



최종보고서

# 배기체중 방사성세슘 포집을 위한 석탄회 필터의 실용화

## Demonstration of Fly-ash Filter for Trapping of Volatile Radioactive Cesium in Off-gas Stream

주관연구기관  
한국원자력연구소

과 학 기 술 부

KAERI/RR-1992/99

최종보고서

# 배기체중 방사성세슘 포집을 위한 석탄회 필터의 실용화

Demonstration of Fly-ash Filter for  
Trapping of Volatile Radioactive Cesium  
in Off-gas Stream

주관연구기관  
한국원자력연구소

과 학 기 술 부

# 제 출 문

## 과학기술부장관귀하

본 보고서를 “배기체중 방사성세슘 포집을 위한 석탄회 필터의 실용화”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2000. 1. 31.

주관연구기관명 : 한국원자력연구소

주관연구책임자 : 전 관 식

연 구 원 : 박 장 진

손 중 식

신 진 명

최 경 우

참 여 기 업 : (주)남성세라믹

손 선 기

조 재 선

이 석 호

출 연 기 관 : 한국전력공사

송 명 재

맹 성 준

최 관 식

# 요 약 문

I. 제 목 : 배기체중 방사성세슘 포집을 위한 석탄회 필터의 실용화

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구의 목적은 중·저준위방사성폐기물의 유리화공정 배기체 중 문제의 핵종으로 대두되고 있는 방사성 세슘을 석탄회필터를 이용하여 파일럿 규모의 시험을 통한 실규모 필터unit의 설계, 운전 정보 및 포집성능을 분석하는데 있다.

본 연구를 통하여 석탄화력 발전소의 폐기물인 석탄회를 원자력시설의 하나인 중·저준위방사성폐기물의 유리화공정 배기체 중 방사성 세슘을 포집하는데 재활용하므로서 폐기물 재활용과 유리화공정 배기체처리 시스템의 안정성과 효율 향상에 기여할 수 있음.

III. 연구개발의 내용 및 범위

가. 실험실규모 장치에서 분위기(기체, 유속, 반응온도 등)에 따른 중·저준위방사성 폐기물의 유리화공정 배기체중 세슘포집성 분석

나. 세슘포집용 석탄회필터 제조 및 unit 설계·제작

다. 유리화실증시설(KEPRI)에서 세슘포집용 석탄회필터 unit의 성능 분석

라. 원자력시설 배기체중 세슘포집 기술의 국내 수요처는 한국전력공사이므로 동 공사전력연구원의 보유시설에 적용하여 본 기술의 실증을 통한 상용화의 발판을 구축한다.

마. 세슘포집용 석탄회필터 제조 및 unit 제작 기술은 세라믹필터의 제조기술을 보유하고 있는 (주)남성세라믹으로 하여금 본 기술의 기업화를 위한 기술을 전수토록 한다.

바. 한국원자력연구소는 본 기술의 실용화를 위한 연구를 총괄한다.

#### IV. 연구개발결과

가. SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>분위기에서 석탄회 필터에 포집된 세습 화합물은 XRD로 분석한 결과 모두 열역학적으로 매우 안정한 pollucite 였다.

나. 석탄회 필터에 의한 세습의 포집 효율은 배기체의 유속이 79.3 cm/sec에서 258cm/sec로 증가함에 따라 99.9%에서 96.5%로 감소한 반면에, 반응온도가 740℃에서 940℃까지 높아짐에 따라 39.9%에서 97.1%로 증가하였다. 그리고 반응시간이 길어질수록 포집 효율이 감소하는 경향을 나타내었다.

다. 공기 또는 NO<sub>x</sub>/Air분위기에서 세습의 포집 효율은 99.5%이상이었으나, NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>분위기에서는 99.0%로 약간 감소경향을 나타내었다. 그러나 실제 유리고화공정은 충분한 산소가 공급되기 때문에 NO<sub>x</sub>에 의한 영향은 무시될 수 있을 것이다. 한편, SO<sub>x</sub>분위기에서는 93.5%로 약간 감소하여 세습 포집 효율에 약간의 영향이 미칠 수 있을 것으로 예상된다.

라. 제한된 환경조건에서 필터 unit의 성능을 시험하였으나, 포집효율은 세습의 검출한계를 넘어서지 못하여 측정할 수 없었다. 그러나 본 시험을 통하여 필터 unit의 frame과 housing의 재질은 스텐레스강 310으로 하여도 고온(1000℃)에서 충분히 내부식성이 유지될 수 있음이 확인되었다.

#### V. 연구개발결과의 활용계획

본 결과를 중.저준위방사성폐기물 유리고화 상용시설 및 대용량 DUPIC핵연료 제조시설에 활용

프랑스, 영국, 일본 등 유리고화시설의 상용운전 또는 기술개발을 하고 있는 국가 또는 건식 재처리기술을 개발하고 있는 국가에 본 필터의 수출이 가능.

# SUMMARY

## I. Project Title

Demonstration of Fly-ash Filter for Trapping Volatile Radioactive Cesium in Off-gas Stream

## II. Objectives and Importance of the Project

The object of this study is to design and operate the fly ash filter unit for trapping cesium in the vitrification pilot process of radioactive waste in the low and medium level.

It is necessary to reuse fly ash, which is a kind of waste from coal fired power plant, in trapping cesium generated from vitrification process and improving safety and removal efficiency of off gas treatment system.

## III. Scope and Contents of the Project

a. Cesium trapping characteristics with changing gas composition, flow rate, reaction temperature in lab-scale experimental apparatus

b. Manufacture of fly ash filter media, and design and manufacture of fly ash filter unit to be used in pilot process

c. Performance test of fly ash filter unit

d. Establishment of commercialization basis by applying this technology for the vitrification pilot process of KEPRI and proving its usefulness.

e. Transfer of manufacturing technology of fly ash filter media and unit to the Namsung Ceramic Co. in order to commercialize it.

f. KAERI totally manages the study on commercializing this technology.

#### IV. Results

a. According to the XRD analysis on the trapping cesium compounds by the fly ash filter, the thermally stable pollucite phase was formed when the  $\text{SO}_x$  or  $\text{NO}_x$  was used as the carrier gas.

b. The trapping efficiency of volatile cesium by the fly ash filter was decreased with the increase of face velocity, whereas the efficiency was increased with the increase of the reaction temperature. And also, by increasing the reaction time, the efficiency was decreased.

c. The trapping efficiency of volatile cesium by the fly ash filter was higher than 99.5% under the air or  $\text{NO}_x/\text{air}$  as a carrier gas, however, the efficiency was decreased to 99.0% under the  $\text{NO}_x/\text{N}_2$  as a carrier gas. By the way, the effect of  $\text{NO}_x$  in the vitrification pilot process might be negligible due to the supply of the significant amount of oxygen. However, because using the  $\text{SO}_x$  as the carrier gas the efficiency was slightly decreased to 93.5%, the influence of the  $\text{SO}_x$  on the trapping cesium by the fly ash filter seems to be concerned in that pilot process.

d. The fly ash filter unit was performed in the vitrification pilot process, but the trapping efficiency of cesium by that filter could not measured because analytical instruments can not detect the cesium. However, it is confirmed that the stainless steel 310 can be used for the material of filter frame and housing and shows the corrosion resistance at high temperature(1000°C).

#### V. Proposal for Application

The results can be applied for commercial process of vitrification of low and medium level radioactive waste and DUPIC nuclear fuel manufacturing plant of high capacity.

The fly ash filter can be exported to France, Japan and England etc., which have vitrification facility in commercial operation, as well as some countries developing dry reprocessing technology.



# CONTENTS

Chapter 1. Introduction -----	1
Chapter 2. Removal efficiency under off-gas conditions -----	3
Section 1. Outline -----	3
Section 2. Experimental -----	3
Section 3. Results and discussion -----	7
1. Trapping characteristics of cesium with depth of fly ash filter -----	7
2. Trapping characteristics of cesium with reaction time and flow rate -----	12
3. Trapping characteristics of cesium with reaction temperature and cesium concentration of off-gas -----	16
4. Trapping characteristics of cesium with composition of off-gas -----	23
Chapter 3. Performance test of filter unit in the pilot process -----	31
Section 1. Outline -----	31
Section 2. Performance test method -----	36
Section 3. Test results and discussion -----	39
Chapter 4. Conclusions -----	41
References -----	42

# 목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 배기조건에 따른 세습의 제거효율	3
제 1 절 개 요	3
제 2 절 실험	3
1. 시약 및 필터제조	3
2. 실험방법	4
가. 세습 포집실험	4
나. 분석	7
제 3 절 실험결과 및 고찰	7
1. 필터두께에 따른 석탄회필터의 세습포집 특성	7
2. 반응시간 및 유속에 따른 세습 포집특성	12
3. 반응온도 및 세습농도에 따른 세습 포집특성	16
4. 배기체 성분에 따른 세습 포집특성	23
제 3 장 필터 unit의 성능시험	31
제 1 절 개 요	31
제 2 절 성능시험	31
1. 필터 unit 제작	31
2. 실증시험 장치	33
3. 시험방법	36
제 3 절 성능시험결과 및 고찰	39
제 4 장 결 론	41
참고문헌	42

## 제 1 장 서 론

경수로 사용후핵연료를 중수로에 재사용하기 위한 DUPIC핵연료 제조과정중 가압경수로 사용후핵연료의 산화/환원 및 소결공정에서 발생하는 준휘발성 핵종들 중 세슘과 루테튬을 안정적으로 포집할 수 있는 방법이 연구되었으며, 그 결과로 석탄화력발전소의 부산물인 석탄회 필터에 의한 세슘 포집 및 이트리아필터에 의한 루테튬 포집에 성공하여 국내·외에 특허가 등록된 상태이다. 또한, 제조과정중 발생하는 고체폐기물의 안정화 방안으로써 석탄회를 이용한 유리고화체의 제조방법도 개발하여 특허를 획득하였다. 따라서 본 기술은 DUPIC핵연료제조공정의 배기체처리 뿐만 아니라 방사성폐기물의 유리화공정 배기체, 건식재처리공정 배기체중 세슘의 제거에 활용될 수 있어, 전 세계적으로 유일하게 처음 시도되는 기술이므로 실증시험이 성공적으로 종료된다면 그 용도는 확장될 수 있을 것으로 전망된다. 그리고 석탄회의 자원화로 폐 자원의 활용도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 세슘이 포집된 폐 필터는 유리고화의 원료로도 사용이 가능하기 때문에 최종폐기물의 감축효과도 증대시킬 수 있는 이점이 있다.

한편, 중·저준위방사성폐기물의 유리화공정 배기체중 문제의 핵종으로 대두되고 있는 방사성세슘의 제거로 2차폐기물의 방사성농도를 줄일 수 있고, 방사성세슘에 의한 공정장치의 오염으로 인한 작업환경의 악화를 미연에 방지할 수도 있을 것이다. 이를 위해서 기 확보된 연구결과를 근간으로 석탄화력발전소의 부산물인 석탄회를 필터 형태로 제조하여 중·저준위 방사성폐기물의 유리화공정 배기체중 방사선적 위험도가 크고 화학적 반응성도 큰 방사성세슘을 화학적으로 안정한 형태로 포집하는 기술의 상용화를 위해서는 파일럿규모의 시험을 통한 실규모 필터unit의 설계 및 운전 정보가 확보되어야 한다. 또한 현재까지의 연구결과는 DUPIC핵연료제조공정 배기체조건을 예상하여 얻어졌기 때문에 이 조건과는 다른 중·저준위폐기물의 유리고화공정 배기체 조건에서 석탄회 필터에 의한 방사성세슘의 포집성

이 확인되어야 한다.

따라서 본 과제의 목표인 “중·저준위방사성폐기물의 유리화공정 배기체중 방사성세슘 포집용 석탄회필터 unit의 제작기술 및 필터 unit의 성능평가”를 효과적으로 달성하기 위하여 석탄회 필터의 제조는 (주)남성세라믹이 담당하고, 제반 조건에 따른 석탄회 필터의 실험실적 성능시험은 한국원자력연구소가 담당하고, 한국전력공사 산하기관인 원자력환경기술원이 보유하고 있는 파일럿규모 중·저준위폐기물의 유리고화 실증시험시설의 배기체처리계통에 본 석탄회 필터 unit을 장착하여 한국원자력연구소와 한국전력공사가 공동으로 성능을 실증하도록 업무를 분담하여 추진하였으며, 그 연구결과가 본 보고서에 기술되어 있다.

## 제 2 장 배기조건에 따른 세슘의 제거효율

### 제 1 절 개 요

본 연구에서는 중·저준위 방사성폐기물의 유리고화 공정배기체중 석탄회 세라믹 기포 필터를 이용하여 휘발하는 방사성 세슘을 열역학적으로 안정한 화합물로 포집하는 것으로서, 석탄회 필터를 실증시험장치에 적용하기에 앞서 현장과 유사한 실험조건에서 세슘 포집 실험을 수행하고, 그 결과를 토대로 실제 유리고화 실증시험시설에서 본 필터의 성능을 실증하기 위한 기틀을 마련하는데 있다. 이를 위하여 필터의 두께, 유속, 반응시간, 반응온도, 세슘화합물의 농도, 배기체의 성분 등에 따라 석탄회 필터에 의한 세슘화합물의 포집성을 파악하였다.

### 제 2 절 실험

#### 1. 시약 및 필터제조

기체상 세슘의 공급원으로 사용한 cesium-silicate glass를 사용하였다. cesium-silicate glass는  $Cs_2SiO_3(Cs_2O \cdot SiO_2)$ 의 조성이 되도록  $CsNO_3$ (Aldrich사, 순도 99%)와  $SiO_2$ 를 정량적으로 혼합하여 1200°C의 전기로에서 5분간 반응시킨 다음, 냉각 후 분말화하여 사용하였다. 또한 cesium-silicate glass는 hygroscopic한 성질 때문에 진공 항온항습기에서 보관하여 사용하였다. 석탄회 필터의 제조는 한국원자력연구소의 연구결과로 얻어진 필터의 소결온도, 무게, 수축율등의 제조조건 및 furnace 내부온도 등 최적조건을 바탕으로 (주)남성세라믹에서 제조하였다. 석탄회 필터의 제조는 먼저 석탄회와 결합제인 PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 균질하게 혼합한 다

음, 이 slip 용액을 25 ppi(pores per inch) 폴리우레탄 스폰지에 골고루 분사시킨 후 자연 건조시켰다. 그리고 이 건조물을 1200℃의 전기로에 넣고 1시간정도 소결과정을 거쳤다. Fig.2-1에서 보는 바와 같이, 본 실험에서 사용한 석탄회 필터의 크기는 직경이 약 43mm이고 두께가 약 10mm이며, 무게는 대략 7g 이며, 색깔은 갈색을 띄고 있다. 그리고 Mercury Porosimeter (Micromeritics社 AUTOPORE II)로 측정한 본 석탄회 필터의 비표면적과 기공율은 각각  $9.1 \text{ m}^2/\text{g}$  과 26 % 이다.

## 2. 실험방법

### 가. 세슘 포집실험

석탄회 세라믹기포필터를 이용한 세슘포집실험은 cesium-silicate glass를 기체상 세슘의 공급원으로 하여 직경 5cm의 Two-Zone 관형가열로 (Fig. 2-2)에서 배기체의 유속(80~260cm/sec), 배기체의 종류(공기,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ), 필터의 두께, 반응시간(2~22시간), 온도(800~1000℃) 등을 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 첫 번째 가열로에서 세슘화합물을 기화하고, 석탄회 필터가 장착된 두 번째 가열로에서는 기화된 세슘 화합물을 포집하게 된다. 필터의 두께는 필터의 수를 변화시켜서 그 두께를 조절하였다. 또한, 석탄회 세라믹 기포필터가 상온에서 유속 및 필터두께에 따라 받는 압력강하를 측정하여 Fig. 2-3에 나타내었다.

포집실험은 필터 및 cesium-silicate glass를 관형 가열로 내에 장착하고 일정한 온도까지 5℃/min로 가열시킨 다음, carrier gas를 적정 유속으로 흘려주어 반응을 시켰으며, 반응 후 관내의 온도가 600℃에 도달할 때까지 계속적으로 carrier gas를 흘려주면서 관내의 온도를 서서히 냉각시켰다. 석탄회 세라믹 기포필터를 통과한 세슘은 냉각기 벽에 응축 또는 증류수에 흡수시켰다.

세슘 산화물( $\text{Cs}_2\text{O}$  기준)의 휘발량은 실험 종료 후 남아있는 cesium-

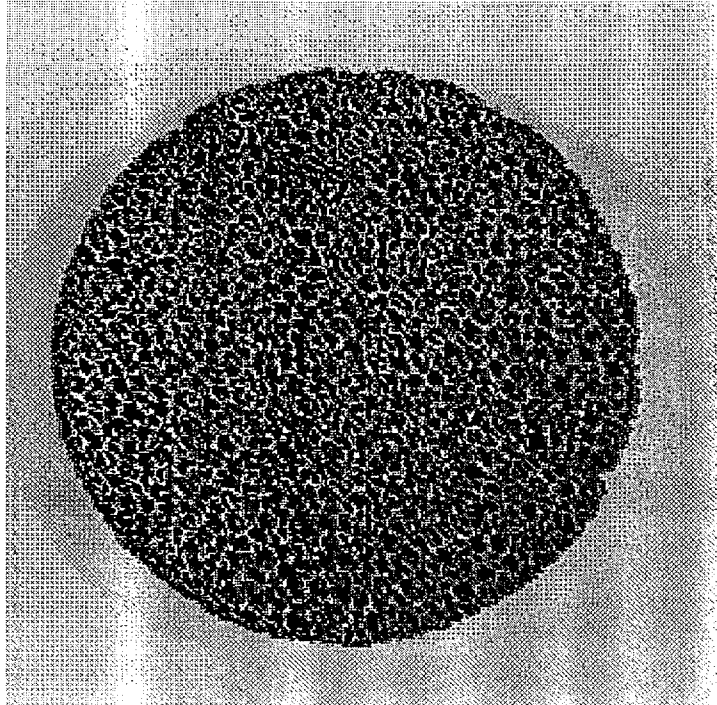


Fig. 2-1. Photograph of fly ash filter before trapping cesium.

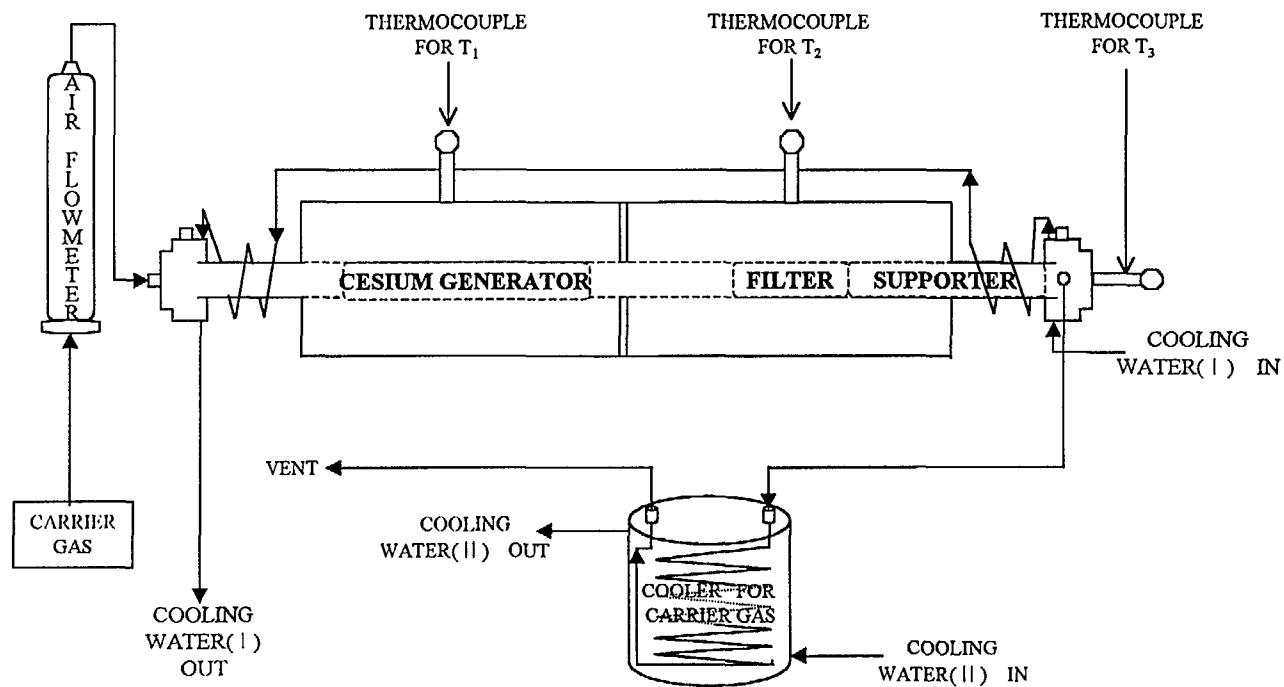


Fig. 2-2. Schematic diagram of experimental apparatus for trapping cesium.



silicate의 무게를 측정하여 계산하였으며, 필터의 단위 질량당 세슘 산화물의 포집량은 다음 식에 의거 산출되었다.

$$\text{Specific Weight (Sp.Wt.)} = \frac{\text{반응 후 필터무게} - \text{반응 전 필터무게}}{\text{반응 전 필터무게}}$$

## 나. 분석

반응전후 석탄회필터를 XRD(Siemens社 D-5000)로 분석하였고, 사용된 X선은 Cu-K<sub>α</sub>선이며, 주사 속도는 2° /min이고, 2θ 값이 15° 에서 60° 범위에서 측정하였다. 또한 반응 후 세슘이 포집된 석탄회 필터의 조성은 XRF로 분석하였다. 그리고 필터를 통과하여 배기체 line에 응축된 세슘은 증류수로 세척하여 얻은 수용액과 “가”항에서 얻은 세슘 흡수액 중의 세슘 농도를 원자흡수분광광도계(Atomic Absorption spectrometry)로 분석하였다.

## 제 3 절 실험결과 및 고찰

### 1. 필터두께에 따른 석탄회필터의 세슘포집 특성

Fig. 2-4는 휘발된 세슘 화합물을 carrier gas에 혼입하여 850℃에서 258 cm/sec의 유속으로 6시간동안 반응한 8개의 석탄회 필터 각각의 세슘 포집 형상을 나타낸 것이다. 세슘 포집후 석탄회 필터의 색깔은 갈색에서 암갈색으로 변하였다. 세슘 발생원으로부터 가까이에 있는 필터일 수록 필터의 색깔은 암갈색이었고 세슘 포집면적이 증가하였다. 반면에, 세슘 발생원으로부터 멀리 떨어져 있는 필터일수록 필터의 색깔은 본래 필터의 색깔을 띄고 있었고, 세슘의 포집 면적도 점점 줄어드는 양상을 띄고 있다. 이러한 현상은 필터두께가 증가할 수록 필터의 단위질량 당 세슘 화합물의 포집량이 줄어드는 것과 일치한다(Fig. 2-5). Fig. 2-6은 필터두께에 대한 세슘 화합물의 누적 포집량을 나타내고 있다. 필터 수가 8개 이상에서는 세슘

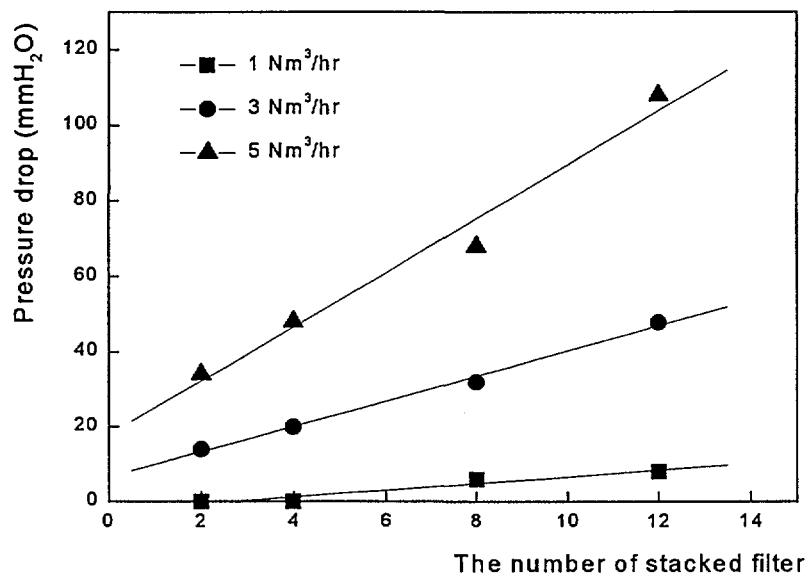


Fig. 2-3. Pressure drop of filter units according to the flow rates at room temperature.

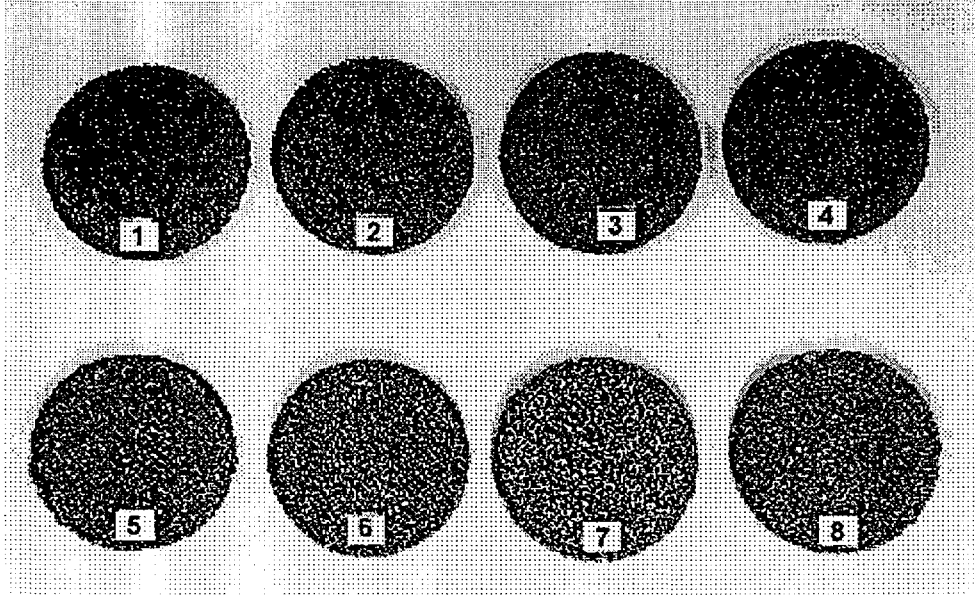


Fig. 2-4. Photograph of stacked filter units after trapping cesium.

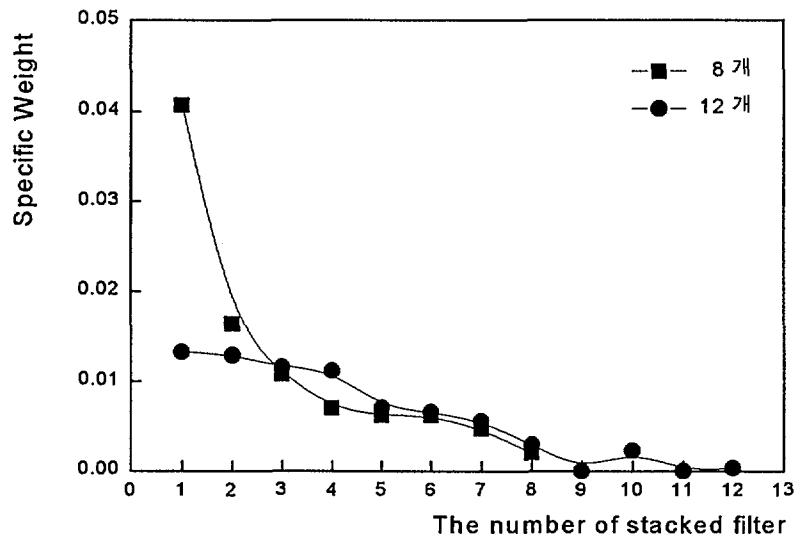


Fig. 2-5. Specific weight of cesium trapped on each filter unit with its depth.

Reaction conditions; flow rate = 233 cm/sec (air),  
 operation time = 6 hrs,  
 temperature = 900 °C.

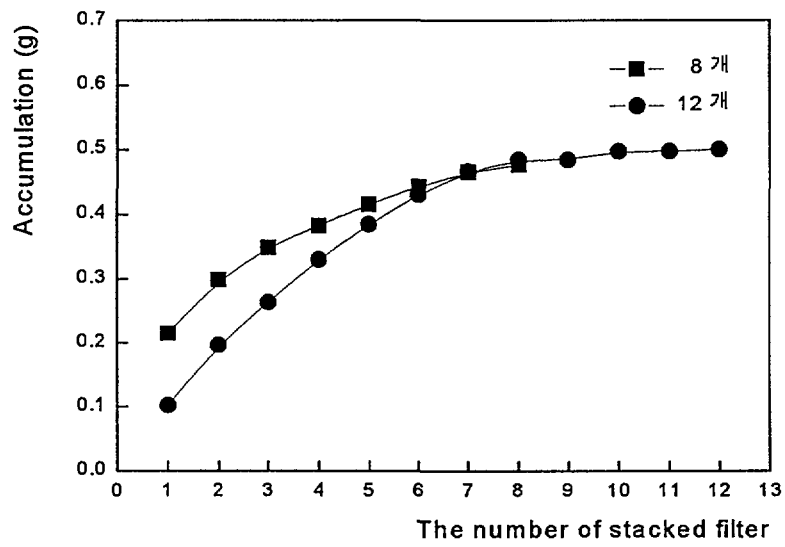


Fig. 2-6. Accumulations of cesium trapped on each filter unit with its depth.

Reaction conditions; flow rate = 233 cm/sec (air),  
 operation time = 6 hrs,  
 temperature = 900 °C.

화합물이 거의 포집되지 않음을 알 수 있었고, 이때 필터에 의한 세슘 화합물의 제거율은 약 97%를 나타내었다.

석탄회필터와 세슘화합물의 반응생성물에 대한 XRF 분석결과가 Table 2-1에 표시되어 있다. 이 표에서 보는 바와 같이, 석탄회 필터에 포집된 세슘 화합물은 Cs<sub>2</sub>O였다. 또한 같은 시료를 XRD로 분석한 결과, 세슘이 석탄회 필터에 열역학적으로 안정한 형태인 pollucite(CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)형태로 포집되어 있음이 확인되었다(Fig. 2-7). 이상의 결과는 석탄회 분말과 CsI 또는 CsNO<sub>3</sub>의 반응 생성물과 일치하며[1,2], 유속 또는 필터두께에 관계없이 본 필터에 포집되는 세슘화합물은 pollucite형태라는 것을 보여주고 있다.

Table 2-1. Compositions of the front and back-side of the fly ash filter unit after trapping cesium by XRF.

Component	wt %	
	Front	Back
SiO <sub>2</sub>	34.6	38.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.3	26.0
Cs <sub>2</sub> O	21.6	15.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1	6.9
CaO	7.2	7.9
MgO	1.9	2.3
Others	2.3	2.4

## 2. 반응시간 및 유속에 따른 세슘 포집특성

반응시간에 따라서 세슘 화합물이 석탄회 필터에 포집되는 양상을 Fig. 2-8과 2-9에 나타내었다. 필터의 두께가 증가할수록 필터단위 무게당 세슘의 포집량이 감소하였으며, 반응시간이 증가할수록 세슘 화합물이 필터에 포집되는 양은 증가하였다. 또한 필터의 두께에 따라서 반응시간이 증가할수록 세슘 화합물의 농도 구배가 줄어드는 것을 알 수 있다. 한편, 유

Q:Quartz, M:Mullite, P:Pollucite, C:Cristoballite

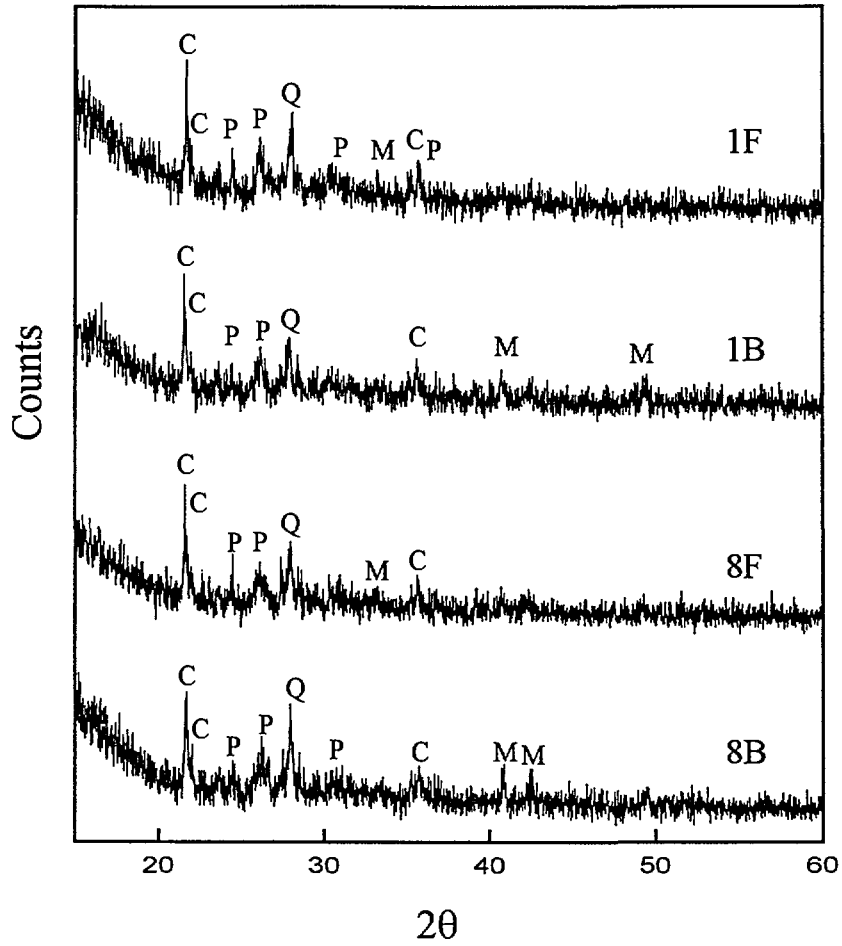


Fig. 2-7. X-ray diffraction curves of the front and back-side of filter units.

1F : front-side of the first filter unit

1B : back-side of the first filter unit

8F : front-side of the eighth filter unit

8B : back-side of the eighth filter unit.

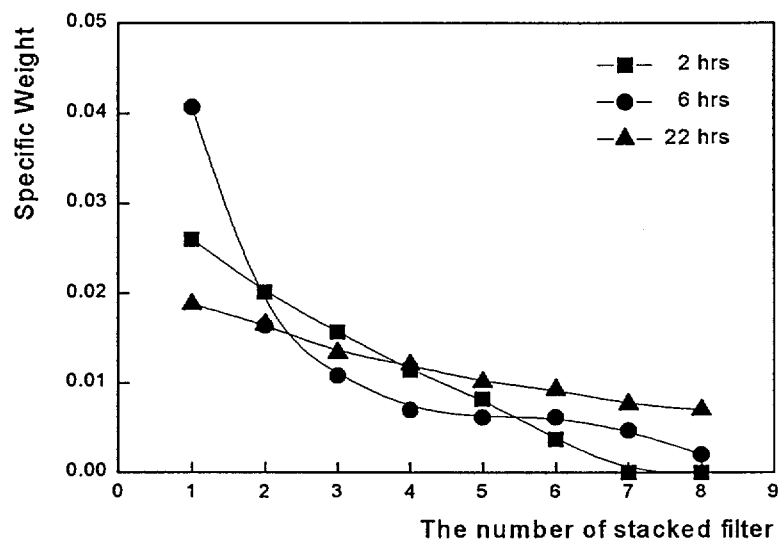


Fig. 2-8. Specific weight of cesium trapped on each filter unit with its depth.

Reaction conditions; flow rate = 233 cm/sec (air),  
temperature = 900 °C.



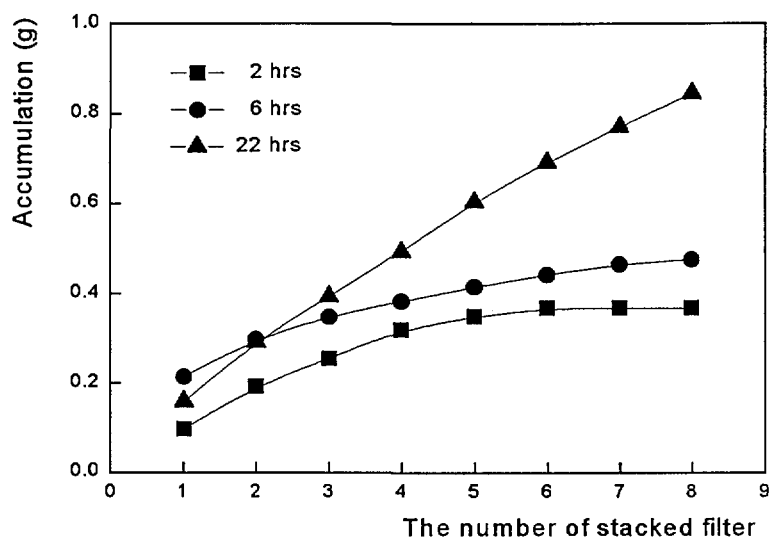


Fig. 2-9. Accumulations of cesium trapped on each filter unit with its depth.  
 Reaction conditions; flow rate = 233 cm/sec (air),  
 temperature = 900 °C.

속이 약 250 cm/sec이고 반응온도가 900°C인 실험조건에서 반응시간이 각각 2, 6, 22 시간일 때, cesium-silicate의 휘발율은 각각 13, 15, 43 %로 나타났으며, 이때 석탄회 필터에 의한 세슘화합물의 제거율은 Fig. 2-10과 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이, 반응시간이 증가할 수록 석탄회 필터의 세슘화합물 제거율이 감소하고 있다. 이러한 현상은 반응시간이 증가함에 따라서 석탄회 필터에 Pollucite 외에 다른 세슘화합물이 형성되기 때문으로 생각된다.

Fig. 2-11은 각각의 유속에서 필터두께에 따른 석탄회 필터단위 무게당 세슘 포집량을 보여주고 있으며, Fig. 2-12는 필터두께에 따른 축적된 세슘포집량을 나타내고 있다. 유속이 낮으면 대부분의 세슘화합물이 필터의 전반부에 포집되는 반면에 유속이 높으면 세슘화합물이 필터의 후반부까지도 포집되는 것을 보여주고 있다. 또한 유속이 증가할 수록 전체 포집되는 세슘화합물의 양은 감소하는 것으로 나타났다. 한편, 주어진 실험조건에서 유속이 79.3cm/sec 내지 258cm/sec 범위일 때 세슘의 포집효율은 99.9%내지 96.5%로 나타났다(Fig. 2-13). 여기서 유속이 증가할 수록 석탄회 필터에 의한 세슘화합물의 제거율은 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 세슘화합물이 필터내부에서 머무르는 체류시간과 관계가 있을 것으로 예측된다. 이상의 반응시간 및 유속에 대한 석탄회 필터의 세슘 포집특성은 실제 실증시험에서의 필터 교환주기를 결정하는데 유용한 참고자료로 활용될 수 있을 것이다.

### 3. 반응온도 및 세슘농도에 따른 세슘 포집특성

반응온도에 따라서 세슘화합물이 석탄회 필터에 포집되는 형태를 Fig. 2-14와 2-15에 나타내었으며, 반응온도가 낮을수록 세슘화합물이 석탄회 필터에 포집되는 양은 감소하였다. 또한, 반응온도가 낮을수록 cesium-silicate의 휘발율과 필터의 세슘 제거율도 낮게 나타났다(Table 2-2).

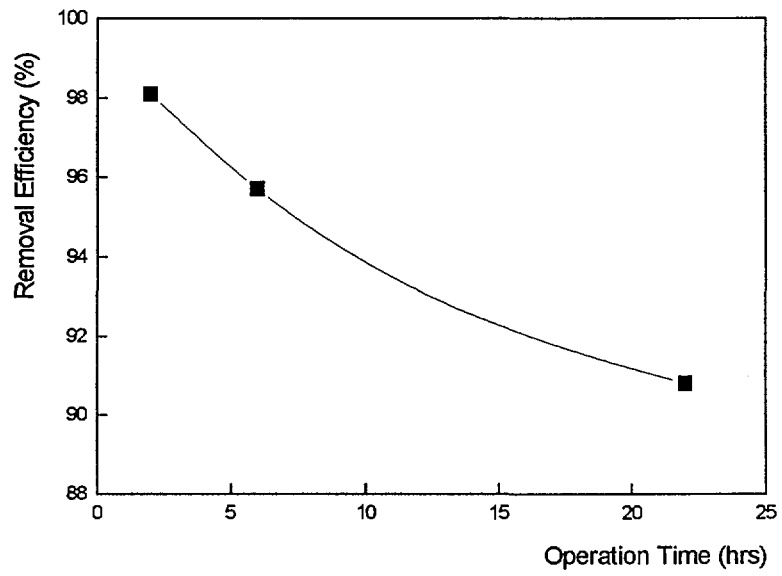


Fig 2-10. Removal efficiency of cesium with respect to the operation time.

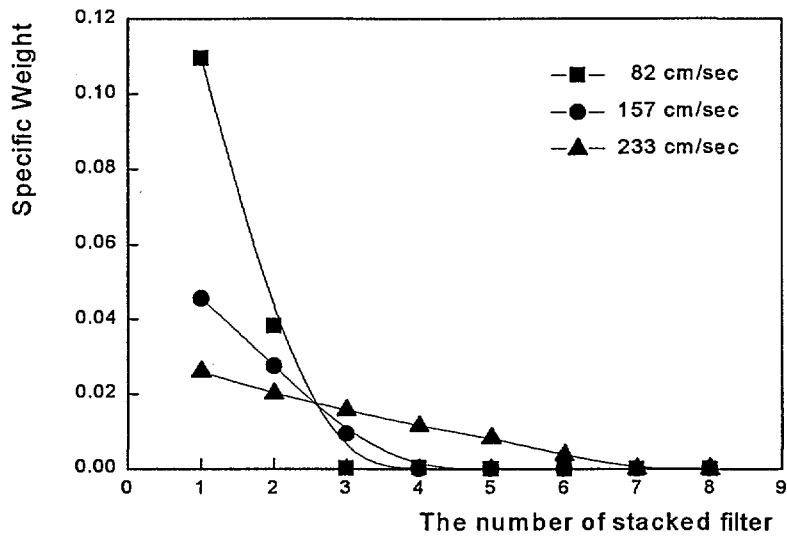


Fig. 2-11. Specific weight of cesium trapped on each filter unit with its depth.  
 Reaction conditions; operation time = 2 hrs.

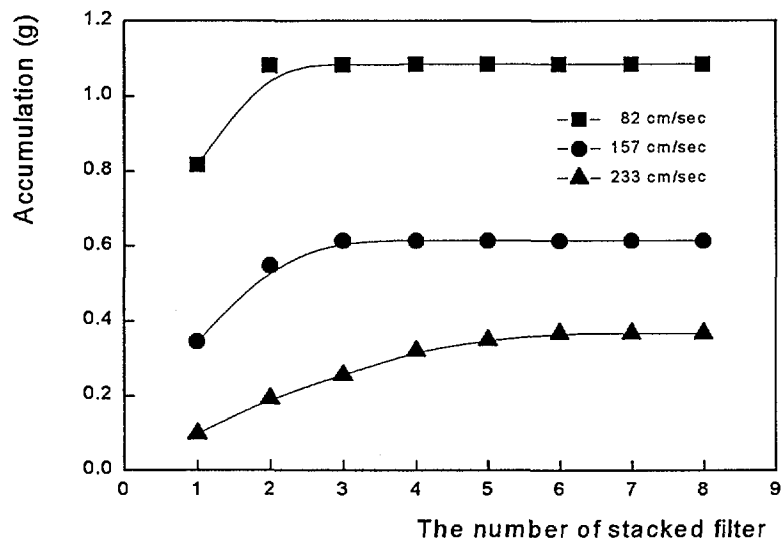


Fig. 2-12. Accumulations of cesium trapped on each filter unit with its depth.  
 Reaction conditions; operation time = 2 hrs.

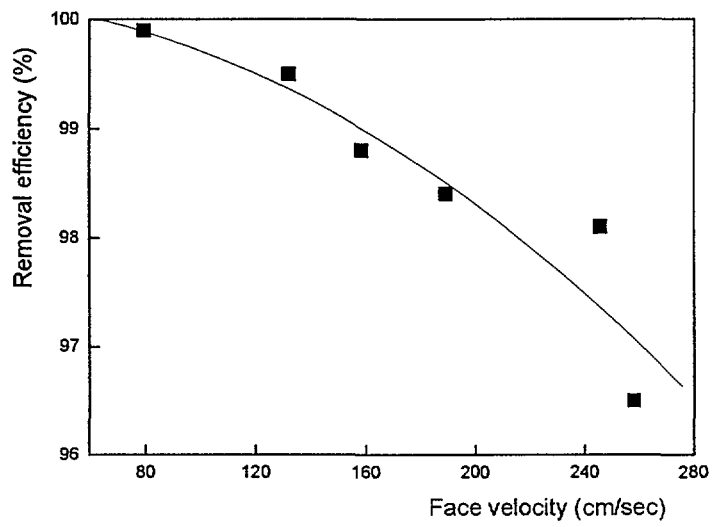


Fig. 2-13. Removal efficiency with respect to the face velocity (reaction time: 2hrs).

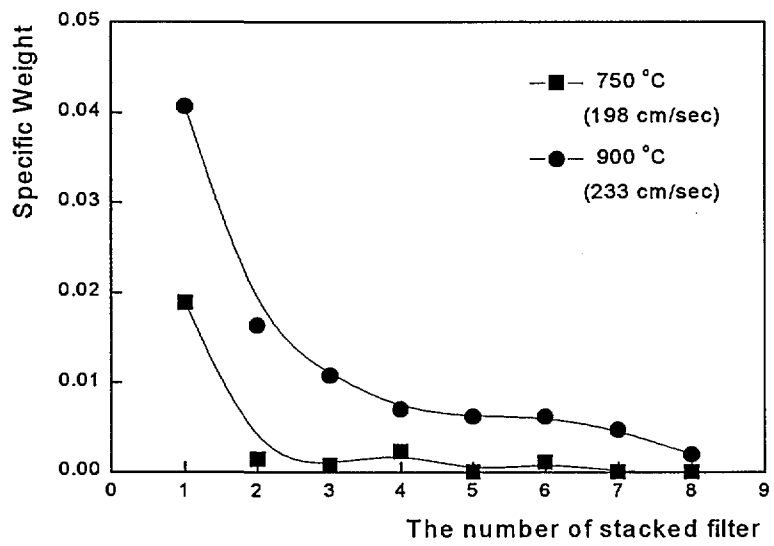


Fig. 2-14. Specific weight of cesium trapped on each filter unit with its depth.  
Reaction time = 6 hrs.

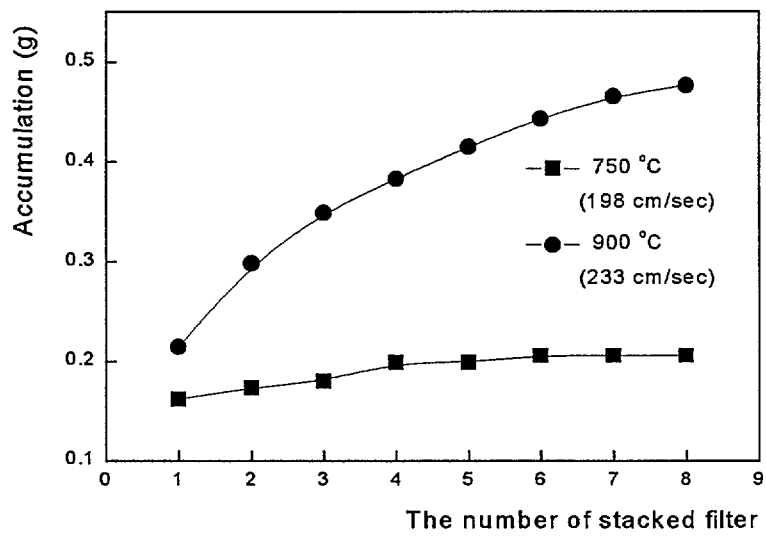


Fig. 2-15. Accumulations of cesium trapped on each filter unit with its depth.  
Reaction time = 6 hrs.



Table 2-2. Trapping efficiency of cesium on fly ash filter with respect to the reaction temperature.

Temperature (°C)	Reaction Time (hrs)	Face Velocity (cm/sec)	Efficiency (%)
740	6	203.8	39.9
860	6	258.0	95.7
890	6	245.7	96.3
940	6	245.7	97.1

한편, 세슘화합물의 농도에 따라서 세슘화합물이 석탄회 필터에 포집되는 형태를 Fig. 2-16과 2-17에 나타내었으며, 이 그림들에서 보는 바와 같이, 세슘의 발생량이 증가함에 따라서 포집되는 세슘의 양도 증가하는 경향을 나타내고 있다.

#### 4. 배기체 성분에 따른 세슘 포집특성

실제 유리고화 실증시험시설에서 발생하는 배기체 성분에는  $SO_x$ ,  $NO_x$ 가 함유되어 있기 때문에 이러한 배기체들이 석탄회 필터의 세슘 포집특성에 미치는 영향을 알아보려고  $SO_x$ 가스는 상온에서 공기 중에  $SO_2$ 를 약 3800 ppm정도 혼합하여 실험하였고,  $NO_x$ 가스는 상온에서 질소 중에  $NO$ 를 약 4000 ppm정도 혼합하여 실험을 수행하였다. 각각의 배기체 성분에 따라서 필터두께 당 포집되는 세슘농도의 구배형태는 일정하였으며(Fig. 2-18), 배기체 성분이  $SO_x$  또는  $NO_x$ 를 사용할 때에는 공기만을 사용할 때보다 필터에 포집되는 세슘화합물의 양이 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 2-19). 또한  $SO_x$ 가스 분위기보다는  $NO_x$ 가스 분위기 하에서 세슘화합물이 석탄회 필터에 더 많이 포집되는 것을 알 수 있었다. Table 2-3에서 보는 바와 같이, cesium-silicate의 휘발율은 공기 분위기보다는  $SO_x$  또는  $NO_x$ 가스 분위기에서 낮았으며,  $SO_x$ 보다는  $NO_x$  분위기에서 세슘의 휘발율이 더욱 낮게 나타났다. 또한 석탄회 필터의 세슘 제거율은 공기,  $NO_x$ ,  $SO_x$ 가스 분위기의 순서로

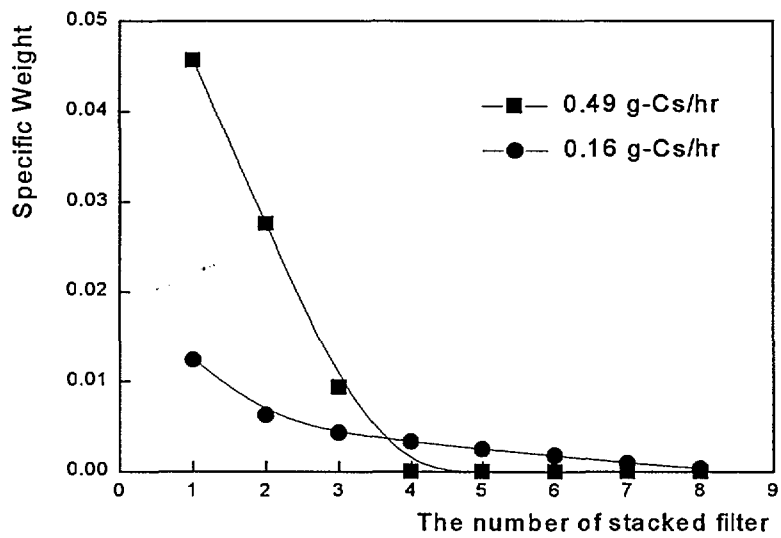


Fig. 2-16. Accumulations of cesium trapped on each filter unit with its depth.  
 Reaction conditions: flow rate = 157 cm/sec(air),  
 operation time = 2 hrs.  
 temperature = 950 °C.

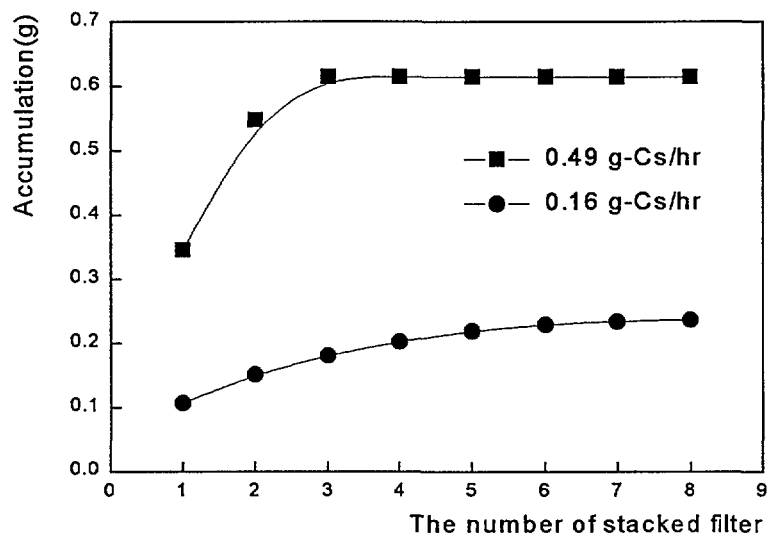


Fig. 2-17. Accumulations of cesium trapped on each filter unit with its depth.

Reaction conditions; flow rate = 157 cm/sec(air),  
operation time = 2 hrs,  
temperature = 950 °C.

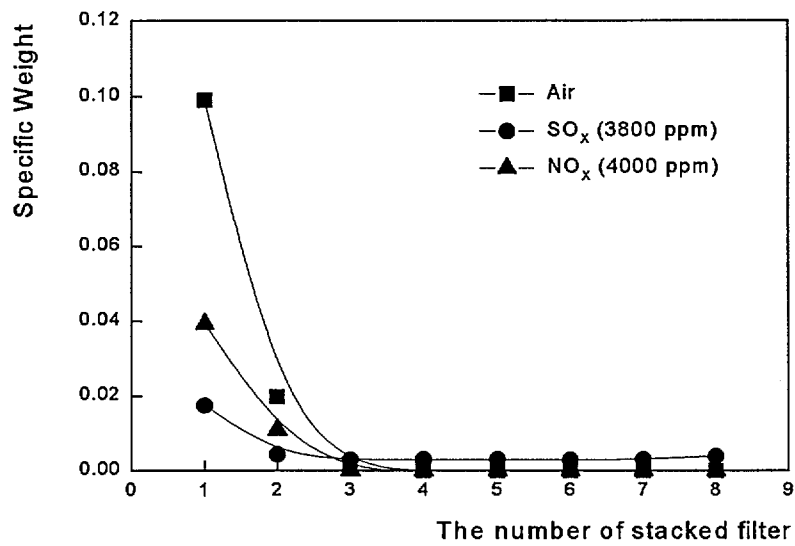


Fig. 2-18. Specific weight of cesium trapped on each filter unit with its depth.

Reaction conditions; flow rate = 157 cm/sec,  
 operation time = 2 hrs,  
 temperature = 950 °C.

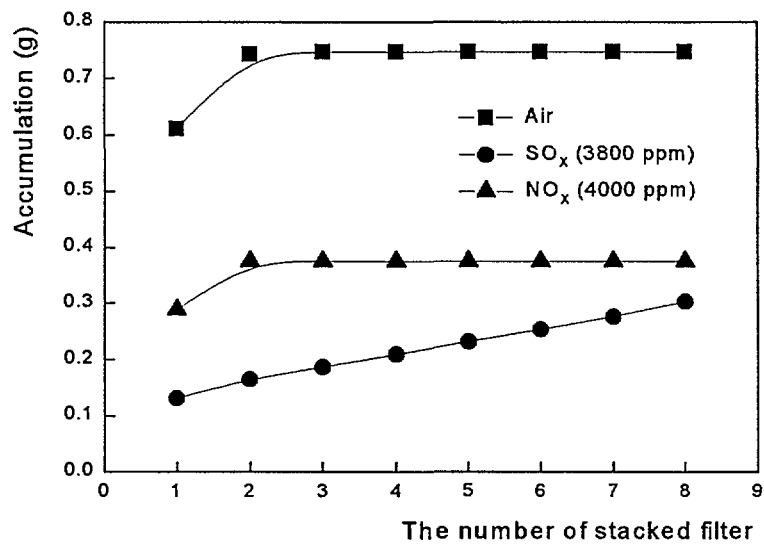


Fig. 2-19. Accumulations of cesium trapped on each filter unit with its depth.

Reaction conditions; flow rate = 157 cm/sec  
 operation time = 2 hrs,  
 temperature = 950 °C.

낮게 나타났다.

Table 2-3. Trapping efficiency of cesium on fly ash filter according to the different carrier gas.

Carrier Gas	Concentration (ppm)	Face velocity (cm/sec)	Efficiency (%)
Air	—	131.6	99.5
SO <sub>x</sub>	3800	183.9	93.5
NO <sub>x</sub>	4000	185.5	99.0

한편, NO+Air분위기 하에서는 NO+N<sub>2</sub>분위기에서보다 세슘의 포집율이 약간 높은 경향을 나타내었고, 이 값은 공기 중에서의 포집효율과 거의 비슷하였다. 이 결과로 미루어 보아 세슘 포집에 미치는 NO의 영향은 미미할 것으로 판단된다. 그러나 실제 유리고화공정은 공기가 주입되기 때문에 NO에 의한 세슘 포집율이 낮아지는 현상은 거의 없을 것으로 예상된다.

Fig. 2-20과 2-21은 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>분위기 하에서 세슘화합물이 포집된 각각의 석탄회 필터를 XRD로 분석한 결과를 나타내고 있다. 이들 그림에서 보는 바와 같이, 모두 열역학적으로 매우 안정한 형태인 pollucite가 형성되었음을 확인해 주고 있다.

Q:Quartz, M:Mullite, P:Pollucite, C:Cristoballite

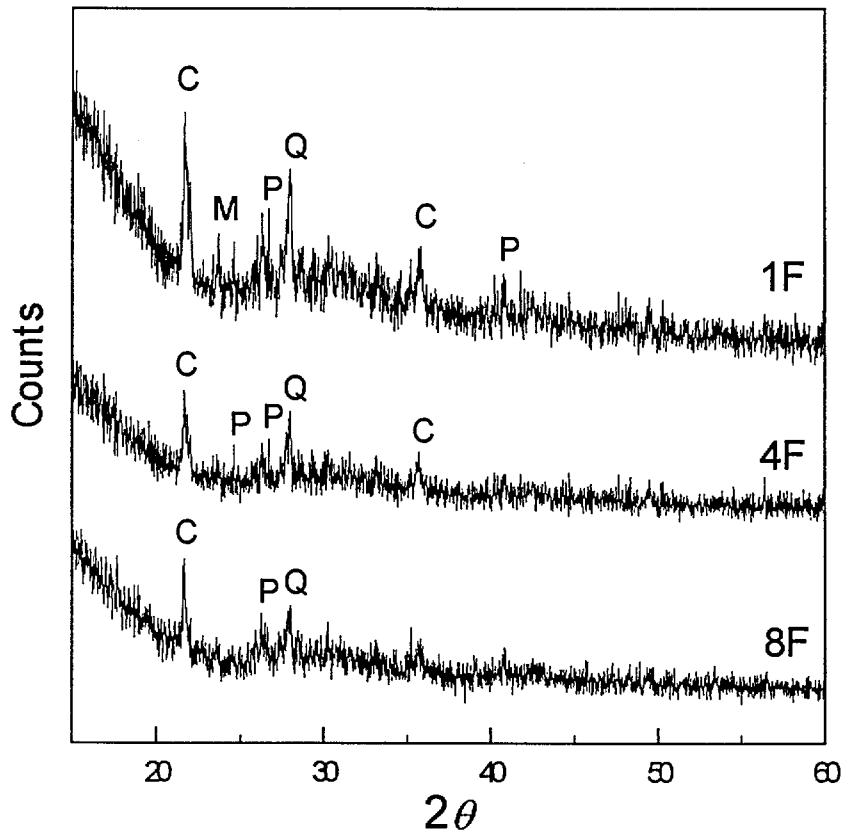


Fig. 2-20. X-ray diffraction curves for the cesium trapped filters under the  $\text{SO}_x$  atmosphere.

1F : front-side of the first filter unit

4F : front-side of the fourth filter unit

8F : front-side of the eighth filter unit.

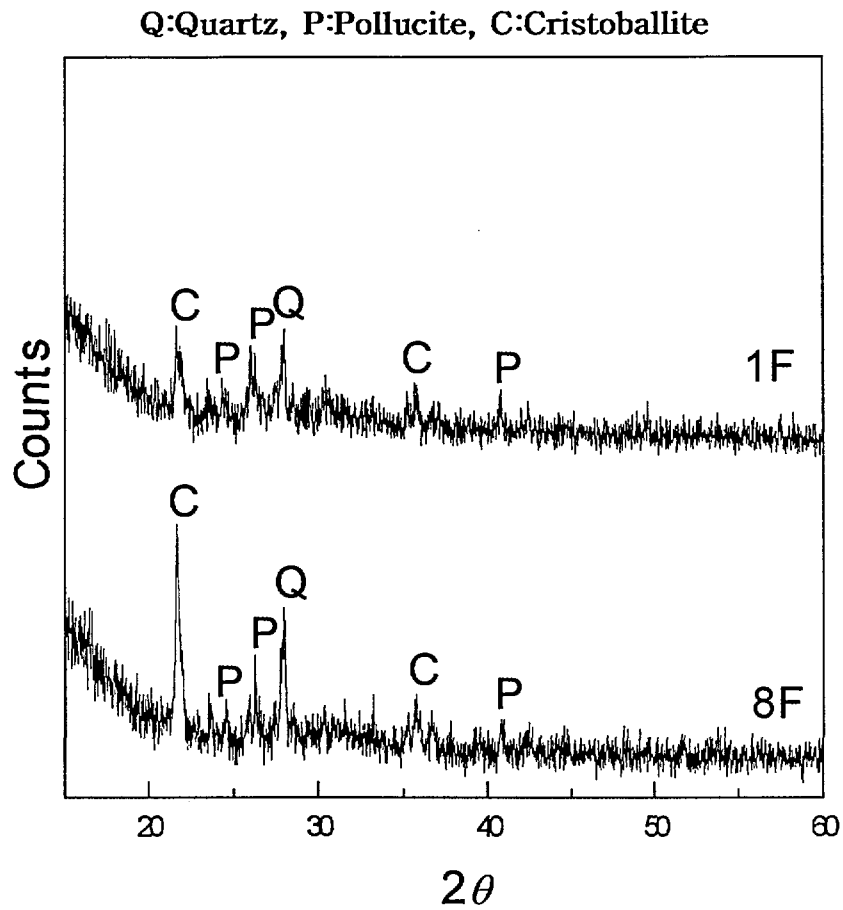


Fig. 2-21. X-ray diffraction curves for the cesium trapped filters under the  $\text{NO}_x$  atmosphere.

1F : front-side of the first filter unit

8F : front-side of the eighth filter unit.



## 제 3 장 필터 unit의 성능시험

### 제 1 절 개요

필터 unit의 성능시험은 파일럿 규모의 방사성폐기물 유리고화 실증시험시설에서 평가한다.

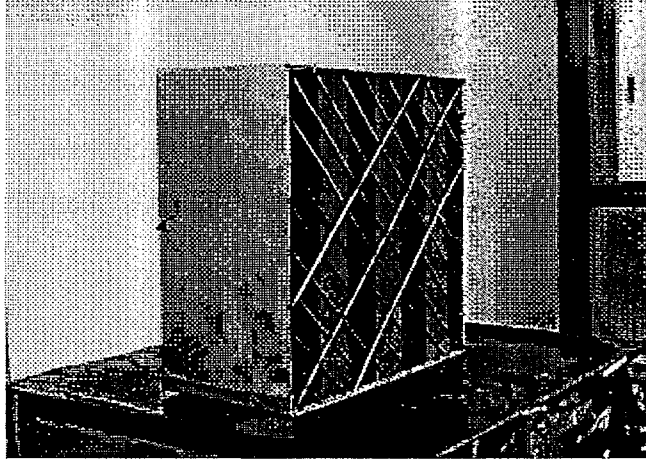
유리고화실증시험시설은 폐기물처리용량이 50kg/hr인 유도 가열식 용융로와 배기체를 정화하는 부속장치로 구성되어 있다. 용융로에서 발생된 배기체는 배기체 냉각기를 거쳐 약 500℃로 냉각된 후에 고온필터장치에서 배기체속에 남아 있는 미세한 입자들이 제거된다. 미세입자가 제거된 배기체는 미연소된 기체를 제거하기 위해 후단연소기에서 프로판과 산소를 연료로하여 다시 연소시키며 후단연소기를 거친 배기체의 온도는 약 1000℃의 고온이 된다. 배기체는 다시 급냉/세정기와 HEPA 필터를 거쳐 대기로 방출된다.

세습포집 필터unit가 장착된 성능시험장치는 후단연소기 다음에 설치하였다. 성능시험장치는 필터unit의 제작 용이성, 파일럿규모 유리고화시설에 미치는 영향, 시료채취의 용이성 등을 고려하여 설계되었다.

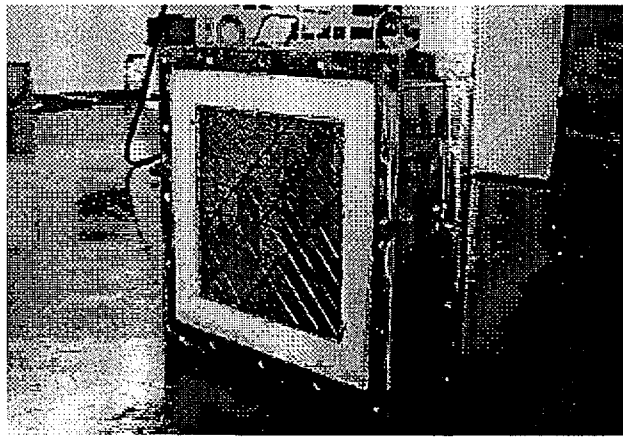
### 제 2 절 필터 unit 및 시험방법

#### 1. 필터 unit

필터 unit는 틀과 필터 조각들로 구성되어 있으며, 필터 unit의 크기는 가로 380mm, 세로 380mm, 두께 200mm인 사각기둥 모양을 이룬다. Fig 3-1의 (a)는 필터 unit의 모습을 나타낸 것이다. 필터 unit의 틀은 고온(1100℃)에서도 견딜 수 있는 스테인레스강 310을 사용하였으며, 틀의 옆면은 두께 1mm의 판으로 하고 배기체가 통과하는 앞면과 뒷면은 직경이 3mm인 스테인레스강 봉을 격자무늬로 배열하여 필터 조각들을 지지토록 하였다.



(a) Fly-ash filter units



(b) Filter housing

Fig. 3-1 Photographs of Fly-ash filter units(a) and Filter housing(b)

날개의 조각 필터는 한 변이 약 55mm인 정사각형이며, 두께는 5mm로 하였다. 날개의 작은 필터 조각은 제작의 편이성과 필터의 공극을 일정하게 유지할 수 있도록 하기 위함이었다. 필터 unit의 한 면은 조각 49개를 붙여 380mm × 380mm로 하였으며, 이렇게 만들어진 면을 여러 겹 겹쳐서 두께가 200mm가 되도록 하였다. 따라서 필터 unit는 총 1,300여 개의 필터 조각들로 구성되어 있다.

## 2. 실증시험 장치

필터 unit의 성능시험장치는 필터하우징, 배기체 유도관, 시료 채취 pot등 세 부분으로 구성된다.

필터 하우징은 필터 unit를 밀폐성 있게 보호하는 부분으로 본체의 재질은 stainless 304이며 내부는 내화물인 고순도의 castable을 70mm 두께로 보강되어 있다. 필터 unit의 교체 편이성을 고려하여 성능시험장치에서 필터하우징의 분리가 가능하도록 설계되었다. Fig 3-1의 (b)는 필터 unit가 장착된 필터 하우징의 모습을 나타낸 것이다.

배기체 유도관은 2개로 앞쪽 유도관은 유리고화 실증시험시설의 직경 150mm인 배기관을 필터 unit에 맞게 확장하는 역할을 하며, 필터 하우징 뒤쪽의 배기체 유도관은 반대 역할을 한다. 내부는 역시 castable로 보강되어 있으며, 또한 배기체 시료를 채취할 수 있도록 시료채취관이 필터 unit 전과 후에 각각 설치되어 있다. Fig. 3-2는 필터 unit 성능시험장치의 설계도를 나타낸 것이며, Fig. 3-3은 필터 unit 성능시험장치의 제작된 모습을 나타낸 것이다.

시료채취 pot는 고온에서 기화된 세습 배기체를 흡수액에 포집하는 역할을 한다. pot는 원통형 이중 관으로 하여 바깥 관에는 냉각수가 흐르며, 안쪽 pot에는 세습을 흡수하는 용해액을 넣도록 하였다. 시료채취 pot의 높이는 350mm이고, 바깥 원통의 직경은 210mm, 안쪽 원통의 직경은 160mm로

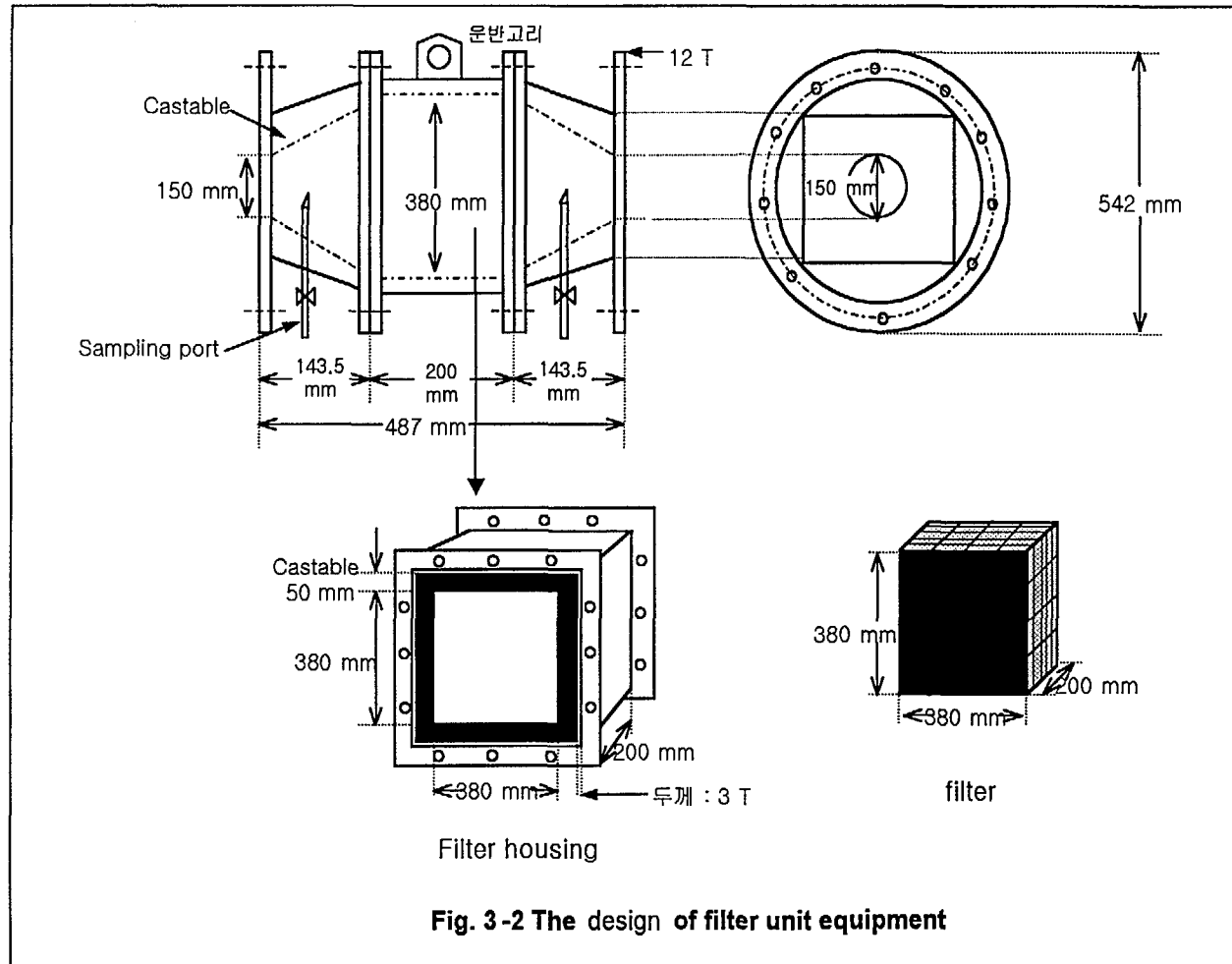


Fig. 3-2 The design of filter unit equipment

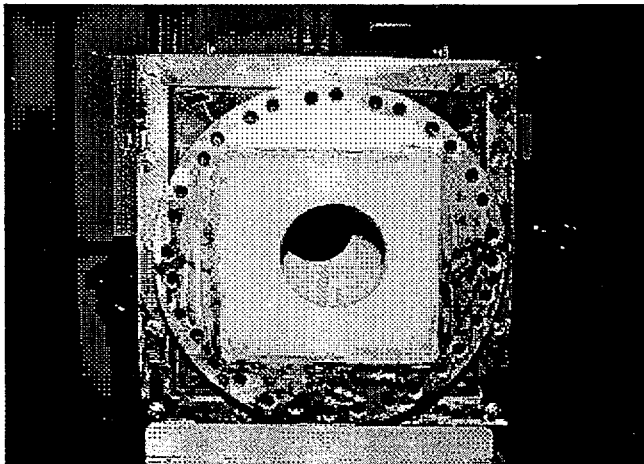
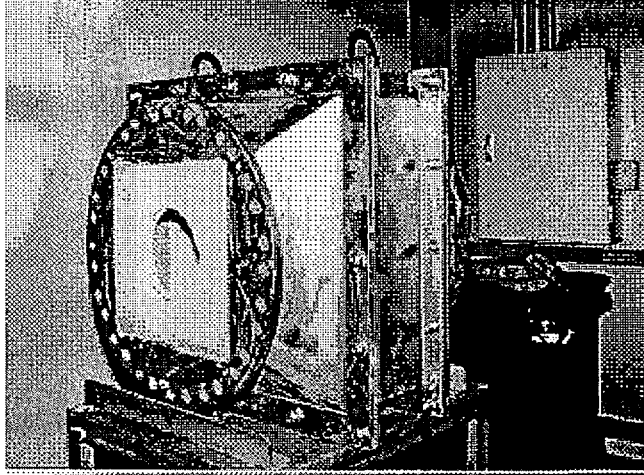


Fig. 3-3 Photographs of the manufactured equipments for experiment

설계·제작되었다. 배기체 유입관은 흡수액 바닥에 설치하고 관에 작은 구멍을 내어 배기체가 흡수액에 골고루 용해되도록 설계하였다. Fig. 3-4는 시료 채취 pot의 제작된 모습을 나타낸 것이다. 시료채취 pot의 냉각수 부피는 약 4ℓ가 되며, 흡수용액은 pot의 170mm 높이까지 채워 부피가 약 3.5ℓ가 되도록 하였다. 흡수용액을 통과한 배기체는 flowmeter를 거쳐 배출된다. 시료채취 pot 2조가 필터 unit의 앞과 뒤에 각각 1조씩 설치된다.

### 3. 시험 방법

유리고화 실증시험시설의 정상적인 운전조건하에서 폐이온교환수지를 유리고화하며, 이 때 배기체의 유속과 처리공정의 온도(1000℃)에서 필터 unit의 성능을 평가하였다.

폐이온교환수지의 세슘(Cs)농도는 1g/kg으로서 폐이온교환수지의 0.1 wt%에 상당하며, 폐기물의 처리 속도는 40kg/hr 였다. 유리고화의 반응 온도는 1200~1300℃ 이었으며, 배기체의 유속은 약 68m<sup>3</sup>/hr 이었다. Fig. 3-5는 필터 unit의 성능시험을 위한 장치의 계통도를 나타낸 것이다.

유리고화 실증시험시설의 운전이 정상상태에 도달한 후 필터 unit의 앞쪽과 뒤쪽에 설치된 시료채취관의 밸브를 열어 배기체가 흡수용액을 통과하도록 하였다. 필터 unit의 앞쪽과 뒤쪽의 흡수용액에 흡수된 세슘의 농도를 원자흡광분석기로 측정하여 상호 비교에 의한 세슘의 포집성능을 평가하였다.

유리고화 실증시험시설의 각 배기체처리계통은 배기팬에 의해 감압상태로 유지되므로 시료채취를 위하여 진공펌프를 사용하였으며, 흡수용액을 통과한 배기체는 flowmeter를 거쳐 배출되도록 하였다.

유리고화 시험이 종료된 다음, 필터 unit을 분리하여 필터의 상태를 관찰하였으며, 필터 unit의 전면과 후면에서 필터 조각을 각각 취하여 XRF로 그 조성을 분석하였다.

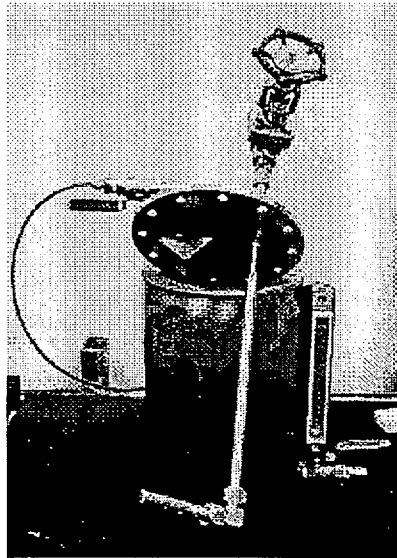
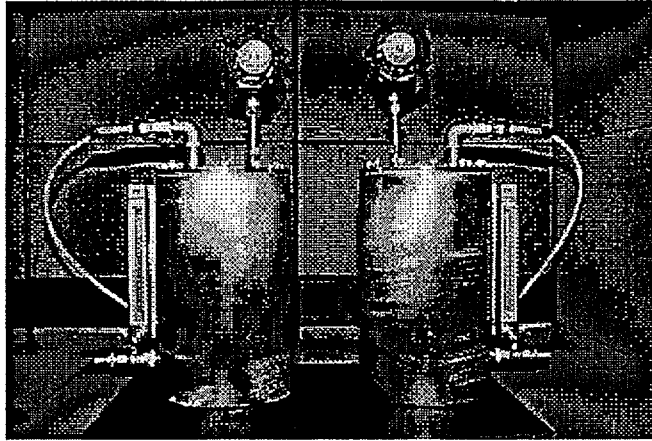


Fig. 3-4 Sampling pot of vaporized Cesium

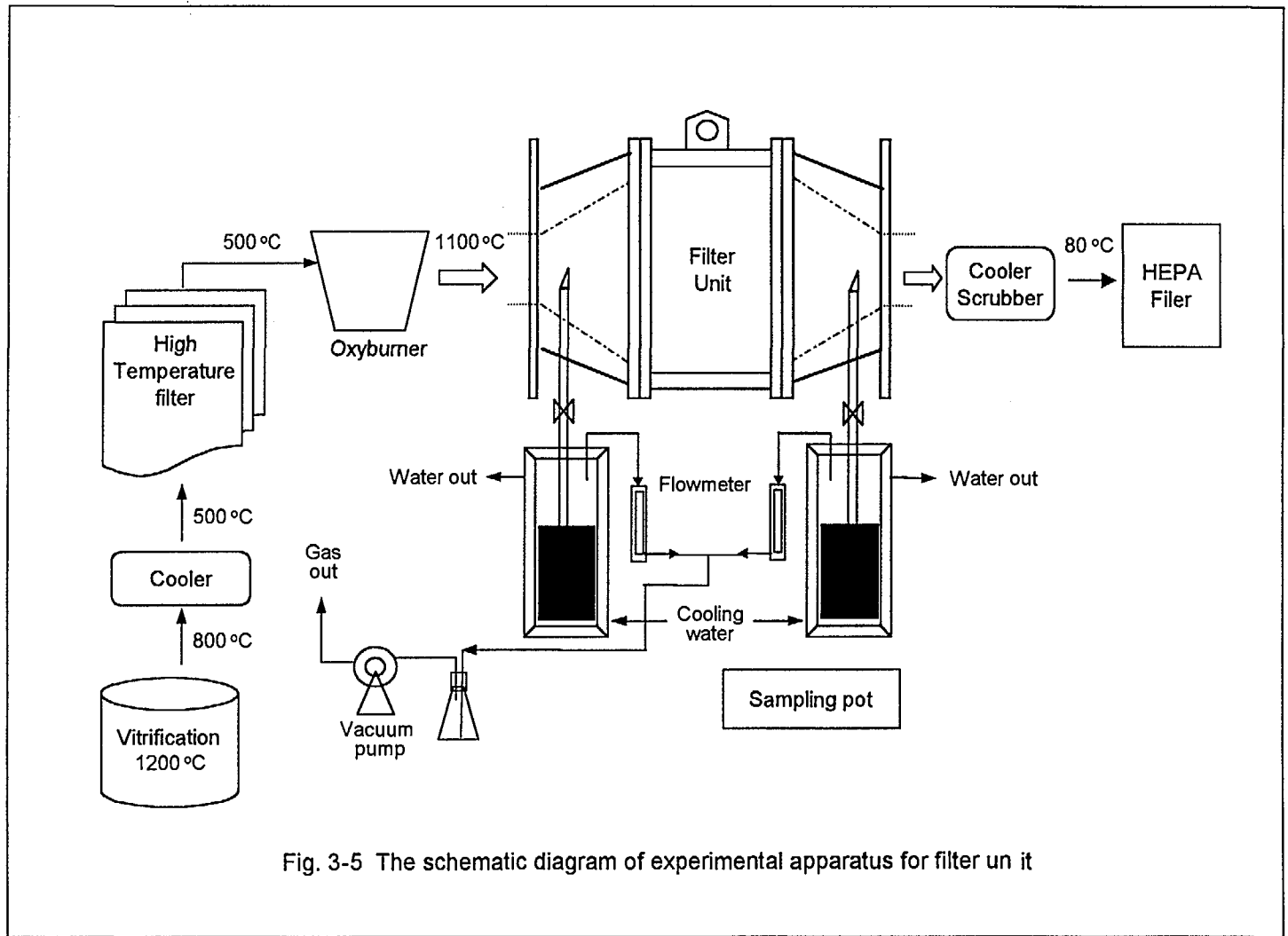


Fig. 3-5 The schematic diagram of experimental apparatus for filter un it



### 제 3 절 시험결과 및 고찰

필터 unit의 앞쪽과 뒤쪽의 각 pot에서 채취된 흡수용액 중에서 세슘은 검출되지 않았다. 약 20배로 농축시킨 흡수용액 중에서도 같은 결과를 나타내었다. 그러나 흡수용액의 pH는 운전시간이 경과함에 따라서 감소하였다(Table 3-1).

Table 3-1. pH of absorbing solution.

No.	Up-stream	Down-stream
1	2.06	2.24
2	1.78	1.92
3	1.42	1.46

시험이 종료된 후 필터의 상태는 양호하였으며, Frame의 변형에 의한 필터의 파손도 없었으며, 필터 Frame과 Housing간의 간격에 채워진 castable간의 공극도 발견되지 않았다. 그리고 필터의 색깔도 시험전과 같은 색깔을 띄고 있었다.

필터 unit의 전면과 후면에서 떼어 낸 필터 조각의 XRF분석 결과에서도 세슘은 검출되지 않았다(Table 3-2).

이상의 결과를 종합해 보면, 세슘이 본 필터 unit의 성능시험장치까지 도달하지 못한 것으로 판단된다. 그 이유는 반응로로부터 배기되는 기체의 온도가 예상보다 훨씬 낮아서 세슘이 휘발되지 않았거나, 성능시험장치의 앞쪽의 배기라인을 따라 흐르면서 휘발된 세슘이 응축되었기 때문으로 생각된다.

한편, 필터 unit을 지지하고 있는 Frame과 필터 Housing의 상태가 대단히 양호하였다. 이는 사용된 스테인레스강 310이 1000℃이상의 고온 산성 기체(SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등)분위기에서도 내부식성이 강하여 본 필터 Frame과 Housing의 재질로 충분히 사용할 수 있다는 것을 의미한다.

Table 3-2. Compositions of the front and back-side of the fly ash filter unit after trapping cesium by XRF.

Components	Front	Back
SiO <sub>2</sub>	41.1	48.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.1	34.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.21	4.23
CaO	6.13	3.85
MgO	5.67	2.94
K <sub>2</sub> O	1.37	1.57
TiO <sub>2</sub>	1.45	0.88
Others	2.97	3.63
Total	100	100

## 제 4 장 결 론

가.  $SO_x$ 와  $NO_x$ 분위기에서 석탄회 필터에 포집된 세습 화합물은 XRD로 분석한 결과 모두 열역학적으로 매우 안정한 pollucite 였다.

나. 석탄회 필터에 의한 세습의 포집 효율은 배기체의 유속이 79.3cm/sec에서 258cm/sec로 증가함에 따라 99.9%에서 96.5%로 감소한 반면에, 반응온도가 740℃에서 940℃까지 높아짐에 따라 39.9%에서 97.1%로 증가하였다. 그리고 반응시간이 길어질수록 포집 효율이 감소하는 경향을 나타내었다.

다. 공기 또는  $NO_x$ /Air분위기에서 세습의 포집 효율은 99.5%이상이었으나,  $NO_x$ / $N_2$ 분위기에서는 99.0%로 약간 감소경향을 나타내었다. 그러나 실제 유리 고화공정은 충분한 산소가 공급되기 때문에  $NO_x$ 에 의한 영향은 무시될 수 있을 것이다. 한편,  $SO_x$ 분위기에서는 93.5%로 약간 감소하여 세습 포집 효율에 약간의 영향이 미칠 수 있을 것으로 예상된다.

라. 제한된 환경조건에서 필터 unit의 성능을 시험하였으나, 포집효율은 세습의 검출한계를 넘어서지 못하여 측정할 수 없었다. 그러나 본 시험을 통하여 필터 unit의 frame과 housing의 재질은 스테인레스강 310으로 하여도 고온(1000℃)에서 충분히 내부식성이 유지될 수 있음이 확인되었다.

## 참고문헌

- [1] 전관식 외, “연계핵연료주기 방사성폐기물 관리기술 개발”, KAERI/RR-1718/96, Part I, Chap. 2 (1997).
- [2] 박장진, 전관식, 신진명, 김연구, 박현수, 한국폐기물학회지, Vol.13, No. 5, pp. 637 (1996).

## 서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
KAERI/ - /			
제목 / 부제	배기체중 방사성세습 포집을 위한 석탄회 필터의 실용화		
연구책임자 및 부서명	전관식(방사성폐기물처분연구팀)		
연구자 및 부서명	박장진, 신진명, 최경우(사용후핵연료기술개발팀) 손종식(핵연료주기시험팀)		
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소
페이지	42 p.	도표	있음(○), 없음( )
발행년	2000. 1	크기	26 Cm.
참고사항			
비밀여부	공개(○), 대외비( ), 급비밀	보고서종류	연구보고서
연구위탁기관		계약번호	
초록 (15-20줄내외)	<p>본 연구의 목적은 중.저준위방사성폐기물의 유리화공정 배기체 중 문제의 핵종으로 대두되고 있는 방사성 세습을 석탄회필터를 이용하여 파일럿 규모의 시험을 통한 실규모 필터unit의 설계, 운전 정보 및 포집성능을 분석하는데 있다.</p> <p>본 연구를 통하여 석탄화력 발전소의 폐기물인 석탄회를 원자력시설의 하나인 중·저준위방사성폐기물의 유리화공정 배기체 중 방사성 세습을 포집하는데 재활용하므로써 폐기물 재활용과 유리화공정 배기체처리 시스템의 안정성과 효율 향상에 기여할 수 있다.</p> <p>SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>분위기에서 석탄회 필터에 포집된 세습 화합물은 XRD로 분석한 결과 모두 열역학적으로 매우 안정한 pollucite였다.</p> <p>석탄회 필터에 의한 세습의 포집 효율은 배기체의 유속이 79.3cm/sec에서 258cm/sec로 증가함에 따라 99.9%에서 96.5%로 감소한 반면에, 반응온도가 740℃에서 940℃까지 높아짐에 따라 39.9%에서 97.1%로 증가하였다. 그리고 반응시간이 길어질수록 포집 효율이 감소하는 경향을 나타내었다.</p> <p>공기 또는 NO<sub>x</sub>/Air분위기에서 세습의 포집 효율은 99.5%이상이었으나, NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>분위기에서는 99.0%로 약간 감소경향을 나타내었다. 그러나 실제 유리화공정은 충분한 산소가 공급되기 때문에 NO<sub>x</sub>에 의한 영향은 무시될 수 있을 것이다. 한편, SO<sub>x</sub>분위기에서는 93.5%로 약간 감소하여 세습 포집 효율에 약간의 영향이 미칠 수 있을 것으로 예상된다.</p> <p>제한된 환경조건에서 필터 unit의 성능을 시험하였으나, 포집효율은 세습의 검출한계를 넘어서지 못하여 측정할 수 없었다. 그러나 본 시험을 통하여 필터 unit의 frame과 housing의 재질은 스테인레스강 316으로 하여도 고온(1000℃)에서 충분히 내부식성이 유지될 수 있음이 확인되었다.</p>		
주제명키워드 (10단어내외)	석탄회필터, 세습포집, 배기체, 중.저준위폐기물, 유리화공정,		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET							
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code	
KAERI/							
Title / Subtitle		Demonstration of Fly-ash Filter for Trapping Volatile Radioactive Cesium in Off-gas Stream					
Project Manager and Department		K.S. Chun					
Researcher and Department		J.J. Park, J.S. Shon, J.M. Shin, and K.W. Choi					
Publication Place	Taejeon	Publisher	KAERI		Publication Date	2000. 1	
Page	42 p.	Ill. & Tab.	Yes( <input type="radio"/> ), No ( <input type="radio"/> )		Size	26 Cm.	
Note							
Classified	Open( <input type="radio"/> ), Restricted( <input type="radio"/> ), ___ Class Document		Report Type		Trusted Research Report		
Sponsoring Org.				Contract No.			
Abstract (15-20 Lines)		<p>The object of this study is to design and operate the fly ash filter unit for trapping cesium in the vitrification pilot process of radioactive waste in the low and medium level. It is necessary to reuse fly ash, which is a kind of waste from coal fired power plant, in trapping cesium generated from vitrification process and improving safety and removal efficiency of off gas treatment system. According to the XRD analysis on the trapping cesium compounds by the fly ash filter, the thermally stable pollucite phase was formed when the SO<sub>x</sub> or NO<sub>x</sub> was used as the carrier gas.</p> <p>The trapping efficiency of volatile cesium by the fly ash filter was decreased with the increase of face velocity, whereas the efficiency was increased with the increase of the reaction temperature. And also, by increasing the reaction time, the efficiency was decreased.</p> <p>The trapping efficiency of volatile cesium by the fly ash filter was higher than 99.5% under the air or NO<sub>x</sub>/air as a carrier gas, however, the efficiency was decreased to 99.0% under the NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub> as a carrier gas. By the way, the effect of NO<sub>x</sub> in the vitrification pilot process might be negligible due to the supply of the significant amount of oxygen. However, because using the SO<sub>x</sub> as the carrier gas the efficiency was slightly decreased to 93.5%, the influence of the SO<sub>x</sub> on the trapping cesium by the fly ash filter seems to be concerned in that pilot process. The fly ash filter unit was performed in the vitrification pilot process, but the trapping efficiency of cesium by that filter could not measured because analytical instruments can not detect the cesium. However, it is confirmed that the stainless steel 310 can be used for the material of filter frame and housing and shows the corrosion resistance at high temperature(1000℃).</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		fly ash filter, trapping cesium, off-gas, vitrification,					

## 주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가 과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.