

# 가압경수로의 방사성 폐액 내 붕산 분리

Aim'e Bruggeman  
Johan Bruggeman  
SCK · CEN, Belgium

**가**압 경수로(PWRs과 VVERs)에서 붕산은 핵분열을 억제하기 위한 용해성 중성자 흡수제로 사용된다.

열(thermal) 중성자 반응  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 은 매우 큰 충돌 단면적을 가지고 있기 때문에 핵분열에 사용될 많은 중성자를 흡수한다.

그럼에도 불구하고 단지 작은 분율의 붕소(B)만이 리튬(Li)으로 변환된다.

깨끗한 배출액 중의 붕산 회수가 벨기에를 비롯한 몇 개 국가의 원전에서 행해지고 있지만, 아직도 저준위 방사성 폐기물 내에 함유되어 있는 대부분의 붕산은 회수되지 못하고 있다.

각 지방의 환경 법규 및 원전 내규에 따라, 붕산이 함유된 배출액이 그대로 방출되거나 증발기에서 농축된 후 건조되거나 고화 처리된다.

많은 PWRs와 VVERs에서 저준위 방사성 폐액을 증발 처리함으로써 높은 제염 계수를 얻는 동시에 방사

능이 낮은 응축수를 배출시킨다. 하지만 저준위 폐액 내의 붕소 농도는 감용비에 제한을 가져온다.

붕소 함유 증발 농축액은 저준위 폐기물 발생량 중 상당 부분을 차지한다.

국제적으로 해양 투기를 금지한 후 방사성 폐기물의 천층 처분 또한 의문이 제기되고 제한되어 왔다.

폐기물의 처리, 저장 및 처분에 대한 높아지는 비용과 엄격한 규제로 인하여 원전 운영 책임자들은 폐기물 발생량을 감소시키기 위해 여러 수단을 강구해 왔다.

물 다음으로 가장 많이 저준위 방사성 폐액 내에 함유되어 있는 붕산을 증발 전후 또는 증발중 분리해냄으로써 폐기물 관리 비용을 줄이는 것이 가능하다.

붕산을 분리함으로써 폐액 처리가 손쉬워지고 장기적으로 안정한 고화체를 만들 수 있다.

SCK-CEN은 5년 이상 증발에 의한 붕산의 분리 공정을 개발해 오고 있다.

주요 목표는 낮은 방사능 방출치를 유지하면서 경제적으로 높은 감용비를 얻는 것이다.

추가 목표는 재사용할 수 있도록 순도가 높은 붕산을 회수하는 것이다.

## 증발 공정중 붕산의 휘발

### 1. 붕산의 휘발성

붕산( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )은 다소 휘발성이 있는 물질이다.

고체상의 붕산은 특정 온도에서 일정의 증기압(평형 압력)을 갖는다.

기체상에서의  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 분압이  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 증기압보다 낮으면  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 는 증발한다.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  증기압과 휘발 속도는 온도에 따라 증가한다. 그러나 고체상  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 안정성에 문제가 있다. 높은 온도에서 고체상  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 는  $\text{HBO}_2$ 와 물로 분해된다.

그리고  $\text{HBO}_2$ 는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 보다 낮은 휘발성을 갖는다.

$\text{H}_3\text{BO}_3$ 가 분해되는 온도는 수증기의 분압 또는 기체상의 이슬점에 의존한다. 예를 들어  $100^\circ\text{C}$ 의 이슬점에서  $\text{HBO}_2$ 는 약  $140^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 안정한 형태로 존재하지만, 어느 온도에서  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 는 그 이슬점이 주변 온도보다 상당히 낮을 때 분해가 일어난다.

포화 상태의 붕산 용액은 항상

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 포함하나 HBO<sub>2</sub>는 포함하지 않는다. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>는 붕산 용액을 끓이거나 포화 수증기를 사용하여 쉽게 휘발시킬 수 있다.

**2. 분배 계수**

붕산이 수용액으로부터 휘발할 때, 실험적 분배 계수는 액체상 내의 붕산의 몰분율에 대한 기체상 내의 붕산의 몰분율의 비로 정의된다.

실제로 다음의 근사식을 사용할 수 있다.

$$DH_3BO_3(T) =$$

$$\frac{\text{기체상 내의 붕산의 몰분율}}{\text{액체상 내의 붕산의 몰분율}}$$

분배 계수 D는 1보다 작고 온도가 증가함에 따라 증가한다.

붕산의 휘발성은 용해되지 않은 붕산에 기인하고 pH는 붕산의 용해도에 영향을 미치며 결국 D값에도 영향을 준다. 특정 온도에서의 분배 계수 값은 근사적으로 그 온도에서의 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O의 평형 증기압뿐만 아니라 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 용해도로부터 예측될 수 있다.

라울(Raoult)의 법칙에 따라 용액 위의 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 분압과 그 용액 내의 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 농도 사이에 비례성을 가정한다.

이는 일정한 온도에서 일정한 분배 계수에 상응한다.

또한 충분히 높은 이슬점에서 포화 붕산 용액 위의 붕산의 증기압은 같은 온도의 고체상의 붕산 위의 증기

압과 같다는 사실에 근거한다.

D.G.Tskhvirašvili와 V.V. Galustashvili는 0.2~20MPa의 압력 범위에서 용액으로부터 붕산의 휘발을 연구하였다.

그들의 연구 결과에 따르면 NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 그리고 철산화물이 존재하더라도 분배 계수값은 영향을 받지 않으며, 붕산의 분배 계수는 다음 식으로 계산될 수 있다.

$$D = \left( \frac{\rho_s}{\rho_w} \right)^{0.9}$$

여기서 ρ는 밀도를 표시하고 첨자 s와 w는 각각 수증기와 물에 대한 것이다.

**3. 분리 공정**

저준위 방사성 폐액을 증발기에서 처리할 때 증발기의 수위를 일정하게 유지하고 pH는 8보다 낮게, 그리고 온도와 압력은 높게 유지하면서 반연속식(사이클이 끝나기 전에는 어떤 액체도 빼내지 않는 방식)으로 운전된다.

증발 운전 초기에는 미량의 붕산만 수증기와 함께 휘발되고 농축액 내 붕산 농도는 계속 증가한다.

결국 액체상에 대한 기체상에서의 붕산의 분배 계수는 일정하기 때문에 정상 상태에 도달할 때까지 더 많은 붕산이 휘발되고, 급수와 함께 유입되는 모든 붕산은 기체상으로 증발기를 떠나게 된다.

비휘발성 화학 성분과 방사성 물질은 증발기 내에 남고 감용비는 더 이상 증발기 내의 붕산 농도에 제한을 받지 않게 된다.

붕산을 함유한 수증기 중 일부분은 분별 응축기로 공급된다.

여기서 붕산은 재가역기에 의해 농축되어진다.

본 공정은 화학 약품의 추가나 2차 폐기물 생성 없이 유입되는 폐액을 다음처럼 세 종류로 분리한다.

- ① 약간의 붕소와 모든 방사성 또는 화학적 불순물을 포함하는 방사성 농축 폐액
- ② 충분히 순도가 높다면 재사용할 수 있는 붕산 농축액
- ③ 붕소 함량이 낮고 방사능이 거의 없는 배출액

f는 급수중의 붕산의 농도, p는 수증기 중의 붕산의 농도, 그리고 c는 증발기 내 농축액 중의 붕산의 농도라고 하면, 증발기 내 액체 중의 붕산 농도는 시간의 함수로 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$c = \frac{f}{D} \left[ 1 - (1-D)e^{-\frac{f \cdot D \cdot t}{V}} \right] \text{ and}$$

$$B = 1 - \frac{c \cdot V}{f \cdot F \cdot t + f \cdot V}$$

주 : F : 급수 유량, kg/h

V : 증발기 내 액체량, kg

t : 시간, hr

B : 전체 붕산 회수율

농축도가 설정치(예를 들어 40wt%)

의 건조 잔여분, 25wt% 붕산 또는 43,000ppm B)를 초과하면 반연속식 증발 공정은 정지되어야 한다.

만일 붕산 회수율이 낮고(즉 B < 0.8) 방사성 농축액 내의 붕산 농도가 높으면 농축액은 증발기 내에 그대로 두고 급수를 붕산을 전혀 포함하지 않는 물로 바꾼다.

순수를 공급함으로써 붕산은 계통에 투입되지 않는다. 그러나 증발기 내의 붕산은 정상 상태에 도달할 때까지 계속적으로 휘발된다.

위의 정의를 사용하여,  $t=t_1$ 에서  $f=0$ 이고  $t=t_1$  이후  $c$ 의 변화는 다음 식으로 표시된다:

$$C = C(T_1) \cdot e^{-D \cdot \frac{F}{V} \cdot (t-t_1)}$$

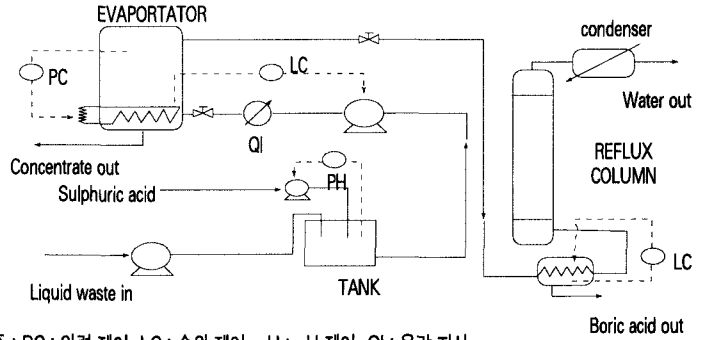
이론적으로 방사성 농축액 내의 붕산을 완전히 제거하는 것은 가능하다. 그러나 추가로 소요되는 에너지 비용과 추가로 회수되는 붕소에 의한 이득에 대해 경제성을 비교하여 붕소 제거율을 결정하는 것이 바람직하다.

붕소를 추가로 회수함으로써 방사성 폐기물의 추가 감용이 가능함은 자명하다.

#### 4. 실증 실험

SCK-CEN에서는 모의 또는 실제 PWR 폐액을 사용한 실험실 규모 시험 후 벨기에에 Doel에 위치한 원전에 소규모 파일럿 장치를 설치하여 실제 폐액을 이용한 실증 실험을 수행하였다.

<그림 1>은 파일럿 설비의 개략도



주: PC: 압력 제어, LC: 수위 제어, pH: pH 제어, QI: 유량 지시

<그림 1> 증발 공정중 붕산 회수 설비 개략도

를 나타낸다.

알칼리의 추가가 없었으므로 황산 추가는 생략할 수 있다.

증발기의 운전 압력은 8bar였고 1단계 운전에서 저준위 방사성 폐액 11,000kg이 처리되었다.

스테인리스 스틸로 제작된 수증기 발생기 내에서 폐액을 180°C에서 증발시켜 붕산을 포함하는 증기를 생산하고, 이 증기가 유리로 제작된 증류탑(상온에서 운전)으로 보내져 붕산이 회수된다.

2단계 운전에서 저준위 방사성 폐액 대신 증류탑에서 발생한 증류액을 증발기 급수액으로 사용한다.

주기적으로 저준위 방사성 폐액 공급액, 증발기 내의 농축액, 상압 증류탑 재가열기내의 붕산 용액 및 배출 증류액을 시료 채취하여 분석하였다.

<그림 2>는 각 스트림의 붕소 함량의 변화를 나타낸다.

본 설비는 180°C에서 약 0.007의 붕산 분배 계수의 이론치대로의 성능을 나타냈고, 이는 2분배 계수항에서 예측한 값에 근접한다.

초기 운전 후 유입되는 폐액은 농축액 내 붕산 농도 증가에 기여하지 않고 증발된다(1단계).

농축 폐액 내의 붕산량을 더욱 줄이고자 증류액을 재순환시킨다(2단계).

본 실증 실험의 주요 결과는 다음과 같다.

① 폐액 감용비는 현 증발 기술의 2배 이상 크다.

② 약 80%의 붕소가 3.5wt%의 붕산 용액으로 회수되었다.

③ 높은 계열 계수를 얻었고(삼중수소는 제외) 배출액은 방출 규제 기준을 만족시킬 수 있을 정도로 순도가 높았다.

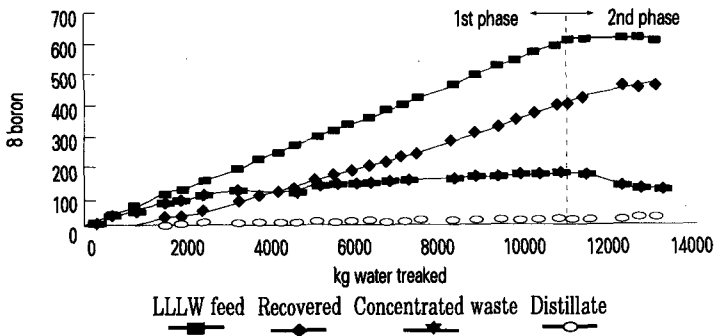
#### 5. 경제성 검토

경제적 인자가 전체 의사 결정 단계 중 점점 중요한 역할을 한다.

그러므로 붕산을 포함하는 폐액을 처리하는 공정 선택은 단지 기술적 검토 사항뿐 아니라 경제성도 검토되어야 한다.

엄밀하게 경제성을 검토하기 위해서는 그 공정에 영향을 주는 모든 인자를 도출해 내야 한다.

몇 개의 주요 인자(설비 비용, 운전비, 붕산 가격 등)는 비교적 간단하지만 나머지(방사성 폐기물 처분비, 붕산 배출 기준치, 저준위 방사성 폐액의 조성 차이)는 정치 및 사회 경제



(그림 2) 저준위 방사성 폐액 증발시 붕산의 분리 및 회수(1단계)와 증발 농축액으로부터의 붕산의 추가 회수(2단계)

적 상황에 상당한 영향을 받는다.

현재 이러한 인자에 대한 불확실성이 매우 크고 국가별로 차이가 있으며 심지어 원전별로 차이가 있기 때문에 완전한 평가는 추후 전문 기관의 협조를 얻어 수행될 것이다.

저준위 방사성 폐액으로부터 붕산을 분리하는 것은 붕산을 함유한 저준위 폐액의 방출이 불가능할 경우 대단한 장점을 지닌다.

분리를 함으로써 처리, 수송, 저장하여야 할 폐액의 양이 줄어들며 재사용할 수 있는 붕산을 생산할 수 있다.

본 공정에 대한 경제성 평가를 하려면 폐액의 조성을 고려하여야 한다.

본 공정은 상대적으로 높은 붕산 농도를 함유하고 기타 불순물 농도가 낮은 폐액에 대해 가장 경제적인 것이다.

또한 4가지 주요 인자가 고려되어야 하는데, 추가 비용은 투자비와 추가 에너지 비용에 의해 결정되고, 비용 절감은 폐기물 비용과 붕산 가격에 관련된다.

대부분의 경우 추가 에너지 비용 및 붕산 가격에 의한 절감은 무시될 수 있다.

새로운 투자가 필요하나, 새로운 원전에 적용할 때 단지 기존의 증발 공정에 추가된 투가 비용만 고려하면 될 것이다.

최근 벨기에 원전에 대해 대략적으로 경제성 평가가 수행되었다.

벨기에의 여건을 고려할 때 첫째부터 이익을 창출할 수 있으며, 25년 후 누계 이득은 8,000,000 EURO 이상이 될 것이다.

### 증발기 농축액으로부터 붕산의 회발

최근 SCK-CEN은 증발기 농축액으로부터 붕산을 제거하는 연구에 착수하였다. 기존의 증발기를 사용할 수 없을 때 이 공정은 '증발 공정중 휘발'을 대체할 수 있는 공정으로 이용할 수 있을 것이다.

그리고  $^{10}\text{B}$ 이 농축된 붕산을 완전히 회수할 필요가 있을 때 본 공정은 유용하다.

어느 경우이나 보조 설비 및 보조 에너지 공급이 작아야 한다.

(그림 3)에서 볼 수 있는 공정은 '증발 공정중의 분리'에 적용된 공정을 개

선한 것이다.

또한 이 공정은 수증기와 함께 붕산이 휘발하는 특성을 이용한다.

물을 수증기로 변환시키는 데 따른 에너지 소비를 감소시키기 위해 수증기와 공기의 혼합물이 폐쇄 루프 내를 순환한다.

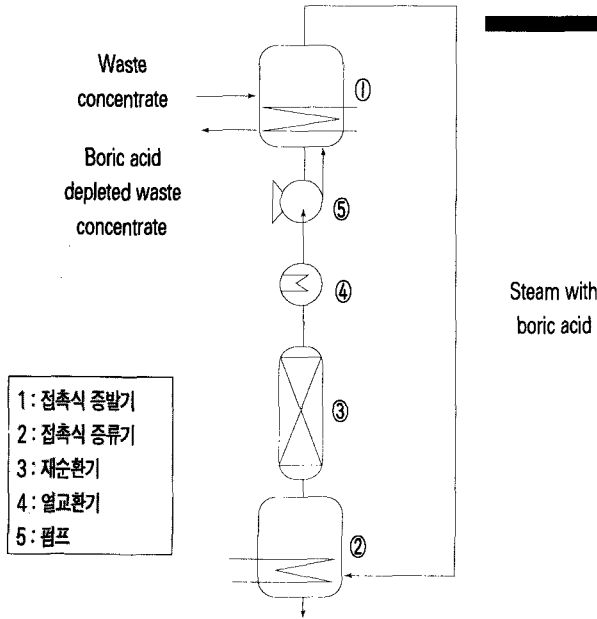
설비의 주요 구성체는 접촉식 증발기, 접촉식 증류기, 재순환기, 기체 가열기 및 순환 장치이다. 이는 연속 운전 계통이며, 붕산을 함유한 증발기 농축액은 가열된 접촉식 증발기로 유입되고, 그곳에서 물과 붕산의 일부가 순환되는 수증기 및 공기의 혼합체와 함께 휘발한다.

비휘발성 화학 성분 및 방사성 물질은 액상에 남게 되고 붕산을 포함하는 기체상은 접촉식 증류기로 유입되는데, 그곳에서 붕산의 일부가 제거되고 붕산의 나머지는 재순환기에서 제거된다. 수증기와 공기는 순환기를 이용하여 접촉식 증발기로 되돌려진다.

순환기로 들어가기 전, 순환기에서 응축을 방지하고자 열교환기를 이용하여 약간 과열 증기로 만든다.

붕산이 제거된 농축 폐액은 접촉식 증발기에서 배출되고, 화학적 또는 방사화학적 순수한 붕산수는 접촉식 증류기에서 배출된다.

본 공정은 붕산 분배 계수 0.01(200°C)로 운전하면서 1.5mol/kg의 붕산 농도를 가진 20kg/h의 증발기 농축액을 순수한 1.33mol/kg 붕산 용액 18kg/h와 폐농축액(붕산 농도 3mol/kg) 2kg/h



(그림 3) 증발 농축액으로부터 붕산의 제거

로 분리된다.

즉 붕산 회수율은 80%이며 폐액 감용율은 90%이다.

순환하는 수증기와 공기의 유량은 800kg/h이고, 붕산의 농도는 0.03mol/kg이다.

현재 본 공정과 또 다른 유망한 공정에 대한 연구가 진행중이다.

**붕산 분배 계수의 결정**

붕산 분배 계수의 크기는 위에서 논의된 여러 가지 붕산 분리 공정들의 효율을 결정한다. 설비의 최적 설계를 위해서는 분배 계수의 온도에 대한 함수 관계를 알아야 한다.

하지만 문헌상의 자료가 부족할 뿐만 아니라 서로 일치하지 않는다.

더욱이 붕산의 농도와 용액 중의 기타 성분의 영향을 검증하려 한다.

150°C내지 250°C의 온도 범위에서

두 가지 방법으로 측정할 계획이다.

액체 비말 동반으로 인해 너무 큰 분배 계수를 나타내거나 또는 재순환으로 인하여 너무 작은 분배 계수를 나타내지 않도록 주의해야 한다.

첫째, 정적(static) 측정을 위해 큰 직경의 밸브를 이용하여 두 개의 스테인리스 실린더의 윗 부분을 연결한다.

한 실린더는 붕산 용액을 포함하고 다른 하나는 건조한 상태로 비어둔다. 열적으로 제어되는 공간에서 밸브의 개폐를 반복하면서 실린더들이 평형 상태에 도달하게 한다. 그 다음 밸브를 닫고 실린더를 냉각한 다음 두 실린더 내의 붕산 용액의 농도를 측정하고 분배 계수를 계산한다.

둘째, 동적(dynamic) 측정을 위해 폐쇄 루프의 설비를 사용한다.

붕산 용액은 온도가 제어되는 큰 압력 용기에서 가열된다. 제어 밸브가 열리면 붕산을 함유한 포화 수증

기는 응축되고, 초기에 탈염수로 채워져 있던 작은 용기 내로 축적된다.

작은 실린더의 액체 저장량은 수위 제어기와 응축액을 가열 압력 용기로 되돌리는 펌프에 의해 일정하게 유지된다. 정상 상태에 다다르면 분배 계수는 압력 용기 내의 붕산 농도에 대한 응축 용기 내의 붕산 농도의 비로 나타내진다.

**결론**

현재 벨기에는 액체 방사성 폐기물의 처리와 수송에 필요한 비용과 중간 저장 및 최종 처분 설비 비용이 증가 일로에 있다.

많은 나라에서처럼 원전은 방사성 폐기물의 주요 발생원이며, 붕산 농축액은 그것이 차지하고 있는 부피 때문에 가장 중요한 폐기물이다.

SCK-CEN은 휘발에 의해 붕산을 분리하는 공정을 개발하고 있다.

추가 연구가 필요하고 손익 분석이 이제 막 시작되었지만, 붕산의 휘발에 의한 분리는 많은 경우 장점을 갖는다고 결론을 지을 수 있다.

본 공정을 이용하면 처리/운송/저장/처분해야 할 방사성 폐기물의 양을 줄일 수 있다.

또한 본 공정은 재사용할 수 있는 붕산을 생산할 수 있으며, 기존의 증발 공정과 비교할 때 방사능 배출 농도를 낮게 유지하면서 훨씬 높은 감용비를 얻을 수 있게 한다.