

## 라군 슬러지 열분해 시 배기가스 특성

황두성 a, 오종혁 a, 최운동 a, 황성태 a, 박진호 a, 가명진 b

a 한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

b ㈜코셋, 서울특별시 강남구 역삼동 679-5

### 1. 서론

우라늄 변환시설은 중수로용 UO<sub>2</sub> 분말 제조 시설로서 2001 년도부터 제염해체를 통한 변환시설 환경복원사업을 시작하였다. 변환공정의 운전 중 발생하여 라군(lagoon)에 저장되어 있는 방사성 슬러지폐액의 처리는 시설의 해체과정에서 매우 중요한 업무 중의 하나이다. 라군 슬러지의 주성분은 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 및 U 화합물과 소량의 Fe, Mg, Al, Si 및 P 화합물로 구성되어있다[1]. 슬러지의 특성과 개발되고 있는 공정 기술을 기초로 하여 그림 1 과 같이 열분해에 의한 처리된다[2]. 슬러지의 주성분을 차지하는 질산염의 분해 시 생성되는 배기가스의 처리 또한 중요한 공정중의 하나이다. 본 연구에서는 배기가스의 처리를 위해 일련의 열분해공정 에서 발생하는 가스의 특성을 조사하였다.

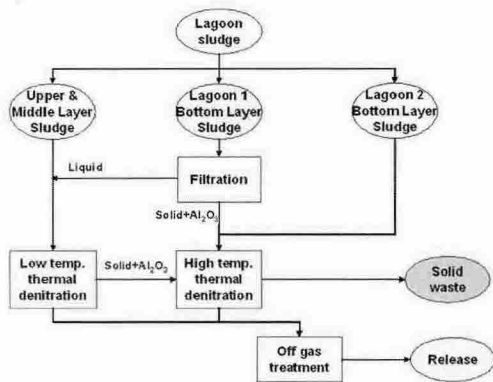


Figure 1. Lagoon sludge treatment process

### 2. 실험 방법

실험에 사용된 시료는 그림 1 에 나타난 공정에 따라 분리하여 열분해 실험을 사용하였다. 라군 1 과 2 각각의 시료를 채취하여 상온에서 900℃까지 일정한 가열속도로 분해실험을 수행하였으며, 알루미늄 첨가실험에서는 각각의 시료를 220℃의 조건에서 시료에 함유된 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 를 제거한 후에 알루미늄을 일정량 첨가하여 혼합한 후 900℃까지 분해실험을 수행하였다. 열분해 시 발생하는 가스인

NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> 의 분석은 FT-IR Spectrometer Gas Analysis System (MIDAC I-4001)을 사용하였고 분석치의 보정을 위해 Flue Gas Analyzer (Eurotron Green Line MK II)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 토의

그림 2 는 라군 1 하층부 슬러지의 열분해 시 발생하는 배기가스 량을 시간과 온도 변화에 따라 나타낸 것이다.

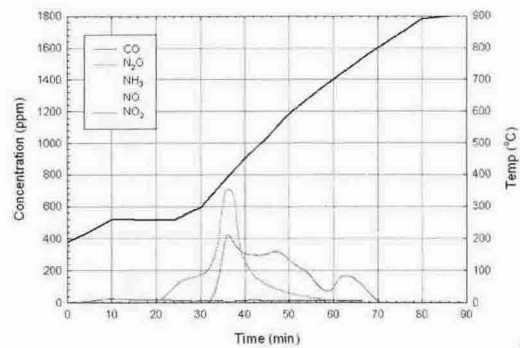
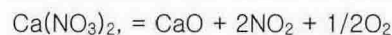


Figure 2. Concentration of off-gas with time and temperature

슬러지에는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 와 같은 질산염이 함유되어 있으며, 이들은 여러 가지 반응기구에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 는 표 1 에 나타낸 바와 같이 여러 가지 반응 기구로 분해된다[3]. 따라서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 는 위 반응기구에서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 의 초기반응이라 할 수 있는 반응 i)과 반응 ii)에 의해 약 250℃ 주변에서 분해되는 것으로 판단된다.

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 는 500℃에서 다음과 같은 분해기구를 통해서 일어나는 것으로 알려져 있으며[4] 그림 2 에 나타난 NO<sub>2</sub> 피크로도 확인할 수 있다.



NaNO<sub>3</sub> 는 600℃에서 다음과 같은 두 단계의 반응을 거쳐 분해된다[5]. 따라서 그림 2 의 NO<sub>2</sub> 와 NO 피크는 NaNO<sub>3</sub>는 분해로 나타난 것으로 판단된다.

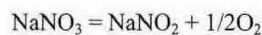


Table 1. Modes of thermal decomposition of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Reaction	Heat evolved (cal/g)	Gas volume (ml/g)	Temp (°C)
i) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> → NH <sub>3</sub> (g)+HNO <sub>3</sub> (g)	- 521		
ii) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> → N <sub>2</sub> O+2H <sub>2</sub> O	108	840	320
iii) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> → 3/4N <sub>2</sub> +1/2NO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	316	910	860
iv) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> → N <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+1/2O <sub>2</sub>	354	980	950
v) 8NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> → 5N <sub>2</sub> +4NO+2NO <sub>2</sub> +16H <sub>2</sub> O	201	945	560
vi) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> → 1/2N <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	86	980	260

가스 발생량 측면에서 정량적으로는 위 반응기구를 정확히 따르지 않으나 그림 3 에 나타난 슬러지의 TG/DTA 결과와 유사하므로 슬러지 내 질산염은 위 반응기구에 의해 열분해 되는 것으로 추정할 수 있다.

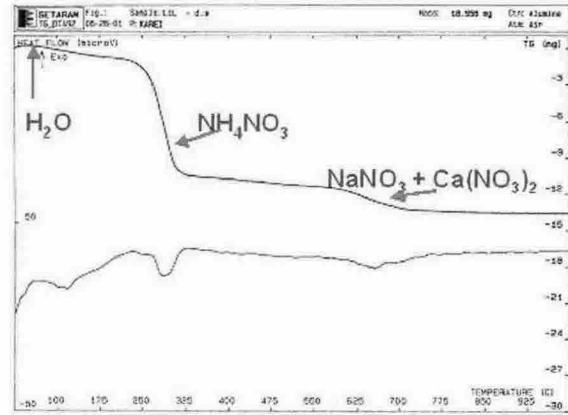


Figure 3. TG-DTA of lagoon sludge

슬러지 처리 시 발생하는 NO<sub>x</sub> 는 약 150°C 이상의 온도에서 NH<sub>3</sub> 를 환원제로 사용하여 N<sub>2</sub> 로 환원 처리 하는 선택적 촉매환원법으로 처리 가능하다. 열분해에 의한 슬러지 처리 시 발생하는 NH<sub>3</sub> 는 환원제로 이용할 수 있으며, 열분해로 가스가 발생하므로 가스의 온도를 올려주기 위한 연료비가 절약되어 이 방법을 채택하면 효율적으로 배기가스의 처리가 가능할 것으로 사료된다.

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. Vol.260, No.2, p327, 2004.  
 [2] D.S. Hwang, J.H. Oh, Y.K. Kim, K.I. Lee, Y.D. Choi, S.T. Hwang, and J.H. Park, "Lagoon Sludge Treatment Process Evaluation and Modification", Proceedings of the Korean Radioactive Waste Society Spring 2004, June 24-25, 2004, Suwon, Korea  
 [3] C. Oommen, S.R. Jain., "Ammonium Nitrate: a Promising Rocket Propellant Oxidizer", J. Hazardous Mat. A67, p253, 1999.  
 [4] C. Ettarh, A.K. Galwey, Thermochemica Acta, Vol.203, 288, 1996.  
 [5] K. Habersberger, V. Balek, J. Sramek, Radiochem. and Radioanal. Letters, Vol.301, p28, 1977.