

유리화를 위한 중·저준위 방사성폐기물의 특성분석  
Characterization of Low and Intermediate Level Radioactive Waste from  
Kori Nuclear Power Plant for Vitrification Process

이지훈, 양경화, 최관식, 박종길, 이명찬  
한전 원자력환경기술원  
대전광역시 유성우체국 사서함 149호

요 약

중·저준위 방사성 폐기물의 특성을 유리화 연구의 기초자료로 활용하기 위하여 고리 발전소에서 발생하는 폐기물의 발생량과 조성 조사를 수행하였으며, 폐기물 특성을 대표할 수 있는 가연성 잡고체 9종과 이온교환수지 2종을 선정하여 ash 함량, 유기원소 함량과 무기/금속원소 함량 등을 분석하였다. 가연성 잡고체 폐기물의 주요 구성성분은 셀룰로오스로 47.4%를 차지하고 있었다. 평균조성 잡고체를 연소하였을 때 생성되는 ash량은 비닐류의 ash가 69.1%를 차지하고 있었다. 또한 각 폐기물의 ash를 구성하고 있는 원소 함량을 분석함으로써 폐기물 유리고화체의 성분과 특성 예측에 활용할 수 있는 자료를 산출하였다. 폐기물이 함유하고 있는 C/H/O/N/S 원소 함량 분석결과는 유리화시 발생될 수 있는 배기체를 예측하고 적정 산소 주입율을 계산할 것이다. 이러한 분석 결과는 폐기물 유리고화체의 최적 조성을 결정하고 또한 유리화시 발생하는 문제점을 예측 및 해결하며 유리화 공정을 위한 최적의 폐기물 투입조건 결정 등에 활용될 것이다.

Abstract

The generation rate and the characterization of low and intermediate level radioactive waste were investigated from Kori nuclear power plant for vitrification process. The ash content, organic elements, metal and inorganic elements of ash were analysed for 9 kinds of combustible DAWs and 2 kinds of ion exchange resins. Cellulose content was the 47.4 % which is the largest portion in combustible DAWs. Vinyl content was the 69.1% of ash in waste which means the metal and inorganic compounds in vinyl have large effects on the vitrification of DAW waste. The C/H/O/N/S contents in waste were analysed for predicting the concentration and components of exhaust gas and for calculating the optimum oxygen injection rate in vitrification process. These results help to determine the optimum mixing ratio of waste for glass formulation and to contribute the optimum operation of vitrification process.

## 1. 서론

원자력발전소에서 발생하는 중·저준위 방사물을 유리화하기 위해서는 처리대상 폐기물의 발생량 및 특성에 대한 조사가 선행되어야 한다. 예를 들면, 가연성 잡고체는 그 종류와 성분이 다양하므로 유리화시 여러 종류의 배기체가 발생될 것으로 예상되며, 유리고화 및 배기체 처리 공정에 민감한 영향을 미칠 수 있다. 또한 폐기물이 용융로로 투입될 때 잡고체의 유기물 성분은 열분해/연소 반응에 의해 빠르게 분해되고 무기물이나 금속 성분의 재만 용융유리에 함유되는데, 이 재의 성분은 유리 첨가제와 함께 유리 고화체의 물리적·화학적 특성을 결정하게 된다. 따라서 유리화할 폐기물의 성분을 알고 있다면 감용비가 크면서도 침출특성 등 물리화학적 내구성이 강한 유리 조성을 만들 수 있어 환경에 처분시 그 영향을 최소화할 수 있다.

뿐만 아니라, 유리화시 용융로 내부에서 일어날 수 있는 화학반응으로부터 배기체의 종류 및 양을 예측함으로써 배기체 처리공정의 설계 기본 자료로 활용할 수도 있다. 따라서 폐기물의 특성 분석은 유리화 기술을 개발하는 데 있어 가장 기본적인 연구라 할 수 있다.

이 논문에서는 유도가열식 저온로에서 유리화가 가능한 가연성 잡고체, 이온교환수지에 관해 각각의 성분 특성분석을 고리 발전소를 대상으로 분석하여 방사물의 유리화시에 적용될 수 있는 자료를 도출하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 가. 분석항목 및 시료선정

Ash 함량은 유리화시 에너지 및 물질수지를 계산하고 배기체 처리공정의 크기를 결정하는데 필요하다. 폐기물을 구성하고 있는 유기원소 함량은 용융로로 폐기물을 투입할 때 발생될 수 있는 배기체의 종류와 양을 예측하기 위한 기본자료가 된다. 또한 유기원소의 함량으로 폐기물을 산화시키는데 필요한 산소량을 결정할 수 있다. 폐기물에 함유된 무기/금속원소량은 유리조성제의 조성과 양을 정하는데 결정적인 요소로, 폐기물의 감용비와도 밀접한 관계가 있다. 그리고 유리화 공정에서 일어날 수 있는 여러 문제점들을 이해하고 해결할 수 있는 자료로 활용될 수 있을 것이다.

분석 대상물질은 고리 원자력발전소에서 수집한 가연성 잡고체와 이온교환수지이다. 잡고체는 그 종류가 매우 다양하므로 각각의 성분과 발생량을 고려하여 작업복, 양말, 면장갑, 제염지, 종이 작업복, 비닐봉지, 슈즈커버, 고무장갑, 목재 등의 9종을 선정하였으며 이온교환수지는 양이온 및 음이온교환수지로 Amberlite IRN-77과 78을 선정하였다.

## 나. 분석 방법

### 1) ash 함량 분석법<sup>(1)</sup>

폐기물 시료의 질량을 0.05g까지 정확히 잰 후 알루미나 용기에 담아 575℃ muffle furnace에서 완전연소시킨 후 남은 질량을 측정하여 ash 함량을 계산하였다.

### 2) 유기원소 분석법<sup>(2)</sup>

폐기물이 함유하고 있는 탄소, 수소, 질소, 산소, 황성분을 분석하기 위하여 유기원소 분석기(CE사, Elemental analyzer EA 1108)를 사용하였다.

기기의 측정범위는 각 원소에 대해 100ppm~100% 사이이며, 검출한계는 10ppm, 분석 시료량은 0.1~100mg 범위에서 사용할 수 있다. 폐기물 분석시 시료량은 약 1mg을 사용했으며, 한 시료에 대해 최소 3번 이상 분석하여 그 평균치를 기록하였다.

### 3) 무기/금속원소 분석법<sup>(3)</sup>

Ash내에 함유된 무기/금속원소를 분석하기 위해서는 먼저 수 그램의 폐기물 재를 생성시켜야 한다. 575℃의 전기로에서 폐기물을 완전연소시켜 ash를 생성시킨 후 Si는 습식분석법으로, 타 원소는 산처리하여 용해시킨 후 ICP-AES를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 가. 가연성 잡고체의 성분별 발생량

표 1은 원전에서 발생하는 다양한 가연성 잡고체들을 분류하여 폐기물 성분별 발생량을 계산하였다. 이 결과를 보면 잡고체 발생량의 약 1/3을 차지하고 있는 비닐류는 PVC 성분이 60.4%나 된다. 전체 가연성 잡고체의 성분별 발생량을 살펴보면, 셀룰로오스가 47.4%로 가장 많으며 그 다음으로 플라스틱이나 고무류가 차지하고 있다(그림 1).

### 나. 가연성 잡고체의 ash 생성량

표 2는 각 폐기물을 완전 산화시켰을 때 남는 산화재의 양을 분석한 것이다. Ash량은 질량기준 연간평균 폐기물 발생량(표 4)에 각 폐기물의 ash 함량(표 3)을 곱하여 산출하였다. 폐기물별

ash 생성량을 보면 비닐류가 전체 ash 발생량의 69.1wt%를 차지하여 가장 많은 것을 알 수 있다.(그림 2) 이는 비닐류 중 PVC 성분으로 된 비닐 신발덮개의 ash 함량이 6.78%로 다른 잡고체들에 비해 매우 크기 때문이다. 이 결과는 실제로 잡고체들을 용융로에 직접투입하여 유리화할 때 비닐류의 ash를 구성하고 있는 무기물이나 금속 성분이 유리고화체의 특성과 감용비에 가장 큰 영향을 미칠 것이라는 것을 의미한다. 따라서 비닐류로 분류되어 처리되고 있는 각 폐기물들의 ash량 및 성분을 조사하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다.

폐기물들을 유형별로 나누어 유리화할 경우를 생각해 보면, Lancing Filter와 목재류는 ash 함량이 0.1, 0.31wt%로 매우 적기 때문에 같은 양의 유리 조성제에 대해 가장 많은 양의 폐기물을 고화할 수 있음을 알 수 있다. 즉, Lancing filter나 목재류 및 종이류만을 따로 유리화할 경우 가장 큰 감용비를 얻을 수 있을 것으로 예측된다. 고무/플라스틱류는 평균 ash량이 2.26%로 계산되었으나 ash량을 분석한 것은 고무장갑뿐이며, 제조공정에서 첨가물이 많은 고무신 등에 의한 ash량의 증가가 예상되므로 실제 발생하는 ash량은 2.26%보다 클 수 있다는 것을 고려해야 한다.

## 다. 폐기물의 유기원소량 분석

### 1) 가연성 잡고체

표 6은 폐기물 발생량(표 4)에 각 폐기물의 유기원소 함량 실험결과(표 5)를 곱하여 얻은 것을 바탕으로 폐기물 유형별로 유기원소량을 종합한 것이다. 이는 폐기물을 유형별로 용융로에 투입할 때 고온에서 순간적으로 일어날 수 있는 화학반응과 이로 인한 배기체를 예측하거나 완전 연소시키는 데 필요한 산소량을 결정할 수 있는 자료로 사용될 수 있다. 폐기물 전체의 유기원소 함량을 이용하여 잡고체 폐기물 1kg을 연소시키는데 요구되는 산소량을 계산해보면 약 1.9kg의 O<sub>2</sub>가 필요함을 알 수 있다.

### 2) 이온교환수지

유도가열식 용융로에서 유리화될 페이온교환수지는 수분을 함유하고 있으므로 수분함량과 건조수지에 대한 유기원소 함량을 고려하여 습윤 수지의 유기원소 함량을 계산하였다(표 7). 양이온수지와 음이온수지가 50%씩 섞인 습윤 혼합이온교환수지를 가정했을 때, 잡고체와는 상당히 다른 유기원소 분포를 보이고 있다(표 6, 표 7). 이 결과를 바탕으로 습윤 혼합이온교환수지를 연소시키는데 필요한 산소량을 계산하면 수지 1kg당 1kg의 산소가 필요하게 된다.

## 라. 폐기물의 무기/금속원소 함량

그림 3은 잡고체 7종과 양이온교환수지의 ash에 대한 주요 무기/금속원소 함량을 분석한 결과이다. 슈즈커버에 함유되어 있는 Pb와 S, Cd, Ba 성분은 PVC 제조공정에서 첨가되는 열안정제로 인한 것이며, Ca 성분은 충전제로 널리 사용되는  $\text{CaCO}_3$ 로부터 비롯된 것이라고 추측된다. 산화재에 상당량 함유되어 있는 Ti와 Cr은 일반적으로 안료에 들어있는 성분이다.

면장갑에 함유된 주요 금속원소는 Ca, Na, S, Mg, Al, K, Ti 등이며, 펄프가 주 원료인 제염지와 목재는 주요 구성원소가 유사하여 Na, Mg, Al, S, K 등을 주로 함유하고 있다.

고무장갑의 경우에는 Mg, S, Ca, Zn 성분 등이 많은데, 이는 장갑 제조시 사용되는 첨가물로 인한 것이라 생각된다. S는 고무의 가교결합을 형성시키는 가황제로부터, Ca는 보강성 충전제( $\text{CaCO}_3$ )로부터, Zn은 가황조제인 ZnO로 인한 것이라 추정할 수 있다.

## 4. 결론

1. 전체 가연성 잡고체의 성분별 발생량을 살펴보면, 셀룰로오스가 47.4%로 가장 많으며 그 다음으로 플라스틱이나 고무류가 차지하고 있다. 면류와 종이류는 셀룰로오스 성분이 대부분이며 잡고체 발생량의 약 1/3을 차지하고 있는 비닐류는 PVC 성분이 60.4%나 된다.
2. 폐기물별 ash 생성량을 보면 비닐류가 전체 ash 발생량의 69.1wt%를 차지하여 가장 많은 것을 알 수 있다. 이는 비닐류 중 PVC 성분으로 된 비닐 신발덜개의 ash 함량이 6.78%로 다른 잡고체들에 비해 매우 크기 때문이다.
3. 전체 가연성 잡고체는 C/H/O/N/S의 함량이 각각 55.3 /7.9 /28 /0.03 /0.1 이었으며 습윤 혼합이온교환수지는 27.8 /8.9 /55.2 /1.4 /3.6 로 나타났다.
4. 폐기물 전체의 유기원소 함량을 이용하여 잡고체 폐기물 1kg을 연소시키는데 요구되는 산소량을 계산해보면 약 1.9kg의  $\text{O}_2$ 가 필요하며 습윤 혼합이온교환수지를 연소시키는데 필요한 산소량을 계산하면 수지 1kg당 1kg의 산소가 필요하게 된다.
5. 무기/금속원소의 경우 슈즈커버는 Ca, Ti, Cr, Pb, 면장갑은 Ca, Na, S, Mg, 목재는 Fe 성분이 많았으며 양이온교환수지는 다른 원소에 비해 Na와 S가 대부분을 차지하였다. 특히 비닐류 중 가장 많이 발생하는 슈즈커버에 함유된 원소인 Ca, Ti, Cr, Pb는 최적 유리고화체 조성을 결정하는 데 있어 주로 고려해야할 성분이라 할 수 있다.

## 5. 참고문헌

- (1) Annual Book of ASTM Standards (1996)
- (2) D. A. Scoog, J. J. Leary, Instrumental Analysis, Saunders College Publishing (1992)
- (3) H. Haraguchi저, 김영상, 성학제 역, ICP 방출분광법의 기초와 응용, 자유아카데미(1990)
- (4) 과학기술처 연구보고서, 방사성폐기물 처리기술 개발, 한국에너지연구소,  
KAERI/RR-788/88 (1989)

표 1. 폐기물 성분별 발생량

폐기물 유형	구성 성분 (wt%)
면 류	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ 셀룰로오스 56.0</li> <li>□ 폴리에스테르 34.4</li> <li>□ 천연고무 9.6</li> </ul>
종이류	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ 셀룰로오스 93.8</li> <li>□ PE 6.2</li> </ul>
비닐류	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ PVC 60.4</li> <li>□ PE 39.6</li> </ul>
고무 /플라스틱류	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ 천연고무 92.9</li> <li>□ PE 7.1</li> </ul>
Lancing 필터	□ PP 100
목재류	□ 셀룰로오스 100
기 타	-

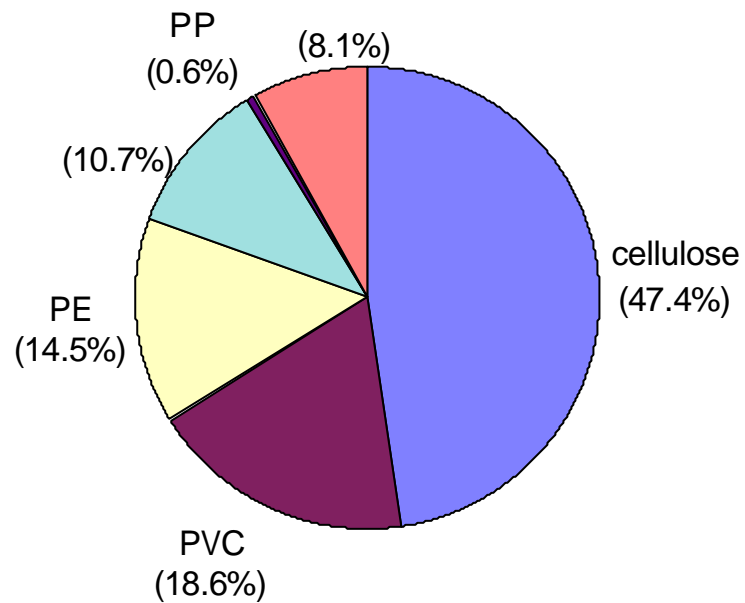


그림 1. 평균조성 가연성 잡고체의 구성성분

표 2. 폐기물별 ash 생성량

구분	ash	평균 ash량 (wt%)	Ash의 주요 성분
면 류		0.68	K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO
종이류		0.46	SiO <sub>2</sub> , CaO, Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O
비닐류		4.32	CaO, TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbO
고무/플라스틱류		2.26	ZnO, CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O
Lancing Filter*		0.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO
목재류		0.31	CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, Na <sub>2</sub> O
<b>평균조성 잡고체</b>		1.81	-

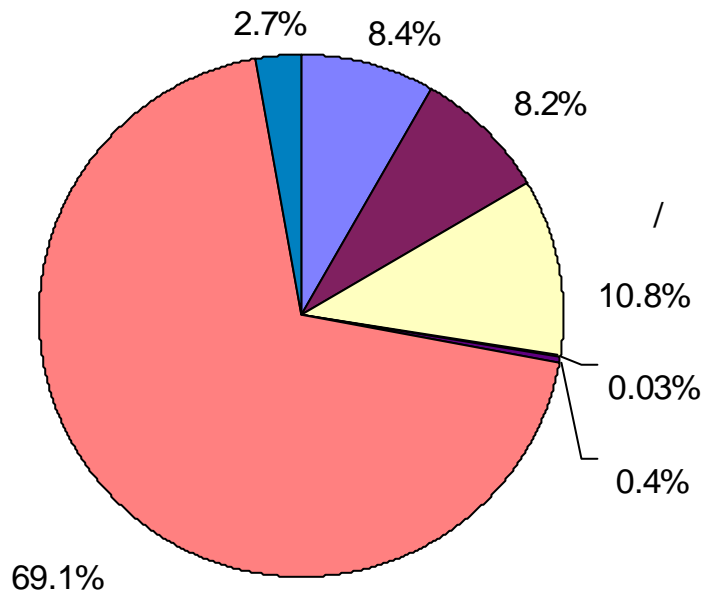


그림 2. 잡고체에 대한 ash 생성비



표 3. 가연성 잡고체의 ash 함량 분석 결과

폐기물		Ash 함량 (wt%)
면 류	방호복	0.41
	양말	0.87
	면장갑	0.32
종이류	제염지	0.46
	종이 작업복	0.42
비닐류	비닐봉지	0.41
	<b>신발덮개</b>	<b>6.78</b>
고무류	고무장갑	2.40
목재류	일반목재	0.31

표 4. 가연성 잡고체의 종류별 발생량

구분	발생량	종류	연평균 발생량	
			드럼수 기준 (vol%)	질량 기준* (wt%)
면 류		작업복, 양말, 장갑, 실내화 등	15.5	<b>23.0</b> (10.1 ton)
종이류		제염지, 종이작업복	19.2	<b>33.2</b> (14.6 ton)
비닐류		비닐봉지, 비닐시트, 슈즈커버 등	47.9	<b>29.5</b> (13.0 ton)
고무/플라스틱류		고무장갑, 고무신, 시약병 등	7.3	<b>8.9</b> (3.9 ton)
Lancing 필터		Bag filter, Catridge filter	1.8	<b>0.6</b> (0.3 ton)
목재류		일반목재, 합판	3.3	<b>2.1</b> (0.9 ton)
기 타		혼합물	5.1	<b>2.7</b> (1.2 ton)
합 계		-	100.0	100.0 (44.0 ton)

표 5. 가연성 잡고체의 유기원소 함량 (단위 : wt%)

구분 \ 원소(wt%)	C	H	O	N	S	Cl <sup>(4)</sup>
방호복	56.2 (56.2)	4.8 (4.9)	39.1 (39.0)	0.1	< 0.1	0.0
양말	48.7 (51.7)	5.5 (5.4)	43.7 (43.0)	< 0.1	< 0.1	-
면장갑	42.8 (44.4)	6.4 (6.2)	50.2 (49.4)	< 0.1	< 0.1	0.1
제염지	41.6 (44.4)	6.3 (6.2)	49.0 (49.4)	< 0.1	< 0.1	0.1
종이 작업복	84.6 (85.7)	14.3 (14.3)	0.2	< 0.1	< 0.1	0.1
비닐봉지	84.8 (85.7)	14.3 (14.3)	0.3	< 0.1	< 0.1	0.1
신발덮개	46.0 (38.4)	6.1 (4.8)	9.2	< 0.1	< 0.1	34.5 (56.8)
고무장갑	85.5 (88.2)	11.8 (11.8)	1.6	0.2	0.7	0.0
목재	46.0 (44.4)	6.2 (6.2)	46.4 (49.4)	< 0.1	< 0.1	0.0

\* ( ) 안의 값은 각 폐기물의 기본 구성성분으로부터 계산된 함량임.

표 6. 폐기물 유형별 유기원소량 (단위 : wt%)

구분 \ 원소(wt%)	C	H	O	N	S	Cl**	비고
면류	52.3	6.1	39.7	0.1	0.1	0.0	
종이류	44.3	6.8	46.0	0.0	0.0	0.1	
비닐류	61.0	9.3	5.8	0.0	0.0	21.2	Cl함량계산치) 34.3%
고무/플라스틱류	85.4	12.0	1.5	0.2	0.6	0.0	
Lancing 필터	85.7	14.3	-	-	-	0.0	
목재류	46.0	6.2	46.4	0.0	0.0	0.0	
<b>전체 폐기물</b>	<b>55.3</b>	<b>7.9</b>	<b>28.0</b>	<b>0.03</b>	<b>0.1</b>	<b>6.5</b>	Cl함량계산치) 10.6%

표 7. 이온교환수지의 유기원소 함량 (단위 : wt%)

수지 \ 원소(wt%)	상 태	C	H	O	N	S	기타
양이온 교환수지 (H type)	건조	45.5	4.3	32.7	0.0	13.6	3.9
	젖음 (수분 46.6%)	24.3	7.5	58.9	0.0	7.3	2.1
음이온 교환수지 (OH type)	건조	61.3	9.5	15.7	5.3	0.0	8.2
	젖음 (수분 48.8%)	31.4	10.3	51.4	2.7	0.0	4.2
혼합수지 (50:50)	건조	53.4	6.9	24.2	2.7	6.8	6.0
	젖음 (수분 47.7%)	<b>27.8</b>	<b>8.9</b>	<b>55.2</b>	<b>1.4</b>	<b>3.6</b>	<b>3.1</b>

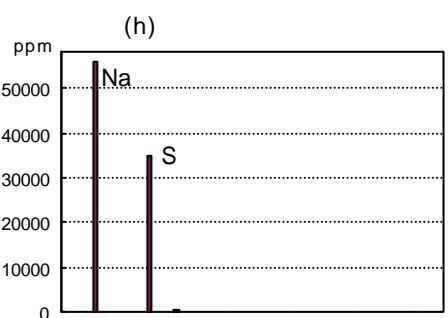
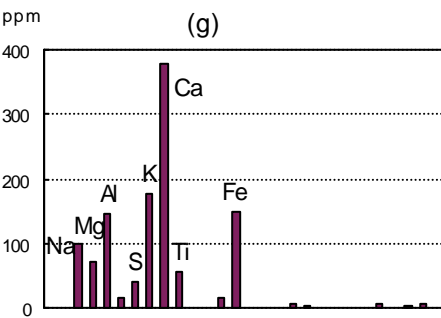
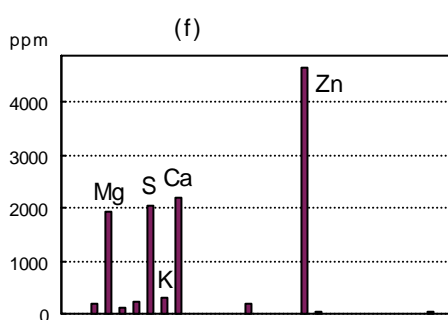
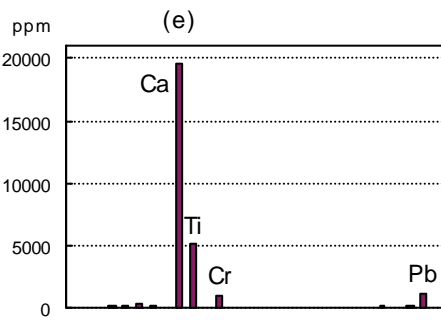
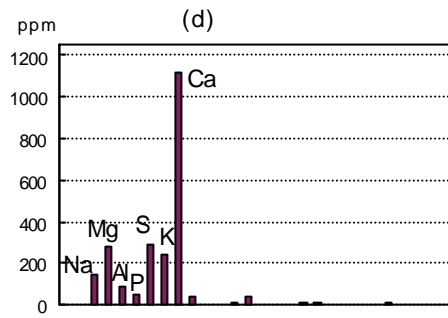
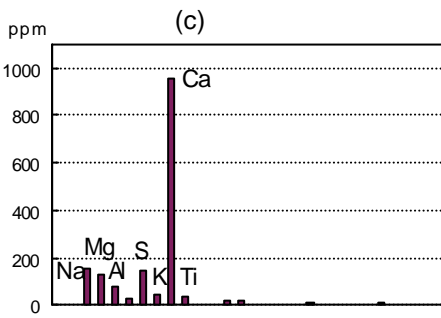
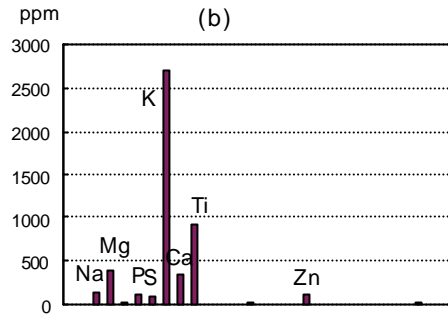
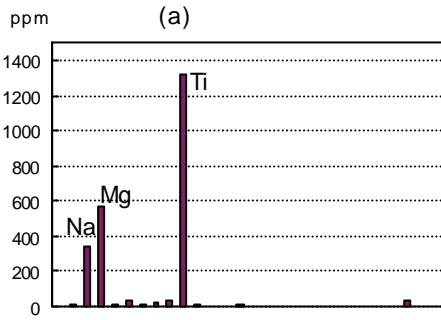


그림 3. 폐기물이 함유하고 있는 금속/무기 원소 분포