

‘95 춘계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

Fly ash를 이용한 사용후핵연료의 유리화 가능성 및 내침출성 분석

전관식, 신진명, 김종호

한국원자력연구소

요 약

석탄화력발전소 산업부산물인 Fly ash를 이용한 고준위방사성폐기물의 붕규산 유리 고화 가능성을 분석하였다. Fly ash, SiO_2 , NaNO_3 , B_2O_3 에 DUPIC 핵연료 제조공정으로 부터 발생하는 모의 scrap waste를 20 wt% 혼합하여, 1150℃ 에서 3시간 용융시켜 붕 규산유리화시켰다. 또한 붕규산유리고화체의 침출성을 평가하기 위하여 2일동안의 soxhlet 침출실험결과 양호한 내침출성을 보였다. 또한 고체폐기물의 안정화물질로 fly ash를 사용할 경우 fly ash 함량을 57%까지 첨가하여도 붕규산유리고화체의 제조가 가능함을 확인하였으며, fly ash의 첨가로 인한 유리화원료 재료비를 30% 까지는 절감 시킬 수 있을 것으로 예상된다.

1.서론

고준위방사성폐기물의 고화체로서 제안된 것으로는 유리, 세라믹, 합성암(SYNROC, Synthetic Rock), 강화 콘크리트등을 들 수 있다. 그러나 기술적으로 그 유용성이 입증 되어 상용화된 것은 유리화이며 이 중에서도 붕규산유리가 적합한 것으로 평가되고 있다¹⁾

Fly ash는 붕규산유리의 기본구성물질인 실리카 및 알루미늄성분을 평균 85%이상 함유하고 있으며, 이중 알루미늄은 고준위방사성폐기물 유리고화체의 제조시 내침출성을 향상²⁾시키는 좋은 특성을 가지고 있으므로 이의 유효이용은 폐기물의 재활용 및 자원화 측면에서 상당히 중요성을 지닌다

이에 대한 연구방안으로서 보령산 fly ash의 성분을 분석하였고 이를 DUPIC 핵연료

제조공정으로 부터 발생하는 dirty scrap waste의 고화재료로 이용할 경우의 붕규산유리 고화체 제조성 및 침출특성을 분석하였다.

2. 실험재료

2.1 고화 재료

본 실험에 사용된 fly ash는 보령화력발전소에서 채취한 것으로 fly ash의 화학적 조성 및 물리적 특성을 분석하여 표 1, 2에 각각 제시하였다. .

2.2 모의 고준위 방사성폐기물

실험에 사용된 모의 scrap waste는 ^{235}U 의 초기농축도 3.5%, 연소도 35,000 MWD/MTU, 냉각기간 10년인 가압경수로 사용후핵연료를 기준으로하여 표 3과 같은 조성으로 제조되었다. 모든 핵종은 산화물형태의 시약을 이용하였고, 단 구입이 어려운 핵종은 질산화물 형태의 시약을 사용하였다.

3. 실험방법

3.1 Base glass 제조

보령산 Fly ash의 화학적 조성을 기본으로 SiO_2 , NaNO_3 , B_2O_3 등을 표 4와 같은 조성으로 혼합후 alumina crucible에 충전시켜 1150℃ 전기로에서 3시간 용융후 유리의 생성을 확인하였다.

3.2 침출시편제조

모의 고준위 붕규산유리고화체의 조성은 표 4에 제시된 base glass의 조성중 waste glass형성이 가능한 조성(No.1,2,9,10)을 선택하여 모의 폐기물을 20 wt% 혼합하여 alumina crucible에 충전시켜 1150℃ 전기로에서 3시간 용융시킨후 두께 1-2mm로 평판화하여 서서히 냉각시킨 다음 low speed diamond saw로 시편을 절단 가공, 연마(polishing)한 후, 초음파세척기로 세척하였다. 이들의 표면적과 중량은 각각 2.30-3.46 cm^2 , 0.5595- 1.0448 g 이었다.

3.3 고화체의 Soxhlet 침출실험

그림 1과 같이 침출시험용 시편을 스텐레스동선으로 묶어 2일동안 계속적으로 재 증류된(re-distilled) 물에 노출시켰다. 침출액으로 100ml의 증류수를 사용하였다. 시료 분석은 Atomic Absorption Spectrometer 및 ICP-Emission Spectroscopy를 이용하여 침출액 중의 U, Cs, Na, B, Si, Al 등의 농도를 분석하였고, 다음 식³⁾에 의해 침출분율을 계산하였다.

$$C_{Fi} = \frac{\sum A_i}{A_o}$$

where

C_{Fi} : the cumulative fraction of component i released

$\sum A_i$: the cumulative amount of component i that has been leached from the waste form

A_o : the initial amount of component in the waste form

3.4 폐기물 함량

Base glass의 조성중 waste glass의 형성이 가능한 조성(No.11)을 선택하여 모의폐기물을 15, 20, 25, 30wt%로 혼합하여 alumina crucible에 충전시켜 1150℃ 전기로에서 3시간 용융후 유리고화체의 생성을 확인하였다.

3.5 미세구조분석

시료의 전도도를 높이기 위하여 진공하에서 Plasma를 이용한 금박을 입힌 침출전후 시편표면의 화학적 조성을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 관찰하였다.

4.결과및 고찰

4.1 유리고화체의 침출성

화학적 조성이 다른 유리고화체를 증류수중에 노출시켰을 경우의 침출분율을 표 5에 나타내었다. 이 표에서 보는 바와 같이 Na, Cs, B, Si, Al, U등의 침출율은 Na:2.81-5.45x10⁻³, Cs:1.01-1.45x10⁻³, B:5.62x10⁻³-1.07x10⁻², Si:1.44-2.93x10⁻³, Al:4.24-9.21x10⁻⁴, U:4.85-7.00x10⁻⁵범위로 양호한 내침출성을 나타내었다.

5.결론

- 1) 모의 폐기물이 20% 함유된 fly ash를 이용한 4종류의 붕규산유리고화체의 침출율은 Na: $2.81-5.78 \times 10^{-3}$, Cs: $1.01-1.45 \times 10^{-3}$, B: $5.62 \times 10^{-3}-1.07 \times 10^{-2}$, Si: $1.44-2.93 \times 10^{-3}$, Al: $4.24-9.21 \times 10^{-4}$, U: $4.85-7.00 \times 10^{-5}$ 범위로 양호한 내침출성을 나타내었다.
- 2) Dirty scrap의 안정화물질로 fly ash를 사용할 경우 fly ash의 양을 57%까지 첨가 하여도 붕규산유리고화체 제조가 가능하였고, 이때 유리화원료재료가 적어도 30%까지 절감을 유도할 수 있을 것이다.
- 3) 양질의 유리고화체를 얻기 위한 scrap waste의 함량은 약 30%정도가 적당할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. P. J. Haywar, et al., A Review and Discussion of Candidate ceramic for Immobilization of High- Level Fuel Processing Wastes, AECL-6815, 1982
2. L. A. Chick, et al., Effects of Composition of on Properties in an 11-Component Nuclear Waste Glass System, PNL-3118, 1981
3. IAEA, Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-level Waste Forms, IAEA-TR-257, 1985

표 1 Fly ash의 화학적특성

Constituents	wt(%)
SiO ₂	61.47
Al ₂ O ₃	24.80
Fe ₂ O ₃	5.82
CaO	1.37
MgO	0.68
Na ₂ O	0.35
K ₂ O	2.08
TiO ₂	1.01
Others	2.42

표 2. Fly ash의 물리적 특성

색상	비표면적(m ² /g)	비중	평균입경
회색	31.02	2.24	30 μm

표 3. 모의 scrap waste의 조성

Element		wt(%)	Oxides form	Reagents used
F.P	Sr	0.085	SrO	Sr(NO ₃) ₂
	Zr	0.457	ZrO ₂	ZrO ₂
	Mo	0.381	MoO ₃	MoO ₃
	Ru	0.322	RuO ₂	RuO ₂
	Pd	0.139	PdO	PdO
	Cd	0.011	CdO	CdO
	Te	0.049	TeO	TeO
	Cs	0.233	Cs ₂ O	CsNO ₃
	Ba	0.178	BaO	BaO
	La	0.127	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃
	Ce	0.267	CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ 6H ₂ O
	Nd	0.432	Nd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
	Sm	0.086	Sm ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
	Eu	0.014	Eu ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
	Gd	0.011	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
	Y	0.054	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
	Rb	0.042	Rb ₂ O ₃	RbNO ₃
Rh	0.050	Rh ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃	
Actinide	U	97.134	U ₃ O ₈	UO ₂
합 계		100.00		

표 4. Base glass의 조성 및 fly ash 함량

No.	wt(%)										Glass formation	Fly ash content(%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	기타		
1	61.47	3.06	0.72	0.17	0.08	0.12	0.26	20.31	13.51	0.30	Good	12.35
2	62.87	3.13	0.74	0.17	0.09	0.13	0.26	18.48	13.82	0.31	"	12.64
3	64.79	3.95	0.93	0.22	0.11	0.16	0.33	15.46	13.66	0.39	"	15.94
4	66.73	4.07	0.96	0.22	0.11	0.17	0.34	13.53	13.47	0.40	"	16.42
5	68.79	4.20	0.99	0.23	0.12	0.17	0.35	10.86	13.89	0.41	Bad	16.93
6	67.30	9.21	2.16	0.51	0.25	0.38	0.77	8.49	10.03	0.90	"	37.13
7	59.71	8.17	1.92	0.45	0.22	0.33	0.69	17.92	9.79	0.80	Good	32.94
8	57.65	7.89	1.85	0.44	0.22	0.32	0.66	17.88	12.32	0.77	"	31.81
9	52.40	7.17	1.68	0.40	0.20	0.29	0.60	17.81	18.75	0.70	"	28.91
10	55.28	7.56	1.78	0.42	0.21	0.31	0.63	17.96	15.11	0.74	"	30.50
11	35.10	14.16	3.32	0.78	0.39	0.58	1.19	23.60	19.50	1.38	"	57.10
12	42.07	16.97	3.98	0.94	0.47	0.69	1.42	23.61	8.18	1.67	"	68.44
13	42.71	17.23	4.04	0.95	0.47	0.70	1.45	20.60	10.17	1.68	"	69.49
14	47.54	19.18	4.50	1.06	0.53	0.78	1.61	11.61	11.32	1.87	Bad	77.36
15	52.06	21.00	4.93	1.16	0.58	0.86	1.76	7.13	8.47	2.05	"	84.69

표 5. 유리고체의 침출분율

시료	Na	Cs	B	Si	Al	U
No.1	2.81×10^{-3}	1.00×10^{-3}	5.62×10^{-3}	1.44×10^{-3}	7.30×10^{-4}	4.85×10^{-5}
No.2	5.45×10^{-3}	1.30×10^{-3}	1.07×10^{-2}	2.28×10^{-3}	9.21×10^{-4}	6.28×10^{-5}
No.9	5.30×10^{-3}	1.36×10^{-3}	7.10×10^{-3}	2.93×10^{-3}	8.40×10^{-4}	6.56×10^{-5}
No.10	4.97×10^{-3}	1.45×10^{-3}	7.23×10^{-3}	1.58×10^{-3}	4.24×10^{-4}	7.00×10^{-5}

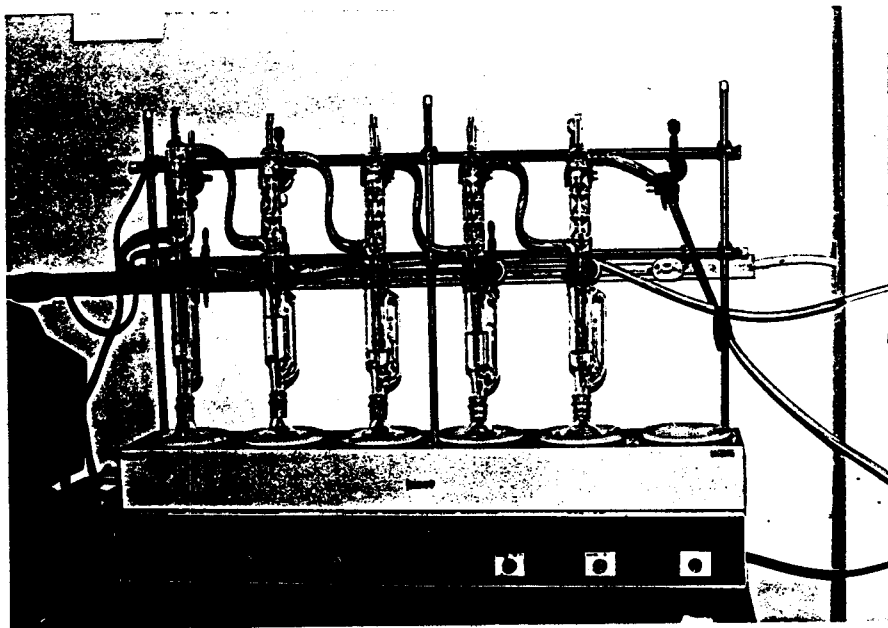


그림 1. Photograph of soxhlet leach test apparatus