

플라즈마토치 용융로의 폐기물용융방법에 따른 세슘 휘발특성

Volatilization Characteristics of Cesium according to the Waste Melting Method  
in a Plasma Torch Melter

김태욱, 조현준, 박승철, 박종길, 신상운

원자력환경기술원  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

회분식 플라즈마 용융시스템을 이용하여 비가연성폐기물의 용융시험을 수행하였다. 이를 통하여 플라즈마 토치의 출력에 따른 세슘의 휘발률을 측정하였다. 모의 시료는 자연상태의 토양을 사용하였으며 토양 1 kg 당 0.5 g의 비방사성 세슘을 혼합하였다. 토양의 수분 함량은 9.5 wt% 이었다. 토치 출력의 변화에 따른 세슘 휘발률 측정결과 슬래그고화체에 잔존하는 세슘의 양은 86 ~ 90 wt%로 나타나 큰 차이는 없었지만 출력을 높여 빨리 용융할수록 세슘의 잔존율이 더 높은 것으로 나타났다. 슬래그고화체에 대한 침출시험(TCLP) 결과 EPA의 허용기준을 만족하는 것으로 나타났다.

Abstract

By using a batch type plasma torch melting system, melting tests of non-combustible waste were conducted. The relationship between the volatility of cesium and torch power was evaluated. The surrogates used in the tests were natural soil with 0.5 g of non-radioactive cesium(CsCl) per 1 kg of soil. The moisture content of soil was 9.5 wt%. No significant difference in retention ratio(86 ~90 wt%) of cesium in molten slag was founded according to the torch power. The faster melting with high power, the more retentions of cesium into the slag was obtained. Reaching test(TCLP) results for all waste forms were low enough to meet the EPA criteria.

서론

열 플라즈마를 이용해 유해폐기물을 처리하는 방법은 크게 열분해(Pyrolysis), 유리화(Vitrification), 재활용(Recycling) 등으로 구분될 수 있다. 열분해란 열의 작용에 의해 유기화합물이 화학적으로 안정된 원소로 분해되는 것을 의미한다. 유리화란 무기물을 충분히 높은 온도에서 용융하여 아주 미세한 물질로 분해한 후 고형화하여 유리화 유사한 구조로 변화시키는 것을 말한다. 재활용이란 유해폐기물이나 금속으로부터 유익한 원소들을 뽑아내어 재활용하는 과정을 말한다.

다.

열분해를 위해서는 고체 혹은 액체 폐기물들을 기화시키기 위해 충분히 높은 온도가 필요하고, 고온인 영역에서의 잔류시간이 가능한 길어야 하며, 화학반응을 원활하게 시켜주기 위해 다양한 종류의 기체를 플라즈마기체로 사용할 수 있어야 한다. 열분해과정을 거치면 유기폐기물들은 탄소, 미입계의 탄화수소, 일산화탄소나 수소 등 안정된 원소로 분해된다.

유리화는 유기물질이 무기물질로 분해되는 과정과 무기물질이 유리구조에 포획되어 화학적으로 안정된 원소로 변화되는 과정을 말하며, 유리화를 위해서는 높은 온도와 충분한 열량이 필요하다.

열 플라즈마를 이용하면 가연성폐기물과 비가연성폐기물을 동시에 처리할 수 있으므로 유기물질, 금속류, 중금속이나 유해물질에 오염된 토양, 슬러지 등의 일반 폐기물의 처리뿐만 아니라 mixed waste와 고준위 방사성폐기물 및 중·저준위 방사성폐기물의 안정화에도 활용할 수 있다 [1].

현재 원자력환경기술원에서는 가연성폐기물은 유도저온용융로를 이용하여 소각처리 공정 없이 직접 유리화하고 비가연성폐기물은 플라즈마 용융로를 이용하여 폐기물에 관계없이 용융처리하는 연구를 수행하고 있다. 플라즈마토치를 이용하여 방사성폐기물을 용융하면 발생된 슬랙고화체의 내침출성 및 내화학적성이 뛰어나며, 적절한 첨가물을 넣을 경우 유해 원소도 슬랙고화체 속에 고정시켜 환경에 안정된 형태로 변환시킬 수 있다[2,3].

플라즈마토치로 폐기물을 용융하는 상용 플라즈마 용융시스템을 개발하기 위해서는 폐기물의 투입 및 용융방법, 플라즈마 용융시 발생하는 배기가스 및 비산재의 농도와 조성 및 발생량, Cs 등 방사성동위원소의 휘발 특성, 슬랙고화체 침출특성에 대한 분석 등이 이루어져야 한다.

이전에 수행하였던 용융시험 결과에 따르면 배기가스에는 NO 가스 등의 질소산화물이 검출되거나 질소산화물 이외의 황산화물 및 탄소산화물은 검출되지 않으며 NO 가스는 플라즈마 토치 유입구를 밀폐하여 막을 수 있는 것으로 나타났고, 미국 EPA가 제정한 슬랙고화체에 대한 TCLP 40CFR268에 따른 침출시험결과 모든 원소들이 허용기준을 만족하는 것으로 나타났다.

그러나 열 플라즈마를 이용하여 방사성폐기물을 처리할 경우에는 세습과 같은 휘발성물질이 유리 구조 내에 포획되지 않고 기화되는 문제점이 따른다. 폐기물에 포함된 Cs는 폐기물이 용융상태가 되기 직전 즉, 고체상태에서 액체상태로 변환될 때 최대의 휘발률을 나타내는 것으로 밝혀져 있다[4]. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 토치의 출력을 변화시키면서 폐기물 용융속도에 따른 Cs의 휘발률을 측정하여 보았다.

## 실험

### 가. 실험장치

본 연구에서 사용된 플라즈마토치 용융로는 그림 1과 같다. 플라즈마 용융로는 조개형(Clamshell Type)의 자연 공기냉각 방식의 회분식 용융로이며, 실제로 용융 반응이 일어나는 도가니와 상부 덮개, 용융로 몸체 및 외부 강피로 구성된다. 도가니는 벽면을 통한 열손실을 줄이기 위해 소모성인 흑연(Clay Graphite) 도가니가 설치되어 있으며, 도가니 외부에는 철재 강피에 의해 보호되는 92%와 70% 알루미늄( $Al_2O_3$ )의 2 중 내화물이 설치되어 있다. 또한 용융로 덮개와 용융로 몸체 사이에 단열성 및 열손실량이 적은 세라믹 섬유가 있어 밀봉을 유지할 수 있도록 되어 있다.

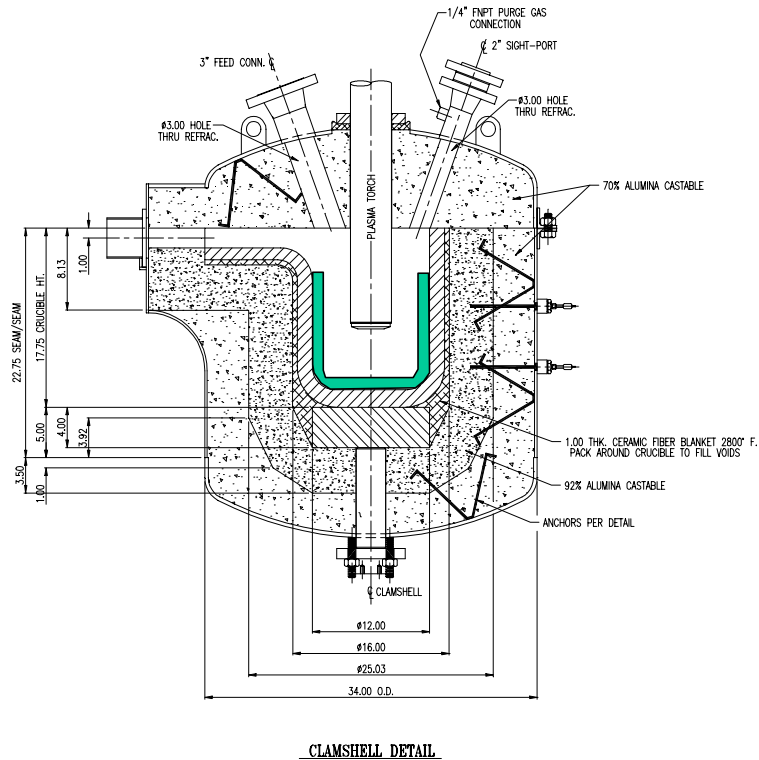


그림 1. 플라즈마토치 용융로

실험은 이러한 용융로 내부에 별도의 도가니를 설치하여 수행하였다. 별도의 도가니를 사용한 이유는 비가연성폐기물을 내부의 도가니에 투입하여 용융한 후 도가니를 꺼내어 생성된 슬랙고화체 특성을 파악하기 위해서였다.

플라즈마토치는 미국 Callidus Technology사 제품의 PT-150C로 이행형과 비이행형의 운전이 가능하도록 되어있다. 플라즈마 토치는 매니퓰레이터에 고정되어 있고 상하좌우 원격조작이 가능하며 PLC (programable logic controller) 제어방식이다. 본 실험에서는 용융처리 대상물의 대다수가 비전도성 물질이므로 비이행형의 정전류 방식으로 운전하였다.

내부 도가니는 흑연(graphite)으로 만들어졌으며 두께는 2.5cm이고 내부 직경은 바닥부분이 13cm 상단부분이 21cm이며 높이는 22cm이다.

#### 나. 실험방법

토치 출력의 변화에 따른 Cs 휘발률 변화 측정실험을 수행하기 위하여 다음과 같이 모의 폐기물을 제조하였다. 실험에 사용된 모의 폐기물은 장동 유리화시험시설 주위에서 채취한 일반 흙에 비방사성 세슘을 혼합한 후 건조되지 않도록 하여 사용하였다. 토양에 포함된 수분함량을 알기 위해 110 °C 24시간 가열한 결과 수분 함량이 9.52 wt% 로 나타났으며 450 °C 24시간 가열한 결과 토양 무게가 10.91 w% 감소되었다. 플라즈마토치 하부는 시료와 30 cm 떨어져 위치하였으며, 폐기물 투입 및 용융방법은 표 1과 같다.

폐기물에 혼합된 Cs는 폐기물의 주 방사성물질인 Cs<sup>137</sup>의 휘발 특성을 조사하기 위한 것으로 각 시료에 비방사성물질인 Cs를 시료 1 kg당 각각 0.5 g씩 첨가하여 실험하였다. 이때 첨가한 Cs은 CsCl 화합물로 총 첨가량은 3.168 g 이었다.

표 1. 연속투입시험에 사용된 시료의 투입 및 용융방법

단위 : 분

시험 번호	전류	시료 투입시각					종료 시각
		1 kg	2kg	3 kg	4 kg	5kg	
1	300 A	7	12	16	20	23	26
2	270 A	7	12	16	20	23	26
3	240 A	8	14	19	22	25	27

실험 후에는 폐기물 투입 및 용융방법에 따른 슬랙고화체의 용융상태를 평가하기 위하여 내부도가니를 파괴하여 투입된 시료의 용융상태를 육안으로 관찰하고 주요원소(Cs, Co, Pb, Al, Ca, Fe, K, Na, Si)에 대한 조성을 분석하였다. 또한 비산먼지에 대한 주요원소의 농도를 측정하여 주요원소의 휘발특성을 평가하였으며, 주요원소(Cs, Co, Ba, Ni, Pb, Sb, Zn, Cr)에 대한 침출특성도 평가하였다.

### 시험결과

토치 출력의 변화에 따른 Cs 휘발률 측정결과 슬랙고화체에 잔존하는 Cs의 양에 큰 차이는 없었지만 출력을 높여 빨리 용융하는 쪽이 약간 더 Cs의 잔존율이 높은 것으로 나타났다.

표 2. 토치출력 변화시험에 따른 슬랙 내 Cs 잔존율

시험 번호	전류	총 용융시간	Cs 투입률	슬랙 내 Cs 잔존율
1	300 A	26분	500 ppm	450 ppm
2	270 A	26분	500 ppm	440 ppm
3	240 A	27분	500 ppm	430 ppm

참고문헌 [4]의 실험결과에 따르면 용융온도까지의 온도 증가율이 높을수록 <sup>137</sup>Cs의 휘발률이 낮으며 용융온도 도달 후의 숙성시간은 <sup>137</sup>Cs의 휘발에 영향을 거의 미치지 않는다고 평가하고 있다. <sup>137</sup>Cs 휘발에 대하여 고찰해보면 시료가 용융되면 공기와의 접촉 표면적이 급격히 줄어들어 용융상태의 <sup>137</sup>Cs이 기체로 휘발 확산되는데 제약을 받으며, <sup>137</sup>Cs의 휘발은 대부분 시료의 용융직전에 발생하는 것을 알 수 있었다. 최대의 <sup>137</sup>Cs의 휘발은 용융온도가 1,150℃~1,250℃일 때 나타나는 것으로 밝혀졌다.

반면 토양의 용융시 발생된 먼지 내의 Cs 농도는 470 ppm에서 1,000 ppm 사이였으며, 용융출력이나 용융속도에 따른 경향은 찾기 힘들었다. 이는 이전의 시험에서 발생된 먼지가 배관 내에 존재하고 이 먼지가 다음 시험에서 발생하는 먼지와 섞여 결과가 혼합되어 나타나기 때문으로 판단되었다. 따라서 먼지발생률에 대한 평가를 하기 위해서는 별도의 먼지측정장비를 사용하여야 될 것으로 판단된다.

슬랙고화체의 침출시험 결과 모두 EPA의 허용기준을 만족하는 것으로 나타났다. 본 실험에서 사용한 침출시험절차는 미국 EPA가 제정한 TCLP이며 40CFR268에 따른 침출시험에 따른 허용기준과 본 측정결과를 표 4에 나타내었다.

표 3. 토치출력 변화시험에 따른 먼지 내 Cs 농도

시험 번호	전류	총 용융시간	Cs 투입률	먼지 내 Cs 농도
1	300 A	26분	500 ppm	920 ppm
2	270 A	26분	500 ppm	1,000 ppm
3	240 A	27분	500 ppm	470 ppm

표 4. TCLP 측정시험 결과

원소	기준	결과	원소	기준	결과
Cs	-	0.204	Pb	0.75	<DL
Co	-	0.475	Sb	1.15	<DL
Ba	21	0.73	Zn	4.3	0.34
Ni	11.0	<DL	Cr	0.6	<DL

\*DL : Detection Limits (검출 하한)

Cs, Co에 대한 침출시험 허용기준은 아직 없으므로 시험결과는 추후 판단기준으로 참고할 예정이다.

#### 결론

플라즈마토치의 출력을 변경하면서 용융할 때 나타나는 Cs의 휘발특성을 조사한 결과 토치 출력 240 A, 270 A, 300 A 일 때 Cs 잔존율은 각각 86 wt%, 88 wt%, 90 wt%로서 출력이 높을수록 슬래그화체에 존재하는 Cs의 양이 약간씩 감소하는 것으로 나타났다. 이는 출력을 높여 용융하면 폐기물이 더 빨리 용융되어 Cs의 휘발률이 낮아지기 때문으로 판단된다. 그러나 용융시험 과정에서 발생하는 분진에 포함된 Cs의 양을 측정하고 결과 일정한 경향을 찾을 수 없었다. 이는 과거에 수행하였던 시험결과 국부적으로 쌓여있던 분진의 영향 때문으로 추정된다. 따라서 배기계통으로 발생하는 분진의 특성 및 Cs 휘발률을 평가하기 위해서는 별도의 분진측정장비를 사용하여야 될 것으로 판단된다.

슬래그화체에 대한 주요원소(Ba, Ni, Pb, Sb, Zn, Cr)의 침출 실험결과 모두 EPA의 허용기준을 만족하는 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

1. Thomas J. Overcamp, Matthew P. Speer, Stewart J. Griner, and Douglas M. Cash, "Gaseous and Particulate Emissions from a DC Arc Melter", The Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition, Toronto, 1997.
2. "Plasma Environmental Technologies," Bright Engineers, <http://brightengr.com/>.
3. 신상운 등, "중·저준위 방사성폐기물 유리화 기술개발(I) 중간보고서," 원자력환경기술원 TM.96NJ17.M1999.7 (1999).
4. Brian P. Spalding, "Volatilization of Cesium-137 from Soil with Chloride Amendments during Heating and Vitrification," Environ. Sci. Technol. 28(6), 1994.