

2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

원전 발생 슬러지의 유리화 특성

Vitrification Properties of Sludge from Nuclear Power Plants

박은정, 지평국, 박종길, 신상운

한국수력원자력 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

*e-mail : khnpp@hanmail.net

요 약

원전 발생 방사성 폐기물 중 폐수지, 슬러지와 같은 가연성 폐기물을 유리화 공정에서 처리할 경우, 기존 처리법에 비해 감용비 및 고화체의 침출 특성 등을 크게 증가시킬 수 있다^[1]. 따라서 본 연구에서는 각 계통에서 발생하는 고체방사성폐기물 중 이온교환수지탑 상부나 원심분리기에서 발생하는 슬러지의 유리화 처리 특성 및 폐수지 내에 다량 함유되어 있는 부식생성물이 폐수지 유리화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 원전 발생 슬러지를 비방사성으로 모사하여 유리화 과정에서 슬러지 주입에 따른 유리층의 특성 변화를 실험하였다. 이로부터 슬러지 내 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO , Cr_2O_3 와 같이 전기 전도도가 높은 물질의 함량에 따른 유리 용탕의 온도 및 전력 공급 효율은 크게 증가하며 유리 용탕의 혼합을 위한 bubbler의 산소 공급량 증가에 따라 유리층 온도 및 전력 공급 효율은 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In order to evaluate vitrification properties of sludge and corrosion products in resin, sludge was simulated. And then, sludge vitrification properties such as melt glass temperature, electric resistance, electric provision efficiency were tested in pilot scale vitrification process. As feeding amount of high electric conductivity component such as Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO , Cr_2O_3 was increased, melt glass temperature and electric provision efficiency were increased. But as bubbling flow rate was increased, glass temperature, electric resistance and electric provision efficiency were decreased.

Key words : Vitrification Process, Sludge, Corosion Products

1. 서 론

신규 원전의 고체방사성폐기물 발생량은 평균 호기당 60.5m³/년으로 발전소 운전 과정에서 폐수지, 슬러지, 잡고체와 같은 여러 종류의 방사성 폐기물이 발생한다^[2]. 특히 이 중에서 폐수지와 슬러지 발생량은 전체 고체방사성폐기물 발생량의 53%로서 화학 및 체적제어 계통, 사용 후 연료 저장조 냉각 및 정화 계통, 증발기 취출수 처리 계통 및 액체방사성폐기물 계통 등에서 발생하며 방사화 부식생성물, 부유물 등의 오염물을 다량으로 함유하고 있다. 특히 액체방사성폐기물 계통에서 발생하는 폐수지는 원심분리기와 이온 교환 수지탑을 거쳐 부유물 및 방사성 핵종을 제거하는 공정으로 처리 과정에서 다량의 슬러지가 발생하며 이온 교환 수지탑 상부에 축적되어 있는 슬러지는 수지 교체·이송·저장 과정에서 대부분이 폐수지 내로 혼입된다.

표 1. 슬러지의 화학적 조성

시험 번호	슬러지의 화학적 조성				비 고
	Material	Composition wt(%)			
SO-1	Corrosion Product	Fe ₃ O ₄	24	100	<ul style="list-style-type: none"> · 슬러지 내 수분함량 : 80wt% · 입자 크기 : 80μm 이하
		Fe ₂ O ₃	52.3		
		NiO	15.9		
		Cr ₂ O ₃	8.3		
		CoO	0.3		
SO-2	Cement Dust	Al ₂ O ₃	3	25	<ul style="list-style-type: none"> · 슬러지 내 수분함량 : 85wt% · 입자 크기 <ul style="list-style-type: none"> - Cement Dust : 80μm 이하 - Silt (Clay) Kaolinite : 200μm 이하 - Corrosion Product : 90μm 이하
		CaO	63		
		Fe ₂ O ₃	5		
		SO ₃	3		
		SiO ₂	23		
		Other	3		
	Silt (Clay) Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	25		
	Corrosion Product	Fe ₃ O ₄	24	50	
		Fe ₂ O ₃	52.3		
		NiO	15.9		
		Cr ₂ O ₃	8.3		
CoO		0.3			

따라서 본 연구에서는 원심분리기에서 발생하는 슬러지나 부식 생성물을 함유하는 폐수지를 중·저준위 방사성 폐기물의 유리화 공정에서 처리할 경우, 유리화 처리 공정에 미치는 영향을 평가하기 위하여 pilot-scale의 유리화 실험장치를 이용하여 슬러지 주입에 따른 유리층의 온도, 전기저항, 전력 공급 효율과 같은 유리화 특성 변화를 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

가. 실험재료

본 실험에 사용된 슬러지는 원자력 발전소 1차측 냉각계통 및 2차측 배수계통에서 발생하는 부식생성물 및 부유물질의 특성을 다음 표 1과 같이 비방사성으로 모사하여 실시하였다. SO-1의 경우는 원자력 발전소 1차 계통의 stainless steel liner(Mat'L : 309SS)와 heat exchanger(Mat'L : Inconel 600)의 inconel 부식으로부터 발생하는 부식생성물로서 독일, 프랑스, 영국 등의 분석 자료를 바탕으로 모사하였다^[3]. 또한 SO-2의 경우는 방사성 배수계통 및 액체방사성폐기물 계통의 집수조에서 발생하는 sump 슬러지를 고려하여 바닥배수 중의 부유물 성분인 clay, cement dust 및 부식 생성물 등의 성분으로 모사하였다^[3].

표 2는 본 실험에 사용된 유리 원료의 화학적 조성으로서 SO-1의 경우, Nepheline 40kg과 CE 40kg을 각각 혼합하여 유도 가열식 저온로(CCM) 내부에서 용융시킨 후 초기 유리로 사용하였다. SO-2의 경우는 슬러지 조성 중 Al_2O_3 , SiO_2 , CaO 에 의한 배출 유리의 점도 상승을 고려하여 Nepheline 30kg과 CE 30kg을 각각 혼합하여 용융시킨 후 CE 30kg을 추가로 주입하고 10kg의 용융 유리를 다시 배출하여 점도 조절 후 초기 유리로 사용하였다.

표 2. 슬러지 유리화 시험의 유리원료

시험번호	유리 원료		비 고	
SO1	Nepheline, 40kg + CE, 40kg	SiO_2	55.6%	-
		B_2O_3	12.8%	
		Na_2O	22.7%	
		Al_2O_3	9.0%	
SO2	Nepheline, 30kg + CE, 30kg + CE, 30kg + 유리 배출, 10kg	SiO_2	56.1%	-
		B_2O_3	17.0%	
		Na_2O	20.9%	
		Al_2O_3	6.0%	

나. 실험장치

본 유리화 실험에 이용된 실험장치는 폐기물 열분해 등의 전처리 과정을 거치지 않고 유리 용탕에 직접 폐기물을 투입함으로써 폐기물 중 가연성 성분은 연소시키고 비가연성 성분은 유리 내에 잔류시켜 유리 고화체로 처리할 수 있도록 설계되었다. 유도 가열식 저온로(CCM)는 다음 그림 1에 나타난 바와 같이 용융 유리가 접촉하는 부분인 하부 chamber와 폐기물 및 유리 주입기, 산소 공급장치, 배기 가스의 출구 덕트로 연결되는 상부 chamber로 구성되어 있으며 하부 chamber($\phi 550\text{mm} \times H750\text{mm}$) 외부는 inductor(H, 250mm)를 설치하여 고주파 발생기로부터 발생하는 전기장으로 유리 원료를 용융시킨 후 유리층을 고온 가열함으로써 폐기물을 연소시킬 수 있도록 하였다.

저온로 벽은 수냉식 jacket을 설치하여 용융 유리와 저온로 벽면의 경계층에 얇은 유리막을 형성시킴으로써 부식성 성분에 의한 저온로 벽면의 손상을 방지할 수 있도록 하였다^[1]. 뿐만 아니라 폐기물 연소 후의 잔류 성분과 유리 용탕의 원활한 혼합을 위하여 중앙(1set) 및 주변 버블러(7sets)를 통하여 산소를 공급하였으며 저온로(CCM) 바닥면에서의 중앙 및 주변 버블러 배치는 다음 그림 2에 나타난 바와 같다.

다. 실험방법

슬러지 유리화 시험에서의 실험조건은 다음 표 3에 나타난 바와 같다. 모의 슬러지의 화학적 조성이 oxide form으로 제조되었으며 슬러지 성분이 전량 무기물질이므로 가연성 성분의 완전 연소를 위한 저온로(CCM) 상부에서의 과잉산소는 공급하지 않았으며 유리 용탕의 원활한 혼

표 3. 슬러지 유리화 실증시험의 운전조건

시험번호	총 슬러지 공급량(l)/ 공급속도(l/hr)	과잉산소 공급량 (m^3/hr)	Bubbler의 산소 공급량 (Nm^3/hr)	
SO-1	50/ (10 → 15)	-	Central	1.0 - 1.2
			Peripheral	3.5
SO-2	45/ (10 → 5 → 10 → 15)	-	Central	1.0 - 2.8
			Peripheral	7.0 - 16.8

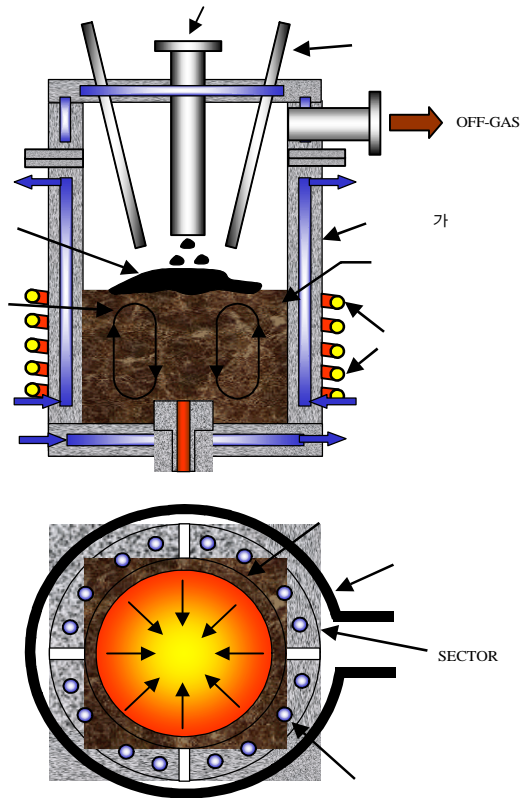


그림 1. 유도 가열식 저온로(CCM)의 공정도(Pilot-scale)

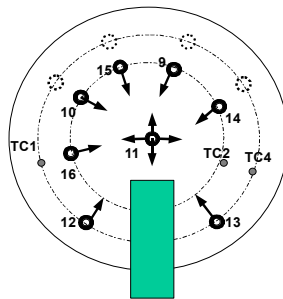


그림 2. 용융로 바닥면의 버블러 및 열전대 위치

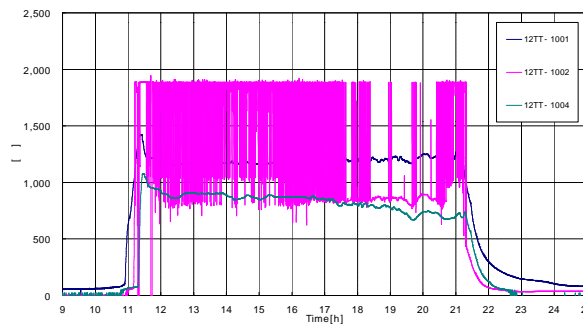
합을 위하여 중앙 및 주변 버블러를 통하여 산소를 공급하였다. 또한 슬러지 수분함량이 80wt% 이상이므로 수분 증발로 인한 유리 용탕의 온도 저하를 방지하기 위하여 슬러지 주입량을 점차 증가시키면서 실험하였으며 유리 온도를 $1150\pm 30^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 슬러지 주입에 따른 유리층의 온도, 전기 저항과 같은 특성 변화를 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

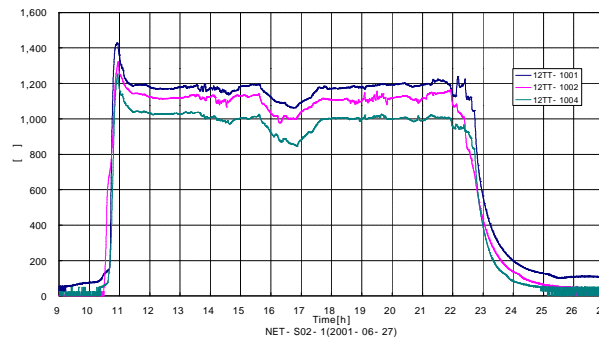
원자력 발전소에서 발생하는 슬러지의 유리화 특성을 평가하기 위하여 저온로(CCM)에 슬러지를 연속적으로 공급하면서 유리 특성 변화를 실험하였다. 먼저, 슬러지 공급에 따른 유리 용탕의 온도 변화는 다음 그림 3에 나타난 바와 같다.

SO-1의 경우는 모의 슬러지의 조성이 거의 부식생성물로서 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO , Cr_2O_3 등의 전

기 전도도가 높은 물질로 구성되어 있으므로 유리 용탕 깊이에 따른 온도차가 그림 3에 나타난 바와 같이 매우 크게 나타났다. 저온로(CCM) 바닥으로부터 11cm, 8cm, 4.5cm 높이에 열전대를 설치하고 각각의 용탕 내 온도를 측정된 결과 $\Delta 1000^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도 차이를 나타내며 11cm 높이의 유리층 온도는 8cm 높이에서의 유리층 온도보다 상당히 높게 나타났다. 이는 수분함량, 80wt% 이상의 슬러지를 유리 용탕으로 연속 투입할 경우 수분 증발에 의한 유리 표면의 손실 열량이 높음에도 불구하고 전기 전도성이 높은 물질이 유리 용탕 상부층에서 부유 상태로 존재하므로 고주파 가열기로부터 공급되는 전기에너지가 주로 유리 상부층에 집중되어 저온로(CCM) 바닥으로부터 상부로 갈수록 유리 용탕 온도가 증가하기 때문임을 알 수 있다. SO-2의 경우는 모의 슬러지 중 50 wt%가 부식생성물이며 그 이외에 바닥배수 중의 부유물을 모사한 cement dust, clay 등으로 구성되므로 SO-1의 경우에 비해 유리 용탕 깊이에 따른 온도 변화는 크지 않으며 저온로(CCM) 바닥으로부터 8cm 높이의 유리층 온도가 11cm 높이의 유리층 온도에 비해 $60 - 80^{\circ}\text{C}$ 정도 높게 나타나고 있다. 이는 SO-2의 경우, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO , Cr_2O_3 등과 같은 전기 전도성이 높은 성분의 슬러지 내 함량이 SO-1에 비하여 낮은 반면에 수분 증발로 인한 유리 표면의 손실 열량이 크기 때문에 유리 표면층의 온도가 오히려 더 낮게 나타남을 알 수 있다.



(a) SO-1



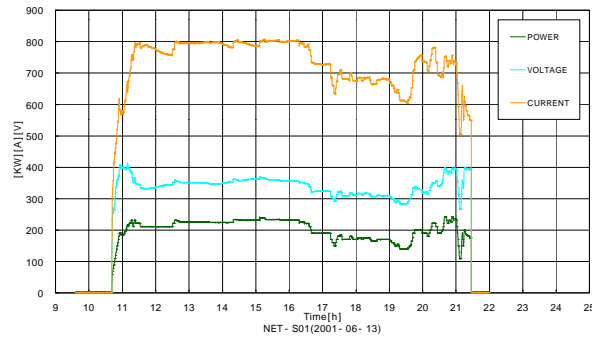
(b) SO-2

12TT-1001 : H, 8cm from CCM bottom	12TT-1002 : H, 11cm from CCM bottom
12TT-1004 : H, 4.5cm from CCM bottom	

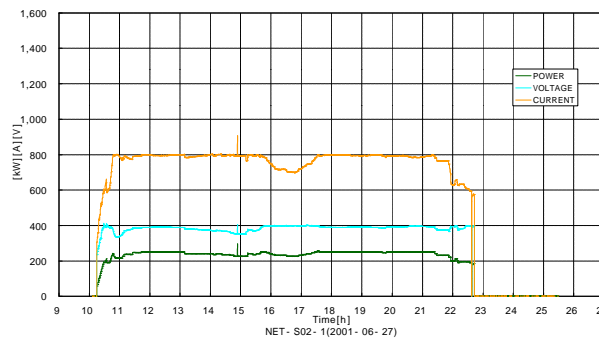
그림 3. 슬러지 공급에 따른 유리 용탕의 온도 변화

이로부터 슬러지 유리화 실증시험에서 유리층으로의 전력 공급 효율과 폐기물 특성 사이의 상관 관계를 규명하기 위한 각각의 전압, 전류, 전력 공급량 및 전기저항에 대한 결과를 다음 그림 4, 5에 나타내었다. SO-1의 유리층 내 전력 공급량은 $140 - 239 \text{ kW}$, SO-2의 전력 공급량은 $226 - 257 \text{ kW}$ 로서 SO-1에 비해 SO-2의 유리층으로의 전력 공급량이 더 높게 나타났다. 그러나 유리층(H, 11cm) 내 온도는 SO-1이 $1150 - 1230^{\circ}\text{C}$ 인 반면에 SO-2는 $1050 - 1150^{\circ}\text{C}$ 의 범위로서 SO-1에 비해 SO-2가 전력 공급량은 많은 반면에 유리층 온도는 오히려 낮게 나타나고 있다.

뿐만 아니라 슬러지 공급에 따른 유리 용탕의 전기 저항을 측정된 실험결과는 다음 그림 5에 나타난 바와 같이 SO-1에서 전기 저항은 $0.53 - 0.58\Omega$ 으로 실험 기간 동안 비교적 일정하게 유지되는 반면에 SO-2는 15:00 - 18:00(hr) 사이에 다른 운전 기간에 비하여 비교적 큰 변화폭을 나타내고 있다. 이는 유리 용탕의 혼합을 위해 bubbler를 통한 산소 공급량을 $5.7 \text{ Sm}^3/\text{hr}$ 에서 $10 - 19.5 \text{ Sm}^3/\text{hr}$ 로 크게 증가시켰기 때문이며 이로 인해 급격한 유리 용탕의 온도 저하 및 전기저항의 증가가 일어난 것임을 알 수 있다.

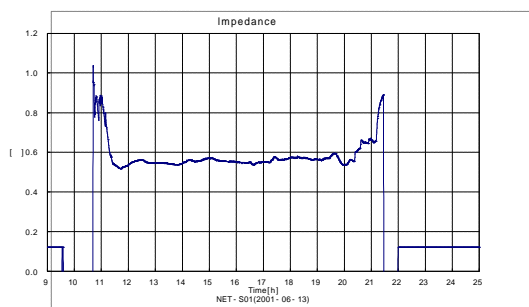


(a) SO-1

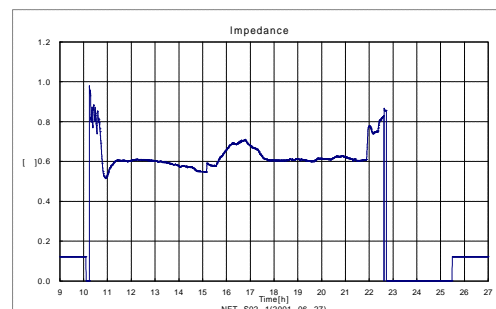


(b) SO-2

그림 4. 슬러지 유리화 시험에서 유리 용탕 내의 전압, 전류 및 전력 공급량



(a) SO-1



(b) SO-2

그림 5. 슬러지 유리화 시험에서 유리 용탕 내의 전기 저항

따라서 이와 같은 실험결과로부터 유리층의 온도 및 전력 공급 효율은 유리 용탕 내로 공급되는 폐기물의 전기 전도성과 깊은 상관 관계를 가지며 일반적으로 전기 전도성이 낮은 물질이 유리 용탕 내로 공급될 경우의 전력 공급 효율이 더 감소하게 되며 유리 용탕의 혼합을 위한 산소 공급량이 저온로(CCM) 내 온도 분포에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

슬러지의 유리화 특성을 평가하기 위하여 유도 가열식 저온로(CCM)에 슬러지를 연속적으로 공급하면서 유리 특성 변화를 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

저온로(CCM) 내 유리층의 온도, 전기 저항 및 전력 공급 효율은 유리 용탕 내로 공급되는 폐기물의 전기 전도성과 깊은 상관 관계를 가지므로 일반적으로 전기 전도성이 낮은 물질이 유리 용탕 내로 공급될 경우의 전력 공급 효율이 감소하게 된다. 뿐만 아니라 유리 용탕의 혼합을 위한 bubbler의 산소 공급량이 저온로(CCM) 내 유리층 온도 및 전력 공급 효율을 감소시킨다. 따라서 이와 같은 실험결과로부터 처리 대상 폐기물의 발열량, 수분 함량 및 전기 전도성, 유리층 혼합을 위해 필요한 산소 공급량을 모두 고려하여 저온로 내 유리층 온도를 적정 범위로 유지할 수 있도록 폐기물 조성을 결정할 수 있으며 원전 발생 슬러지의 경우, 수분 함량이 80% 이상이나 유리화 처리가 가능하므로 기존 처리법에 비해 감용비가 뛰어난을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. Korea Electric Power Co., “중·저준위 방사성폐기물 유리화 기술개발(I)”, *TR..96NJ17*, pp. 91 ~ 113(2000).
2. Korea Electric Power Co., “영광 5, 6호기 최종 안전성 분석 보고서”, pp. 11.4-13 (2000).
3. Korea Electric Power Research Institute, Inc., contract with Battelle, Pacific Northwest Laboratories, “Advanced Sludge Removal and Disposal”, *RD-2012-12, September 17*, pp. 1 ~ 21(1984).