

산 분해를 이용한 셀룰로오스계 방사성폐기물의 감량 실험

윤기훈, 조윤주, 민병혁, 최홍주, 송정호, 신진성, 박현균
 케이엔디티앤아이, 서울특별시 금천구 가산동 685번지 가산디지털엠피아이 811호
 kihoon98@kndt.co.kr

1. 서론

원자력 이용시설에서 방사선방호 등을 위해 사용하는 제염지 및 면류 방호복 등의 주 구성물질인 셀룰로오스는 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 의 화학식을 갖는 다당체로써 식물 세포벽의 주 구성성분이며, 주로 목재 펄프 또는 면화에서 추출된다. 셀룰로오스는 친수성을 갖고 있으나 물에는 용해되지 않으며, 열분해를 제외하고는 분해가 잘 이루어지지 않는 안정적인 특성을 가지고 있기 때문에, 셀룰로오스를 주 성분으로 하는 폐기물은 소각의 방법으로 처리/처분하는 것이 일반적이다. 하지만, 국내에서는 원자력시설에서 발생하는 가연성 고체방사성 폐기물에 대해서는 방사선학적인 안전성의 이유로 소각을 지양하고 있으며, 방사성폐기물은 원자력시설의 운영에 따라 계속적으로 발생되기 때문에, 소각이 아닌 다른 방법을 통하여 방사성폐기물을 효과적으로 처리/처분하는 기술이 필요한 실정이다.

이에 따라, 소각 이외의 방법으로 폐기물을 제염 또는 감량처리 하는 방법에 대하여 국내외로 많은 연구가 진행되어 왔으며, 그 중 하나가 유기물상태인 고체 방사성폐기물을 고농도의 황산으로 탄화시킨 후, 질산을 첨가하여 최종적으로는 CO_2 와 H_2O 로 분해시키는 산 분해(Acid Digestion) 방법이다. 이러한 산 분해법은 폐기물 부피의 감량 측면에서는 효과적인 것으로 실험을 통해 알려져 있으나, 운전조건이 $230\sim 300^\circ C$ 으로 비교적 고온이기 때문에 분해과정 중 SO_x , NO_x 등의 유해물질이 다량으로 발생되며, 질산 주입 후의 격렬한 산화반응으로 인하여 대량의 흠(Fume)과 열이 발생하므로 안전상의 문제로 인하여 대량의 처리가 어렵고, 공정 중 사용된 산 용액의 회수가 어렵다는 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 상기와 같이 산 용액의 산화반응을 이용하여 폐기물을 분해하는 방법이 아닌, 황산의 가수분해 특성을 이용하여 $100^\circ C$ 이하, 상압의 운전조건에서 고품상의 폐기물을 분해하는 실험을 수행하였으며, 그 결과 폐기물은 대부분 가용화되어 용액으로 이동하고 일부 잔류물만이 남게 되는 것을 확인하였다.

2. 본론

2.1 이론

유기물질이 진한 황산과 반응하게 되면 가수분해를 통해 탈수되며 탄화되는 것이 일반적이다. 하지만 셀룰로오스의 경우, 상압의 조건에서 일정한 농도의 황산과 반응시키면 불용성의 셀룰로오스는 가용화되며 물에 잘 녹는 글루코오스($C_6H_{12}O_6$)로 전환된다. 단, 황산의 농도가 반응요구조건에 비하여 낮은 경우에는 반응은 이루어지지 않으며, 반응요구조건에 비하여 높은 경우에는 글루코오스의 과분해에 따라 푸르푸랄($C_5H_4O_2$) 등과 같은 비가용성 물질이 생성되는 한편, 유기물질이 탄화되는 과정에서 그 부피가 팽창되기 때문에 폐기물의 감량 측면에서는 오히려 부정적인 영향을 미칠 수 있으므로, 극히 좁은 영역(운전조건)에서만 요구되는 반응이 일어난다. 또한, 제염지에 비하여 중합도 및 결정화도가 높은 면류의 경우가 분해 반응을 위한 황산농도 및 온도조건이 높은 것과 같이, 폐기물의 특성에 따라 가용화 및 가수분해가 시작되는 반응조건이 다를 수 있기 때문에, 각각의 폐기물 종별에 따른 반응조건을 파악하는 것이 중요하다.

2.2 실험방법

본 연구에서는 셀룰로오스계 방사성폐기물에 대한 최적의 분해·반응조건을 알아보기 위하여 원자력시설에서 사용하는 제염지, 방호복, 장갑 등을 대상 시료로 선정하였으며, 각각에 시료를 일정 농도의 황산과 반응시켜 질량감량실험을 수행하였다.

실험 절차는 다음과 같다.

- 1) 분쇄된 각각의 셀룰로오스 폐기물 1 g에 수분을 1 g 첨가하여 시료를 충분히 적신다.
- 2) 73~95 wt%의 황산을 15~20 g 첨가한다. (실험에 따라서 이 과정에서 질산을 소량 첨가한다.)
- 3) 폐기물 종별에 따라 상온에서 교반하거나, 가열하면서 교반한다.
- 4) 황산의 농도가 30 wt%가 되도록 H_2O 를 첨가한 뒤 $90^\circ C$ 로 1 시간 가열하며 교반한다.
- 5) P3(16~40 μm) 사이즈의 필터로 필터링한다.
- 6) 필터링 된 케이크를 건조 후 무게를 측정하여 초기 무게와 비교한다.

2.3 실험결과

실험 결과 제염지는 황산농도 70~80 %에서 가용화 되는 것으로 나타났으나, 면류장갑 및 방호복의 가용화에는 제염지의 경우에 비하여 보다 높은 황산농도와 온도조건을 필요로 하는 것으로 나타났다. 또한, 방호복 및 장갑의 경우, 고농도의 황산(95 wt% 이상)을 저농도(30 wt%)로 희석하는 과정에서 막대한 열이 발생하기 때문에, 온도증가에 따른 반응도의 상승으로 인하여 시료가 급격히 탄화되어 질량감량에 부정적인 영향을 미치는 것으로 파악되었다. 또한, 가용화과정 중 추가적으로 질산을 소량 첨가하여 산화시키는 경우, 최종 잔류물에 대한 질량감량은 완전탄화시보다 우수한 것으로 나타났으나, 케이크 및 여액 내에 불안정한 질소화합물이 존재하고 있을 것으로 예상되므로, 이와 관련된 처리에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

각각의 시료에 대한 실험조건 및 그 결과(감량비)는 다음과 같다.

Table 1. Experimental condition and Results

	1	2	3	4	5
Sample	Paper	Cloth	Cloth	Glove	Cloth
H ₂ SO ₄ concentration	70%↑	70%↑	70%↑	95%↑	95%↑
Heating	×	×	90 ℃	90 ℃	90 ℃
Reaction	soluble	non	carbonized	carbonized	carbonized
HNO ₃ addition	×	×	×	×	< 1g
Weight Reduction	2 %	-	73 %	49 %	24 %

2.4 고찰 및 향후 연구 방안

방호복이나 장갑과 같은 면류 폐기물의 경우, 가용화 상태의 용액 내 황산을 희석하는 과정에서 발생하는 발열반응으로 인하여 온도가 상승함에 따라 탄화가 진행되며, 이러한 탄화반응은 질량감량 측면에서 부정적인 역할을 하기 때문에, 탄화반응을 억제하기 위해서는 황산의 희석 과정 중의 효과적 Chilling이 이루어져야 할 것으로 보인다. 또한, 향후 실험에서는 Co/Cs 안정동위원소 및 천연우라늄 등을 추적자로 사용하여 고품 잔류물 및 액상으로의 방사성핵종 전이계수를 산출하는 실험 역시 진행할 예정이다.

3. 결론

본 연구에서는 원자력시설에서 사용되는 제염지, 방호복 등과 같이 셀룰로오스를 그 주 성분으

로 하는 방사성폐기물의 저감을 위하여 황산의 가수분해를 이용한 폐기물 저감 실험을 수행하였으며, 그 결과, 면(cotton) 물질의 처리에 대해서는 현재 시점에서는 아직 보완할 점이 상당수 존재하나, 제염지와 같은 종이류의 폐기물에 대해서는 당 처리방법에 의하여 그 수량이 상당량 저감될 수 있음을 확인하였다.

특히, 폐기물 내 오염원이 우라늄물질 등과 같이 황산 등에 용해가 가능한 경우에 대해서는, 방사성 물질이 황산 및 물에 용해되어 액상으로 전이될 것으로 판단되므로, 당 공정 중 발생하는 2차폐기물(고형 잔류물) 내 방사능 또한 초기수량에 비교했을 때 획기적으로 저감될 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 당 방법은 황산의 가수분해만을 이용하는 방식으로서 염(salt)을 발생시키지 않기 때문에, 이온교환막전기투석법(ED) 등을 통하여 여액 내 황산을 회수함으로써 재사용하는 것이 가능하다.



Fig. 1. Sampling



Fig. 2. Solubilization



Fig. 3. Cake (Paper)

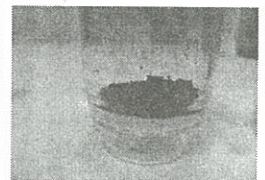


Fig. 4. Cake (Cloth)

4. 참고문헌

- [1] U.S.DOE, "Acid Digestion of Organic Waste", Innovative Technology Summary Report, 1999.
- [2] NEDO, "바이오매스에너지-고효율轉換技術開發/セルロース系バイオ매스를原料とする新規なエタノール醱酵技術等により燃料用エタノールを製造する技術の開發", 2006.
- [3] NEDO, "바이오매스硫酸處理液の高度な硫酸再利用技術による實用型エタノール製造システム構築", 2008.
- [4] U.S.Patent 3,957,676, "Chemical Digestion of Low Level Nuclear Solid Waste Material", 1976.