

## 염폐기물을 석회유리로 고화한 고화체의 침출특성

김환영, 박환서, 김정국, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

[nhykim@kaeri.re.kr](mailto:nhykim@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

사용후핵연료를 전해환원하는 공정에서 발생하는 LiCl함유 염폐기물을 처분하기 위해서는 물에 높은 용해도를 나타내는 핵종과 폐염을 그대로 고화하여 처분할 수가 없고, 반응을 수반하는 고화공정을 거쳐 내침출성을 가지는 고화체의 형태로 처분을 하게 된다. 이때 방사능을 띠는 방사성폐기물만을 물에 불용인 형태로 바꾸어 고화하는 것에 그치지 않고, 고화체내에 함께 고화되는 비방사성물질인 폐염(LiCl, KCl)까지도 물에 불용인 화학종으로 바꾸지 않으면 사고 시 스며든 물에 이들이 녹아나온 길을 따라 핵종도 누출되므로 높은 내침출성을 실현할 수가 없다. 그리하여 미국의 ANL에서는 신선한 제올라이트를 첨가하여 새로운 무기물인 소다라이트를 형성하여 유리염을 없애는 고화연구가 실시되었다. 그러나 이 경우 유리염 무게의 10배에 이르는 제올라이트와 반응시키지 않으면 아니 되어, 발생하는 고화체의 양이 크게 늘어나는 단점이 있다. 또한 한국원자력연구원에서는 염화물과 반응을 하는 실리카 함유 무기매질(SAP)로 반응시킬 때, 유리염 무게의 약 두 배인 SAP과 반응시켜도 높은 내침출성을 나타내 고화체의 발생량을 대폭 줄일 수 있음을 보였다. 한편으로 세슘과 스트론튬이 포함되어 있는 전해환원공정발생 폐기물에서 세슘과 스트론튬을 분리하기 위해 제올라이트를 사용하게 되면 기공 내에 핵종과 염을 함유하게 되어, 이 염이 고화 후에 유리염으로 활동하지 않도록 하기 위해서는 폐제올라이트를 처리할 때 앞에서 언급된 반응을 거치지 않으면 아니 된다. 따라서 본 연구는 폐제올라이트에 함유된 염과 반응할 신선한 제올라이트와 SAP를 각각 첨가하여 반응시키고, 염에서 발생한 Li<sup>+</sup> 등이 유리와 반응할 확률이 높은 석회유리와 그렇지 않은 붕규산 유리로 고화한 고화체의 침출특성을 비교분석하였다.

### 2. 실험 및 결과

폐용염에서 세슘과 스트론튬을 제거하기 위해 제올라이트를 염에 접촉시킨 후에 제올라이트의 외부의 염을 제거하여도 내부에 흡착된 염은 남게 되는데, 이 무게는 제올라이트의 무게와 비슷하다. 따라서 본 연구는 폐제올라이트가 제올라이트의 무게와 같은 염을 함유하도록 하였다. 이 염을 이론적으로 신선한 제올라이트에 의해 모두가 물에 불용인 새로운 무기물인 소다라이트로 변화시킬 혼합비인 0.1(LiCl/Ze)이 되도록 제올라이트를 추가로 넣어 650°C에서 반응을 시키고, 여기에 유리(SINIL;알카리가 극히 적은 석회유리와 R7T7;고준위폐기물을 처리하기 위해 개발된 붕규산유리)를 넣어 920°C에서 72시간 가온하여 고화체를 얻었고, 이 고화체를 분쇄하여 PCT방법으로 침출특성을 살펴보았다.

표 1 유리조성과 양을 변화하여 고화한 제올라이트 반응 고화체의 침출율

시료	Cs의 침출률	Sr의 침출률	Ba의 침출률
SIN-25	$3.892 \times 10^{-1}$	$7.826 \times 10^{-4}$	$<4.540 \times 10^{-4}$
SIN-40	$4.013 \times 10^{-1}$	$1.445 \times 10^{-3}$	$5.423 \times 10^{-4}$
R7T7-25	$2.389 \times 10^{-1}$	$2.555 \times 10^{-3}$	$4.860 \times 10^{-4}$
R7T7-40	$2.1722 \times 10^{-3}$	$2.231 \times 10^{-2}$	$<5.899 \times 10^{-4}$

또한 고화체의 발생량을 줄이기 위해 폐제올라이트가 함유한 유리염(염의 1/10은 제올라이트와 반

용하여 소다라이트로 변할 것이므로 염의 9/10임)의 2배 이상의 SAP을 넣어 650°C로 반응하고, 앞의 방법으로 고화 및 침출실험을 하여 그 특성을 비교분석하였다.

신선한 제올라이트를 첨가하여 반응하고 고화한 고화체를 90°C에서 단기침출법인 PCT-A법에 의해 얻은 침출결과를 표 1에 나타내었다. Cs의 침출율은 R7T7을 많이 넣어 고화체 내에 결정물을 가지지 않고 모두가 유리로 변화한 것은 높은 내침출성을 가지나( $2.172 \times 10^3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ ), 이를 제외하고는  $2.389 \times 10^1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 에서  $4.013 \times 10^1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 로 높은 내침출성을 나타내는 고화체가 만들어지지 않았다. Sr과 Ba의 침출속도는  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$  범위로 높은 내침출성을 나타내어, Sr과 Ba가 고화체 내에 잘 고정되어 있음을 알 수 있다.

한편으로 폐제올라이트에 함유된 유리염 무게의 2.0에서 3.0배까지 SAP와 반응시키고 석회유리(SINIL유리)와 붕규산유리(R7T7유리)를 25, 30, 35wt% 씩 각각 넣고 고화한 고화체의 침출결과를 그림 1과 2에 나타내었다. 그림 1에 나타낸 Cs의 침출속도는 석회유리로 고화한 경우 유리의 함량을 25wt%로 하고, 유리염에 대하여 SAP의 반응비를 2.4배 이상으로 하거나 유리의 양을 30wt% 이상으로 하면  $10^2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$  차원으로 대체적으로 높은 내침출성을 보인다. 그러나 붕규산유리로 고화한 경우에는 어느 조건에서도  $10^0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d} \sim 10^1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 의 침출속도를 보여 내침출성이 떨어짐을 알 수 있다. 이 같은 결과는 제올라이트 내에 함유된 염이 염의 용융온도 이상인 650°C에서 반응할 때 제올라이트의 미세한 기공에서 모두 빠져나와 SAP와의 반응이 완결되지 못하고, 920°C인 높은 온도에서의 고화 중에 제올라이트가 재결정을 하면서 나온 염이 SAP와 반응하면서 생긴  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ 가  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 거의 없는 석회유리와 반응하여 유리의 한 성분으로 바뀌어, 용해가 될 수 있는 알카리의 양을 고화체 내에서 줄여주기 때문으로 생각된다. 그리고 그림 2에 보인 Sr의 침출속도는 유리의 종류에 관계없이  $10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 의 차원으로 높은 내침출성을 보인다.

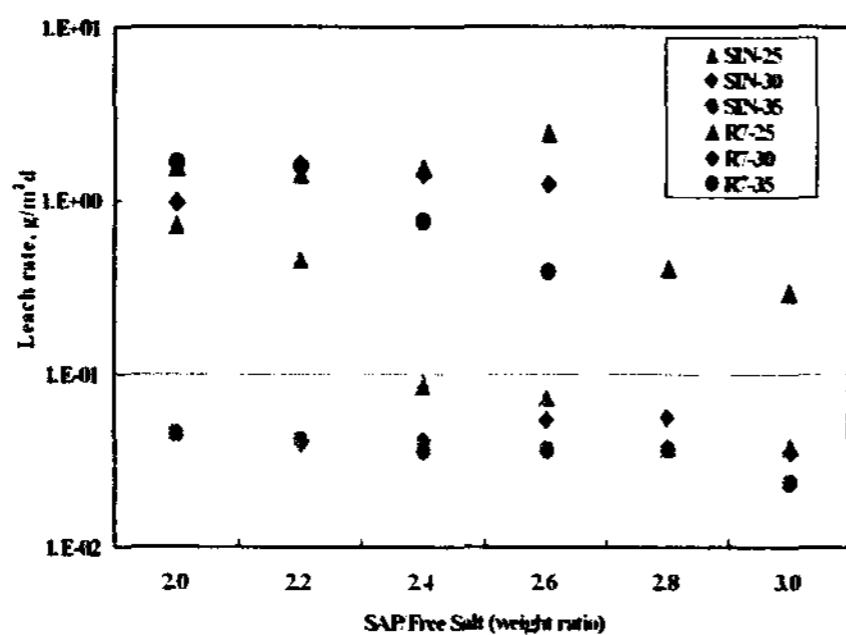


그림 1 세슘의 침출속도

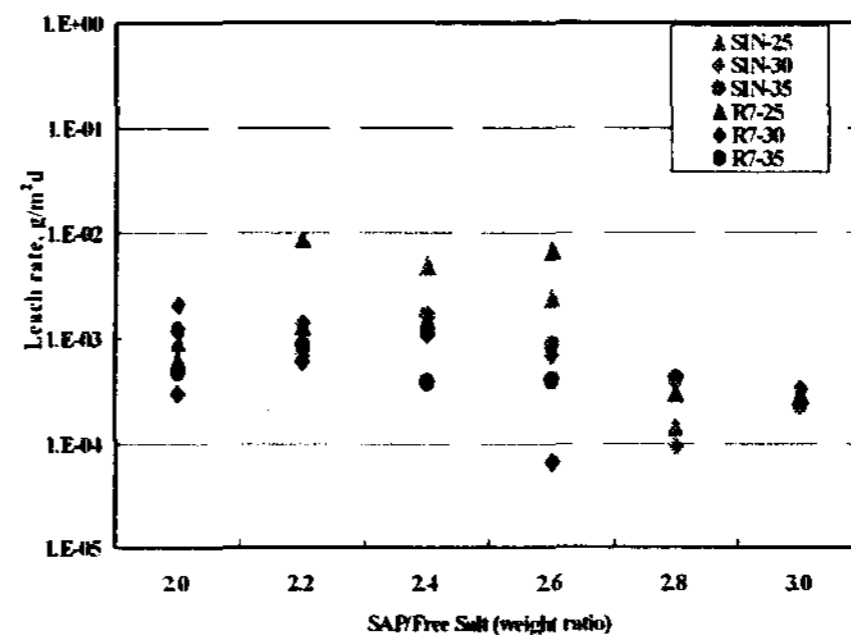


그림 2 스트론튬의 침출속도

### 3. 결론

신선한 제올라이트를 첨가하여 반응하고 고화한 고화체의 경우 어느 유리로 고화하여도 Sr과 Ba는 고화체 내에 잘 고정되어 있어 문제가 되지 않으나, Cs의 내침출성을 높이려면 신선한 제올라이트를 더 넣어주거나 다량의 붕규산유리를 넣어 고화체 내에 결정물이 없도록 고화하여야 하겠다. 그리고 유리염을 SAP로 반응하여 고화할 경우에는 고화 중에 제올라이트의 재결정으로 미세기공에 고정되었던 염이 SAP와 반응하여 생기는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ 가  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 거의 없는 석회유리와 반응하여 유리의 한 성분으로 바뀌어, 용해가 될 수 있는 알카리의 양을 고화체 내에서 줄여 주어 Cs이 높은 내침출성을 보인 것으로 생각된다.