

'2000 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

폐수지 유리화공정에서의 배기체 발생특성 분석

Evaluation of Off-gas Characteristics in Vitrification Process of Ion-Exchange Resin

박승철, 김혜숙, 하태욱, 신상운

한전 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

유리용융로에서 폐수지를 유리화할 경우 발생하는 열분해/연소 가스의 유량 및 조성을 분석하였다. 우선 수지의 화학적조성 및 CCM의 운전조건으로부터 이론적으로 예상되는 가스의 조성과 양을 분석하였으며, 유리화실증시험과정에서 발생된 실제 배기체의 유량 및 유해가스의 조성을 분석하였다. 배기체의 조성에 대한 이론적 분석결과 수지를 40kg/h로 처리할 경우 배기체의 유량은 $67.9\text{Nm}^3/\text{h}$ 이 되는 것으로 평가되었으며 배기체의 조성은 CO_2 (41.4%), steam(40.4%), O_2 (13.3%), NO(3.4%), SO_2 (1.6%) 순으로 나타났다. 실증시험결과로부터 분석된 실제 배기체의 유량은 이론값보다 1.6배 정도 많았으며, 이로부터 in-leakage rate가 약 $36.3\text{Nm}^3/\text{h}$ 임을 알 수 있었다. 유해가스조성은 CCM 내부의 연소조건이 균일하지 않아 많은 변동을 보였다. 그러나 불완전 연소상태를 나타내는 CO의 농도는 연소시간이 경과됨에 따라 안정화되는 경향을 보였는데, 이는 CCM 내부의 연소상태가 평형에 도달하였음을 의미하는 것으로 판단된다.

Abstract

Flow rate and composition of off-gas generated from the combustion of ion-exchange resin in glass melter were analyzed. For the comparison, theoretical composition and flow rate of the off-gas were calculated from the chemical composition of resin and the operating condition of CCM. Actual flow rate and composition of gases were measured during pilot plant tests using ion-exchange resin. Theoretical calculation showed the flow rate of off-gas generated from the vitrification process of ion-exchange resin with 40kg/h was $67.9\text{Nm}^3/\text{h}$, and the off-gas consisted of CO_2 (41.4%), steam(40.4%), O_2 (13.3%), NO(3.4%), SO_2 (1.6%). Actual flow rate of the off-gas was about 1.6 times higher than the theoretical values, which suggested the in-leakage rate into the CCM to be about $36.3\text{Nm}^3/\text{h}$. The composition of toxic gas showed large fluctuation because of continuous change in the combustion environment inside CCM. However, CO concentration, a barometer of incompleteness of combustion, has become settled with the lapse of combustion time, from which the combustion condition inside CCM could be considered to reach equilibrium state.

1. 서 론

한전 원자력환경기술원에서는 pilot 규모의 유리화시설을 개발하였으며 중·저준위방사성폐기물을 대상으로 유리화실증시험을 수행하고 있다. 현재는 비가연성 모의폐기물을 대상으로 시험중이며 최근 수지의 유리화실증시험을 종료하였다. 한전 원자력환경기술원 유리화실증시설의 공정도를 Fig 1에 나타내었다.

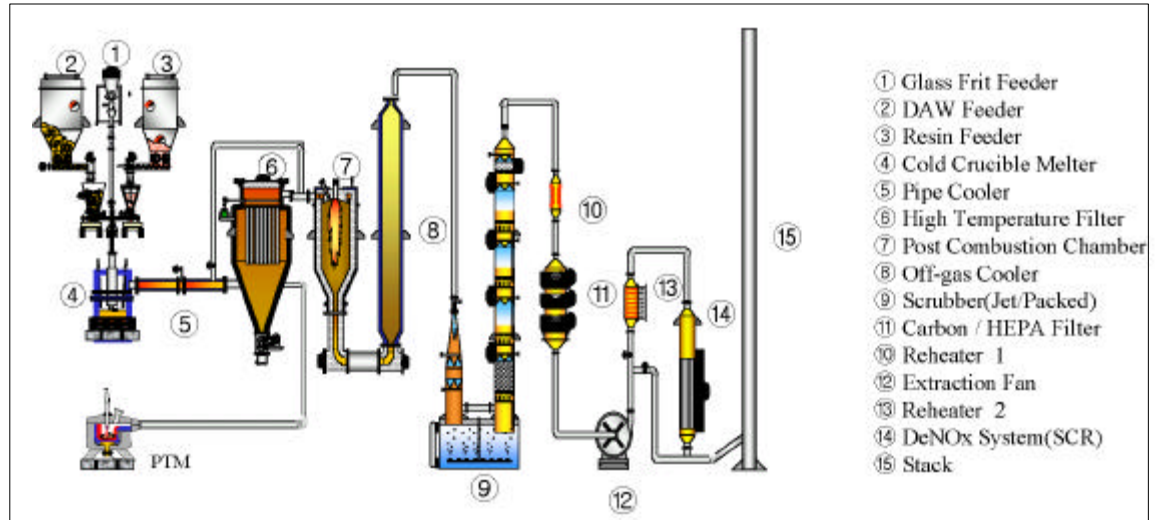


Fig. 1. Schematic Diagram of Pilot-Scale Vitrification Plant of KEPSCO.

위 공정에서 feeder를 통해 유도가열식저온로(CCM)에 투입된 방사성폐기물은 1차연소실인 CCM상부챔버에서 열분해/연소되고 남은 ash는 용융유리에 함유/고화되며 배기체는 Off Gas Treatment System(OGTS)에서 냉각/제진/2차연소/가스제거 등의 공정을 거쳐 깨끗하게 처리된다. 이때 1차연소된 배기체의 특성을 정확히 알아야 만 OGTS의 성능을 제대로 발휘하여 원자력/환경 배출요건에 충족하도록 배기체를 처리할 수 있다.

본 논문에서는 폐수지를 유리화할 때 CCM상부챔버에서 열분해/연소된 가스의 특성을 고찰하였다. CCM에서 발생하는 배기체의 특성은 우선적으로 폐기물의 조성에 따라 다르며 그 밖에도 연소온도, 산소공급조건, 연소가스의 체류시간, 연소실의 turbulence 구조 등에 따라서도 달라진다. 따라서 본 논문에서는 우선 사용하지 않은 수지의 원소조성과 CCM의 운전조건을 분석하여 폐수지 연소시 예상할 수 있는 배기체의 유량 및 조성을 이론적으로 예측하였다. 또 폐수지를 대상으로 수행된 유리화실증시험결과를 바탕으로 실제 배기체의 유량 및 조성을 분석하여 앞서 이론적으로 계산한 값과 비교하였다.

2. 폐수지 배기체 특성의 이론적 분석

국내 원전에서는 polystyrene DVB에 술폰산기능기($-SO_3^-$)가 부착되고 여기에 다시 H^+ 가 치환된 양이온교환수지와, 같은 고분자에 trimethylammonium기능기($-CH_2N^+(CH_3)_3$)가 부착되고 OH^- 가 치환되어 있는 음이온교환수지를 사용하고 있다. 이 두 가지 수지가 1:1(chemical equivalent)로 혼합된 혼합수지(mixed bed)도 사용한다. 본 논문에서는 원전에서 많이 사용하는 입상(bead type)의 Purolite NRW-100(cation), NRW-600(anion) 및 NRW-36LiLC(mixed)를 대상으로 수분함량과 원소조성을 분석하였다.

2.1 수지의 수분함량 분석

NRW-100, NRW-600 및 NRW-36LiLC를 대상으로 수분함량을 분석하였다. 수분함량 분석은 ASTM D644-55에 따라 사용하지 않은 새수지(fresh resin)의 시료를 각각 100g씩 취하여 건조오븐에 넣고 105°C에서 10시간 이상 건조하였다. Table 1에 수지의 건조시험 결과를 나타내었다.

Table 1. Result of Moisture Content Test in Purolite Resins

Resin		2h Drying	16h Drying	18h Drying	20h Drying	Remark
Fresh Resin	NRW-100(Cation)	-	57.4 wt%	-	57.5 wt%	1.8eq/ g
	NRW-600(Anion)	-	58.9 wt%	-	59.1 wt%	1.2eq/ g
	NRW-36LiLC(Mixed)	-	58.4 wt%	-	58.6 wt%	Cation(40%) Anion(60%)
Loaded Resin	NRW-100/NRW-600 (50% / 50%)	54.4 wt%	-	55.5 wt%	-	0.1wt% of Co ²⁺ , Cs ⁺ , B

시험결과 표에 나타난 4종의 수지는 약 20시간을 건조하였을 때 더 이상 수지의 무게감량이 없었으며 이 때 수분함량은 57 ~ 59% 범위였다. NRW-100보다 NRW-600의 수분함량이 많은 것으로 나타났다는데 이것은 수지 입자직경의 차이로 인한 것으로 보인다. 또, 모의핵종을 흡착한 수지의 경우 수분함량이 55.5%로 사용하지 않은 다른 3종의 수지에 비해 수분함량이 약 2 ~ 3% 정도 적게 나타났다. 분석결과 나타난 수분함량은 이온교환능력이 상실되지 않도록 일부러 습윤상태를 유지하도록 포장한 새수지를 대상으로 한 것이며, 실제 원전에서 폐기물로 발생된 폐수지를 탈수(dewatering)하여 포장할 경우 수분함량은 약 50wt%가 되는 것으로 알려져 있다.

2.2 수지의 원소조성 분석

수지의 원소조성을 알기 위해 건조된 새수지를 대상으로 유기원소(C, H, O, N, S) 분석을 수행하였다. 사용한 분석기는 Atomic Analyzer(CE EA-1108)였다. 우선 수지중의 C/H/N/S의 함량은 순수 산소분위기의 연소반응로에서 수지를 1020°C에서 CO₂/H₂O/N₂/SO₂ 형태로 산화하여 그 양을 열전도도검출기로 분석하였다. 또, 수지중의 /O/는 질소분위기에서 1070°C로 수지를 열분해하여 이때 발생된 기체중의 산소를 Ni이 코팅된 탄소층에서 CO로 바꾼 다음 크로마토그래피 칼럼을 통과하면서 다른 기체들(N₂, CH₄, H₂ 등)과 분리한 후 역시 열전도도검출기로 측정하였다. 건조 수지의 조성분석 결과를 50wt%습윤수지의 조성으로 환산하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. 수지(Purolite)의 원소분석 결과(단위 : wt%)

Resin	Data	C	H	O	N	S	H ₂ O	합 계
NRW-100(Cation)	Analyzed	29.25	2.44	11	-	7.3	50	100
	Calculated	26.6	3.7	11.8	-	7.9	50	100
NRW-600(Anion)	Analyzed	39.7	4.6	3	2.7	-	50	100
	Calculated	36.8	6.15	3.75	3.3	-	50	100
NRW-36LiLC(Mixed)	Analyzed	34.48	3.52	7	1.35	3.65	50	100
	Calculated	31.7	4.93	7.78	1.65	3.95	50	100

이온교환수지의 분석결과(Table 2)는 수지의 화학조성식으로부터 계산된 조성과 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 수지는 일반 폐기물에 비해 많은 양의 황(NRW-100, 7.3%)과 질소(NRW-600, 2.7%)가 함유되어 있는 것으로 분석되었으며 따라서 심각한 정도의 fuel bound SO_x/NO_x

의 발생이 예상된다. 여기서는 수지의 대부분을 구성하는 유기원소 5종만을 분석하였으나 원전에서 발생하는 폐수지는 분석된 유기원소 외에도 냉각수의 정화처리과정에서 핵종이온을 비롯한 여러 가지 이온들을 흡착하고 있고 새수지 자체에도 약간의 불순물이 존재하기 때문에 폐수지의 유리화시 배기체에서 발견될 수 있는 원소는 더 많을 것으로 예상되나 미량이므로 여기서는 무시하였다.

2.3 수지의 연소/열분해 공정

유리화실증시설의 핵심설비이며 실제 열분해/연소가 일어나는 저온유리용융로(CCM)의 구성을 Fig 2에 나타내었다. CCM의 내부구조는 크게 용융유리가 접촉하는 부분인 하부챔버와 폐기물

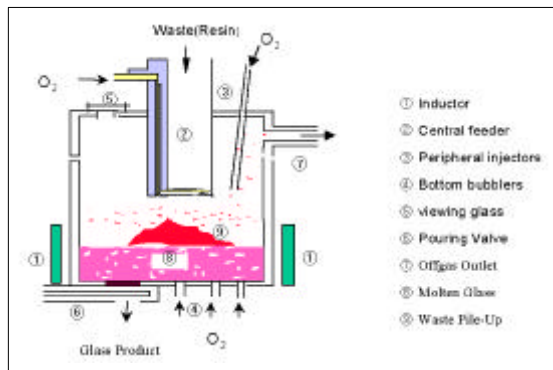


Fig. 2. Combustion of Resin in the Upper Chamber of CCM.

및 유리주입기, 산소공급기, sight glass를 지지하고 배기체의 출구를 제공하는 상부챔버로 구분된다. 수지공급기로부터 CCM에 투입된 수지는 용융유리 bath의 상부공간인 CCM상부챔버에서 열분해/연소된다. 수지의 열분해/연소 공정은 수분의 증발(흡열반응) → 수지고분자의 열분해(흡열반응) → 분해가스의 연소(발열반응) 등 3단계로 이루어지며 CCM의 운전변수에 따라 수지의 열분해/연소 공정이 영향을 받는다. 이와 관련하여 CCM의 주요 운전변수는 폐기물(수지)의 투입속도, 외부열원(유도전류)의 공급조건, CCM내 부압, 열분해가스와 산소의 혼합조건, 외부 공기의 in-leakage 등으로 이러

한 운전조건 및 연소도에 따라 배기체의 특성이 달라진다. Table 3에 CCM의 주요운전변수를 나타내었다.

Table 3 General Operation Condition of CCM

Operation Parameters	Condition	Operation Parameters	Condition
Inductor Power	80 kw/kg resin	Resin Feeding	40 kg/h
Combustion Atmosphere	125% O ₂	Glass Frit Feeding	4 kg/h
Combustion Temperature	> 1250 °C	Feeder gas(N ₂)	1.5 Nm ³ /h
Glass Bubbling(O ₂)	0.5Nm ³ × 4	Negative Pressure	-30 mmH ₂ O
Viewing Glass Air(O ₂)	3 Nm ³ /h	In-leakage(Air)	< 15 Nm ³ /h

2.4 배기체의 이론적 발생특성

2.4.1 배기체의 이론적 조성 및 발생량

이온교환수지는 합성고분자로서 CCM상부챔버에서 고온의 복사열에 의해 분자구조가 파괴되어 보다 저분자의 간단한 가스로 분해된 다음 완전히 연소하여 CO/CO₂/NO_x/SO_x/H₂O 등으로 전환된다. 따라서 이온교환수지의 조성을 바탕으로 발생가스의 조성을 이론적으로 분석할 수 있다. 본 논문에서는 NRW-100과 NRW-600의 1:1(chemical equivalent) 혼합수지를 CCM에서 처리할 경우 수지를 구성하는 원소의 100% 연소 및 CCM운전조건으로 in-leakage rate를 고려하여 이론적 가스발생량을 계산하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Theoretical Off-gas Generation (Unit: Nm³/h)

Resin Feed	gases					Total off-gas
	CO ₂	NO	SO ₂	Steam	Excess O ₂	
20 kg/h	14.05 (41.4%)	1.23 (3.6%)	0.56 (1.6%)	13.58 (40.0%)	4.52 (13.3%)	33.94 (100%)
30 kg/h	21.08 (41.4%)	1.84 (3.6%)	0.84 (1.6%)	20.38 (40.0%)	6.78 (13.3%)	50.92 (100%)
40 kg/h	28.10 (41.4%)	3.6 (2.75%)	1.6 (1.25%)	27.17 (40.0%)	9.04 (13.3%)	67.89 (100%)

배기체 조성의 이론적 계산결과는 CCM상부챔버의 온도 및 연소분위기 등을 고려하여 수지에 포함된 모든 원소는 열역학적으로 충분히 100% 산소와 결합하는 것으로 가정하였고 in-leakage로 유입되는 공기는 고려하지 않았다. 수지에 포함된 수분(50wt%) 및 수지의 구성성분중 수소는 수증기로 발생하고, 황은 SO₂로 전환되는 것으로 하였다. 수지조성원소 중 탄소 및 질소는 온도 및 습도가 높은 CCM분위기에서 CO-CO₂ system 및 NO-NO₂ system의 열역학적 평형상수를 고려하여 탄소는 CO₂로 질소는 NO로 100% 전환되는 것으로 가정하였다. Table 4에서 수지공급량에 따라 가스별 조성이 달라지는 것을 볼 수 있는데 이것은 수지조성 원소로부터 발생하는 연소가스의 양은 일정하나 과잉산소 및 외부유입량의 비율이 상대적으로 달라지기 때문이다.

한편, 수지의 불완전 연소가 있을 경우는 가스의 조성과 양은 달라질 것으로 예상된다 따라서 수지의 연소도(구성원소의 가스화율을 의미)에 따라 배기체의 유량을 Fig 3에 나타내었다. Fig 3

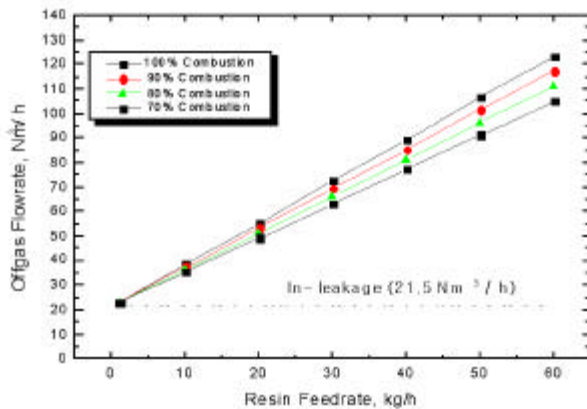


Fig. 3. Combustion Ratio vs. Offgas Flowrate.

서 연소도가 감소하면 비례하여 배기체의 량도 감소하는 것을 알 수 있다. 예를 들 수지공급이 40kg/h이고 구성원소의 연소 이 90%일 경우 배기체의 유량은 100%연소의 95.4%로 감소한다. 그러나 이것은 Table 4에 나타난 5종의 가스 총량이 그렇다 것이며, 불완전 연소되는 나머지 10%의 지 구성원소도 실제로는 탄화수소(C_xH_y), NO₂, 검댕(soot) 등 불완전연소물로 발생 기 때문에 이 유량을 고려할 경우 연소도 따른 유량은 큰 차이는 없는 것으로 판단 다.

3. 실증시험시 발생 배기체의 특성

유리화실증시험에 사용한 수지는 앞서 수행된 수분함량시험 및 원소조성분석에 사용한 것과 동일한 제품인 Purolite사의 혼합수지(NRW-36LiLC)이다. 우리는 NEPHELINE™를 사용하였으며 각 시험을 시작하기 전에 CCM하부챔버에 약 80kg을 미리 용융하여 base glass bath로 조성하였다. Table 5에 유리화실증시설에서 수지를 대상으로 수행한 시험중 일부를 요약하였다. Table 5에서 보는 바와 같이 수지를 대상으로 수행된 시험중 R01은 부압에 따른 유량시험과 동시에 수행되었다. R02는 최적 산소공급조건에 대한 시험으로 125%의 과잉산소가 최적인 것으로 나타났다. R07 및 R08에서는 Cs의 휘발을 억제하기 위한 목적으로 수지와 함께 glass frit을 투입한 점이 다른 시험과는 차이가 있다.

Table 5. Test Condition of Resin Vitrification in CCM

Test No	Resin (kg/h)	Glass Bath ¹⁾ (°C)	Pressure (mmH ₂ O)	off-gas Temp. (°C)	Glass Frit (kg/h)
NET-R01	20	1200±50	-30/-40/-50	210/180/220	-
NET-R02	20/30	1250±20	-20/-20/-20/-20/-20	225/230/190/220/265	-
NET-R03	30/20	1200±10	-30/-30	230/230	-
NET-R04	30	1420±10	-30/-30	280/275	-
NET-R06	40	1400±100	-30/-30	300/315	-
NET-R07	40	1300±100	-30/-30	300/380	4
NET-R08	20/40	1300±100	-30/-30/-30/-30	200/240/240/320	4

Note) 1. Temperature of Surface Part of the Bath.

3.1 부압에 따른 배기체의 유량

CCM 내부의 부압(negative pressure)에 따른 기본 유량변화를 시험하는 blank test를 수행하였다. Blank test는 우선 유리용융 전 시험은 CCM 하부챔버에 초기 유리용탕(molten glass bath) 제조용 glass frit을 채운 상태에서 부압을 걸었을 때 in-leakage rate를 측정하였다. 다음 유리가 용융된 상태에서와 수지를 20kg/h로 투입한 상태에서 각각 배기체의 유량을 측정하는 시험을 수행하였고 그 결과를 Fig 4에 나타내었다. 아울러, blank test 결과와 실증시험결과를 비교하기 위해 실증시험으로부터 측정된 유량을 부압에 따라 정리하여 Fig 5에 나타내었다.

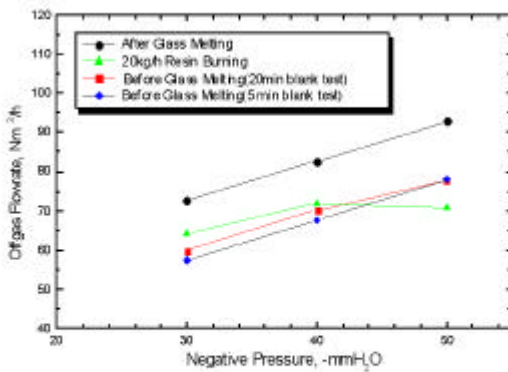


Fig. 4. Flowrate vs. Before/After Glass Melting and 20kg/h Resin Burning.

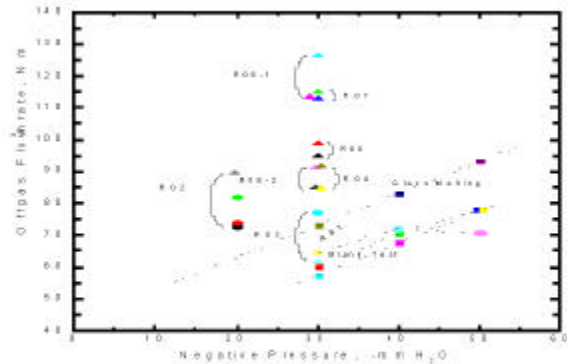


Fig. 5. Negative Pressure Inside CCM vs. Offgas Flow rate.

Blank test결과(Fig 4) 유리용융 전 CCM bottom을 통한 in-leakage rate는 -40mmH₂O에서 약 70Nm³/h로 나타났다. 그리고 유리가 용융된 이후에는 약 13Nm³/h 정도의 유량 증가가 있었는데 이는 용융유리의 온도 및 조성을 균일하게 유지하기 위해 bubbler에 공급하는 공기량과 유리물질 자체의 연소/휘발(1 2m³/h)에 의한 것으로 보인다. 한편, 수지를 20kg/h로 처리할 경우 단순히 유리를 용융시키는 경우보다 유량이 적은 것으로 나타났는데 현재 정확한 원인은 알 수 없으며 이에 대해 원인을 분석중이다.

실증시험결과(Fig 5)는 Table 5에서 보듯 배기체의 유량은 부압이 커짐에 따라 증가한 것으로 나타났다. 이 시험은 blank test에 비해 여러가지 운전변수가 복합적으로 작용하였기 때문에 부압에 의한 순수한 유량증가는 분석하기 곤란하였다.

3.2 수지연소량에 따른 배기체유량의 평가

실증시험결과로부터 수지공급량에 따른 배기체의 유량을 Fig 6에 나타내었다. Fig 6에서 보듯 실증시험에서 실측된 배기체의 유량이 일정하게 많은 것을 알 수 있는데 이는 과잉산소 및 in-leakage에 의한 값으로 보인다. 이와관련 하여 Table 6에 수지공급속도에 따른 이론적 배기체의 유량과 실증시험결과를 나타내었으며, 두 값의 차이로부터 in-leakage rate는 약 36.3Nm³/h가 되는 것으로 평가하였다. 그러나 시험에 관련된 parameter들이 많고 경우에 따라서는 feeder 및 유도전류발생기(High Frequency generator) 등을 정상상태(steady state)로 유지하기가 곤란하여 실제 배기체의 온도 및 유량은 변동폭이 커서 수지공급량에 의한 순수한 유량증가를 관찰하기는 곤란하였

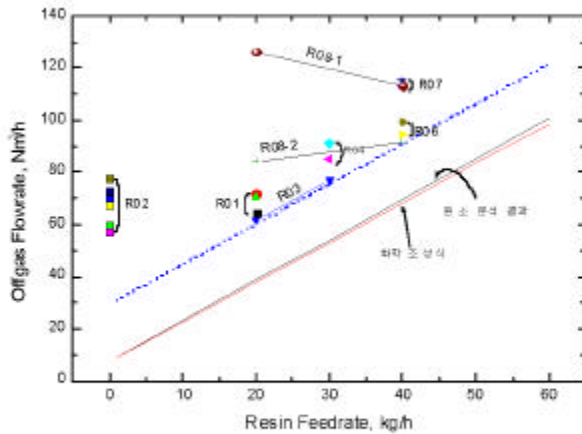


Fig. 6. Offgas Flowrate vs. Resin Feedrates.

나. 40kg/h 수지공급기준으로 난취수시닝 배기체의 유량을 계산하면 약 2.75Nm³/kg resin으로 125% 과잉산소에 의해 100% 연소할 경우 1.70Nm³/kg resin)에 대해 약 1.6배의 유량이 발생한 것으로 평가된다. 이와관련하여 수지를 CCM에서 처리하지 않고 같은 조건(125% O₂)의 과잉공기에서 소각할 경우 배기체는 6.17Nm³/kg resin으로 평가되어 일반소각의 경우에 비해서는 43%(1/2.3배)에 불과한 배기체 유량이 발생한다. 또, 고온세라믹필터(HTF)에서 제거된 분진 및 배관냉각기에 침적된 ash중의 미연탄소를 기준으로 연소도를 평가 할 경우 모든 실증시험결과에서 연소도가 95% 이상이었으며, 연소도에 따른 유량(Fig 3)에서 보듯 연소도가 유량에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 평가된다.

Table 6. Evaluation of In-leakage Rate in CCM

Resin Feed	off-gas Flowrate (Nm ³ /h)		In-leakage (Nm ³ /h)
	Theoretical	Test Result	
20 kg/h	33.9	61.7 81.9(mean 71.3)	37.4
30 kg/h	50.9	77.1 91.2(mean 85.7)	34.8
40 kg/h	67.9	91.6 115.1(mean 104.5)	36.6

3.3 유리화실증시설 배기체 농도 분석

수지의 유리화시리증 과정에서 발생된 배기체의 가스별 농도를 분석하였다. 일반적으로 배기체의 분석에 있어서 중요한 가스는 CO, C_xH_y, 검댕(soot) 등 불완전연소 결과물과 NO_x, SO_x, HCl, NH₃ 등 유해가스이다. 그 외에도 먼지농도나 수분의 함량도 배기체 처리에 있어서 중요한 factor가 된다. 본 논문에서는 연소도의 지표가 될 수 있고 대표적인 유해가스이며 비교적 고농도에서도 연속측정이 가능한 CO농도와 O₂의 분석결과를 제시하였다. 반면, SO_x, NO_x 등은 농도조건이 연속측정 기기의 분석한계를 초과하여 습식분석에 의해서만 분석이 가능하였으며 본 논문에서는 제외하였다. 분석에 사용한 분석기는 portable gas analyzer(GreenLine Mk-2)였으며, CCM후단의 배기체관(off-gas duct)에 설치된 플랜지형의 시료채취구로 부터 가스농도를 분석하였다. 참고로, 배기체관은 내경 15cm의 수평관으로 스텐레스스틸 재질이며 배기체 중 수분 및 산성가스의 응축을 막기 위해 보온 jacket구조를 하고 있다. 다음에 각 실증시험별 결과를 제시하였다.

3.3.1 Test NET - R03

시험R03은 수지의 연소상태가 정상상태(steady state)에 도달하는 시간을 시험하기 위한 목적으로 수행되었다. 시험은 2개의 수지공급조건(20kg/h, 30kg/h)으로하고 -30mmH₂O에서 수행하였다. 연소의 정상상태 도달여부는 CCM 후단에서의 CO농도, 포집분진량, 분진중의 미연탄소 함량 등으로 평가할 수 있으나 여기서는 CO농도 만을 나타내었다. 시험결과 CO농도(Fig 7)는 수지 20kg/h에서는 평균 500ppm(최대 1000ppm)으로 비교적 안정된 농도를 보였다. 그러나 30kg/h에서는 최고 5200ppm의 높은 농도를 나타내어 일정한 정도의 불완전 연소가 있음을 알 수 있다. 수지 30kg/h의 경우 배기체의 유량은 77.13Nm³/h, 온도는 230°C였는데 이론적 배기체의 발생속도인 72.41Nm³/h 보다 약 4.72Nm³/h 정도가 많은 것으로 나타났는데 이는 폐기물주입, 배기체의 유량측정 등관 관련된 계기에 있어서 측정오차로 보인다. 배기체의 유속을 바탕으로 CCM상부챔버의 내부용적(약 0.2m³) 및 연소실내 분위기(230°C, -30mmH₂O)를 고려하여 계산된 연소가스의 체류시간은 약 7.3sec로 충분한 연소가 이루어질 수 있는 시간이었다. 125%과잉산소 및 충분한 체류시간에도 불구하고 수지의 불완전연소가 있었던 것은 다음 몇 가지 이유로 추정된다. 첫째, 수지에 함유된 50wt%의 수분이 일시에 증발하면서 주변 산소의 접근이 제한되어 국부적인 산소결핍이 발생하고 배기체설계유량(normal, 150Nm³/h)에 비해 실제 유량의 부족으로 인해 충분한 turbulence가 도입되지 못하여 미연소 열분해가스가 CCM상부챔버에서 OGTS로 유입된다. 둘째, 수분의 증발공정 및 수지의 열분해 공정은 흡열반응인데다 습윤수지를 전처리(건조/예열) 없이 직접투입 함으로써 국부적으로 저온상태가 발생하여 활성분위기에 이르지 못한 상태에서 배기

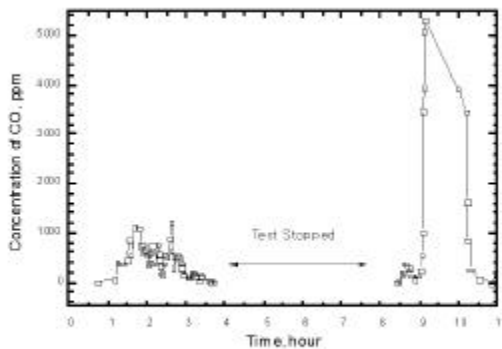


Fig. 7. Concentration of CO in the Offgas

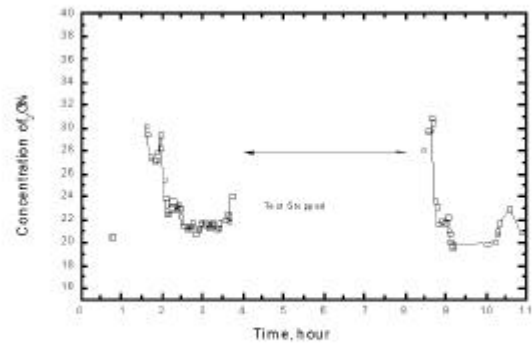


Fig. 8. Concentration of O₂ in Offg

한편, 배기체 중의 산소농도(Fig 8)는 수지 20kg/h 조건에서 21%이상이었으며 수지 30kg/h 조건에서는 20% 이상이였다. 이 값은 이론적 가스발생조성 중 과잉산소와 실제시험결과로부터 평가된 in-leakage rate중의 산소로부터의 계산값(Table 7)에 비해 높은 농도를 나타내었는데 이는 수지 구성성분의 불완전연소도와 상관관계가 있는 것으로 판단된다.

Table 7. Calculation of O₂ Conc. from the Theoretical Off-gas Generation and the In-leakage Rate

Resin Feed	Calculation of O ₂ Concentration in Off-gas
- 20 kg/h	$(4.52 + 36.3 \times 0.201) \text{Nm}^3/\text{h} / 71.3 \text{Nm}^3/\text{h} = 16.8 \%$
- 30 kg/h	$(6.78 + 36.3 \times 0.201) \text{Nm}^3/\text{h} / 85.7 \text{Nm}^3/\text{h} = 16.1 \%$
- 40 kg/h	$(9.04 + 36.3 \times 0.201) \text{Nm}^3/\text{h} / 104.53 \text{Nm}^3/\text{h} = 15.7\%$

3.3.2 Test NET-R04

시험R04는 용융유리 상부를 덮고 있는 슬랙층(cold cap)의 크기가 연소에 미치는 영향을 시험하기 위한 목적으로 수행되었다. 시험조건으로 수지는 30kg/h로 처리하고 CCM내부의 부압을 -30mmH₂O로 유지하였다. 시험중 배기체의 온도는 300~315°C이고 유량은 84~91Nm³/h였다. 유량을 바탕으로 연소가스의 CCM내 체류시간을 계산하면 4.0~4.4sec였다.

시험결과 CO농도(Fig 9)는 평균 1000ppm을 유지하여 연소상태는 양호하였다. 배기체 중의 산소농도(Fig 10)는 평균 22% 이하를 유지하여 이론적으로 예상한 값보다는 큰 값을 나타내었다.

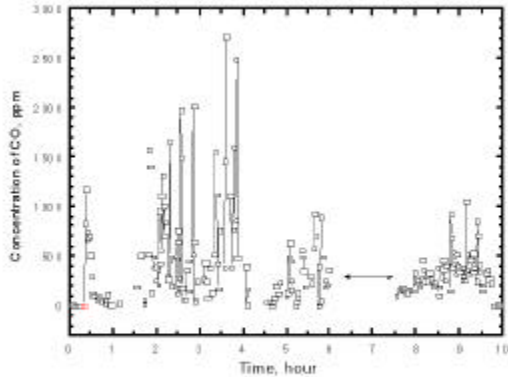


Fig.9. Concentration of CO in Offgas(R04)

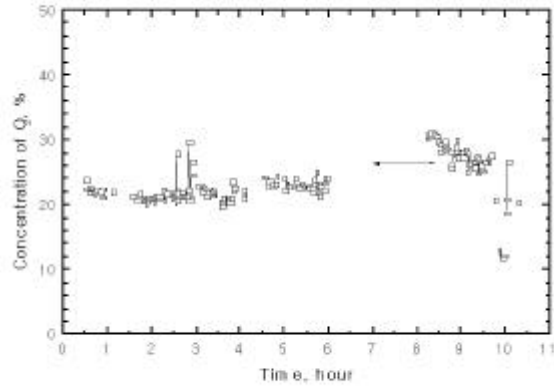


Fig. 10. Concentration of O₂ in Offg

3.3.3 Test NET-R07

시험R07은 산소공급관(중앙1, 주변6)의 배열(configuration)에 따른 연소특성과 동시에 비방사성 핵종을 이용한 Cs의 휘발특성을 시험을 목적으로 수행되었다. 수지는 40kg/h로 공급되었으며 CCM내 부압은 -30mmH₂O를 유지하였다. 배기체의 유량과 온도는 시험전반부에는 115Nm³/h 및 300°C였고, 시험후반부에는 112Nm³/h과 380°C였다. CCM내 연소가스의 체류시간은 2.9~3.2sec로

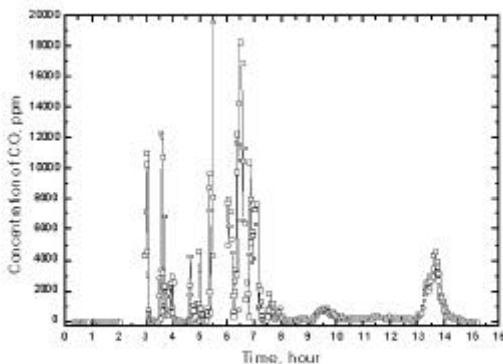


Fig.11. Concentration of CO in Offgas(R07)

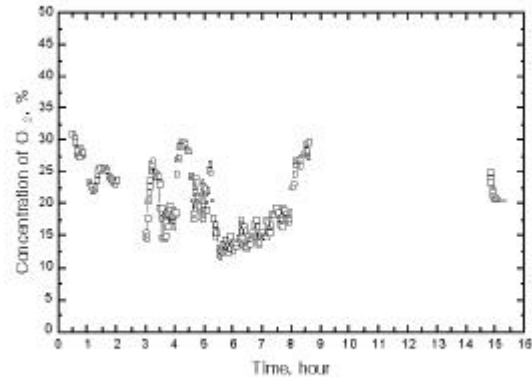


Fig.12. Concentration of O₂ in Offg

시험결과 CO농도(Fig 11)는 시험초기 부터 불안정한 상태를 보이다가 최고 19600ppm까지 상승하여 불완전연소가 심각함을 나타내고 있다. 산소농도(Fig 12)의 경우 최저 13%에서 최고 32% 범위 까지 불안정한 상태를 보여 주었다. 특히 시험시작 5시간 후부터 12시간 30분까지는 산소농도가 연속가스농도측정기의 측정범위를 벗어났기 때문에 data를 얻을 수가 없었다. 이 것은 시험을 중단하기 위해 수지의 공급을 멈추고 CCM내부의 온도를 내리다가 다시 가열을 시작하였기 때

문인데, 125%의 과잉산소($45.2\text{Nm}^3/\text{h}$)와 in-leakage중의 산소($7.3\text{Nm}^3/\text{h}$)가 전혀 연소에 참여하지 않고 배출되는 것으로 판단되며, 이론적으로 이 구간의 산소농도는 46.9%로 계산되었다.

3.3.4 Test NET-R08

시험R08은 bubbling에 의해 유리용융물에 유동을 줄 경우 유리의 온도 균일성, 혼합효과 등을 시험하기 위한 목적으로 수행되었다. 아울러 glass frit의 연속 공급이 비방사성 Cs의 휘발특성에 미치는 영향도 평가되었다. 시험R08의 시험조건은 수지 20kg/h (시험조건1,3) 및 40kg/h (시험조건 2,4)이었으며 CCM내 부압은 모두 $-30\text{mmH}_2\text{O}$ 로 하였다. 조건 1,2에서 배기체의 온도 및 유량은 각각 $126\text{Nm}^3/\text{h}$ 와 200°C 그리고 $113\text{Nm}^3/\text{h}$ 와 240°C 였으며 수지를 대상으로한 시험 중 시험조건1,2에서 가장 많은 배기체가 발생하여 설계유량의 85%에 접근하였다. CCM내 연소가스 체류시간은 3.6 ~ 3.7sec였다.

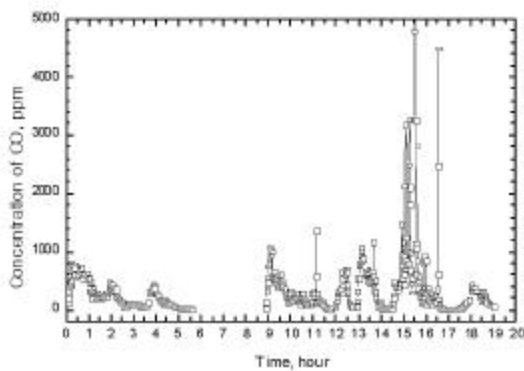


Fig.13. Concentration of CO in Offgas(R08)

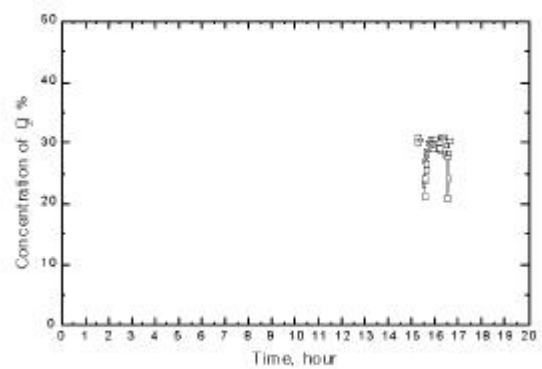


Fig.14. Concentration of O₂ in Offg

시험결과 CO농도(Fig 13)는 시험조건 1,2,3까지는 1000ppm 이하로 안정된 연소가 이루어 졌음을 알 수 있다. 그러나 시험조건4에서는 최고 4800ppm까지 CO농도가 증가하여 다소 연소상태가 불안정하였다. 산소농도(Fig 14)는 시험조건1,2,3에서는 산소농도가 연속가스농도측정기의 측정범위를 벗어났기 때문에 data를 얻을 수가 없었다.

4. 결 론

혼합이온교환수지(1:1 chemical equivalent)를 대상으로 이론적인 조성 및 배기체의 발생량을 분석하고 유리화시험 과정에서 발생한 실제 배기체의 유량 및 유해가스 조성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

4.1 이론적 배기체 분석결과

- 배기체의 특성에 대한 이론적 분석결과 수지를 40kg/h 로 처리할 경우 배기체의 유량은 $67.9\text{Nm}^3/\text{h}$ 이 되는 것으로 평가되었으며 배기체의 조성은 CO_2 (41.4%), steam(40.4%), O_2 (13.3%), NO(3.4%), SO_2 (1.6%) 순으로 나타났다.
- CCM에서 수지는 수분증발(흡열반응), 열분해반응(흡열반응) 및 연소반응의 3단계 과정을 거치며 열분해/연소되는 것으로 분석되었다.
- 수지의 구성성분의 황 및 질소가 100% 연소하고 CCM에 in-leakage가 없다고 가정할 경우 배기체중 SO_x 및 NO_x 의 발생농도는 각각 1.5%, 3.6%로 나타났다.

4.2 실증시험 배기체의 분석결과

- 실증시험결과로부터 분석된 배기체의 유량은 이론값 보다 1.6배 정도 많았으며, 이로부터 in-leakage rate가 약 $36.3\text{Nm}^3/\text{h}$ 정도가 됨을 알 수 있었다.
- 유해가스중 불완전연소의 지표가 될 수 있는 CO농도는 CCM 내부의 연소조건이 균일한 경우 1000ppm 이하에서 안정되었다. 그러나, 연소조건에 따라 최고 19600ppm까지 심한 변동을 보였다. 시험이 정상일 경우(Test R04)는 시간이 경과됨에 따라 안정화되는 경향을 보였는데, 이는 CCM 내부의 연소상태가 안정상태에 도달하였기 때문으로 판단된다.
- 이론 배기체 발생량 및 in-leakage rate로부터 15.7%(40kg/h resin)이 되는 것으로 계산되었으나 실제 배기체중의 산소농도는 같은 조건에서 연소조건에 따라 13% ~ 32%(Test R07) 까지 변화하였다.
- CCM에서 수지가 불완전연소 되는 이유는 수분(50wt%)을 함유한 수지를 사전에 전처리 (건조/ 예열)하지 않고 CCM에 직접 투입하므로써 국부적 산소부족 및 냉각이 초래되어 불완전연소가 발생하는 것으로 분석된다.
- 산소를 사용하는 CCM은 공기를 사용하는 소각의 경우에 비해 필요한 산소만을 제한적으로 공급하기 때문에 배기체 유량이 같은조건의 일반소각에 비해 43.5%정도가 발생하고, in-leakage 공기중 질소로 인한 thermal NO_x 의 발생도 억제되는 것으로 판단된다.
- 수지에 포함 수분(50wt%)은 불완전연소의 원인, 배기체계통의 부식, 2차폐기물 증가 및 분석 기기의 손상 등 부정적인 영향이 큰 것으로 나타났다.

참고문헌

1. '98전력연-단744, 중·저준위방사성폐기물 유리화기술 개발(I), 1998.10 한전 전력연구원
2. '99원환기-단27, 중·저준위방사성폐기물 유리화기술 개발(I), 1999.12 한전 원자력환경기술원
3. Air Pollution It's Origin and Control. Kenneth Wark and Cecil F. Warner, 1981.