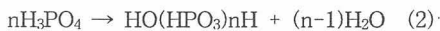
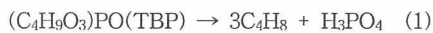


변환시설 발생 우라늄 함유 유기폐액의 열분해 특성 및 조성 분석

양희철, 김상민, 민병연, 최왕규, 이근우
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 nhcvang@kaeri.re.kr

1. 개요

열중량 분석기 (Thermogravimetric Analyser)를 이용하여 우라늄 함유 TBP (tributyl phosphate) 유기폐액의 열분해 특성을 고찰하고 우라늄 및 인함량 분석결과를 비교하여 TBP유기폐액의 화학적 조성을 예측하였다. 우라늄-질산-TBP 복합체 ($UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$)와 같이 유기용제에 의해 추출되어 화학적 형태로 결합되어 있는 이온형태의 우라늄은 폐기물의 고온 분해 과정에서 휘발되어 배기가스 처리계통에서 응축되어 미세한 입자의 형태로 환경으로의 배출이 우려된다는 문제점을 가지고 있다. 물론 이 과정에 산성가스인 NO_x 와 PO_x 도 발생된다. TBP는 고온 소각 처리시에 다음 반응(1)에 의해 기체상 탄화수소와 인산으로 분리된다. 기체상 인산은 배기체 처리공정에서 응축되어 부식성이 강한 인산으로 여과장치나 관내벽에 침적되어 소각공정의 안전한 운전을 어렵게 한다고 보고되고 있다[1].



따라서 이러한 문제점이 배제된 소각대체공정의 개발이 필요한데 이를 위해서는 유기폐액의 화학적 조성 및 열적 거동특성에 대한 정보가 필요하다. 본 연구는 한국원자력연구원 변환시설에서 발생되어 저장되고 있는 우라늄을 함유하는 TBP유기용제 폐기물의 화학종의 조성을 열중량분석과 무기원소인 인과 우라늄의 함량으로부터 추정하고자 하였다. 본 연구의 결과는 한국원자력연구원 발생 TBP함유 유기폐액을 우라늄이나 유해가스의 배출 없이 환경적으로 안전하게 분해 처리할 수 있는 수증기계질과 같은 소각대체기술의 연구 개발에 필요한 기초자료로 활용될 것이다[2].

2. 시험방법 및 결과

시험에 사용된 두 종류의 유기폐액은 각각 다른 농도의 우라늄 및 인 함량을 가지는 한국원자력연구원 변환시설에서 발생되어 저장되고 있는 우라늄 함유 TBP폐기물, TBP-dodecane 혼합폐기물에서 진공증류에 의해 dodecane이 일부 제거된 TBP가 주성분인 폐기물이다. 열중량분석기 (TGA-601, LECO)를 사용하여 이 두 유기폐액과 순수 TBP의 질소분위기(99.9% O_2)에서의 온도 증가 (ramping rate: $4^\circ C/min$)에 따른 무게의 변화를 측정하고 그 결과를 그림 1에 나타내었다.

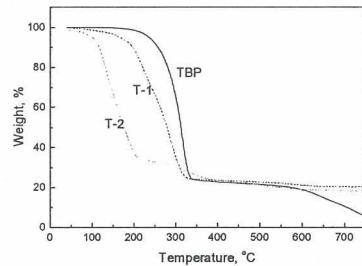
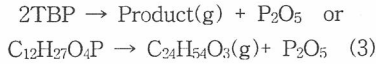
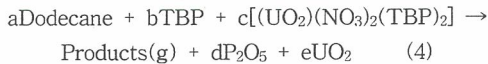


Fig. 1. Weight reduction of uranium-containing TBP wastes and pure TBP under nitrogen atmosphere (T-1: U 82.56 g/L, P 67.79 g/L, T-2: U 59.94 g/L, P 34.19 g/L)

세 시료 무게감량은 모두 순수 유기물이 분리되는 유기물의 열분해 단계와 이후에 잔류하는 승화성 P_2O_5 의 승화단계로 구분된다. TBP 시료의 경우 약 $100^\circ C$ 에서부터 무게감량이 시작되고 $200^\circ C$ 이후에서 급격한 무게감량이 진행되어 전체의 80% 정도가 1단계의 유기성분 분리반응에 의해 기체상의 탄화수소를 배출함을 알 수 있다. 이 TBP의 열분해 반응은 다음 (3)식으로 표현될 수 있는데 반응의 당량평가(stoichiometric estimation)가 TGA에서의 무게감량과 일치한다.



이 (3)반응식의 반응 후에 잔류하는 P_2O_5 는 승화성으로 온도의 증가에 따라 지속적인 무게의 감량이 일어나고 있다. T-1 시료의 경우에는 무게의 감량이 순수 TBP에 비해 조금 낮은 온도에서 빠르게 진행되는데 이는 TBP에 비해 더 낮은 온도에서 휘발되는 dodecane이 조금 포함되어 있기 때문인 것으로 추정된다. T-2의 경우에는 더욱 낮은 온도에서 급격한 휘발이 진행되고 있다. 이로부터 T-2 시료에는 비점이 216°C 로 200°C 이하에서도 상당한 증기압을 가지는 dodecane이 상당히 많이 포함되어 있음을 알 수 있다. 이러한 TGA 결과로 추정되는 시료의 화학종과 시료의 우라늄 및 인의 함량분석결과에 의한 당량평가로부터 T-1 및 T-2 폐기물은 우라늄 함유 TBP adduct $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]$ 와 과잉의 TBP 및 dodecane를 함유하는 혼합폐기물로서 이의 열분해반응은 다음 반응식 (4)로 표현될 수 있다.



당량평가에 의해 위 (4)반응식의 계수 a, b, c, d, e를 결정하여 이로부터 다음 표 1과 같이 각 시료의 화학적 조성과 열분해 잔류물의 조성을 추정해 볼 수 있다. 물론 이 결과는 앞의 TGA 분석에 의한 무게감량과 일치한다.

Table 1. Chemical compositions of two TBP wastes determined by the thermograms and contents of uranium and phosphate

	반응물			열분해 잔류물	
	Dodecane	TBP	$[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]$	P_2O_5	UO_2
TBP	0	1	0	0.5	0
T-1	1.52	1.57	0.35	1.135	0.35
T-2	3.49	0.64	0.25	0.57	0.25

3. 결론

본 연구의 결과로부터 한국원자력연구원 변환시설에서 발생되어 저장되고 있는 우라늄함유 유기

폐액의 조성을 추정할 수 있었으며 고온 열분해 조건에서 분해특성에 대한 기본 자료를 얻었으며 이는 열분해 및 수증기개질공정의 개발을 위한 실험 및 모델 연구에 활용될 것이다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 중장기 원자력연구 개발사업으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] Toshiki Sasaki et al, Steam-Assisted Pyrolysis System for Decontamination and Volume Reduction of Radiactive Organic Waste, J. Nucl. Sci. Technol. Vol. 46, No. 3, pp. 232-239, 2009
- [2] Hee-Chul Yang, et al., Korean Chemical Engineering Research, On the Alternative Incineration Technologies for the Treatment of Hazardous Waste Vol. 45, No. 4, pp. 319-327, 2007