

모의 폐기물유리의 화학적 내구성

현상훈·송원선

연세대학교 요업공학과

(1989년 4월 11일 접수)

Chemical Durability of Simulated Waste Glasses

Sang-Hoon Hyun and Won-Seon Song

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received April 11, 1989)

요 약

유리화에 의한 폐기물의 고정화를 위한 기초연구로서 실제 SRP 폐기물과 비슷한 조성을 갖는 폐기물을 적재한 모의 폐기물유리의 모유리의 조성, 폐기물의 적재량 및 용출액의 종류에 따른 화학적 내구성 변화를 연구하였다.

본 실험에서 선정된 주체 붕규산 소다 유리에 폐기물을 적재하여 유리화시킬 때 유리화가 될 수 있는 폐기물 적재량의 한계는 50 wt.% 정도였다. 분상영역내의 붕규산 소다 유리를 주체로한 폐기물유리보다 미분상 영역 유리를 주체로한 폐기물유리가 훨씬 높은 화학적 내구성을 갖고 있었다. 전자의 폐기물유리는 증류수와 silicate water에서 후자의 경우는 silicate water에서 다른 용액에 비하여 내구성이 저하되었으며 brine에서는 다른 용액에 비하여 용출이 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 본 실험 범위내에서 폐기물을 고화처리하기에 가장 적합한 주체 붕규산 소다 모유리의 조성은 $25 \text{ Na}_2\text{O}-5 \text{ B}_2\text{O}_3-70 \text{ SiO}_2$ (wt.%)였다.

ABSTRACT

The dependence of the chemical durability of simulated waste glasses containing the simplified waste similar to the SRP waste on compositions of host glasses, amounts of waste loading, and kinds of leachants has been investigated as a basic study on the waste immobilization through vitrification.

The maximum limit of the amount of waste loading for glassforming with the host sodium borosilicate glasses selected in this study was 50 wt%. The chemical durability of waste glasses whose host glass belonged to the immiscible composition region was much higher than that of waste glasses whose host glass belonged to the miscible composition region. The former waste glass showed lower chemical durability in deionized and silicate waters than in brine, while the latter glass showed the lowest chemical durability in silicate water. It was also observed that the total leaching rates in brine were noticeably small in comparison with those in other solutions. The composition of the host borosilicate glass which was suitable for the treatment of the waste through vitrification was found to be $25 \text{ Na}_2\text{O}-5 \text{ B}_2\text{O}_3-70 \text{ SiO}_2$ (wt.%).

1. 서 론

붕규산계 유리는 화학적 내구성과 방사안정성 (radiation stability)이 우수할 뿐더러 다성분계의 넓은 화학조성 범위에서 쉽게 유리화될 수 있는 특성을 갖고 있기 때문에 고준위 방사성 폐기물 (high level radioactive waste)을 영구히 고화처리하기 위한 주체물질로서 주목을 끌어들였다^{1,2)}. 고준위 방사성 폐기물은 현재 국내에서 가동중인 정수로나 중수로에서 일단 사용한 핵연료를 재처리하여 차후 고속증식로 타일의 효율적인 핵 발전기술의 핵연료로서 사용될 수 있는 우라늄과 플루토늄을 제조하는 과정에서 상당량이 발생되기 때문에 이에 대한 안전한 처리문제가 당면한 과제라고 할 수 있다. 이러한 고준위 방사성 폐기물은 방사성 물질이외에 50~60 가지의 많은 성분을 포함하고 있다³⁾. 따라서 이들 폐기물을 유리화하기 위해서는 우선 모유리가 넓은 조성범위에서 유리를 형성할 수 있을 뿐만 아니라 용융 온도가 낮아서 용융중에 방사성 물질의 휘발을 최소화할 수 있는 붕규산계 유리가 적합한 것으로 평가되고 있다. 또한 붕규산계 폐기물유리의 용융물은 금속 캐니스터 (canister)에 부어 유리화시킨 후 봉하여 지하 깊숙이 매장하였을때 언젠가는 지하수와와의 반응에 의하여 방사성 물질이 유리로부터 용출되어 생물권으로 재유입될 수 있으므로⁴⁻⁶⁾ 물에 의한 방사능 성분의 용출과 확산을 최소화하기 위해서는 지하수에 대한 폐기물유리의 화학적 내구성 규명이 필수적으로 이루어져야 할 것이다.

따라서 본 연구는 유리화에 의한 중·고준위 폐기물 처리기술에 대한 기초연구로서 시뮬레이션에 의한 SRP (Savannah River Plant) 폐기물과 비슷한 조성을 갖는 폐기물을 적재한 모의 폐기물유리를 제조함과 동시에 모유리 조성, 폐기물 적재량 및 용출액의 종류에 따른 폐기물유리의 유리화 범위와 화학적 내구성 변화를 규명하고자 하였다.

2. 실험

1. 모의 폐기물유리 제조

2.1.1. 유리 조성

모유리 프리트를 제조하기 위한 원료로는 1급 시약용 SiO₂, B₂O₃ 및 Na₂CO₃를 사용하였으며 각 프리트의 조성은 Table 1에 주어진 것과 같다. Table 1에 주어진 프

Table 1. Composition of Various Host Sodium Borosilicate Glasses.

Oxide Frit No.	Na ₂ O (wt.%)	B ₂ O ₃ (wt.%)	SiO ₂ (wt.%)
A	10	30	60
B ₁	20	10	70
B ₂	20	20	60
B ₃	20	30	50
B ₄	25	5	70
B ₅	15	15	70

Table 2. Composition of Simulated Waste (SRP).

Waste Component	wt.%
Fe ₂ O ₃	36.0
Al ₂ O ₃	30.0
SiO ₂	8.0
MnO ₂	7.0
Na ₂ O	5.8
MoO ₃	4.0
NiO	2.5
ZrO ₂	2.0
CaO	4.7

리트 번호 A는 용융점이 낮고 유리화가 용이할 뿐더러 상분리가 쉽게 일어날 수 있는 영역내의 조성을 갖는 반면에 B 계열은 용융점은 낮지만 상분리가 일어나지 않는 영역내에서 폐기물 처리의 주체물질 (host material)로서 적합하다고 할 수 있는 조성들⁷⁾에 속한다.

1급 시약용 Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, MnO₂, Na₂CO₃, MoO₃, NiO, ZrO₂ 및 CaCO₃를 사용하여 모의 폐기물을 제조하였는데 이 때의 폐기물의 조성은 Table 2에서 알 수 있는 바와같이 SRP 폐기물과 비교해 볼 때 주성분들 (Fe₂O₃, Al₂O₃ 등)은 포함되어 있으나 실험의 편의상 방사성 물질 (U, Sr, Cs)과 아주 소량 포함되어 있는 성분은 제외된 단순화한 폐기물의 조성을 보여주고 있다.

Table 1과 2에 주어진 각 조성의 프리트와 폐기물 성분을 조합하여 폐기물유리 시편들을 제조하였으며 이들의 조성은 Table 3과 4에 주어진 것과 같다. Table 3은 분상영역에 속하는 주체붕규산 소다 유리(A)에 그리고 Table 4는 B계에 각각 일정량의 폐기물을 적체시킨 시

편들에 대한 것이다. Table 5는 미분상영역에 속하는 붕규산 소다 모유리(Table 1)에 일정량의 폐기물 35 wt.%를 적재시켰을때 모유리의 조성에 따른 화학적 내구성 변화를 규명하기 위하여 제조한 폐기물유리의 조성을 보여주고 있다.

Table 3. Composition of Simulated Waste Glasses in the Immiscible Composition Region.

Sample \ Comp.	Host Glass Frit (wt.%)	Waste (wt.%)
A	100	0
AW-20	80	20
AW-30	70	30
AW-50	50	50

Table 4. Composition of Simulated Waste Glasses in the Miscible Composition Region.

Sample \ Comp.	Host Glass Frit (wt.%)	Waste (wt.%)
B ₁	100	0
B ₁ W-20	80	20
B ₁ W-30	70	30
B ₁ W-40	60	40
B ₁ W-50	50	50

Table 5. Composition of Various Simulated Waste Glasses Containing Constant Waste-Loading.

Sample \ Comp.	Host Glass Frit (wt.%)	Waste (wt.%)
B ₁ W-35	65	35
B ₂ W-35	65	35
B ₃ W-35	65	35
B ₄ W-35	65	35
B ₅ W-35	65	35

2.1.2. 시편 제작

Table 1에 주어진 붕규산 소다 모유리 조성의 배지를 균일하게 혼합하여 1200°C에서 2 1/2 시간동안 용융시켜

스테인레스 강판에 부어 유리화 한 후 일정크기(3/4 mesh)로 분쇄한 것을 프리트로 사용하였다. 이렇게 제조한 프리트에 Table 2에 주어진 조성의 폐기물 성분을 Table 3~5에 주어진 조합에 따라 균일하게 혼합한 후 유리 용융용 도가니에 넣고 실리코니트 전기로를 사용하여 1150°C에서 2 1/2 시간동안 용융한 후 스테인레스 강판 위에 부어 유리화시켰다. 유리의 균질도를 높이기 위해 일차 제조된 폐기물유리를 미분쇄하여 일차 용융시와 같은 조건으로 재용융 한 후 400°C로 이미 가열된 흑연 몰드에 부어 성형하였다. 제조된 폐기물유리는 570~635°C 부근에서 40분간 냉각한 다음 Diamond Cutter(Ceramicron Mx-833)를 사용하여 10×10×1.7 mm 정도 크기로 절단한 후 절단면을 SiC 연마지(# 400, 800, 1200)로 연마하였다.

Absolute alcohol을 사용하여 시편 주위에 묻어 있는 불순물이나 유리가루를 세척한 것을 용출 실험용 시편으로 사용하였다.

2. 화학적 내구성 실험

2.2.1. 장치 및 실험

화학적 내구성 실험은 MCC(Materials Characterization Center)의 표준 용출 실험인 MCC-1 static leach test 방법⁸⁾에 의하여 실시하였다. 즉, 90°C로 유지된 항온조 내에 설치한 밀폐된 teflon 반응기에 소정의 용출액을 넣고, 유리시편을 teflon 실로 매달아 일정 시간동안 용출시킨 후 용출량을 측정하였다. 사용한 시편의 기하학적 표면적은 260~310 mm² 정도였으며 모든 시편에 대한 SA/V(용출액의 용적에 대한 시편의 기하학적 표면적)은 0.05 cm⁻¹이 되도록하여 6 시간에서 16 일까지 용출실험을 실시하였다.

총 용출량은 시편을 용출액으로 부터 꺼내어 중류수로 표면을 세척(5초 이내)하여 건조기에서 10 시간 이상 건조시킨 후 무게감량으로 측정하였으며 Na⁺, B³⁺, Si⁴⁺와 같은 특정성분의 이온 용출량은 ICP(Spectrametrics Inc SMI III)에 의하여 측정하였다. 또한 용출액의 pH 변화와 시편의 표면변화는 각각 pH meter와 평화현미경(Nikon type-104)을 사용하여 관찰하였으며 용출 후 ICP로 분석한 용출액에 함유된 특정성분의 이온 용출량과 EDS(일본 JSM-35 CF model)로 분석한 용출후 용출표면과 내부의 특정성분의 이온함유량을 비교하였다.

2.2.2. 용출액

모의 폐기물유리의 저장 주변 환경에 따른 화학적 내구성 변화를 규명하기 위하여 2차 증류수 뿐만 아니라 Table 6 과 같은 조성의 silicate water 와 brine 용액으로 용출실험을 실시하였다⁶⁾. Silicate water 와 brine 은 Table 6 에 주어진 조성에 따라 NaHCO₃, SiO₂, NaCl, KCl, MgCl₂ 및 증류수를 이용하여 제조하였으며 초기 용액의 pH 는 silicate water 인 경우는 HNO₃ 그리고 brine 인 경우는 NaOH 를 이용하여 초기 pH 가 각각 7.95 및 6.00 이 되도록 조절하여 사용하였다.

Table 6. Composition of Leachants.

Leachants Comp.	Silicate water (mg/l)	Brine (g/l)
Na	49.0	35.4
Si	27.2	-
K	-	25.3
Mg	-	29.6
CO ₂	128.0	-
Cl	-	164.0
pH	7.95	6.00

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐기물의 유리화

3.1.1. 폐기물 적재량

본 실험에서 선정된 모의 폐기물유리조성(Table 3 과 4)의 배지를 일반 유리 용융용 자재도가니에서 용융-냉각-재용융시켜 유리화한 시편들에 대하여 폐기물의 적재량에 따른 유리화의 여부를 규명하기 위하여 일차적으로 Fig. 1 과 같이 X-선 회절분석을 실시하였다. 폐기물유리는 많은 성분을 함유하고 있을 뿐만 아니라 조성범위도 엄격하지 않고 또한 용융온도도 낮게하였기 때문에 자재도가니에서 유입되는 불순물이 폐기물유리의 화학적 내구성에 미치는 영향은 별로 중요시 하지 않았다.

Fig.1에서 알 수 있는 바와같이 폐기물 성분을 0~30 wt.%까지 첨가하였을 때에는 2θ 가 20~30°인 범위에서 전형적인 완만한 비정질 유리피크가 나타나고 있어서 일단 유리화가 형성된 것으로 볼 수 있다. 유리화의 여부를 확증하기 위하여 각 시편의 온도에 따른 열팽창 곡선을 측정한 결과 조성에 따라 다르지만 대략 570°C 부근에서 유

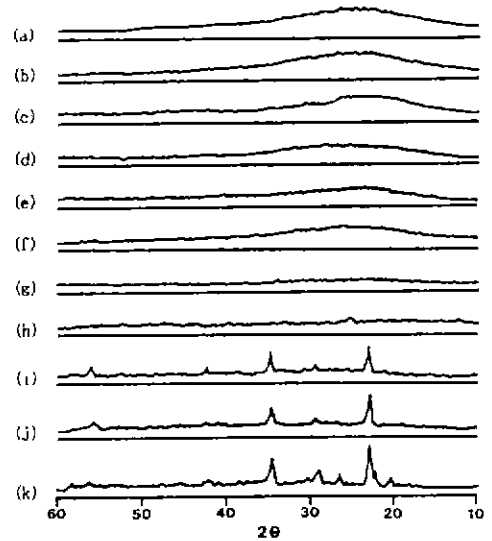


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for waste glass specimens : (a) A, (b) B₁, (c) AW-20, (d) B₁W-20, (e) AW-30, (f) B₁W-30, (g) AW-50, (h) B₁W-50, (i) B₁W-60, (j) B₁W-70 and (k) B₁W-80.

리전이온도(Tg)가 나타났기 때문에 30 wt.%까지 폐기물을 적재한 경우는 유리화가 됐음을 확인할 수 있었다. 폐기물을 50 wt.% 첨가한 시편의 경우는 X-선 회절 피크상으로는 확실치 않으나 Fig.2에서와 같이 유리전이온도(Tg)가 존재하는 것으로 봐서 유리화가 이루어진다고 할 수 있는 반면에 60 wt.% 이후부터는 결정피크가 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이들 시편에서 존재하는 결정상은 한가지 물질이 아닌 여러가지 결정이 혼재해 있는 것으로 생각되며 위의 X-선 피크만으로는 결정체들이 무엇인지를 확인할 수는 없었다. 따라서 본 실험에서 선택한 기본 붕규산 소다 유리를 사용하여 폐기물유리를 제조하기 위한 폐기물 성분의 적재량의 한계는 대략 50 wt.% 정도이었다.

폐기물유리 배지를 용융시키는 과정에서 부풀음(foaming)이 일어나는데 이러한 현상은 실제 폐기물유리 용융로의 설계에 있어서 안전운전을 위하여 매우 중요시 되어져 왔다^{3,9)}. 부풀음은 800°C에서 시작하여 900°C 근처에서 가장 많이 부풀은 후에 온도가 상승함에 따라 다시 줄어드는 것을 관찰할 수 있었으며 특히 폐기물을 20~30 wt.% 첨가하였을때 가장 많이 부풀었다. 이와같은 foaming 현상은 용융상태에서 여러가지 폐기물 성분들의

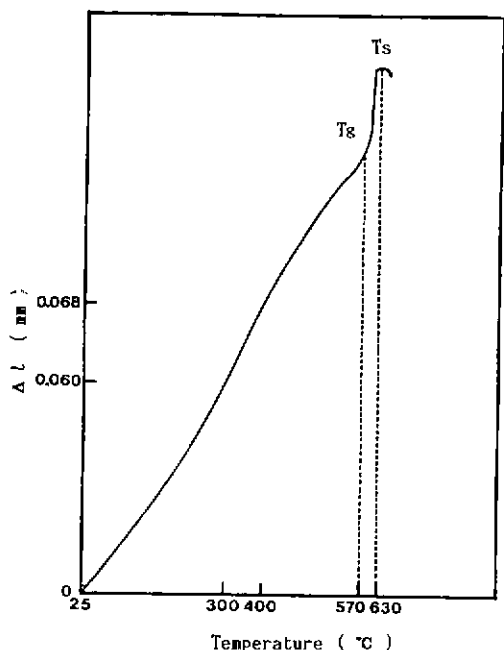


Fig.2. Thermal expansion curve of a waste glass (B₁W-50).

산화-환원반응에 의하여 생성된 산소와 수증기가 날아가는데 기인되며 환원분위기에서와 폐기물에 함유된 망간을 미리 환원시키면 어느정도 억제될 수 있다는 보고^{3,9)}가 있으나 정확한 원인규명과 방지방법에 대해서는 앞으로 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

3.1.2. 모유리의 조성

Table 5에 주어진 조성의 폐기물유리를 제조하여 모유리의 조성에 따른 유리화의 여부를 알기위해서 1항에서 전술한바와 같이 X-선 회절분석을 실시하였다. 분석결과 35 wt%의 폐기물을 적재한 모든 폐기물유리는 비정질 유리피크를 나타냈으며 비정질 유리피크가 제일 불확실한 B₂W-35 시편에 대하여 열팽창계수를 측정된 결과 Fig.2에서 보다는 낮은 온도인 530°C에서 유리전이온도(T_g)가 존재하였다. 이상의 결과로부터 35 wt%의 폐기물을 적재한 모든 폐기물유리는 모유리의 조성에 관계없이 모두 유리화가 되었음을 알 수 있었다.

3.2. 화학적 내구성

3.2.1. 총 용출량

폐기물유리의 화학적 내구성을 좌우하는 총 용출량을 측정된 결과가 Fig. 3~6과 Table 7에 주어져 있다. Fig.3은 분상 영역내의 주체 붕규산 소다 유리에 폐기물

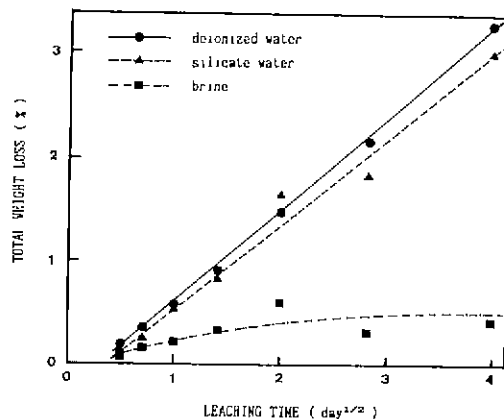


Fig.3. Total leaching rates of the simulated waste glass(AW-20) in various leachants at 90°C.

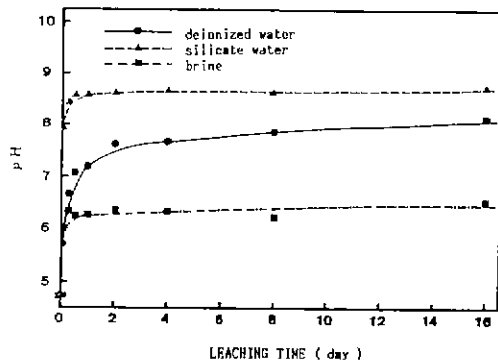


Fig.4. pH variations of various leachants with leaching time for the simulated waste glass (AW-20).

을 20 wt% 적재한 시편(AW-20)에 대한 용출용액의 종류와 시간에 따른 총 용출량의 변화를 보여주고 있으며 Fig.4는 용출시간에 따른 용출액의 pH 변화를 나타내고 있다. 증류수와 silicate water에서의 총 용출량 변화는 서로 비슷한 경향을 보여주고 있으며 16일 동안 용출시켰을 때 대략 3%정도 용출되고 있음을 알 수 있다. 반면에 brine에서는 초기 용출량은 다른 용액의 경우와 비슷하지만 시간이 경과해도 용출량에 큰 변화가 없으며 16일 용출량은 0.5%로서 다른 용액에 비해 6배 정도 낮은데, 이는 brine 용액에는 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ 및 Cl⁻이온과 같은 여러가지 이온들이 포함되어 있기 때문에 이 이온들이 용출을 억제시키는 것으로 생각된다. 또한 증류수와 silicate water에서의 총 용출량은 일반적인 Doremus의 초기 용

출모벨에서 처럼 시간의 제곱근(\sqrt{t})에 비례하고 있어서 확산이 주요 용출메카니즘이라고 할 수 있는 반면에 brine에서의 총 용출량은 초기에는 \sqrt{t} 에 비례하고 있어 확산에 의해 주로 용출이 일어나고 있다고 볼 수 있지만 시간이 지남에 따라서 용액속에 포함된 많은 이온들의 영향을 받아 용출이 점차 둔화되고 있으며, 용출액의 pH는 용출액의 종류에 관계없이 용출초기(1일 이내)에 급상승하고 그 후에는 거의 변화가 없었(Fig. 4)을 알 수 있었다. 본 실험실에서 Hyun 등^{10,11)}이 증류수에서 측정한 Table 1의 A와 같은 기본 붕규산 소다 유리와 Fe_2O_3 나 ZrO_2 를 첨가한 시편들(AFe-2, AZr-2)의 48시간 총 용출량과 Fig. 3의 값을 비교해 볼 때 AW-20 시편이 A 시편보다는 40 배 이상 그리고 AFe-2 나 AZr-2 보다는 25 배 이상 화학적 내구성이 증가하고 있다(참고문헌의 10의 Fig. 10을 보면 분상영역내의 주체 붕규산 소다 유리 A를 증류수에서 48시간동안 용출시켰을 때 용출량은 약 40% 정도였고 분상영역내의 주체 붕규산 소다 유리 A에 Fe_2O_3 와 ZrO_2 를 각각 2 wt.% 첨가하여 제조한 AFe-2 나 AZr-2 시편의 경우는 약 25% 정도였다). 이는 Table 2의 폐기물 조성에서 알 수 있는 바와같이 많은 산화물의 첨가가 상분리를 억제시킬 뿐만 아니라 유리 망목구조내에 높은 원자가를 갖는 이온들이 단단하게 결합되어 이온들의 이동을 억제함과 동시에 유리표면에 불용해성 보호층을 형성하는데 기인된다고 할 수 있다. 그러나 폐기물유리에서는 많은 산화물이 복합적으로 화학적 내구성에 영향을 미치기때문에 각 성분의 영향에 대한 이론적인 해석이 매우 어려워 일반 문헌상에서도 폐기물유리의 화학적 내구성 규명은 주로 실험적인 결과에 의존하고 있다.

Fig. 5는 미분상 영역내의 주체 붕규산 소다 유리에 폐기물을 20 wt.% 적재한 시편(B_1W-20)에 대한 것으로서 Fig. 3에서와는 달리 증류수와 brine에서는 용출량이 낮았으며 silicate water에서 제일 높은 값을 나타내고 있다. 모의 폐기물유리의 화학적 내구성은 Fig. 3과 5에서 알 수 있는 바와같이 16일 동안 용출시켰을 때 B_1W-20 시편이 AW-20 시편보다 10 배 이상 높기 때문에 기본 붕규산 소다 유리의 조성선택이 매우 중요한 인자임을 알 수 있었다. 또한 증류수에서 측정된 기본 붕규산 소다 유리(B_1)와 MnO_2 나 MnO 를 첨가한 시편들(BMn-2, BMo-2)의 48시간 총 용출량(참고문헌 10의 Fig. 12)과 Fig. 5의 값을 비교해 볼 때 B_1W-20 시편이 B_1 , BMn-2 및 BMo-2 보다는 화학적 내구성이 다소 우수함을 알 수 있

는데 이 이유는 앞에서와 같은 논리로 설명될 수 있다.

폐기물유리에 있어서 최적 폐기물 적재량을 결정하기 위하여 화학적 내구성이 우수한 것으로 평가^{10,11)}된 주체 붕규산 소다 유리(B_1)에 대하여 증류수에서 폐기물의 적재량에 따른 총 용출량 변화를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 폐기물 적재량을 35 wt.%까지 증가시켰을 때는 앞에서 설명한 바와같이 이온이동의 억제효과와 보호층 형성에 의하여 화학적 내구성이 증가하나 그 이상 첨가하면 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 Fig. 1의 X-선 회절 분석 결과에서 알 수 있는 바와같이 폐기물을 많이 적재할수록 폐기물의 유리화가 불완전한 데 기인된다고 할 수 있다. 따라서 폐기물의 유리화 여부와 화학적 내구성 실험결과(Fig. 6)로

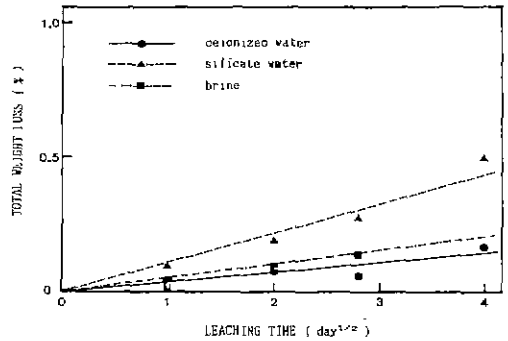


Fig. 5. Total leaching rates of the simulated waste glass (B_1W-20) in various leachants at 90°C.

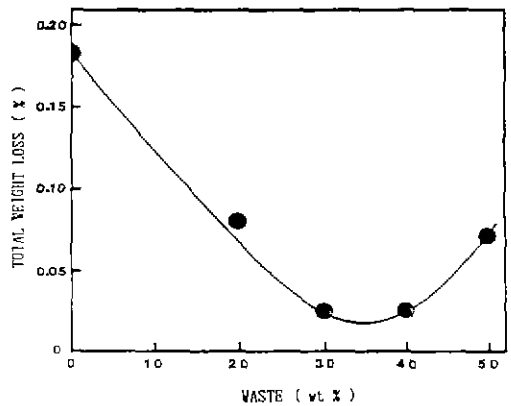


Fig. 6. Variation of total leaching rates of B_1 -waste glasses in deionized water at 90°C for 4 days with waste loading.

부터 주체 붕규산소다 유리(B₁)에 대한 최적 폐기물 적재량을 35 wt.%로 선정하였다.

Table 7은 폐기물 처리에 가장 적합한 주체 붕규산소다 유리를 결정하기 위하여 미분상 영역에 속하는 여러가지 주체 붕규산소다 유리에 폐기물을 35 wt.% 적재하여 만든 폐기물유리 시편들(Table 5)을 증류수와 silicate water에서 16일 동안 용출시킨 후 총 용출량을 측정된 결과이다. 증류수에서 용출시켰을 때는 B₁W-35와 B₄W-35가 화학적 내구성이 가장 좋은 반면에 silicate water에서는 B₄W-35가 화학적 내구성이 가장 좋고 B₁W-35와 B₅W-35가 그 다음이었다.

폐기물유리의 열팽창계수는 폐기물유리를 운반하거나 저장시에 외부의 열적변화에 따른 유리내의 crack 발생 정도를 좌우하기 때문에 폐기물유리의 성능평가를 할 수 있는 중요한 인자중의 하나이다¹²⁾. 즉, 유리내에 crack이 발생하면 crack을 따라서 용출속도가 증가하기 때문에 화학적 내구성이 저하되게 된다. 따라서 본 실험에서 화학적 내구성이 비교적 우수한 것으로 평가된 B₁W-35, B₄W-35 및 B₅W-35 시편에 대하여 열팽창계수를 측정된 결과 각각 $86.9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, $97.7 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 와 $73.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이었다. 이들 값은 $70 \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 정도으로써 붕규산소다 모유리의 값과 비슷하기 때문에 폐기물을 적재하였을 때 열팽창계수에는 별다른 영향을 미치지 않고 있음을 보여주고 있다.

이상과 같은 폐기물유리의 용출량과 열팽창 계수를 측정분석한 결과로부터 폐기물 처리에 가장 적합한 주체 붕규산소다 유리의 조성은 $25 \text{ Na}_2\text{O} - 5 \text{ B}_2\text{O}_3 - 70 \text{ SiO}_2$ (B₄시편)이었다.

3.2.2. 이온 용출량

Table 7. Effects of the Composition of Parent Glasses (B) on the Total Leaching Rate of Waste Glasses.

Waste glass	Weight loss(%) for 16 days	
	in deionized water	in silicate water
B ₁ W-35	0.057	0.372
B ₂ W-35	0.120	0.590
B ₄ W-35	0.145	0.694
B ₄ W-35	0.053	0.218
B ₅ W-35	0.069	0.322

폐기물유리에 있어서 특정성분의 용출속도는 유리의 화학적 내구성을 좌우할 뿐만 아니라 특히 방사성 성분(U, Sr, Cs 등)의 용출속도는 방사능 오염도를 결정할 수 있는 중요한 인자이기 때문에 폐기물 고화체의 성능평가를 위해서는 필수적으로 측정되어야 할 한다. 그러나 본 실험에서는 폐기물유리의 화학적 내구성에 대한 연구에 국한시켰으므로 일차적으로 Fig.7~9에서와 같이 주체 붕규산소다 유리의 기본성분인 Na⁺, Si⁴⁺와 B³⁺ 이온들의 용출량을 측정하였다. Fig.7과 8은 분상영역에 속하는 주체 붕규산소다 유리에 폐기물을 20 wt.% 적재한 시편

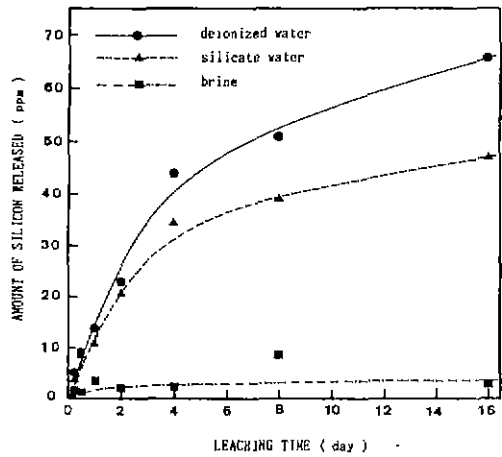


Fig.7. Silicon release rates of the simulated waste glass(AW-20) in various leachants at 90°C

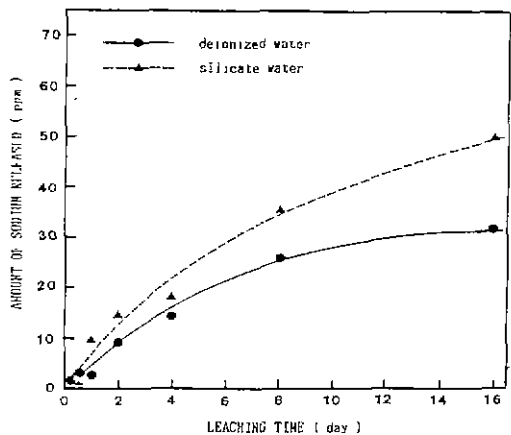


Fig.8. Sodium release rates of the simulated waste glass (AW-20) in deionized water and silicate water at 90°C.

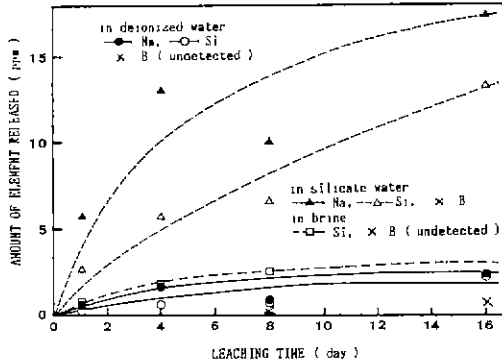


Fig. 9. Element release rates of the simulated waste glass (B₁W-20) in various leachants at 90°C.

(AW-20)에 대하여 용출액의 종류와 시간에 따른 Si⁴⁺(Fig. 7)와 Na⁺(Fig. 8) 이온 용출량의 변화를 나타내고 있다. Si⁴⁺이온의 용출량은 Fig. 3의 총 용출량에서와 마찬가지로 증류수에서 가장 많고 brine에서 가장 적은 반면에 총 용출량은 거의 \sqrt{t} 에 비례하나 Si⁴⁺이온 용출량은 초기(4일 이내)에 급격히 상승한 후 시간이 경과함에 따라 완만하게 증가하고 있음을 알 수 있다. Na⁺이온 용출량은 Si⁴⁺이온과는 달리 증류수에서보다 silicate water에서 더 많은 양이 용출되었으며 용출속도도 더 완만하다.

기본 붕규산 소다 유리시편(A)을 증류수에서 48시간 용출시킨 데이터^{10,11)}와 비교해 볼 때 A 유리시편에 비해 sodium 이온 용출량은 6 배 이상 낮은데 이 또한 앞서 말한 바와같이 분상이 억제되고 동시에 많은 성분의 결합에 의한 이온이동의 억제에 기인된다고 할 수 있다.

Fig. 9는 미분상 영역내의 붕규산 소다 유리를 주체로한 폐기물유리(B₁W-20)에 대한 것으로서 Na⁺이온 용출량은 AW-20(Fig. 8)에서와 마찬가지로 silicate water에서 그리고 Si⁴⁺이온의 경우에는 AW-20(Fig. 7)과는 달리 silicate water에서 용출속도가 제일 빠르고 brine 용액의 경우에 제일 작았으며 전체적으로 AW-20에서보다 각 성분 용출량이 총 용출량에서와 같이 현저히 감소하고 있음을 알 수 있다. 특히 B³⁺이온 용출량은 brine이나 증류수에서는 측정할 수 없을 정도였으며 silicate water에서도 Na⁺나 Si⁴⁺에 비해 매우 낮은 값을 보여주고 있다.

3.2 절의 총 용출량 측정결과에 따라 화학적 내구성이 우수한 것으로 밝혀진 B₄W-35 시편을 증류수에서 16일 동안 용출시킨 후 시편표면과 내부의 중양산화물의 양을 EDS로 분석한 결과와 B₃W-35와 B₄W-35 시편을 동일한

용액에서 동일한 시간동안용출시킨 후 용출액에 함유되어 있는 중요성분의 양을 ICP로 분석한 결과를 각각 Table 8과 9에 나타내었다. 증류수에서 16일동안 용출실험을 한 후에 용출표면과 중심부를 EDS로 분석한 경우(Table 8)에는 중심부보다 표면에 Ca²⁺, Fe³⁺ 및 Mn⁴⁺성분이 많은 것으로 보아서 이 성분들이 보호층을 형성하여 용출을 저하시키고 있음을 알 수 있었으며 Table 7의 시편들중에서 비교적 화학적 내구성이 낮은 B₃W-35 시편과 화학적 내구성이 가장 좋은 B₄W-35 시편에 대하여 증류수에서 용출실험을 한 후 ICP로 용출액을 분석한 결과(Table 9) Table 7의 총 용출량의 결과와 마찬가지로 B₄W-35 시편이 B₃W-35 시편보다 3~4 배정도 이온 용출량이 적음을 알 수 있었다.

이상과 같은 각 성분 이온의 용출데이터로부터 Na⁺이온의 용출속도는 silicate water에서 제일 빠른 반면에

Table 8. Amounts of Each Oxide in the Surface and Center of Specimen(B₄W-35) Analyzed by EDS after Leaching in Deionized Water for 16 Days at 90°C.

Oxide \ Section	Center (wt.%)	Surface (wt.%)
Na ₂ O	4.99	3.71
SiO ₂	45.37	43.67
CaO	4.29	4.37
Fe ₂ O ₃	7.06	7.66
MnO ₂	1.83	1.84
Al ₂ O ₃	10.24	9.57

Table 9. Amounts of Each Element in the Solution Analyzed by ICP after Leaching the B₃W-35 and B₄W-35 Specimen in Deionized Water for 16 Days at 90°C.

Comp. \ Sample	B ₃ W-35 (ppm)	B ₄ W-35 (ppm)
Na ⁺	3.04	0.92
Si ⁴⁺	4.38	0.93
Ca ²⁺	0.83	0.28
Fe ³⁺	0.06	0.01
Mn ⁴⁺	0.09	0.05
Al ³⁺	0.27	0.02

Si⁴⁺이온은 AW-20에서는 증류수 그리고 B₁W-20에서는 silicate water에서 용출속도가 제일 빨랐으며 B₁W-20에

서 B³⁺이온은 오직 silicate water에서만 측정할 수 있을 정도의 미량이 용출되었다. 또한 B₁W-35 시편의 경우

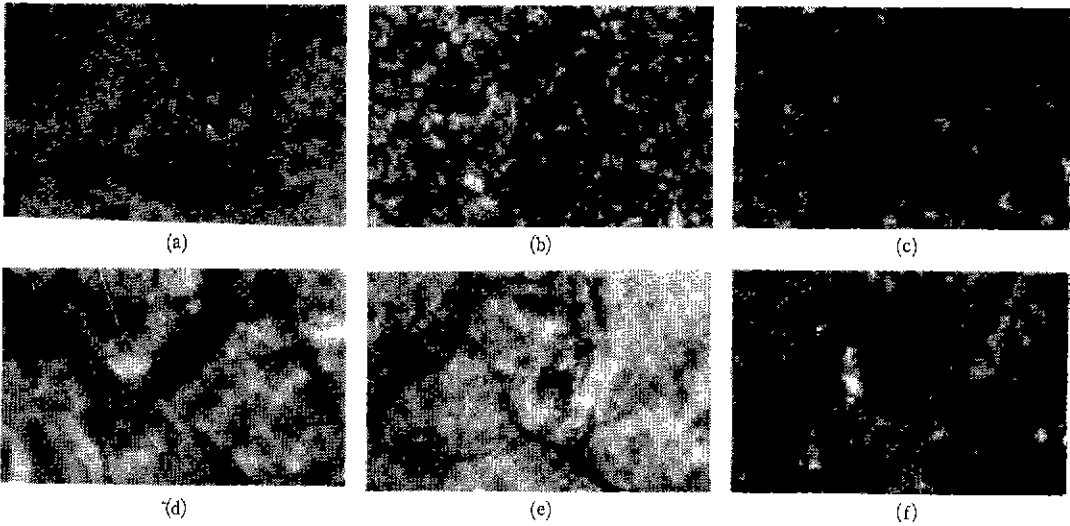


Fig.10. Surfaces of the simulated waste glass (AW-20) before leaching and after leaching in deionized water at 90°C (x 600) : (a) before leaching, (b) after leaching for 6 hrs, (c) for 2 days, (d) for 4 days, (e) for 8 days, and (f) for 16 days.

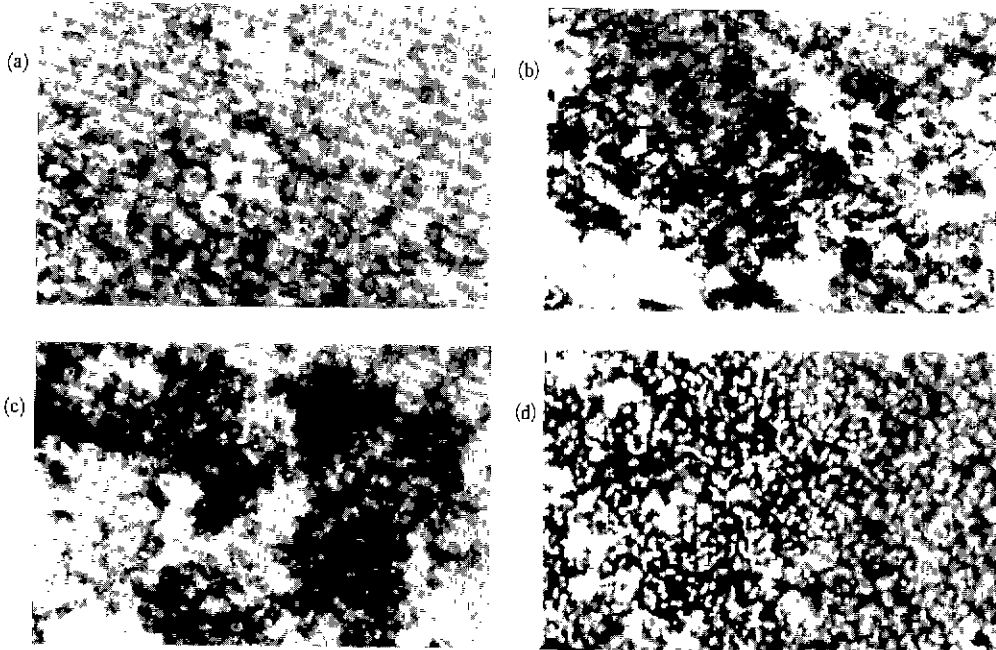


Fig.11. Surfaces of the simulated waste glass (B₁W-20) leached in silicate water at 90°C (x 600) for : (a) 1 day, (b) 4 days, (c) 8 days, and (d) 16 days.

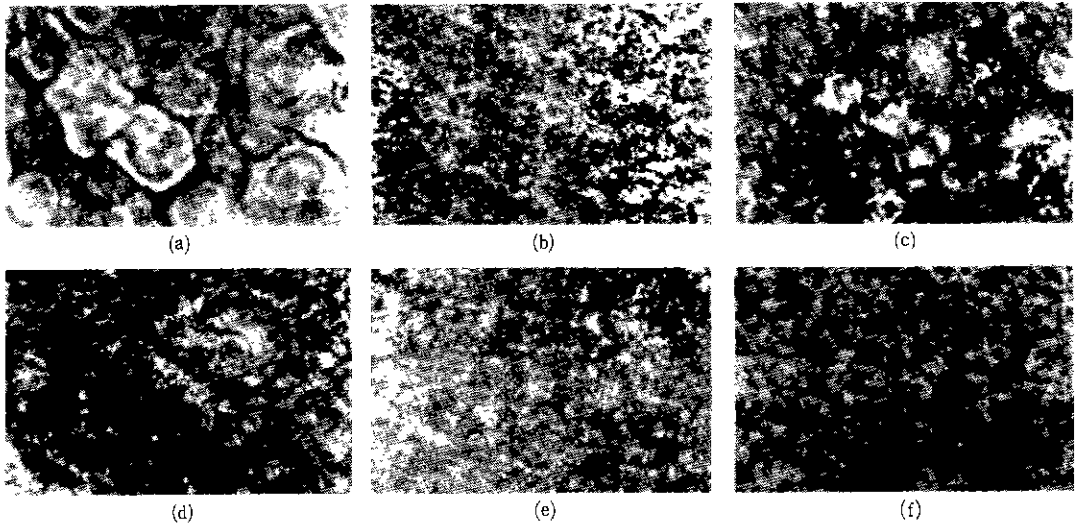


Fig.12. Surfaces of simulated waste glasses leached in various leachants at 90°C for 4 days(x 600) : (a) in deionized water(AW-20), (b) in deionized water(B₁W-20), (c) in silicate water(AW-20), (d) in silicate water(B₁W-20), (e) in brine(AW-20), and (f) in brine(B₁W-20).

는 용출표면에 Ca²⁺, Fe³⁺ 및 Mn⁴⁺이온 등으로 이루어진 보호층을 형성하여 용출을 저하시키고 있음을 알 수 있었다.

3.2.3. 용출 표면 변화

용출조건에 따른 폐기물유리의 표면변화를 관찰한 결과가 Fig.10~12에 주어져 있다. Fig.10은 Fig.3에서 알 수 있는 바와같이 용출량이 제일 많은 증류수에서 용출시킨 AW-20 유리시편의 용출시간에 따른 표면변화를 보여 주고 있으며 특히 8일이상 용출시켰을 때에는 표면에 균열이 발생하고 있음을 알 수 있다. B₁W-20의 유리시편에서 용출량이 제일 많은 silicate water(Fig.5)에서의 표면변화를 Fig.11에 나타냈는데 시간에 따라 침식이 진행되고 있으나 Fig.10에서와 같은 균열은 관찰되지 않았으며 침식정도도 훨씬 감소되었다.

Fig.12는 여러가지 용출액에서 4일간 용출시켰을 때 AW-20과 B₁W-20의 표면변화를 비교한 결과인데 그림에서 알 수 있는 바와 같이 AW-20이 훨씬 침식이 쉽게 됨을 알 수 있으며 또한 용액의 종류에 따른 침식정도도 총 용출량의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

주체 붕규산 소다 유리 프리트에 SRP 폐기물과 비슷한 조성의 폐기물을 적재하여 용융시킬 때 800°C에서 시작하

여 900°C 근처에서 가장 심한 부풀음(foaming)현상이 일어난 후 온도가 상승함에 따라 감소하는 현상을 관찰할 수 있었으며 특히 폐기물을 20~30 wt.% 첨가시 가장 많이 부풀었다. 폐기물이 유리화가 될 수 있는 폐기물 적재량의 한계는 50 wt.% 정도이며 모의 폐기물유리의 화학적 내구성이 가장 좋은 경우는 폐기물을 35 wt.% 정도 적재하였을 때였다. 또한 폐기물유리는 표면에 보호층을 형성하므로 주체 붕규산 소다 유리보다 화학적 내구성이 훨씬 증가됨을 알 수 있었다. 35 wt.%의 폐기물을 적재한 폐기물유리는 모유리의 조성에 관계없이 모두 유리화가 되었으며 모의 폐기물유리의 열팽창 계수는 70~100 × 10⁻⁷/°C 정도로서 폐기물 처리에 가장 적합한 주체 붕규산 유리의 조성은 25 Na₂O-5 B₂O₃-70 SiO₂이었다.

분상영역내의 10 Na₂O-30 B₂O₃-60 SiO₂(wt.%)를 주체로한 폐기물유리보다 미분상 영역내의 조성을 갖는 붕규산유리를 주체로한 폐기물유리가 훨씬 높은 화학적 내구성을 갖고 있었으며 폐기물유리에 있어서 Na⁺이온 용출속도는 silicate water에서 제일 빠른 반면에 Si⁴⁺이온 용출속도는 분상영역내의 폐기물유리에서는 증류수 그리고 미분상 영역내의 폐기물유리에서는 silicate water에서 제일 빨랐으며 후자의 폐기물유리에서 B³⁺이온 용출량은 오직 silicate water에서만이 측정할 수 있을 정도였다.

[감사의 글]

본 연구는 1986년도 과학재단 일반연구비의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. B.P. Mcgrail, A. Kumar and D.E. Day, "Sodium Diffusion and Leaching of Simulated Nuclear Waste Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 463 (1984).
2. W.D. Rankin and G.G. Wicks, "Chemical Durability of Savannah River Plant Waste Glass as a Function of Waste Loading", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 417 (1983).
3. M.J. Plodinec, "Vitrification Chemistry and Nuclear Waste", *J. Non-Cryst. Solids*, **84**, 206 (1986).
4. C.M. Jantzen and M.J. Plodinec, "Thermodynamic Model of Natural, Medieval and Nuclear Waste Glass Durability", *J. Non-Cryst. Solids*, **67**, 207 (1984).
5. B.C. Sales, C.W. White, G.M. Begun, and L. A. Boatner, "Surface Layer Formation on Corroded Nuclear Waste Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **67**, 245 (1984).
6. C. Pescatore and A.J. Machiels, "Effects of Surfaces on Glass Waste Form Leaching", *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 379 (1982).
7. T.J. Rockett and W.R. Foster, "The High-Silica Liquidus surface of the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-148 (1981).
8. D.M. Strachan, R.P. Turcotte, and P.O. Barmes, "MCC-1: Standard Leach Test for Nuclear Waste Forms", *Nucl. Technol.*, **56**, 306 (1982).
9. D.S. Goldman, D.W. Brite, and W.C. Richey, "Investigation of Foaming in Liquid-Fed Melting of Simulated Nuclear Waste Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 413 (1986).
10. 천광수, "붕규산 소다 유리의 상분리 및 화학적 내구성에 대한 첨가제의 영향", 연세대학교 대학원 석사학위논문 (1987).
11. S.H. Hyun, K.S. Cheon, and W.S. Song, "Effects of Additives on the Phase Separation and the Chemical Durability of Sodium Borosilicate Glasses", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**, 173 (1988).
12. D.D. Soper, D.D. Walker, and M.J. Plodinec, "Optimization of Glass Composition for the Vitrification of Nuclear Waste at the Savannah River Plant", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 1013 (1983).