

Feasibility Study on the Vitrification of Concentrated Boric Acid Waste

붕산농축폐액 유리화 타당성 연구

Hyun-Je Cho¹⁾, Deuk-Man Kim and Jong-Kil Park

Nuclear Engineering & Technology Institute, Jang-dong 25-1, Yuseong-gu, Daejeon

조현재¹⁾, 김득만, 박종길

원자력발전기술원, 대전시 유성구 장동 25-1

(Received February 26, 2010 / Revised April 08, 2010 / Approved April 16, 2010)

Abstract

Vitrification technology has been gradually recognized as one of effective solidification methods for concentrated boric acid wastes generated in PWR. Vitrification for low- and intermediate-level radioactive wastes has a large volume reduction and good durability for the final products. A feasibility study for the vitrification of concentrated boric acid wastes has been performed with developing the pre-treatment methods of powdered wastes, glass compositions using glass formulation and demonstration test. The pre-treatment method is pelletizing the powder type for stable feeding within cold crucible melter. The glass compositions should be developed considering molten glass are related with wastes reduction. High contents of sodium and boron within borate wastes give influence to waste loading. A variety of factors obtained from the demonstration test are reviewed, which is wastes feeding rate, off-gas characteristics on stack and glass characteristics of final products such as durability for implementing the wastes disposal requirement. The aim of this paper is to present the feasibility of vitrification and review the solidification method for concentrated boric acid wastes and obtain the physicochemical characteristics of solidified glass.

Key words : Vitrification, Glass Formulation, Concentrated Waste, Waste Solidification

요약

가압경수로 원전의 농축폐액건조설비에서 발생된 농축폐액 건조물을 유리화 하는 방안이 연구되어 왔다. 중저준위 방사성폐기물을 유리화할 경우 최종 생성물은 내구성이 우수하고 현저한 부피저감 효과의 장점을 가지고 있다. 붕산농축폐액에 대한 유리화 타당성 연구는 분말시료의 전처리 방법 개발, 유리조성 프로그램을 이용한 유리개발 및 실증시험으로 수행되었다. 분말시료에 대한 전처리 방안으로는 유리화설비에 투입하기 전에 고형성을 갖도록 펠렛화하는 것이다. 농축폐액 성분중 Na와 B의 함량 분포는 유리속에 용융되는 정도와 설비로부터의 폐기물 배출·처리에 영향을 주기 때문에 이를 고려하여 유리조성이 개발되어야 한다. 실증시험에서는 폐기물 투입률, 배기체 특성 및 최종 생성물인 유리고화체의 특성이 검토되

1) Corresponding Author. E-mail : cho@khnp.co.kr

었다. 본 연구는 부산농축폐액에 대한 유리고화체의 물리화학적 특성을 검토하고 유리화 타당성을 확인하는데 목적이 있다.

중심단어 : 유리화, 유리조성, 농축폐액, 폐기물 고화

I. 서론

최근 울진유리화설비(UVF : Ulchin Vitrification Facility) 상용운전을 시작으로 방사성폐기물 부피를 감소시키면서 처분 요건을 충족할 수 있는 폐기물 고화처리 기술의 일환으로 유리화(vitrification)에 대한 관심이 증대되고 있다. 현재 UVF에서는 가연성잡고체(DAW : dry active waste)와 저방사성폐수지를 유리화 하고 있다. 원전발생 폐기물을 드럼 발생량으로 볼 때, UVF에서 추가 처리 가능한 폐기물로는 부산농축폐액이 있다. 가압경수로(PWR) 발전소에서 발생하는 방사성폐액 중 상당량은 부산을 함유하고 있으며, 다양한 방법으로 고화하여 처리하고 있으나 향후 이들 폐기물에 대한 방사성폐기물처분장으로서의 인도시 처분요건을 만족시킬 필요가 있다. 지금까지 농축폐액 건조물은 시멘트, 파라핀, 폴리머 등의 결합제를 이용하여 고화처리 하고 있으나, 고화체에 따라 고형 생성물(solidity)의 물리화학적 특성에 차이를 보여주고 있다. 한국수력원자력(주)은 90년대말까지 시멘트를 이용한 고화(solidification)를 수행하였으나 폐기물 저장 효율과 드럼부식 등의 요인에 의해 파라핀 고화로 대체하여 왔다. 이와 병행하여 원자력발전기술원은 중·저준위방사성폐기물(LLW : low-intermediate level radioactive waste)의 저장과 처분요건 충족을 위해 유리화와 폴리머고화 연구를 수행하여 왔다[1,2].

유리화 기술은 일반적인 유리구조속에 유해한 물질들을 가두어 분자들간의 상호 화학적 결합을 이루도록 함으로써 외부로 방출되지 않고 격리시키는 기술이다. 따라서 유리화는 우수한 물리·화학적 내구성을 제공하게 되며, 폐기물의 높은 감용 효과도 얻을 수 있다[3]. 미국 VECTRA사는 원전발생 농축폐액 건조물 등을 유리화하기 위하여 세라믹 저온용융로 활용 및 폐기물투입 공정개발 연구를 수행하였다[4,5]. 미국, 프랑스 등은 고준위 액체폐기물 유리화를 위한 상용 유리화 설비를 운영하고 있으며 고준위 폐액에 대한 유리화기술 수준은 높은 편이나[6], 유도가열로를 이용한 부산농축폐액에 대한 유리화 연구 사례는 없다. 폐기물을 유리화하기 위해서는 먼저 폐기물 특성이 분석되어야 하며, 이에 따라 유리조성체(glass frit)와 유리고화체(base glass)가 개발된다. 폐기물을

유리화하기 위한 최적의 유리조성은 유리조성체 선정, 실험적 유리제조 및 특성 평가, 유리화 실증시험(demonstration test) 단계를 거쳐 결정된다. 유리화 대상 폐기물 내 무기물이 첨가제와 합해져서 유리화 공정과 유리고화체 품질을 만족하는 유리조성으로 만들어져야 하며, 분석된 폐기물의 무기물 조성을 근거로 적절한 첨가제 즉 유리조성체를 개발한다. 실증시험을 통해서 개발된 유리조성을 이용하여 폐기물 투입량을 얻게 되고 유리에 용융될 폐기물의 감용비를 확인할 수 있다. 이를 통해 개발된 폐기물 유리 고화체는 압축강도가 우수하며 침출특성이 양호한 장점을 가진다[7].

본 연구는 W1(가연성잡고체+저방사성폐수지) 폐기물과 부산농축폐액을 이용하여 각 폐기물에 대한 투입 모드를 개발하고, 부산폐기물을 단독으로 투입하는 경우의 유리조성체(BF : borate glass frit)와 유리고화체(BG : borate base glass) 개발 및 W1+부산 혼합폐기물을 투입하는 경우에 대한 유리조성체(W1BG : W1 and borate base glass)와 유리고화체(W1BF : W1 and borate glass frit)를 개발하며, 실증시험으로부터 얻은 생성 유리의 특성분석 등을 통해 부산농축폐액에 대한 유리화 타당성을 도출하는데 목적이 있다. 유리화 실증시험을 위해 시험 편의상 부산농축폐액 건조분말과 동일한 화학조성의 모의부산폐기물을 제조하였으며 투입량을 달리하여 시험하였다. 이로부터 PWR 원전에서 발생되고 있는 부산농축폐액에 대한 폐기물의 전처리 개발, 부산농축 폐기물용 유리조성체 개발 및 유리고화체의 특성분석을 통해 폐기물 유리화 감용률과 고품질 생성유리를 확인하고자 한다.

II. 실험

가. 유리조성 개발

부산농축폐액에 대한 유리조성체를 개발하기 위하여 폐기물 성분을 분석하였다. 개발되는 유리의 특성은 유리구성 성분에 얼마만큼의 무기물을 투입(waste loading) 하는냐에 따라 바뀌게 된다. 유리조성 개발에서 컴퓨터 코드에 입력하는 주요인자로는 산화물 조성비와 폐기물 투입률 등이며, 이를 이용하여 유리화 공정 측면에서 중요한 인자로 작용하는 점도와 전기전도도 값을 계산하게 된다. 저온용융로 운전은도

인 1,150 °C에서 점도는 10~100 poise를 유지하고 전기전도도가 0.1~1.0 S/cm 범위에 속하는지 평가하게 된다. 또한, 유리고화체의 품질 측면에서 화학적 견고성을 확인하기 위해 침출시험(PCT : product consistency test, ASTM C1285-02)을 수행하여 B, Na, Li, Si 원소에 대한 유리고화체의 침출률이 미국기준유리(SRL-EA : Savannah River Laboratory-Environmental Assessment)의 침출기준을 만족하는지 확인한다. 이와 같은 평가로부터 폐기물에 대한 적절한 수준의 감용비를 도출하게 되며 가장 최적의 폐기물 투입비와 감용비 효과분석을 통해 후보유리로 선정하게 된다. 선정된 후보유리는 유리화 공정과 유리고화체 품질에서 요구되는 특성들에 대해 실증시험으로 검증하게 된다.

붕산농축폐액에 적합한 유리고화체 조성은 전산코드(GlassForm 1.1)를 사용하여 물리·화학적 특성을 모사하였다. 유리조성개발 전산코드에 입력하는 기본 데이터인 대상 폐기물의 조성기를 이용하여 검증될 자료는 다음과 같다. 점도(viscosity : 10~100 poise), 전기전도도(electric conductivity : 0.1~1.0 S/cm), 산화·환원상태(redox state : 0.1 < Fe²⁺/Fe³⁺ < 0.5) 등 저온용융로 운전조건을 만족하는 유리조성 개발과 밀도(high density : > 2.5 g/cm³), 물리적 내구성(high compressive strength : > 500 psi), 상안정성 등 화학적으로 안정한 고화체 개발로 나누어진다. 코드입력 변수인 유리의 조성과 고화체내 함유량을 변화시켜 가면서 최종 유리고화체의 특성을 확인하게 된다. 유리조성체(용융유리)는 초기 용탕을 제조·유지하며 폐기물을 용융 시킨후 최종 발생하는 유리를 의미한다. 유리고화체(첨가유리)는 폐기물과 함께 투입되는 유리로 사용되는데, 용탕을 형성하고 있는 유리(유리조성체)에 용융될 때 폐기물 성분에서 용탕의 점도와 전기전도도 등의 운전변수가 변하기 때문에 이를 일정하게 유지시키기 위한 첨가물로서의 역할을 하는 유리를 의미한다. 유리조성체 및 유리고화체가 적합한지 아닌지에 대한 판단 기준은 다음과 같다. 용융상태의 유리고화체 및 유리조성체 점도기준 유지, 용융 유리의 전기전도도 기준 유지, 유리고화체의 침출률이 미국 표준유리 이하 만족, 고화체 내 폐기물 성분 함량이 감용비 측면에서의 적정값 유지 그리고 유리고화체 내 Si 함량 등이 있다.

용융상태에서 유리의 점도가 낮을 경우 용융 유리에 의한 점착물체들의 부식이 초래될 뿐만 아니라 내침출성이 낮아지게 되고, 점도가 높을 경우에는 유리와 폐기물간의 혼합이 용이하지 못하고 폐기물의 처리용량도 떨어지게 된다. 붕산농축폐액용 유리조성(glass formulation) 개발에서는 폐기물의 처리(loading)량을 높이기 위해 유리조성체의 점도 요건을

완화하여 개발하게 되며, 전기전도도는 유리 용융시 유도전류 가열식 저온로에 안정적인 주울효과(Joule's effect)를 발휘할 수 있는 요인이 된다. 일반적으로 용융 유리가 전기전도도의 적정 범위에서 벗어날 경우 안정적인 폐기물 용융 상태를 유지하기 위한 고주파발전기(HFG : high frequency generator)의 운전에 영향을 미치게 된다. 붕산농축폐액에 대한 유리조성은 붕산농축폐액 폐기물을 단독으로 유리화하는 경우(이하 "DBW")와 W1 (가연성잡고체와 저방사성수지를 5대1로 혼합한 폐기물) 폐기물과 붕산을 혼합하여 유리화하는 경우(이하 "W1B")에 대해 GlassForm 코드[8]를 이용하여 개발하였다. 점도와 전기전도도는 유리용탕과 폐기물을 안정적으로 혼합 및 용융을 유지하게 할 뿐만 아니라 고품질의 유리고화체를 만들 수 있는 주요 요인이 된다. 일반적인 고강도 붕규산 유리는 대부분이 SiO₂로 구성되어 있으며, 붕산농축폐액 폐기물의 경우 함유되어 있는 조성 가운데 대부분은 B₂O₃이며 SiO₂와 Na₂O 등이 소량으로 함유되어 있다. W1B 유리화의 경우에는 W1과 붕산폐기물의 발생량 무게비를 기준으로 4대 1로 고려하여 개발하였다. DBW 및 W1B 유리화를 대상으로 평가한 후보유리 조성은 Table 1과 같다. 표에서 각 후보유리에 대해 조성유리와 폐기물 혼합비를 고려하여 각 산화물 분포를 분석 하였다. 일반적으로 폐기물 투입율이 높을수록 감용비가 좋을 수 있으나 산화물 함량에 따라 유리용탕에 대한 운전 조건이 변하기 때문에 점도와 전기전도도를 고려하여 용융로 운전에 최적 조건의 폐기물 투입비를 분석한다. Table 2는 DBW 및 W1B 유리화에서 폐기물 투입에 대해 전산코드로 개발된 후보 유리의 물성 특성을 나타내고

Table 1. Compositions of candidate glass for DBW and W1B wastes.

Class	DBW			W1B	
	Content at WL of 25 wt%	Content at WL of 30 wt%	Content at WL of 35 wt%	Content at WL of 35 wt%	Content at WL of 40 wt%
SiO ₂	50,95	59,43	61,11	60,80	60,26
Al ₂ O ₃	17,35	18,16	21,50	20,22	21,01
Li ₂ O	5,96	10,11	14,14	12,32	12,82
Na ₂ O	8,47	6,14	2,25	3,91	3,93
MgO	5,68	1,84	-	1,32	0,42
K ₂ O	2,96	1,60	-	1,43	1,56
others	8,63	2,72	1,00	-	-

*) WL means waste loading

Table 2. Physical properties of candidate glass for concentrated boric acid waste.

Waste Loading		DBW of 25 wt%	DBW of 30 wt%	DBW of 35 wt%	W1B of 35 wt%	W1B of 35 wt%
		PCT* (g/m ²)	B	1,65±0,10	6,60±0,44	4,37±1,38
	Li	1,12±0,55	4,83±0,52	3,28±0,94	3,17±1,38	2,90±0,91
	Na	0,87±0,10	3,04±0,88	1,60±0,53	2,11±1,44	1,76±0,78
	Si	1,35±0,10	1,57±0,12	1,82±0,08	1,79±0,06	1,68±0,12
Viscosity (poise) †		10	6	6	7	8
Conductivity(S/m) †		34±4	48±6	61±2	54±4	50±3

†) 1,150°C at CCM (cold crucible melter)

*) The values were calculated by using GlassForm program.

있다. 표에서 점도와 전기전도도는 폐기물 투입률에 따라 달라지고 있다. 폐기물 투입량을 변화시켜 가면서 후보유리의 침출률을 분석한 결과 각 구성원소는 미국기준유리의 침출률 이하를 유지함을 확인하였다. Table 3은 봉산농축폐액을 유리화할 경우 구성산화물에 따른 유리특성[9]을 제시하였다.

나. 유리특성 시험

후보유리의 내침출성을 실험적으로 평가하기 위하여 화학약품(raw chemical)으로 유리 배치(batch)를 만들었다. 사용한 화학약품들은 98 % 이상 순도로서 제조회사들이 제공한 순도를 기준하여 혼합비를 조정하였다. 각 후보유리별 조성에 맞게 만들어진 화학약품 배치를 플라스틱 용기에서 골고루 섞은 후 점토 도가니(clay crucible)에 옮겨 담아 MoSi₂ 발열체 전기로를 이용하여 1,150 ℃에서 1시간 동안 가열한 다음 흑연몰드에 부어 유리고화체를 제조하였다. 유리조성체 및 유리고화체 각 2종(DBW, WIB)에 대하여 상기와 같은 방법으로 유리를 제조하였다. 제조절차는 Fig. 1과 같다. 유리를 제조한 목적은 조성체의 경우에는 용융 점도를 확인하고, 고화체의 경우에는 침출시험용으로 사용하기 위함이다. 코드

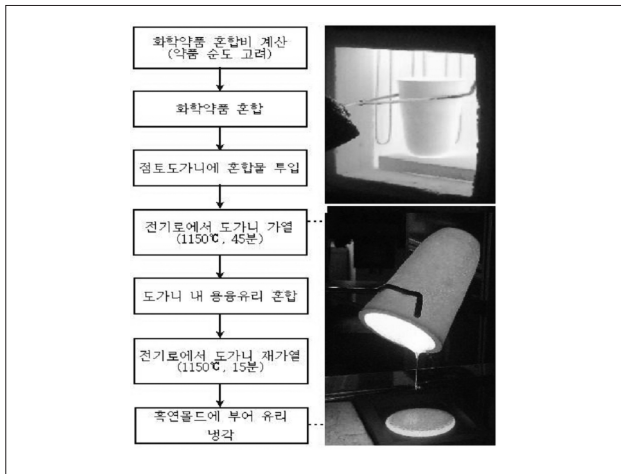


Fig. 1. Making process of candidate glass on laboratory

Table 3. Effects of waste glass on processing and product performance

Component	Processing	Product
SiO ₂	○ Increases viscosity → reduces waste solubility	○ Increases durability
B ₂ O ₃	○ Reduces viscosity → Increases wastes solubility	○ Low amounts increase, large amounts decrease durability
Na ₂ O	○ Reduces viscosity and resistivity → Increases waste solubility	○ Reduces durability
Li ₂ O	○ Same as Na ₂ O, but greater effect. → Increases tendency to devitrify.	○ Reduces durability, but less than Na ₂ O
CaO	○ Increases → reduces viscosity and waste solubility	○ Increases → reduces durability
Al ₂ O ₃	○ Increases viscosity → tendency to devitrify	○ Increases durability

에서 도출된 점도는 유리고화체가 조성체보다 낮은 것으로 나타났는데, 실제로 유리를 용융시켜 흑연 몰드에 부었을 때 유리고화체는 쉽게 흘러내려 용기에서 깨끗하게 배출되었다.

침출시험은 고화체의 안정성 및 균일성 등을 측정하기 위한 견고성 시험으로서 유리고화체내 원소들의 침출거동을 기준(benchmark) 유리와 비교하는데 이용된다. 본 연구에서는 봉산농축폐액의 유리화를 위한 두 가지 유리조성체에 대해 PCT를 수행하였다. 시험에 사용한 후보유리는 DBW 및 WIB 유리화용 유리조성체 이다. PCT를 수행하기 위해 유리고화체를 파쇄한 후 150 μm (100 mesh) 크기의 입도크기 분석용 체를 통과시키고 70 μm(200mesh) 크기의 체에서 걸러진 유리 6 g 정도를 취한 다음 스테인레스강(SUS 304L) 용기에 넣고 유리 무게의 10배에 해당하는 ASTM Type I (미국표준협회, 원자결합 등에 사용하는 초순수 등급) 탈이온수로 채운 후 밀봉하였다(Fig. 2). 이 경우 유리의 표면적과 침출수의 체적비는 2000 m⁻¹이다. 미리 90 ℃로 예열된 오븐에 넣고 7일이 지난 후 꺼내어 침출수 중 1 ml를 추출해 1 % HNO₃ 20 ml 용액이 담긴 바이알에 담아 분석하였다. 유리고화체로부터 침출되어 나온 원소들의 침출율은 기준유리와 비교하였다. 또한, 남아 있는 침출수는 실온으로 냉각시켜 즉시 pH를 측정하였다. 침출시험 후 녹아나온 성분들의 농도를 분석하기 위하여 유도결합 플라즈마분광(ICP-AES : inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) 및 유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS : inductively coupled plasma mass spectroscopy)을 이용하였다.

다. 실증시험

유리화 실증시험을 위해 저온용융로(CCM : cold crucible melter) 내부에 유리조성체를 장입 후 점화용 Ti-링을 놓고 그



Fig. 2. Stainless steel bottle and glass powder sample for PCT test

위에 다시 유리조성체를 추가 장입하였다. 원활한 폐기물 투입을 위해 폐기물 저장호퍼에 W1 폐기물을 시험 중 충분히 사용할 만큼 채웠으며, DBW 및 W1B 유리화용 유리고화체를 투입량별로 준비하였다. DBW 및 W1B 유리화 폐기물과 유리조성용 유리프릿(frit)에 대한 투입비는 유기물 변환율과 산화물 전환율을 고려하여 계산하였다. DBW 유리화 시험에서 유리조성체는 유리고화체와 폐기물 무기성분 투입 비율을 산화물 조성에 따라 약 2배로 하여 유리프릿 양을 정하였다. W1B 유리화의 경우 W1 폐기물과 봉산폐기물 비를 산화물 조성과 무기물 함량에 따라 정하였다. DBW 및 W1B 유리화 시험에서 점화를 위해 유리조성체를 사용하였다. DBW 유리화 시험에서 폐기물 투입운전 조건은 폐기물과 조성용 유리를 3대 1 비율로 일정하게 증가시켰으며, W1B 유리화 시험에서 폐기물 투입운전은 W1 과 봉산 폐기물의 투입비율(6대 1)을 변경하면서 그에 적합한 비율의 유리조성용 유리프릿을 투입하였다. 봉산농축폐액 유리화 실증시험에 대한 주요 운전 조건은 Table 4와 같다.

III. 결과 및 고찰

가. 유리조성 개발

봉산농축폐액 유리화를 위한 2종의 유리조성체와 유리고화체를 각각 개발하였다. 각 유리는 봉산농축폐기물을 단독으로 투입하여 유리화 하는 경우(DBW)와 W1 폐기물과 봉산농축폐기물을 혼합하여 유리화하는 경우(W1B)로 고려하여 개발하였다. 봉산농축폐기물 내 무기물 함량을 기준으로 유리고화체 내에 처리(loading) 할 수 있는 폐기물 양을 시험한 결과, 단독 유리화의 경우 35% 정도이고 W1 폐기물과 4대1 비율로 혼합 유리화할 경우에는 40 %까지 나타났다. Table 5 는 개발된 후보 유리의 조성을 보여주고 있다. SiO₂와 Al₂O₃, Li₂O의 경우 단독 및 혼합유리화 조성체 및 고화체 유리에 대한 조성분포는 큰 차이가 없음을 볼 수 있다. 용융 상태에서의 점도와 전기전도도에 영향을 주는 Na₂O 등의 일부 산화물의 경우 조성분포에 차이를 보여주고 있다.

Table 4. Operation terms for demonstration experiment of concentrated boric acid waste Class DBW W1B Feeding Main Operational Parameters

	Class	DBW	W1B
Feeding	Loading Glass/Weight(kg)	BG/70	BG/70
	Waste Loading(kg/h)	60(B)	18(W1)+15(B)
Main Operational Parameters	Bubbling Pressure(bar)	1.5~2.0	
	Bubbling Flow(Nm ³ /h)	0.5~1.0	
	Molten Glass Height(cm)	18~20 (Max. 20)	
	Operation Temperature(°C)	1,150±30	
	Cold Cap Area(%)	60~80	

나. 후보유리 특성시험

유리화 공정 중 발생한 유리고화체는 처분장 환경에서 물리·화학 및 방사선적 관점에서 안정해야 한다. 다른 많은 재료 가운데서도 유리가 방사성폐기물의 처리 매질로 선정된 가장 큰 이유는 방사성 물질을 환경에 누출시키지 않고 장기간 보존하는 화학적 견고성이 뛰어나기 때문이다. 따라서 봉산농축폐액 폐기물용으로 개발한 유리 조성을 국제적으로 인 증된 침출시험법을 이용하여 시험을 수행하고 유리고화체의 화학적 안정성을 평가하였다. 실험적으로 모의 제조한 유리 고화체의 침출성은 기준유리(SRL-EA) 보다 수십 배 이상 낮은 것으로 나타났다. 후보유리의 침출수 pH는 9.7~9.8로 나타났다. 유리고화체 2종에 대한 침출시험 결과는 Table 6과 같다. 유리고화체내에 존재하는 Si, B, Na, Li 원소에 대한 침출률은 네 원소 모두 0.5 g/m² 이하임을 알 수 있다. 실리콘(Si)의 경우 기준 유리의 약 0.5 %, 붕소(B)의 경우 약 4 % 이하, 나트륨(Na)의 경우 2 % 이하, 리튬(Li)의 경우 약 6 % 정도의 침출률을 보였다. 유리고화체에 대한 각 원소별 침출율은 기준유리에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다. 따라서 본 연구로부터 개발된 유리조성을 이용하여 유리고화체를 생산할 경우 침출율이 양호한 폐기물 유리고화체를 생성할 수 있다.

다. 실증시험

모의봉산 폐기물 유리화 시험은 각 투입 모드별 폐기물량

Table 5. Compositions of developed candidate glass

Oxide Compound	DBW(wt%)		W1B(wt%)	
	BF	BG	W1BF	W1BG
Li ₂ O	14.42	9.39	12.87	7.73
B ₂ O ₃	-	29.76	-	27.24
Na ₂ O	1.92	6.09	4.46	7.64
MgO	-	0.04	0.98	1.12
Al ₂ O ₃	21.04	13.68	21.29	13.62
SiO ₂	59.62	38.79	57.43	38.30
K ₂ O	-	0.14	-	0.50
CaO	-	0.11	0.99	1.80
ZrO ₂	3.00	1.95	1.98	1.19
Fe ₂ O ₃	-	0.02	-	0.42
others	-	0.03	-	0.44
Sum	100	100	100	100

Table 6. Comparison of reaching test results for candidate glass and standard glass

Class	BG	W1BG	SRL-EA
Experimental Duration(day)	7	7	-
Oven Temperature(°C)	90	90	-
Sample Size(mesh)	100~200	100~200	-
Sample/Demineralized Water Weight(g/ml)	5 / 50	5 / 50	-
Leachate(pH)	9.75	9.82	-
Si Leach Rate (g/m ²)	0.01	0.01	< 2.24
B Leach Rate (g/m ²)	0.46	0.22	< 9.94
Na Leach Rate (g/m ²)	0.12	0.13	< 7.43
Li Leach Rate (g/m ²)	0.39	0.21	< 4.93

을 달리하여 투입하였으며, DBW 유리화 운전모드는 다음과 같다. 폐기물에 대한 CCM 운전온도는 1,140~1,160 ℃, CCM 내부 부압은 -40 mmH₂O로 유지하고 폐기물 투입속도를 10분당 10 kg 이상으로 유지하였다. 단독폐기물 시험 운전중 최적 조건 도출을 위해 봉산 10 kg/hr 및 유리프릿 13.2 kg/hr을 주기적으로 투입하였으며 이 경우에 대한 배출은 20.3 kg/hr로 유지하였다. W1B 유리화에 대한 운전모드는 CCM 운전온도를 1,140~1,155 ℃ 내외로 유지하고 CCM 내부 부압은 -40 mmH₂O 유지하면서 혼합폐기물 투입속도를 W1 폐기물 10 kg/hr에 봉산농축폐액 폐기물량을 달리하면서 시험을 수행하였다. 혼합 폐기물 시험 운전중 배기체, 부압 등의 운전조건 안정성 확인을 위해 W1 18 kg/hr, 봉산 9.4 kg/hr 및 유리프릿 11.5 kg/hr을 주기적으로 투입하였다. 이 경우 배출량은 19.2 kg/hr 조정하였다.

① 초기점화

70 kg의 BG가 장전된 상태에서 CCM 바닥으로부터 160 mm에 Ti-링(160 g)을 설치하여 고주파발생기(HFG : high frequency generator)를 기동하였다. HFG의 출력은 60 kw로부터 시작하여 약 10분에 20 kw 증가시켜 80 kw에서 Ti-링 ignition을 시작하였으며, 150 kw에서 약 10분 정도 출력을 일정하게 유지한 후 CCM 내부 상태에 따라 점화도가 지속되도록 출력을 조절하였다. 기동 후 50분부터 CCM 하부로부터 80 mm 높이에 설치된 열전대(thermal couple)의 온도가 거의 동시에 증가하여 이후 약 20분 경과 후 1,100 ℃ 이상에 도달하였는데 열전대 위치의 두 지점 유리온도는 거의 일치된 상태로 증가하였다. CCM 내부 상태는 점화직후 Ti-링이 놓여진 위치 주변을 중심으로 동심원으로 유리가 부풀어 올랐으나, 중심 부분의 유리는 녹지 않은 상태로 상당기간 유지되었다. HFG 기동 후 약 60분경 Ti-링 산화를 촉진하기 위하여 버블러에 산소를 공급하기 시작하였으며, 기동 후 1시간 이상 지난 후 CCM 내부에서 산소가 유리 표면으로 나오는 것이 육안으로 관측되었고, 관측 결과 버블링 되어 나오는 산소의 크기가 작게 보여 유리 점도가 높은 것으로 판단되었다. 이 때는 부풀어 있던 유리가 전체적으로 평평해진 상태로 용융되었다. HFG 운전은 충전된 유리가 충분히 용융되어 안정된 유리 용탕이 생성될 수 있도록 CCM 내부 상황에 따라 출력을 제어하여 운전하였다.

② 점화특성

DBW 및 W1B 유리화 시험은 고점도 base 유리인 유리조성체를 사용하여 유리 무게 및 점화 운전방법을 유사하게 조정하여 수행하였다. Ti-링은 ~80 kW의 출력에서 안정적으로 점화되었으며, 점화시 부분적인 전압강하(평균 55 V)와

전류상승(평균 95 A)이 발생하였다. 또한 최초 점화 후 10분 이내에 CCM 바닥으로부터 100 mm에 설치된 열전대가 Ti-링 점화열에 의하여 평균온도 80 ℃를 기점으로 온도가 급격히 상승하는 온도천이 현상을 보여주었으며, 최고 온도는 HFG 기동 후 약 50분 이후에 1,000 ℃이상의 값을 가지는 것으로 나타났다. CCM 내부 상태는 점화 직후, 모든 시험에서 Ti-링이 놓여진 위치 주변을 중심으로 동심원으로 유리가 부풀어 오르고 중심 부분의 유리는 녹지 않은 상태로 일정시간 유지되는 현상을 보였으며, 육안관측 결과 유리 점도가 높은 것으로 판단되었다. Fig. 3에는 HFG 기동 후 고온필터(HTF : high temperature filter) 차압 및 온도 특성 곡선을 도시하였다. 그림에서 중간까지의 영역은 HFG 기동 이후 약 900분 동안 DBW 유리화 운전을 보여주고 있다. DBW 유리화 시험의 경우 폐기물 투입량은 운전모드별 시간에 따라 증가시켰으며 이에 따라 HTF 온도가 일정하게 증가하였다. 차압과 유량은 DBW 유리화 운전 동안 일정하게 유지함을 확인하였다. W1B 유리화 투입모드에서는 폐기물 투입량 증가에 따른 운전변수 변동으로 차압 및 온도 그리고 유량폭이 DBW 유리화 시험에 비해 높게 나타났다.

③ 용융특성

X-선회절(X-ray diffractometer : Siemens/D5000, copper K α source)를 사용 분석결과 봉산시료에는 3가지 착화합물이 존재하며 폐액 건조시 대표적으로 붕소 및 나트륨 산화물이 수분과 착화합물을 형성하기 시작하여 붕사(Na₂B₄O₇ · 10H₂O) 등으로 석출된다고 추측할 수 있다. 또한 봉산농축폐액 건조물에 의해 최종 유리 조성이 어떻게 변화할지를 예측하기 위해서는 봉산시료에 어느 정도의 수분이 함유되어 있

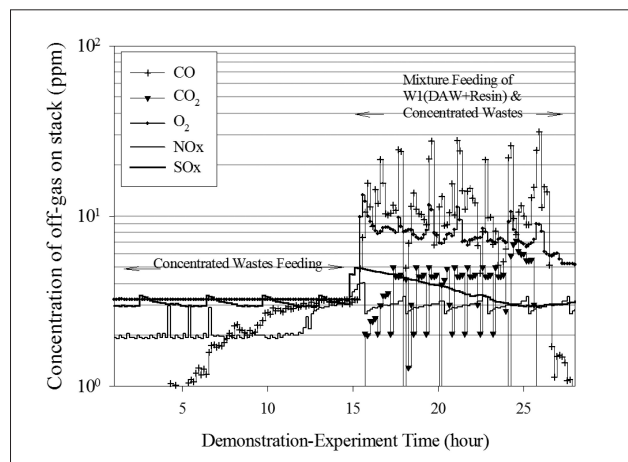


Fig. 3. Characteristic curve for HTF differential pressure and temperature appeared from vitrification demonstration test of single/mixing wastes loading using concentrated boric acid and DAW+boric acid wastes.

는지를 알아야 한다. 시료에 흡수되어 있는 수분의 양과 붕소 화합물과 수화물을 이루고 있는 결정수의 양을 측정된 결과 약 25 wt.%로 나타났다. 즉 1회 시험 기간 중 10 kg 정도의 시료가 투입되면 이 중 약 2.5 kg은 수증기가 되어 배기체로 유입되고 나머지는 배기체로 휘발되지 않는 것만이 유리 조성에 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

④ 배기체 발생특성

실증시험 기간동안 측정된 stack에서의 발생기체 농도 특성은 Fig. 4와 같다. 붕산농축폐기물 유리화 실증시험에서 발생된 배기체 SOx, CO 등은 기준치(SOx : 100 ppm, NOx : 150 ppm, CO : 300 ppm 등)에 비해 낮게 나타났으며 배기체 온도는 DBW 및 W1B 유리화 시험 모두 50 ℃ 이내로 나타났다. 배기팬 전단의 DeNOx 및 stack 에서의 NOx, SOx는 나타나지 않았고, CO 및 CO₂의 값은 낮게 유지되고 있음을 확인하였다. 최초 폐기물 투입전 후단연소기(PCC : post combustion chamber) 기동시와 최종 폐기물 배출 후에는 배기체 농도가 운전 중일 때에 비해 일시적으로 높게 나타나는 경향을 보였다.

⑤ 생성유리 특성

실증시험에서 배출된 유리 시료를 채취하여 유도결합 플라즈마분광(ICP-AES : inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) 및 주사전자현미경(SEM-EDS : scanning electron microscopes-Energy dispersive x-ray spectrometer) 분석을 수행하였다. Fig. 5는 붕산농축폐액 유리화 실증시험에서 최종 생성된 유리고화체 시료에 대한 SEM 분석 이미지를 나타내고 있으며 Table 7은 ICP-AES 분석 결과를 보여주고 있다. 여기서 B₂O₃가 약 20~40% 정도 그리고 SiO₂가 33~47% 기타 Li₂O 및 Al₂O₃가 각각 10% 내외를 함유하고 있음을 보여주고 있다. Al과 Li 산화물 함량은 폐기물용융에 따른 용탕의 전기전도도를 향상시키면서 용탕의 점도를 유지시켜 주는 인자로서 실증시험 동안 안정적인 용탕 유지와 원활한 배출 결과를 얻을 수 있었다. 유리고화체 분석결과 혼합폐기물에 의한 유리 조성에서 산화붕소의 함량이 단독폐기물 유리 보다 30 % 정도 더 높게 나타났다. 따라서 혼합폐기물로 유리화 할 경우 W1 폐기물과 동시에 투입하는 붕산 투입량이 2kg/10분에서 최적의 운전조건이 되며

Table 7. Results of ICP-AES Analysis for glass final product.

Component	DBW(wt%)	W1B(wt%)
B ₂ O ₃	25.2±1.2*	38.3±1.8
Na ₂ O	7.5±0.4	9.5±0.1
SiO ₂	44.8±0.4	33.3±1.2
Li ₂ O	9.3±0.4	7.2±0.5
Al ₂ O ₃	11.8±1.1	10.5±0.5
Others	1.4±0.1	1.2±0.1

*) a±b : a is average and b is std.

최대 5kg/10분이 가능한 것으로 나타났다. DBW 유리화의 경우, 일반적인 붕규산 유리(SiO₂와 B₂O₃가 70%이상[10])의 함량과 유사한 비율로 나타났으며 붕산폐기물을 유리화 할 경우 고품질의 유리가 생성됨을 확인하였다.

IV. 결론

유리 조성체의 용융 점도와 고화체 침출시험을 위해 붕산농축폐기물용 유리조성체 및 유리고화체 유리를 제조하였다. 각 유리는 붕산농축폐액 단독 유리화할 경우와 W1+붕산농축폐액 혼합 유리화 경우를 고려하여 개발한 것이다. 개발된 유리조성을 이용하여 실험적으로 모의 제조한 유리고화체의 침출성은 기준유리(SRL-EA) 보다 수십 배 이상 낮은 것으로

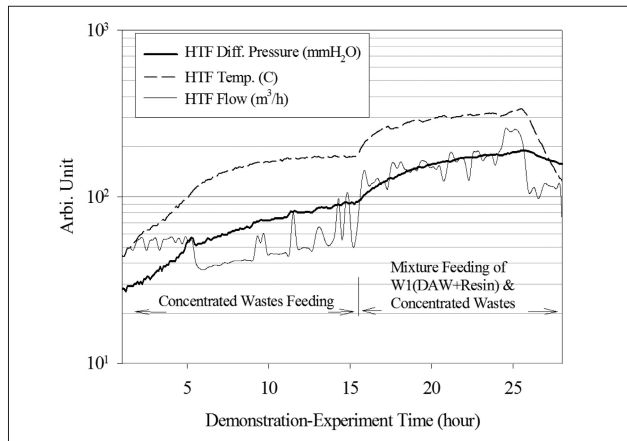


Fig. 4. Distribution of off-gas concentration in stack

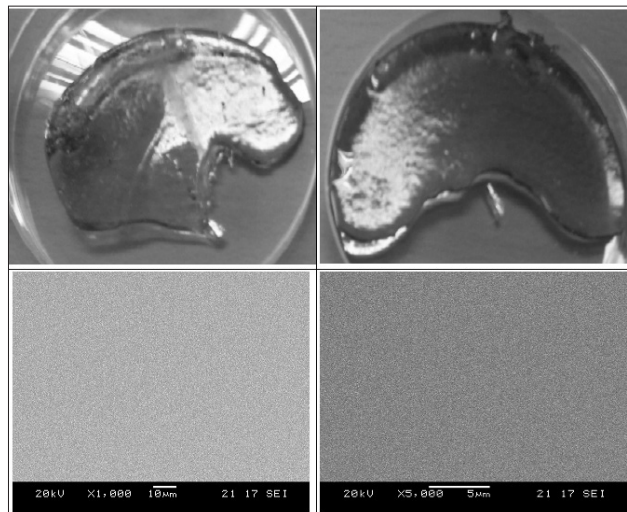


Fig. 5. Results of SEM analysis for glass final products. The left glass is produced from singleness vitrification of boric acid waste and the right glass is obtained from mixing vitrification of W1 and boric acid waste.

나타났으며, 개발된 유리 조성의 침출시험 결과 유리고화체의 내구성이 우수하며 화학적 안정성을 유지하고 있는 것으로 나타났다. 특히, W1 폐기물과 봉산농축폐기물의 혼합 유리화 실증시험을 통해 최적 폐기물 혼합비를 결정하고, 해당 혼합폐기물에 대한 유리조성을 분석하여 유리조성체 및 고화체의 조성을 확인하였다. 봉산농축폐액 건조물 내 무기물 함량을 기준으로 볼 때 봉산 단독 유리화의 경우 폐기물 loading량은 35 wt%, W1 폐기물과 4대1의 비율로 유리화할 경우에는 혼합폐기물 40 wt%까지 유리고화체 내에 loading 할 수 있는 것으로 나타났다. 봉산농축폐액을 유리화 할 경우 최적 투입 조건은 봉산 1에 조성체 및 고화체용 유리 1.3이 적정한 것으로 나타났다. 실증시험에서 봉산폐기물 1드럼 (200리터 기준)을 유리화 한 결과 생성된 유리고화체는 0.5 드럼으로 나타났다. 또한 폐기물 투입 및 배출은 원활하게 이루어졌으며, 폐기물 투입시 CCM 내부 유량에 의한 비산의 영향이 없음을 확인하였다.

참고문헌

[1] 김천우, 김지연, 최종락, 지평국, 박종길, 신상운, 하중현, 송명재, "방사성폐기물 유리화공정 및 유리고화체 특성", 방사성폐기물학회지, Vol.2(3), p165-174 및 p175-180 (2004).

[2] 양호연, 김주열, "폐액증발기 농축폐액 폴리머고화 타당성 연구", 방사성폐기물학회지, Vol.5(4), p297-308 (2007).

[3] J. K. Park and M. J. Song, Waste Management Vol.18, p157-167 (1998).

[4] Technical Report "Polymer Solidification National Program", BNL-48921 Report (1993)

[5] Technical Report "Waste Vitrification Systems Lessons Learned", DOE Report, p21-33 (1999)

[6] W. Baehr, "Industrial Vitrification Processes for High-Level Liquid Waste Solutions", IAEA Bulletin p43-46 (1989) ; CEA(<http://www.cea.fr/var>), IRSS(<http://www.irss-usa.org>)

[7] 신상운, 박윤규, 지평국, 오형모, 조현제, 김득만, "봉산 농축폐액 유리화 타당성 연구보고서", TR-E08NS27-S2009-85 (2009)

[8] K. Vinjamuri, S. T. Wood, L. O. Nelson, GlassForm-Version 1.1 : An Algorithm for Generating Preliminary Glass Formulations for

Waste Streams, INEEL/EXT-98-00269, August (2000).

[9] M. J. Plodinec, G. G. Wicks and N. E. Bibler, An Assessment of Savannah River Borosilicate Glass in the Repository Environment", DP-1629 (1982).

[10] Henry D. Schreiber et. al., American Ceramic Society, Vol.70(No.8), p581-594 (1987)