

방산농축폐액 유리화 특성 연구

조현제, 신상운

한국수력원자력(주) 원자력발전기술원, 대전광역시 유성구 장동 25-1

cho@khnp.co.kr

1. 서론

방산농축폐액에 대한 유리화 특성을 규명하기 위하여 한국수력원자력(주) 원자력발전기술원의 유리화 실증 시험실에서 모의방산폐기물을 이용하여 유리화 실증시험을 수행하였다. 유리화 기술은 증급속 및 방사성 핵종들과 같은 유해한 물질들을 유리 구조에 가둬 환경에 누출되지 않도록 영구적으로 격리시키는 기술로서, 시멘트 고화나 폴리머 고화기술이 방사성 핵종들을 물리적으로 가두어 두는 기술인데 반해 유리화는 원자들간의 상호 화학적 결합을 이루도록 하는 기술이다. 따라서 유리화는 우수한 물리·화학적 내구성을 제공하게 되며, 폐기물의 높은 감용 효과도 얻을 수 있다[1]. 폐기물을 유리화하기 위한 최적의 유리조성은 유리첨가제(유리조성체) 선정, 폐기물 특성평가, 유리화 실증시험 단계를 거쳐 결정된다. 유리화 실증시험에서는 시험 편의상 방산농축폐액 건조분말과 동일한 화학조성의 모의방산폐기물을 제조하여 고행정제화 하지 않은 상태로 투입하였으며, 모의방산폐기물을 단독으로 유리화 하는 경우와 W1(가연성잡고체+레진) 폐기물과 모의방산폐기물을 혼합하여 유리화를 하는 경우를 위해 본 연구에서 개발된 용융유리와 첨가유리를 사용하였다[2]. W1 폐기물과 방산폐기물의 혼합처리를 위해 개발된 유리조성체는 W1과 방산폐기물의 투입비율을 고려하여 개발하였다. 본 연구에서는 모의방산단독폐기물 및 W1+모의방산혼합폐기물 유리화를 통해 최종 배출된 유리의 균질성 및 폐기물의 최적 투입률 등을 실증시험을 통해 확인하는데 목적이 있다.

2. 실증시험

유리화 실증시험을 위해 저온용융로(Cold Crucible Melter; CCM) 내부에 방산폐기물용 유리조성체(Borate Glass; BG)를 장입 후 점화용 Ti-링을 넣고 그 위에 다시 BG를 추가 장입하였다. 원활한 폐기물 투입을 위해 폐기물 저장호퍼에 가연성잡고체(DAW)와 수지를 시험 중 충분히 사용할 만큼 채웠으며, 모의방산단독폐기물을 위한 유리조성체(Borate Frit; BF)와 W1+모의방산혼합폐기물용 유리조성체(W1BF)를 투입량별로 준비하였다. 모의방산단독/혼합폐기물과 유리조성용 유리프리트(frit)에 대한 투입비는 유기물 변환율과 산화물 전환율을 고려하여 계산하였다. 단독폐기물 투입시, BG 유리는 BF 유리와 폐기물 무기성분 투입 비율을 산화물 조성에 따라 약 2배로 하여 유리프리트 양을 정하였다. 혼합폐기물의 경우 W1 폐기물과 방산폐기물 비를 산화물 조성과 무기물 함량에 따라 정하였다. 단독폐기물 및 혼합폐기물 시험시 점화를 위해 사용한 유리는 모두 BG를 사용하여 초기점화를 유도하였다. 단독폐기물 투입운전 조건은 모의방산시료와 조성용 유리를 3대1 비율로 일정하게 증가시켰으며, 혼합폐기물 투입운전은 W1 폐기물과 모의방산시료의 투입비율(6대1)을 변경하면서 그에 적합한 비율의 유리조성용 유리프ρί트를 투입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 점화특성

고주파 발생기의 점화운전은 30kW에서 시작하여 10kW/분 출력상승률로 기동 후 최초 점화가 일어난 100kW 까지 올렸으며, 150kW에서 약 10분 정도 출력을 일정하게 유지한 후 CCM 내부 상태에 따라 점화가 지속되도록 출력을 조절하였다. Ti-링은 약 70kW의 출력에서 ignition을 시작하였다. 점화 직후 Ti-링 산화를 촉진하기 위하여 버블러를 통하여 공기를 공급하고, CCM 내부 상황에 따라 출력을 제어하여 충전된 유리가 충분히 용융되어 안정된 유리 용탕이 생성될 수 있도록 하였다(표1). CCM 내부 상태는 점화 직후, 모든 시험이 Ti-링이 놓여진 위치 주변을 중심으로 동심원으로 유리가 부풀어 오르고 중심 부분의 유리는 녹지 않은 상태로 상당기간 유지되는 현상을 보였으며, 육안관측 결과 유리 점도가 높은 것으로 나타났다.

3.2 시료특성

모의방산시료에는 3가지 착화합물이 존재하며 방산농축폐액 건조시 대표적으로 붕소 및 나트륨 산화물이 수분과 착화합물을 형성하기 시작하여 붕사($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 등으로 석출된다고 추측할 수 있다. 또한 방산건조물에 의해 최종 유리 조성이 어떻게 변화할지를 예측하기 위해서는 모의방산시료에 어느 정도의 수분이 함유되어 있는지를 알아야 한다. 그래서 시료에 흡수되어 있는 수분의 양과 붕소화합물과 수화물을 이루고 있는 결정수의 양을

측정한 결과 약 25wt.%로 나타났다. 즉 1회 시험 기간 중 10kg 정도의 시료가 투입되면 이 중 약 2.5kg은 수증기가 되어 배기체로 유입되고 나머지는 배기체로 휘발되지 않는 것만 유리 조성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3.3 배기체 발생 특성

모의 봉산시료에는 유해가스를 생성시킬 수 있는 물질이 함유되어 있지 않기 때문에 SOx, CO 등의 발생농도는 무시할 정도로 낮았다. 배기팬 전단의 DeNOx 및 stack 에서의 NOx, SOx는 검출되지 않았고, CO 및 CO₂의 값은 낮게 유지되고 있음을 확인하였다(그림1). 초기 폐기물 투입전 후단연소기(Post Combustion Chamber; PCC) 가동 시와 최종 폐기물 중단 후에는 배기체 농도가 운전 중일 때에 비해 일시적으로 높게 나타나는 경향을 보였다.

표 1. 모의 봉산시료 유리화 실증시험

		단독폐기물	혼합폐기물
loading 유리/양(kg)		BG/70	BG/70
주요 운전 변수	버블링 압력(bar)	1.5~2.0	
	버블링 유량(Nm ³ /h)	0.5~1.0	
	용탕높이(cm)	적정 : 18~20 cm(Max. 20)	
	운전온도(°C)	1,150±30	
폐기물 투입률(kg/h)		10.0(B)	27.4(W1+B)
Frit 투입률(kg/h)		13.2	11.5

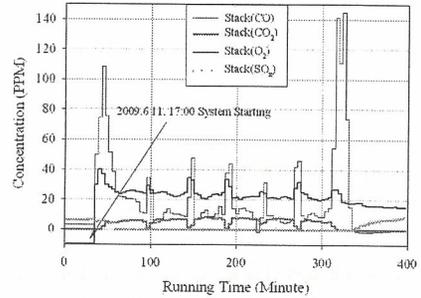


그림 1. Stack에서의 기체 발생 분포

4. 결론

모의봉산단독폐기물에 대한 유리화 시험에서 폐기물 투입을 달리하여 시험한 결과, CCM 투입구에서의 비산 및 막힘이 없이 투입과 동시에 용융됨을 확인하였다. W1+모의봉산혼합폐기물의 경우, W1을 일정하게 유지하고 모의봉산시료 및 단독폐기물용 유리프릿과 혼합폐기물용 유리프릿의 비율을 변경하면서 유리화 특성을 조사하였다. 시험결과 모의봉산단독폐기물 유리화의 경우 폐기물 투입량은 60kg/h, W1+모의봉산혼합폐기물 유리화의 경우 모의봉산시료 투입량은 10kg/h가 적절한 값으로 나타났다. 폐기물 투입 및 배출은 원활하게 이루어졌으며, 폐기물 투입시 CCM 내부 유량에 의한 비산의 영향이 없음을 확인하였다. 각 주기별 시료를 채취하여 ICP-AES(유도결합 플라즈마방출분광법: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) 및 전자현미경(Scanning Electron Microscopes; SEM) 분석을 수행하였다(그림2). 각 유리시료에 대해 SEM/ICP-AES 분석을 한 결과 모두 Si 및 B가 대부분을 차지하는 붕규산 유리로 나타났다. 표2는 모의봉산폐기물 유리화로부터 최종 생성된 유리고화체 시료에 대한 ICP-AES 분석결과를 보여주고 있다. 여기서 B₂O₃가 약 20~40% 정도 그리고 SiO₂가 33~47% 기타 LiO₂ 및 Al₂O₃가 각각 10% 내외를 함유하고 있음을 보여주고 있다. 이것의 비율은 일반적인 붕규산 유리(SiO₂와 B₂O₃가 70%이상[3])의 함량과 유사한 비율로서, 봉산폐기물을 유리화 할 경우 고품질의 유리가 생성됨을 보여준다.

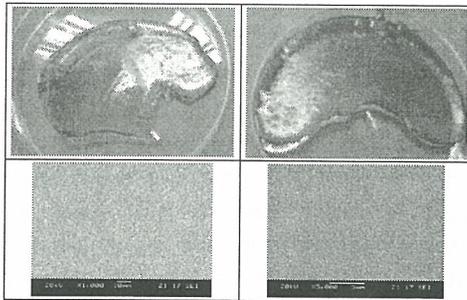


그림 2. 생성유리 및 SEM 분석(좌:단독, 우:혼합)

표 2. 생성유리 분석결과(단위 : wt%)

성분	단독폐기물유리	혼합폐기물유리
B ₂ O ₃	25.2±1.2	38.3±1.8
Na ₂ O	7.5±0.4	9.5±0.1
SiO ₂	44.8±0.4	33.3±1.2
LiO ₂	9.3±0.4	7.2±0.5
Al ₂ O ₃	11.8±1.1	10.5±0.5
기타	1.4±0.1	1.2±0.1

*) a±b에서 a는 평균값, b는 표준편차임

참고문헌

[1] J. K. Park et. al., J. Waste Management Vol.18, pp157-167 (1998).
 [2] S. H. Shin et. al., NETEC/KHNP Report(TR-E08NS27-S2009-85), pp49-66 (2009)
 [3] Henry D. Schreiber et. al., J. American Ceramic Society, Vol.70(No.8) pp581-594 (1987)