

방사성 소각재 함유 고화체의 매질 조성이 용출 특성에 미치는 영향에 관한 연구

*김광종, 이규성, 정찬우¹⁾, 김인태²⁾, 김준형²⁾, 서용철
연세대학교 환경공학과, 한국 원자력 안전기술원¹⁾, 한국 원자력 연구소²⁾

요 약

유리고화체의 내구성과 조성에 관한 이 연구의 목적은 구조적 모델, 비가교 산소 모델(NBO) 및 간단한 경험적 모델(Valence-oxygen)과 함께 침출 실험 결과들을 비교하는 것이다. 조성에 기초한 모델들 사이의 연관성들은 이와 같은 모델들이 지질학적 유리와 제조된 유리의 관련성에 대해 유리고화체의 내구성을 설명할 수 있다는 것을 나타낸다. 이러한 관계는 유리고화체의 장기간 내구성을 결정하는데 도움을 줄 수 있으며, 모델을 통한 유리고화체의 조성에 의한 실험 결과에의 영향성을 검토하였다. 90°C에서 7일간 수행된 PCT 침출 시험을 대상으로 모델들을 비교하였으며 Ash Loading wt%가 증가할수록 망목형성이온이 증가하기 때문에 침출농도 및 침출분율이 감소하는 것을 확인 할 수 있었으며, VO model의 변수 값이 증가할수록 주요 유리매질의 침출분율은 완만한 기울기를 가지며 감소한다. 금속류의 침출분율은 VO model의 변수 값이 감소함에 따라 대체적으로 증가함을 확인 할 수 있었다.

I. 서 론

유리고화체의 경우 다른 고화체에 비해 내마모성과 화학적 내구성이 우수한 장점이 있어 유해도가 높은 유해폐기물과 방사성폐기물을 대상으로 적용가능한 기술이며, 특히 방사성폐기물의 안전한 관리와 처분을 위해 내침출성이 강한 고화매질의 개발에 관한 연구가 국내에서 활발히 진행 중에 있다. 비결정질의 높은 내구성을 가지는 유리고화체는 미세경도, 압축강도, 밀도 등의 물리·기계적 특성이 우수한 것으로 알려져 있으며 유리고화 매질의 주를 이루는 Si가 고화체의 침출기전을 결정하는데 고화매질의 침출은 용해에 의한 침출이 지배적으로, 고화체 전체가 물에 잠기는 경우가 발생한다고 해도 수백년 이상의 장기 안정성을 가지고 있다. 고온에서의 용융과 서냉을 거치면서 공극이 적은 망목구조로 이루어져 있어 침출제에 고화체가 노출될 경우, 매질 성분들 대부분이 침출제와 접촉하고 있는 표면에서 반응을 한다. 유리고화매질은 침출제와 접촉하여 용해 또는 확산이 동반된 용해가 지배적인 침출기전으로 표면에서 적은 양이 지속적으로 침출되어 나오기 때문에 고화체 표면에서의 침출특성 해석이 중요하다. 이때 표면에서 노출되는 유리매질 성분들의 침출거동을 평가하므로써 유리고화체의 침출거동을 해석할 수 있고 유리고화체의 제조시 조성연구에 기초자료를 제공하므로 표면에서의 매질성분들의 침출특성에 관한 연구가 필요하다 하겠다. 또한 수화 자유에너지 모델과 NBO 모델처럼, 산소-원자가 모델은 적용에 많은

[연락처] (우)220-710 강원도 원주시 흥업면 매지리 234 연세대학교 환경공학부 폐기물처리공학 연구실
김광종, Tel. : 033-760-2846, Fax. : 033-763-5224, E-mail : rhkdwhd@empal.com

제한사항들이 있다. 자유에너지 모델과는 달리, 산소-원자가 모델은 온도 변화나 침출액 조성의 변화에 따른 차이들을 예측할 수 없다. 그러므로, 산소-원자가 모델은 염수와 같은 농축된 침출액이 있는 조건에서는 정확한 용해속도를 예측할 수 없다. 또한, 이 모델은 유사한 조성들의 변화에 따른 차이들을 예측하지 못한다.

II. 시 료 및 실험 방법

1. 시료의 조성

연구소, 핵연료주기시설, 방사성동위원소의 생산 및 이용기관 등에서 발생하는 저준위 방사성폐기물 세부 구성비율과 가연성 잡고체 폐기물중의 각 성분물질의 구성비율, 각 성분물질의 회분함량 분석결과 및 각 물질의 연소후 발생하는 회분의 무기물 조성분석 결과를 토대로 원전 발생 가연성 잡고체 폐기물의 소각시 발생하는 소각재의 예상되는 대표 무기조성 결과로부터 유리고화체를 제조하였다(Table 1).

2 유리고화체의 제조

고화체 제조를 위해 프랑스의 R7T7 유리를 기본 유리매질로 하여 유해폐기물 소각재 및 방사성 폐기물 소각재와 일정한 비율로 변화시키면서 혼합하였다. 기본 유리매질 성분과 소각재를 무게비로 제조 혼합하여 용융용 내열 도가니에 넣는다. 미리 1,300℃로 유지시켜 놓은 전기로에 내열 도가니를 넣고 약 2시간 30분 동안 가열, 용융시킨후 550℃로 서냉시켜 제조하였다. 제조된 유리 고화체는 저속 diamond saw를 이용하여 적절한 두께로 절단 및 가공하여 diamond paste(1µm)로 최종 가공한 후 표면에 묻어 있는 미세 분진을 제거하여 실험용 시편으로 사용하였다.

Table 1. Composition of vitrified waste form (Unit : wt%)

Ash content Composition	0 wt%	10 wt%	20 wt%	30 wt%	40 wt%	50 wt%	60 wt%	70 wt%	80 wt%	90 wt%	100 wt%
SiO ₂	54.94	41.67	34.78	59.88	53.614	53.283	52.951	52.62	52.288	51.957	51.625
B ₂ O ₃	16.94	15.246	13.52	11.59	10.164	8.470	6.776	5.082	3.388	1.694	-
Li ₂ O	2.39	2.153	2.072	1.813	1.443	1.206	0.969	0.732	0.496	0.259	0.022
Na ₂ O	11.09	12.72	28.13	15.63	7.512	6.415	5.318	4.221	3.124	2.027	0.930
CaO	4.88	15.48	15.31	0.42	9.42	10.555	11.690	12.825	13.961	15.096	16.231
Al ₂ O ₃	5.93	8.80	0.4	12.490	7.362	7.720	8.078	8.437	8.795	9.153	9.511
NiO	3.020	0.746	0.748	-	2.088	1.855	1.622	1.389	1.156	0.923	0.690
TiO ₂	0.224	1.063	1.902	2.741	3.358	4.197	5.037	5.876	6.716	7.555	8.394
K ₂ O	-	0.005	0.086	-	0.306	0.383	0.460	0.536	0.613	0.690	0.766
Fe ₂ O ₃	-	0.595	1.189	1.783	2.377	2.971	3.566	4.160	4.754	5.349	5.943
MgO	-	0.434	0.87	1.306	1.742	2.178	2.614	3.049	3.485	3.920	4.356
PbO	1.001	1.154	1.307	1.46	0.613	0.766	0.919	1.073	1.226	1.379	1.532
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

3. VO Model

수화 자유에너지 모델과 비가교 산소 모델과의 모순현상을 해결하기 위해 산소-원자가 모델이라는 간단한 유리 용해/조성 모델이 개발되었다. 산소-원자가 모델은 유리 제조시 양이온은 원자가에 따라 반응이 진행되는 상대적인 안정도를 기본으로 한다. Jantzen과 Plodinec은 산소의 ΔG_{hyd} 가 반응하는 양이온의 원자가와 관련 있다는 것을 관찰한 바 있다.

먼저, 모델을 설명하기에 앞서, 몇 가지의 항목들을 정의하였다. 모델의 기본이 되는 두 개념은 “안정한” 또는 “불안정한” 양이온과/산소의 결합이다. 하나의 원자가를 갖는 양이온은 하나의 “불안정한” 양이온/산소 결합을 형성한다고 가정한다. 또한, $X > 1$ 인 원자가를 갖는 양이온은 X 개의 “안정한” 양이온/산소 결합을 형성한다고 가정한다. 안정한 결합과 불안정한 결합의 수를 평가하기 위해, (결합형태의 몰)/(유리 몰)을 (전체 산소원자수/유리 몰)로 나눈다. 원자가 변수, P ,는 유리의 상대적인 안정도를 계산하는데 이용된다. P 의 정의는 안정한 또는 불안정한 양이온/산소 결합의 수를 기본으로 한다.

$$P = (A - B) / C$$

$A = 3\sum(x_{R_2O})$: 모든 R_2O 산화물에 적용.

이 값은 (불안정한 양이온/산소 결합의 몰수)/(R_2O 몰) + (산소 몰)/(R_2O 몰)을 의미한다.

$B = \sum m(x_{R_jO_m})$: $2m/j > 1$ 인 모든 산화물에 적용. (B_2O_3 포함)

이 값은 (안정한 양이온/산소 결합의 몰수)/(산화물 몰) - (산소원자 몰)/(산화물 몰)을 의미한다.

$C = \sum k(x_{R_iO_k})$: B_2O_3 를 제외한 모든 산화물에 적용.

이 값은 (산소원자의 전체 몰수)/(유리 몰수)를 의미한다. B_2O_3 는 양이온/산소결합에서 아주 강한 공유결합을 하므로 B_2O_3 는 자체 산화물 형태로 남고, 실리카/산소/양이온이 결합되어 있는 유리매질에서 독자적인 거동을 한다. 따라서, B_2O_3 는 안정한 결합수나 유리에 포함되어 있는 산소수 계산에 포함시키지 않는다.

III. 결과 및 토의

11개의 제조된 유리고화체들은 7일 동안의 PCT 테스트를 통해 화학적 내구성이 평가되어졌다. VO model의 P 값을 계산한 결과 $-0.390 \sim -0.620$ 의 변수를 나타내었다.

1. Measured Leached Concentration by VOM for Glass Compositions

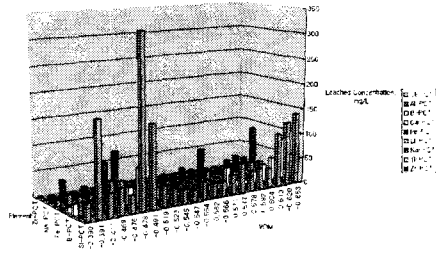


Fig. 1 Leaching Concentration of Glass Compositions

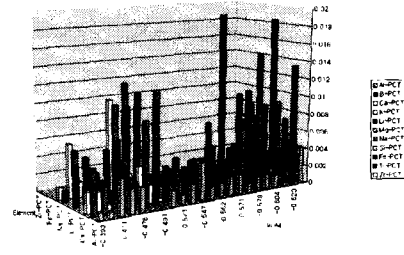


Fig. 2 Leaching Fraction of Glass Compositions

2. Measured leaching Fraction vs leaching Fraction Predicted by the VOM for Major Glass Compositions

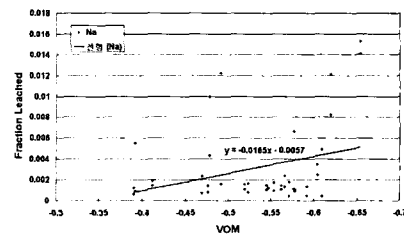
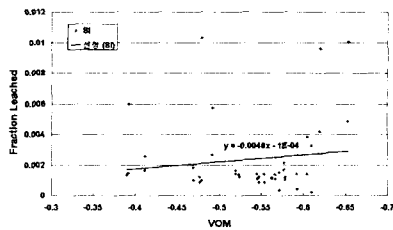


Fig.3 Leaching Fraction by the VOM for Si Fig.4 Leaching Fraction by the VOM for Na

1. Ash Loading wt%가 증가할수록 즉, P값이 감소할수록 침출농도 및 침출분율이 감소하였는데 이는 ash의 함유량이 많아질수록 망목형성온이 증가하기 때문으로 판단된다.
2. VO model의 변수 값이 -0.620 ~ -0.390 으로 증가할수록 주요 유리매질의 침출분율은 Na -0.0165, Ca는 -0.0058, B는 -0.0237, Si는 -0.0046의 완만한 기울기를 가지며 감소하였으며, -0.476 ~ -0.491 부근에서 peak 값을 가졌다.
3. Mg, Fe, Ti, Zr등의 금속류의 침출분율은 VO model의 변수 값이 감소함에 따라 대체적으로 증가함을 확인 할수 있었으며, -0.562, -0.577에서 peak 값을 가졌다.
4. 자유에너지 모델과는 달리, 산소-원자가 모델은 온도 변화나 침출액 조성의 변화 유하한 조성들의 변화에 따른 차이들을 예측하지 못하며, 이러한 변수들은 본 연구에서는 다루지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] B. Grambow, Geochemical Approach to Glass Dissolution, Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, 1992
- [2] MJantzen, Thermodynamic Approach to Glass Corrosion, Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, 1992
- [3] A.J.G.Ellision, J.J.Mazer, and W.L.Ebert, Effect of Glass Composition On Waste Form Durability, ANL-94/28,1994
- [4] R.W. Geldart, et. al., "The effects of composition on glass dissolution rates", Pacific Northwest Laboratory, PNL-6333, 1988.
- [5] B. Mason, Modular Enviroglass Vitrification Technology for Low-Level Radioactive and Mixed Wastes, Vectra Technologies Inc., Richland, WA, 1995.