

열분해에 의한 고농도 질산염 폐액의 탈질

Thermal Denitration of High Concentration Nitrate Salts Waste Water

황두성, 오종혁, 최윤동, 황성태, 박진호, C. Latge*

한국원자력연구소

* CEA, Cadarache

요 약

우라늄 변환시설 내의 lagoon 슬러지의 처리 공정에서 발생하는 고농도 질산염 폐액의 처리를 위해 질산염 폐액의 열역학 및 열분해 특성을 조사하였다. 열역학적 특성은 고농도 질산염 폐액의 조성을 바탕으로 COACH와 GEMINI II를 사용하여 조사하였으며, 열분해 특성은 TG/DTA, XRD 분석을 통하여 실제 질산염 폐액에 대하여 조사하였다. 폐액 내 함유 성분 중 NH_4NO_3 는 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 모두 분해 되었으며, 잔류물의 대부분을 차지하는 NaNO_3 는 $730\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분해 되는 것으로 나타났다. NaNO_3 의 분해생성물인 불안정한 Na_2O 를 안정한 화합물로 변화시켜 주기 위하여 Al_2O_3 를 첨가할 경우 NaNO_3 는 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 분해 가능하였다. 이 같은 열역학 및 열분해 특성을 바탕으로 고농도 질산염 폐액의 처리 공정도를 제시하였으며, 특성 자료는 공정 모사의 기초 자료로 활용될 것이다.

Abstract

This study investigated the thermodynamic and the thermal decomposition properties of high concentration nitrate salts waste water for the lagoon sludge treatment. The thermodynamic property was carried out by COACH and GEMINI II based on the composition of nitrate salts waste water. The thermal decomposition property was carried out by TG-DTA and XRD. Ammonium nitrate and sodium nitrate were decomposed at $250\text{ }^\circ\text{C}$ and $730\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Sodium nitrate could be decomposed at $450\text{ }^\circ\text{C}$ in the case of adding alumina for converting unstable Na_2O into stable $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. The flow sheet for nitrate salts waste water treatment was proposed based on the these properties data. These will be used by the basic data of the process simulation.

1. 서 론

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 발

생한 폐액으로 복잡한 조성을 이루어져 있다. 슬러지 폐액은 현재 수분이 거의 모두 증발하고 상층은 함유물의 포화용액, 가운데는 결정형, 하층은 입자상형태의 세층으로 이루어져 있다. 그 주성분은 NH_4NO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 및 U 화합물과 소량의 Fe, Mg, Al, Si 및 P 화합물로 구성되어 있다. 라군 슬러지의 처리공정은 Fig. 1에 나타난 바와 같다^{1,2)}. 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 폐액을 열분해 탈질법으로 처리하고자 폐액 내 각 질산염을 대상으로 열역학적 특성과 열분해 특성을 조사하여 처리 공정을 제시하였다.

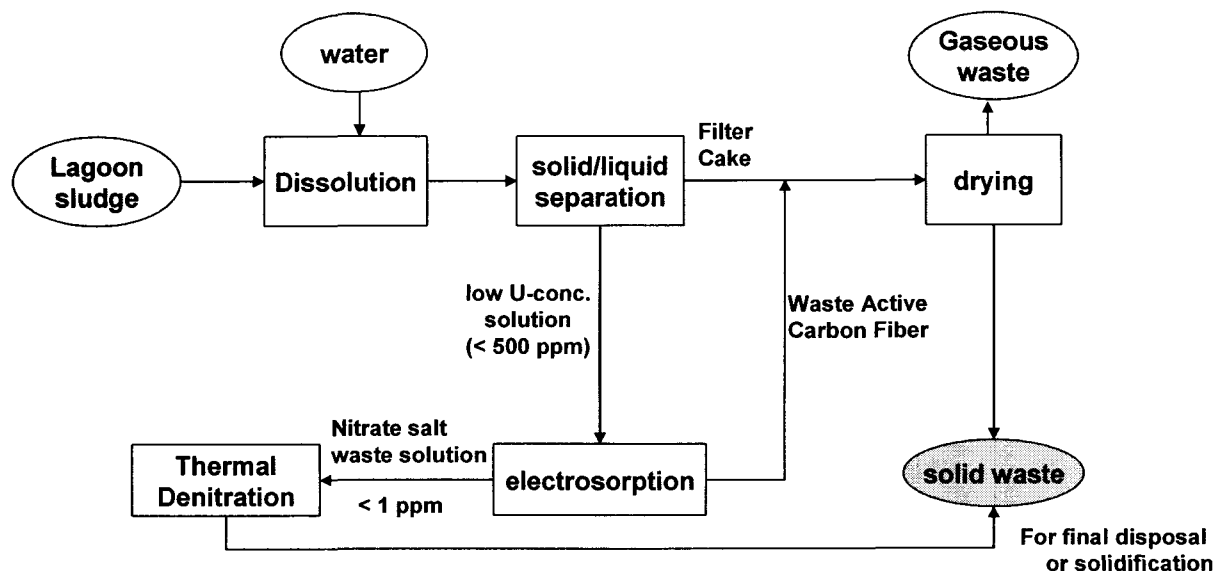


Fig. 1. Flow-sheet for the lagoon sludge treatment.

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 μm 의 ashless grade filter paper (Whatman)를 사용하여 불용해물을 분리한 후의 여과액을 사용하였으며 그 조성은 Table 1과 같다. 여기서 잔류 우라늄을 제거하는 전기 흡착 공정은 거치지 않아 우라늄의 농도는 약 120 ppm으로 다소 높은 상태이나 열분해시 우라늄의 거동을 조사하는 데는 좀더 유리할 것으로 판단된다. 열분해 특성을 조사하기 위하여 질산염 폐액 100 g을 NH_4NO_3 의 분해 온도인 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 시간 동안 열분해시킨 후 TG/DTA와 XRD를 사용하여 잔류물의 열분해 특성을 조사하였다.

Table 1. Composition of high concentration nitrate salts waste water

Compound	NH_4NO_3	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	U	H_2O
mol	2.475	0.447	0.079	0.0003	41.75
wt%	19.8	3.8	1.3	0.012	75.1

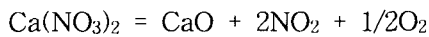
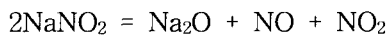
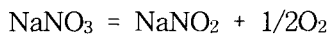
3. 결 과

열역학 database인 COACH와 열역학 계산 code인 GEMINI II를 사용하여 온도 변화에 따른 Table 1의 조성에 따른 질산염 폐액의 열역학적 특성을 조사하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Thermodynamic Calculation of $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-U-H}_2\text{O}$ system

Temp./°C	NaNO ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	Na ₂ O	CaO	CaO.UO ₃	Na ₂ O.UO ₃
120	0.447	-	0.0787	-	-	0.0003	-
370	0.4467	-	0.079				0.0003
390	0.403936	0.042764	0.079	-	-	-	0.0003
520	-	0.4467	-	-	0.079	-	0.0003
920	-	-	-	0.2232	0.079	-	0.0003

여기서 NH_4NO_3 에 대한 평형값은 나타나지 않아 수록치 않았다. NaNO_3 는 600 °C에서 다음과 같은 두 단계의 반응을 거쳐 분해 되고^{3,4)}, $\text{Ca(NO}_3)_2$ 는 500 °C에서 다음과 같은 분해 기구를 통해서⁴⁾ 분해되는 것으로 알려져 있다.



열역학 코드를 통해 조사한 결과, NaNO_3 는 390 °C에서 NaOH로 변환된 후 500 °C에서 NaOH로 전량 분해되는 것으로 나타나 문헌값의 분해 결과와는 다른 결과를 보여주고 있다. 이는 문헌 값의 경우 순수한 NaNO_3 의 결과로서 수분이 있는 경우에는 NaOH로 변환됨을 알 수 있다. 이 같은 결과를 바탕으로 수분과 NH_4NO_3 가 배제된 시스템을 계산한 결과를 Table 3에 나타냈으며 730 °C에서 NaNO_3 는 Na_2O 로 분해됨을 확인할 수 있다.

Table 3. Thermodynamic Calculation of $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-U}$ system

Temp., °C	NaNO ₃	Ca(OH) ₂	Na ₂ O	CaO	CaO.UO ₃	Na ₂ O.UO ₃
120	0.447	0.0787	-	-	0.0003	-
490	0.4467	-	-	0.079	-	0.0003
730	-	-	0.4467	0.079	-	0.0003

$\text{Ca(NO}_3)_2$ 는 120 °C에서 Ca(OH)_2 를 거친 후 약 500 °C에서 CaO로 분해되는 것으로 나타나 문헌 값과 같은 결과를 보여주고 있다. 수분이 배제된 질산염을 폐액의 조성과 같이 제조하여 TG/DTA(Fig.2)로 분석한 결과 또한 이 같은 결과를 확인시켜 주고 있으나 $\text{Ca(NO}_3)_2$ 의 피크는 나타나지 않았다. 이는 함유량이 상대적으로 소량인 결과로 추측된다.

실제 폐액을 250 °C에서 분해하여 질량 변화를 측정된 결과 잔류물의 함량은 약 4.98 wt%로 나타나 수분과 NH_4NO_3 이 분해되고 남은 기타 질산염의 함량을 보여주고 있다. Fig. 3과 4는 이 같이 NH_4NO_3 이 분해되고 남아있는 잔류물의 TG/DTA와 XRD 결과로 NaNO_3 피크만이 나타났다.

Ca(NO₃)₂의 피크가 나타나지 않은 것은 Fig. 2와 비슷한 결과를 보여주고 있다. 여기서 NaNO₃는 약 700 °C에서 분해되어 Na₂O가 생성된다. 그러나 이 화합물은 수분과 쉽게 반응하는 불안정한 물질로 이를 안정한 화합물로 만들어주어야만 한다. NaNO₃는 알루미늄과 다음과 같이 반응하여 안정한 화합물을 이루는 것으로 알려져 있다.

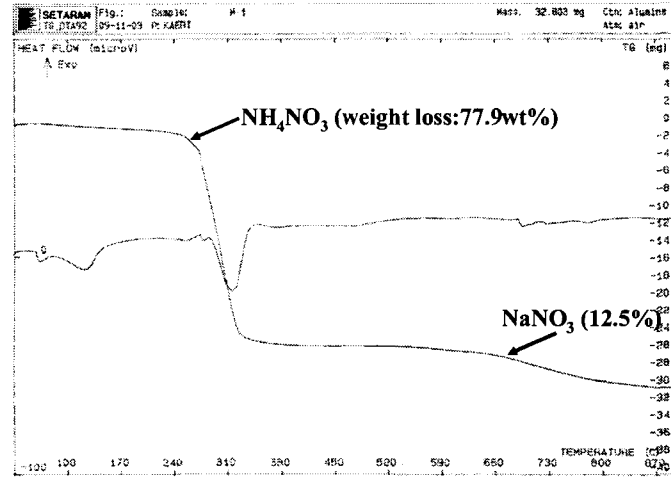
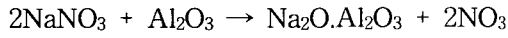


Fig.2. TG-DTA of simulated NH₄NO₃, NaNO₃, and Ca(NO₃)₂ waste without water.

따라서 이 같은 결과를 바탕으로 NH₄NO₃를 분해한 후의 잔류물에 알루미늄을 혼합하였을 경우에 대하여 열역학 계산 결과를 Table 4에 나타내었다. 알루미늄을 첨가한 경우 폐기물의 양은 증가하나 NaNO₃의 분해온도가 약 730 °C에서 450 °C로 낮아져 에너지 소요 면에서 경제성을 알 수 있다.

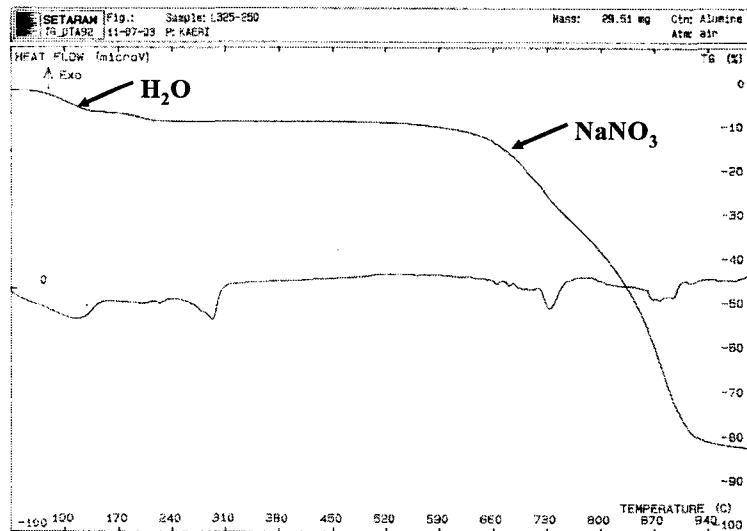


Fig.3 TG-DTA of residue after decomposing ammonium nitrate in the nitrate salts waste water

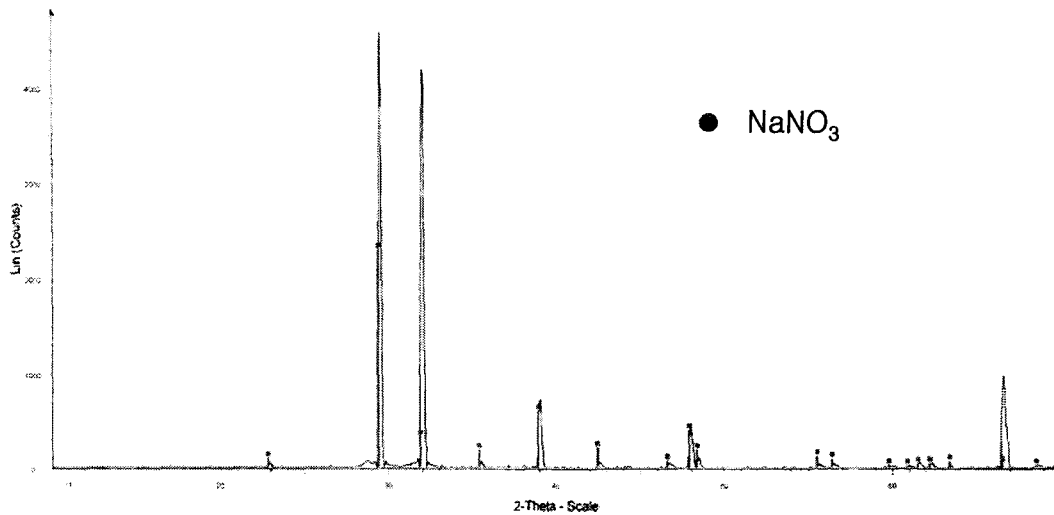


Fig.4. XRD pattern of residue after decomposing ammonium nitrate in the nitrate salts waste water.

Table 4. Thermodynamic Calculation of $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-U-Al}_2\text{O}_3$ system

Temp., °C	NaNO_3	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Ca(OH)_2	CaO	$\text{CaO} \cdot \text{UO}_3$
250	0.447	-	0.0787	-	0.0003
450	-	0.2235		0.0787	0.0003

이 같은 고농도 질산염 폐액의 열역학 및 열분해 특성 결과를 바탕으로 Fig. 5와 같은 처리 공정도를 제시하였으며, 공정 모사를 수행한 후 처리 공정을 확정할 것이다.

4. 결 론

고농도 질산염 폐액의 조성을 바탕으로 COACH와 GEMINI II를 사용하여 열역학적 특성을 조사하였으며, TG/DTA, XRD 분석을 통하여 실제 질산염 폐액의 열분해 특성을 조사한 결과, 폐액 내 함유 성분 중 NH_4NO_3 는 250 °C에서 모두 분해 되었고 잔류물의 대부분을 차지하는 NaNO_3 는 730 °C에서 분해 되는 것으로 나타났다. NaNO_3 의 분해생성물인 불안정한 Na_2O 를 안정한 화합물로 변화시켜 주기 위하여 Al_2O_3 를 첨가할 경우 NaNO_3 는 450 °C의 낮은 온도에서 분해 가능하였다. 열역학 및 열분해 특성을 바탕으로 고농도 질산염 폐액의 처리 공정도를 제시하였으며, 이들 특성 자료는 공정모사의 기초 자료로 활용될 것이다.

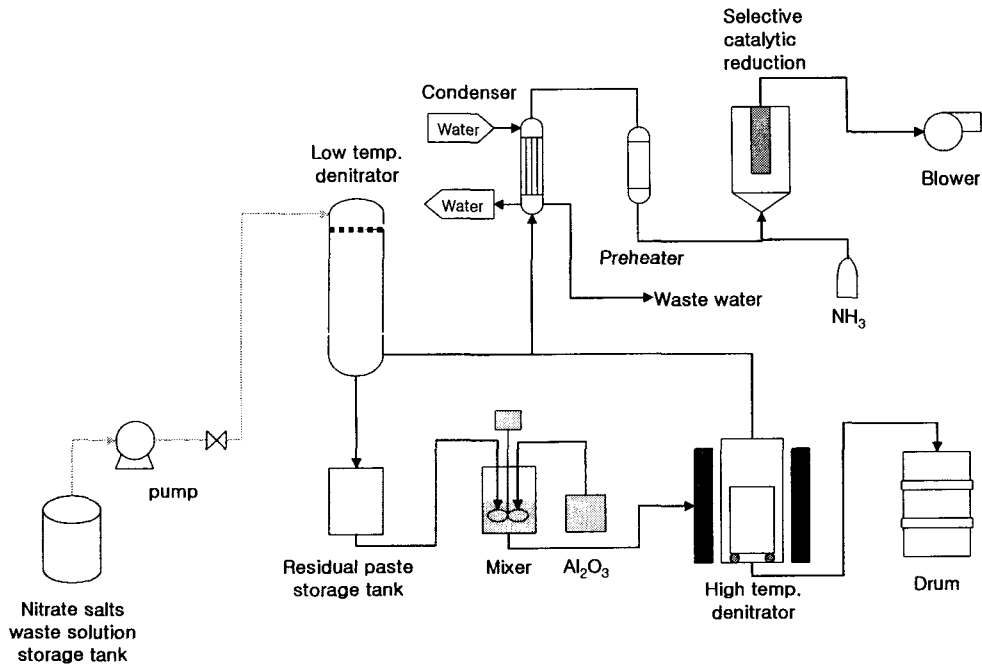


Fig. 5. Flow sheet for high concentration nitrate waste water treatment.

참 고 문 헌

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, Thermochemica Acta, **203**, 288 (1996).
4. C.M. Kramer, Screening Tests of Sodium Nitrate Decomposition, Solar Energy Materials, **6**, 231 (1981).