

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶		(45) 공고일자	1998년 12월 15일
G21F 9/00		(11) 등록번호	특0158083
G21F 9/28		(24) 등록일자	1998년 08월 03일
(21) 출원번호	특 1995-014954	(65) 공개번호	특 1997-003288
(22) 출원일자	1995년 06월 07일	(43) 공개일자	1997년 01월 28일
(73) 특허권자			
한국원자력연구소 신재인			
대전광역시 유성구 덕진동 150번지한국전력공사 이종훈			
(72) 발명자			
서울특별시 강남구 삼성동 167번지			
전관식			
대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 101-401			
신진명			
대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 105-802			
박현수			
대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-1002			
(74) 대리인			
김경식			

심사관 : 김형철

(54) 플라이 애쉬를 사용한 고준위방사성폐기물의 유리고화체 제조방법

요약

본 발명은 석탄화력발전소의 부산물인 플라이 애쉬(Fly ash)를 이용하여 고준위 방사성폐기물을 유리고화체로 제조하는 방법에 관한 것으로서, 유연탄, 무연탄 석탄화력발전소에서 발생한 플라이 애쉬나 이를 정제한 플라이 애쉬에 SiO₂ 또는 샌드(Sand), B₂O₃ (또는 Na₂B₄O₇, H₃BO₃), NaNO₃ 또는 NaCO₃ (조건에 따라 선택적으로 사용할 수 있음) 및 고준위방사성폐기물(원자로에서 조사된 핵 연료, 사용후 핵연료의 습식 또는 건식 처리시 발생하는 고준위방사성폐기물 등)을 산화물 기준으로 다음과 같은 조성(플라이 애쉬 : 10~65wt%, SiO₂ : 0~45wt%, B₂O₃ : 10~17wt%, Na₂O : 10~19wt%, 고준위방사성폐기물 : 5~30wt%)이 되게 잘 혼합한 후 이를 가열용융(900~1200℃)하여 폐기물을 안정화하는 것으로서 종량비로 65%까지의 플라이 애쉬를 사용한 고준위방사성폐기물의 봉규산유리고화체 제조방법.

명세서

[발명의 명칭]

플라이 애쉬를 사용한 고준위방사성폐기물의 유리고화체 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 석탄화력발전소의 부산물인 플라이 애쉬(Fly ash)를 이용하여 고준위방사성폐기물을 유리고화체로 제조하는 방법에 관한 것이다.

고준위방사성폐기물이란 원자로에서 조사된 핵연료, 사용후 핵연료의 습식 또는 건식 처리시 발생하는 방사성준위가 높은 폐기물 등을 말하는 것으로, 이러한 고준위방사성폐기물을 처리 하는데 있어서 봉규산계 유리는 다른 유리에 비해 화학적 내구성과 내방사선성이 우수하고, 다성분계의 넓은 화학조성범위에서 쉽게 유리화될 수 있는 특성을 가지고 있다.

고준위방사성폐기물의 기준 유리화공정에 사용되는 유리원료물질로는 점토(Clay), 지올라이트(Zeolite), 유리섬유(Glass wool), 현무암(Basalt), 규조토(Diatomite) 등이 주로 사용되어 왔다.

플라이 애쉬는 봉규산 유리의 기본 구성물질인 실리카 및 고준위방사성폐기물 유리고화체 제조시 내침출성이 향상되는 알루미늄 성분을 다량 함유한 좋은 특성을 가지고 있는 재료이다.

또한, 플라이 애쉬는 석탄화력발전소 등에서 미분탄을 연료로 사용하여 1400~1500℃의 고온에서 연소하고 남은 부산물로서 원탄의 약 15~45% 비율로 발생하는 1~150μm 정도의 미세분말로서 집진기에 의해 포집된 재를 말한다. 이 재는 가시적인 오염물로 배출시설 주변지역으로 부터 가장 커다란 민원의 대상이 되고 있다. 현재 대부분의 발전소에서는 집진된 플라이 애쉬를 슬러리(Slurry)화 하여 회사장에 저장하는 실정이며, 플라이 애쉬 화학성분의 침출에 의한 토양 및 수질오염의 가능성이 제기되고 있는 실정이다.

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 고준위방사성폐기물의 안정화 물질로 석탄화력발전소 부산물인 플라이 애쉬를 사용하여 유리고화처리에 이용함으로써, 유리고화 원료비의 절감과 내침출성이 양호한 고화체를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 고준위방사성폐기물을 처리하는 방법에 있어서, 석탄화력발전소에서 발생한 플라이 애쉬나 이를 정제한 플라이 애쉬에 SiO₂ 또는 모래, B₂O₃(또는 Na₂B₄O₇, H₃BO₃),

NaNO_3 또는 Na_2CO_3 (조건에 따라 선택적으로 사용할 수 있음) 및 고준위방사성폐기물(원자로에서 조사된 핵연료, 사용후 핵연료의 습식 또는 건식 처리시 발생하는 고준위방사성폐기물 등)을 산화물 기준으로 다음과 같은 조성(플라이 애쉬 : 10~65wt%, SiO_2 : 0~45wt%, B_2O_3 : 10~17wt%, Na_2O : 10~19wt%, 고준위방사성폐기물 : 5~30wt%)이 되게 잘 혼합한 후 이를 가열용융(900~1200℃)하여 폐기물을 안정화하는 것으로서 중량비로 65%까지의 플라이 애쉬를 사용한 고준위방사성폐기물의 붕규산유리고화체 제조하는 것에 그 특징이 있다.

이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 적용되는 플라이 애쉬는 석탄화력발전공정에서 발생하는 폐기물로서, 무연탄, 유연탄의 석탄화력발전공정에서 발생한 플라이 애쉬, 또는 상기 무연탄, 유연탄의 석탄화력발전공정에서 발생한 플라이 애쉬를 정제한 플라이 애쉬를 말한다.

본 발명의 고준위방사성폐기물의 안정화 물질로 석탄화력발전소 부산물인 플라이 애쉬(조성 예, SiO_2 : 60.0wt%, Al_2O_3 : 24.2wt%, Fe_2O_3 : 5.68wt%, CaO : 1.34wt% 등)를 사용할 경우 중량비 65% 까지 플라이 애쉬를 첨가하여도 붕규산유리고화체의 제조가 가능함을 확인하였다. 그리고 이로 인한 유리고화 원료재료비의 절감이 가능하고, 붕규산유리고화체의 침출실험결과 내침출성(Na : $4.250 \sim 7.943 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2\text{-day}$, Cs : $1.609 \sim 2.064 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2\text{-day}$, B : $8.490 \times 10^{-4} \sim 1.520 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{-day}$, Si : $2.169 \sim 4.375 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2\text{-day}$, Al : $5.950 \times 10^{-5} \sim 1.313 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2\text{-day}$, U : $7.326 \sim 9.826 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2\text{-day}$)이 양호하였다. 즉, 본 유리고화체와 타 유리고화체의 무게 감손율 및 침출율을 비교하면 표 1과 표 2에 도시된 바와 같이 본 유리고화체 시편의 무게 감손율은 48시간동안 0.20 내지 0.22%인 반면, 타 유리고화체의 무게 감손율은 24시간동안 0.13 내지 2.87%를 나타내고 있어 본 유리고화체의 무게 감손율이 훨씬 낮음을 알 수 있다. 또한 침출율을 비교하면, 나트륨(Na)의 경우는 한-마이트너(Hahn-Meitner)의 유리고화체 시편을 제외하고 모두 본 유리고화체 시편의 침출율이 월등히 낮으며, 세슘(Cs)의 경우는 타 유리고화체 시편의 침출율보다 본 유리고화체 시편 모두의 침출율이 훨씬 낮은 경향을 보이고 있다.

속슬레 침출장치에서 100℃, 48시간동안 유리고화체로 부터의 나트륨(Na), 세슘(Cs)의 침출율.

[표 1]

샘플	무게 감손율(%)	무게감손율	나트륨(Na)	세슘(Cs)
		$\text{g/cm}^2\text{-day}$		
No.1	0.22	3.324×10^{-4}	4.250×10^{-4}	1.609×10^{-4}
No.2	0.20	2.783×10^{-4}	7.771×10^{-4}	1.851×10^{-4}
No.3	0.22	3.346×10^{-4}	7.943×10^{-4}	2.064×10^{-4}
No.4	0.22	3.113×10^{-4}	6.973×10^{-4}	2.008×10^{-4}

No.1 : SiO_2 43.1 wt%, B_2O_3 10.8 wt%, Na_2O 16.2 wt%,

플라이 애쉬 9.9 wt%, 폐기물 20.0 wt%

No.2 : SiO_2 44.1 wt%, B_2O_3 11.1 wt%, Na_2O 14.7 wt%,

플라이 애쉬 10.1 wt%, 폐기물 20.0 wt%

No.3 : SiO_2 27.7 wt%, B_2O_3 15.0 wt%, Na_2O 14.2 wt%,

플라이 애쉬 23.1 wt%, 폐기물 20.0 wt%

No.4 : SiO_2 29.2 wt%, B_2O_3 12.1 wt%, Na_2O 14.3 wt%,

플라이 애쉬 24.4 wt%, 폐기물 20.0 wt%

속슬레 침출장치에서 100℃, 24시간동안 고준위 방사성 폐기물 유리고화체로부터의 나트륨(Na), 세슘(Cs)의 침출율(일본원자력연구소 : 각국에 있어서의 고준위 방사성 폐기물 유리고화체의 물성 비교 평가,

1980년 06월)

[표 2]

샘플	무게 감손율(%)	무게감손율	나트륨(Na)	세슘(Cs)
		g/cm ² -day		
Harwell (1)	0.84	1.78×10^{-3}	4.47×10^{-3}	1.13×10^{-3}
karlsruhe	0.42	9.26×10^{-4}	1.27×10^{-3}	1.17×10^{-3}
Marcoule (1)	2.87	6.01×10^{-3}	6.64×10^{-3}	3.40×10^{-3}
Hahn-Meitner	0.13	3.54×10^{-3}	5.38×10^{-4}	4.81×10^{-4}
JAERI (J-10)	0.56	1.22×10^{-3}	2.42×10^{-3}	1.18×10^{-3}

이상의 결과를 종합하여 볼 때, 본 석탄화를 가하여 만든 유리고화체의 침출 경향이 타 유리고화체에 비하여 양호하며, 폐자원(석탄회)을 재활용 할 수 있도록 되어 있어, 유리고화 원료비의 절감과 내침출성이 양호한 고화체를 제조할 수 있다.

이와 같이 본 발명은 유리의 구성물질인 실리카, 알루미나 성분이 다량 함유된 플라이 애쉬에 첨가제로서 SiO₂, B₂O₃, NaNO₃ 그리고 고준위방사성폐기물을 혼합한 후 용융시켜 유리화 시키는 방법으로, 고준위방사성 폐기물이 유리내에 함유되어 안정화되는 원리를 이용한 것이다.

본 발명에 의한 고준위방사성폐기물의 유리고화 처리의 구체적인 실시예는 다음과 같다.

고준위방사성폐기물 유리고화체 제조방법의 예로서 플라이 애쉬와 폐기물(표 3), SiO₂, B₂O₃, NaNO₃ 등을 표 4와 같은 조성으로 잘 혼합한 후 용융시켜 유리고화체를 제조한 다음 침출실험을 수행하였으며, 그 결과를 표 5에 표시하였다.

[표 3]

모의 고준위고체폐기물의 조성
(연소도:35,000 MWt/M'TU,냉각기간:10년)

원소		wt%	산화물 형태	사용된 시약
F.P	Sr	0.085	SrO	Sr(NO ₃) ₂
	Zr	0.457	ZrO ₂	ZrO ₂
	Mo	0.381	MoO ₃	MoO ₃
	Ru	0.322	RuO ₂	RuO ₂
	Pd	0.139	PdO	PdO
	Cd	0.011	CdO	CdO
	Te	0.049	TeO	TeO
	Cs	0.233	Cs ₂ O	CsNO ₃
	Ba	0.178	BaO	BaO
	La	0.127	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃
	Ce	0.267	CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ 6H ₂ O
	Nd	0.432	Nd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
	Sm	0.086	Sm ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
	Eu	0.014	Eu ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
	Gd	0.011	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
	Y	0.054	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
	Rb	0.042	Rb ₂ O ₃	RbNO ₃
	Rh	0.050	Rh ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃
아티니드 U		97.134	U ₃ O ₈	UO ₂
합 계		100.00		

[표 4]

유리고화체의 조성

조성	wt%
플라이 애쉬	10-65
SiO ₂	0-45
B ₂ O ₃	10-17
Na ₂ O	10-19
폐기물	5-30

[표 5]

유리고화체의 침출율 (g/cm²- day)

Na	Cs	B	Si	Al	U
4.250x10 ⁻⁴	1.609x10 ⁻⁴	8.490x10 ⁻⁴	2.169x10 ⁻⁴	5.950x10 ⁻⁵	7.326x10 ⁻⁶
~	~	~	~	~	~
7.943x10 ⁻⁴	2.064x10 ⁻⁴	1.520x10 ⁻³	4.375x10 ⁻⁴	1.313x10 ⁻⁴	9.826x10 ⁻⁶

이와 같이 본 발명에 의한 고준위방사성폐기물의 유리고화체 제조방법은 앞으로 폐기물의 재활용 및 자원화 측면에서 경제적, 기술적으로도 실효성 있게 응용될 수 있는 효과가 기대되는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

고준위방사성폐기물을 처리하는 방법에 있어서, 석탄화력발전소에서 발생한 플라이 애쉬나 이를 정제한 플라이 애쉬 10~65 wt%에 산화물 기준으로 SiO_2 0~45wt%, B_2O_3 10~17wt%, Na_2O 10~19wt%, 고준위방사성폐기물 5~30wt%를 혼합한 후, 이를 900~1200℃로 가열융융하여 폐기물을 안정화 하는 것을 특징으로 하는 플라이 애쉬를 사용한 고준위방사성폐기물의 붕규산유리고화체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 플라이 애쉬의 첨가제로 SiO_2 나 모래를 사용하는 것을 특징으로 하는 플라이 애쉬를 고준위방사성폐기물의 붕규산유리고화체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 플라이 애쉬의 첨가제로 B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 나 H_3BO_3 를 사용하는 것을 특징으로 하는 플라이 애쉬를 사용한 고준위방사성폐기물의 유리고화체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 플라이 애쉬의 첨가제로 NaNO_3 나 Na_2CO_3 를 사용하는 것을 특징으로 하는 플라이 애쉬를 사용한 고준위방사성폐기물의 붕규산유리고화체 제조방법.