

Characteristics of Vitrification Process for Mixture of Simulated Radioactive Waste Using Induction Cold Crucible Melter

유도가열식 저온용융로를 이용한 혼합물의
방사성폐기물의 유리화 공정 특성

**Cheon-Woo Kim, Kyung-Hwa Yang, Byoung-Chul Park, Seung-Chul Park,
Tae-Won Hwang, Jong-Kil Park, Sang-Woon Shim, Jong-Hyun Ha and Myung-Jae Song**

Nuclear Environment Technology Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

cheonkimm@khnp.co.kr

김천우, 양경화, 박병철, 박승철, 황태원, 박종길, 신상운, 하종현, 송명재

원자력환경기술원, 대전광역시 유성구 덕진동 150

(Received May 14, 2004 / Approved August 13, 2004)

Abstract

In order to simultaneously vitrify the ion exchange resin(IER) and combustible dry active waste(DAW) generated from Korean nuclear power plants, a vitrification pilot test was conducted using an induction cold crucible melter(CCM). The energy necessary for startup of the glass using a Ti-ring was evaluated as about 290 kWh. The power supplied from a high frequency generator to melt the glass properly was ranged from 160 to 190 kW without any interruption. When the mixture of the IER and DAW was fed into the CCM, the concentration of CO was lowered up to 1/40 compared to feeding the IER solely. It may be caused by the DAW which can produce about 1.8 times higher heat compared to the IER. When the swelling phenomenon occurred in the glass melt, the concentration of NO₂, oxidizing gas, was higher than NO, reducing gas. Total feed amounts of the IER and DAW were 368 and 751 kg, respectively. And then, about 74 of volume reduction factor was achieved.

Key Words : Vitrification, DAW, IER, Ignition, Swelling

요약

원자력발전소에서 발생하는 이온교환수지와 가연성잡고체 혼합폐기물을 유리화하기 위하여 유도가열식 저온용융로를 이용한 실증시험을 수행하였다. 금속 티타늄 고리(Ti-ring)를 이용한 유리의 초기점화에 필요한 에너지는 약 290 kWh로 평가되었다. 혼합폐기물의 투입 중 고주파발생기의 출력은

160~190 kW 로 임피던스는 0.55~0.65 Ω 범위 내에서 안정적으로 유지되었다. 이온교환수지 단독 투입 시 보다 가연성잡고체와 혼합 할 경우 CO 발생농도는 1/40 정도로 낮아졌는데, 이는 1.8배 정도 높은 연소에너지를 갖는 가연성잡고체가 혼합폐기물의 완전연소를 유도한 것으로 평가되었다. 혼합 폐기물의 공급량에 적당한 최적 산소 버블링에 의해 유리 용탕 내부로의 미연폐기물의 함침은 발생하지 않았으며 유리 용탕은 지속적으로 공정 건전성을 유지하였다. 유리 용탕의 부피가 증가하는 팽창 (swelling) 현상 때와 정상 일 때 발생가스를 측정, 비교한 결과 swelling 현상 때는 NO와 같이 환원성 가스의 농도 보다 산화성 기체인 NO₂의 농도가 높은 것으로 나타났다. 실증시험에 사용된 이온교환 수지와 가연성잡고체의 각각 투입량은 368 kg과 751 kg 이었으며, 74 정도의 감용비를 달성하였다.

중심단어 : 유리화, 가연성잡고체, 이온교환수지, 초기점화, 팽창

I. 서론

환경에 대한 관심 증대와 방사성폐기물 처분장 선정의 어려움으로 인해 방사선에 의한 환경영향이 거의 없으면서도 방사성폐기물의 부피를 대폭 감소시켜 처분장 시급성을 완화시킬 수 있는 새로운 방사성 폐기물 처리기술이 필요하게 되었다. 이러한 필요성을 충족시켜 줄 수 있는 기술 중에서 가장 유망한 기술이 방사성폐기물 유리화(vitrification) 기술이다[1-2]. 한국수력원자력(주)의 원자력환경기술원은 유리화 기술을 원자력발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성 폐기물 (low-and intermediate-level radioactive waste) 처리에 적용하기 위하여 이온교환수지(ion exchange resin, IER)와 가연성잡고체(dry active waste, DAW) 등의 가연성 방사성폐기물을 처리 할 수 있는 유도가열식 저온용융로(cold crucible melter, CCM) 시설을 파일럿 규모로 설치하고 연구를 수행하고 있다[3-4].

원자력발전소에서 발생하는 이온교환수지와 가연성잡고체를 CCM의 용융 유리에 동시 투입하여 유리화 할 경우, 이온교환수지만을 단독 투입하였을 경우와 비교해서 어떤 공정상의 특성이 있는지 확인하고자 하였다. 이를 위하여 종전의 시험에서 결정된 최적의 산소공급 장치배열 및 bubbling 방법을 적용하고 적절한 점도의 유리 용탕을 유지하여 실증시험을 수행하였다. 이온교환수지와 가연성잡고체의 공급비율은 1:2로 유지하였으며 선행된 실증시험에서 결정된 최적 운전조건에 따라 여러 가지 유리 첨가제를

첨가하여 유리 용탕 특성 변화를 관측하였다. 최대 감용비(volume reduction factor)를 달성할 수 있는 운전 mode를 선정하여 폐기물을 약 92시간 투입하는 실증시험을 수행하였으며, CCM을 포함한 주요 설비의 공정 특성을 분석하는데 주안점을 두었다.

II. 실험방법

1. 모의 이온교환수지 및 가연성잡고체 제조

유리화 실증시험에서 사용한 모의 이온교환수지는 Purolite사의 OH⁻형 음이온교환수지와 H⁺형 양이온 교환수지의 혼상수지인 NRW-36LC와 Li⁺형 혼상수지(NRW-36LiLC)를 사용하였으며, 각 이온교환수지의 입자 크기 및 재질(Polystyrene-DVB)은 동일하였다. 이온교환수지의 화학적 조성과 실증시험을 위한 이온흡착 후의 수분함량을 제조업체에서 제시한 60 wt%로 하여 이론적 산소 요구량을 산출한 결과는 Table 1에 나타내었다. 유리화 실증시험에서는 원자력발전소 발생 이온교환수지 중에서 방사능이 높고 이온교환수지 발생량의 70 wt%를 차지하고 있는 화학 및 체적제어 계통(chemical and volume control system, CVCS)에서 발생하는 이온교환수지를 모사하여 사용하였다. 이온교환수지의 이온 흡착을 위하여 1차 실험에서는 CoCl₂ · 6H₂O, CsCl, H₃BO₃ 등을 이용하여 모의 폐액 400 l 를 제조하고 여기에 혼상수지(NRW-36LC) 일정량을 투입하여 1시간 동안 교반시키면서 Co, Cs, B 등을 흡착시켰다. 2차 실험에서는 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, H₃BO₃를

이용하여 제조한 모의 폐액 300 l 에 혼상수지 (NRW-36LC)를 투입하여 Fe, Ni, B을 흡착시킨 후, 이와 같이 두 차례에 걸쳐 제조된 혼상수지(NRW-36LC)와 Li이 흡착된 혼상수지(NRW-36LiLC)를 무게 비로 혼합하여 모의 이온교환수지를 제조하였다. 또한 이와 같은 방법으로 제조된 모의 이온교환수지에 대하여 이온 흡착량을 확인하기 위하여 각 시험별로 이온교환수지 흡착 전 각각 제조된 초기 폐액 및 흡착 후의 여액을 시료로 채취하여 ICP-AES/MS를 이용하여 분석하였으며 이온 흡착량은 0.07 % Co, 0.09 % Cs, 0.23 % Li, 0.39 % B, 0.38 % Ni, 0.35 % Fe 였다.

모의 가연성잡고체 폐기물은 원전에서 사용하는 작업복, 제염지, 비닐봉지 등을 파쇄기로 약 5×5mm 이하로 절삭한 후 Table 2와 같은 비율로 혼합하여 사용하였다. 그 성분은 중량비로 셀룰로스 47.7 %, 폴리에틸렌 33.3 %, 고무 10.8 %, 폴리에스테르 8.2%에 해당한다[5].

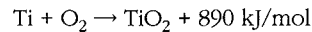
2. CCM 및 파일럿규모 유리화 시설

실증시험에 사용된 CCM은 스테인레스 재질로 제작되었으며 몸체가 수냉각 되어 기존의 세라믹 용융로에서 발생하는 몸체 부식을 방지할 수 있을 뿐

만 아니라 수명이 반영구적인 장점이 있다[6]. CCM의 몸체는 수십 개의 조각(sector)으로 구성되어 조각과 조각사이의 절연체를 통하여 전자기파(electromagnetic wave)가 투과하도록 하였으며 투과한 전자기파에 의해 용융 유리에 유도전류(induced current)가 형성되고 주울효과(Joule's effect)로 인하여 유리 용탕이 유지되도록 하였다. Inductor를 통하여 CCM 내부로 전자기파를 투과시키는 고주파발생기는 최대 주파수 300 kHz, 최대 전력 300 kW 용량의 MOSFET(metal oxide semiconductor field effect transistor)형 발생기로 진공관식에 비해 보수비용이 저렴하고 사용상 편리한 이점이 있다[7]. Fig. 1은 원자력환경기술이 보유하고 있는 파일럿 규모 유리화 시설로써 폐기물 주입계통(feeding system), 저온용융로(CCM), 그리고 배기가스처리계통(off-gas treatment system)으로 구성되어 있다.

3. 초기점화, 유리용융 및 배출

CCM 내부에 유리용탕을 형성하기 위하여 유리 frit 속에 Ti-ring을 장전하고 초기점화를 수행하였다. Ti-ring을 이용한 점화의 원리는 다음 식과 같다[8].



이 식에 따르면, 약 80 g 티타늄 금속(Ti)을 사용해

Table 1. Compositions of IER and oxygen amounts for complete combustion

	Composition					Sum	Remarks
	C	H	O	N	S		
Cation IER, 50wt% + Anion IER, 50wt% (mol/100g IER)	5.75	7.1	0.88	0.19	0.23	14.15 (mol/100g IER)	dry
Produced gases	CO ₂	H ₂ O	O ₂	NO ₂	SO ₂	-	-
Total oxygen amount required (Nm ³ /kg IER)	1.29	0.39	0.099	0.022	0.05	1.85	wet (60wt%)

Table 2. DAW mixture ratio

Cottons				Papers		PE	Rubbers/Plastics			Sum
Working uniform	Hose	Cotton gloves	Indoor shoes	Decontamination paper	Paper uniform	Polyethylene envelopes	Rubber gloves	Rubber shoes	Reagent bottles	
8.8	5.4	6.6	3.0	33.2	2.2	31.6	6.8	2.0	0.6	100%

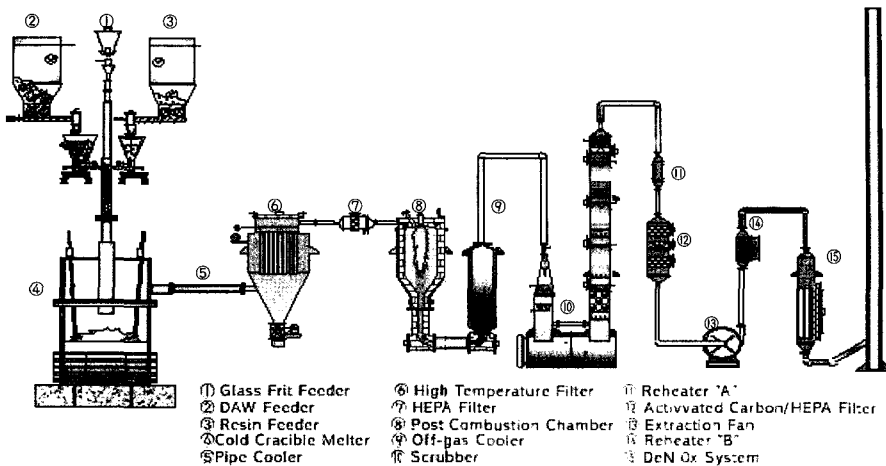


Fig. 1. Pilot scale vitrification facility of NETEC.



Fig. 2. Ti-ring ignition and propagation of its energy into glass frit (a), and glass bath with bubbling after ignition completed (b).

서 티타늄 산화물(TiO₂)로 산화시키는데 10초 정도 소요되며 약 150 kW 에너지가 유리에 전달되며, 이로 인하여 한 시간 이내에 유리는 용융될 수 있음을 알 수 있었다. 실증시험에서 Ti-ring의 점화(ignition) 및 유리 용융을 위해 NE(Al₂O₃-Na₂O-SiO₂)와 CE(B₂O₃-Na₂O-SiO₂) 유리 frit을 30 kg씩 혼합하여 초기점화용 유리로 사용하였다. 유리 frit 속에 일정한 높이로 환형의 Ti-ring을 수평으로 설치한 후 나머지 유리로 상부를 채우고 Ti-ring의 점화를 유도하였다. Ti-ring의 산화를 촉진시키기 위해 산소를 고주파발생기 기동전부터 bubbler를 통하여 공급하였으며 고주파 발생기의 출력을 분당 일정하게 상승시켰다. Fig. 2(a)는 유리 frit내에 장전된 Ti-ring의 점화 모습을 보여주고 있으며, Fig. 2(b)는 점화시 발생한 에너지로 인하여 유리 용탕이 형성된 모습을 보여주고 있다.

Ti-ring의 점화로 인해 발생한 열은 주변 유리 frit을

용융 시키고 용융 유리는 약 0.1~1.0 S/cm 범위의 전기 전도도를 갖는 전도체가 되도록 하였다[9]. 고주파발생기로 용융 유리 내부에 유도전류를 형성시켰으며 이 전기 에너지는 Joule 효과에 의해 열로 변환되었다. 마지막으로 bubbling 효과는 CCM 내부 유리의 용융 확산속도를 빠르게 하였다. 폐기물의 투입 전·후에 시험 목적에 따라 용융 유리는 CCM의 바닥에 위치한 배출 밸브를 통하여 유리용기(canister)내로 배출되었다. 배출 밸브는 냉각수에 의해 주변유리를 냉각 상태로 유지하고 있다가 용융 유리를 배출할 시점에는 주변 냉각을 차단시켜 용융 유리를 배출하였다.

실증시험에서 CCM의 모든 운전인자를 운전원(operator)이 MMI(man machine interface)에서 컴퓨터로 제어할 수 있도록 하였다. 폐기물 공급 속도, 유리 용탕의 온도, 고주파발생기의 출력 등을 포함한 모든 취득 자료는 컴퓨터 화면에서 실시간 감시가 가능하였으며 그 이력을 그래프화 함으로써 CCM의 운전상황을 실시간 분석하고 적용하였다.

4. 폐기물 투입 모드 및 연소 특성 관찰

본 실증시험은 총 130시간 동안, 점화(1시간), 고주파발생기 정상가동(약 120시간), 용융유리 및 각 계통별 냉각수 냉각(9시간)으로 진행되었다. 120시간의 고주파발생기 정상가동 중 혼합폐기물 투입은 약 92시간동안 이루어졌으며 10시간마다 폐기물의

잔여물 연소, 유리 배출 및 투입이 반복 수행되었다. CCM의 운전 cycle은 Table 3에 정리된 것과 같이 점화, 혼합폐기물 투입 전 공정을 제외한 총 9 cycle로 수행하였으나 유리의 성분변화 측면에서 운전은 비고란에 언급한 것과 같이 5 mode로 수행하였다. 저온용융로 상부챔버에 위치해 있으며 유리 용탕 표면으로 향하여 있는 주변 산소 공급관(peripheral oxygen injector)을 통하여 폐기물 완전연소를 위해 과잉산소(excess oxygen)를 유리 용탕 상부에 공급하였다. 또한, 유리 용탕의 상, 하 온도 차이를 일정하게 유지하고 유리조성의 균질성을 높이기 위하여 Fig. 3에 나타난 것과 같이 CCM의 벽쪽에 설치된 bubbler와 중앙의 bubbler를 통하여 산소를 공급하였다. 특히, 중앙 bubbler의 경우는 상부 injector와 하부 bubbler로 구성되어 있으며 상부의 injector를 통하여 축적된 폐기물과 유리표면 사이에 산소를 공

급할 수 있으며 잔여물 연소가 끝난 후 중앙 bubbler 하부를 통한 산소공급에 의해 유리 용탕의 혼합이 원활하도록 하였다. 유리온도는 CCM 바닥으로부터 11 cm에 위치해 있는 열전대 TC-2를 기준으로 $1,100 \pm 30^\circ\text{C}$ 정도로 유지하였으며, 이온교환수지는

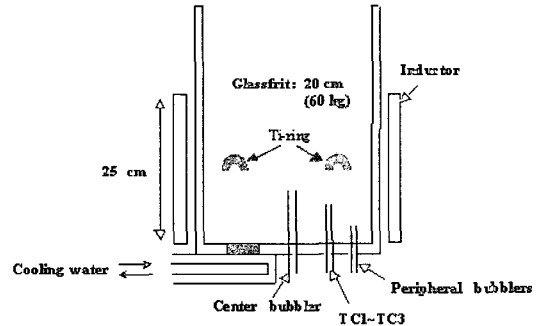


Fig. 3. Cross section of the CCM : Ti-ring, glass frit, bubblers and thermocouples (TC1 ~ TC3) locations

Table 3. Operation cycles and glass melting modes

Cycles	Added Glass Frit(kg)	Drained glass (kg)	Glass in CCM (kg)	Resin+ DAW (kg)	Glass sample ID	Remarks
Ignition	-	-	60	-	-	-
Before waste feeding	MG-Li (30)	-	90	-	-	-
	-	25	65	-	D01	-
1	MG-Li (17)	-	82	-	-	Base glass
	-	17	65	-	D02	
2	FM (3)	-	68	-	-	Mode 1
3	FM (3)	-	71	80+164	-	
4	FM (3)	-	74	120+244	-	
5	FM (3)	-	77	-	-	
5	-	18	59	-	D03	Mode 2
	FM (5)	-	64	200+405	-	
6	MG-Li (2) + FM (3)	-	69	228+465	-	Mode 3
	-	18.8	50.2	-	D04	
	MG-Li (2) + FM (3)	-	55.2	-	-	
7	MG-Li (3)	-	58.2	-	-	Mode 4
	FM (2,1)	-	60.3	256+522	-	
	MG-Li (2) + FM (3)	-	65.3	270+551	-	
8	-	12	53.3	284+580	D05	Mode 5
	NE (4) + MG-Li (4)	-	61.3	-	-	
	NE (7)	-	68.3	305+623	-	
9	-	14.6	53.7	-	D06	Mode 5
	CE (8)	-	61.7	-	-	
9	FM (5) + MG-Li (2)	-	68.7	347+708	-	Mode 5
	-	-	-	368+751	BULK	

시간당 4 kg으로 가연성잡고체는 8 kg으로 일정하게 공급하였다. 이온교환수지 단독 투입 때 연소상태와 이온교환수지와 가연성잡고체를 동시에 투입한 본 실증시험의 연소상태를 비교하기 위하여 CCM 내부에서 발생하는 CO 농도를 PGA(portable gas analyzer)를 이용하여 연속적으로 측정하고 비교하였다.

5. Swelling 현상 관찰 및 측정

Swelling은 유리 용탕 높이의 비정상적인 증가 및 출렁거리는 현상으로서 유리 용탕 내부로 혼입된 탄소 등의 유기성분 분해(decomposition)시 발생하는 기체가 cold cap과 유리의 표면장력 등으로 인해 유리 용탕으로부터 빠져나가지 못하고 잔류하면서 일어나는 foaming 현상의 일종이다[10]. Swelling 현상이 폐기물 투입 시 발생할 경우 폐기물의 처리용량 감소, CCM 상부의 연소공간 부족, 폐기물 투입구를 막을 수 있으므로 주기적인 육안관찰 및 석영봉(quartz rod)을 이용한 발생높이 측정을 하였다. 또한, 유리 용탕에 swelling 현상 발생시와 정상상태일 때 발생기체에 대하여 비교하기 위하여 PGA를 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 초기점화, 유리 용융 및 배출 특성

Fig. 4에 고주파발생기 기동부터 폐기물 투입 직전까지인 약 5시간 동안의 운전 변수를 나타내었다. NE와 CE의 혼합유리 60 kg이 장전된 상태에서 Ti-ring의 점화를 위해 고주파발생기 기동 3분전인 14시경부터 bubbler를 통하여 산소를 공급하였다. 고주파 발생기는 14시 03분 경 출력 60 kW로 기동하여 분당 10 kW씩 상승시켰고, 약 14분 후 180 kW

출력(power)에서 유리가 녹기 시작하여 전류(current)가 증가하고 전압(voltage)이 낮아짐에 따라 다시 출력을 상승시켜 유리 용융 범위를 확대해나갔다. 운전 제한 전류 근처부터는 출력을 안정적으로 조절하였다. Ti-ring의 최초 점화는 기동 후 약 3분 후 출력 89 kW에서 CCM 내부 5시 방향부터 시작되었으며, 시간이 지나면서 시계방향으로 Ti-ring이 달구어지고 아크(arc)가 발생하는 것이 관측되었다(Fig. 2(a) 참조). 고주파발생기 기동 후 약 1시간이 경과하였을 무렵의 온도계 TC-1(8 cm), TC-2(11 cm), TC-3(4.5 cm)의 온도는 모두 1,100℃ 이상으로 상승하였으며 이때 TC-2의 온도가 최고 온도인 1,280℃에 도달하였다. 시간이 지나면서 Ti-ring 위쪽에 충전된 유리표면이 Ti-ring 모양을 따라 풀이 파이는 현상을 보였으며, 환형으로 파인 골안에서 다시 검게 부풀어오르는 현상이 일어났다. CCM 내부 5시 방향에서부터 bubbling이 시작되어 15시 21분경에는 CCM 중앙부분을 제외한 모든 부분에서 bubbling이 원활히 이루어졌다(Fig. 2(b) 참조). 최초 점화 시 급격한 전압강하와 전류상승 등의 전기적 특성 변화는 없었으며 지속적이고 완만한 전압강

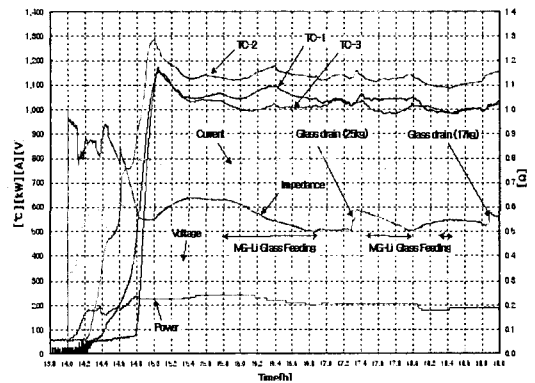


Fig. 4. Plots of operation parameters for glass start-up and initial glass melting.

Table 4. Effect of adding MG-Li glass frit

Time	Power (kW)	Voltage (V)	Current (A)	Impedance (Ω)	TC-1 (°C)	TC-2 (°C)	TC-3 (°C)	Remarks
15:45	241	390	766	0.628	1,061	1,126	1,030	Before MG-Li feeding
17:12	205	324	786	0.512	1,027	1,138	1,031	After MG-Li feeding

하와 전류상승이 일어났다. 점화 단계에서 Ti-ring이 완전히 산화되어 충전 유리 표면이 검게 부풀어 올랐으나 안정된 유리 용탕 생성 후에 미산화 Ti-ring 조각은 관측되지 않았다.

점화 과정에서 Ti-ring으로 부터 발생한 열에 의하여 초기 유리 용탕이 형성되고 안정된 유리 용탕이 형성되는데 약 90 분이 소요되었다. 이 시간동안 소모된 에너지를 산출하기 위해 취득한 data를 이용하여 적절한 결과 약 290 kWh로 평가되었다. 초기 유리 용탕의 점도와 전기 전도도 향상을 목적으로 Li₂O가 6.54 wt% 함유된 MG-Li (Al₂O₃-B₂O₃-Li₂O-Na₂O-SiO₂) 유리를 투입하기 시작하였다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 16시 51분까지 30 kg의 MG-Li 유리를 투입한 후 충분히 유리가 용융 및 혼합된 17시 25분에 CCM 바닥 배출구를 통하여 용융 유리 25 kg을 배출하였다. 유리 배출 직후인 17시 26분부터 MG-Li 유리의 2차 투입을 시작하였으며 용융 유리의 점도를 관측하기 위해 약 20분간 투입을 중지시키고 18시 19분에 투입을 재개하여 18시 29분까지 17 kg의 MG-Li 유리를 투입하였으며 약 30분간의 용융 및 혼합을 한 후 17 kg의 용융 유리를 2차 배출하였다. 폐기물 투입 전 2차에 걸친 유리 배출과 폐기물 투입 후 4차에 걸친 유리 배출시 유리 용탕의 전기적 특성은 Fig. 4에 일부 나타난 바와 같이 고주파발생기의 전압과 임피던스가 급격히 증가하고 전류가 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이 현상은 유리의 배출로 인하여 유리 용탕 회로의 전도 상태가 일시적으로 단절되므로 인한 potential 장벽의 증가 때문이다.

2. Glass frit 효과

CCM에서 혼합폐기물의 유리화 과정에 투입된 유리 frit은 MG-Li를 비롯하여 FM(Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O-SiO₂), CE, NE이다. 거의 모든 cycle에 걸쳐 사용한 FM 유리는 유리 용탕의 점도를 CCM내에서 운전이 용이하도록 유지시키며 고주파발생기의 출력 임피던스가 0.55~0.65 범위일 경우에 사용 가능한 첨가제이다. CE 유리는 다른 변수들은 모두 정상이면서 단지 유리 용탕의 점도가 높을 경우 점도를 낮추기

위한 첨가제로 사용하였으며 NE 유리는 낮아지는 유리 용탕의 점도를 높이면서 전기 전도도는 운전하기에 용이하도록 유지시켜주는 역할을 한다. 이들 유리 첨가제의 적절한 투입으로 유리화 과정에서 폐기물의 연소상태와 유리표면의 온도 및 점도가 매우 안정적으로 유지되었는데 이는 유리 용탕의 상, 하부(CCM 바닥으로부터 11 cm 및 4.5 cm) 온도차가 폐기물의 잔여물 연소단계에서 70~100℃, 폐기물 공급단계에서 100~140℃로 비교적 양호했기 때문으로 판단된다. 초기 점화 유리(50% NE + 50% CE)에 MG-Li를 투입함으로써 폐기물 투입 전 점도를 낮추고 전기 전도도는 크게 증가시켜서 폐기물 투입시 유리 용탕의 온도 유지가 수월하도록 하였다. 본 실증시험의 경우 운전 온도는 평균 1,100±30℃ 범위였다. 폐기물의 누적 투입량이 증가함에도 용탕의 점도와 전기 전도도는 안정적으로 일정하여 유리 용탕의 건전성이 양호하게 유지되었다. MG-Li 투입에 따른 효과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 유리 투입 시간동안 고주파발생기 출력을 감소시켰음에도 불구하고 임피던스가 지속적으로 감소하고 전류가 증가하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. MG-Li 투입 전후의 유리 용탕의 전기적 특성을 Table 3에 정리하였으며 이로부터 MG-Li가 유리 용탕의 전기 전도도를 높여 주어 상대적으로 낮은 출력에서도 유리 용탕의 온도를 유지할 수 있음을 알 수 있었다[11]. 따라서 Na 농도가 높은 폐기물을 유리화할 경우 유리 첨가제 조성에 Na₂O를 Li₂O으로 대체하여 유리 고화체의 내구성 및 유리 용탕의 안전성을 향상시킬 수 있다고 판단된다.

3. CCM의 운전 특성

Table 5에는 운전 중 채취한 유리시료(D01~D06)와 최종적으로 CCM 냉각 후의 유리 고화체(BULK) 화학 조성을 나타내었고 1,423 K(1,150℃)에서의 점도 및 전기 전도도 값은 조성을 바탕으로 물성을 계산하기 위해 개발한 computer code인 GlassForm 1.1을 사용하여 산출하였다[12]. CCM 운전 중의 배출유리 D02의 경우 NE와 CE 혼합 유리 용탕에 점도 감소 및 전기 전도도 증가에 탁월한 영향을 주는 Li

Table 5. Compositions, viscosity and electrical conductivity of glasses produced during operation period

	Glass sample ID						
	D01	D02	D03	D04	D05	D06	BULK
Al ₂ O ₃	11.23	12.10	10.84	10.02	10.33	11.75	9.65
B ₂ O ₃	11.30	10.73	13.29	14.66	14.89	11.97	14.73
SiO ₂	51.54	49.95	46.65	44.17	43.83	44.90	45.25
Alkali oxides	25.93	27.22	25.59	24.65	24.77	25.62	24.05
Alkali earth oxides	0.00	0.00	1.17	2.25	2.17	2.03	2.25
Transition metal oxides	0.00	0.00	2.38	4.09	3.85	3.58	3.91
Others	0.00	0.00	0.09	0.17	0.16	0.15	0.17
SUM	100.00	100.00	100.01	100.01	100.00	100.00	100.01
Viscosity* (dPa · s)	60	14	22	13	13	20	17
Electrical conductivity* (S/cm)	0.56	0.72	0.68	0.68	0.70	0.70	0.60

* at 1,423 K(1,150℃)

Table 6. Change of major operation parameters

	During waste feeding	Complete combustion	Glass drain	Glass feeding
Top glass temp.	1,100 ± 30℃			
Bottom glass temp.	960~1,000℃	1,000~1,030℃		
HFG Impedance(Ω)	0.60(cycle 1) →0.55(cycle 5) →0.57~0.62(cycle 6~10)		Increasing around 0.03 /10kg drain	Decreasing around 0.02 ~0.04*
HFG power(kW)	160~200	220~230		

* In case of feeding MG-Li 3 kg+FM 2 kg

함유 유리 첨가제 MG-Li를 투입하여 만들어진 유리 조성에 대한 것이다. 유리 고화체내 Li₂O는 2.5 wt%에서 4.3 wt%까지 함유되어 있고 CCM 내부 유리 용탕의 상, 하부온도는 일정하게 유지되었으며 CCM 내부에 고주파발생기의 출력은 160~190 kW 범위 내에서 안정적으로 공급되었다. Table 6에 혼합폐기물공급 중 그리고 폐기물의 잔여물연소기간 또는 유리 투입 배출 기간 중의 주요 운전변수 변화를 나타내었다.

4. 폐기물 연소 특성

이온교환수지에 DAW를 혼합하여 처리할 경우 CO 발생농도는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 이온교환수지

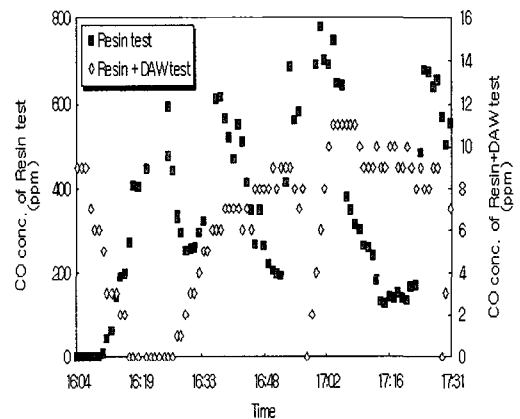


Fig. 5. Comparison of CO concentrations between resin test and resin+DAW mixture test.

로 단독 처리할 때 보다 40분의 1로 낮아짐을 PGA 측정결과 살펴볼 수 있었다. Fig. 5의 그래프에서 왼쪽 세로축에 나타낸 CO 농도는 이온교환수지를 단독으로 처리했을 때이며 그래프 오른쪽 세로축에 나타낸 CO 농도는 DAW와 혼합하였을 때를 나타낸 것이다. 측정시간 간격은 동일하나 그래프 상에 나타난 시간은 DAW와 혼합 처리한 본 실증시험 때를 기준으로 하였다. 이온교환수지 단독 투입 시 CCM에서 발생하는 CO 농도는 평균적으로 약 400 ppm 이나 이온교환수지에 DAW를 혼합할 경우 CCM에서 발생하는 CO 농도는 약 10 ppm 로 현저히 낮아짐을 분석 결과 알 수 있었다. 이처럼 두 폐기물의 연소 시 CO 농도 차이가 발생하는 것은 폐기물의 탄소(C) 함량이 DAW 보다 높음에도 불구하고 낮은 밀도(0.2 g/cm³)의 DAW가 이온교환수지(0.68 g/cm³) 연소 영역에서 보다 넓은 산소접촉면적을 제공하여 산화 촉진 역할을 하였을 뿐만 아니라 이온교환수지의 연소 시 발생하는 발열량 보다 DAW 연소 시 발생하는 발열량이 높아 연소 효율이 높아졌기 때문으로 추정된다. 이온교환수지의 연소 시 발열량은 약 15,073 kJ/kg 이지만 DAW는 약 33,496 kJ/kg의 열을 발생하게 되므로 이온교환수지 투입량에 DAW를 2배로 혼합하여 처리한 이 실증시험은 이온교환수지 단독 처리 때보다 약 1.8배 높은 에너지를 연소 영역에 공급하게 되었다.

5. Swelling 현상

CCM 운전 중 용융 유리 부피가 증가하는 swelling 이 cycle 5와 9에서 육안관측 되었으며 이를 석영봉(quartz rod)으로 측정된 결과 최대 6 cm 정도로 나타났다. Swelling이 없는 정상상태에서의 유리 용탕 높이가 약 14-16 cm 이며 swelling은 혼합폐기물의 연속투입 공정에 지장을 초래할 정도는 아니었다. 만약, 유리 높이의 두 배 정도 swelling이 정상상태 발생하게 되면 지속적인 CCM 운전은 어렵게 된다. Swelling 현상은 다음 원인에 의해 발생한 것으로 평가되었다. 혼합폐기물의 연소 후 유리 용탕 상부에 연소물이 일정량 쌓이게 되므로 유리의 표면장력이 증가하고 접촉면에서 연소물이 유리 용탕과 열분해

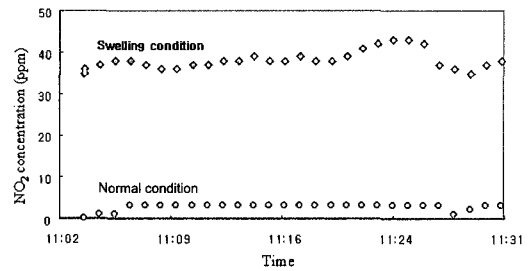


Fig. 6. Comparison of NO₂ concentrations at the swelling condition and normal condition.

를 일으키며, 발생한 기체가 원활하게 용탕 밖으로 배출되지 않아 swelling이 발생 된다. 실증시험에서 swelling이 일어나고 있는 동안과 일어나지 않는 동안 CCM 후단의 배기체 발생을 PGA로 측정된 결과 Fig. 6에 나타난 것과 같이 swelling에 직접적 영향을 주는 기체로는 NO와 같이 환원성 기체 보다 상대적으로 산화성 기체인 NO₂ 농도가 높다. 그러므로 이들 기체가 유리 용탕에 일시적으로 잔류하므로 유리 용탕의 부피는 증가하게 되는 것이다[13-14].

Swelling 방지책으로는 폐기물과 산소의 접촉면적을 넓혀주어 폐기물이 유리용탕의 표면 경계에서만 열분해 되도록 하여 미연소물이 용탕 내에 함침 되는 것을 막으므로 가능하였다. 또한, 유리 용탕내 기체들의 잔류시간을 낮추기 위해서 저점도 유리 용탕을 유지하고 기체들이 유리용탕으로 부터 원활히 빠져 나갈 수 있도록 하여야 한다. Swelling 현상이 발생할 경우 조치 대책으로 폐기물 feed rate를 낮추거나 폐기물 투입을 정지하여 용탕을 안정화시켜야 하며 출력을 낮추어 용탕의 온도를 낮게 유지하는 방안들이 적용되고 있다[15].

IV. 결론

혼합폐기물 유리화 실증시험을 수행한 130 시간 운전 중 92 시간 동안 폐기물을 투입하여 이온교환수지는 368 kg, 가연성잡고체는 751 kg (약 12 kg/hr)을 처리하였다. 이를 근거로 투입한 폐기물의 총부피와 발생한 유리고화체 부피를 비교한 결과 74정도의 감용비를 달성하였다. 네 종류의 유리 첨가제를 적절히 사용하여 유리 용탕의 점도 및 전기 전도도를 운전

중 쉽게 제어할 수 있었다. 혼합폐기물을 용융할 때 강한 환원제(strongly reducing agent)인 이온교환수지(0.68 g/cm³)에 밀도가 낮은 가연성잡고체(0.2 g/cm³)를 첨가함으로써 가연성잡고체는 이온교환수지와 유리 용탕이 접촉하는 경계에서 산화제 역할을 하였고 이 결과 환원성 침전물 발생을 방지하였으며 혼합폐기물의 연소 효율을 향상시킴을 관찰하였다. 혼합폐기물의 공급량에 알맞은 최적 산소 bubbling에 의해 유리 용탕 내부로의 미연소물의 함침은 발생하지 않았다. 고구과발생기 출력은 160~190 kW 범위 내에서 유리 용탕에 안정적인 에너지를 공급하였다. 전 공정을 통하여 유리화 실증시험에 방해할 초래할 정도의 swelling은 발생하지 않으므로 각 cycle에서 혼합폐기물의 연속공급 공정이 가능하였다.

참고문헌

1. KEPRI-KEPCO, A feasibility study on the vitrification of low-level radioactive waste, KEPRI-94Z-17, pp.177-224 (1995).
2. C-W. Kim, B-C. Park, H-M. Kim, T-W. Kim, K. Choi, J-K. Park, S-W. Shin, and M-J. Song, "Studies on the physico-chemical properties of vitrified forms of the low- and intermediate-level radioactive waste(in Kor.)," J. Kor. Ceram. Soc., 38 [9] 839-45 (2001).
3. C-W. Kim, K. Choi, J-K. Park, S-W. Shin, and M-J. Song, "Vitrification of Radioactive Waste: An Environmentally-friendly Treatment Technology," Ceramist, 3 [6] 55-66 (2000).
4. NETEC-KHNP, Development of Vitrification Technology Development for Low- and Intermediate-Level Radioactive Waste (II), TM.A00NJ01.M2001.11, pp. 3-7 (2001).
5. NETEC-KEPCO, Vitrification Technology Development for Low- and Medium-Level Radioactive Waste (I), TR.96NJ17.J2000.3, pp. 15-67 (2000).
6. C-W. Kim, S.C. Park, S-J. Maeng, K. Choi, J-K. Park, S-W. Shin, M-J. Song, P. BRUNELOT, and T. FLAMENT, "Vitrification of simulated ion exchange resin waste in induction cold crucible melter," 12th Pacific Basin Nuclear Conference, Seoul, Oct. 29-Nov. 2 (2000).
7. A. Jouan, R. Boen, J. Lacombe, R. D. Quang, T. Flament, G. Mehlman, "The cold crucible melter high-performance waste vitrification," Presented at 103rd Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society, April 22-25 (2001).
8. G.H. Aylward and T.J.V. Findlay, SI Chemical Data, pp. 70-71 (1971).
9. US EPA, Vitrification technologies for treatment of hazardous and radioactive waste, April (1992).
10. D.S. Kim, PNL, Washington, USA(private communication).
11. M.B. Volf, Chemical Approach To Glass, pp. 219-235, Elsevier, Amsterdam (1984).
12. K. Vinjamuri, S. T. Wood, L. O. Nelson, GlassForm-Version 1.1 : An Algorithm for Generating Preliminary Glass Formulations for Waste Streams, INEEL/EXT-98-00269, August (2000).
13. D. Kim and P. Hrma, "Volume Changes During Batch to Glass Conversion," Am. Ceram. Soc. Bull., 69 [6] 1039-43 (1990).
14. D. Kim and P. Hrma, "Foaming in Glass Melts Produced by Sodium Sulfate Decomposition under Ramp Heating Conditions," J. Am. Ceram. Soc., 75 [11] 2959-63 (1992).
15. J.L. Buelt, C.C. Chapman, S.M. Barnes and R.D. Dierks, "A Review of Continuous Ceramic-Lined Melter and Associated Experience at PNL," Ceramics in Nuclear Waste Management, pp. 107-113 (1979).