

소각재의 고온용융 고화처리 및 고화체 특성 분석 (I)

김 인태, 김 정국, 양 희철, 이 근우, 김 준형
한국 원자력 연구소

구 자공
한국 과학기술원

요 약

가연성 폐기물의 소각후 발생하는 소각재는 처분 안전성을 높이기 위해 고화/안정화되어야 한다. 본 연구에서는 유해폐기물 소각재를 대상으로 기본유리 구성물질을 첨가하여 고온용융에 의한 유리고화체를 제조하고 특성을 분석하여 유해 및 방사성 폐기물 소각재의 유리고화처리 가능성을 알아보았다. 실험결과 소각재를 유리고화할 경우 시멘트류의 저온 고화매질에 의한 처리방법에 비해 내용출특성 및 감용률이 상당히 향상되었으며 안정된 유리고화체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

원자력 발전소에서 발생하는 각종 방사성 중.저준위 폐기물중의 약 30% 이상을 가연성 고체폐기물이 차지하고 있으며 현재까지의 연구결과 이들을 열적으로 처리 (소각처리) 하는 것이 감용 및 안전화 측면에서 가장 좋은 것으로 알려지고 있다 [1]. 그런데 방사성 또는 유해폐기물 소각시 발생하는 소각재 (소각로 하부재와 비산재)는 분산성이 크고 취급이 불편하며 유해중금속이나 방사성 핵종이 농축되어 있으므로 중간저장이나 최종처분에 적합하도록 안정화 처리되어야 한다.

소각재의 안정화 처리법에는 압축, 저온고화 (시멘트, 플라스틱 고화 등), 중고온 고화 (수화열 고화, 소결고화 등) 및 고온용융 고화 (슬랙화, 유리화 등) 방법들이 있는데 현재는 고감용이 가능하고 최종 생성물의 내침출성이 높은 고온용융 고화에 관한 연구가 주로 수행되고 있다. 소각재를 고온에서 용융시켜 고화시키는 방법으로는 소각재 용융물을 그대로 고화시키는 슬랙화 (slagging)법과 소각재 구성물을 유리구조체 내에 용융 혼입시켜 고화시키는 유리고화법 (vitrification)의 2가지가 있다. 이중 특성이 보다 우수한 유리고화법에 사용될 수 있는 기본 유리로서는 붕규산 유리, 인산 유리, 납유리 등의 여러 종류가 있는데 중.저준위 폐기물의 유리고화에는 고준위 폐기물의 유리고화 매질로 많은 연구가 수행되었고 그 성능을 인정받은 붕규산 유리 (borosilicate glass)가 기본 유리매질로 가장 많이 사용되고 있다 [2, 3].

본 연구에서도 소각재 유리고화의 기본 유리를 고준위 폐기물 처리용으로 많이 연구된 프랑스의 R7T7 유리 (SON 68 유리라고도 함)의 조성을 기본으로 하여 건조 소각재의 혼입량을 변화시키면서 다양한 유리 고화체를 제조하고 이들의 물리화학적 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2-1. 소각재

실험 대상 소각재는 현재 방사성 핵종을 함유한 소각재의 다량 확보가 어려운 상태이므로 일반 기업체에서 발생하는 각종 용제, 페인트 및 포장재 등을 소각한 후 발생하는 다량의 중금

속이 함유된 반건류식 특정유해 폐기물 소각재 (bottom ash)를 대상으로 하였다. 안정화 실험시 균질한 고화시편을 제조할 수 있도록 1차 건조시킨 후 5 mesh (4.04 mm) 표준망체로 체질하여 통과한 재만을 실험에 사용하였는데 실험 목적상 일부 중금속을 첨가하여 고화체 제조 및 특성 실험을 수행하였다. 실험 대상 소각재의 물성 및 화학적 조성은 표 1 및 2와 같다.

2-2. 중금속 첨가

고화체의 안전성과 유해성을 나타내는 지표인 중금속 및 모의핵종의 침출 및 용출 특성을 고찰하기 위해 총 12종의 유해 중금속 (국내 공해공정 시험법상의 유해폐기물 분류용 용출시험 기준 중금속인 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb의 6종, 대기오염물 방출기준에 포함되는 상기 6종의 Ni, Zn의 2종 및 방사성 고체 폐기물종의 주요핵종인 Co, Cs, Mn, Sr의 비방사성 모의핵종 4종)을 고순도 산화물 형태로 소각재에 정량 혼합하였다.

2-3. 고온처리 고화체의 제조

정량한 기본유리 구성물질과 소각재를 표 3과 같이 무게비로 각각 100:0 ~ 0:100 비율로 일정하게 변화시키면서 섞고 잘 혼합한 후 미리 1,300℃로 유지시켜 놓은 전기로에서 약 2시간 30분 동안 가열, 용융시킨다. 용융물을 각봉형 mould에 부어 성형시킨 후 550℃로 유지되는 서냉로에서 처리하여 고온처리 고화체를 제조하였다. 고온 고화체 제조시 기본 유리의 구성물질로 사용되는 각종 무기화합물은 최소순도 98% 이상의 특급시약류를 사용하여 중금속 등의 불순물이 가능한 적게 혼입되도록 하였으며, 소각재와의 혼합 및 용융시 균질성을 유지할 수 있도록 fine powder 형태의 시약을 사용하였다.

2-4. 시편 가공

제조된 유리 고화체는 저속 diamond saw를 이용하여 두께 7 mm로 절단하고 절단면을 #400 사포로 매끈하게 가공한 후 표면에 묻어있는 미세분진을 제거하기 위해 초음파 세척기로 1차 세척하고 methyl alcohol로 2차 세척하여 dry oven에서 건조시킨 후 미세구조 분석과 고화체 침출시험용 시편으로 사용하였다.

2-5. 고온처리 고화체의 특성 평가

고온처리한 고화체를 대상으로 밀도, 침출시험 (분말 및 성형 고화체 대상) 및 XRD 분석을 실시하였다. 침출시험의 경우 분말 시료에 대해서는 한국의 폐기물 공해공정 시험법 (KEP)[4]과 미국의 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 방법[5]에 준하여 수행하였으며 성형 고화체의 경우에는 간편하고 신속한 Soxhlet 침출 시험법[6]을 사용하였다. Soxhlet 침출실험은 무게 8.9579 ~ 11.3327 g, 표면적 10.0 ~ 17.7 cm²의 가공 시편을 얇은 스테인레스 강선으로 묶어 침출용기 내에 고정시키고 99 ~ 100℃ 에서 2일 동안 실시하였는데 침출 용기중의 하나는 시편을 넣지 않은 상태로 침출시험을 수행하여 유리재질의 침출용기로부터 빠져나오는 유리 구성성분의 농도를 측정하여 유리고화체 침출농도를 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 밀도 및 감용효과

제조한 소각재 고온처리 고화시편의 소각재 함량에 따른 밀도 변화와 이에 따른 감용효과는 그림 1과 같다. 고온 처리 고화체의 밀도는 소각재 함량이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하는 추세를 보였으며 따라서 감용비도 증가하였다. 고온처리에 의한 감용효과를 살펴보면 소각재 함유량 약 25wt%부터는 감용률이 1 이상이 되어 고화처리를 하여도 추가로 감용효과가 나타남을 알 수 있다. 이는 소각재의 시멘트 또는 시멘트-에폭시 복합고화 처리시 최대 감용률 (약 0.93)을 나타내는 소각재 함량 약 34.5 wt% 및 40.0 wt% 에 비해 감용효과가 상당히 효율적

임을 나타낸다. 또한 소각재만을 고온 처리한 경우에도 용융온도 1,300℃에서 작업성 (성형 가능한 정도의 점도를 가짐)이 좋으므로 고온처리법은 시멘트나 시멘트/에폭시 복합고화체와 같은 저온 고화 처리법과는 달리 고화매질에 의한 작업 제한요소 (작업성 확보를 위한 고화매질 절가비, 소각재 최대 혼입량 등)가 없음을 알 수 있었다. 또한 고온용융 처리공정은 통상적인 소각공정의 운전온도보다 높은 온도에서 장시간 유지되므로 저온고화시 고화매질내에 그대로 남아있게 되는 소각재내의 수분 및 미연소 유기물질들이 휘발 또는 연소되어 구조의 치밀화에 의한 감용효과뿐만 아니라 무게감손에 의한 추가 감용효과를 얻을 수 있다. 그림 1에 나타낸 감용률은 미연소분의 휘발/연소에 의한 추가 감용효과는 고려하지 않은 것으로 이를 고려할 경우에는 최대 10% (소각재만을 고온용융 처리할 경우) 정도의 감용률 증대를 예상할 수 있다.

3-2. 침출특성 시험

3-2-1. 소각재 및 고화체 분말시료

소각재 분말과 고온처리 고화체 분말에 대한 KEP 침출시험 결과를 표 4에 나타내었다. KEP와 TCLP 시험법간의 침출농도 차이는 거의 나타나지 않았으며 대상 유해중금속 모두가 시멘트나 시멘트/에폭시 복합고화체에 비해 상당히 적게 침출되어 기본유리를 첨가하지 않고 소각재만 용융 고화한 경우에도 공정시험법의 기준을 만족시킴을 알 수 있었다. 다른 원소에 비해 Pb와 Zn이 비교적 많이 침출되었는데 Pb는 다른 중금속에 비해 인수상태 기준의 소각재 (표 2 참조)에 많이 포함되어 있었기 때문이다. Zn은 원래 소각재에도 일부 함유되어 있으나 기본유리의 조성에도 포함되어 있기 때문에 다른 원소에 비해 상대적으로 많은 양이 포함되어 있기 때문으로 생각되며 이는 고온처리 고화체중의 소각재 함량이 증가함에 따라 용출되는 정도가 감소하는 결과로부터 확인 가능하였다. 보다 정확한 규명을 위해서는 유리고화체의 원소분석을 통해 고온처리 과정에서 휘발하는 성분과 농도를 측정하여 비교하여야 한다.

3-2-2. 고온처리 고화체

고온처리 시편의 Soxhlet 침출시험 결과를 표 5에 나타내었는데 소각재 함량이 증가함에 따라 총 무게 손실분 즉, 유리구조로 부터 침출되는 양은 감소함을 알 수 있다. 이는 기존의 문헌자료[7] 및 원소별 침출분을 측정결과에서 알 수 있듯이 주로 녹아 나오는 원소가 용제로 사용되는 알칼리족 원소 (Na, Li 등) 인데 표 3에 수록된 바와 같이 이들 원소가 소각재에 보다는 기본유리의 성분으로 많이 함유되어 있기 때문에 기본유리의 함량이 많을수록 (즉, 소각재 함량이 적을수록) 이들 원소가 많이 녹아나와 총 무게 손실분의 대부분을 차지하기 때문이다. 따라서 알칼리족 원소의 투입은 용융 대상물의 용융온도를 낮추는 장점이 있는 반면에 내부식성 (내침출성)이 약한 유리 구조체를 형성시키는 단점을 갖는다는 이론과도 일치한다. 조성이 일정한 경우에 대해 원소별 침출된 양을 비교하면 Si가 알칼리족 원소들에 비해 많은데 이는 Si가 다른 성분에 비해 소각재와 기본유리중에 많이 포함되어 있기 때문이다.

3-3. XRD 분석

소각재와 고온 처리시편을 대상으로 XRD 분석(X-ray Diffraction Analysis)을 실시한 결과를 그림 2와 3에 나타내었다. 고온처리 시편은 소각재에서 관찰되는 많은 결정상들이 없어져서 전체적으로 유리와 같은 무정형 (amorphous)을 보이며 소각재를 상당량 포함시키도 무정형을 유지함을 알 수 있다. 유리 구조체의 경우 결정상이 없기 때문에 결정 단면을 따른 균열 (crack)의 발생 확률이 낮으며 따라서 균열단면의 존재 여부에 따라 상당한 영향을 받는 중금속 및 핵종의 침출률도 낮아지므로 균질한 유리구조체가 고건전성 고화매질로 선정되어 왔다.

4. 결 론

고온용융 고화처리법을 이용하여 유해산업 폐기물 소각로에서 발생하는 소각로 하부재를 대상으

로 기본유리와 소각재의 혼합비를 변화시켜가며 각종 유리고화체를 제조하고 물성을 조사하여 도출된 결론은 다음과 같다.

- 1) 1,300°C에서 용융시켜 얻은 고온고화체의 밀도는 2.54 (소각재 10wt% 함유)~3.04 (소각재만 용융 고화시) g/cm³로서 고온처리에 의해 처분 대상부피를 최대 1/3로 줄일 수 있었는데 이러한 추가 감용효과는 소각재 함량 약 25 wt%부터 얻을 수 있었다.
- 2) 소각재 내에 수분이나 미연소 유기물이 많이 포함된 경우에는 소각온도보다 높은 고온 처리로 인한 휘발 및 연소로 인해 부가적인 감용효과를 기대할 수 있었다. 고온처리 고화체는 구조가 치밀하고 기공이 거의 존재하지 않아 기계적 물성도 우수할 것으로 판단되었다.
- 3) 공정시험법에 의한 용출시험결과 모든 중금속이 기준치보다 상당히 낮아서 시멘트 매질을 이용한 저온 고화체에 비해 화학적 내구성도 우수하였다. 고온 고화체의 Soxhlet법에 의한 침출시험 결과 총 침출량은 4.5x10⁻⁷ ~ 1.3x10⁻⁶ g/mm².day로 내침출성이 우수하였다.
- 4) 고온처리 시편을 XRD 분석한 결과 결정상이 거의없는 무정형으로 건전한 유리고화체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.
- 5) 고온용융 처리에 의해 높은 감용비와 우수한 기계적, 화학적 물성을 얻을 수는 있지만 이 기술은 상당히 높은 온도에서 소각재를 처리하는 공정이므로 이에 수반되는 문제 해결을 위한 지속적인 연구가 필요하다.

참고문헌

- [1] IAEA TR 302, Treatment of Off-gas from Radioactive Waste Incinerations, IAEA, Vienna (1989)
- [2] IAEA TR 360, Status of Technology for Volume Reduction and Treatment of Low and Intermediate Level Solid Radioactive Waste, IAEA, Vienna (1994)
- [3] W. Lutze and R.C. Ewing, Radioactive Waste Forms for the Future, North-Holland Physics Publishing, New York (1988)
- [4] 환경처, 환경처 고시 제 97호 폐기물 공정시험방법 (1991)
- [5] US EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste-SW846, 3rd Ed. (1986)
- [6] Materials Characterization Center, Nuclear Waste Materials Handbook Test Methods : MCC-5S Soxhlet Leach Test Method, DOE/TIC-11400, PNL (1984)
- [7] X. Feng, et al., "Correlation Between Composition Effects on Glass Durability and the Structural Role of the Constituent Oxides", Nucl. Tech., Vol. 85, pp. 334-345, June (1989)

Table 1. Characteristics of incinerator ash

Density, g/cm ³		
- Bulk	0.6656	Dry Base
- Tap	0.7900	
Loss on Ignition, wt%	8.362	2 hrs. at 750°C
Moisture Content, wt%	39.75	As-received (Wet) Base
Proximate Analysis, wt%		
- Moisture	39.75 (0)	- As-received Base - () : Dry Base
- Volatile	2.25 (3.73)	
- Fixed Carbon	1.90 (3.14)	
- Non-combustible	56.10 (93.13)	

Table 2. Chemical compositions of incinerator ash

Chemicals	Compositions (wt%)		Chemicals	Compositions (wt%)	
	As-Analyzed	Normalized		As-Analyzed	Normalized
SiO ₂	47.17	51.63	K ₂ O	0.70	0.77
Li ₂ O	0.02	0.02	Fe ₂ O ₃	5.43	5.94
Na ₂ O	0.85	0.93	MgO	3.98	4.36
CaO	14.83	16.23	PbO	1.40	1.53
Al ₂ O ₃	8.69	9.51	P	0.11	-
ZnO	0.63	0.69	Cl	0.35	-
TiO ₂	7.67	8.39			

Table 3. Chemical compositions of waste glass (wt%)

Type Chemicals	Mixing Ratio of Base-Glass to Ash (Glass : Ash)					
	100 : 0	80 : 20	60 : 40	40 : 60	20 : 80	0 : 100
SiO ₂	54.94	54.28	53.61	52.95	52.29	51.63
B ₂ O ₃	16.94	13.55	10.16	6.78	3.39	Trace
Li ₂ O	2.39	1.92	1.44	0.97	0.50	0.02
Na ₂ O	11.90	9.71	7.51	5.32	3.12	0.93
CaO	4.88	7.15	9.42	11.69	13.96	16.23
Al ₂ O ₃	5.93	6.65	7.36	8.08	8.79	9.51
ZnO	3.02	2.55	2.09	1.62	1.16	0.69
TiO ₂	Trace	1.68	3.36	5.04	6.72	8.39
K ₂ O	Trace	0.15	0.31	0.46	0.61	0.77
Fe ₂ O ₃	Trace	1.19	2.38	3.57	4.75	5.94
MgO	Trace	0.87	1.74	2.61	3.48	4.36
PbO	Trace	0.31	0.61	0.92	1.23	1.53

Table 4. KEP results of waste glasses

(Unit : mg L)

Heavy Metals	Criteria for Hazardous Waste	Ash Powder	Wt% of Ash in Waste Glass						
			10	20	30	40	50	100	
Ni	-	0.09	< 0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03
Cr	1.5	29.92	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.08
Pb	3.0	0.84	< 0.01	0.09	0.11	0.12	0.12	0.18	0.14
Cd	0.3	0.02	< 0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Zn	-	0.04	0.46	0.37	0.41	0.37	0.37	0.32	0.12
As	1.5	0.49	< 0.01	0.07	0.07	0.01	0.01	0.12	< 0.01
Cu	3.0	0.76	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03	0.03	0.09	0.12

Table 5. Results of Soxhlet leach test for waste glasses

Samples Items	Ash Loading, wt%				
	Base Glass	Waste Glass			
	0	20	40	50	100
Total Weight Loss (g/mm ² .day)	1.751x10 ⁻⁶	1.372x10 ⁻⁶	1.253x10 ⁻⁶	1.234x10 ⁻⁶	4.548x10 ⁻⁷
Fraction Leached					
- Si	3.451x10 ⁻⁴	1.428x10 ⁻⁴	3.994x10 ⁻⁴	2.712x10 ⁻⁴	2.032x10 ⁻⁴
- B	1.466x10 ⁻³	7.826x10 ⁻⁴	1.762x10 ⁻³	1.317x10 ⁻³	-
- Al	4.184x10 ⁻⁴	1.873x10 ⁻⁴	5.232x10 ⁻⁴	9.324x10 ⁻⁴	1.694x10 ⁻⁴
- Na	1.078x10 ⁻³	3.202x10 ⁻⁴	9.977x10 ⁻⁴	1.383x10 ⁻³	4.325x10 ⁻³
- Li	1.183x10 ⁻³	1.850x10 ⁻⁴	1.106x10 ⁻³	1.236x10 ⁻³	2.097x10 ⁻²

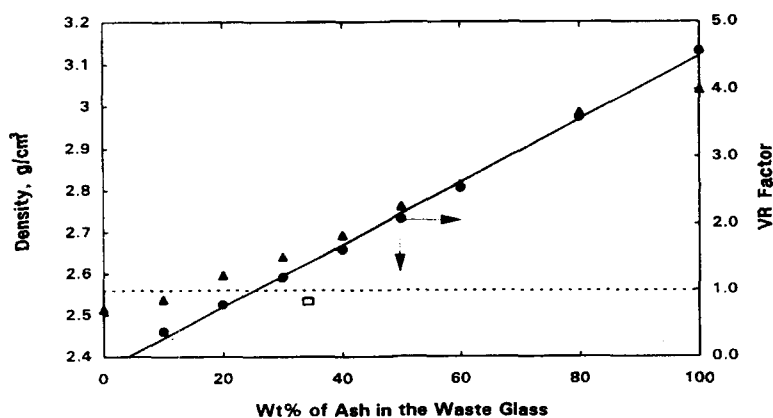


Figure 1. Density and volume reduction factor of the waste glass with ash loading
(□ : VR_{max} = 0.932 at 34.5wt% ash loading in cement waste form)

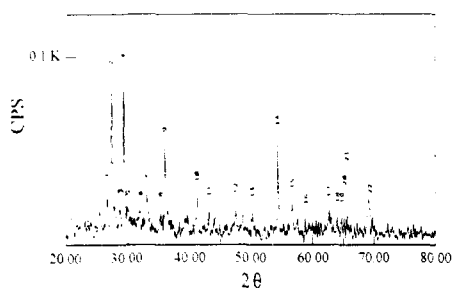


Figure 2. XRD pattern of incinerator ash
(Dry base)

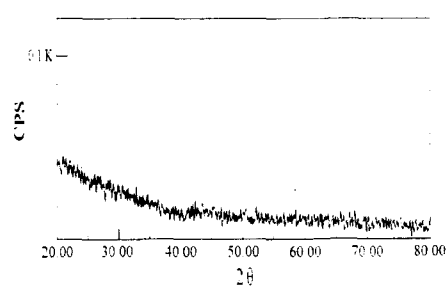


Figure 3. XRD pattern of waste glass
(50wt% ash loading)