放射性 液体廢棄物의 減容을 위한

蒸發器의 最適運轉

朴 鍾 吉
(韓電 영광원자력발전소)

K. S. Chung
(WH社 영광원자력 폐기물처리 담당)

原子力發電所에서 생성되는 廢棄物들의 양을 줄이는 것은 주요한 관심사이다. 放射性廢棄物의 減容은 여러 방법으로 성취될 수 있는데, 本稿에서는 액체폐기물 처리계통의 증발기를 효율적으로 운전하여 폐기물의 양을 감소시키는데 촛점을 맞추었다. 이를 위해, 온도와 pH를 변화시키면서 濃度가 다른 붕산수들의 침전상태가 조사되었는데, 배관의 보온을 고려하지 않았을 때는 붕산농도 17wt.%까지, 고려했을 때는 25wt.%까지 농축할 수 있음이 밝혀졌다. 또한, 붕산농도의 증가에 따른 시멘트固化體의 압축강도변화를 조사하였고 증발기 농축운전으로 얻어질 경제적 이득을 평가하였다.

1. 序 言

운전중인 原子力發電所는 방사성물질을 포함하고 있는 여러 종류의 기체, 액체 및 고체 폐기물을 생성한다. 이들 방사성폐기물의 減容은 많은 연구기관에서 연구되어 지고 있다.

減容이란 말의 뜻은 "최종 처분될 양을 감소시키기 위하여 방사성폐기물로 부터 非放射性物質(예를 들어 물, 공기, 가연성 유기물)을 제거하는 것"이다. 減容은 여러 방법을 통하여 이루어질 수 있는데, 예를 들면 탈수, 결정화, 소각 및 압축이다[1]. 本稿에서는 이들 중 증발기의 효율적인 운전으로 얻어질 탈수효과에 역점을 두었다.

2007년경에 한국에서 생성, 축적될 중·저준위 폐기물의 총량은 약 500,000드럼(200l 용량)에 달할 것으로 예상된다. 이들 폐기물의 95% 이상이 原電에서 생성되는 것이고, 原電에서 생성되는 폐기물의 약 65%가 증발기 농축액이다[2]. 韓國 原電에서 생성되는 증발기 농축액의 붕산농도는 12Wt.%인데, 이렇게 농축액의 붕산농도를 제한한 것은 침전물 생성으로 인한 배관의 막힘을 방지하고자 하는 것이다. 그러나, 증발기내 농축액의 pH를 적절히 조절하면 50Wt.%까지도 농축이 가능하다[1]. 國內 原電 5~8號機의 액체폐기물 처리계통 증발기는 50Wt.%까지 濃縮運轉이 가능하며, 固化處理系統은 24시간내에 적어도 1,250gallon(4.7m³)의 액체폐기물(50Wt.% Sodium Sulfate, 25Wt.% Sodium Borate 또는 25Wt.% 붕산)을 처리할 수 있다[3].

本稿에서는 증발기 농축액의 가장 적절한 붕산농도를 찾기 위하여 다음과 같은 實驗들을 수행하였다;

1) 붕산농도와 pH의 변화에 따른 붕산 용액의 침전실험,

2) 액체폐기물 저장탱크와 증발기내의 pH를 조절하기 위한 NaOH용액과 붕산용액과의 적정실험,

붕산은 약산이기 때문에 염기를 이용하여 정량적으로 滴定할 수 없다. 그래서 붕산용액과 NaOH용액과의 적정실험이 수행되었다. 이 실험들은 70℃와 실온에서 수행되었는데, 이는 실험결과를 액체폐기물 저장탱크와 증발기의 pH조절에 응용하기 위함이다.

3) 붕산농도와 pH의 변화에 따른 시멘트固化體의 壓縮強度實驗,

그리고 끝으로 농축액의 pH를 조절하여 붕산농도를 증가시켰을 때 얻어질 경제적 이득이 평가되었다.

2. 實 驗

붕산과 NaOH용액의 反應物은 pH의 변화에 따라 용해도가 달라진다. pH 7 이나 8에서 생성되는 Sodium Borate는 붕산보다 용해도가 크고, pH 9 또는 10에서 생성되는 Sodium Tetra-Borate의 용해도는 Sodium Borate 보다 작으며, pH 11 이나 12에서 생성되는 Sodium Meta-Borate는 다른 생성물에 비해 큰 용해도를 갖는다[1,4]. 따라서 이러한 특성들을 적절히 이용하면 증발기 농축액의 붕산농도를 12Wt.% 이상으로 증가시킬 수 있다.

本稿에서는 붕산농도를 12Wt.%에서 25Wt.%까지 변화시키고 pH를 조절하여 각 용액의 침전상태를 조사하였다. 實驗에 이용된 pH는 7,8, 9인데 이러한 pH를 선택한 이유는 증발기 제작사의 추천에 의한 것이다[5]. 증발기 제작사에 의하면 이러한 pH범위에서 腐蝕이 발생하지 않는다고 한다. pH를 11로 올렸을 때의 腐蝕問題에 대해서도 제작사에 문의하였는데, 그들은 pH 9~11에서도 부식이 발생하지 않는다고 답했다. pH11에서의 붕산수의 침전실험도 고려하였으나, pH를 조절하기 위한 NaOH의 첨가량이 많아져서 減容에 효과가 없기 때문에 실험대상에 넣지 않았다.

實驗溫度는 56℃와 실온을 택했다. 56℃를 선택한 이유는 12Wt.%붕산의 용해도 온도가 이와 같이 때문이다(廢棄物處理建物內의 액체폐기물계통 붕산농축수가 지나가는 배관과 저장탱크는 70℃로 보온되어 있는데, 이는 12Wt.% 붕산의 용해도 온도에 충분한 여유를 둔 것이다). 실온을 선택한 이유는 보온장비가 고장났을 때 농축수의 침전상태를 관찰하기 위함이다.

붕산은 약산이기 때문에 염기를 이용하여 정량적으로 滴定할 수 없다. 그래서 붕산용액과 NaOH용액과의 적정실험이 수행되었다. 이 실험들은 70℃와 실온에서 수행되었는데, 이는 실험결과를 액체폐기물 저장탱크와 증발기의 pH조절에 응용하기 위함이다. 實驗結果들을 그림 1과 2에 나타냈으며, 이 그림들을 증발기에 적용함으로 실험결과의 타당성을 조사하였다.

시멘트固化體의 壓縮強度實驗을 위해서 각조 3개씩 7조의 試驗體가 만들어졌다. 이 시험체들은 1일간 실내에서 양성된 후 23℃의 수조에서 6일간 양생되었다. 압축강도는 FORNEY INCOPORATED에서 제작한 機器(모델번호 : LT-705-2)에 의해 측정되었다. 실험에 사용된 고화체의 조성과 실험결과는 表 1 에 수록하여 놓았다.

〈表 1〉 시멘트固化體의 組成과 압축강도시험 결과

붕산농도 / 조성 \ pH	12Wt.%			17Wt.%			
	7	8	9	7	8	7	8
시멘트(Wt.%)	59.4	59.4	59.4	56.3	56.3	54.9	57.5
폐 액(〃)	26.6	26.6	26.6	26.8	26.8	26.1	24.6
소석회(〃)	14.0	14.0	14.0	17.0	17.0	19.0	17.9
압축강도(PSI)	167	167	133	500	480	383	558

3. 實驗結果 및 檢討

3.1 붕산의 침전실험

실험결과는 56℃에서 붕산의 농도를 25Wt.%까지 증가시켜도 pH7, 8, 9에서 모두 침전이 발생하지 않음을 보여주었다. 실온에서의 실험은 pH7에서는 16Wt.%까지, pH8에서는 17Wt.%까지 침전이 발생하지 않지만 pH9에서는 12Wt.%에서도 Sodium Tetra-Borate의 결정이 침전됨을 보여 주었다.

이러한 현상들을 설명하기 위해 pH에 따라 붕산이 NaOH용액과 어떻게 反應하는지를 조사하였다. pH7, 8에서의 반응식은 찾아볼 수 없었으며 pH9, 10에서의 반응은 다음처럼 진행된다[6];

$$4\,H_3BO_3 \rightarrow H_2B_4O_7 + 5\,H_2O$$

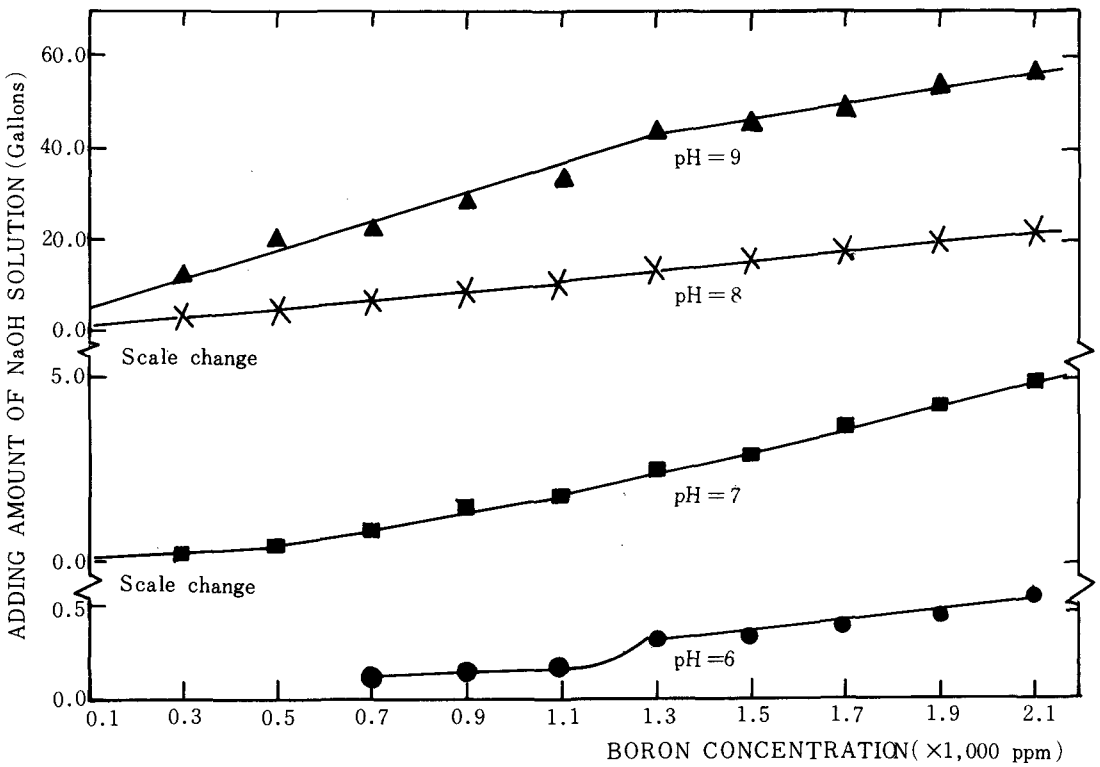
$$H_2B_4O_7 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7$$

이 반응의 주 생성물은 Sodium Tetra-Borate로서 이것은 pH7 또는 8에서의 생성물보다 용해도가 작다. 여기에 NaOH를 더 첨가하여 pH를 11 또는 12로 맞추면 다음과 같이 Sodium Meta-Borate가 형성된다.

$$3\,Na_2B_4O_7 + 6\,NaOH \rightarrow 4\,Na_3B_3O_6 + 3\,H_2O$$

3.2 액체폐기물 저장탱크와 증발기의 pH조절

그림 1 은 액체폐기물 저장탱크의 pH를 조절하기 위하여 그려졌다. 이 그림은 pH를 매개변수로 하여 NaOH(25N)의 첨가량과 붕소농도와의 관계를 나타내고 있다. 이 그림의 작성에 이용된 貯藏탱크의 容量은 30,000gallon이다.



〈그림 1〉 LRS홀드업탱크에서의 pH조절(LRS홀드업탱크용량 : 30,000갤론, NaOH용액농도 : 25N)

그림 2 는 그림 1 과 같은 방법으로 그려졌으며, 증발기의 pH조절에 이용될 수 있다. 그림 2 에 이용된 증발기의 運轉容量은 3,300gallon이다. 만약 그림 1, 2 에 사용된 容器容量 및 NaOH용액의 농도가 적용하려고 하는 용기내의 액체용적 및 NaOH용액의 농도와 다를 때는 다음 식을 이

용하면 된다.

$$V = AV_0\frac{V'}{N'} \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서, V_0 : 적용하려고 하는 용기내 용액의 pH와 붕소농도를 측정하여 그림 1 또는 2에서 얻어진 NaOH의 첨가량(gallons)

V' : 적용하고자 하는 용기내 용액의 용적(gallons)

N' : 적용하고자 하는 NaOH용액의 농도(N)

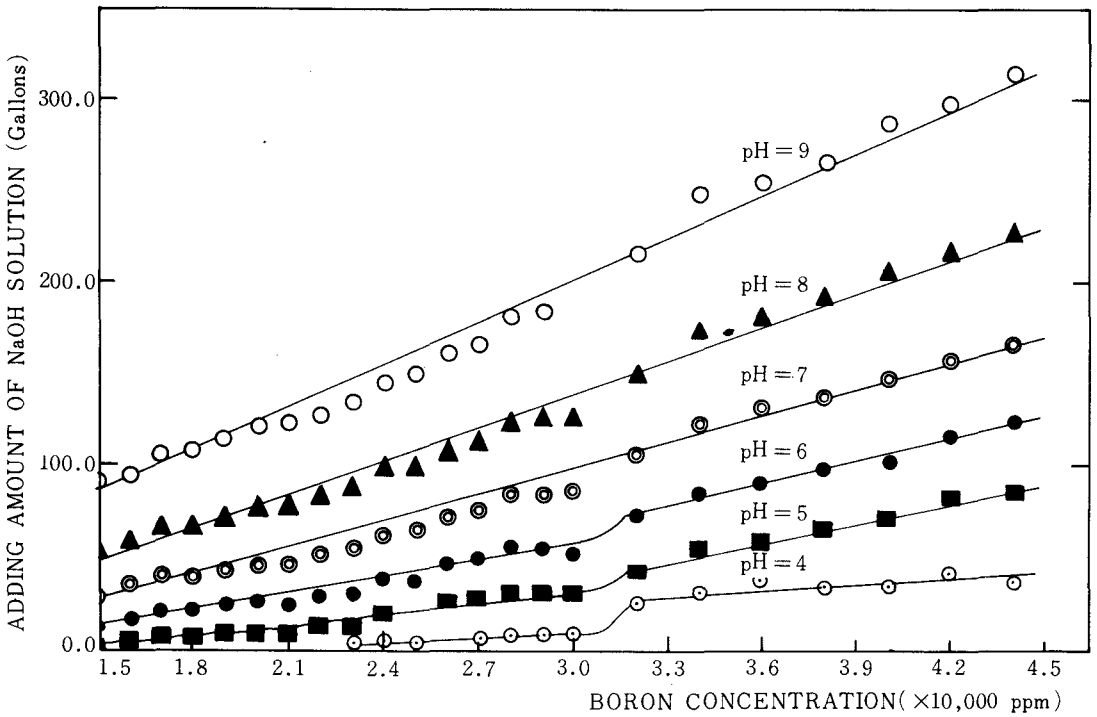
A : 상수(저장탱크의 경우; 8.33×10^{-4}, 증발기의 경우; 7.86×10^{-3})

운전원들은 pH조절후의 증발기내의 붕소농도와 실제 붕소농도가 차이가 있는 것처럼 나타나기 때문에 증발기 농축운전시 주의해야 한다. 이러한 붕소농도의 차이는 NaOH용액과 붕산과의 중화반응에 의해 붕산의 일부가 Sodium Borate의 형성에 이용되었기 때문에 발생한다[7].

증발기 농축액의 pH를 8로 맞추었을 때 겉보기 붕소농도와 실제 붕소농도와의 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$C = 0.75\ Co \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서, C는 겉보기 붕소농도(ppm)를, Co는 실제 붕소농도(ppm)를 각각 나타낸다.



〈그림 2〉 LRS증발기에서의 pH조절(증발기운전용량 : 3,300갤론, NaOH용액농도 : 25N)

3.3 시멘트固化體의 壓縮強度實驗

表1은 실험에 사용된 시멘트固化體들의 조성비와 실험결과들을 수록하고 있다. 이 실험에서 標準試料로서 붕산농도 12Wt.%, pH 9 의 용액으로 만들어진 固化體를 택했는데, 그 이유는 한국 원전에서 생성되는 증발기 농축액의 붕산농도가 약 12Wt.%이며 고화처리하기 전에 이들의 pH를 9또는 10으로 조절하기 때문이다.

실험결과에 따르면 pH 7 또는 8의 용액으로 만들어진 고화체의 압축강도가 pH 9 의 용액으로 만든 것의 압축강도보다 크다. 이러한 결과는 pH 9 또는 10에서 붕산과 NaOH용액간에 생성되는 Sodium Tetra - Borate가 시멘트 경화를 억제시키는 성질을 갖기 때문이다. 이 反應物이 시멘트 경화를 억제시키는 과정은 아직 정확히 밝혀지지 않았으나, 다음 처럼 Borate가 칼슘이온과 반응하여 불용성인 Calcium Borate를 형성하기 때문인 것으로 보인다.

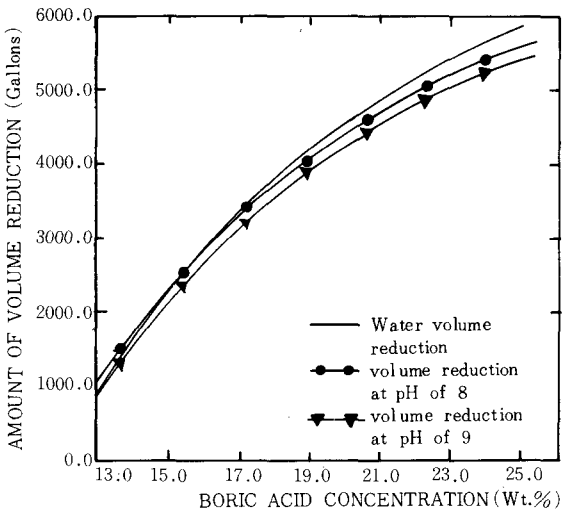
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\ OH^-$,

$Na_2B_4O_7 + Ca^{2+} \rightarrow CaB_4O_7 + 2\ Na^+$

시멘트 반죽속의 해리된 칼슘이온과 수산이온은 초기 시멘트 경화의 중요한 개시제이다[1]. 따라서 어떤 시멘트 고화체내의 붕산량의 증가로 인한 보상으로써 소석회($Ca(OH)_2$)의 양을 적절히 증가시키면 시멘트 고화체의 강도를 증진시킬 수 있다는 것을 쉽게 예측할 수 있다. 실험결과들은 이 예측이 옳음을 증명하고 있다.

3.4 減容을 통한 경제적 이득평가

그림 3 은 pH조절과 붕산농도의 증가로 인한 감용의 정도를 나타내고 있다. 이 그림에 의하면 농축액의 pH를 8로 조절하여 붕산농도를 17 Wt.%까지 올릴 경우 증발기 농축액의 양은 33 %만큼 줄어든다는 것을 알 수 있다.



〈그림 3〉 pH조절과 붕산농도의 증가에 따른 減容 이득 (Reference용액용량 : 10,000갤론, pH:9, 붕산농도:12Wt.%, NaOH용액농도 : 25N)

감용을 통한 경제적 이득을 평가하기 위해 참고문헌 [2]에 수록되어 있는 "國內 低準位 放射性廢棄物 發生量 豫測"이 이용되었다. 이 평가에서 한국 원전 1~3호기는 제외되었고, 원전에서 생성되는 총 폐기물의 51%를 증발기 농축액이 차지한다고 가정했다.

이 평가에 의하면 농축액의 pH를 8로 조절하고 붕산농도를 17Wt.%까지 증가시킬 때 1988~2007년까지의 총 감용량은 73,000드럼(200l 용량)에 달하며, 이것은 연평균 3,475드럼과 같다. 만약 처분, 수송, 드럼제조비를 모두 합하여 드럼당 약 45만원으로 잡으면 연평균 15억원 정도의 경비를 절감할 수 있다.

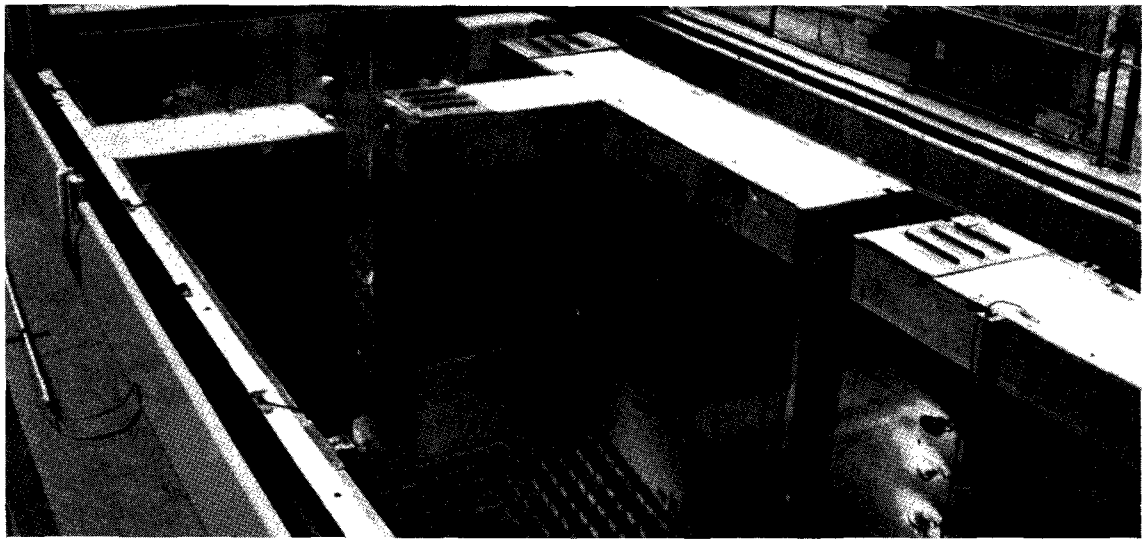
1988~2007년까지의 총감용량은 73,000드럼에 달하며, 이는 연평균 3,475드럼과 같다. 드럼제조비를 약45만원으로 잡으면 연평균 15억원정도의 경비를 절감할 수 있다.

4. 結　論

1) pH 8 에서 생성되는 Sodium Borate의 용해도가 pH 9 에서 생성되는 Sodium Tetra-Borate의 용해도보다 크기 때문에 증발기 농축액의 pH는 8 로 조절하는 것이 바람직하다.

2) 액체폐기물 증발기 농축액의 pH를 8 로 조절할 때 배관의 온도조절 장비를 고려했을 때는 붕산농도 25Wt.%까지, 고려하지 않았을 때는 17Wt.%까지 결정의 침전 없이 안전하게 농축시킬 수 있다.

3) pH 7 또는 8 의 용액으로 만든 시멘트 고화체의 압축강도가 pH 9 의 용액으로 만든 것의



압축강도보다 좋다.

4) 증발기 농축액의 붕산농도가 증가함에 따라 시멘트 고화체내의 소석회 함량을 적절하게 증가시켜야 한다.

5) 증발기 농축액의 pH를 8로 조절하여 붕산농도 17Wt.%까지 농축시킬 때, 1988년부터 2007년사이에 얻어질 총 감용효과는 73,000드럼(200 *l*용량)에 달할 것이다.

6) 감용의 극대화를 위해 다음과 같은 증발기 운전을 추천한다.

- 증발기와 액체폐기물 저장탱크에서 시료를 채취하여 각각의 pH와 붕소농도를 측정한다.
- 목표하는 붕소농도를 얻기 위해서는 몇개의 저장탱크를 비워야 하는지를 물질수지식으로 부터 계산한다.
- 저장탱크의 pH를 약 8로 조절한 후 증발기를 운전한다.
- 저장탱크를 모두 비웠는데도 목표하는 붕소농도에 도달하지 못할 때는 농축액의 pH를 8로 조절한 후 증발기안에 놓아둔다. 이 때 pH조절전의 붕소농도, 즉 운전 전에 계산에 의해 얻어진 붕소농도를 다음 운전시까지 기록 유지한다.
- 다음 운전시까지 주기적으로 증기를 공급하여 증발기 농축액의 온도를 70℃ 이상으로 유지시킨다. 그리고 하루에 1시간정도 재순환펌프를 가동하여 농축액을 재순환시킨다. 여름철의 경우 증기의 공급없이 재순환펌프만으로도 농축액온도를 유지할 수 있다.

〈참 고 문 헌〉

1) A. A Moghissi, H. W. Godbee, et al., Radioactive Waste Technology, ASME, NEW YORK, 1986.

2) 저준위 방사성폐기물 처분방안연구(Ⅰ), KRC-84N-S19, 한국전력공사 기술연구원, 1985.

3) Station Manual of KNU 7 and 8, Vol. Ⅰ.

4) R. H. Perry, C. H. Chilton, Chemical Engineers' Hand-book, 5th edition, Mc Grow-Hill, 1973.

5) Operating Instructions of HPD Liquid Radwaste System Evaporator of KNU 7 and 8, Vol. Ⅰ of Ⅲ.

6) Hideo Mattsuzuru and Noboru Moriyama, "Leaching of Radionuclides from a Cement Composite Incorporating Evaporator Concentrates Generated at a Pressurized Water Reactor Nuclear Power Plant," Nuclear Science and Engineering, 80, 14-25(1982).

7) Project Information Package of KNU 7 and 8, Vol. 5-2.