

분말형 폐기물의 유리화 특성시험 평가

이상우, 조현제

한수원(주) 중앙연구원, 대전광역시 유성구 유성대로 1312번길 70

sang@khnp.co.kr

1. 서론

원전 발생 부산농축폐액건조물에 대한 유리화 용융 시험을 위해 모의 부산 분말을 이용하여 유리화 시험을 수행하였다. 유리화 기술은 중금속 및 방사성 핵종들과 같은 유해한 물질들을 유리 구조에 가둬 환경에 누출되지 않도록 영구적으로 격리시키는 기술로서, 시멘트 고화나 폴리머 고화 기술이 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 원전 발생 폐기물과 동일한 화학조성의 모의 부산폐기물(이하 분말)을 제조하여 고품 정제화 하지 않은 상태로 투입하였으며, 분말을 단독으로 유리화 하는 경우와 W1(가연성잡고체+레진) 폐기물과 혼합하여 유리화를 하는 경우를 위해 본 연구에서 개발된 용융유리와 첨가유리를 사용하였다[2]. W1 폐기물과 분말의 혼합처리를 위해 개발된 유리조성체는 W1과 분말 투입비율을 고려하여 개발하였다. 본 논문에서는 분말형 폐기물 및 W1+분말 폐기물 유리화를 통해 배출된 유리 특성 등을 실증시험을 통해 확인하였다.

2. 시료특성

원전 발생 부산농축폐액을 건조할 경우 대표적으로 붕소 및 나트륨 산화물이 수분과 착화합물을 형성하기 시작하여 붕소($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 등으로 석출된다고 알려져 있다. 또한 부산건조물에 의해 최종 유리 조성이 어떻게 변화할지를 예측하기 위해서는 모의시료에 어느 정도의 수분이 함유되어 있는지를 알아야 한다. 그래서 시료에 흡수되어 있는 수분의 양과 붕소화합물과 수화물

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

3. 결과 및 고찰

유리화 실증시험을 위해 저온용융로(Cold Crucible Induction Melter; CCIM) 내부에 최종 유리고화체로 발생되는 성분과 동일한 유리를 장입 후 점화용 Ti-링을 놓고 그 위에 다시 유리를 추가 장입하였다. 원활한 폐기물 투입을 위해 폐기물 저장호퍼에 가연성잡고체(DAW)와 수지를 시험 중 충분히 사용할 만큼 채웠으며, 분말 유리조성용 유리프릿과 W1+분말용 유리프릿을 투입량별로 준비하였다. 분말 단독 또는 혼합폐기물과 유리프릿에 대한 투입비는 유기물 변환율과 산화물 전환율을 고려하여 계산하였다. 분말을 단독으로 투입시, 유리고화체는 유리프릿과 폐기물 무기성분 투입 비율을 산화물 조성에 따라 약 2배로 하여 유리프릿 양을 정하였다. 혼합으로 투입하는 경우 W1과 분말의 비를 산화물 조성과 무기물 함량에 따라 정하였다. 단독 투입운전 조건은 분말 시료와 유리프릿을 3대1 비율로 일정하게 증가시켰으며, 혼합 투입운전은 W1과 분말의 투입비율을 변경하면서 그에 적합한 비율의 유리프릿을 투입하였다.

3.1 점화특성

고주파 발생기의 점화운전은 출력을 일정하게 유지한 후 점화가 지속되도록 출력을 조절하였으며, 점화 직후 Ti-링 산화를 촉진하기 위하여 버블러를 통하여 산소를 공급하고, CCIM 내부 상황에 따라 출력을 제어하여 충전된 유리가 충분히 용융되어 안정된 유리 용탕이 생성될 수 있도록 하였다. 모든 시험에서 CCIM 내부 상태는 점화 직후 Ti-링이 놓여진 위치 주변을 중심으로 동심

원으로 유리가 부풀어 오르고 중심 부분의 유리는 녹지 않은 상태로 상당기간 유지되는 현상을 보였으며, 육안관측 결과 유리 점도가 높은 것으로 나타났다.

3.2 공정특성

분말 시료에는 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(Fig. 1). 초기 폐기물 투입전 후단연소기(Post Combustion Chamber; PCC) 기동시와 최종 폐기물 증단 후에는 배기체 농도가 운전 중일 때에 비해 일시적으로 높게 나타나는 경향을 보였다.

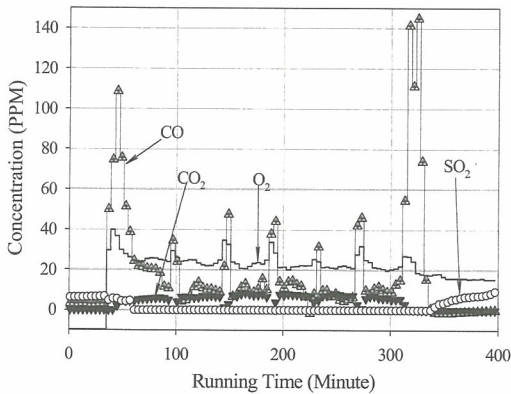


Fig. 1. Concentration of Gases at Stack.

4. 결론

분말에 대한 유리화 시험에서 투입을 달리하여 시험한 결과, CCIM 투입구에서의 비산 및 막힘이 없이 투입과 동시에 용융됨을 확인하였다. 각 주기별 시료를 채취하여 유도결합 플라즈마방출분광법(ICP-AES) 및 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행하였다(Fig. 2). 각 유리시료에 대해 성분분석을 한 결과 Si 및 B가 대부분을 차지하는 붕규산 유리로 나타났다. Table 1은 유리화로부터 최종 생성된 유리고화체 시료에 대한 ICP-AES 분석결과를 보여주고 있다. 여기서 B₂O₃가 약 24~40% 정도 그리고 SiO₂가 32~45% 기타 LiO₂ 및 Al₂O₃가 각각 10% 내외를 함유하고 있음을 보여주고 있다. 이것의 비율은 일반적인 붕규산 유리(SiO₂

와 B₂O₃가 70%이상[3])의 함량과 유사한 비율로서, 방사성폐기물을 유리화 할 경우 고품질의 유리가 생성됨을 보여준다.

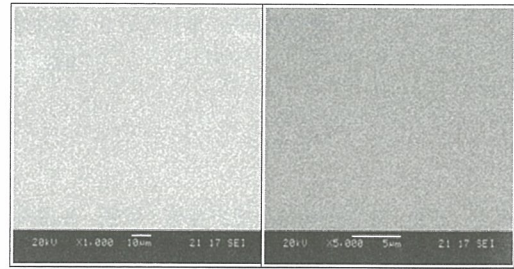


Fig. 2. SEM Images of Glass Products (left: Borate waste, right: Mixed waste).

Table 1. Chemical Composition of Final Products.

(unit : wt%)

Chemical components	Borate waste	Mixed waste
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±b, a=mean value, b=standard deviation

5. 참고문헌

- [1] J. K. Park and M. J. Song, J. Waste Management Vol.18, pp157-167 (1998).
- [2] S.H. Shin, Y.K. Park, H.M. Oh, H.J. Cho and D.M. Kim, Feasibility Study on the Vitrification of Concentrated Boric Acid Wastes, NETEC Report (TR-E08NS27-S2009-85) (2009).
- [3] Henry D. Schreiber, J. American Ceramic Society, Vol.70(No.8) pp581-594 (1987).