

배기계통 내부 침적물의 화학분석 및 평가

Chemical Analysis and Evaluation of Deposit inside Off-gas Treatment System

박승철 김제형 김천우 양경화 박병철 황태원 신상운

한수원(주) 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

중·저준위 방사성폐기물 유리화공정의 배기체 처리계통에 침적된 물질을 화학적으로 분석하고 배기계통 내의 침적물에 대한 장기적 거동을 평가하였다. 고온필터 후단에서 배기체 흐름에 응축 튜브를 삽입하여 그 표면의 침적 물질을 시료로 채취하였다. 이때 고온필터의 운전 온도는 약 100~300°C 범위였다. 시료채취 결과 응축튜브 표면의 침적물은 초기 용융유리 및 폐기물의 조성 그리고 시료채취 위치에 따라 그 모양 및 색깔이 다른 것을 알 수 있었다. 침적물에 대한 화학분석 결과 공통적으로 붕소(B), 염소(Cl), 황(S) 등이 주요 구성원소 나타났으며, 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr)도 일부 분석되었다. 이 중에서 붕소는 유리 조성체의 일부가 휘발한 것이며, 염소 및 황은 폐기물로부터 발생한 것으로 나타났다. 그리고 나머지는 응축튜브 자체의 부식물로 나타났다. 그러나 세슘(Cs)과 유리물질 구성물 중 나트륨(Na)은 분석되지 않았다. 결론적으로, 침적물은 단기적으로는 고온필터 조직에 고착성으로 침적되어 필터 수명에 부정적인 영향을 주며, 장기적으로는 배기공정의 보온이 취약한 부분에 침적되어 공정의 부식과 막힘 등을 유발하여, 공정의 안전성을 저해하는 것으로 나타났다.

Abstract

Deposit inside the off-gas treatment system of the low- and intermediate-level radioactive waste vitrification process was chemically analyzed and its long-term behavior in the off-gas treatment system was evaluated as well. To collect the deposit samples, the condensing tube was inserted to off-gas stream at the outlet of high temperature filter. During sampling, operating temperature of high temperature filter was ranged between 100 and 300°C. The shape and color of each deposit were varied depending on the glass type, the waste composition, and the sampling locations. Boron(B), chloride(Cl), and sulfur(S) were analyzed as the major elements of the deposits. And oxide form of iron(Fe), nickel(Ni), and chromium(Cr) were analyzed also. It is understood that the major atomic compounds were originated from the glass and the wastes but the minors were from the corrosion of the condensing tube. However, cesium(Cs), the loaded mineral on the wastes, and sodium(Na), the volatile component of glass, were not found in the deposit. In conclusion, the fixed deposit inside filters and other equipment causes plugging, corrosion of the off-gas system and, finally, reduces the performance and life cycle of whole process.

1. 서 론

유도가열식용융로(CCM)를 이용하여 중·저준위방사성폐기물을 유리화할 경우 기존 처리방법에 비해 감용효과 및 고화체 건전성 면에서 뛰어난 장점이 있다. 또한 유리화 공정은 순수 산소를 이용하여 폐기물을 처리하기 때문에 발생하는 배기체(off-gas)의 양이 적어서 간편한 장치로도 효과적인 처리를 할 수 있다. Fig. 1은 원자력환경기술원이 개발하여 중·저준위 가연성 방사성폐기물을 대상으로 시험중인 유리화실증시설의 배기체처리공정흐름도를 나타내고 있다.

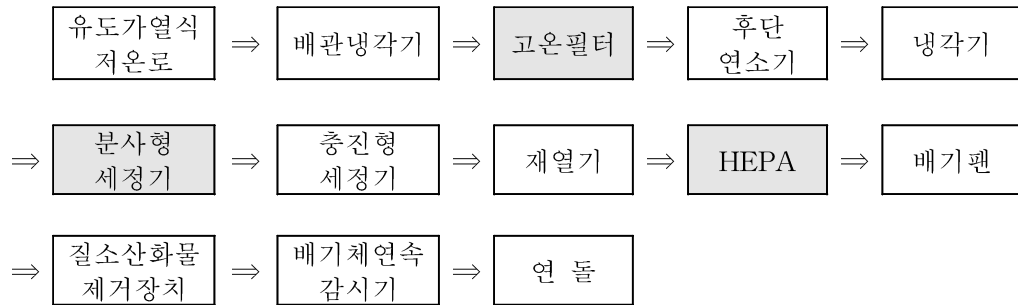


Fig. 1 Off-gas Treatment Process of Vitrification Pilot Plant at NETEC

중·저준위 방사성폐기물 유리화 공정은 상대적으로 높은 온도에서 운전되기 때문에 일반 소각공정에 비해 미세입자 발생비율이 클 가능성이 있다. 따라서, 방사능에 의한 2차적인 공정 오염을 줄이기 위해서는 가능하면 배기공정의 초기단계에서 높은 효율의 미세입자 제거기술이 요구된다. 원자력환경기술원의 중·저준위 방사성폐기물 유리화실증시설의 유리화시험중 배출되는 입자는 2~3단계의 입자제거 공정을 거치며 제거된다. 그 중에서도 고온필터가 가장 주요한 입자제거 역할을 수행하며 그 운전방법도 복잡하다. Fig. 2의 (a)는 유리화실증시설의 고온필터 공정의 개요도이며, (b)는 이 고온필터 내부에 장착하여 실제 사용중인 고온필터 elements의 사진이다.

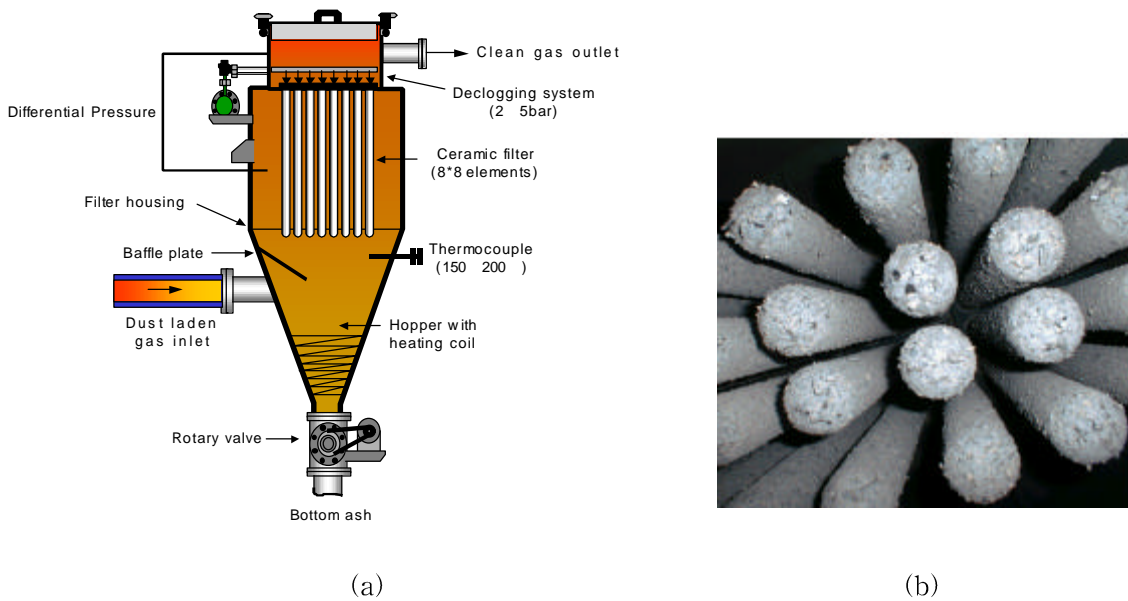


Fig. 2 Schematic Diagram of HTF(a) and Filter Elements inside HTF(b)

고온필터의 먼지제거 특성은 입자 차단층(barrier)과 먼지의 관성충돌, 직접차단, 확산, 전기적 끌림 등의 작용으로 설명되며, 고온필터의 입자 차단은 먼지층(dust cake), pre-coating층, 고온필터 매질 등 다단계의 층에 의해 이루어진다. 폐기물을 처리하는 과정에서 발생하는 먼지는 고온필터 표면에서 차단된 먼지는 고온필터 표면에서 먼지층(dust cake)을 형성하며, 이 먼지층은 일정 주기마다 제거한다. 입자제거 결과 고온필터 하단 드림에 수집되는 먼지는 간단한 입자화 과정을 거쳐 다시 유도가열식 용융로로 투입하여 처리한다. 유리화시험을 수행하면서 먼지제거공정의 성능분석을 위해 해당 공정 전후단에서 먼지의 농도 및 먼지크기 분포의 측정을 수행할 때 미국 EPA Method 5에 따른 표준방법을 사용하였다. 고온필터 전후에서 먼지크기분포를 분진분리채취기(cascade impactor)를 이용하여 입자크기 분포를 측정한 결과 배기체 중 먼지는 시험조건에 따라 다양한 입자 분포를 보였다. 그럼에도 불구하고 대부분의 유리화시험에서 고온필터의 총괄적인 먼지제거효율은 99.9% 이상인 것으로 나타났다.

그러나, 최근 몇 회의 유리화시험에서 고온필터 후단에서 무기계통 물질로 보이는 침적물이 발견되었으며 고온필터의 성능도 설계성능에 미치지 못하였다. 아울러 고온필터 전후에 걸리는 차압의 base line도 시험시간이 경과함에 따라 일정한 값에 수렴하여 평형상태(steady state)에 도달하지 못하고 지속적으로 상승하는 경향이 있었다. 참고로, 이 때 고온필터 전후의 배기체 온도는 100~300°C 범위로서 다른 시험과 유사한 조건에서 운전되었다.

따라서 본 논문에서는 고온필터가 비교적 낮은 운전 온도범위(100~300°C)에서 고온필터를 통과하는 물질의 화학적 성분을 분석하고, 이 물질이 배기공정에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 우선, 기존 배관의 불순물이 섞이지 않은 순수한 응축물을 시료로 얻기 위해 응축시료용 응축튜브를 제작하여 고온필터 후단에 여러 곳에 설치하여 침적 시료를 채취하였다. 이때 응축튜브 내부에는 냉각수를 순환시켰다. 응축튜브에서 채취한 시료는 SEM-EDS 및 XRD를 이용하여 정성분석을 우선 수행한 다음 ICP-AES/MS 및 IC 등을 이용하여 정량분석을 수행하였다. 이 분석결과를 바탕으로 이 물질이 장기적인 공정성능에 미치는 영향 및 그 저감방안을 살펴보았다.

2. 실험 및 방법

2.1 모의 폐기물

고온필터후단에서 시료를 채취한 시험에 사용한 모의폐기물은 폐수지(spent resin), 제올라이트(zeolite) 및 잡고체(DAW)를 혼합한 가연성혼합폐기물이었다. 여기서, 잡고체는 원전에서 발생하는 잡고체폐기물의 평균조성의 것으로 분쇄기를 통하여 잘게 파쇄하였고, 폐수지는 원전의 방사성 폐기물처리계통에서 발생하는 조성을 기준으로 세슘(Cs)을 흡착하였다. 폐기물 투입량 및 이 세가지 폐기물의 조성은 그때 마다 다르게 조정하였다. Table 1에 본 시험에 사용한 각 모의폐기물의 조성을 나타내었다.

Table 1. Waste Feed Rate and Waste Condition

	Waste Composition	Remark
Resin	(Cation) C:79.4% H:9.2% O:6.0% N:5.4% S:0% (Anion) C:58.5% H:4.87% O:22.0% N:0% S:14.6%	
Zeolite	SiO ₂ :68.2% Al ₂ O ₃ :16.6% CaO:5.1% Na ₂ O:2.4% K ₂ O:2.5% Fe ₂ O ₃ :2.9%	
DAW	C:62.8% H:9.5% O:25.9% N:0.03% S:0.08% Cl: 0%	PVC free

2.2 유리 조성

모의폐기물을 유리화하기 사용한 유리는 환경기술원이 자체 개발한 유리조성(glass formulation)을 사용하였으며, Table 2에 사용한 유리의 대략적인 조성을 나타내었다. 유리용융로에 폐기물 투입시 유리용탕 온도는 1100~1200℃로 유지하였다.

Table 2. Used Glass Composition

SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	VO ₂	Li ₂ O	Others
43.14%	17.57%	12.30%	9.97%	4.82%	2.12%	1.78%	1.63%	1.26%	1.24%	TiO ₂ , ZrO ₂ etc

2.3 고온필터

유리화실증시설의 고온필터는 고온 및 부식성가스 분위기에서 내구성이 큰 ceramic candle type의 고온필터를 사용하였다. 이 필터 최대 사용온도는 약 900℃이나, 실제 시험시 고온필터 전후 배기체의 온도는 100~300℃ 범위였다. 사용전 고온필터(virgin filter)의 재질은 SiO₂(50%), Al₂O₃(44%) 및 유기성고착제(6%)로 섬유형태로 소결되어서 백 케이스가 없이도 그 형태를 유지할 수 있다. 튜브시트에 지지되고 있는 세라믹 필터는 세라믹 가스켓과 평형 고정틀로 밀봉하였다. 필터 표면에 형성되는 먼지층을 제거하는 방식은 필터 상부에서 배기체흐름의 역방향으로 air pulse(4~7 bar)를 주어서 세정(cleaning)하는 방법을 사용하였다. 이때 고온필터의 세정주기는 일정시간 간격을 기준으로 설정하여 운전하였다. 분진은 고온필터 하단 호퍼에 쌓인 먼지는 재분산을 막기 위해 로타리 밸브를 통해 바로 제거하였다. 필터 element 하나의 규격은 1000mm(L)×60mm(OD)×40mm(ID)로 element 한개의 여과면적은 0.19m²이다. 필터 element는 4열×8행(32개)로 배치하였는데, 가스와 여과면적의 비율인 G/C ratio를 고려하여 필터 수를 결정하였다.

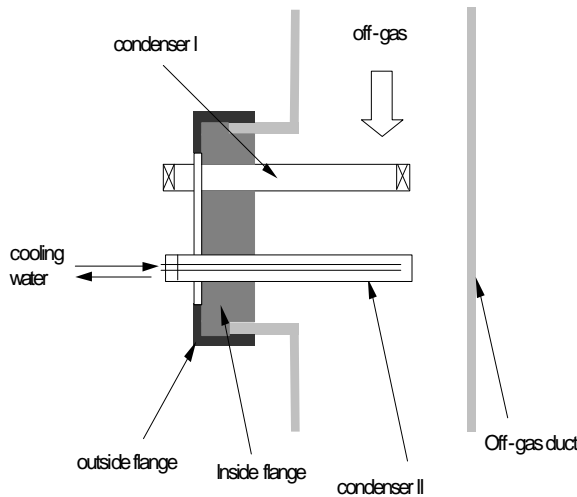


Fig. 3 Condenser and Supporting Flange

장착된 모습을 나타내었다.

2.4 시료채취 장치

고온필터를 통과한 무기물질만을 선별적으로 포집하기 위해서 고온필터 후단의 시료채취구에 장착할 수 있는 응축튜브(condensing tube)를 제작하였다. 응축튜브의 재질은 배기체 배관과 동일하게 SUS316으로 하고, 규격은 20mm(OD)×30mm(L)로 하였다. 시료를 채취하는 동안 가능한 배기체의 조성이 변질되지 않도록 응축튜브를 배기체 흐름의 중심부에 이르도록 하고 이를 지지할 수 있는 플랜지를 설치하였다. 두 개의 응축튜브는 선택적으로 내부에 냉각수를 순환할 수 있도록 하였다. 또한 응축튜브 내부로는 냉각수를 순환하도록 설계하였다. Fig. 3에 플랜지에 응축용 응축튜브가

3. 시험 결과 및 토의

고온필터를 통과하는 물질의 성분을 분석하기 위해 최근 시험에서 수집한 시료를 Table 3에 나타내었다. 이들 시료의 채취와 관련된 시험은 연소상태, 배기체 유량, 온도, 차압 그리고 유해가스 농도 등 측면에서 정상적인 시험이었다. 시료들은 고온필터 이후 배기체처리 공정 여러 곳에

서 채취하였으나, 여기에는 고온필터 후단에서 채취한 시료만을 나타내었다.

Table 3. Sample Name and Test conditions

Sample Name	Waste	Glass Bath	Sampling Method	Remarks
R24-SP2-1	resin(RWB)	CE+ Nepheline	flange & probe	bright yellow
MR02-SP2-1	resin(RWB)+zeolite	CE+ Nepheline	flange & probe	bright yellow
W1-02-SP2-1	W1 waste	AG8W2	condenser	black & green
W2-01-SP2-2	W2 waste	AG8W2	condenser	white

Note) W1 waste : RWB resin + zeolite + DAW

W2 waste : RWB resin + CVCS resin + zeolite + DAW

시료채취 결과 침적물의 성상은 시험에 사용한 유리성분, 폐기물 종류, 고온필터 운전변수 그리고 시료채취 위치에 따라 형상과 색깔이 조금씩 다르게 나타났다. 고온필터 후단에서 채취한 응축물 시료의 화학분석을 위해 우선 SEM-EDS 및 XRD 분석을 통해 주요 성분 및 화합물 형태를 분석하였다. 다음으로 ICP-AES/MS, IC 등을 이용하여 원소 각각의 함량을 분석하였다.

3.1 플랜지 응축 물질 분석결과

Fig. 4는 폐수지를 대상으로 수행하였던 시험중 고온필터 후단에서 응축된 물질의 모습이다. 그림에서 (a)은 등속면지측정장치 설치용 플랜지이며, (b)는 등속면지측정기의 probe 모습이다. 두 그림에서 배기체와 접촉한 표면에 서릿발처럼 붙어 있는 백색에서 연노랑 색을 띠는 무기계통의 침적물질을 볼 수 있다. 따라서, 이 두분에 침적한 물질중 일부를 시료(시료번호 : R24-SP2-1)로 취하였다.

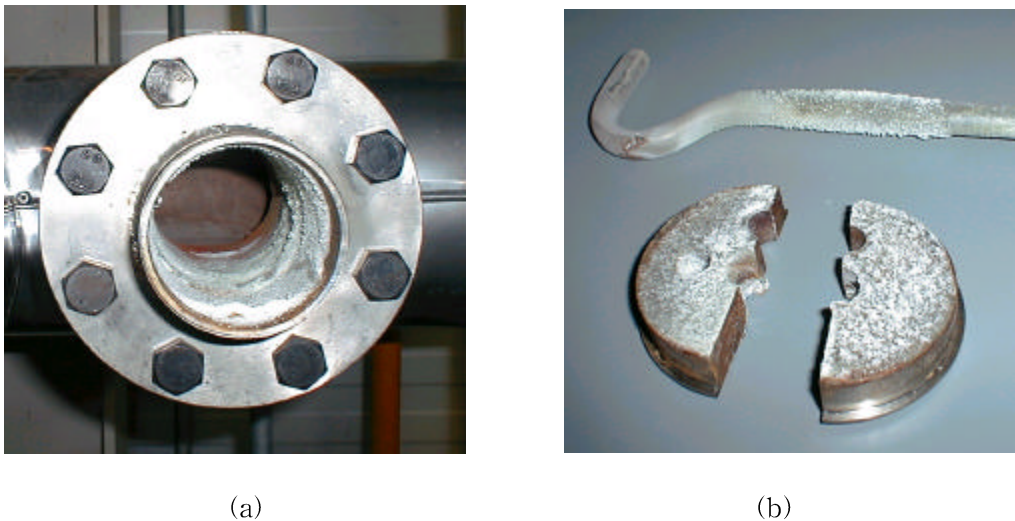


Fig. 4 Condensation inside Sampling Flange(a) and on Iso-kinetic Dust Sampler Probe(b)

시료 R24-SP2-1를 SEM-EDS로 1차 분석한 결과 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni) 등의 산화물이 주요 성분인 것으로 분석되었으며, 그 조성으로 보아 스텐렌스 부식물로 추정하였다. 그러나 같은 시료에 대해 XRD로 2차분석을 수행한 결과 한 결과(Fig. 5) XRD peak pattern이 붕산화합물인 sassolite[B(OH)₃]이 주요 성분이며 여기에 일부 SUS부식물질인 철, 크롬, 니켈의 산화물이 미량 존재하는 것으로 분석되었다.

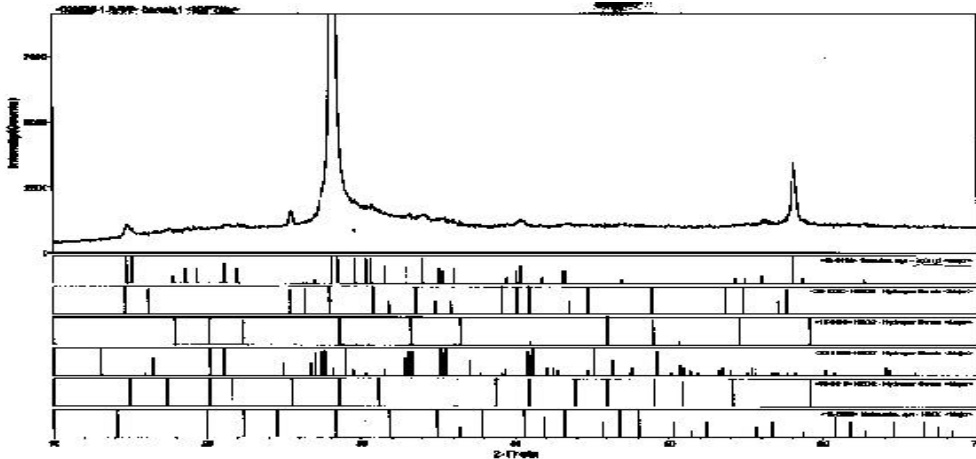


Fig. 5 XRD Analysis Result of the Deposit on Sampling Flange and IDS Probe

이때 유리화시험에 사용되었던 유리, 폐기물 그리고 운전조건을 고려할 경우 붕소(B)의 발생원은 유리 조성재중 B_2O_3 로 나타났다. 그러나, 분석결과 유리중 알루미늄(Al), 규소(Si) 등에 비해 상대적으로 휘발성이 큰 나트륨(Na)는 발견되지 않았고, 폐기물에 흡착하였던 세슘(Cs)도 발견되지 않았다. 이처럼 SEM-EDS 분석결과와 XRD에 의한 분석결과가 서로 상이한 것은, SEM-EDS 분석을 위해 시료를 전처리(mounting & polishing)하는 과정에서 수용성인 원소들이 용해되어 빠져나갔기 물에 불용성인 스텐레스 부식물질만 잔류하여 분석되었다. 한편, 동일시료에 대해 ICP-AES에 2차 화학분석을 수행한 결과에서도 흰색 결정성 물질은 붕소(B)가 주요 구성원소 물질인 것으로 나타났으며, 이 분석 결과를 종합해 볼 때 물질은 무색 또는 흰색의 결정성 물질인 sassolite로 판단되며, 이 물질의 비점이 약 $171^\circ C$ 이고, 유리화시험시 고온필터 전후의 배기체 온도가 약 $200^\circ C$ 였던 것을 고려할 때 증기상으로 고온필터를 통과한 것을 알 수 있다.

3.2 응축튜브 시료

Fig. 6은 W1폐기물을 대상으로 수행한 유리화시험에서 고온필터 후단에 설치하였던 응축튜브 표면에 부착된 침적물을 보여준다.

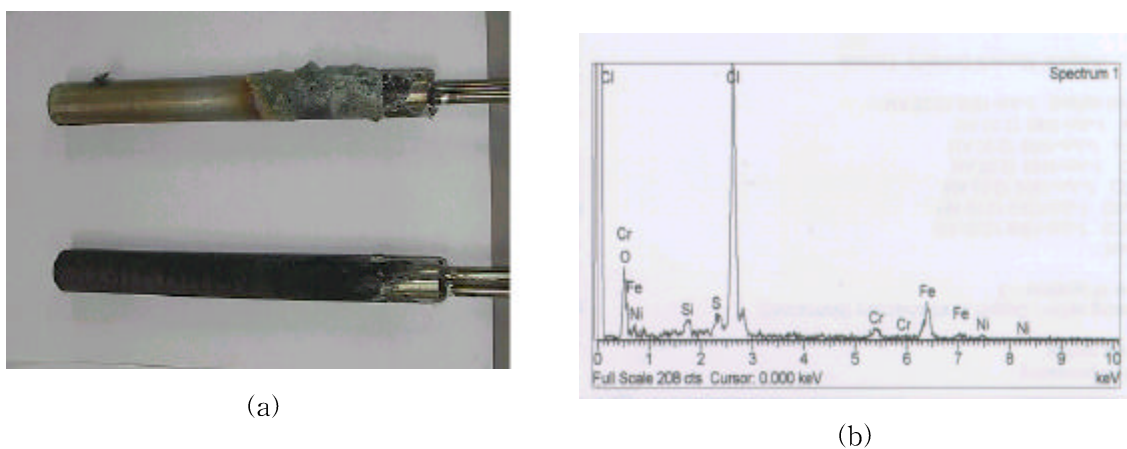


Fig. 6 Deposits on Condensers : (a) cooled(↓) not cooled(↑) and (b) Results of SEM-EDS

그림에서 응축튜브 그림중 윗쪽은 내부에 냉각수를 순환하지 않은 것이며, 표면에 염으로 보이는

녹색의 물질이 부분적으로 침적되어있고, 나머지 면도 상당한 정도 부식이 진행된 것을 볼 수 있다. 이 중 녹색물질을 시료(시료명:W1-02-SP2-1)로 채취하였다. 시료 W1-02-SP2-1을 SEM-DES로 분석한 결과 그림에서 주요 성분은 염소(Cl), 황(S)이 주요물질이면서, 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni) 그리고 규소(Si) 등의 산화물이 나타나고 있다. 분석결과를 보면 앞서 분석된 플랜지 및 probe 침적물과는 달리 붕소(B)는 분석되지 않았으며, 대신 규소(Si)가 미량 분석되었는데, 이는 규소의 열역학적 특성으로 보아 유리 조성제 중의 규소가 휘발하기 보다는 고온필터 재질의 일부가 떨어져 나온 것으로 판단된다. 그리고 폐기물 중 수지에 흡착하였던 세슘(Cs)은 분석되지 않았다. 한편, 염소 및 황은 폐기물로부터 발생한 것으로 먼저 응축튜브 표면에 응축된 물에 기체상태의 염소 및 황산화물이 용해되어 발생한 강산성 수용액이 응축튜브 재질을 부식시키면서 염의 형태로 침적된 것으로 판단된다. 이 것으로 미루어 볼 때 정상적으로 세정기에서 중화된 염 형태로 포집하기 전에 배기체가 국부적으로 이슬점 이하로 냉각되어 침적되지 않도록 운전하는 것이 중요한 것을 알 수 있다. 반면, 그림에서 아래 쪽은 내부에 냉각수가 순환된 응축튜브로 표면이 전반적으로 탄소로 추정되는 물질로 코팅이 되어 있는 것을 볼 수 있다. 침적물이 양적으로 미량이기 때문에 화학적인 분석이 곤란하였으며, 현재 일부 성분을 분석 중에 있다.

4. 결 론

모의 방사성폐기물을 대상으로 유리화시험을 수행하는 동안 고온필터를 통과하여 그 후단에 침적한 물질을 취하여 화학분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

○ 등속면지축정용 플랜지 등에 침적된 물질의 주요 구성 원소는 붕소(B), 염소(Cl), 황(S) 및 응축튜브 부식물질로 밝혀졌다. 이 중 붕소(B)는 유리 조성제(glass material)인 B_2O_3 가 고온의 용융분위기에서 휘발하여 증기형태로 고온필터를 통과하여 차가운 응축튜브 표면에서 응축한 것으로 보인다. 이 붕소물질의 구체적인 화합물형태는 sassolite[$H(BO)_3$]로 판명되었다. 그러나 이 물질은 B_2O_3 의 함량이 높게 포함된 유리를 사용하고 시험조건이 특정한 시험에서 발생하는 현상으로 여타 일반적인 유리조성 및 시험조건에서는 문제점이 없었다.

○ 응축튜브 표면에 침적된 물질의 주요 구성원소는 염소(Cl) 및 황(S) 그리고 응축튜브의 부식물질로 나타났다. 이는 폐기물로부터 기체 상태로 발생한 염소 및 황산화물이 응축튜브 표면에 미리 응축된 수분에 용해되어 응축튜브 재질을 급속히 부식시킨 것으로서 판명되었다.

○ 위 두 가지 종류의 침적물의 분석결과에서 모두 폐기물에 흡착하였던 세슘은 발견되지 않았으며, 고온필터 후단에서 나타난 침적물도 주로 가스형태로 필터를 통과한 다음 수분에 용해된 것으로 나타났다. 따라서, 근본적으로 고온필터의 성능의 건진성에는 이상이 없었다. 다만, 침적물은 배기계통에서도 국부적으로 보온이 취약하고, 배기체 흐름이 정체되기 쉬운 곳에서 주로 발생하며, 이러한 침적물은 공정의 막힘, 부식 등을 발생시켜 공정의 성능 및 수명을 떨어뜨릴 수 있다. 특히, 침적물이 고온 필터 조직 내부에 침적될 경우 필터의 눈막힘 현상을 유발하여 급격한 차압상승을 유발할 수도 있다. 따라서, 침적물의 발생을 저감시키기 위해서는 세정기 이전의 배기 공정이 어떠한 부분이라도 이슬점 이하로 냉각되지 않도록 철저히 보온을 하는 것이 중요하다.

참고문헌

1. Air Pollution It's Origin and Control, Kenneth Wark and Cecil F. Warner, 1981.
2. Air Pollution Control Engineering, Noel de Nevers, McGraw-Hill, Inc., 1995.
3. '99원환기-단27, 중 · 저준위방사성 폐기물 유리화기술 개발(I), 1999. 12 한전 NETEC
4. 2001-환경-단16 중 · 저준위방사성 폐기물 유리화기술 개발(II), 2001. 9 한수원(주) NETEC
5. The Role of the Filter Cake in Hot Gas Cleaning with Ceramic Filters. WenliDuo et.al, Ind. Eng. Chem. Res., Vol38, No. 1, 1999 PP260-269