

핵폐기용 모의글라스의 조성변화에 따른 용출특성에 관한 연구

한호현, 이승한, 류수착, 류봉기

부산대학교 무기재료공학과

Study on the Leaching Characteristics of Simulated Nuclear Waste Glass with variable Composition

H. H. Han, S. H. Lee, S. C. Ryu, and B. K. Ryu

Dept. of Inorganic Matls. Eng., Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

Abstract

In order to manufacture an attractive waste glass for the permanent and secure disposal of high-level radioactive waste, the complex composition of the simulated nuclear waste glass PNL-7668 was simplified to a composition of sodium borosilicate glass. The substitutions of Fe_2O_3 and Al_2O_3 were added to examine on the leaching characteristics of simulated nuclear waste glass with variable composition. The leach tests for these glasses were performed according to 'MCC-1, Static Leach Test Procedure' in acid and basic solution.

In this study, for the Al_2O_3 -containing glasses, Na ion release from these glasses was higher in acid solution than in basic solution. As the content of Fe_2O_3 was increased in glasses, Na ion release was increased in acid solution, in spite of decrease of amount of total mass diminution.

1. 서 론

원자로의 반응연료를 소비하는 과정에서 고 level의 방사성 폐기물이 발생한다. 방사성 폐기물에는 서로 다른 이온 크기와 성질을 갖는 30여종의 원소를 포함하고 있다. 이러한 방사성폐기물의 영구적 처리를 위해 ceramics 고화¹⁾, cement 고화²⁾, glass 고화³⁾ 등 여러가지 방법이 사용된다. 이 중에서도, 핵폐기물속의 다양한 원소들이 쉽게 고용되고, 화학적 내 구성 또한 우수하다는 점에서,

glass 고화의 핵폐기물 처리법이 주목받고 있다. 그러나 이러한 glass화 폐기물이 해수를 비롯한 각종 용액 속에서 노출되었을때 화학적 부식으로인하여 방사성물질이 방출된다면 극미량이라 할지라도 인체에 치명적일 수 있기 때문에 이에 대비한 연구가 절실히 요구된다.

용액속에서의 glass부식에 관한 연구⁴⁻⁷⁾는 오랜 기간 동안 연구되어진 바 있으나, 구체적인 부식 mechanism은 밝혀지지 않았다. 많은 glass 조성에서는 특정 온도와 pH에서 선택적인 이온 용출이

발생하며, 특히 Na^+ , Mg^{2+} , ... 등 alkali 금속 이온의 선택적 용출이 두드러지게 나타난다. 이러한 선택적 용출이 특정방사성 이온에 대하여 발생할 경우 방사성 폐기물의 영구적 처리에 치명적이 문제가 될 수 있다.

Glass의 조성은 bulk glass 내에서 금속 이온이나, 용출된 표면층 내에서 H_3O^+ 등의 다른 반응물질의 확산속도 및 반응 mechanism에 변화를 주어, 선택적 용출에 영향을 준다. 그러나 핵폐기물 glass에서 선택적 용출에 영향을 주는 특정한 산화물이 어떻게 존재하는지에 관한 연구 결과는 매우 적다.

Borosilicate glass는 낮은 용융점과 점도, 우수한 화학적 내구성을 가지므로, 일반적으로 핵폐기물 glass 조성으로 선택되어진다. 본 연구에서는 단순화한 sodium borosilicate glass에서 부터 시작하여 조성을 변화시켜, 조성에 따른 Na ion의 용출에 미치는 영향을 검토하고, 이러한 결과로 부터 용출 mechanism에 대하여 추정하였다.

2. 실험 방법

Table 1의 핵폐기물 실험용 glass PNL-7668⁸⁾의 복잡한 조성을 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계의 간단한

Table 1. Composition of simulated waste glass PNL-7668

Oxide	Composition (wt%)	Oxide	Composition (wt%)
SiO_2	42.3	MoO_3	1.85
B_2O_3	8.98	NiO	0.19
Na_2O	14.2	Cr_2O_3	0.43
CaO	2.2	La_2O_3	4.11
ZnO	3.27	Nd_2O_3	1.40
Fe_2O_3	9.16	Cs_2O	1.06
ZrO_2	1.76	other	5.9
TiO_2	2.96		

glass 조성으로 단순화하였다.

이 조성에 Fe_2O_3 , Al_2O_3 등을 첨가하여, 조성변화에 따른 glass의 용출에 미치는 영향을 조사하였다. 1500°C에서 2시간 동안 Pt 도가니 속에서 유지하여 용융시킨 다음, 급냉에 의하여 정방형의 glass bulk상(10×10×10mm)을 얻었다.

용출 실험은 'MCC-1 Standard Leach Test'⁹⁾에 따라 teflon용기 속에 시편과 용액을 넣은 후, 90°C에서 3일, 7일, 14일간 용출시켰다. 용액은 HCl(pH=1.5) 용액과 K_2CO_3 (pH=9.8) 용액을 사용했다.

Na ion의 용출량은 ICP(Inductively Coupled argon Plasma)에 의해 측정하였으며, 부식 표면의 관측은 SEM(Scanning Electron Microscope, Model; Jeol JSM-5400, Japan)과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)을 사용하였다. 시편의 전체 질량 감소량을 측정하기 위해서는, 용출 후의 시편을 증류수에 5초 이내로 세척한 다음 120°C의 일정온도로 설정된 건조기 내에서 1시간 건조하였다.

Na ion 용출량 NL은,

$$NL = \frac{m}{fA}$$

where, m = 용액속에 용출된 Na ion의 질량 (g)

f = 용출전의 bulk 시료 속의 Na ion의 질량비

A = 시료의 표면적 (cm²)

전체 질량 감소량 N은,

$$N = \frac{M_0 - M}{A}$$

where, M_0 = 용출전의 시료의 무게

M = 용출 후의 시료의 무게

의 식에 의하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 PNL-7668 glass와 이를 단순화한 a-1 glass를 3일, 7일, 14일간 용출시킨 결과를 플로트한 것이다.

1과 2는 각각 a-1 glass와 PNL-7668 glass의 전체 질량 감소량을 나타내었으며, 3과 4는 a-1 glass와 PNL-7668 glass의 Na ion의 용출량을 나타낸 것이다. 3일에서 14일 사이에서는 용출은 시간에 직선적으로 비례함을 알 수 있다.

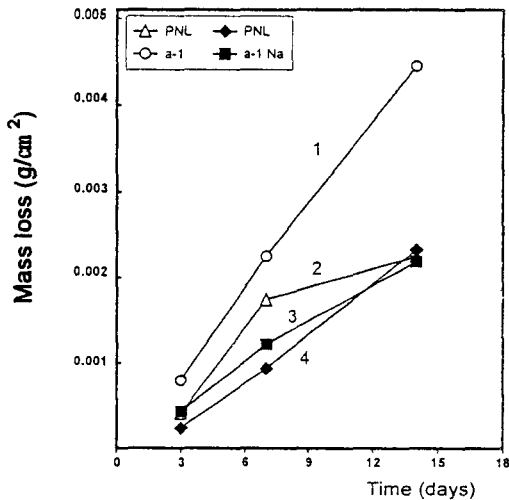


Fig. 1. Mass loss in HCL at 90°C for 14days. (open point; total mass loss, solid point; Na ion release)

Fig. 2는 용출 시간의 경과에 따른 시료 표면의 상태를 나타낸 결과이다. 1은 용출전의 glass 표면의 SEM 사진이며, 2와 3은 각각 3일, 14일간 용출시킨 glass 표면의 미세구조이다. 용출의 시간 경과에 따라 더 많은 균열이 발생한 것을 알 수 있다. 이러한 균열은 수화에 의하여 표층이 약화되었기 때문에 발생한 것으로 판단되어 진다.

Fe₂O₃가 용출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Table 2와 같이 조성을 선택 하였다. Na₂O, B₂O₃의 조성을 고정시키고 SiO₂에 대하여 Fe₂O₃양을 증가시켰다. Fe₂O₃의 함량을 달리하는 glass의 세

조성에 대하여 산성용액에서 Na ion의 용출량과 전체 질량 감소를 Fig. 3에 나타내었다. Fe₂O₃양의 증가에 따라 Na ion의 용출량은 증가하는 반면 전

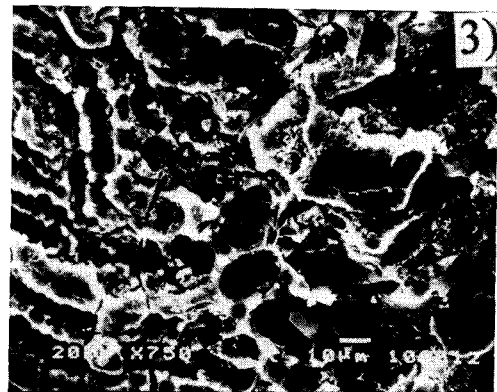
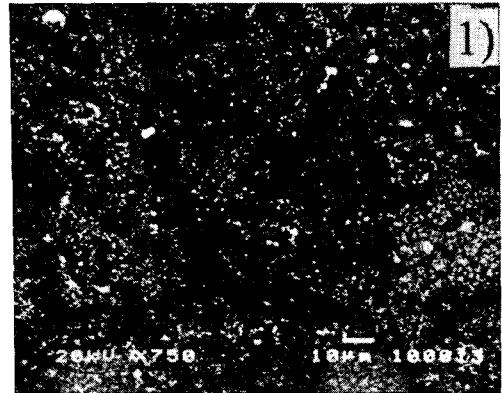


Fig. 2. SEM picture of glass a-1 sample leached in HCL solution. (1 : untreated, 2 : for 3days, 3 : for 14days) Solufim.

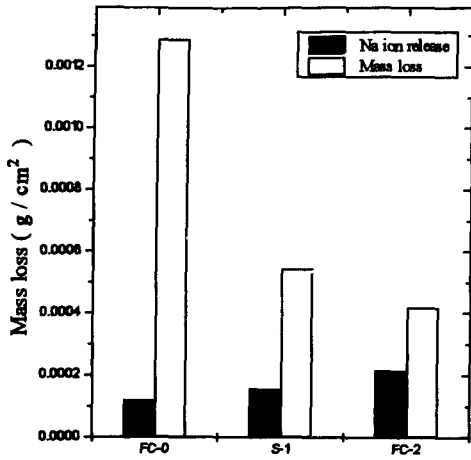


Fig. 3. Effect of Fe₂O₃ content on Na ion release and mass loss in HCl solution (pH=1.5).

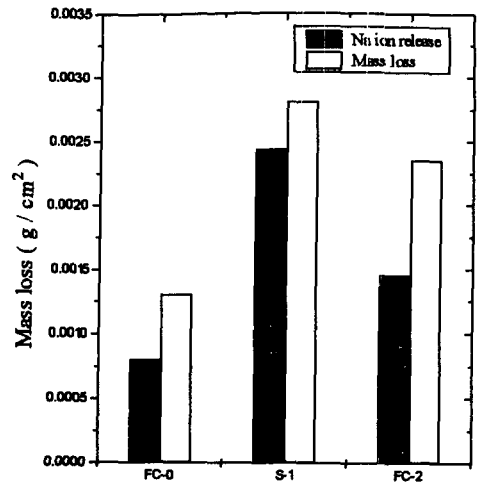


Fig. 4. Effect of Fe₂O₃ content on Na ion release and mass loss in deionized water (pH=9.8).

Table 2. Glass composition for comparison of effect of Fe₂O₃(in wt%) content

	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
FC-0	72.8	16.2	11.0	
S-1	63.64	16.2	11.0	9.16
FC-2	59.1	16.2	11.0	13.7

Table 3. Glass composition for comparison of effect of Al₂O₃(in wt%) content

	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
S-1	63.64	16.2	11.0	9.16	
a-1	56.64	16.2	11.0	9.16	7.0
a-2	50.64	16.2	11.0	9.16	13.0

체 질량 감소는 감소하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4는 같은 조성의 시료를 염기성 용액에서 용출시킨 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 3의 산성용액에서 얻어진 결과와는 달리, Fe₂O₃의 양의 증가에 따른 선형적인 용출 경향은 보이지 않고 있다. 이러한 산성 및 염기성 용액에서의 상이한 결과는 Fe(OH)₃가 표층에 존재하여 Na ion의 확산 속도에 영향을 미치기 때문으로 추측된다.

Table 3은 Al₂O₃가 용출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 선택한 조성이다. Na₂O, Cs₂O, B₂O₃, Fe₂O₃를 고정시키고 SiO₂에 대한 Al₂O₃의 양을 증가시켰다. Fig. 5는 산성용액에서 용출시킨 결과를 나타내었다. Al₂O₃의 양이 증가함에 따라 전체 질량 감소량과 Na ion의 용출량이 급격히 증가하

였음을 알 수 있다. 염기성 용액에서 용출시킨 결과는 Fig. 6의 산성용액에서와는 달리, Al₂O₃의 양에 따른 선형적인 경향은 보이지 않는다.

이러한 결과는 Al₂O₃가 glass former로 존재하여 산성 용액속에서의 용해과정에서 matrix 붕괴의 원인이 되기 때문으로 추측된다.

Fig. 7은 본 실험에서 사용했던 모든 시료를 산성용액과 염기성용액에서 Na ion의 용출량을 비교하여 정리한 결과이다. a-1, a-2는 염기성용액에서 보다 산성용액에서 큰 Na ion의 용출을 보였으며, 그외 다른 시료에서는 염기성용액에서 더 큰 Na ion의 용출을 보였다. 이미 보고된 바에 따르면 Fe₂O₃가 포함된 glass는 surface-field-enhanced diffusion 현상¹⁰⁾에 의하여, 산성 용액에서 더 큰 Na의 용출 현상을 보인다¹¹⁾. 그러나 본 실험

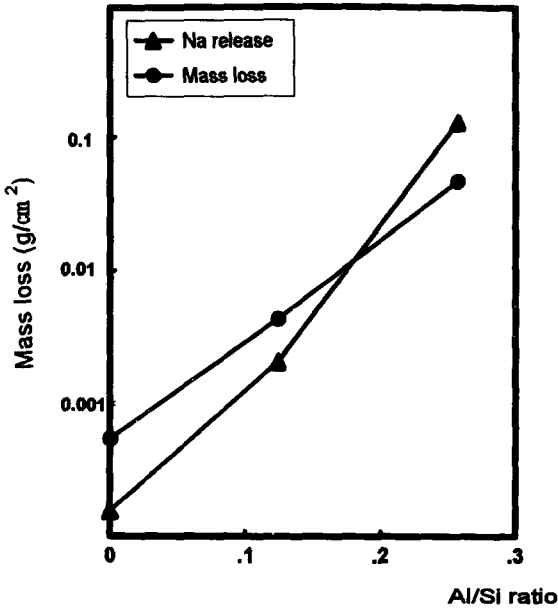


Fig. 5. Effect of Al₂O₃ content on Na ion release and mass loss in HCl solution (pH=1.5).

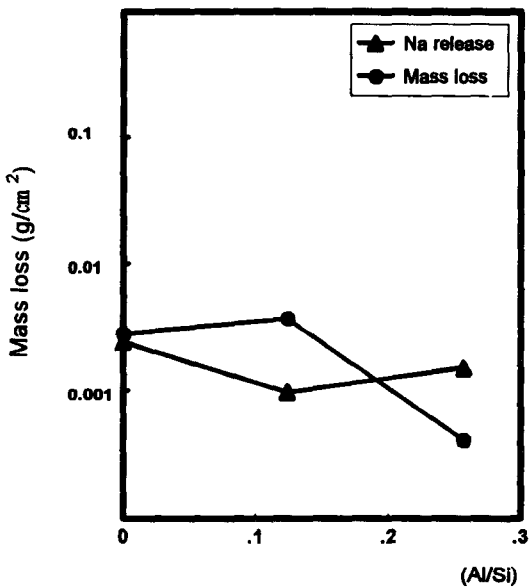


Fig. 6. Effect of Al₂O₃ content on Na ion release and mass loss in dionized water (pH=9.8).

에서는 S-1, FC-2, FC-3와 같이 Fe₂O₃를 포함하고 있는 시료도 염기성용액에서 더 큰 용출을 보이

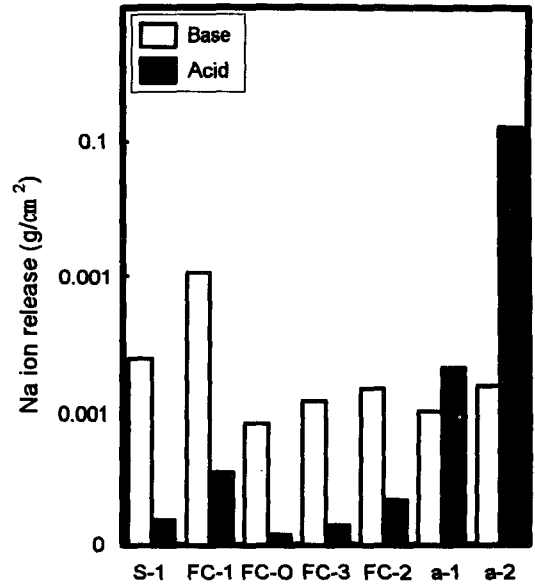


Fig. 7. Comparison of compositional effect on Na ion release in dionized water (open bar, pH=9.8) and HCl solution (hatched bar, pH=1.5).

고 있다. a-1, a-2의 glass가 보여주는 것과 같이, glass내의 Al₂O₃ 유무가 산성용액과 염기성용액에서의 Na ion의 용출에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 일반적으로 잘 알려진 Wallace와 Wicks의 model¹²⁾을 근거로한 핵폐기용 glass계의 부식 기구를 설명하는 model이다. 이 model에서는 3가지 단계로 부식 기구가 설명되어 진다. 첫번째 단계는 내부확산 과정으로 Na ion이 내부확산에 의해 용출되는 과정으로, 용출 초기에 발생하며, 시간의 제곱근에 비례하여 용출된다고 알려져 있다. 두번째 단계는 matrix 용해과정으로, OH⁻에 의해 Si matrix가 파괴되고 있는 과정이다. 이 과정에서는 alkali ion 용출이 시간에 비례한다고 알려져 있으며, 조성에 따라 다르나, 3일~28일 정도의 용출시간 내에서 발생한다고 알려져 있다. 세번째 단계는 표면층 형성과정으로, 부식 생성물에 의해 표면층이 형성되어 안정적인 용출 상태를 보이는 구간이다. 이 과정은 glass를 용액내에서

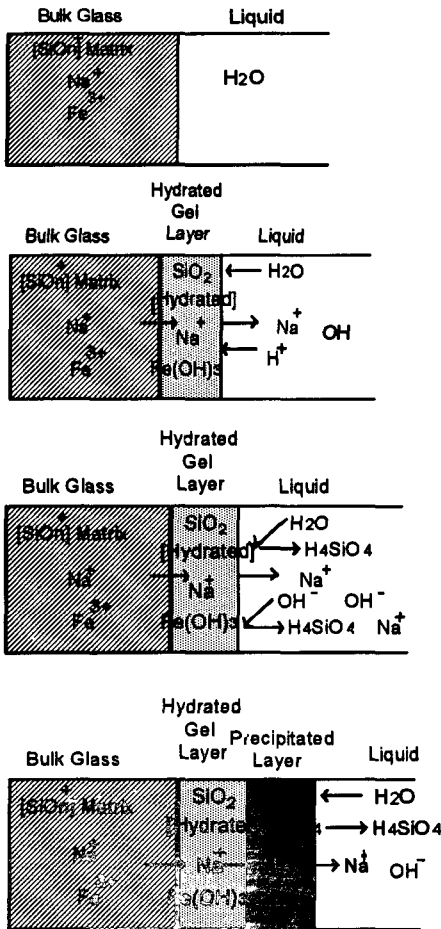
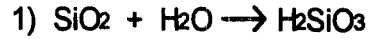


Fig. 8. Schematic representation of proposed three-stage corrosion process for waste-glass system¹²⁾.

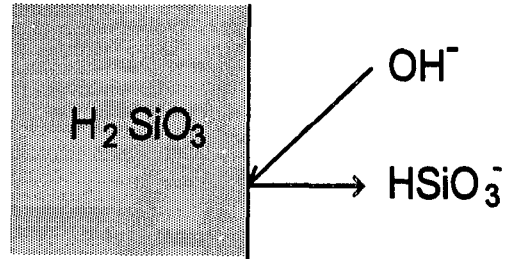
- (a) unleached waste glass
- (b) stage 1, interdiffusional process
- (c) stage 2, matrix dislocation
- (d) stage 3, surface layer formation

오랜시간 유지하였을 경우 발생하게 된다고 알려져 있다.

Fig. 9는 이 model 및 ICP, EDS의 결과를 근거로하여 용출 mechanism을 modeling하였다. SiO₂가 matrix로 존재하는 경우, 첫번째 단계에서 H₂SiO₃가 형성되고, 두번째 단계에서 OH⁻기에 의해 matrix가 용해된다. 그러므로 염기성 용액에서 더



Sample surface



Sample surface

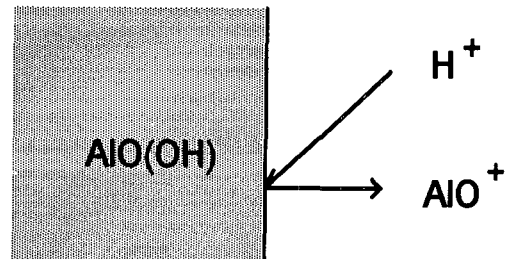


Fig. 9. Corrosion model of Al₂O₃ containing glass sample.

큰 matrix 용해가 발생하게 된다. Al₂O₃는 비교적 미량의 알칼리 금속 ion을 포함한 경우 glass former로 존재하게 된다. 이렇게 Al₂O₃가 matrix로 존재하는 경우에는, 첫번째 단계에서 2AlO(OH)가 형성되며, 두번째 단계에서 H⁺기에 의해 matrix용해가 발생하리라 추측된다. 이러한 model은 Al₂O₃를 포함하는 경우 염기성용액에서 보다, 산성용액에서 더 큰 용출을 보이며, Al₂O₃의 증가가 염기성용액에서는 큰 영향을 보이지 않는 반면, 산성 용액에서는 급격한 용출을 보였던 앞의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 Fe₂O₃를 포함한 경우의 용출 mechanism을 modeling한 것이다. Fe₂O₃가 포함된 glass에서는 Fe³⁺이 Na⁺에 비하여 용해가 잘 일어나지

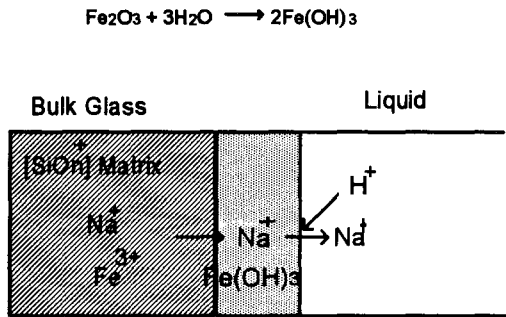


Fig. 10. Corrosion model of Fe_2O_3 containing glass sample.

않으므로 용출후, Fe^{2+} 을 포함하는 표면층이 존재하게 된다. 이 표면층에서는 surface-field-enhanced diffusion 현상에 의해 Na^+ 의 확산 속도가 급격히 증가할 것으로 예상된다. 그러므로 H^+ 에 의한 Na^+ 의 용출은 증가하게 된다. 이 model에서 Fe_2O_3 양의 증가에 따라 염기성 용액에서는 특별한 영향이 없는 반면, 산성용액 속에서는 Na ion의 용출량은 증가하고, 전체 질량 감소량은 감소하는 앞의 실험 결과와 잘 일치한다.

Fig. 11은 산성용액속에서 a-1 시료의 부식층을 SEM과 EDS에 의해 선분석한 결과이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 용출에 의한 표면 부식층이 존재함을 알 수 있다. 특히, a-1의 조성의 경우 Fe_2O_3 9.16 wt% Na_2O 14.2 wt% 임에도 불구하고 표면층에서는 Fe_2O_3 의 양이 많음을 알 수 있다. 이 결과도 앞의 model에 의한 설명과 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

핵폐기물 고용화 glass에 있어, 산성용액에서 Al_2O_3 의 양이 증가 할수록 전체 질량감소량 및 Na ion의 용출량이 급격히 증가한다.

이러한 현상은 Al_2O_3 가 matrix로 존재 할 경우, 산성용액에서 matrix 용해가 심하게 발생하기 때문으로 추측된다.

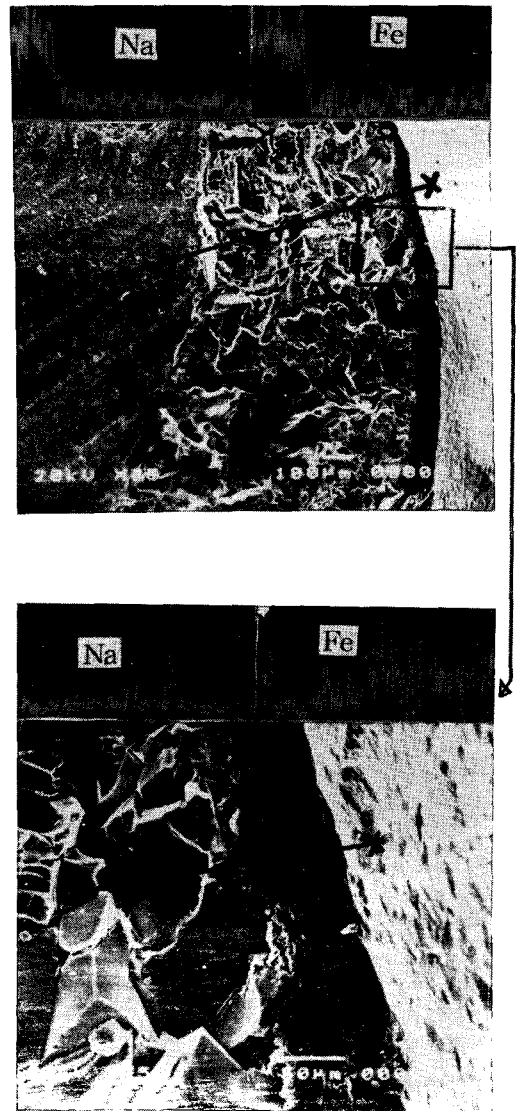


Fig. 11. SEM and EDS analysis for corroded layer of a-1 sample leached in HCl solution (pH = 1.5).

Al_2O_3 를 포함한 경우, 염기성용액에서 보다 산성용액에서 큰 Na ion 용출을 나타낸다. 이러한 결과도 위와 같은 원인에서 비롯된 것으로 추측된다.

Fe_2O_3 의 영향은 염기성용액에서 보다 산성용액에서 뚜렷하게 나타나는데, 전체 질량은 감소하는 반면, Na^+ 의 용출량은 증가하는 현상을 보였다.

이러한 현상은 Fe_2O_3 를 포함한 표면 층에서 Na^+ 의 확산 속도가 증가하기 때문으로 추측된다.

참 고 문 헌

1. T. J. Headley, J. T. Healey, P. F. Hlava, M. J. Kupfer, and D. M. Strachen : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, D. C. Brookins, (ed.), Vol. 2, Elsevier, New York, (1980) 249
2. D. M. Roy, B. E. Scheetz, L. D. Wakeley, and S. D. Atkinson : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, D. C. Brookins, (ed.), Vol. 2, Elsevier, New York, (1980) 343
3. K. F. Flynn, L. J. Jardine, and M. J. Steindler : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, D. C. Brookins, (ed.), Vol. 2, Elsevier, New York, (1980) 103
4. R. H. Doremus : Treat. Mater. Sci., 17 (1979) 41
5. C. R. Das : Glass Ind., 50 (1969) 422
6. L. L. Hench : J. Non-Cryst. Solids, 19 (1975) 27
7. Z. Boksay and G. Bouget : Phys. Chem. Glasses, 16 (1975) 81
8. B. Macedo, A. Barkatt, and J. H. Simmons : Nucl. Chem. Waste Mgt., 3 (1982) 13
9. D. M. Strachan, R. P. Turcotte, and B. O. Barnes : Nucl. Technol., 56 (1982) 306
10. M. W. Mularie and W. F. Furth : J. Mater. Sci., 14 (1979) 2659
11. B. P. Mcgrail, A. Kumar, and D. E. Day : J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984) 463
12. R. M. Wallace and G. G. Wicks : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, D. C. Brookins, (ed.), Vol. 15, Elsevier, New York, (1983) 23