

유도가열저온용융로를 이용한 필터의 유리화 타당성 연구

조현제, 김천우

한수원(주) 중앙연구원, 대전시 유성구 유성대로 1312번길 70

cho@khnp.co.kr

1. 서론

최근 국내외적으로 후쿠시마 원전 사고 이후 방사성폐기물에 대한 관리 요건이 엄격하게 강화되고 있으며, 부피를 감소시키면서 처분 요건을 충족할 수 있는 폐기물 처리 연구가 활발하게 진행되고 있다. 일반적으로 폐필터 알루미늄 금속은 드럼포장 후 압축하여 보관처리 되고 있으나, 일본에서는 드립저장 상태의 처분 부적합 연구내용으로 인해 필터 여과재를 안정적으로 처리하는 방안이 대두 되었다. 미국, 일본 등은 사용후 필터를 폐기물 조질성을 위해 압축 또는 드럼에 포장하거나, 시멘트 및 아스팔트 등의 첨가제를 활용하여 고화·처리하고 있으나 처분요건을 만족하지 못하는 것으로 평가되었다[1]. 본 연구는 원전 및 방사선관련 설비에서 발생하는 필터에 대한 유리조성을 개발하고 생성 유리의 특성분석 등을 통해 유리화 타당성을 도출하는데 목적이 있다. 이를 위해, 필터를 용융로에서 산화시켜 유리 구성원소인 SiO₂ 등으로 만들기 위해 일정한 조성을 갖는 붕규산 유리프릿(frit)과 혼합하여 사용하였다. 사용 후 필터의 유리화용 유리조성 개발에는 첨가제로 B₂O₃, Na₂O 등을 이용하였다. 이를 통해 필터의 유리조성 개발로부터 점도, 전기전도도 등 최적 용융로 운전 인자 도출과 적절한 폐기물 투입률을 통해 고품질의 최종 유리고화체를 확보하는데 있다.

2. 본론

2.1 유리조성 개발

본 연구에 사용된 사용 후 필터는 비산재(fly ash) 필터, Ca 필터, AgX 필터로 이루어져 있다. 비산재 필터의 경우 주요 구성성분은 Al₂O₃와 SiO₂가 90 wt% 이상, Ca/AgX 필터의 경우 Al₂O₃와 SiO₂가 70 wt% 이상 분포되어 있다. 사용 후 필터의 유리화용 유리조성 개발에 첨가제로 B₂O₃, Na₂O 등을 이용하여 최적의 유리조성과 일정 온도영역에서 적절한 점도 분포를 이루도록

하였다. 주요조성은 Fly Ash의 경우 대부분 SiO₂에 Al₂O₃ 및 Na₂O로 구성되어 있고, Ca/AgX의 경우 대부분 SiO₂ 및 P₂O₅로 구성되어 있다. 사용 후 필터에 대한 유리조성 2종에 대한 산화물 분포는 Table 1과 같으며, 후보 유리에 대한 물리·화학적 특성은 Table 2에 나타내었다. Fly Ash 필터의 경우 폐기물 투입량은 70 wt% 내에서 최적의 용융 조건을 확보할 수 있었으며, 유리고화체의 침출률도 기준유리에 비해 양호한 것으로 나타났다. Ca/AgX 혼합 필터는 폐기물 투입량이 50 wt% 정도에서 고품질의 유리고화체가 생성되었다.

Table 1. Compositions of Candidate Glass for Spent Filter.

Glass	Fly Ash	Ca/AgX
Oxide Compound	Content at WL 70 wt%	Content at WL 50 wt%
SiO ₂	42.7	14.1
Al ₂ O ₃	17.0	6.7
Li ₂ O	5.3	0
Na ₂ O	15.0	3.0
CaO	0	17.0
P ₂ O ₅	0	50.0
Others	20.0	9.2

*) WL means waste loading

Table 2. Physical Properties of Candidate Glass for Spent Filter.

Characteristics	Fly Ash	Ca/AgX	
7-Day PCT* (g/m ²)	Li	0.7	-
	B	0.7	0.1
	Na	0.8	0.1
	Si	0.4	0.1
Viscosity (poise)†	24	73	
Conductivity(S/cm)†	0.9	0.2	
Density (g/cm ³)	2.5	2.8	
Waste Loading (%)	70	50	

†) 1,150°C at CCIM

*) Values were calculated by using GlassForm program.

2.2 유리특성 시험

CCIM을 이용한 1,150 °C 환경에서 고품질의 최종 유리고화체를 생성할 수 있는지를 평가하기 위해, 먼저 폐기물을 조성유리인 프릿(frit)과 혼합 후 점도 도가니(clay crucible)에 옮겨 담아 MoSi₂ 발열체 전기로를 이용하여 1,150 °C에서 1~2시간 동안 가열한 다음 유리고화체를 제조하였다[2]. 컴퓨터분석에서는 사용 후 필터에 대한 유리조성체 점도에서 비산재 필터가 Ca/AgX 혼합필터 보다 낮게 나타났는데, 실제로 유리를 용융시켜 흑연 몰드에 부었을 때 비산재 필터의 유리고화체는 쉽게 배출되는 반면 Ca/AgX 혼합 필터의 유리고화체는 배출이 쉽지 않았다. Fly ash 70 % 이상을 함유한 유리고화체의 전기전도도 측정을 위해서 알루미나 도가니에 전기전도도를 측정하고자 하는 유리를 넣고 측정온도까지 온도를 맞춘 후 15 mm 간격으로 고정된 두개의 백금(Pt) 전극을 유리용탕 10 mm 깊이까지 삽입하였다. 여기에 주파수 1 kHz로 고정된 LCR meter를 이용하여 용융유리의 저항을 측정하였고 이 값을 전기전도도로 환산하였다. 온도 871~1,165 °C 범위에서 측정된 전기전도도 값을 이용하여 900-1300 °C 온도범위에서 전기전도도 값으로 계산한 결과, 유리는 측정온도 구간에서 유리의 용융상태의 전기전도도 요구치(0.1~1.0 S/cm)를 만족하였다.

3. 결론

유리조성 개발 결과 Fly ash 필터를 붕규산 유리에 20 wt% 투입한 결과, 점도와 전기전도도 및 PCT는 기준유리의 기준값 이하로 양호하게 나왔다. 이것은 컴퓨터 프로그램(Glass Form)으로 계산된 값과 실험실에서 수행한 결과가 일치 하는 것으로 확인 되었다. Waste loading을 높이기 위해 첨가제로 B₂O₃와 Na₂O에 사용 후 필터를 45 wt%로 하였으나 높은 점도(212 poise)로 인해 배출이 원활하지 못했다. 그러나 PCT 결과는 매우 양호한 결과를 보였다. 폐기물 감용효과 향상과 저 점도를 위해 Fly ash 사용 후 필터에 다수의 첨가제(B₂O₃+Na₂O+Li₂O)를 혼합 한 결과는 다음과 같다. Fly ash 70 % 이상을 함유한 유리고화체의 점도와 전기전도도 측정값은 용융로 운전온도 범위에서 100 poise 이하 및 1.0 S/cm 이하를 보여주었다. 또한 유리의 액상 온도를 측정하기 위해 gradient furnace에서 열처리된 시편을 편광

현미경을 이용하여 결정 생성에 대한 분석결과 사용 후 필터 유리의액상온도(T_l) 947.6 °C 이상에서는 결정이 없이 균질한 상태를 유지하는 것으로 나타났다. 따라서 사용 후 필터의 경우 폐기물내 무기물 함량을 기준으로 유리고화체 내에 처리/loading) 할 수 있는 폐기물 양을 시험한 결과, fly ash 필터의 경우 70 % 정도이고 Ca/AgX 혼합필터의 경우 50 %가 적절한 것으로 나타났다. 유리고화체 2종에 대한 침출시험 결과는 Table 3과 같다. 침출용액을 ICP-AES로 분석 한 후 침출률을 계산한 결과 각 원소에 대한 침출률은 기준유리에 비해 현저히 낮은 것으로 분석되었다. 따라서 본 연구로부터 개발된 유리조성을 이용하여 유리화 할 경우 고품질의 유리고화체가 생성됨을 확인하였다.

Table 3. Comparison of leaching test results for candidate glass and standard glass.

Class	Ash	Ca/AgX	SRL-EA
Experimental Duration(day)	7	7	-
Oven Temperature(°C)	90	90	-
Leachate(pH)	10.7	11.8	-
Si (g/m ²)	0.31	0.09	< 2.24
Li (g/m ²)	0.67	-	< 4.93
B (g/m ²)	0.71	0.13	< 9.94
Na (g/m ²)	0.75	0.15	< 7.43

4. 참고문헌

- [1] Charles Jensen, EPRI International Low-Level Waste Conference, "The Role of Advanced Polymer Solidification in a Comprehensive Plan for Handling, Storing and Disposing of Class B & C Resins and Filters, June 24-26, 2008.
- [2] KHNP 기술보고서, "붕산농축폐액 유리화 타당성 연구보고서", TR-E08NS27-S2009-85, 2009.