

정적/동적 침출 시험법을 이용한 염폐기물 고화체의 수화학적 안정성 평가

손미숙, 박환서, 강소림, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1

shrick@lycos.co.kr

1. 서론

사용후 핵연료내 우라늄(U) 및 TRU를 회수하는 pyroprocess공정에서 발생하는 폐용융염은 90wt% 이상의 LiCl 또는 LiCl-KCl과 수 wt%이하의 핵분열 생성물로 구성되어 있으며, 주요 핵분열 생성물인 Cs와 Sr이 염화물 상태로 존재한다. 금속염화물은 높은 휘발특성과 높은 용해특성으로 인하여 유리고화 공정이나 시멘트 고화공정과 같은 기존의 고화방법에 적용하기 어렵다. 고화공정에 제한을 주는 금속염화물의 이와 같은 문제점 때문에 물리화학적 특성을 제거하여 고화에 용이한 물질로 전환하는 것이 바람직하다. 미국의 ANL에서는 제올라이트를 이용하여 염화물을 sodalite($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$)로 전환하는 방법을 제안하였는데, 수화학적 안정성은 우수한 반면 최종처분부피가 10배 이상 증가하는 단점을 가지고 있다. 일본에서는 1000℃ 수준의 고온에서 붕산과 용융염을 반응시켜 붕산유리질로 전환시키는 방법을 제안하였다. 이 방법은 용융염을 유리질로 전환시키는 특성은 있으나 Cs이 고정되지 않아 휘발할 가능성이 있어 이에 대한 추가적인 처리가 필요하다는 단점이 있다. 본 연구팀에서는 GRSS(Gel-Route Stabilization/Solidification)법을 이용하여 폐용융염의 고화체를 제조하여 안정성 평가를 수행하였다. 그 결과, GRSS는 ANL의 방법에 비해 2배의 처리효율과 높은 수화학적 안정성을 갖고 있음을 확인하였다. 그러나, GRSS가 습식공정이기 때문에 처리량에 상응하는 용매의 사용과 반응원료에서 기인하는 산 가스(HNO_3)의 발생 등의 문제가 있어 이를 해결할 수 있는 새로운 고화 방법이 요구된다. 본 연구에서는 상기의 문제를 해결하면서 GRSS의 물질계 반응특성을 유지해 나가는 방법으로 SiO_2 와 Al_2O_3 및 P_2O_5 로 구성된 무기매질을 합성하여 폐용융염과 반응시켜 고화체를 제조하였으며, PCT-A, MCC-1, ISO 등 다양한 침출 시험법을 통해 고화체의 화학적 내구성을 확인하고자 하였다.

2. 실험방법 및 결과

본 연구에서 사용된 침출 방법은 실험 방식에 따라 크게 동적 및 정적 방법으로 나눌 수 있다. 정적 방법으로는 단 기간에 고화체의 성능테스트가 가능한 PCT-A법과 pH 및 온도 의존성을 볼 수 있는 MCC-1법을 적용하였으며, 동적 방법은 시간에 따른 침출 거동을 확인할 수 있는 ISO법을 수행하였다. 상기의 모든 시험에서는 고온에서 방출되는 용기의 유해물질에 의한 영향을 배제하기 위하여 테프론 용기를 사용하였으며 침출액은 ICP와 AAS로 분석하였다.

PCT-A는 고화체의 일부를 75~150 μm 의 크기로 분쇄하여 체취한 후 고화체 무게의 10배에 해당하는 증류수를 주입하여 90℃에서 7일 동안 시험을 수행하였다. 식 (a)를 이용하여 침출속도를 계산하였으며, 결과는 Table 1에 나타내었다.

$$\text{Leach rate} = C_i \times V / (\text{duration}) \cdot (\text{surface area}) \cdot (\text{fraction}) \dots (a)$$

Table 1. Leached fraction under PCT-A leaching test method

Leach rate, g/m ² day	SAP 050	SAP 100	SAP 100	SAP 125	SAP 150
Salt/SAP =1/2	Cs	1.37E-03	1.19E-03	1.42E-03	1.26E-02
	Sr	3.39E-03	1.47E-03	1.71E-03	1.74E-03
Salt/SAP =1/3	Cs	2.00E-03	5.66E-03	4.17E-03	1.59E-03
	Sr	1.41E-03	3.37E-03	1.21E-03	6.93E-04

Overall leach-rate: 0.02~0.04g/m²day

ISO는 고화체가 자연계에 장기간 존재한다는 가정 하에 고화체의 안정성을 평가는 것으로 환경변화에 따른 핵종의 확산성을 예측하고자 하는 방법이며 침출액의 주기적 교체를 통해 주어진 시간과 조건하에서 최대의 침출속도를 도출해 내는 것이 목적이다. 본 연구에서는 고화체와 유리의 적정 혼합비를 찾기 위해 유리의 함량을 각각 25, 32, 42wt%로 변화시켜 고화체를 제조하여 ISO 침출시험을 수행하였다. 제조된 고화체의 가로와 세로를 약 1cm의 균일한 크기의 정육면체로 커팅한 후 고화체 무게의 10배에 해당하는 증류수를 주입하여 시험 시작일부터 일정 간격으로 침출액을 주기적으로 교체해 주었다. 침출속도는 식(b)를 이용하여 계산하였으며, 그 결과는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 따르면, 유리의 함량이 42wt%일 때 가장 좋은 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

$$CFL(t) = k_1(1-\exp(-k_2t)) + k_3t^{0.5} + k_4t \quad \dots \quad (b)$$

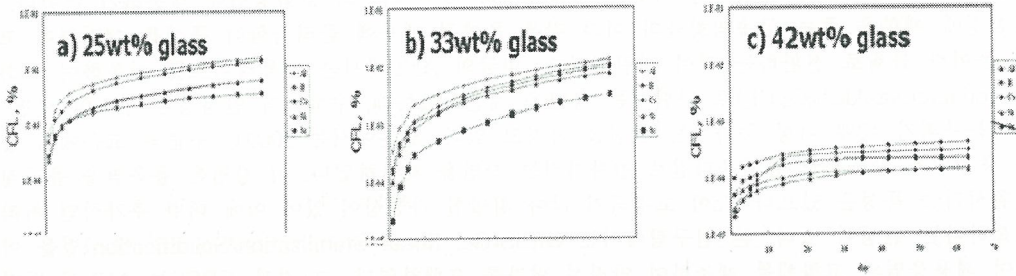


Fig. 1. Cumulative Leached Fraction by semi-leaching model

MCC-1는 pH의 변화에 따른 반응결과를 보는 방법으로 pH 4부터 12까지의 침출액을 제조하여 적용하였으며 침출속도는 식 (c)를 이용하여 계산하였다. n은 pH의존성을 나타내는 지수이며, Ea는 온도의존성을 나타내는 활성화 에너지 값이다. 고화체의 무게와 크기는 ISO법에서 이용한 것과 같았으며, 현재 진행 중에 있다.

$$\text{Rate} = k_0 \cdot 10^{n \cdot \text{pH}} \cdot \exp(-E_a/RT) \quad \dots \quad (c)$$

3. 결론

본 연구에서는 휘발특성이 높고 고온에서 직접 고화하기 어려운 방사성 폐기물의 처리효율을 높이고 최종처분부피를 감소시키기 위해 습식 GRSS법을 개선시킨 고화방법을 제안하여 그에 따른 고화체의 수화학적 안정성을 평가하고자 하였다. PCT-A의 결과로부터 Cs 및 Sr의 침출속도는 약 $10^{-3} \text{g/m}^2\text{-day}$ 로서 상대적으로 높은 침출저항을 보임을 확인하였고, ISO법의 결과로부터 유리의 혼합비가 42wt%일 때 가장 안정함을 알 수 있었다. 또한, 현재 진행중인 MCC-1의 침출결과를 통해 온도 및 pH에 따른 고화체의 침출특성을 평가함으로써 적절한 고화방법을 도출할 수 있으리라 판단한다.

참고문헌

- [1] H.S. Park, I.K. Kim, H.W. Kim, J.H. Kim, Stabilization of Radioactive Molten Salt Waste by Using Silica-Based Inorganic Material, Journal of Korean Radioactive Society, Vol.5(3), p.171, 2007
- [2] B.L. Metcalfe, I.W. Donald, Candidate Wasteform for the Immobilization of Chlorides-Containing Radioactive Waste, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.348, p.225, 2004.
- [3] H.S. Park, I.K. Kim, H.Y. Kim, S.K. Ryu, J.H. Kim, Stabilization/Solidification of Radioactive Molten Salt Waste via Gel-Route Pretreatment, Environmental Science & Technology, Vol.41, p.1345, 2007