

비가연성 폐기물의 플라즈마 용융 특성

Melting Characteristics of Non-combustible Waste by a Plasma Torch

김태욱, 박종길, 신상운

원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

플라즈마 토치로 비가연성 폐기물을 용융할 때의 용융특성을 조사하기 위하여 모의 폐기물의 양 및 용융시간을 변화시키면서 용융물 특성, 비산재 특성, Co 및 Cs의 휘발특성 및 슬랙 고화체의 침출특성을 조사하였다. 실험결과 토치의 가동시간을 증가시키면 용융상태가 좋아지지만 시료가 완전용융 된 후부터는 발생하는 비산재의 양도 함께 증가하여 폐기물 투입량에 따라 용융시간을 결정하여야 함을 알 수 있었다. 비산재의 성분은 용융시간이 증가할수록 Na이 두드러지게 증가하고 Ca의 성분도 증가하며 나머지 성분들은 감소하는 것으로 나타났다. 또한 토치의 가동시간이 증가할수록 비산재에 포함된 Co 및 Cs의 농도가 증가하고, Co 보다 Cs의 휘발률이 훨씬 더 높게 나타났으며, 슬랙 고화체에 대한 침출 실험결과 EPA의 허용기준을 만족하는 것으로 나타났다.

Abstract

In order to analyze the melting characteristics of non-combustible waste by a plasma torch, the molten status of melting material, the amount and composition of fly ash, the volatility of Cs and Co in the melting process, and the leaching characteristics of the slag was investigated by varying the amount of waste and the melting time. From the study, the more melting time the better the molten state. But the amount of fly ash is increased with the melting time after the complete melting of the bath. Especially the composition of Na and Ca in fly ash increased also. Cs volatility was much higher than Co volatility. The leaching test results with the slags showed to satisfy the EPA reaching standard.

1. 서론

방사성 폐기물을 유리화하여 부피를 줄이고 처분 안전성도 높이려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 가연성 방사성 폐기물은 소각 후 발생된 소각재를 용융유리에 가두거나 또는 직접 용융 유리 내에서 열분해 및 연소시켜 안정된 고화체로 만드는 방법이, 비가연성 방사성 폐기물은 고온의 플

라즈마로 용융하여 안정된 고화체로 만드는 방법이 활발히 연구되고 있다[1].

비가연성폐기물을 플라즈마로 용융할 경우의 장점은 폐기물이 고온에서 용융되어 발생된 슬래크 고화체의 내침출성 및 내화학적성이 뛰어나며, 적절한 첨가물을 넣을 경우 유해 원소도 슬래크고화체 속에 고정시켜 환경에 안정된 형태로 변환시킬 수 있다는 것이다[2].

플라즈마 토치를 이용하여 비가연성폐기물을 용융하기 위해서는 폐기물의 투입량 및 이에 따른 토치의 가동시간, 배기가스 및 비산재의 농도, 조성 및 발생량, 방사성동위원소의 휘발 특성 및 슬래크 고화체 침출특성에 대한 조사가 이루어져야 한다. 본 연구에서는 비가연성폐기물을 플라즈마로 용융할 때 발생할 수 있는 문제점을 파악하고 이를 해결 할 수 있는 방법을 찾아 향후 상용설비 설계에 반영될 수 있도록 하는데 초점을 맞추었다.

2. 실험방법 및 재료

본 연구에서는 플라즈마를 이용한 비가연성폐기물의 용융특성을 조사하기 위하여 용융로에 투입하는 모의 폐기물의 양 및 용융시간을 변화시키면서 용융물 특성, 비산재 특성, Co와 Cs의 휘발 특성 및 슬래크 고화체 침출 특성을 조사하였다.

2.1 실험장치

실험에 사용된 플라즈마 용융로는 그림 1과 같다.

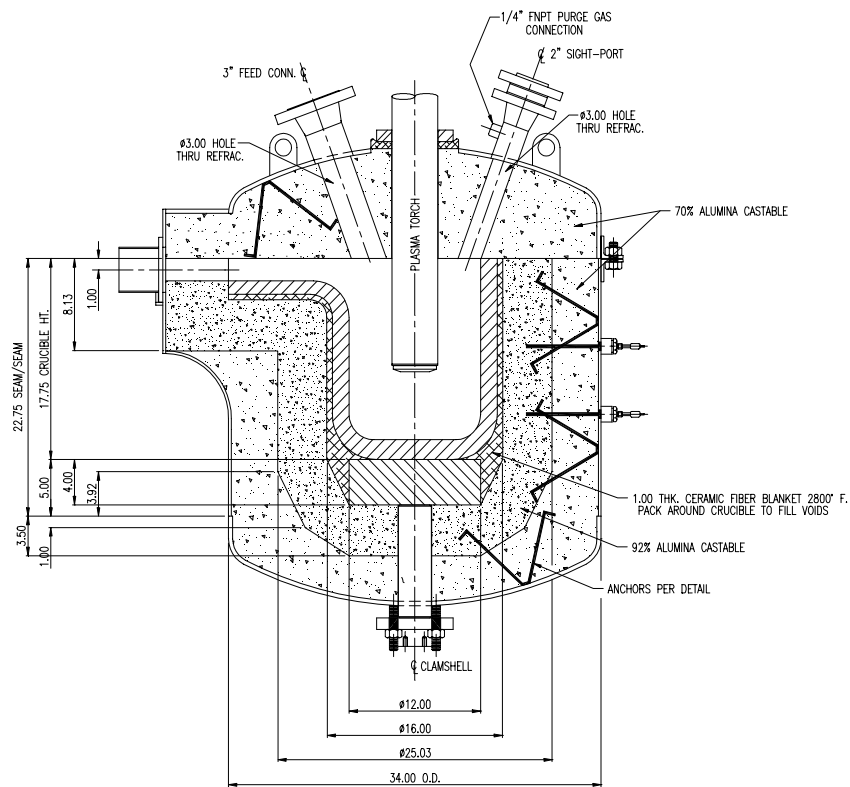


그림 1. 플라즈마 용융로

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, 도

가니 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.

플라즈마 토치는 미국 Callidus Technology사 제품의 PT-150C로 이행형과 비이행형의 운전이 가능하도록 되어 있다. 이행형 플라즈마 토치의 운전은 용융대상물이 토치음극으로 작용하는 전기적인 전도체일 경우에 가능하다.

플라즈마 토치는 매뉴플레이터에 고정되어 있고 상하좌우 원격조작이 가능하며 PLC(programmable logic controller) 제어방식이다. 플라즈마 토치의 운전제어를 위하여 사용하는 방법은 두 가지로서 그 중 하나는 이행형 운전방식에서 사용하는 전류를 고정하고 플라즈마 화염의 길이의 변화에 따라 변화하는 전압에 의하여 투입전력을 결정하는 방법이고, 또 다른 하나는 고정된 전압 하에서 전류의 양을 변화시켜 투입전력을 결정하는 방법으로서 비이행형 운전방식에서 사용한다. 본 실험에서는 용융처리 대상물의 대다수가 비전도성 물질이므로 비이행형 운전 방식을 사용하여 정전류 방식으로 운전하였다.

2.2 실험재료 및 방법

1) 모의 비가연성 폐기물 제조

원자력발전소에서 발생하는 중·저 준위 방사성 폐기물과 유사한 물질을 사용하여 다양한 조성비의 비가연성 개별 모의 폐기물과 혼합 모의 폐기물을 제조하였다. 실험에 사용된 모의 폐기물은 탄소강 및 스테인레스강 재질의 폐 밸브 몸체, 수명이 다한 백열전구 및 병 유리, 콘크리트 조각, 모래 및 잡석, 석회석 또는 중탄산소다(sodium carbonate), 콘크리트류, 유리류, 모래류, 흙, 폐필터류 등이다.

금속을 제외한 비가연성 모의 비가연성 폐기물에 대한 원료물질의 화학적 조성과 이들 모의 폐기물에 대한 전체적인 화학적 조성을 분석한 결과 칼슘 산화물(CaO), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 규화물(SiO_2), 금속(metals) 등으로 구성되어 있으며 대부분의 경우 이들 비가연성 폐기물이 암석질의 물질로 변화하게 하는 규화물의 성분이 많은 것으로 나타났다. 칼슘 산화물과 규화물의 상대적인 비(CaO/SiO_2)로 표시되는 염기도(Basicity)는 비가연성 폐기물의 용융 작업시 용융물의 전기전도도, 반응성 및 점성도 등에 영향을 미치게 됨으로 여러 가지 중요성을 갖는다.

2) 플라즈마 토치 운전

본 실험에서는 토치 운전전압이 플라즈마 화염의 길이에 무관하게 운전되는 비이행형 운전 방식이므로 플라즈마 가스를 매체로 노내에 투입되는 전력은 일정전압 하에서 전류의 영향을 받는다. 이행형 운전방식의 경우 플라즈마 화염의 길이가 길어짐에 따라서 양극(anode)와 음극(cathode) 사이의 거리가 멀어짐으로써 거리저항이 증가하여 전압의 상승을 유도하게 된다. 본 실험에서 플라즈마 가스로서 질소가스를 사용하며 플라즈마 토치 가동중 플라즈마 가스 공급유량이 주기적으로 맥동(pulsating)하도록 하였다.

3) 실험 절차

비가연성폐기물의 용융시험은 배기체 발생특성, Co와 Cs의 휘발 특성, 용융물 특성, 슬랙 고화체 침출 특성 시험 등으로 이루어졌다.

배기체 발생특성은 폐기물 투입방법, 폐기물의 종류 및 토치 가동시간에 따라 다르게 나타나며 이전 실험결과에서 콘크리트, 토양 및 유리에 대하여 4kg의 시료에 대하여 20분간 용융 할 경우 용융 상태가 양호하며 비산재의 발생도 적은 것으로 나타났다[3]. 또한 동 실험에서 플라즈마 토치 부근의 공기유입을 막을 경우 NO_x 의 발생농도가 100ppm 이하로 나타남을 알 수 있었다. 본 실험에서는 비가연성폐기물의 용융시간을 변화시키면서 배기체 발생특성, Co와 Cs의 휘발 특성, 용융물 특성, 슬랙 고화체 침출 특성 시험 등의 용융 특성을 조사하였다.

실험에 사용된 모의 폐기물은 콘크리트, 토양, 필터케이스 등이었으며, 또한 이전의 실험결과와

비교하기 위하여 금호엔지니어링(주)과의 국내공동연구로 수행된 5차 용융실험에서 용융 결과가 우수하게 나타난 유리 3kg에 콘크리트 1kg을 섞은 혼합 폐기물을 대상으로 플라즈마 토치의 가동 시간은 10분, 20분, 30분, 40분으로 변화시켜 실험하였다. 또한 용융 특성의 비교가 용이하도록 플라즈마 용융로 내부에 별도의 도가니를 설치하여 도가니 내에서 모의 폐기물을 용융하였으며, 매 실험이 끝나면 도가니를 꺼내 절단하여 육안 관찰 과 용융 특성분석을 병행하여 실시하였다.

주 방사성물질인 Cs¹³⁷과 Co⁶⁰의 고화체 포집률 및 휘발 특성을 조사하기 위하여 각 시료에 비 방사성물질인 Cs과 Co를 시료 1kg당 각각 0.5g씩 첨가하여 실험하였으며, 이때 첨가한 Cs과 Co는 CsCl 화합물과 CoCl₂·6H₂O 화합물로 총 첨가량은 CsCl이 2.534g, CoCl₂·6H₂O이 8.075g이었다.

3. 실험결과 및 고찰

1) 모의 폐기물의 용융온도 측정

플라즈마 용융로 내부는 열화학적 반응이 발생하는 장소로서 용융로의 벽면을 통한 열 손실을 줄이기 위해 내화물로 구성되어 있으며 매우 높은 열적 부하를 가진다. 용융로 내부의 온도는 용융로의 외피 및 내화물 내부에 설치된 4개의 열전대를 이용하여 측정하며, 용융 후 용융물의 표면온도는 측정온도 범위가 600~3,000℃인 실리콘 광전관(silicon photocell)을 온도검출소자로 사용한 비접촉식 방사온도계(모델 TR-630)를 사용하여 측정하였다. 고온 용융과정에서 비가연성 폐기물은 일부 환원과정을 거치게되므로, 이에 대한 용융온도의 예측은 용융조업 측면에서 매우 중요하다고 말할 수 있다.

플라즈마 용융로의 외피 및 두 개의 층으로 된 내화물 내부에 열전대를 삽입하여 노내 온도를 간접적으로 측정할 수 있도록 하였는데 용융로 내부의 온도범위는 약 1,500~1,600℃로 관찰되었고 용융로의 외측표면온도는 약 60℃까지 상승하는 것으로 관찰되었다. 또한 본 실험에서 용융물의 표면온도를 비접촉식 방사온도계(모델 TR-630)을 사용하여 측정한 결과 대략 1,595℃부근으로 나타났다.

2) 용융물의 성상 및 건전성

용융물을 내부 용융로에 담긴 채로 꺼내어 자연 냉각시킨 후 생성된 슬랙 고화체의 외관을 육안 관찰한 결과 콘크리트나 토양의 경우 암갈색이나 암회색을 띠었다. 유리 전구와 같이 출탕된 고화체가 불규칙한 형상을 가지고 있는 경우에는 시료의 대표성을 가질 수 있도록 시료를 여러 부위에서 취하여 조사하였다. 시료의 성분 분석결과 산화물의 함량변화가 있었는데 이는 용융로 내부 도가니에 존재하는 성분이 일부분 용융 되어 용탕으로 혼입 되기 때문이라고 추정된다. 표 1에 비가연성폐기물의 종류별 감용비를 나타내었다. 표에서 콘크리트의 감용비가 높게 나타난 이유는 용융전의 부피를 콘크리트를 자갈 정도의 크기로 부순 상태에서 용기에 차지하는 부피를 측정하여 공극이 포함되었기 때문이다. 일반적으로 토양이나 콘크리트와 같은 물질의 용융 슬랙 고화체는 밀도가 높고 기계적 강도가 양호하며 화학적으로도 안정된 성상을 나타낸다.

표 1. 비가연성 모의 폐기물의 감용비

종류	무게	부피 (cm ³)		감용비
		용융 전	용융 후	
콘크리트	9.3 kg	21,735	12,434	1.74
백열전구	3.0 kg	21,369	2,906	7.35
필터케이스	2.0 kg	42,743	1,587	26.9
토양	5.0 kg	10,347	7,003	1.48

3) 용융물 특성

플라즈마 토치의 가동에 따른 모의 폐기물의 용융물 특성을 확인하기 위하여 용융 후 도가니를 파괴하고 슬랙 고화체의 형상을 관찰하였다. 관찰 결과 플라즈마 토치를 10분 가동하였을 때는 플라즈마 불꽃이 닿지 않은 하부 일부가 용융되지 않아 슬랙 고화체가 형성된 양은 전체의 90%정도였다. 토치를 20분 이상 가동하였을 때는 폐기물이 모두 용융되었다.

플라즈마 토치를 20분 가동하였을 때는 슬랙 고화체의 상단 가장자리 부분이 도가니에 붙는 현상이 발생하였으며, 많은 양이 비산재로 날아가 없어졌다. 도가니에 부착되거나 비산재로 날아간 양을 제외한 슬랙 고화체의 무게는 3,648g으로 전체의 90%정도였다.

토치를 30분 가동하였을 때는 도가니의 상단부가 소결 되는 현상이 발생하였으며, 많은 양이 도가니에 붙고 비산재로 날아가 슬랙 고화체의 무게 3,100g으로 전체의 78%였다. 토치를 40분 가동하였을 때는 이러한 현상이 더욱 심화되어 남은 슬랙 고화체의 무게가 2,100g으로 전체의 53%에 불과하였다.

따라서 플라즈마 토치를 이용하여 비가연성폐기물을 용융할 때는 폐기물의 투입량을 적절하게 조절하여 쉽게 녹을 수 있도록 하고, 플라즈마 불꽃이 폐기물에 닿는 시간을 줄여 용융물이 도가니에 붙거나 비산재로 날아가는 양이 적도록 하여야 한다.

4) 비산재 특성

비가연성폐기물을 플라즈마로 용융 하면 플라즈마의 고온 열에 의하여 폐기물의 표면 부분이 기화하여 비산재로 날아가게 된다. 폐기물이 기화하여 비산재로 날아가는 경향은 용융물의 온도와 원소의 종류에 따라 다르다. 이러한 비산재의 발생 특성을 확인하기 위하여 콘크리트 블록의 단일 모의 폐기물과 콘크리트 블록 및 유리를 섞은 혼합 모의 폐기물을 이용하여 비산재의 발생 특성을 조사하였다.

플라즈마 용융로에서 발생할 수 있는 비산재의 성분별 비율은 가연성폐기물의 소각에서 발생되는 바닥재와 비산재의 비율을 참고할 수 있다.

소각회의 바닥재 (Bottom Ash)와 비산재 (Fly Ash)의 성분을 비교해보면 Ca, Na, K, Cl, S, Cd, Cd, Pb 등은 비산재로 날아가는 경향이 높고, SiO₂, Al₂O₃, FeO, C, Zn, Cr 등은 바닥재에 남는 경향이 높은 것으로 나타난다[4]. 비가연성폐기물의 용융에서는 그 조성이 다르게 나타날 것이지만 비산재로 날아가거나 바닥재로 남는 경향은 비슷할 것으로 보인다. 본 실험에서 플라즈마 토치로 모의 폐기물을 용융할 때 발생한 비산재 조성의 분석 결과를 그림 2에 나타내었다.

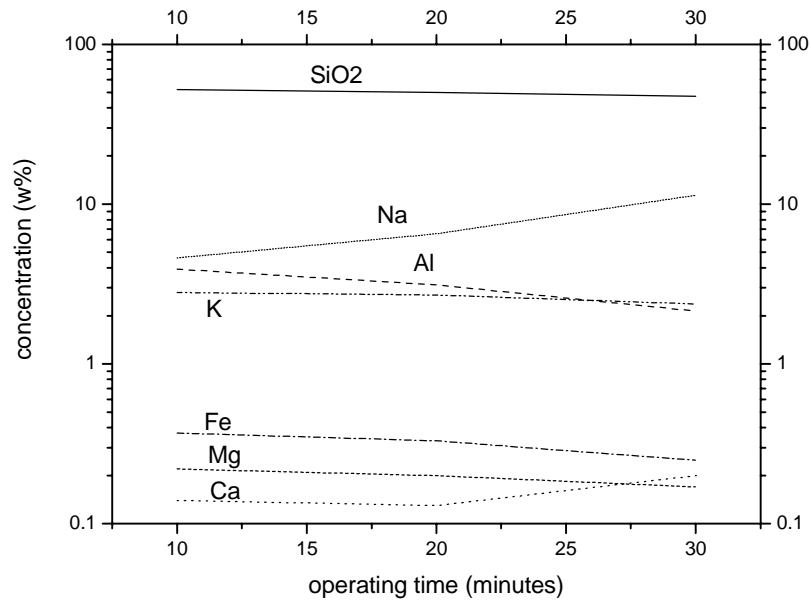


그림 2. 플라즈마 가동에 따른 비산재의 조성변화

위의 그림에서 볼 수 있듯이 플라즈마 토치의 가동시간에 따라 발생하는 비산재의 조성이 달라지는 것을 알 수 있다. 플라즈마 토치의 가동시간이 증가하면 Na의 성분이 두드러지게 증가하고, Ca의 성분도 소량 증가하며, 상대적으로 다른 성분들은 감소하는 것으로 나타났다.

5) Cs 및 Co의 휘발 특성

플라즈마 토치로 비가연성폐기물을 용융할 때 휘발되는 Cs과 Co의 양을 조사하기 위하여 모의 방사성핵종을 폐기물에 혼합한 후 용융실험을 수행하였다.

플라즈마 토치 용융시 발생된 비산재에 포함된 Cs과 Co의 양을 분석한 결과 용융시간 30분까지는 플라즈마 토치의 가동시간이 증가할수록 비산재에 포함된 Cs 및 Co의 농도가 증가되며, 40분 후에는 Cs은 증가 Co는 감소하는 것으로 나타났다. 표 2에 용융시간에 따른 비산재의 Cs 및 Co의 농도를 나타내었다.

표 2. 용융시간에 따른 비산재의 Cs 및 Co의 농도
(단위 : mg/kg)

원소	시료	비산재			
		10분	20분	30분	40분
Cs	500	0.67	5.14	8.29	8.47
Co	500	9.8	31	61	46

또한 고화체에 존재하는 Cs 및 Co의 양을 분석한 결과 Co의 경우에는 80w% 이상이 고화체에 존재하나 반면 Cs의 경우에는 고화체에 존재하는 비율이 매우 낮아 대부분 휘발된 것으로 생각된다. 따라서 플라즈마 용융로에서 기화된 Cs은 바로 냉각관 등에 흡착되고 배기체로 방출되지 않는 것으로 생각된다.

본 실험에서는 모의 방사성핵종을 증류수에 녹인 후 폐기물 표면에 뿌리는 방법을 사용하였기 때문에, 폐기물의 표면에 존재하는 휘발 온도가 낮은 Cs이 초기 가열과정에서 대부분 날아간 것

으로 생각하며, 향후 실험에서는 방사성폐기물의 경우와 유사하도록 모의 폐기물에 비방사성핵종을 혼합하고, 또한 용융시 Cs의 휘발이 적도록 용융 방법을 개선하여야 할 것이다.

6) 슬랙 고화체 침출 특성

플라즈마 토치로 용융 한 슬랙고화체가 방사성폐기물 처분기준에 적합한지를 확인하기 위하여 슬랙 고화체의 침출시험을 수행하였다. 본 실험에서 사용한 침출시험절차는 미국 EPA가 제정한 TCLP이며 40CFR268에 따른 침출시험에 따른 허용기준과 본 침출시험 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3. 슬랙 고화체 침출시험 허용기준 및 침출시험 결과
(단위 : mg/L)

원소	기준	결과	원소	기준	결과
Ba	21	0.6	Sb	1.15	-
Cd	0.11	-	Be	1.22	-
Cr	0.6	-	Ni	11.0	-
As	5.0	-	Th	0.2	-
Hg	0.025	-	V	1.6	-
Se	5.7	-	Zn	4.3	0.13
Ag	0.14	-			

시험 결과 모든 원소들이 침출시험 허용기준을 만족하였다.

4. 결론

플라즈마 토치를 이용한 비가연성폐기물의 용융시험 결과 토치의 가동시간을 증가시킬수록 용융상태가 좋아지지만 시료가 완전용융 된 후부터는 발생하는 비산재의 증가하여 폐기물의 투입량과 용융시간이 밀접한 관계에 있는 것으로 밝혀졌다. 비산재에는 용융시간이 증가할수록 Na의 성분이 두드러지게 증가하는 것으로 나타났으며 Ca의 성분도 증가하나 나머지 성분들은 감소하는 것으로 나타났다.

Co 및 Cs의 휘발특성을 조사한 결과 토치의 가동시간이 증가할수록 휘발율이 증가하며, 용융점이 낮은 Cs의 경우 휘발율이 훨씬 더 높은 것으로 밝혀졌다. 슬랙 고화체에 대한 침출 실험결과 EPA의 허용기준을 만족하는 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

- [1] "Plasma Environmental Technologies," Bright Engineers, <http://brightengr.com/>.
- [2] 신상운 등, "중·저준위 방사성폐기물 유리화 기술개발(I) 중간보고서," 원자력환경기술원 TM. 96NJ17.M1999.7 (1999).
- [3] 김태욱 등, "비가연성폐기물의 플라즈마 용융에 따른 배기가스 발생 특성," 한국원자력학회 - 2000 춘계학술발표회 논문집.
- [4] "플라즈마를 이용한 소각회 용융·고형화 기술", 삼성중공업(주) (2000).