

2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

방사성 폐기물 유리화 공정의 swelling 발생원인 고찰

Investigation of Swelling Generation of Radioactive Wastes Vitrification Process

박은정*, 최종락, 박종길, 신상운

한국수력원자력 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

*e-mail : khnpp@hanmail.net

요 약

방사성 폐기물 유리화 공정의 swelling 발생원인으로 유리 용융액의 표면장력 및 CCM 운전 조건 등에 대하여 고찰하였다. 유리 원료, 첨가제 및 폐기물에 의한 표면장력 변화를 평가한 결과, Li_2O , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 와 같은 성분에 의하여 표면장력이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 CCM 운전 조건으로 폐기물 투입속도, 버블링 유량, CCM 내부 압력 등에 대하여 고찰한 결과, 주로 폐기물 투입속도와 총 폐기물 투입량에 의해 영향을 받음을 알 수 있었다. 따라서 swelling 현상을 방지하기 위해서는 유리 원료, 첨가제 및 폐기물 중의 무기물 성분이 표면장력에 미치는 영향을 고려하여 폐기물 투입속도와 총 폐기물 투입량이 적절한 범위로 유지되어야 함을 알 수 있었다.

Abstract

Glass surface tension and CCM test conditions were investigated for swelling generation cause of radioactive wastes vitrification process. The surface tension variation due to raw glass, additives, waste chemical composition were investigated, and such mineral composition as Li_2O , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 increased the glass surface tension. In addition, waste feed rate, bubbling flow rate, CCM inner pressure for CCM test conditions were investigated, and waste feed rate, total feed amount have a effect on swelling. Therefore, according to mineral composition of raw glass, additives and waste, waste feed rate and total feed amount would be controlled to prevention swelling.

Key Words : Radioactive Wastes, Swelling, Surface tension, CCM, Vitrification Process

1. 서 론

Swelling은 유리 용탕의 높이가 비정상적으로 증가하는 일시적인 현상으로 최악의 경우, 폐기물 투입구를 막거나 배기 계통으로 유리 용융액이 넘치는 등, CCM 운전상의 문제점을 일으킬 수 있다. 그러나 근본적으로 유리 고화체의 특성이나 CCM 설비 측면에서는 크게 악영향을 미치지 않으며 운전 조건의 조절에 의하여 충분히 방지할 수 있으므로 swelling 발생원인으로 CCM 내 운전 조건 및 유리 용융액의 표면장력 등에 대하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

가. 실험재료

본 시험에 사용된 폐기물은 원자력 발전소에서 발생하는 고체방사성폐기물을 다음 표 1과 같이 비방사성으로 모사하였다. R 15, 16, 23의 경우는 CVCS에서 발생하는 고방사성 폐수지를 모사하였으며 MR01, 02, R 24는 RWB에서 발생하는 저방사성 폐수지를 모사하여 제조하였다. DR 02에서는 유리화 과정에서 발생하는 dust를 pellet 형태로 제조하여 재순환 시험을 수행하였으며 RD 05는 CVCS 폐수지와 잡고체를 1:2의 비율로 혼합하여 폐기물을 제조하였다.

표 1. 폐기물의 화학적 조성

시험 번호	폐기물의 화학적 조성		비 고
	특 성	Composition wt(%)	
R 15	CVCS 폐수지	C 66.86	- 수분 함량 : 60 wt.(%) - 유기이온교환수지 혼합비율 : 양/음이온수지 = 40/60
R 16	"	H 6.60	
R 23	"	O 15.60	
R 24	"	N 2.16	
DR 02	유리화 실증시험의 dust	S 8.76	-
		C -	
MR 01/02	RWB 폐수지	C 44.80	- 수분 함량 : 60 wt.(%) - 무기·유기이온교환수지 혼합비율 : 무기/유기이온교환수지 = 1/2 - 유기이온교환수지 혼합비율 : 양/음이온수지 = 40/60
		H 4.42	
		O 10.45	
		N 1.45	
		S 5.87	
		SiO ₂ 22.51	
		Al ₂ O ₃ 5.48	
		CaO 1.68	
		Na ₂ O 0.79	
K ₂ O 0.83			
Fe ₂ O ₃ 0.96			
RD 05	CVCS 폐수지 + 잡고체	C 62.04	- 수분 함량 · 잡고체 : <5 wt.(%) · 이온교환수지 : 60 wt.(%) - 잡고체·이온교환수지 혼합비율 : 잡고체/이온교환수지 = 2/1
		H 8.23	
		O 21.64	
		N 0.93	
		S 2.94	

표 2는 본 실증시험에 사용된 유리 원료의 화학적 조성으로서 R 15, 16, 23의 경우, Nepheline 40kg과 CE 40kg을 각각 혼합하여 유도 가열식 저온로(CCM) 내부에서 용융시킨 후 초기 유리로 사용하였다. MR 01, 02의 경우는 폐기물 조성 중 Al_2O_3 , SiO_2 , CaO에 의한 배출 유리의 점도 상승을 고려하여 Nepheline 30kg과 CE 30kg을 각각 혼합하여 용융시킨 후 MG-Li나 HB, 30kg을 추가로 주입하고 10kg의 용융 유리를 다시 배출하여 점도 조절 후 초기 유리로 사용하였다.

표 2. 실증시험의 유리원료

시험번호	유리 원료의 화학적 조성, wt(%)		비 고	
R 15/16/23	Nepheline, 40kg + CE, 40kg	SiO_2	55.6%	-
		B_2O_3	12.8%	
		Na_2O	22.7%	
		Al_2O_3	9.0%	
R 24/RD 05 /MR 02	Nepheline, 30kg + CE, 30kg + MG-Li, 30 kg	SiO_2	51.5%	-
		B_2O_3	11.3%	
		Na_2O	23.5%	
		Al_2O_3	11.2%	
		Li_2O	2.45%	
DR 02	Nepheline, 30kg + CE, 50kg	SiO_2	55.6%	-
		B_2O_3	12.8%	
		Na_2O	22.7%	
		Al_2O_3	9.0%	
MR 01	Nepheline, 30kg + CE, 50kg + HB, 10 kg	SiO_2	51.3%	-
		B_2O_3	19.0%	
		Na_2O	22.2%	
		Al_2O_3	7.5%	

나. 실험장치

본 유리화 실험에 이용된 실험장치는 폐기물 열분해 등의 전처리 과정을 거치지 않고 유리 용탕에 직접 폐기물을 투입함으로써 폐기물 중 가연성 성분은 연소시키고 비가연성 성분은 유리 내에 잔류시켜 유리 고화체로 처리할 수 있도록 설계되었다. 유도 가열식 저온로(CCM)는 다음 그림 1에 나타난 바와 같이 용융 유리가 접촉하는 부분인 하부 chamber와 폐기물 및 유리 주입기, 산소 공급장치, 배기 가스의 출구 덕트로 연결되는 상부 chamber로 구성되어 있으며 하부 chamber($\phi 550\text{mm} \times H750\text{mm}$) 외부는 inductor(H, 250mm)를 설치하여 고주파 발생기로부터 발생하는 전기장으로 유리 원료를 용융시킨 후 유리층을 고온 가열함으로써 폐기물을 연소시킬 수 있도록 하였다.

저온로 벽은 수냉식 jacket을 설치하여 용융 유리와 저온로 벽면의 경계층에 얇은 유리막을 형성시킴으로써 부식성 성분에 의한 저온로 벽면의 손상을 방지할 수 있도록 하였다^[1]. 뿐만 아니라 폐기물 연소 후의 잔류 성분과 유리 용탕의 원활한 혼합을 위하여 중앙(1set) 및 주변 버블러(7sets)를 통하여 산소를 공급하였으며 저온로(CCM) 바닥면에서의 중앙 및 주변 버블러 배치는 다음 그림 2에 나타난 바와 같다.

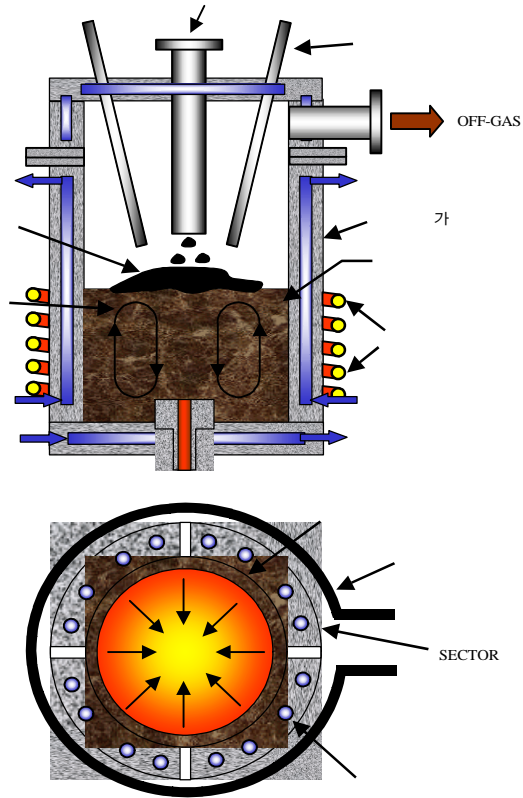


그림 1. 유도 가열식 저온로(CCM)의 공정도(Pilot-scale)

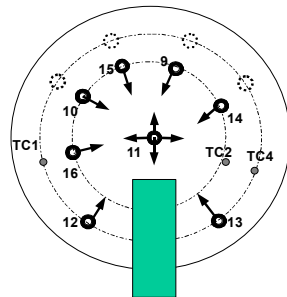


그림 2. 용융로 바닥면의 버블러 및 열전대 위치

다. 실험방법

유리화 실증시험에서의 운전조건은 다음 표 3에 나타난 바와 같다. 모의 폐기물 중 가연성 성분의 완전연소를 위하여 저온로(CCM) 상부에서 과잉산소를 공급하였으며 유리 용탕의 원활한 혼합을 위하여 중앙 및 주변 버블러를 통하여 산소를 공급하였다. 또한 폐수지 수분함량이 60wt% 이상이므로 수분 증발로 인한 유리 용탕의 온도 저하를 방지하기 위하여 폐수지 주입

량을 점차로 증가시켜 유리 온도를 1150±30℃로 유지하였으며 유리 용탕의 swelling 현상 발생에 대하여 관찰하였다.

표 3. 유리화 실증시험의 운전조건

시험번호	운 전 조 건		비 고
	과잉산소 공급량 (Nm ³ /hr)	Bubbler의 산소 공급량 (Nm ³ /hr)	
R 15/16/23	21.6 - 37.4	Central 1.5	-
		Peripheral 2.5 - 12	
R 24/RD 05 /MR 02	16.2 - 21.6	Central 9	-
		Peripheral 0.75	
DR 02	-	Central 1	-
		Peripheral 4	
MR 01	10.8	Central 9	-
		Peripheral 0.75	

3. 결과 및 고찰

3-1. CCM 내 유리 용융액의 표면장력이 swelling에 미치는 영향

각 실증시험에서의 swelling 발생원인으로 base glass 및 feed material의 화학적 조성에 따른 표면장력의 변화에 대하여 고찰하였다.

일반적으로 유리의 표면장력은 유리 용융 과정에서 매우 중요한 역할을 한다. 한 물체 내부에 존재하는 이온은 모든 방향으로 인접한 이온들에 의하여 잡아 당겨져 인장력이 0인 평형상태에 놓이게 되며 이온이 표면에 놓이면 한 쪽 방향으로의 인장력이 결여되기 때문에 내부쪽으로 힘을 받게 된다. 유리의 표면장력에 대해서는 기본 조성이 가장 중요한 역할을 하며 소량의 알칼리 함량도 영향을 미치므로 상호간에 인력이 작은 원소일수록, 즉 이온반경(표 1)이 클수록 표면장력은 감소한다. 따라서 Li > Na > K의 순서로 표면장력을 나타내며 다른 양이온의 영향도 이와 유사하여 MgO, CaO, Al₂O₃ 함량이 증가함에 따라 표면장력은 증가하게 된다. 유리 용탕 내부와 표면의 원소 농도가 동일하다고 가정하면 조성으로부터 Appen과 Lyon이 제시한 표 2의 실험 인자값 및 다음 식(1)을 이용하여 표면장력을 산출할 수 있으며 이로부터 유리 및 feed material의 화학적 조성에 따른 표면장력 변화를 산출한 결과는 다음 표 3, 4에 나타난 바와 같다.

$$\sigma = \frac{1}{100} \cdot \sum \sigma_i \cdot P_i \text{-----식(1)}$$

- σ_i : 표면장력 산출을 위한 각 성분의 인자값
- P_i : 유리조성에서 각 성분의 함량(wt%, mol%)

유기이온교환수지 내 흡착물질에 의한 표면장력은 0.3~2.22 mN/m의 범위로 상당히 낮게 나타나며 무기이온교환수지의 경우는 Al₂O₃, CaO, SiO₂와 같은 표면장력을 증가시키는 성분 에 의하여 86.9~117.0 mN/m로서 상당히 높게 나타난다. 유리조성에 의한 표면장력은 254.0~289.8 mN/m의 범위로 수지 내 흡착물질에 의한 표면장력에 비하여 상당히 높게 나타난다. 특히 R15와 R16의 경우는 유리 용탕 내부의 산화·환원 상태를 측정하기 위하여 주입한 Fe₂O₃에 의하여 표면장력이 증가하였으며 RD05, R24, MR02의 경우는 첨가제로서 주입한 MG-Li

중의 Li성분에 의하여 표면장력이 증가함을 알 수 있다. MR01은 MR02에 비해 표면장력이 상당히 낮게 나타나는데 이는 HB-glass의 첨가 및 무기이온교환수지의 주입량이 낮기 때문이다. HB-glass를 첨가할 경우, 유리 용탕 내부에서는 배위수가 4인 $[BO_4]$ 로 존재하지만, 표면은 $[BO_3]$ 군으로 존재하므로 단위 구조가 평면으로 연결되어 있기 때문에 평면의 수직방향으로는 결합력이 약하게 되므로 표면장력은 감소하게 된다.

표 1. 파울링의 이온 반지름 값

Elements	이온 반지름 (Å)	Elements	이온 반지름 (Å)	Elements	이온 반지름 (Å)
Li ⁺	0.60	Be ²⁺	0.31	Al ³⁺	0.50
Na ⁺	0.96	Mg ²⁺	0.65	Ga ³⁺	0.62
K ⁺	1.33	Ca ²⁺	0.99	In ³⁺	0.81
Rb ⁺	1.48	Sr ²⁺	1.13	Tl ³⁺	0.95
Cs ⁺	1.69	Ba ²⁺	1.35	Fe ³⁺	0.53

표 2. 유리조성으로부터 유리 용융액의 표면장력(mN/m)을 산출하기 위한 인자값

저 자	Lyon	Appen
P ₁ 온 도	wt% 1200℃	mole% 1300℃
Li ₂ O	-	450
Na ₂ O	127	295
K ₂ O	0	*
MgO	577	520
CaO	492	510
B ₂ O ₃	23	*
Al ₂ O ₃	598	580
SiO ₂	325	290
Fe ₂ O ₃	450	490
CoO	-	430
NiO	-	400

* 산화물의 인자는 유리조성에 의한 영향이 아주 크며 경우에 따라 그 값이 아주 작거나 또는 부의 값을 나타냄.

CCM 내 유리 용탕의 표면장력이 증가할 경우, 유리 혼합과정에서 용탕 내로 합입된 가연성 성분의 연소에 의해 발생하는 배기가스 및 bubbling을 위해 공급된 산소가 유리 용탕 외부로 쉽게 배출되지 못함으로써 swelling 현상이 발생할 수 있다. 따라서 각각의 실증시험에서 유리 (base glass) 및 feed material에 의한 표면장력(표 5)을 산출하여 이에 따른 swelling 발생 높이와의 상관관계를 그림 1에 나타내었다. R15와 R16, R23와 R24의 경우는 표면장력이 거의 비슷함에도 불구하고 R16에서 다른 실증시험에 비하여 swelling이 많이 발생하였으며 R24에서는 표면장력에 비하여 swelling이 크게 발생하지 않았다. 이로부터 표면장력 이외에 폐기물의 투입속도, bubbling flow rate 등의 운전조건과 swelling 발생의 관련성이 있는 것으로 추정할 수

있다. 또한 MR02에서는 MG-Li 및 무기이온교환수지 주입에 의한 표면장력의 증가로 MR01에 비하여 swelling이 높게 발생함을 알 수 있다.

표 3. 유리(base glass)의 화학적 조성에 따른 표면장력의 변화

실증시험	Chemical Composition of Base Glass (mol, %)	유리조성에 의한 표면장력 (mN/m)
R 15	Neph. 40kg + CE 45kg + Fe ₂ O ₃ 2kg (SiO ₂ : 58.7%, B ₂ O ₃ : 12.3%, Na ₂ O: 22.8%, Al ₂ O ₃ : 5.2%, Fe ₂ O ₃ : 0.9%)	272.0
R 16	Neph. 40kg + CE 40kg + Fe ₂ O ₃ 2kg (SiO ₂ : 58.6%, B ₂ O ₃ : 11.6%, Na ₂ O: 23.2%, Al ₂ O ₃ : 5.6%, Fe ₂ O ₃ : 1.0%)	275.7
R 23	Neph. 40kg + CE 40kg + CeO ₂ 0.7kg (SiO ₂ : 61.3%, B ₂ O ₃ : 12.1%, Na ₂ O: 24.3%, Al ₂ O ₃ : 5.8%, CeO ₂ : 0.3%)	283.1
DR 02	Neph. 30kg + CE 30kg + CE 20kg (SiO ₂ : 59.3%, B ₂ O ₃ : 11.6%, Na ₂ O: 23.5%, Al ₂ O ₃ : 5.7%)	274.1
RD 05	Neph. 30kg + CE 30kg + MG-Li 30kg (SiO ₂ : 48.6%, B ₂ O ₃ : 17.0%, Na ₂ O: 20.7%, Al ₂ O ₃ : 4.6%, Li ₂ O: 9.0%)	269.6
MR 01	Neph. 30kg + CE 30kg + HB 10kg (SiO ₂ : 54.8%, B ₂ O ₃ : 17.5%, Na ₂ O: 22.99%, Al ₂ O ₃ : 4.7%)	254.0
MR 02	Neph. 30kg + CE 30kg + MG-Li 30kg (SiO ₂ : 53.9%, B ₂ O ₃ : 10.2%, Na ₂ O: 23.8%, Al ₂ O ₃ : 6.9%, Li ₂ O: 5.2%)	289.8
R 24	Neph. 30kg + CE 30kg + MG-Li 30kg (SiO ₂ : 53.9%, B ₂ O ₃ : 10.2%, Na ₂ O: 23.8%, Al ₂ O ₃ : 6.9%, Li ₂ O: 5.2%)	289.8

* 각각의 실증시험에서 유리 용탕의 표면장력은 Appen.의 실험인자를 근거로 산출하였음.

표 4. Feed material의 화학적 조성에 따른 표면장력의 변화

실증시험	Chemical Composition of Feed Material (mol, %)	Feed material에 의한 표면장력 (mN/m)
R 15	C:40.8%, H:48.3%, O:7.14%, N:1.44%, S:2.0%, B ₂ O ₃ :0.1%, CoO :0.013%, Cs ₂ O:0.003%, Li ₂ O:0.18%, Fe ₂ O ₃ :0.014%, NiO:0.068%	1.21
R 16	"	"
R 23	C:40.58%, H:48.1%, O:7.1%, N:1.44%, S:1.99%, B ₂ O ₃ :0.28%, CoO :0.01%, Cs ₂ O:0.003%, Li ₂ O:0.4%, Fe ₂ O ₃ :0.025%, NiO:0.066%	2.22
DR 02	- C/S=5 : C:92.67%, S:7.33% - C/S=3 : C:88.89%, S:11.11% - C/S=2 : C:84.41%, S:15.59%	-
RD 05	C:34.8%, H:54.74%, O:8.98%, N:0.37%, S:0.9%, B ₂ O ₃ :0.089%, CoO:0.0038%, Cs ₂ O:0.0016%, Li:0.122, Fe ₂ O ₃ :0.016%, NiO:0.0197%	0.72
MR 01	C:41.43%, H:4.01%, O:9.48%, N:1.68%, S:5.32%, B ₂ O ₃ :1.67%, SiO ₂ :21.33%, Al ₂ O ₃ :5.19%, CaO:1.98%, Na ₂ O:2.15%, K ₂ O:0.83%, Fe ₂ O ₃ :1.75%	117
MR 02	C:47.31%, H:4.67%, O:11.04%, N:1.94%, S:6.20%, B ₂ O ₃ :2.05%, SiO ₂ :15.95%, Al ₂ O ₃ :3.88%, CaO:1.59%, Na ₂ O:1.47%, K ₂ O:0.59%, Fe ₂ O ₃ :1.17%	86.9
R 24	C:40.82%, H:48.2%, O:7.15%, N:1.17%, S:2.02%, B ₂ O ₃ :0.54%, CaO:0.05%, Na ₂ O:0.008%, Fe ₂ O ₃ :0.005%	0.3

* 각각의 실증시험에서 feed material의 표면장력은 Appen.의 실험인자를 근거로 산출하였음.

이와 같은 산출결과로부터 유리 용탕의 표면장력은 주로 유리 조성에 의하여 영향을 받으며 CCM 내 feed material에 의한 영향은 미비하나 zeolite 계열의 무기이온교환수지를 주입할 경우 표면장력을 크게 증가시키는 것을 알 수 있다.

표 5. 유리(base glass) 및 feed material의 화학적 조성에 따른 표면장력의 변화

실증시험	Total Feed Amount of Base Glass (kg)	Total Feed Amount of Waste (kg)	Total Mineral Amount of Waste (kg)	유리 및 feed material의 화학적 조성에 따른 표면장력 (mN/m)
R 15	87	119.6	3.54	261.4
R 16	82	201.6	5.97	257.1
R 23	80.7	99.5	5.75	264.3
DR 02	80	15.5	0	274.1
RD 05	90	1118.9	20.84	213.8
MR 01	70	45	15.8	228.8
MR 02	90	70.5	20.7	251.8
R 24	90	100	0.78	261.8

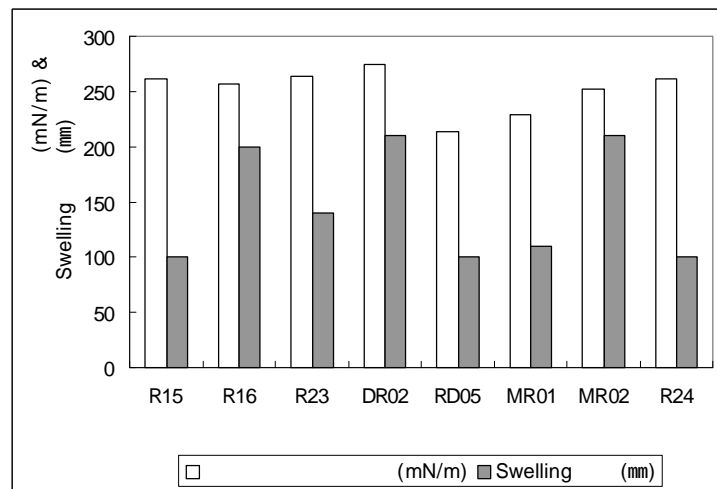


그림 1. 실증시험에서 유리 용탕의 표면장력 및 swelling 발생 높이의 상관관계

3-2. CCM 운전조건이 swelling에 미치는 영향

실증시험에서의 swelling 발생 원인으로 유리 조성 및 feed material에 의한 표면장력 이외에도 폐기물 투입속도, bubbling flow rate, CCM 내부 압력 등의 운전 조건에 의한 영향을 고려할 수 있다. 따라서 swelling이 발생한 시험에 대하여 폐기물 투입속도 및 배가스 발생량과 swelling 발생 정도와의 상관관계를 다음 그림 2, 3에 나타내었다.

일반적으로 폐기물 투입속도와 배가스 발생량은 그림 2에 나타난 바와 같이 서로 비례관계를 가지며 MR01, 02에서는 폐기물 투입속도가 15kg/HR으로 동일하지만 무기이온교환수지와 유기이온교환수지의 혼합비가 각각 다르며 MR02에서의 유기이온교환수지 투입량이 더 높기 때문에 MR01에 비하여 배기 가스량이 더 많이 발생한다. 또한 DR02는 dust pellet에 대한 실증시험으로 폐기물 투입속도가 5kg/HR으로 낮으며 이로 인한 배가스 발생량도 상당히 낮음을 알 수 있다.

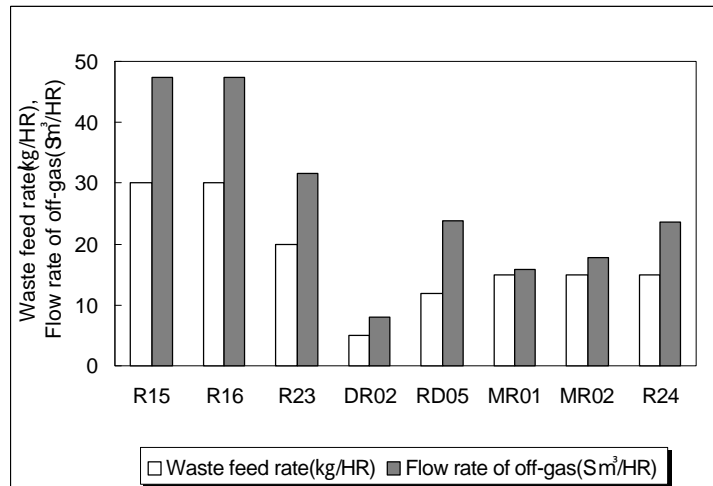


그림 2. 실증시험에서 폐기물 투입속도 및 배가스 발생량의 상관관계

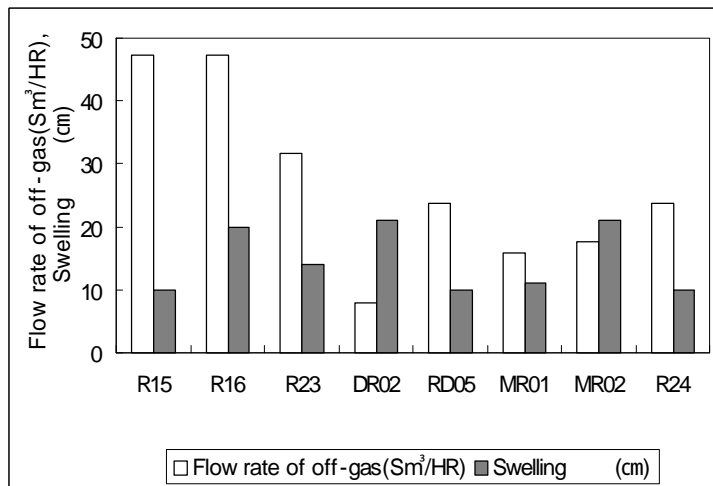


그림 3. 실증시험에서 배가스 발생량 및 swelling 발생 높이의 상관관계

각 실증시험에서의 배가스 발생량과 swelling 발생 높이의 상관관계는 다음 그림 3에 나타난 바와 같다. R15, 16에서는 폐기물 투입속도 및 배가스 발생량이 동일하지만 R15에서의

swelling 높이는 10cm인 반면, R16에서는 20cm로 더 많이 발생하였다. DR02는 dust pellet의 연소로 인한 배가스 발생량이 8Sm³/HR로 상당히 낮았음에도 불구하고 swelling은 21cm로 많이 발생하였다. 또한 MR01, 02에서는 배가스 발생량이 거의 비슷함에도 불구하고 MR02에서 swelling이 더 높게 발생하였으며 이는 무기이온교환수지 투입으로 인한 유리 표면장력의 증가가 MR02에서 더 높기 때문임을 알 수 있다. 일반적으로 배가스 용해도는 온도와 반비례하며 각 실증시험에서의 유리 용탕 온도는 1150℃ 정도의 고온으로 유지되므로 배가스의 용해도는 상당히 낮다. 따라서 유리 표면장력이 높을 경우, 용탕 내로 함입된 폐기물 연소에 의해 발생하는 배가스가 외부로 쉽게 배출되지 못해 일시적으로 swelling 현상을 일으키는 것으로서 swelling은 배가스 발생량과는 직접적인 관련성이 없으며 주로 유리 표면장력과 관련성이 있음을 알 수 있다.

따라서 각 실증시험의 운전기간 동안 폐기물 중의 무기물과 같은 잔류 미연 성분의 축적으로 인한 swelling 발생 여부를 확인하기 위하여 총 폐기물 투입량과 swelling 발생 높이의 상관관계를 그림 4에 나타내었다. R15, 16, 23, 24와 MR01, 02에서는 총 폐기물 투입량과 swelling 발생 높이가 일정한 경향성을 나타내고 있다. 반면에 DR02에서는 총 폐기물 투입량이 15kg으로 상당히 낮음에도 불구하고 swelling이 21cm, 높이로 많이 발생하였고 RD05의 경우는 폐기물 투입량, 1119kg에 비해 swelling 높이가 10cm로 낮게 발생하였다. 이는 RD05의 경우, 총 폐기물 투입량에 비해 투입속도가 resin 4kg/HR, DAW 8kg/HR으로 낮으며 폐기물 내 표면장력을 증가시키는 성분의 함량이 낮기 때문임을 알 수 있다. 이와 같은 시험결과로부터 운전시간 경과에 따른 잔류 미연 성분(무기물질)의 축적으로 주로 최종 연소 단계(end of combustion)에서 유리 표면장력이 증가하여 swelling이 발생함을 알 수 있다. 따라서 CCM의 중·장기 운전시 swelling 현상을 방지하기 위해서는 유리 첨가제나 폐기물과 같은 feed material이 표면장력에 미치는 영향을 고려하여 투입속도(kg/HR) 및 총 투입량(kg) 등이 적절한 범위로 조절되어야 함을 알 수 있다.

각 실증시험에서의 연소조건에 의하여 불완전 연소가 발생할 경우 미연 탄소 성분이 유리 용탕 내로 함입되어 swelling 현상이 발생하는지 확인하기 위하여 연돌(stack)의 배가스 내 CO 농도 및 CCM 내부 압력을 비교한 시험결과를 다음 그림 5, 6에 나타내었다. R15, 16에서는 후단

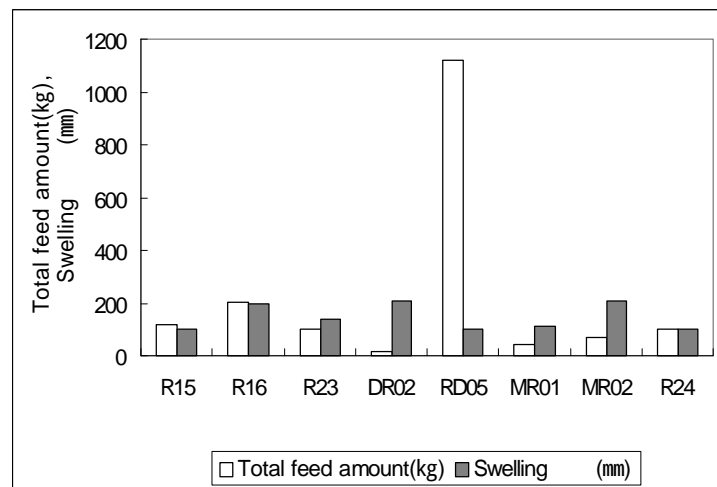
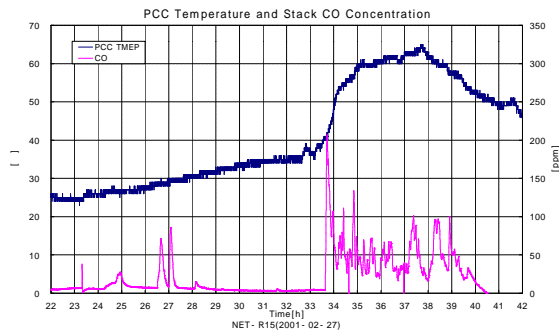
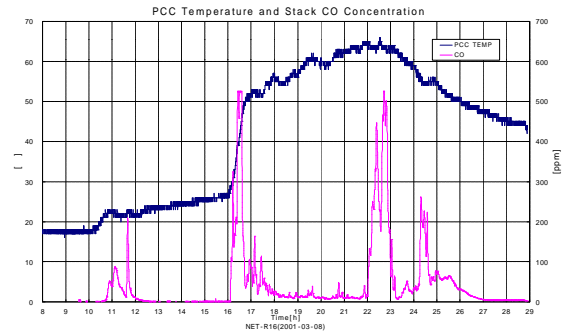


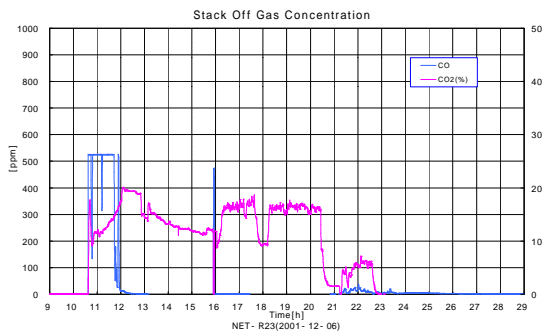
그림 4. 실증시험에서 총 폐기물 투입량 및 swelling 발생 높이의 상관관계



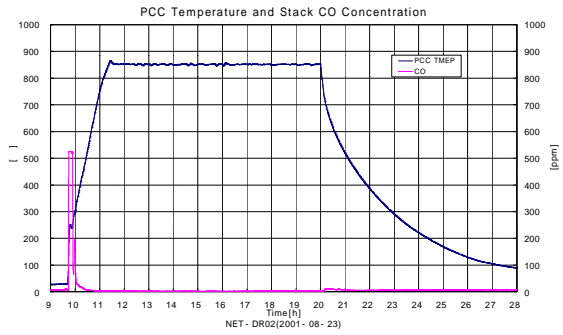
(a) R 15



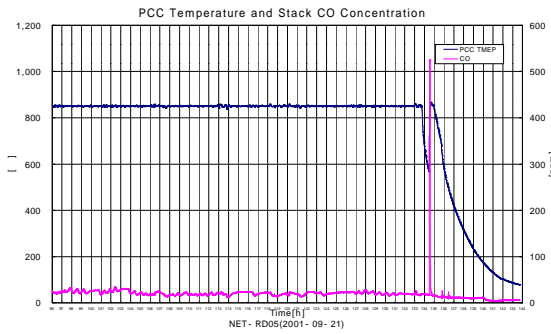
(b) R 16



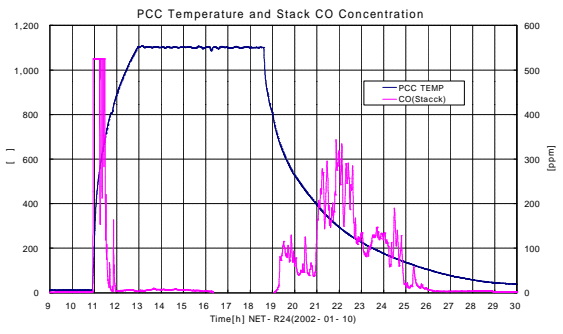
(c) R 23



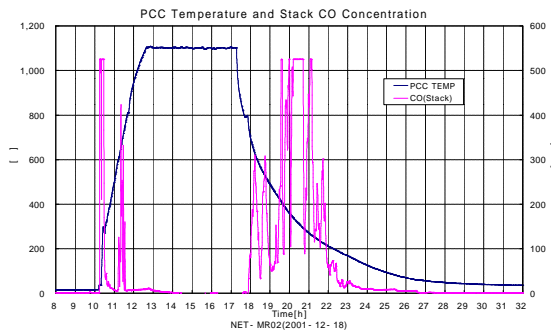
(d) DR 02



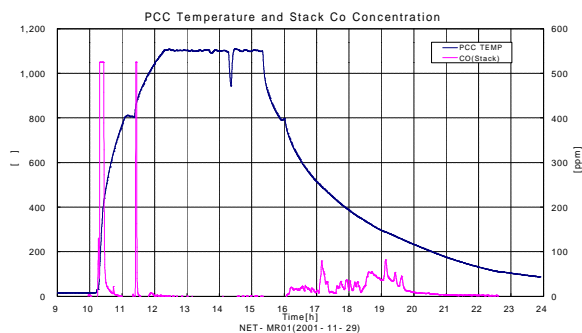
(e) RD 05



(f) MR 01

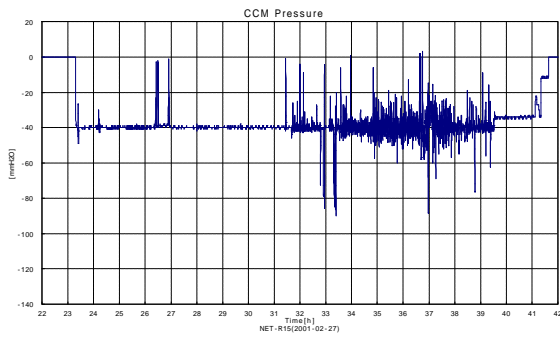


(g) MR 02

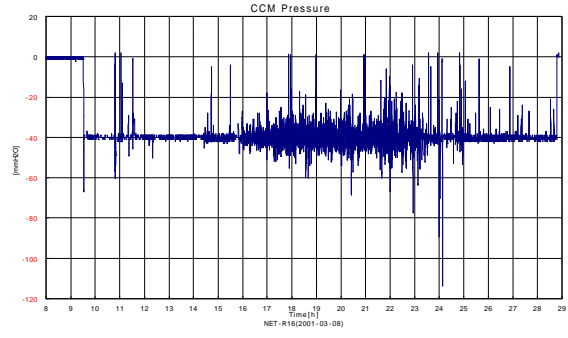


(h) R 24

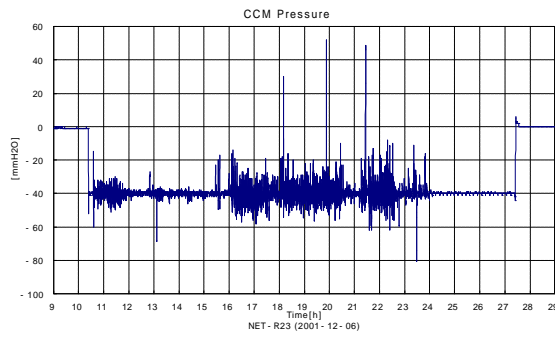
그림 5. 실증시험에서 CO 농도(ppm)의 변화



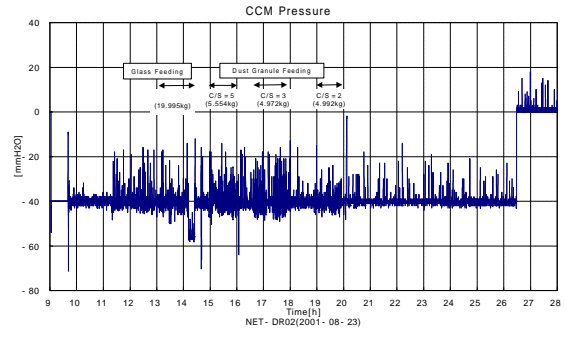
(a) R 15



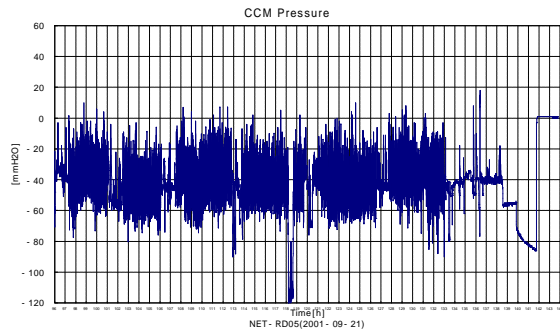
(b) R 16



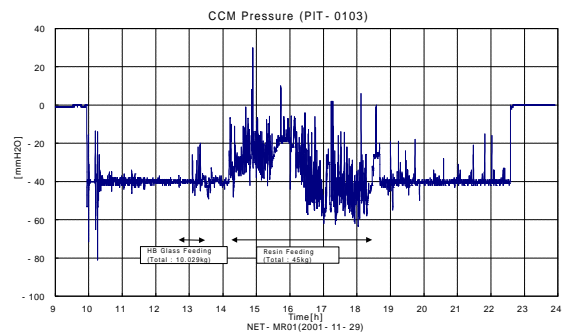
(c) R 23



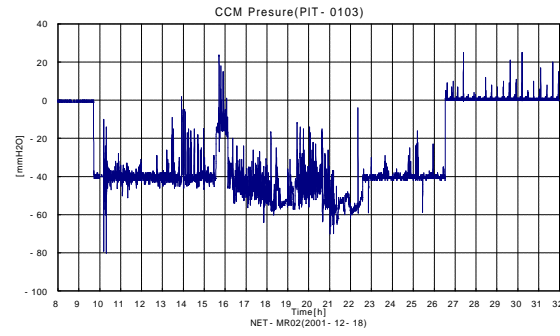
(d) DR 02



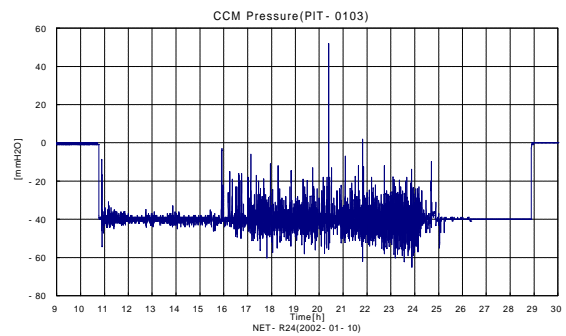
(e) RD 05



(f) MR 01



(g) MR 02



(h) R 24

그림 6. 실증시험에서 CCM 내부 압력(mmH₂O)의 변화

연소기(PCC)를 가동하지 않았으며 CCM 상부에서의 과잉 산소 공급비가 50%로 유지되었고 그림 6에서의 CCM 내부 압력(그림 6)을 비교한 결과 $-40\text{mmH}_2\text{O}$ 로 거의 모든 실증시험에서 연소 조건이 거의 동일하였으나 CO 농도를 비교한 결과, 각각 $100\text{ppm}(\text{max.})$, $50\text{ppm}(\text{max.})$ 으로 R15에서 주로 불완전 연소가 일어났음을 알 수 있다. 이로부터 불완전 연소로 인한 미연 탄소 성분의 유리 용탕 내 함입은 R15에서 더 많이 발생한 것으로 추정되나 swelling 발생 높이는 R15 10cm, R16 20cm로 R16에서 swelling이 더 많이 발생하였다. 일반적으로 배기가스 중의 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 유리 내에서의 용해도를 비교한 자료는 다음 그림 7에 나타난 바와 같다. 유리 내 배가스의 용해 형태는 물리적 용해와 화학적 용해로 분류된다. 물리적 용해는 온도나 압력 등의 환경적 인자에 의하여 해당 원자 또는 분자들이 망목 구조의 공동에 쌓이는 현상으로 He 과 같은 작은 원자에 대해서만 극히 소량 나타난다. 따라서 대부분의 경우, 물리적으로 용해된 가스량은 무시할 수 있을 정도로 아주 적게 나타난다. 반면에 화학적 용해의 경우는 연소가스 중의 $\text{SO}_3(\text{g})$ 또는 $\text{SO}_3 + \text{O}_2(\text{g})$ 가 유리 내에 용해되어 SO_4^{2-} 의 이온 형태로 존재할 경우, 소다석회유리의 구성 성분인 Na^+ 이온들과 결합하여 유리내 화학적 성분을 이루는 것으로서 최대 1 mol% 정도의 $\text{SO}_3(\text{g})$ 가 소다석회유리 내에 용해될 수 있다. 이와는 반대로 $\text{CO}_2(\text{gas})$ 는 유리 내에서 CO_3^{2-} 의 형태로 존재하며 유리 내 용해도는 10^{-4} - $10^0\text{mol}\%$ 의 범위로 상당히 낮다. 따라서 유리 내 배기가스의 물리·화학적 용해도는 상당히 낮기 때문에 미연 탄소 성분의 유리 용탕 내 함입으로 발생하게 되는 $\text{CO}(\text{gas})$, $\text{CO}_2(\text{gas})$ 의 발생은 swelling 현상과 직접적인 관련성이 없음을 알 수 있다.

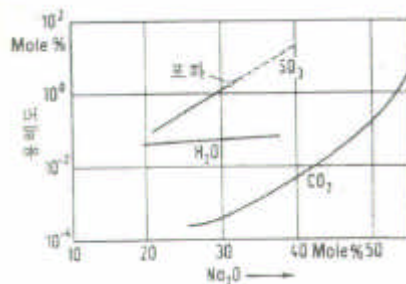


그림7. 1200°C의 소다·규산염 용융액에서 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$ 와, $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해도

Swelling 현상과 bubbling flow rate의 상관관계를 비교한 시험결과는 다음 그림 8에 나타난 바와 같다. 각 실증시험에서의 bubbling flow rate는 R15, 16에서 $3.9 - 4.3\text{m}^3/\text{HR}$ 으로 낮게 공급되었으며 R23, DR02, RD05, MR01·02에서는 $19.2 - 22.2\text{m}^3/\text{HR}$ 로 높게 공급되었다. 그러나 swelling 발생 높이는 bubbling flow rate가 낮은 R16에서도 20cm로 높게 발생하였으며 bubbling flow rate가 높은 R23, RD05, MR01에서는 10 - 14cm로 낮게 발생하였다. 따라서 이와 같은 시험결과로부터 배가스 발생량과 마찬가지로 bubbling flow rate 또한 swelling에 큰 영향을 미치지 못하는 것을 알 수 있다(그림 9).

그러나 DR 02의 경우는 폐기물 투입속도, 총 폐기물 투입량 및 배가스 발생량이 상당히 낮 으며 bubbling flow rate 또한 높지 않음에도 불구하고 swelling이 21cm로 높게 발생하였다. 이는 CCM 운전과정에서의 유리 용탕 온도가 TC1 850°C, TC2 1100°C로 다른 실증시험에서의 유리 용탕 온도(TC1 1100°C, TC2 1200°C)에 비해 낮게 유지되어 표면장력이 증가하였기 때문

이다. 일반적으로 온도가 상승함에 따라 유리 구조의 결합이 약해지기 때문에 표면장력은 감소하여 온도가 100℃ 상승하면 표면장력은 4~10mN/m 정도 감소하게 된다. 따라서 DR 02는 실험 기간 동안 유리 용탕의 온도가 낮게 유지되어 배가스 및 bubbler를 통해 공급된 산소가 높은 유리 표면장력에 의해 쉽게 방출되지 못해서 일어난 것임을 알 수 있다.

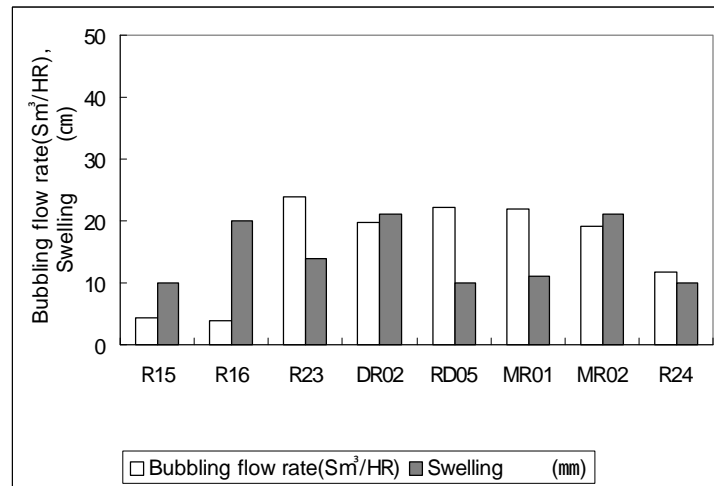


그림 8. 실증시험에서 bubbling flow rate 및 swelling 발생 높이의 상관관계

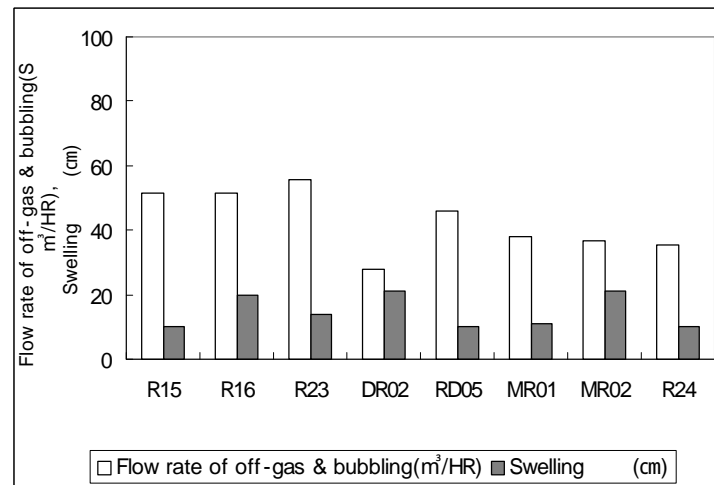


그림 9. 실증시험에서 배가스 및 bubbling flow rate와 swelling 발생 높이의 상관관계

4. 결론

Swelling 현상은 base glass 및 feed material에 의한 유리 표면장력의 증가로 폐기물 연소에 의해 발생하는 배가스 및 유리 혼합을 위해 bubbler로 공급되는 산소가 유리 용탕 외부로 쉽게 배출되지 못함으로써 발생한다.

따라서 swelling 발생원으로 실증시험 기간 동안에 투입되는 첨가제 및 폐기물과 같은 feed material 중의 무기물 성분 및 base glass 화학적 조성에 의한 유리 표면장력을 산출한 결과, MG-Li 중의 Li 성분과 산화·환원상태 측정을 위하여 투입된 Fe_2O_3 , 무기이온교환수지에 의하여 표면장력이 크게 증가함을 알 수 있었다. 그 이외에도 CCM 내 운전조건 중 폐기물 투입속도 및 배가스 발생량, 총 폐기물 투입량, bubbling flow rate, CCM 내부 압력 등이 swelling 발생에 미치는 영향에 대하여 고찰한 결과, 폐기물 투입속도 및 총 폐기물 투입량 등이 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 폐기물 투입속도와 배가스 발생량은 비례관계에 있으므로 폐기물 투입속도가 증가할수록 배가스 발생량도 증가한다. 따라서 적절한 폐기물 투입속도로 유지될 경우, 폐기물의 유리 용탕 내 함입으로 발생하는 배가스 및 bubbler를 통해 공급되는 산소는 1150°C 정도의 높은 유리 온도에서 용해도가 상당히 낮기 때문에 유리 용탕 외부로 대부분 방출되어 swelling 발생에 크게 영향을 미치지 않는다. 그러나 유리 표면장력이 높은 상태에서 적절한 폐기물 투입속도로 유지되지 못할 경우, 실증시험 기간 동안의 총 폐기물 투입량 증가에 따라 feed material 중의 무기물 성분 및 미연 탄소 성분의 유리 용탕 내 축적으로 인하여 최종 연소 단계에서 일시적으로 swelling 현상을 일으키는 것을 알 수 있다.

이와 같은 시험결과로부터 swelling 현상을 방지하기 위해서는 base glass 및 feed material의 화학적 조성이 유리 표면장력에 미치는 영향을 고려하여 폐기물 투입속도와 총 폐기물 투입량이 적절한 범위로 유지되어야 함을 알 수 있다.