

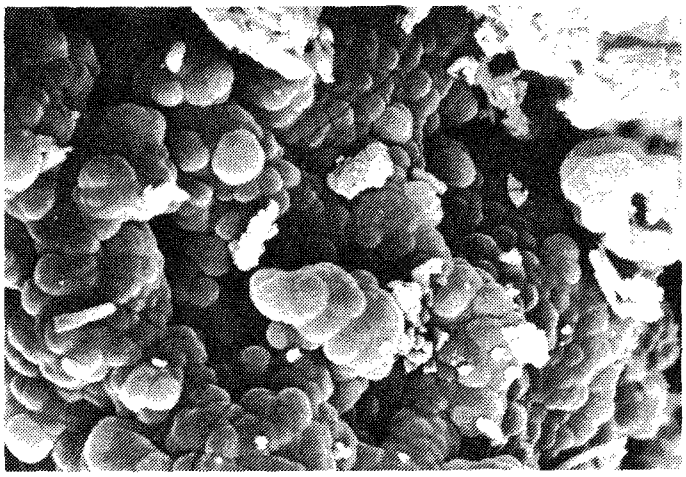


사진 2 붕산과 소석회를 4 : 3 몰비로 반응시킨 뒤 건조한 것의 전자현미경 사진

Ⅱ. 소석회와 생석회

소석회{$Ca(OH_2)$}는 용해도가 매우 낮아 (20℃에서 0.173)액중에서 완전히 용해되지 않고 슬러지상으로 반응한다.따라서 입자표면에서 부터 용해된 소석회와 다른 화합물이 반응하게 되었다.

그런데 소석회는 생석회를 물과 반응시켜 얻어지는 화합물로 시판되는 소석회의 입자는 매우 곱다(대부분 375메쉬의 체를 통과한다).

따라서 이 소석회와 붕산과의 반응으로 얻어지는 불용성의 칼슘보레이트는 입자의 크기가 매우 작게 된다.

그러나 시판되는 생석회(CaO)는 큰 덩어리를 이루고 있어 분쇄하여 반

응을 시켜야 한다.

이 때 분쇄물의 크기를 선별하여 반응시키고, 그 입자가 물과 먼저 반응하여 소석회로 된 후에, 붕산과 반응시키지 않고 임의의 크기를 갖는 입자의 표면에서부터 용해성의 소석회가 생겨, 이것이 다른 화합물과 반응하여 내부로 반응이 진행된다면, 칼슘보레이트가 불용성을 갖기 때문에 건조할 칼슘보레이트의 입자크기는 생석회의 입자크기에 의존될 수 있다.

실례로 입도가 100~120 메쉬의 생석회와 붕산을 몰비로 3:4로 반응시켜 건조하고 입도분포를 살펴 보았을 때 얻어진 건조물은, 70메쉬보다 큰 것이 5%이하이고, 70~80메쉬가 28%, 80~100메쉬가 55.5%, 100~120메쉬가 6.8이었고, 120~140메쉬는 4%뿐으로 건조물이 생석회보다 커진 입도분포를 나타내고 있어 위의 가정이 성립됨을 알 수 있었다.

한편 찰흙에 가까운 흙을 건조하면 건조물은 단단한 덩어리를 이루나, 모래라면 입자가 작은 경우에도 그 건조물은 덩어리지지 않는다.

이와 같은 원리로서 소석회와 반응하여 생기는 미립자인 칼슘보레이트는 건조할 때 쉽게 서로 덩어리지거나 전열벽면에 잘 달라붙을 수 있겠으나, 보다 큰 입자인 생석회와 반응하여 생긴 칼슘보레이트는 대부분이 생석회 입자보다 더 커지기 때문에 모래처럼 덩어리지는 현상이 적게 된다.

따라서 건조물의 수송이 원활히 이루어질 수 있고, 전열벽면에 건조물이 잘 달라 붙지 않아 건조공정이 용이하게 이루어 질 수 있다.

이것이 외국 기술과의 차이점으로, 국내특허(특허 제35738호)와 프랑스 특허(FR 2642564-B1)를 획득할 수 있었다.

붕산을 생석회 또는 소석회와 반응몰비가 4:3이 되도록 반응한 후 건조한 건조물의 전자현미경(SEM)사진은 **사진 1, 2**와 같다.

사진에서 보듯이 입자크기 및 모양은 차이가 있었으나, X선 회절분석(XRD)으로 얻어진 주 화학종은 $2CaO \cdot B_2O_3$로 같았다.

Ⅲ. 건조 및 플라스틱 고화공정

붕산함유 농축폐액을 생석회와 반응시켜 건조하고, 이 건조물을 액상의 불포화 폴리에스테르와 혼합한 후에 실온에서 경화시키는 전체 공정도는 **그림1**과 같다.

중요한 공정을 살펴보면 다음과 같다.

1. 붕산함유 농축폐액과 생석회의 반응

① 건조된 상태의 반응기에 정량의 생석회를 넣고, 80℃이상의 붕산함유 농축폐액을 주입하여 반응시킨다.

② 이 때 생석회가 물과 반응시 발생되는 발생열에 의하여 기포를 내면서 격렬히 반응되므로, 기포가 잘 깨지도록 빠른 속도로 교반한다.

③ 이 반응을 30분정도 시킨다.

④ 그리고 정지후에 증발농축기 쪽에 진공을 걸고, 여기에 연결된 파이프를 내리면서, 위의 맑은 액을 증발농축기로 보내어 고액분리를 한다.

2. 반응물(칼슘보레이트)의 건조와 수송

① 반응기의 교반날개를 느린 속도로 돌리면서 슬러지상의 반응물을 외부 가열에 의해 건조한다.

이 때 발생되는 증기는 증발농축기의 아래부분의 액중으로 들어가서 증발농축기 이후의 오염을 줄일 수 있도록 하였다.

② 건조가 끝나면 건조물 저장탱크에 진공이 걸리도록하고 여기에 연결된 파이프를 반응기의 아래쪽으로 내리면서 건조물을 저장조에 이송한다.

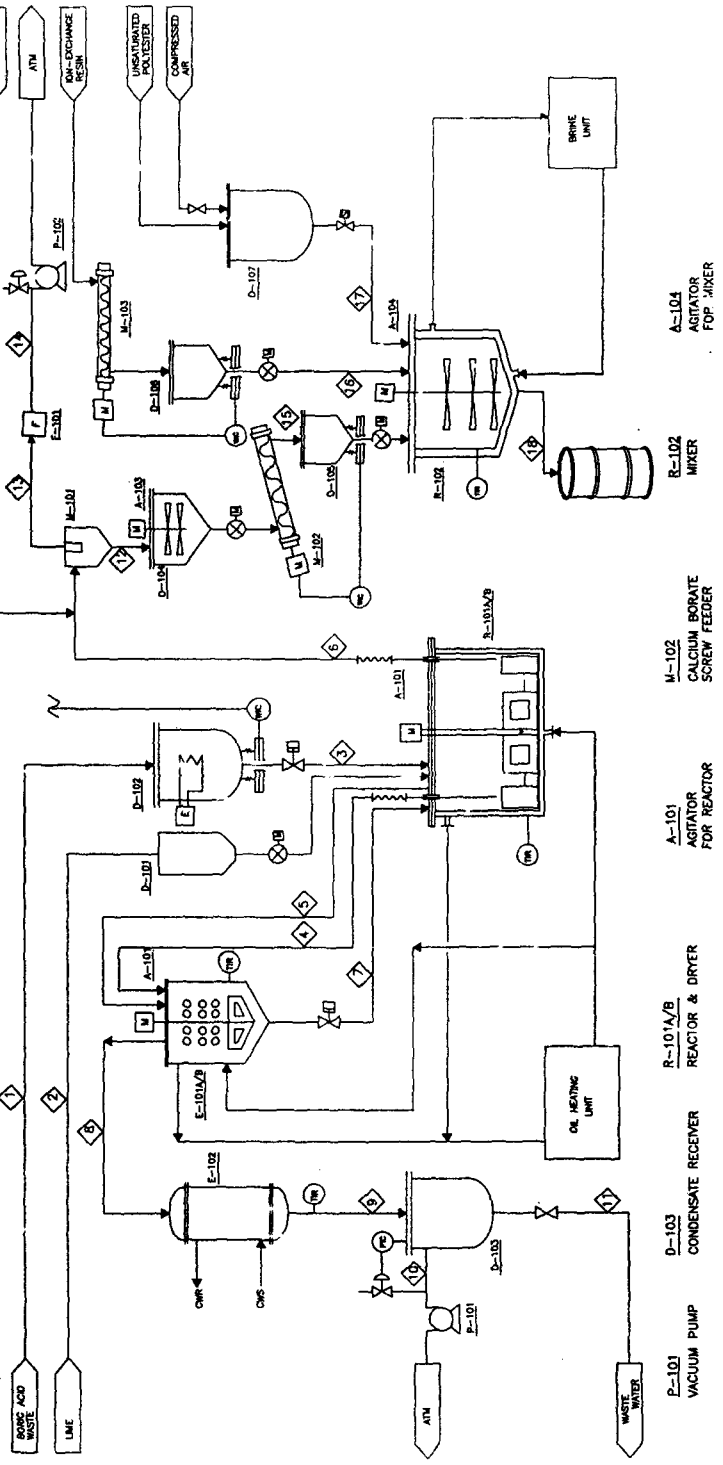
3. 플라스틱고화

① 일정량의 건조물과 액상의 불포화폴리에스테르를 -10℃로 혼합조에서 혼합한다.

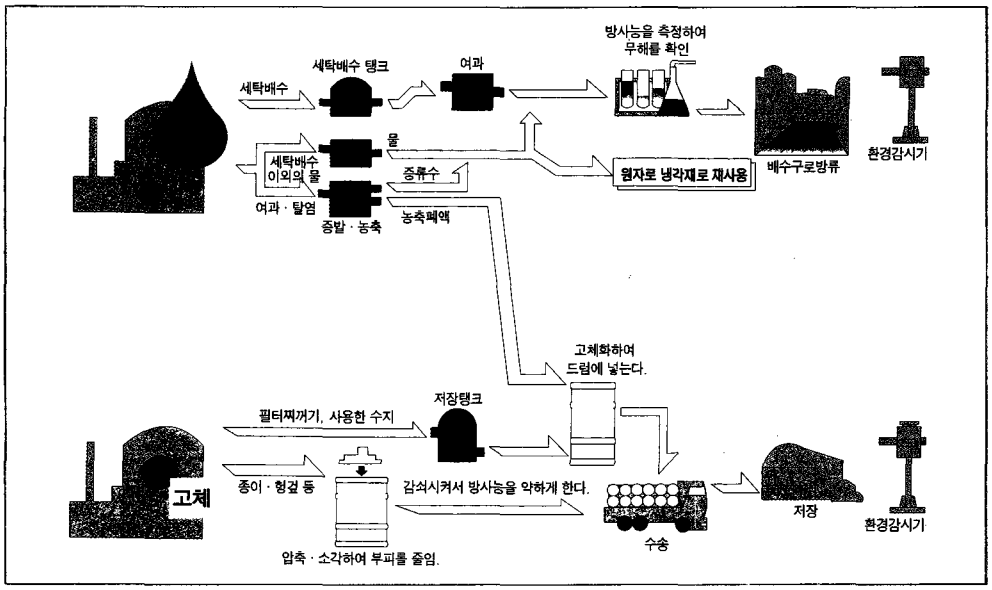
이 때 사용된 불포화폴리에스테르로는 경화후에 딱딱하게 되는 성형용 이외에도 경화후에 탄력을 갖는 탄성용을 혼합하여 써서 경화중에 발생되는 수축현상으로 생기는 균열이 일어나지 않게 하였다.

② 혼합후에 실온에서 경화되도록 하기 위하여 넣어둔 개시제와 촉진제에 의해 혼합중에도 경화반응이 일어

그림1. 농축폐액건조 및 플라스틱 고화장치의 고정도



원자력폐기물 처리과정(액체·고체의 경우)



날 위험이 있어, 혼합조를 -10℃로 유지하면서 교반하였다.

Ⅳ. 개발효과

건조물이 망상구조로 경화하는 불포화폴리에스테르 경화체의 충전제 역할을 하여, 불포화폴리에스테르 단독으로 경화한 것보다도 압축강도가 높게 된다.

따라서 대부분의 고화체는 압축강도가 100 MPa이상을 나타내는 높은 기계적 강도를 갖고 있어 처분장의 구조적 안정성을 높일 수 있다.

그리고 고화매질이 소수성인 플라스틱으로 되어 있어, 사고시에 스며든 지하수가 고화체에 접촉되더라도 물이 고화체속으로 침투하기 어렵고, 또한 주종염인 붕산과 다가핵종이 불용성인 칼슘보레이트와 수산화물로 바뀌어 고화매질속에 고정화 되어 있어 핵종의 누설차단 효과가 크다.

즉 내침출성이 시멘트고화체에 비해 약 100배 정도로 높아 처분장의 방사화학적 안전성을 크게 높일 수 있다.

한편 같은 부피의 농축폐액을 생석회와 반응하고 건조하여 플라스틱 고화를 할 경우, 그대로 시멘트와 혼합하여 시멘트고화할 때보다 발생되는 고화드럼수를 약 1/7로 줄일 수 있다.

따라서 개설된 처분장의 수명을 감용효과만큼 더 늘일 수 있어, 이어지는 처분장개설의 문제를 줄일 수 있다.

그리고 처리·처분을 통털어 원자력폐기물관리에서 얻어지는 경제적 효과는 한 드럼당 처분하는 단가 등이 정해져야 정확히 산정될 수 있다.

그러나 국내에는 아직 처분단가가 정해져 있지 않아 처리·처분의 비용을 정확히 시산하기가 어려우나, 한 드럼당 처분비용을 20만원으로 하여도 일정한 농축폐액을 건조하여 플라스틱 고화하는 것이, 그대로 시멘트로 고화하는 것보다 1/3의 비용으로 처리·처분할 수 있다.

만약에 처분비용이 더 증가된다면 경제적 효과는 더 커지게 된다.