

ISO 및 MCC-1 침출시험법에 의한 방사성 염폐기물 고화체의 내침출성 평가

박환서, 조인학, 안수나, 안병길, 김인태, 조용준
 한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111
hspark72@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료내 우라늄 및 초우라늄원소를 회수하는 건식처리공정인 파이로프로세싱은 일련의 전기화학적 공정들로 이루어져 있으며, 전해질로 금속염화물(LiCl, 및 LiCl-KCl)을 사용한다. U 및 TRU를 회수하는 과정에서 핵분열생성물은 전해질내에 잔존하여 방사성 폐기물로 배출된다. 금속염화물의 물리화학적 특성으로 인해, 유리고화나 세라믹고화와 같은 기존의 고화법으로는 처리가 어려워 새로운 처리방법이 요구된다. 본 연구팀에서는 탈염화 반응을 유도하여 열적으로 안정한 생성물을 확보할 수 있는 무기복합체를 이용한 고화처리방법을 개발하여 처리특성과 그 고화체의 물리화학적 특성평가에 대한 연구를 수행하여왔다.

고화체의 특성평가요소중 가장 중요한 화학적 내구성평가는 여러 가지 표준 침출시험법에 의해 시험 평가될 수 있으며, 그 중에서도 PCT-A법은 단기간에 고화체의 내침출특성을 판단해볼 수 있어 많이 이용되는 방법이다. 그 외에 soxhlet법(MCC-5S), ANS법, MCC-1P법등과 같은 동적, 정적 침출시험법이 고화체의 내구성을 평가하는데 병행하여 이용되고 있다.

처분환경하에서 핵종의 외부누출(확산)을 지연시키는 1차 방벽(barrier)로서 고화체가 주어진 환경하에서 어떠한 침출특성을 나타내는지를 확인하는 것으로, 핵종의 소멸기간이나 자연계의 긴 시간동안 그 특성을 시험하여 평가하기는 불가능하며, 적절한 시험시간동안에 얻어진 자료로부터, 시간에 따른 침출거동을 예측하거나, 고화체가 부식이 될 수 있는 최악의 상황하에서 그 고화체의 침출특성 자료를 확보하는 방법으로 고화체를 평가할 수 있다

본 연구에서는 방사성 염폐기물 고화체에 대한 내구성평가로서, 침출액을 주기적으로 교체함으로써, 고화체의 침출속도가 최대되는 조건하에서 시간에 따른 고화체의 침출특성거동과 침출액의 pH 변화에 따른 고화체의 침출특성강도의 하나인 정반응 속도를 도출할 수 있는 ISO법 MCC-1 침출시험법을 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

침출시험에 사용된 고화체는 SiO₂, Al₂O₃ 및 P₂O₅로 이루어진 무기복합체를 LiCl계 염폐기물과 혼합하여 650°C에서 탈염화 반응시킨 후, 일반적인 붕규산 유리조성의 분말과 혼합하여 1150°C 내외에서 4시간동안 소결하여 제조하였다. 제조된 고화체는 적절한 크기의 육면체로 절단한 뒤, sand paper #200~1000을 이용하여 단계적으로 가공함으로써 표면의 균질성을 확보한 뒤, 침출시험에 사용되었다. 침출시험에 사용된 S/V는 0.1cm⁻¹로 고정하였으며, ISO법의 경우에는 de-ionized water를, MCC-1의 경우, pH buffer solution(pH 4~12)을 침출액으로 사용하였다. ISO법의 경우, 침출액을 주기적으로 교환하는 방법으로 70°C에서 357일간 수행하였으며, MCC-1의 경우, 90°C에서 1~9일간 수행하여 침출액내 각 원소의 농도를 분석하였다.

2.2 실험결과

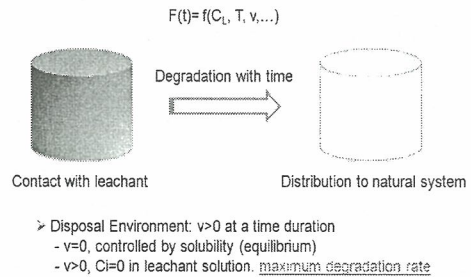


Fig. 1. Approach concept on the leaching test of wasteform.

오랜시간동안 처분환경하에서 고화체는 자연수(hard water, soft water), 해수, 산성수(또는 알칼리수)등의 물에 접촉되어 부식이 진행되며, 부식온도 및 물의 흐름상태에 따라 부식특성은 영향을 받게 된다. 고화체와 접촉되는 침출액은 고정되거나 흐르거나 또는 그러한 흐름의 반복과정이 발생

되나, 긴 시간을 고려하면, 침출수는 항상 흐름상태를 유지하며, 흐름의 속도에 따라 물질전달을 유도하는 농도차 또한 달라지게 된다. 흐름이 없는 극단의 상황에서는 고화체의 용해도(solubility, 평형값)가 그 고화체의 침출특성의 한계값이므로, 단순한 실험을 통해서 평가가 가능하다. 반면에, 침출액의 흐름이 있는 상황에서는 침출액내 고화체 원소의 농도가 변화되며, 유속이 매우 빠른 경우에는 침출액내 원소들의 농도가 0가 되어 침출속도(또는 물질전달)가 최대가 된다. 보수적인 관점에서 고화체의 내구성은 침출속도가 최대가 되는 조건하에서 고화체를 평가하는 것이 바람직하며, 침출수의 흐름이 존재하고, 그때 농도가 0인 상태를 시험조건으로, 또는 평가조건으로 하여 고화체의 내구성을 평가하였다. 상기와 같은 시험을 통해 다음과 같은 정보를 얻고자 하였다.

$$DR(t)=f(C, T), [g/m^2day]$$

여기서, C는 침출액의 종류를 나타내는 변수이며, T는 온도, DR은 부식속도(침출속도)를 나타낸다. 따라서, 온도와 시간에 따른 부식속도를 평가함으로써, 부식에 의한 고화체의 소멸속도나 특정 시간에서 특정 원소의 침출량을 확인할 수 있다.

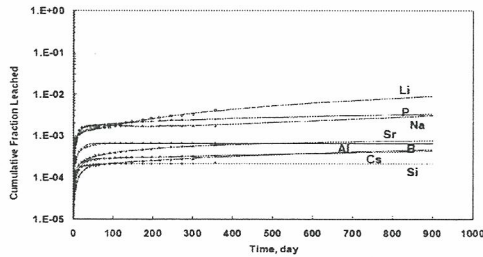


Fig. 2. Cumulative Fraction Leached (CFL) of SAP-based wasteform by ISO test method.

Fig. 2는 ISO법에 의한 침출시험결과를 나타낸 것으로, 약 1년간의 침출시험으로 얻은 자료와 다음과 같은 시간에 따른 CFL의 반경험식을 이용하여 각 항의 k값을 도출하여 900일까지 외삽하여 나타낸 것이다.

$$CFL(t)=k_1[1-\exp(-k_2t)]+k_3t^{1/2}+k_4t$$

그림에서 보는 것처럼, 가장 빠른 침출분율을 나타내는 것은 Li로서, 도출된 식을 이용하여 Li

가 90%이상 침출되는 시점의 시간을 계산하면 약 30만년의 시간이 소요됨을 확인할 수 있다. 그 시점에서 고화체의 주 구성성분 및 핵종은 10~30% 내외의 침출분율을 나타낸다. 이러한 수치는 de-ionized water(C)라는 침출액 조건(C)와 온도 70℃의 조건(T)에서 얻은 자료이며, 향후, C와 T의 변화에 대한 침출특성자료를 도출할 예정이다.

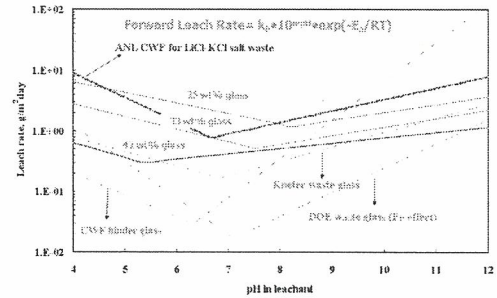


Fig. 3. Forward rate(g/m2day) diagram of Si in wasteform with pH at 90℃.

Fig.3은 MCC-1침출시험법을 이용하여 고정된 온도에서 pH에 따른 Si의 정반응속도를 나타낸 것으로, 주어진 pH범위에서 타 고화체에 비해 좁은 범위의 침출속도를 나타내고 있음을 보여준다. 특히, 실리콘의 침출특성으로, 중성영역에서 가장 낮은 침출특성을 보이며, 산이나 알칼리 영역에서 상대적으로 높은 침출특성을 보인다. 그림과 같은 침출특성은 주어진 침출액의 조건(C, T)하에서 가장 높은 침출강도를 수치적으로 나타낸 것으로 침출액의 조건이 주어질 경우, 얻어진 daigram으로부터, 침출속도를 예측할 수 있는 장점을 가진다. 향후, 온도 및 침출액의 종류를 변화시켜, 여러 가지 처분환경하에서 제조된 고화체의 침출강도를 표현할 수 있는 자료를 도출할 계획이다.

3. 결론

본 연구에서는 ISO법 및 MCC-1법을 이용하여 침출특성을 평가한 것으로, ISO법의 경우, 침출조건에 따른 고화체의 실제침출거동을 시간에 따라 예측할 수 있으며, MCC-1법의 경우, 주어진 침출조건에서 고화체의 최대침출강도를 예측할 수 있는 장점을 가진다. 이러한 단기 또는 장기침출시험을 통하여 내구성을 평가하고 검증할 수 있으며, 추가적인 실험을 통해, 처분환경하에서 고화체의 내구성을 예측할 수 있는 자료를 구축할 수 있을 것으로 판단된다.