

소각재 고온용융 고화체 침출표면의 미세구조 및 조성변화

김인태*(한국원자력연구소), 이규성(연세대), 서용철(연세대), 김준형(한국원자력연구소)

요 약

유해폐기물 및 모의 방사성폐기물 소각재에 붕규산유리 계통의 기본유리매질을 혼합하여 고온에서 용융시켜서 제조한 유리 고화체를 대상으로 침출실험후의 미세구조 및 표면조성의 변화, 침출된 시료의 표면에서 고화매질 성분별 함량과 두께에 따른 농도 기울기 및 결정질화 등을 평가하여 유리고화체의 침출거동에 따른 표면변화 특성을 고찰하였다.

1. 서 론

국내의 경우 중금속이나 독성 유기물을 함유하는 유해폐기물의 최종처리법으로 시멘트 매질을 이용한 고형화법이 많이 이용되고 있다. 방사성핵종을 포함하는 방사성 폐기물의 경우에도 위해도가 상대적으로 낮고 관리기간이 비교적 짧은 중·저준위 폐기물의 경우에는 시멘트 또는 폴리머를 이용한 고형화 처리가 주로 이용되었으나, 최근에는 폐기물을 용융시켜 슬래크화 또는 유리화(vitrification)하는 고온용융 고형화법이 많이 연구되고 있다. 유리고화체는 기계적 및 화학적 내구성이 우수하여서 시설비와 운전비가 시멘트 고형화에 비해 높다는 단점에도 불구하고 특히 고독성 폐기물의 최종처리법으로 많은 연구가 진행되고 있다.

비결정질인 유리고화체는 미세경도, 압축강도, 밀도 등의 물리·기계적 특성이 우수하며, 유리성분은 극미량이 지속적으로 용해 또는 확산이 동반된 용해과정에 의해서 침출되어 나오는 거동을 보여 수백년 이상의 장기간동안 화학적 내구성을 유지한다. 침출액과 접촉하는 유리 표면에서 구성물질의 변화와 거동을 평가함으로써 침출거동의 해석, 고건전성 유리조성 도출 등이 가능하므로 표면조성 및 미세구조의 변화, 침출거동에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 유해폐기물 소각재 또는 모의 방사성폐기물 소각재를 붕규산 유리 성분과 혼합하여 고온에서 용융시켜 제조한 유리고화체를 대상으로 단기 용출실험 및 장기침출실험을 수행한 후에 유리 표면을 분석하여 미세구조, 조성, 결정질 생성 여부 등을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

표 1과 같은 조성을 갖는 유해폐기물(HW) 소각재 또는 모의 방사성폐기물(RW) 소각재를 붕규산유리 계통의 기본유리와 배합비를 바꾸면서 혼합하여 잘 섞은 후 1,300℃에서 용융시킨 후에 성형 및 서냉하여 유리고화체를 제조하였다. 고화체를 저속 다이아몬드 톱으로 절단하고 표면을 사포로 연마한 후에 알콜 및 초음파 세척을 하고 충분히 건조시킨 후에 침출 및 표면특성 시험에 사용하였다.

Table 1. Chemical compositions of HW ash, RW ash, and borosilicate base glass

Chemicals	SiO ₂	Li ₂ O	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Others
RW Ash	7.66	-	0.14	1.74	43.22	2.07	1.82	36.55	0.88	0.82	3.71	1.39
HW Ash	51.63	0.02	-	0.93	16.23	9.51	0.69	8.39	0.77	5.94	4.36	1.53
Base Glass	54.94	2.39	16.94	11.90	4.88	5.93	3.02	-	-	-	-	-

침출실험은 단기의 경우에는 Soxhlet 용출시험을, 장기인 경우에는 ISO 침출시험(70℃, 시편 표면적/침출제 부피=0.1 cm⁻¹)을 실시하였다. 침출제로 빠져 나온 유리구성 원소들은 ICP/MS와 AAS로 정량하였고, 미세구조 및 표면조성은 EPMA로, 시료의 결정성은 XRD로, 시료 깊이에 따른 성분 농도 기울기 변화는 SIMS를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

RW 유리고화체의 단기 침출시험후의 유리시료 표면의 SEM 사진과 XRD 분석결과를 그림 1과 2에 나타내었다. 침출후에 유리의 표면은 화학적 내구성이 높은 물질들이 많이 잔류하였는데 조성분석 결과 침출이 많이 된 곳은 Si와 Ca의 농도가, 침출이 안된 곳은 Ti, Fe, Zn의 농도가 상대적으로 높았다. 특히 Ti의 경우는 약 35wt%로서 초기 조성과 비교해 보면 내구성이 상당히 높은 물질임을 알 수 있었으며 SEM과 XRD 분석결과 CaTiO_3 결정질의 형태로 존재하였는데 이는 고건전성 고화매질인 인공암석의 한 구성물질이다.

단기 침출시험을 대상으로 SIMS 분석을 실시한 결과, 침출시험 전에는 유리 구성성분들의 농도는 유리표면과 내부가 큰 차이가 없이 일정하게 유지되어 균질한 유리고화체가 제조되었음을 알 수 있었다. 14일간의 Soxhlet 침출시험 후 주요 유리매질 성분들의 농도는 유리 표면으로부터 일정한 두께까지 농도 구배가 존재하였는데 이는 쉽게 용해되는 알칼리금속류(Na, Li)와 수소이온간의 상호작용에 의한 결과이다. 즉, 유리의 Si-O-Si 결합에 망목수식 이온이 결합하여 Si-O-Na가 된 후, 침출액과 접촉하고 있던 면에서 Na와 H 이온들의 이온교환 반응에 의해 침출되어서 유리표면으로 갈수록 H 농도는 증가하고 Na, Li 이온의 농도는 감소하는 경향을 나타내게 된다. 유리고화체에는 물이 내부로 확산, 침투할 수 있는 공극이 매우 적으므로 표면으로부터 일부분(깊이 약 1200nm)만이 반응에 관여하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 용해 또는 확산이 동반된 용해가 지배적인 침출요인인 Si, Ca 등은 확산이 지배적인 침출거동을 보이는 알칼리금속류(Na, Li)보다 수소이온과의 반응이 힘들므로 망목수식이온들이 침출되어 표면이 노출되어야 용해반응을 통해 빠져나오는 것으로 보인다.

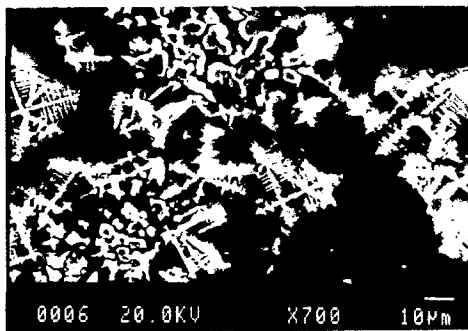


Fig. 1. SEM photograph of RW glassy waste form after 14 days of Soxhlet leaching

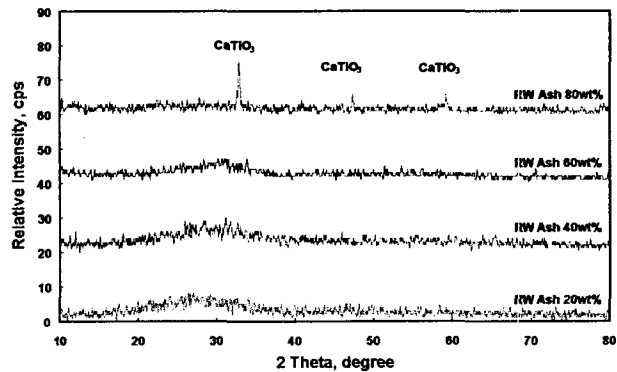


Fig. 2. XRD pattern of RW glassy waste form

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다

인용문헌

- 1) In-Tae Kim, et al., "Leaching characteristics of glass waste forms containing two different incineration ashes", J. of Waste Management, 20, 409-416 (2000).
- 2) B. Grambow, et al., Nuclear waste glass dissolution mechanism, model and application, JSS-TR-87-02 (1987).
- 3) H.W. Godbee, et al., Assessment of the loss of radioactive isotopes from waste solids to the environment. Part 1: Background & theory, ORNL TM-4333 (1974).