

Alternative Method for the Treatment of Waste Sludge containing Uranium

Young H. Lee, Kil J. Kim, Il S. Kang, Jong S. Shon, Kwon P. Hong

Division of Nuclear Fuel Cycle Examination Facility, Korea Atomic Energy Research Institute

1. Introduction

원자력의 평화적 이용의 일환으로 한국원자력 연구소 내에는 원자로의 운영, 각종 방사성 동위원소의 생산, 원자로 재료 및 사용후 핵연료의 시험, 가공시설등의 핵연료 주기시설의 운영과 중장기 연구개발과 관련한 각종 연구 실험실에서 화학폐수가 다량 발생되고 있다.

이들 발생된 화학폐수는 폐수처리장으로 집수되고 pH 조정, 중금속 제거제, 응집제등으로 침전물로 전환시킨 후 침전된 슬러지는 탈수 후 건조 처리하고 있다.

그러나 최종 생성물내에는 소량의 우라늄이 함유되어 있으며 그 농도가 "방사선 방호 등에 관한 기준" (과학기술부 고시 제 2002-01 호)에서 정하는 규제면치치를 초과하고 있어 이를 방사성폐기물 저장고에 보관하고 있다.

폐수중에 소량으로 존재하는 우라늄을 제거하기 위한 방법들은 많이 보고되어 있으며⁽¹⁻⁴⁾, 논문에서는 실제폐수에 함유된 우라늄을 효율적으로 제거하기 위하여 침전 슬러지에 산용해방법을 적용하여 우라늄의 용출특성, 제거효율 등을 고찰하였다.

2. Experimental Methods

2.1 Materials

실험에 사용된 시약 및 재료들은 다음과 같다.

- Sodium alginate : Aldrich Chemical Co. Inc., Germany
- Diphosil : Silica diphonix resin, 60-100mesh, Eichrom Technologies Inc., U.S.A.

2.1 Preparaton of Sodium alginate-Diphosil Bead⁽⁴⁾

우라늄 제거특성이 우수한 분말상의 다이포실수지를 Sodium alginate 와 혼합하여 비드상의 다이포실수지복합체를 제조하였다.

3. Results

3.1 Characteristics of Chemical Wastes

연구소내 원자력시설, 핵주기시설 및 실험시설등에서 발생하는 폐액의 특성은 pH 가 2.3-11.7 범위로서 기준치 인 5.8-8.6 을 초과하고 있으나 유입시 대부분의 중금속이온의 농도는 허용기준치 이하이었으며, 처리후 방류시 농도도 허용기준치보다 1/5 내지 1/10 수준으로 처리되고 있다. 그러나 탈수케이크내 우라늄의 농도가 규제면치치인

10Bq/g 이상으로서 건조후 최종생성물을 방사성폐기물로 간주하여 저장하고 있다.

이렇게 발생하는 방사성폐기물의 발생량을 줄이기 위하여 폐수를 화학처리한 후 유입초기의 부피가 약 300 분의 1 이상으로 감소된 슬러지 단계에서 함유된 우라늄을 제거하는 방안을 강구하게 되었다.

폐수 처리후 침전된 슬러지를 분석한 결과, 표 1 에서 보는 바와 같이 용액내 함유되어 있는 금속이온의 농도는 수질환경보존법의 배출허용기준치이하이며 특히 우라늄 이온의 농도는 ICP-AES 의 측정한도 수준인 0.05ppm 미만을 나타내므로써 우라늄이 침전슬러지의 용액상에 존재하지 않고 침전물상에 존재함을 확인할 수 있었다.

Table 1 Concentrations of the various Metal Ions after Chemical Treatment of Waste Solution

금속 이온	Fe	Cr	Zn	Pb	Cd	Cu	U
배출 기준치 ug/mL	10	2	5	1	0.1	3	-
농도 ug/mL	0.06	0.01	<0.01	<0.1	<0.01	0.02	<0.05

3.2 Uranium Dissolution from Sludge

따라서 슬러지내 침전물 형태로 존재하는 우라늄을 침전물로부터 추출하기 위하여 강산을 사용하였으며 본 실험에서는 강질산을 사용하였다.

슬러지의 산용해시 용해 특성을 조사하기 위하여 슬러지에 대한 산의 비율을 1/4, 1/2, 1 및 2 의비율로 첨가하였으며 용해시 교반 및 가열에 의한 영향도 조사하였다.

표 2 에서 보는 바와 같이 산의 첨가량에 따라 용해되는 우라늄의 농도는 슬러지 함량의 비율로 환산하면 거의 유사한 값을 나타내고 있어 질산의 첨가량에 크게 영향을 받지 않음을 알수 있다. 또한 용해시 교반 및 가열에 의한 용해농도를 교반용해의 결과와 비교하면 거의 동일 하므로써 산용해시 가열에 의한 영향이 적음을 나타내고 있다. 한편 산용해후 침전물내의 우라늄 농도는 0.25 ppm 미만으로서 폐수를 응집 및 침전처리후 슬러지에서 우라늄의 재용출이 가능함을 확인하였다.

결과적으로 적은 양의 질산으로, 즉, 슬러지의 부피 증가를 최소화하여 우라늄을 용해할 수 있다는 결과를 얻었다.

Table 2 Effect of the Amount of HNO₃ on Uranium Dissolution of from Waste Sludge

Dissolution by conc. HNO ₃	Uranium Concentrations, mg/L	
	Sludge : Acid	Precipi

	4: 1	2: 1	1: 1	1: 2	-tate
Stirring	2.0	1.7	1.4	1.0	0.25
Stirring and Heating	2.2	1.7	1.3	0.9	

또한 슬러지의 산용해액을 다시 중화하면 우라늄이 침전물로 환원되므로써 용액상 또는 침전물상으로 가역 적으로 존재함을 확인하였다.

3.3 Adsorption of Uranium by Ion Exchange Resin

슬러지의 산용해액내에 존재하는 우라늄을 제거하기 위하여 이온교환 수지를 이용하는 이온교환처리법을 사용하였다. 이온교환수지로서는 원자력발전소에서 주로 사용되고 있는 양이온교환수지인 IRN-77 과 우라늄과 같은 다가 이온을 효율적으로 제거하기 위한 특수 수지인 분말상의 다이포실수지를 Sodium alginate 에 다이포실 4%를 함유하는 입상수지로 제조하여 사용 하였다. 상기 수지들에 의한 슬러지의 산용해액내 우라늄 흡착실험을 수행한 결과(표 3) 두 수지 모두 비교적 우수한 우라늄 제거성능을 보여주고 있다.

Table 3 Adsorption of Uranium from the Dissolved Solution by Ion Exchange Resins

Dissolved Solution	Resins	Uranium Concentrations after Adsorption, µg/mL		
		6 ml	10 ml	20 ml
10 ml	IRN-77	6 ml	10 ml	20 ml
		0.7	0.5	0.1
	Sodium alginate-Diphosil Bead	2 g	5 g	10 g
		2.0	1.3	< 1

그러나 우라늄의 제거율을 높이기 위해서는 수지의 양이 산용해액의 두배 이상으로 소요되었으며 그 원인을 규명하기 위하여 슬러지 산용해액의 금속이온들의 농도를 분석하였다(표 4). 그 결과 침전물내 존재하던 수천 ppm 의 Al, Si, Fe, Na 등의 금속 이온들이 산용해시 우라늄과 동시에 당초 농도의 약 50%이상 용액상으로 용해되므로써 수지가 이들 이온들의 교환에 소요 되었음을 알았다. 이는 응집제등에 의한 화학침전 후에는 금속이온들이 침전물로부터 용액상으로 분리되지 않는다는 사실과 위배되는 결과이었다.

Table 4 Concentration of Metal Ions in the Dissolved Solution of Sludge

Metal Ions	Sludge		Acid Dissolution	
	Solution	Precipitates	Solution	Precipitates
Al	0.2	4,820	2,520	548
Ca	21	881	554	24
Si	1.1	2,480	520	1,110
Fe	0.06	1,520	846	145
Na	360	4,880	280	12,100

결과적으로 이온교환 처리시 이차적으로 발생하는 폐수지의 양을 고려하면 침전 처리한 슬러지의 산용해액 내 함유된 우라늄을 제거하기 위하여 이온교환방법을 적용하는 것은 비효율적이라는 결론을 얻었다.

3.4 Alternative Treatment Method for the Dissolved Solution

한편 연구소는 현재 극저준위 방사성 폐액을 하천으로 방류하지 않고 증발처리하는 대규모 자연증발처리 시설을 운영하고 있으므로 액체상태의 극저준위 폐액은 자연증발처리가 가능하다. 따라서 대량으로 발생하는 화학폐수를 일단 침전시켜 부피를 300 분의 1 이하로 줄인 후 다시 침전 슬러지를 산처리하여 우라늄 이온을 용액상에 존재하게 하면 바로 이 자연증발처리시설을 이용하여 최종처리가 가능할 것으로 판단된다.

현재 발생되고 있는 폐액을 침전시킨후 발생하는 슬러지를 산용해하여 이 용해액을 자연증발시설에서 기존 용액 과 희석하여 증발처리하면 증발전의 단위무게당 방사능이 규제면제기준의 2-3배수준으로 안전하게 처리할 수 있다는 결론을 얻었다. 슬러지를 필터프레스로 압착하여 발생하는 습윤케이크를 산용해하여 최종처리량을 30여톤으로 줄일 계획이다.

4. Conclusion

연구소에서 발생되고 있는 화학폐수에 함유되어 있는 우라늄을 제거하기 위한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

폐수를 화학처리한 후 부피가 약 300분의 1이하로 축소된 슬러지를 처리대상으로 정하였으며 우라늄은 슬러지의 침전물에 존재함을 확인하였다.

발생된 슬러지의 침전물을 산처리에 의해 용해 시키므로써 우라늄을 침전물로부터 용액상으로 다시 분리할 수 있었다.

슬러지의 산용해액을 이온교환수지에 의한 우라늄의 흡착성능을 측정한 결과 IRN-77과 새로 제조한 비드상의 Sodium alginate-다이포실수지도 상당한 우라늄 제거 효율을 보여 주었으나 수지가 다량 소요되므로써 대체 방안으로서 산용해액을 현재 운영중인 시설을 활용하여 자연증발처리하는 것이 효율적일 것으로 결론되었다.

REFERENCES

- [1] S. Dusenkov, et al., "Removal of Uranium from Water using Terrestrial Plants", Environ. Sci. Technol., Vol.31, pp3468-3474 (1997)
- [2] M. Bustard and A.P. McHale, "Biosorption of Uranium by Alginate Immobilized residual Biomass from Distillery Wash", Bioprocess Eng., Vol.17, pp127-130(1997)
- [3] S.J. Lee and J.H. Ha, "Ion Exchange Behavior of Multivalent Metal Ions on Diphosil New Ion Exchange Resin", J. of Kor. Soc. of Environ. Eng., Vol.24, No.9, pp1633-1640(2002)
- [4] Kil. J. Kim, Jong S. Shon, et al., "Removal of Uranium by Sodium alginate -based Diphosil Bead", Waste Management '04 Conference, Feb.29-Mar.4 (2004)