

모의 붕산폐액 건조물의 유리화시 온도 및
유량 변화에 따른 Cs 휘발도 비교

Comparative study on Cs volatility as a function of temperature and
off-gas flow rate during vitrification of simulated borate waste

최중서, 지민기, 임형남, 유영환
현대모비스
경기도 용인시 구성면 마북리 80-10

최관식, 김천우, 황태원, 신상운
원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

중·저준위 방사성폐기물의 유리화 처리시 핵종의 휘발은 용융온도, 배기가스 유량(off-gas flow rate), 용융시간 등 운전조건에 민감하며, 본 연구에서는 유리화 실증설비에서의 용융온도 및 유량에 따른 Cs 성분의 휘발정도를 비교하였다. 용융온도의 비교는 용융온도를 낮추어 주는 첨가제인 붕소산화물(B_2O_3)을 투입, 넣지 않은 경우와 비교하였다. 유량은 계통 내의 부압(negative pressure)을 통하여 조절하였다. 용융온도의 비교결과 용융온도가 약 $100^\circ C$ 낮게 운전된 경우, 유리고화체 내의 Cs 잔류량은 700ppm 높게 분석되었다. 유량의 경우 부압을 $-40mmH_2O$ 로 운전한 경우 $-10mmH_2O$ 일때에 비해 약 $12Nm^3/hr$ 높았으며, 유리고화체 내의 Cs 잔류량은 약 600ppm 낮았다. 이러한 결과를 통해 용융온도 및 유량이 높을수록 Cs의 휘발이 많아짐을 알 수 있었다. 본 설비의 설계 특성상 주요 방사능 오염부위는 CCM-Pipe Cooler-HTF 구간일 것으로 판단되며, 높은 용융온도 조건에서 운전한 경우 이들 구간에서의 Cs 침적농도가 가장 높았다. 이 결과를 토대로 볼 때, 용융온도가 Cs의 휘발에 더욱 큰 영향을 주는 운전인자임을 판단할 수 있었다. 반면 CCM~HTF 구간 내 분진 발생량은 유량이 높았던 조건에서 가장 많았으며, 포집된 분진양과 구간 내 Cs 잔류량은 비례하지 않음을 보여준다. 이는 Cs이 반휘발성 핵종으로 휘발시 에어로졸 형태로 이동하기 때문으로 사료된다.

Abstract

A loss of species during vitrification is dependent on processing conditions such as temperature, off-gas flow rate, time, etc. In these conditions, Cs volatility as a function of temperature and off-gas flow rate was examined in a vitrification pilot plant. Temperature of the melter can be reduced by adding B_2O_3 which is a reagent for lowering the melting points of glass. In order to change the off-gas flow rate, negative pressure of the system was operated under $-10 mmH_2O$, $-40 mmH_2O$, respectively. In

case of lowering temperature about 100°C, the Cs concentration in the vitrified glass was higher about 700ppm compared with the non-additive state. In case of raising the flow rate about 12Nm³/hr(operated at -40 mmH₂O), the Cs concentration in the glass was lower about 600ppm. As a result, higher temperature and flow rate increase the volatility of Cs in the system. It is anticipated that the major radioactive contaminated region is CCM-Pipe Cooler-HTF in this system. The Cs volatility was highest at this region in case of the non-additive state. It means that a governing factor of the Cs volatility is the temperature of the melter. On the other hand, mass of collected dust was highest at this region in case of raising flow rate ; these results shows dust generation is not proportional to degree of Cs volatility. This was supposed that semi-volatile Cs leaves the system as type of an aerosol.

1. 서론

중·저준위 방사성폐기물의 부피저감 및 안전한 처분을 위해 현대모비스는 한국전력공사 원자력환경기술원 및 프랑스 SGN사와 공동으로 99년 9월에 유리화 실증설비를 건설하였다. 현재 2002년 상용시설의 착공을 목표로 실증설비를 이용한 가연성 잡고체, 사용후 이온교환수지, 봉산폐액(증발 농축 찌꺼기) 및 슬러지의 유리화 연구가 수행되고 있다.

이 중에서 봉산폐액은 원자로의 반응도 조절을 위해 봉산의 농도를 변화시키는 화학-체적제어계통(Chemical and Volume Control System : CVCS)으로부터 발생된다. 봉산폐액의 발생량은 전체 중·저준위 폐기물의 약 23 vol.%를 차지하고 있다[1]. 봉산을 포함하는 액체 폐액은 증발기를 통해 농축된 후 시멘트 또는 파라핀으로 고화처리 되고 있으나, 시멘트 고화의 경우 공정상의 수분함유에 따른 파손(fracture) 및 부피저감 측면에서, 파라핀의 경우 고화체 자체의 물리적 견고성, 침출을 면에서 불리하다.

반면 유리화 기술은 화학·물리적으로 내구성이 좋은 유리고화체를 생산하며, 산화분위기의 연소 및 용융에 의해 폐기물내의 유기성분을 제거함으로써 부피저감율이 매우 크므로 방사성폐기물 등 장기관리가 요구되는 유해폐기물의 처리에 적합하다[2]. 그러나 고온 처리방법이므로 일부 핵종의 휘발이 가능하며 이들이 환경에 영향을 줄 수 있다. 핵종의 휘발은 용융온도 등 계통운전조건 및 유리의 성분에 민감하며, 최소화하기 위해 이들 사이의 관계를 파악하는 것이 필요하다. 휘발에 영향을 줄 수 있는 운전조건으로는 용융온도, 배기가스 유량, 용융시간, 유리점도 및 용탕의 표면적(surface area)등이 있다[3].

본 연구에서는 유리화 실증설비에서의 용융온도 및 유량에 따른 Cs성분의 휘발정도를 비교·평가하였다. 유리는 함유성분에 따라 용융온도가 변하는데 유리온도를 비교할 수 있도록 첨가제인 붕소산화물(B₂O₃)을 투입, 넣지 않은 경우와 비교하였다. 또한 본 설비는 누출이 없도록 전 계통을 부압(negative pressure)으로 유지하는데, 유량의 비교를 위하여 부압 세기를 변화시켜 휘발도를 비교하였다.

2. 유리화 실증설비 개요

본 설비는 크게 유리를 녹이고 폐기물을 연소·용융시켜 유리고화 시키는 저온용융로와 발생하는 배기가스 처리를 위한 후처리장치로 구분된다. 본 설비의 계통 흐름도는 아래와

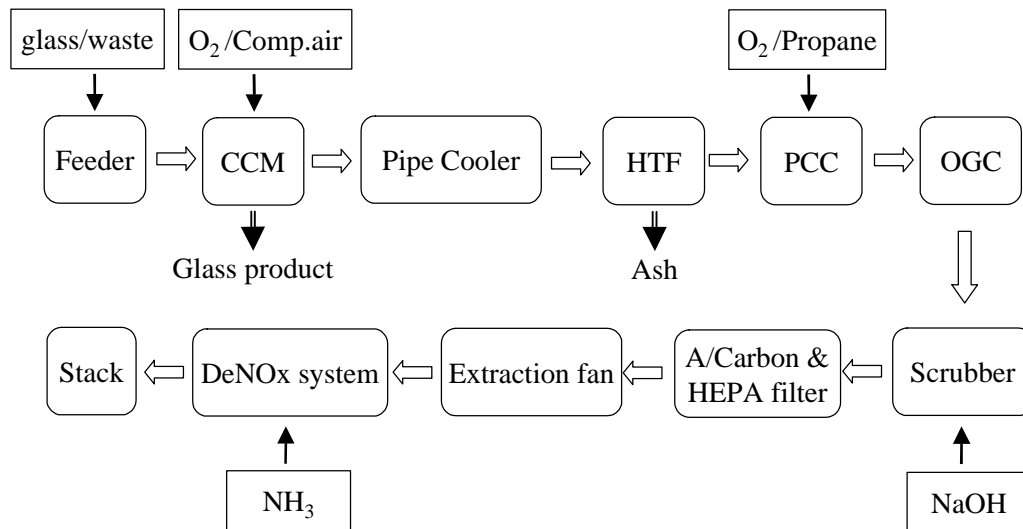


그림 1. 유리화 설비의 계통 흐름도

같다.

그림 1에서 CCM(Cold Crucible Melter)은 유도전류 가열식 저온용융로로써 로 주위를 감싸고 있는 유도전류자(inductor)에 의해 가열된다. 로내의 연소를 돕기 위해 산소 또는 압축 공기(Compressed air)가 공급되며, 하부에 설치된 bubbler를 통하여 산소 또는 공기를 주입하여 유리가 균질한 조성을 갖도록 한다. 로의 몸체는 수냉각이 되어 배기가스의 온도를 낮춤으로써 배기가스 후처리장치로 유입되는 Cs 등 휘발성 물질을 줄인다. CCM에 바로 연결된 수냉각되는 pipe cooler 역시 배기가스의 온도를 낮춤으로써 HTF(High Temperature Filter)에서 휘발가능한 방사성 핵종을 포함한 입자의 포집 효율을 최대한 높여, 후단의 배기가스 계통에 방사성 물질의 오염을 최소화 할 수 있도록 설계하였다. HTF는 900℃의 고온에서 견딜 수 있는 고온세라믹 필터이며, NO_x, SO_x, HCl등과 같은 산성가스에 영향을 받지 않는 Al₂O₃, SiO₂성분으로 구성되어 배기가스의 온도변화를 충분히 수용할 수 있다[4]. 또한 필터 표면에 부착된 분진은 2~5 kg/cm²의 압축공기를 분사하여 하단부의 드럼으로 떨어낸다.

PCC(Post Combustion Chamber)는 미연소된 CO, C_xH_y등을 가열하여 분해하는데, 붕산 폐액은 거의 무기물이므로 본 시험에서는 작동하지 않았다. Scrubber는 습식세정기로써 배기가스의 냉각 및 SO_x, HCl 등 산성가스를 제거하며, NaOH를 주입하여 세정액의 pH를 조절한다. Activated carbon/HEPA filter에서는 다이옥신·퓨란, 미세분진 및 잔여핵종을 포집하며, DeNO_x system에서는 암모니아를 투입하여 NO_x를 제거한다.

3. 시험방법

3.1 모의 붕산폐액 분말의 제조 및 사용유리의 특성

원자력발전소에서 발생하는 붕산폐액의 성분을 보면, B₂O₃와 Na₂O가 각각 86.29wt%, 11.14wt% 로써 전체의 97.43wt%를 차지한다. 기타성분으로 CaO, MgO가 있지만 미미하므

로 모의 붕산폐액 제조시에는 고려하지 않았다. 본 시험에서는 붕산폐액의 주요 방사성핵종이며 휘발성이 강한 Cs성분의 계통 내 분포를 살펴보기 위하여, H_3BO_3 (붕산)와 NaOH에 0.32kg의 비방사성 CsCl을 물과 함께 섞어 본 설비의 건조기(dryer)를 사용하여 제조하였다. 모의 붕산폐액내의 수증기가 증발되면 붕소와 나트륨의 산화물로 석출되며, Cs도 Cs_2O 형태로 존재하게 된다. 제조한 붕산폐액 건조물은 분말형태로 투입시 계통 내의 부압에 의해 용융유리에 닿기 전에 빠져나갈 수 있으므로, 지름 2cm, 높이 4mm의 펠렛형태로 제조하여 투입하였다.

본 시험에 사용한 유리는 Nepheline glass이며, Al_2O_3 18%, Na_2O 28%, SiO_2 가 54%인 aluminosilicate glass이다. 이 유리는 현재 고준위 방사성폐기물 처리에 쓰이는 붕규산유리(borosilicate glass)와 달리 B_2O_3 성분이 없으며, 50poise일 때의 용융온도가 $1390^{\circ}C$ 로 상대적으로 높다. 그러나 붕소 성분에 의한 휘발이 없어 전체적으로 휘발율이 적은 장점이 있다.

3.2 시험 조건

용융온도 및 유량의 변화에 따른 Cs의 계통 내 휘발도를 살펴보기 위하여 3번의 시험이 수행되었다. 첫 번째 시험인 조건 1에서는 용융온도가 높은 nepheline glass 70kg을 기본 유리로 사용하였다. 조건 2에서는 유리의 점도를 낮추고 용융온도를 낮추어 주는 B_2O_3 를 첨가제로 사용하였다[5]. 조건 2와 조건 3을 통하여 유량의 변화 효과를 살펴보기 위하여, 조건 2에서는 CCM 내 부압을 $-10mmH_2O$, 조건 3에서는 $-40mmH_2O$ 로 하여 유량에 변화를 주었다. 또한 각 조건 모두 붕산폐액 펠렛은 5kg/hr의 속도로 3시간 동안 투입하였다. 조건 별 내용을 정리하면 아래와 같다.

표 1. 모의 붕산폐액 시험의 조건별 비교

	Base glass	부압	비교변수1	비교변수2
조건 1	nepheline 70kg	$-10mmH_2O$	용융온도	유량
조건 2	nepheline 60kg+ B_2O_3 10kg	$-10mmH_2O$		
조건 3	nepheline 60kg+ B_2O_3 10kg	$-40mmH_2O$		

4. 결과 및 토의

4.1 조건 1과 조건 2의 비교

각각의 조건을 비교하기 위하여 3번의 실증시험이 수행되었다. 투입된 붕산폐액 건조물은 CCM 하부의 bubbler에 의해 유리 내에 고르게 섞였으며, 투입 후 약 10분 후에 가열전원을 차단하였다. 운전결과 용융로 내의 온도분포는 아래의 그래프와 같다.

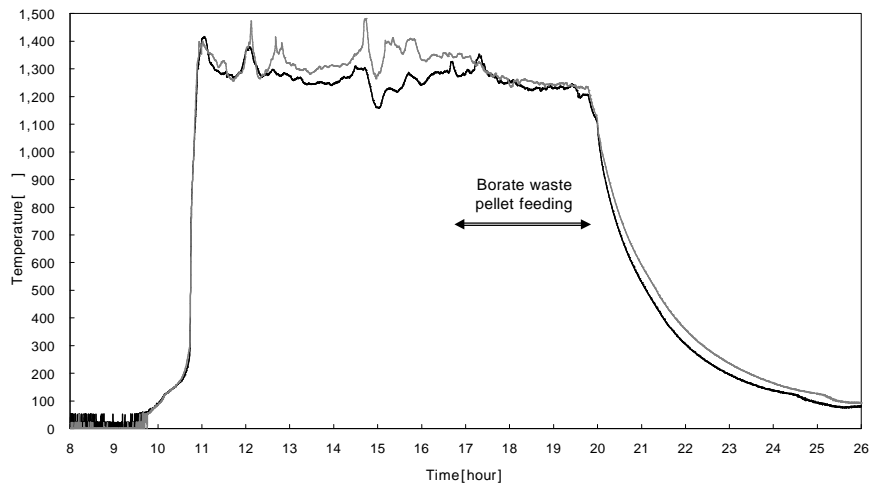


그림 2. 조건 1에서의 용융로 내 온도분포

용융로 내 2개의 열전대(thermocouple)로부터 측정된 온도분포를 보면, 붕산폐액 건조물이 투입될 때의 온도분포는 대략 1350°C~1200°C의 분포를 가지며 투입 후반으로 갈수록 온도가 다소 떨어짐을 나타내었다.

조건 2에서는 10kg의 B₂O₃ 첨가제를 투입하여 1150°C에서 운전이 가능한 점도가 되도록 유리조성에 변화를 주었다. 약 40분간 B₂O₃ 첨가제가 투입되면서 로 내의 온도는 점차 낮아져 붕산폐액 투입전에는 1150°C~1170°C를 유지하였다. 조건 2에서는 붕산폐액 투입시간 중에는 조건 1에 비해 약 100°C 낮게 운전되었다. 이에 대한 온도분포를 그림 3에 나타내었다.

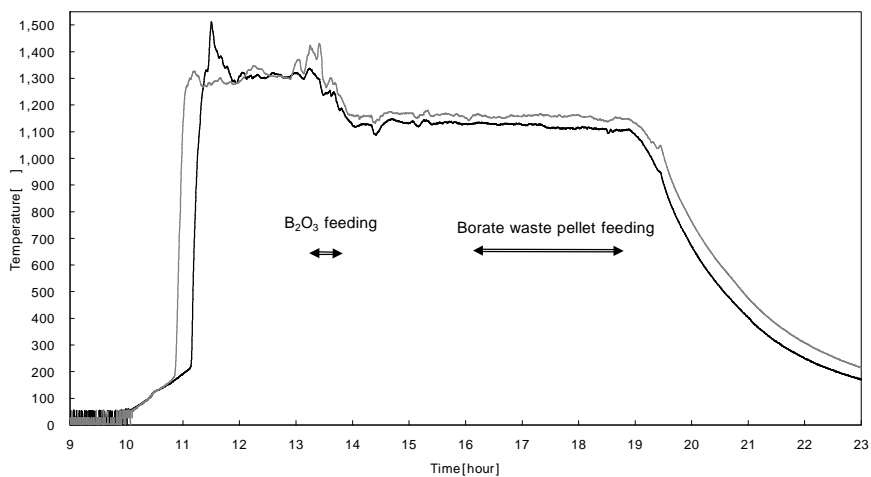


그림 3. 조건 2에서의 용융로 내 온도분포

유리화의 목적은 폐기물을 안정화시키기 위하여 가능한 대부분의 방사성 핵종들을 유리구

조 내에 섞어 가두는 것이라고 할 수 있다. 용융온도에 의한 휘발정도를 비교하기 위해 CCM이 냉각된 후, 로 내 유리 고화체의 상부, 중앙, 하부의 유리를 채취·분석하였다. 분석은 아르곤 가스 플라즈마를 이용하여 시료 내 원소들을 여기시키는 ICP(Inductively Coupled Plasma) 방법을 사용하였다. 조건 1, 2의 유리 고화체 내의 Cs양의 분석 결과는 아래의 그림 4와 같다.

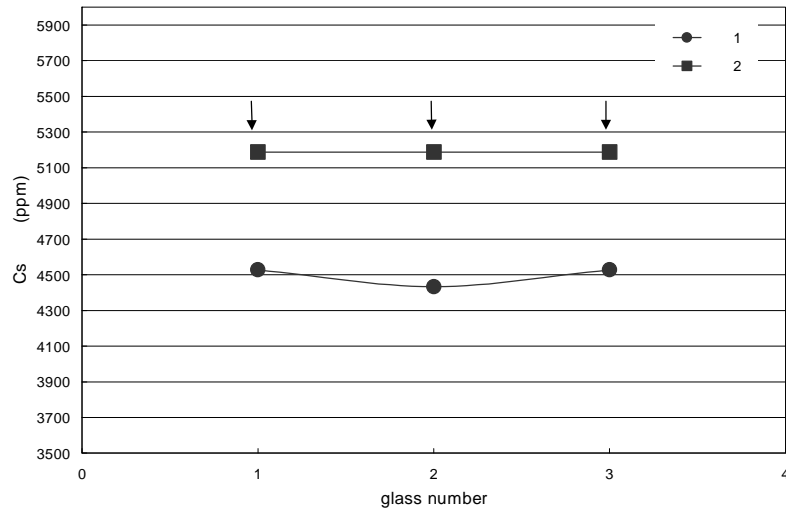


그림 4. 조건 1, 2에 따른 유리 고화체 내의 Cs양의 분석 결과

여기서 glass number 1, 2, 3은 차례로 상부, 중앙, 하부 유리 내 Cs 농도를 의미한다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 조건 2에서의 Cs 농도는 조건 1에 비해 약 700 ppm이 높았다. 이는 보다 낮은 온도에서의 운전이 유리 내 Cs 잔류량을 높여줌을 보여준다.

4.2 조건 2와 조건 3의 비교

계통 내의 유량에 따라 Cs의 휘발도에 어떤 영향이 있는지를 살펴보았다. 조건 2와 3은 같은 유리 조성이므로 유량에 변화를 주기 위하여 봉산폐액 투입시 CCM 내부 압력을 변화시켰다. 조건 2의 경우 -10mmHg , 조건 3의 경우 -40mmHg 로 운전하였다. 봉산폐액이 투입되는 동안 조건 2, 3의 유량 변화는 그림 5에 나타나 있다.

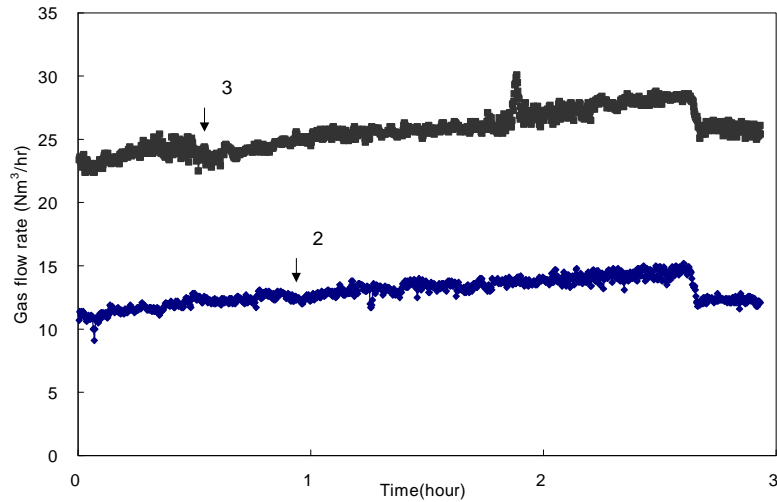


그림 5. 조건 2, 3의 유량 변화

조건 2의 경우 유량은 $12\text{Nm}^3/\text{hr} \sim 15\text{Nm}^3/\text{hr}$ 의 사이에서 점차 증가하다가 투입이 중지되면 $12\text{Nm}^3/\text{hr}$ 정도로 다시 떨어지는 곡선을 보였다. 조건 3의 경우 $23\text{Nm}^3/\text{hr} \sim 28\text{Nm}^3/\text{hr}$ 의 범위에서 운전되었다. 부압의 변화에 따른 유량 차이가 Cs의 휘발에 미치는 영향을 비교하기 위해, 역시 CCM 냉각 후 유리 고화체의 상부, 중앙, 하부의 유리를 채취하였다. 조건 2, 3의 유리 고화체 내의 Cs 농도의 분석 결과는 아래의 그림 6과 같다.

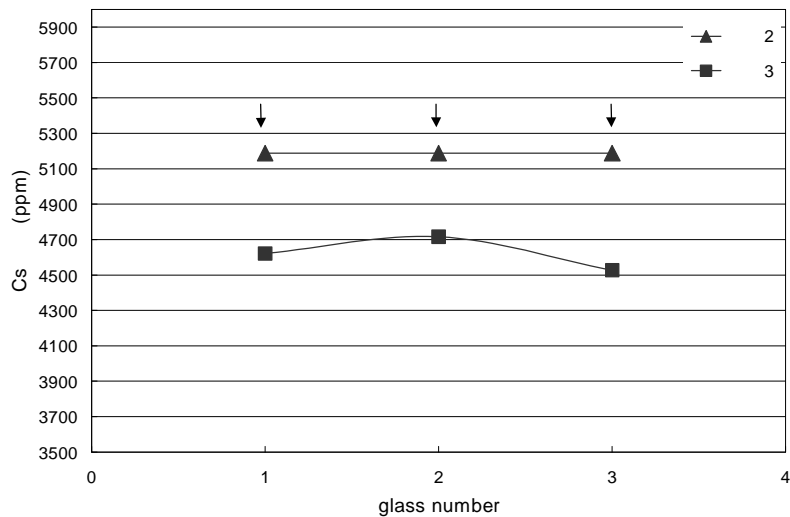


그림 6. 조건 2, 3에 따른 유리 고화체 내의 Cs 농도의 분석 결과

Glass number 1, 2, 3은 차례로 상부, 중앙, 하부 유리 내 Cs 농도를 의미한다. 그래프에서 보듯이 조건 2에서의 유리고화체 내 Cs 잔류농도는 조건 3에 비해 약 600 ppm이 높았다. 이는 CCM 내부 부압을 낮춤으로써 보다 많은 양의 Cs이 배기가스에 섞여 날아갔음을

나타낸다.

4.3 전체 계통에 대한 Cs 침적농도 및 분진 발생량 비교

Cs의 휘발은 운전조건 중 용융온도와 배기가스의 유량에 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 각 조건 별 주요 운전변수 및 유리 내 Cs 잔류농도를 정리하면 아래와 같다.

표 2. 조건별 주요 운전변수 및 유리고화체 Cs 잔류농도

조건 운전변수	조건 1	조건 2	조건 3
용융온도	1200℃ ~ 1350℃	1110℃ ~ 1170℃	1140℃ ~ 1170℃
CCM 부압	-10 mmH ₂ O	-10 mmH ₂ O	-40 mmH ₂ O
유량	17N ³ /hr ~ 24N ³ /hr	12N ³ /hr ~ 15N ³ /hr	23N ³ /hr ~ 28N ³ /hr
유리 내 Cs농도	4496 ppm	5188 ppm	4621 ppm

여기서 CCM 내 용융온도 및 유량은 봉산폐액 투입기간의 값이며, 유리고화체 내 Cs 농도는 상부, 중앙, 하부 유리의 평균값이다. 세 조건을 비교해보면 Cs 잔류량은 조건 2에서 가장 높으며 운전온도가 높았던 조건 1의 경우 가장 낮았다. 이런 결과를 볼 때 Cs의 휘발에 더욱 영향을 미치는 인자는 용융온도임을 알 수 있었다.

본 설비의 설계 특성상 주요 방사능 오염부위는 CCM-Pipe Cooler-HTF 구간일 것으로 판단된다. 따라서 이들 부위에서의 각 조건별 Cs 침적농도 비교는 향후 중요한 운전자료가 될 것이다. 아래 그림 7 및 표 3에 각 조건별 이들 기기에서의 침적농도를 비교하였다.

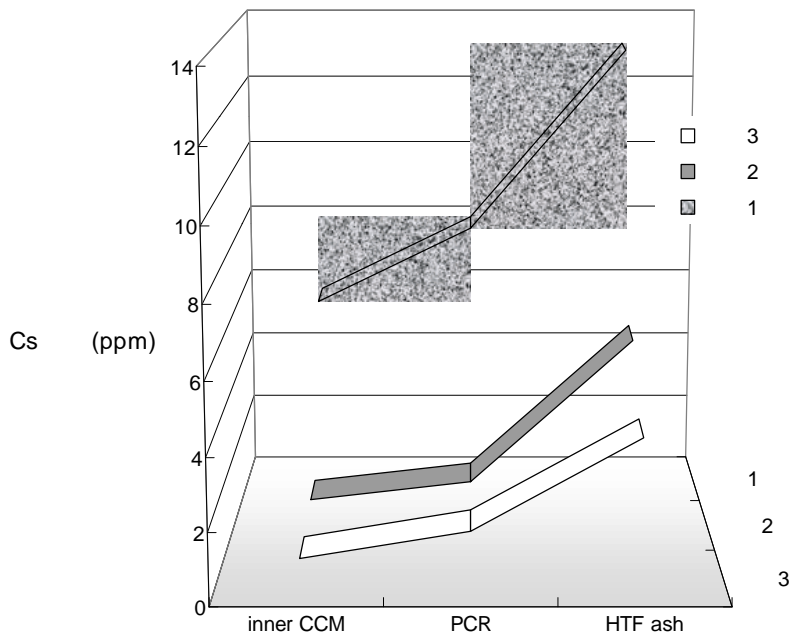


그림 7. 조건별 계통에서의 침적농도

표 3. 각 조건별 계통 내 Cs 침적농도(단위 : ppm)

계 통 조 건	inner CCM	PCR	HTF ash
조건 1	5.71	7.92	13.16
조건 2	1.04	1.55	5.63
조건 3	0.84	1.59	4.13

여기서 inner CCM은 수냉각되는 CCM 내의 각 부위에서 채취한 시료의 평균값이며, PCR은 Pipe Cooler 내부에 침적된 분진시료의 평균값이다. HTF ash는 고온 세라믹필터에서 압축공기 분사에 의해 드럼 내로 떨어진 재의 분석값이다. 이 값들을 보면 용융온도가 높았던 조건 1에서 CCM 후단 계통에도 Cs 침적량이 많았고, 조건 2와 3의 경우 침적량은 조건 1의 1/3 이하였다. 후단 계통에서도 Cs 휘발도에 대한 용융온도의 영향을 확인할 수 있었다. 또한 공통적으로 HTF에서 많은 Cs이 침적됨을 볼 수 있었다. 이는 배기가스 내의 분진 대부분이 고온세라믹 필터에서 걸러지면서 섞여있던 Cs 성분도 함께 걸러지는 것으로 사료되며, HTF의 설치목적은 만족한다고 볼 수 있다. 그러나 포집된 분진양이 많다고 반드시 Cs이 많이 잡혔다고는 볼 수는 없다. 아래 표 4에는 이와 관련한 후단 계통에서의 분진 발생량을 나타내었다.

표 4. CCM-HTF 구간에서의 분진 발생량(단위 : gram)

계 통 조 건	inner CCM	PCR	HTF ash	Filter surface	총 량
조건 1	34	미량	330	173	537
조건 2	214	58	192	238	702
조건 3	346	271	281	156	1054

분진량은 시험 종료 후 계통 내의 분진을 모두 채취한 것이며, filter surface는 고온 세라믹 필터에 붙어있는 분진량의 합이다. 발생 분진량을 보면 부압을 높였던 조건 3의 경우가 가장 많았으며 조건 1의 경우 가장 적었다. 그러나 앞서서도 보았듯이 조건 1에서 Cs의 계통 내 침적량이 가장 많았다. 이는 Cs이 반휘발성(semi-volatile) 핵종으로 용융로에서 휘발되는 경우 에어로졸 형태로 이동하기 때문으로 사료된다.

5. 결 론

용융온도 및 배기가스 유량의 변화에 따른 Cs 성분의 계통 내 휘발도를 보기 위하여 3가지 조건에서의 시험을 수행하였다. 첨가제인 B₂O₃를 투입한 조건 2에서는 넣지 않은 조건 1의 경우에 비해 CCM 내 용융온도가 약 100℃ 낮게 운전되었다. 그 결과 조건 2에서의 유리고화체 내 Cs 잔류농도는 조건 1에 비해 약 700 ppm이 높았다. 또한 계통 내의 유량에 따라 Cs의 휘발도에 어떤 영향이 있는지를 살펴보기 위해, 조건 2의 경우 계통 내 부압을 -10 mmH₂O, 조건 3의 경우 -40 mmH₂O로 설정하였다. 이에 따라 조건 2의 유량은 12Nm³/hr~15Nm³/hr, 조건 3의 경우 23Nm³/hr~28Nm³/hr의 범위에서 운전되었다. 조건 2, 3에서의

유리 내 Cs 농도 분석결과를 보면, 조건 2에서의 Cs 내 잔류농도는 조건 3에 비해 약 600ppm 높았다. 따라서 용융온도 및 유량이 높을수록 Cs의 휘발이 많아져 유리고화체 내의 잔류량이 적어짐을 알 수 있었다.

본 설비의 설계 특성상 주요 방사능 오염부위는 CCM-Pipe Cooler-HTF 구간일 것으로 판단되며, 이들 기기에서의 각 조건별 Cs 침적농도 비교결과 높은 용융온도에서 운전한 조건 1에서 가장 높았다. 이러한 결과를 토대로 볼 때, 용융온도가 Cs의 휘발에 더욱 큰 영향을 주는 운전인자임을 판단할 수 있었다.

반면 CCM~HTF 계통 내 분진 발생량은 유량이 높았던 조건 3에서 가장 많았으며, 포집된 분진양과 Cs 잔류량은 비례하지 않음을 보여준다. 이는 Cs이 반휘발성 핵종으로 휘발시에 에어로졸 형태로 이동하기 때문으로 사료되며, 휘발을 최소화 할 수 있도록 본 결과를 바탕으로 한 운전조건이 설정되어야 할 것이다.

붕산폐액은 B_2O_3 가 주성분이며 이는 앞으로 사용하게 될 붕규산유리의 주요 구성성분이다. 따라서 붕산폐액만의 처리는 유리 내의 용해도(solubility) 측면에서 한계가 있다[6]. 향후에는 이온교환수지나 잡고체의 처리시 함께 섞어 유리의 점도 및 온도를 조절하는데 활용 할 수 있도록 검증시험이 수행될 예정이다.

6. 참고문헌

1. K. Choi, J. Sheng, MC. Lee, MJ. Song, Utilizing the KEP-A glass frit to vitrify low-level radioactive waste from Korean NPPs, Waste Management Vol.20, 2000.
2. The Catholic University of America, Vitrification technology(Draft), 1996.
3. M.H. Langowski, J.G. Darab, P.A. Smith, Volatility literature of chlorine, iodine, cesium, strontium, technetium and rhenium ; technetium and rhenium volatility testing, Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-11052, 1996.
4. 유영환, 저온용융로를 이용한 폐기물 처리기술, 폐기물 열처리(소각/열분해/용융)기술특강, 1998.
5. F. Komatsu, A. Takusagawa, R. Wada, K. Asahina, Application of microwave treatment technology for radioactive wastes, Waste Management Vol.10, 1990.
6. U.S.Environmental Protection Agency, Handbook : Vitrification technologies for treatment of hazardous and radioactive waste, EPA/625/R-92/002, 1992.