

중·저준위 방사성폐기물 유리고화체의 물리·화학적 특성 연구

김천우[†] · 박병철 · 김향미 · 김태욱 · 최관식 · 박종길 · 신상운 · 송명재
한국수력원자력(주) 원자력환경기술원
(2001년 7월 13일 접수; 2001년 8월 20일 승인)

Studies on the Physico-chemical Properties of Vitrified Forms of the Low- and Intermediate-level Radioactive Waste

Cheon-Woo Kim[†], Byoung Chul Park, Hyang-Mi Kim, Tae-Wook Kim,
Kwansik Choi, Jong-Kil Park, Sang-Woon Shin and Myung-Jae Song

Nuclear Environment Technology Institute, Korea Hydro & Nuclear Power Co., LTD, Daejeon 305-600, Korea
(Received July 13, 2001; Accepted August 20, 2001)

초 록

원자력발전소에서 발생하는 폐수지, 잡고체, 붕산폐액을 유리화 하기 위하여 폐기물별 조성을 바탕으로 유리조성 연구를 수행하였다. 폐수지, 잡고체를 각각 유리화 할 수 있는 두 개의 후보유리 RG-1과 DG-1 그리고 폐수지, 잡고체, 붕산폐액을 혼합하여 처리할 수 있는 후보유리 MG-1을 개발하였다. 각 후보유리에 대해 운전변수, 고화체 품질, 감용 효과를 평가하였으며 일부 특성들은 실험실적으로 확인하였다. 운전 변수 가운데 유리의 점도와 전기 전도도는 세 후보유리 모두 적정운전 범위값 내에 만족하였으며 밀도, 화학적 견고성, 상안정성 등 고화체의 품질 또한 우수하였다. 개발한 유리조성 연구를 바탕으로 폐수지, 잡고체, 혼합폐기물을 유리화 할 경우 감용비는 각각 21, 89, 75로 평가되었다.

ABSTRACT

In order to vitrify the Ion-Exchange Resin (IER), Dry Active Waste (DAW), and borate concentrate generated from the commercial nuclear facilities, the glass formulation study based on the their compositions was performed. Two glasses named as RG-1 and DG-1 were formulated as the candidate glasses for the vitrification of the IER and DAW, respectively. A glass named as MG-1 was also formulated as a candidate glass for the vitrification of the mixed wastes containing the IER, DAW, and borate concentrate. The process parameters, product qualities, and economics were evaluated for the candidate glasses and confirmed experimentally for the some properties. The glass viscosity and electrical conductivity as the process parameters were in the desired ranges. The product qualities such as glass density, chemical durability, phase stability, etc. were satisfactory. In case of vitrifying the wastes using our developed glass formulation study, the volume reduction factors for the IER, DAW and mixed wastes were evaluated as 21, 89 and 75, respectively.

Key words : Vitrification, Glass formulation, PCT, TCLP

1. 서 론

유리화는 유해성물질들을 물리·화학적 견고성이 타 물질에 비해 뛰어난 유리구조안에 결합시키고 이 유해성물질들을 환경과 인간에게 영향이 없도록 영구적으로 가두는 환경 친화적 처리기술이다. 또한, 유리화 기술로 폐기물을 처리할 경우 폐기물의 감용 효과가 크며 폐기물 처리비용이 기존의 기술들에 비해 적게들어 경제적인 장점이 있다.¹⁾ 유리화를 이용하여 약 1,150°C 온도에서 방사성폐기물을 처리할 때 요구되는 주요 물리·화학적 특성들을 Table 1에 요약하였다. 이 특성들은 크게 세 가지로 구분하는데 첫째는

운전변수이고 두 번째는 고화체의 물리·화학적 품질이며 마지막으로는 경제성이다. 운전변수 가운데 중요한 것은 운전 온도에서의 유리의 점도와 전기 전도도이다. 적정점도 범위는 10에서 100 dPa·s(poise) 사이이며 점도가 낮을 경우 용융 유리에 의한 접촉물체들의 부식이 초래될 뿐만 아니라 내침출성이 낮아지게 되고 반면에, 점도가 높을 경우에는 유리와 폐기물간의 혼합이 용이하지 못하고 폐기물의 처리용량도 떨어지게 된다. 그리고 용융 상태에서 유리의 적정 전기 전도도는 0.2에서 0.6 S/cm 사이이다.²⁾ 고주파 유도 가열 방식에 의해 유리를 용융할 경우 용융유리에 발생하는 유도 전류는 주울열을 발생하며 용융유리가 전기 전도도의 적정 범위에서 벗어날 경우 고주파 발전기의 안정적 운전이 불가능하게 된다.

[†]Corresponding author : cheonkim@khnp.co.kr

Table 1. Major Requirements for Vitrification (Process Parameter, Glass Quality, Economics)

Major properties	Requirements	Remark
Viscosity	10 - 100 dPa · s	Process parameter
Electrical conductivity	0.2 - 0.6 S/cm	
Density	> 2.5 g/cm ³	Product quality
Chemical durability	PCT, TCLP	
Phase stability	No secondary phase	
Dose rate	< 10 mSv/h	Economics
Waste loading	Volume reduction effect	

방사성폐기물 유리화를 위해서는 용융로 기술과 함께 중요한 부분이 유리조성(glass formulation)영역이다. 유리조성은 폐기물 성분을 이용하여 유리용탕과 폐기물을 안정적으로 혼합 및 용융하고 또한, 품질이 우수한 고화체를 만드는 분야이다. 다양한 조성의 폐기물별로 용융로에서 뿐만 아니라, 고화체 품질에서 요구하는 조건을 만족하는 유리조성에 관한 연구와 개발은 그 동안 고준위 방사성폐기물 유리화에서 많이 수행되어 왔으나 폐기물 조성이 고준위에 비해 보다 복잡한 중·저준위 방사성폐기물 유리화 분야에서는 미개척된 분야이다.

유리화 대상 폐기물들에 함유되어 있는 조성 가운데 유리를 구성하는 무기물들의 조성은 각 폐기물별로 다양하다. 폐수지에는 B₂O₃-Fe₂O₃-Li₂O-NiO가 주요원소들이며, 잡오체의 경우 CaO-K₂O-MgO-SiO₂-TiO₂가, 봉산폐역의 경우 대부분이 B₂O₃이며 Na₂O도 소량 포함되어 있다. 여기에 극미량이지만 세슘, 코발트와 같은 방사성 동위원소들도 함께 포함되어 있다.³⁾

2. 물성계산 및 실험방법

2.1. 물성계산

유리의 조성을 알 때 밀도, 점도, 전기 전도도, 고화체의 화학적 견고성 등을 포함하여 40가지의 물리·화학적 특성을 제공하는 GlassForm 1.1을 INEEL에서 개발하였다.⁴⁾ 이 전산코드는 고준위 유리화를 위해 개발하여 사용하였으나 우리나라의 중·저준위 방사성폐기물 유리화에도 적용 가능하도록 개선되었다. Fig. 1은 폐기물로부터 후보유리가 결정되기까지의 과정과 실험실적으로 후보유리가 검증되는 흐름을 보여주고 있다. 대상폐기물에 적절한 첨가제를 투입하여 개발한 유리조성은 GlassForm 1.1에 의하여 운전변수와 고화체의 품질 만족여부가 계산되고 평가되었으며 개발한 유리조성 연구를 토대로 각 폐기물의 감용비를 계산하였다. 유리조성이 요구하는 품질을 만족하게 되면 후보유리가 되고 만족하지 못하면 첨가제를 다시 조절하여 계산과 평가과

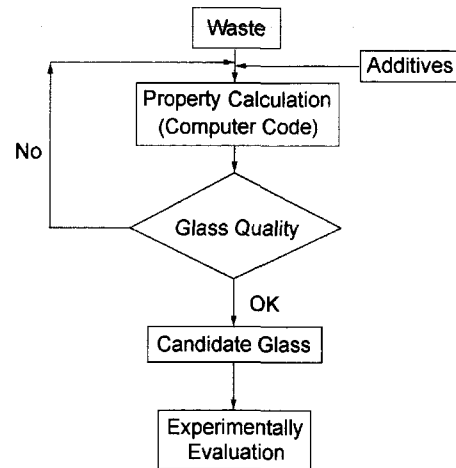


Fig. 1. A flow diagram for selection of candidate glass.

정을 반복하였다.

운전변수로서 중요한 유리의 점도와 전기 전도도는 개발된 유리의 비가교산소(NBO, Non-Bridging Oxygen)에 의해서 계산하였다. 원하는 온도에서 유리의 점도(η)는 식(1)에 의해서 구할 수 있다. 식(1)에서 유리의 온도는 섭씨(°C)를 사용하였다.

$$\log \eta(\text{dPa} \cdot \text{s}) = (-0.68) + \frac{(4673.62)}{[T(^{\circ}\text{C})]} - (1.94) \times \text{NBO} \quad (1)$$

또한, 유리의 비저항(ϵ)은 식(2)에 의해서 구해진다. 식(2)에서 유리의 온도는 켈빈(K)을 사용하였다.

$$\log \epsilon(\Omega \cdot \text{cm}) = (-2.48) + \frac{(4399.57)}{[T(\text{K})]} - (0.45) \times \text{NBO} \quad (2)$$

유리의 밀도계산은 $D = \sum D_i M_i (i=1, 2, 3, \dots, n \text{ component oxides})$ 식을 이용하여 계산하였다. 여기서 D_i 는 유리속 i 성분의 밀도이며 M_i 는 i 성분의 몰수이다.

후보유리고화체 드럼의 표면선량을(dose rate) 계산은 MicroShield 5.03 a 전산코드를 사용하였다.⁵⁾ 용융유리를 부은 다음 고화시켜 저장하는데 사용되는 드럼은 높이와 반지름이 각각 88.4와 28.35 cm인 원통형(DOT-17H) 200리터 용량의 용기를 사용하였고 차폐가 없다고 가정하였다. 폐기물의 방사능 농도를 적용하기 위하여 사용된 선원항은 EPRI NP-5077의 로그 평균값(log mean average)을 사용하였다.

그 외에 GlassForm 1.1 전산코드로 예측 불가능한 TCLP, 전이온도 영역, 세슘원소의 온도별 잔류특성 등 몇 가지 물성들은 실험실적으로 연구하였다.

2.2. 유리용융

각 후보유리의 품질을 실험실적으로 평가하기 위해서 화학약품(raw chemical)을 사용하여 약 600그램의 유리 배취

(glass batch)를 만들었다. 사용한 화학약품들은 제조회사들이 제공한 순도를 기준 하여 사용량이 조절되었으며 평균 98% 순도를 보유한 화학약품들이다. 유리조성을 위해 사용한 화학약품들은 Al_2O_3 , B_2O_3 , $CaCO_3$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , MgO , MnO_2 , Na_2CO_3 , NiO , P_2O_5 , Na_2SO_4 , SiO_2 , TiO_2 이다. 각 후보유리별 조성에 맞게 만들어진 화학약품 배치를 플라스틱 용기에서 골고루 섞은 후 점토 도가니(clay crucible)에 옮겨 담아 $MoSi_2$ 발열체 전기로의 온도인 $1,150^\circ C$ 에서 1시간 용융하였다. 온도가 $1,150^\circ C$ 에 도달한 후 45분이 경과하면 도가니를 꺼내어 석영봉을 이용하여 용융유리를 균질하게 혼합하였고 다시 전기로에 넣은 후 $1,150^\circ C$ 에서 15분 동안 용융한 다음 흑연몰드에 부어 냉각하였다. 냉각된 유리 시료는 각 시험목적에 맞게 사용하였다.

2.3. 침출특성 실험

유리의 화학적인 견고성 시험으로서 PCT(Product Consistency Test)는 7일 동안 유리 고화체의 Na, B, Li, Si의 침출 거동을 기준(benchmark)유리의 침출거동과 비교하는 시험이다. 기준유리는 미국 Savannah River 연구소에서 제조한 EA(Environmental Assessment) 유리를 사용하였다. PCT를 수행하기 위해 $149 \mu m$ (100 mesh)을 통과하고 $74 \mu m$ (200 mesh) 위에 걸러진 유리 10그램 정도를 취한 다음 스테인레스강(SUS 304L) 용기에 넣고 유리의 10배에 해당하는 ASTM Type I 탈이온수를 채운다음 밀봉하였다. 이 경우 유리의 표면적과 침출수의 체적비(SA/V)는 $2000 m^2$ 이다. 미리 $90^\circ C$ 로 예열된 오븐에 넣고 7일이 지난 후 꺼내어 침출수 중 1 ml를 취해 1% HNO_3 20 ml 용액이 담긴 vial에 담아 유리 고화체로부터 침출되어 나온 Na, B, Li, Si의 침출률을 SRL-EA 기준 유리의 침출률과 비교하였다. 또한, 남아있는 침출수를 취해 pH를 측정하였다.⁶⁾

TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 결과는 유리 고화체를 최종 처분한 후 각종 사고에 대한 고화체의 안정성을 나타내는 가장 중요한 지표가 된다. 최종 처분장에서 유리 고화체가 직면할 수 있는 위험은 물과의 접촉으로 인한 방사능과 유해물질의 유출인데, TCLP 시험은 그 상황을 미리 고려한 시뮬레이션으로 볼 수 있다. TCLP 시험법은 고체상 시료에 대해 9.5 mm 체(sieve)를 통과한 시료로 규정하고 있다. 추출액은 초산(acetic acid)으로 제조되는 pH 4.93 ± 0.05 의 추출액 #1과 pH 2.88 ± 0.05 의 추출액 #2를 규정하고 있다. 유리시료 중 5 g을 취해 500 ml 비이커에 담고 탈이온수 96.5 ml를 담고 5분간 교반 후 pH를 측정하였다. pH가 5.0 이하이면 pH 4.93 ± 0.05 의 추출액을 사용하고 pH가 5.0 이상이면 pH 2.88 ± 0.05 의 추출액을 사용하였다. 시료 무게의 20배에 해당하는 추출액과 시료를 용기에 넣고 밀폐하여 $22 \pm 3^\circ C$ 의 온도에서 $30 \pm 2 rpm$ 으로 18 ± 2 시간 동안 회전 교반기로 섞었으며 침출액은 유리 섬

유필터로 거른 후 걸러진 용액에 HNO_3 를 첨가하여 pH를 2이하로 만들어 분석하였다.⁷⁾

2.4. 물리적 특성 실험

유리 고화체의 액상온도 측정 및 결정 생성 거동을 확인하기 위하여 열처리(heat treatment) 실험을 수행하였다. 사용된 기기로는 시간에 따른 온도조절기능이 있는 고온 전기로와 유리시료를 담고있을 5 ml 용량의 백금/금 도가니를 사용하였다. 이 실험은 냉각과정에서 발생할 수도 있는 유리속의 결정핵을 $1,150^\circ C$ 에서 1시간 동안 전처리 용융하여 제거한 후 균질하게 하여 $25^\circ C$ 간격으로 20시간씩 각 후보유리에 대해 수행하였다. 열처리된 온도에서의 유리형상을 그대로 보존하기 위하여 시료를 담은 도가니를 물에 급냉하였으며 SEM(JSM-5600, JEOL Ltd.)/EDS(INCA Energy, Oxford Instruments), XRD(Ultima⁺, Rigaku Corp.)를 사용하여 생성된 결정 분석을 수행하였다.

폐수지 후보유리 조성 가운데 휘발성 측면에서 가장 중요한 원소인 세슘(Cs)에 대하여 온도 변화에 따른 유리속 잔류특성 규명 실험을 수행하였다. 5 ml 용량의 백금/금 도가니에 폐수지 후보유리와 세슘을 혼합한 약 2그램을 전기로에 넣고 실험온도에서 1시간동안 유지하였다. 유리속의 세슘원소 농도는 1.5 wt%로 매 실험마다 동일하게 하였으며 실험온도 범위는 900에서 $1,300^\circ C$ 사이였다.

유리를 용기에 부은 후 결정생성이 없으면서 압축강도가 뛰어난 고화체로 만들기 위해서 annealing을 실시하는데 이를 위해서는 사전에 유리 고화체 전이온도 영역 분석이 필요하다. 이 실험은 DTA(SDT-2910, TA Instrument)를 이용하였다.

2.5. 성분분석

유리고화체에 존재하는 주요성분들의 정량분석을 위해 사용하는 ICP-AES(OPTIMA 3300DV, Perkin Elmer) 분석방법은 라디오파 코일 속으로 아르곤(Ar) 가스를 통과시켜 발생시킨 아르곤 플라즈마를 사용하여 시료 원소들을 여기시키는 방법이다. 분석을 위한 시료의 전처리 방법으로 microwave digestion을 사용하였으며 시료를 용융상태로 만든 다음 아르곤 플라즈마에 주입하였고 각 원소들이 여기될 때 나오는 고유 파장으로 정량 분석하였다. 세슘의 분석에는 ICP-MS(Elan 6000, Perkin Elmer)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 후보유리

폐수지와 잡고체를 각각 단독으로 유리화하기 위하여 전산 코드 연구결과 RG-1과 DG-1 후보유리를 개발하였으며 폐수지, 잡고체, 봉산폐액을 혼합하여 함께 유리화하기 위하여 MG-1 후보유리를 개발하였다. 이들 세 후보유리의 조성

Table 2. Compositions and Theoretical Properties of Candidate Glasses and Benchmark Glass (SRL-EA)

Classification		Candidate Glasses			SRL-EA
		IER (RG-1)	DAW (DG-1)	Mixed (MG-1)	
Compo- sitions (wt%)	SiO ₂	50.78	39.89	43.69	46.30
	K ₂ O	0.80	9.29	0.21	0.00
	Li ₂ O	8.78	0.00	1.51	4.20
	Na ₂ O	5.98	9.14	23.80	16.3
	B ₂ O ₃	9.88	20.77	10.19	10.9
	Al ₂ O ₃	7.47	15.45	14.36	3.20
	CaO	5.98	3.58	2.92	1.00
	MgO	0.00	0.45	0.37	1.60
	CoO	0.01	0.00	0.00	0.00
	Cr ₂ O ₃	0.03	0.00	0.01	0.00
	CuO	0.01	0.00	0.00	0.00
	Fe ₂ O ₃	3.30	0.04	0.60	8.70
	MnO ₂	0.14	0.01	0.03	1.60
	NiO	6.85	0.00	1.18	0.6
	TiO ₂	0.00	1.10	0.89	0.70
	P ₂ O ₅	0.00	0.17	0.13	0.00
	SO ₃	0.00	0.13	0.10	0.00
Others	0.00	0.00	0.00	4.90	
Density (g/cm ³)		2.69	2.59	2.57	2.56
Viscosity (poise) @1,150°C		11	64	51	24
Electrical Conductivity (S/cm) @1,150°C		0.47	0.23	0.51	0.50
Liquidus Temperature (°C)		< 1,050			954
7-day PCT(g/m ²)		< 1			-
Dose Rate (mSv/hr)		3.5	8.98	8.16	-
Waste treatment (m ³ /drum(200 l))		4.2	18	14.7	-
Volume Reduction Factor		21	89	75	-
Vitrified Drum Generation (Drum/Reactor)		2	6	8	-

을 Table 2에 요약하였다. 폐수지를 유리화 할 경우 연소와 용융 과정에서 발생하는 재의 29 wt%가 유리에 투입가능하며 71 wt%의 첨가제를 혼합하여 후보유리 RG-1을 개발하였다. 잡고체 후보유리 DG-1은 7 wt%의 잡고체 재에 93 wt%의 첨가제를 혼합하여 개발하였으며 혼합폐기물 후보유리 MG-1의 경우 폐수지 재 5 wt%, 잡고체 재 5.7 wt%, 봉산폐액건조물 10 wt%에 79.3 wt%의 첨가제를 혼합하여 개발하였다. Fig. 2에 세 후보유리와 표준유리(SRL-EA)의 각

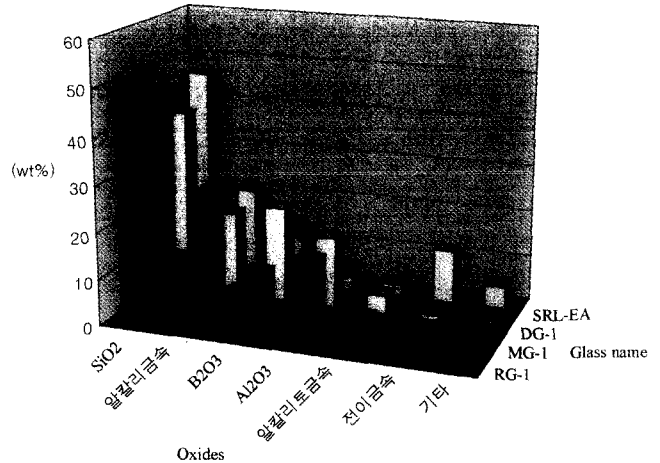


Fig. 2. Oxides distribution of candidate glasses and benchmark glass (SRL-EA).

Table 3. Experimental Results of Candidate Glasses and Benchmark Glass (SRL-EA)

Properties	Candidate Glasses			SRL-EA
	RG-1	DG-1	MG-1	
Color	Brown	Colorless	Dark Brown	Purple
Viscosity (dPa · s @1,150°C)	< 100			24
Homogeneity	Homogeneous			
Liquidus Temp. (°C)	1,075	< 800	< 800	< 1,050
7-day PCT Final pH (Initial : 6.5)	10.88	9.35	11.57	11.69
7-day PCT(g/m ²)	See Fig. 3			
TCLP (Before→After) pH	4.93→ 4.90	4.92→ 4.95	4.88→ 4.89	4.94→ 4.96
TCLP Result	Pass	-	Pass	-
Cs Retention	See Fig. 5	-	-	-
Transition Temp. Range (°C)	583-603	671-718	590-652	568-587

산화물 분포도를 비교하여 나타내었다. 세 후보유리 모두 붕규산 유리로서 주요조성은 규소, 알루미늄, 붕소, 알칼리 금속이 함유되어 있으며 이들 조성은 용융로에서 운전이 용이하고 또한 고화체의 물리·화학적 견고성이 우수한 장점이 있다. 후보유리 중 RG-1과 MG-1의 경우는 투입된 폐수지와 봉산폐액에 다량의 붕소가 함유되어 있고 DG-1의 경우 붕소가 미량 함유되어 있기는 하나 붕소를 추가로 첨가하였다. 세 후보유리를 용융하여 SEM을 이용하여 관찰한 결과 모두 균질 하였으며 색상은 Table 3에 나타나 있듯이 폐기물에 들어 있는 전이금속들의 종류에 따라 다르게 나타난다.

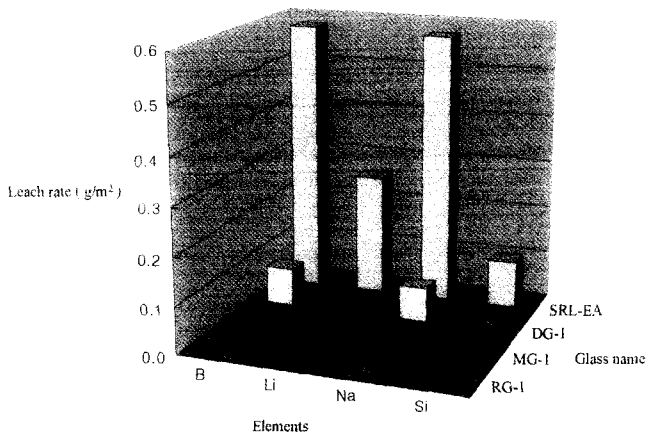


Fig. 3. Result of 7-day PCT.

3.2. 화학적 특성

계산에 의해 수행된 7-day PCT 결과는 기준유리보다 매우 낮으며 전산코드에서 요구하는 1 g/m² 이하의 침출률을 적용한 결과 폐수지와 혼합폐기물 후보유리에 네 개 원소들의 침출률과 잡고체 후보유리내의 Li를 제외한 세 원소들에 대해 모두 허용 침출률보다 낮은 침출률로 화학적 안정성을

보여주었다. 세 후보유리와 기준유리를 실험실적으로 수행한 결과 Fig. 3에 보여 주듯이 기준유리보다 우수한 내침출 특성을 나타내었으며 특별히 혼합 폐기물 후보유리(MG-1)의 경우 네 원소들에 대한 견고성이 가장 우수한 유리임을 알 수 있었으나 상대적으로 pH 증가폭은 가장 컸다. PCT 시험에서 pH는 Al₂O₃와 B₂O₃ 함에 대하여 알칼리와 토금속의 함이 상대적으로 많은 경우에 보다 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 세 후보유리 중에서 pH가 가장 많이 증가한 MG-1의 경우 Al₂O₃와 B₂O₃의 함(24.55 wt%)이 알칼리와 토금속 함(28.81 wt%) 보다 상대적으로 작은 경우였으며 Al₂O₃와 B₂O₃의 함(36.22 wt%)이 알칼리와 토금속의 함(22.46 wt%) 보다 상대적으로 많은 DG-1의 경우 pH 증가폭이 가장 낮았다.

자원 보존 및 재생에 관한 법(Resource Conservation and Recovery Act)⁸⁾에 의거하여 중금속 및 다른 독성물질들이 함유되어 있는 유리를 환경에 처분가능한지 결정하기 위하여 실시하는 TCLP 시험 결과 Cr, Ni이 들어있는 RG-1과 MG-1 두 후보유리 모두 합격하였다. DG-1에는 TCLP 항목 원소가 없으나 다른 후보유리와 동일하게 시험을 수행하여 pH 변화를 측정하였다. TCLP 전·후의 pH 변화는

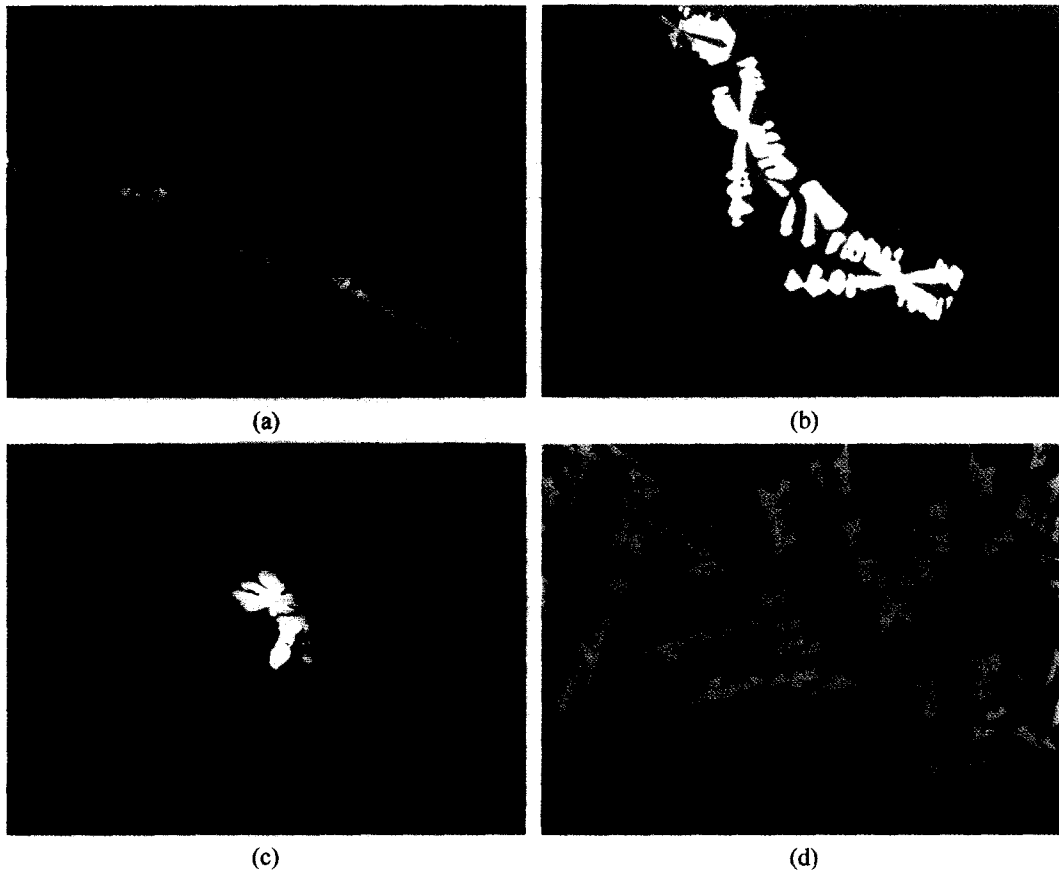


Fig. 4. SEM micrograph of candidate glass (RG-1) for ion-exchange resin. (a) heat treated at 1,050°C for 20 h, (b) heat treated at 1,000°C for 20 h, (c) heat treated at 900°C for 20 h and (d) heat treated at 800°C for 20 h.

Table 3에서 보여주듯이 매우 안정적이며 원충용액으로 사용되고 있는 초산의 초기 pH로 부터 크게 변함없음을 알 수 있었다.

3.3. 물리적 특성

유리고화체의 밀도는 2.5 g/cm^3 이상일 때 요구조건을 만족한다. 세 후보유리 모두 요구하는 밀도값을 만족하였다. 그 중 폐수지 후보유리의 밀도는 2.69 g/cm^3 로 가장 높았는데 이는 폐수지에 흡착되어 있는 철, 크롬, 니켈 등 전이금속속량이 다른 폐기물에 들어있는량 보다 많기 때문이다.

후보유리들의 점도계산결과 10이상 $100 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 이하의 점도범위를 모두 만족하였다. 점도가 $100 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 정도이면 일반적으로 꿀의 점도와 유사하다. 용융상태에서 유리의 점도가 이 이상이면 투입하는 폐기물의 혼합에 지장을 줄 뿐 아니라 용융유리의 배출에도 문제가 된다. 전산코드에 의해 계산된 값들에 대한 정성적인 비교를 실험실적으로 수행하였다. 일정한 각도로 기울임이 가능하도록 제작된 백금/로디움(Rh) 도가니에서 일정한 량의 유리를 용융한 후 기울여 따를 때 소요되는 시간을 측정하여 점도를 보정한 방법인 간이점도 측정법을 사용하였다.⁹⁾ 이 방법에서 점도가 알려진 표준용액을 사용하여 보정곡선을 만들었으며 이를 통하여 확인한 결과 후보유리들의 점도는 10 이상 $100 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 이하로 요구하는 값을 만족하였다.

세 후보유리에 대한 전기 전도도를 식(2)를 이용하여 계산한 결과 각각 후보유리에 대하여 Table 2에서 보여 주듯이 0.23에서 0.51 S/cm 사이로 안정적 주울효과(Joule's effect)를 유리용탕에 공급할 수 있는 결과였다.

SEM/EDS 분석결과 Fig. 4에 나타나 있듯이 폐수지 후보유리(RG-1)에 대한 20시간 열처리 실험결과 trevorite spinel (NiFe_2O_4) 표면결정(surface crystallization)이 생성 되었음을 알 수 있었다.^{10,11)} $1,000^\circ\text{C}$ 이상에서 스피넬 결정 생성은 Fig. 4(a)에서와 같이 공기/유리 경계면인 meniscus에서 생성됨을 알 수 있으며 유리/도가니 경계에서는 결정 생성이 없음을 확인하였다. 900°C 에서는 meniscus와 도가니 경계면 모두에서 결정 생성이 있었다. 그리고, 800°C 로 열처리한 유리에서 스피넬 결정은 전 영역에서 발견되었다. 20시간 열처리 실험결과 결정이 생성되지 않은 최저 온도를 유리의 액상온도로 정의하는데 이 실험결과 폐수지 후보유리는 $1,075^\circ\text{C}$ 가 액상온도였으며, 잡고체와 혼합폐기물 후보유리의 경우 800°C 에서도 결정생성이 없어서 그 이하로 추정하고 있다.

폐수지에 흡착되어있는 방사성 원소 중 세슘(Cs-137)에 대한 온도별 잔류특성을 규명하기 위하여 비방사성 세슘원소를 이용한 실험이 수행되었으며 그 결과를 Fig. 5에서 보여 주고 있다. 900 에서 $1,050^\circ\text{C}$ 구간에서 세슘의 잔류는 예상과 달리 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보이다가 $1,050^\circ\text{C}$ 이후에서는 잔류량이 감소하는 것을 알 수 있었다.

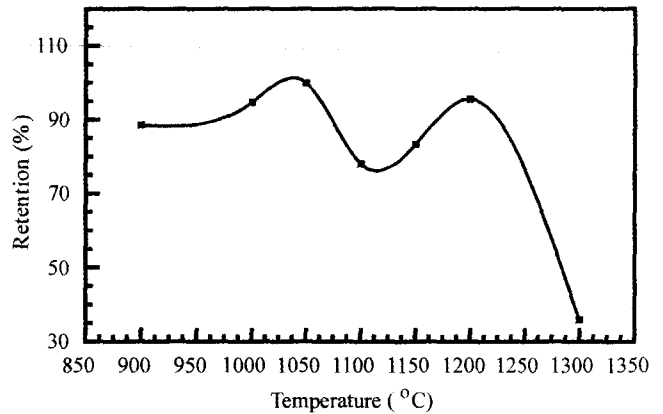


Fig. 5. Retention of Cesium (Cs) in candidate glass (RG-1) for ion exchange resin. Melting temperature range : $900\sim 1,300^\circ\text{C}$, melting hour : 1 h.

또한, $1,100$ 에서 $1,200^\circ\text{C}$ 사이에서는 다시 잔류량이 증가하는 경향을 보이다가 $1,200^\circ\text{C}$ 이후부터 다시 잔류량이 급감하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 세슘의 잔류는 온도가 증가하면서 계속적으로 감소할 것으로 예상하였으나 실험결과는 Spalding에 의해 수행된 soil 유리화에서 세슘의 휘발성 경향과 일부 유사한 점을 보여주었다.¹²⁾ 유리에서 세슘의 휘발 메커니즘을 정확히 알 수는 없으나 붕규산 유리내에서 휘발특성들이 유리의 조성구성과 온도에 따라서 다양한 특성을 가지고 있음이 보고되었다.¹³⁾ 그러므로 이 분야에 대한 좀더 상세한 연구가 수행될 예정이다. 유리의 용융온도를 낮추면 세슘을 함유한 폐수지의 처리용량이 떨어지는 단점이 있으나 세슘을 유리구조안에 보다 많이 잔류시키는 것이 더 중요하므로 세라믹 용융로에서 폐수지를 유리화한 미국의 경우 일반적인 유리화 온도인 $1,150^\circ\text{C}$ 보다 100°C 정도 낮은 온도에서 용융온도가 결정된 것을 알 수 있다.^{14,15)}

DTA를 이용하여 세 후보유리의 전이온도영역을 분석한 결과 Table 3에 있는 결과와 같이 폐수지 후보유리의 경우가 가장 낮게 분석되었다. 반대로 잡고체 후보유리의 경우 전이온도영역은 가장 높게 분석되었다. 이는 액상온도가 높아지면 전이온도영역은 낮아지게 되며 상대적으로 넓은 온도범위에서 유리가 결정으로의 변이(transformation)를 일으키고 있음을 확인하였다. 폐수지 후보유리와 혼합폐기물 후보유리가 상대적으로 잡고체 후보유리에 비해 결정변이 온도 폭이 큰 것은 두 후보유리 조성가운데 있는 전이금속의 영향이다. 전이금속에 의해 생성되는 스피넬 결정의 활성화(activation) 에너지가 전이금속이 없는 잡고체 후보유리에서 생성되는 silicate 결정의 활성화 에너지 보다 낮기 때문이다.¹⁶⁾ Activation 에너지가 낮을 경우 결정은 준안정상태에 있는 유리상태에서 에너지가 보다 낮은 상태인 안정상태로의 전이가 수월해 지기 때문이다.

방사성폐기물 유리 포장물의 외부 중앙표면의 10 cm 거리에서 최대 표면선량율은 10 mSv/hr 를 초과하지 않아야 한

다.^{17,18)} 전산코드를 이용하여 드럼의 표면선량율을 계산한 결과 잡고체 후보유리의 경우는 8.98 mSv/hr로 규제치를 초과하지 않았으며 폐수지 후보유리의 경우는 폐수지에 함유되어있는 세슘(Cs-137), 니켈(Ni-63)의 방사능 농도영향으로 10년 정도 저장된 폐수지의 경우에 드럼 표면선량율 규제치를 만족하였다. 또한, 혼합폐기물 후보유리 역시 10년 decay된 폐수지를 사용할 경우 8.16 mSv/hr로 규제치를 만족하였다. 그러나, 만약 방사성폐기물 유리가 10 mSv/hr 이상의 선량으로 초과할 경우 차폐된 용기를 이용한다면 취급에 큰 어려움은 없을 것으로 판단된다.

3.4. 경제성

유리에 폐기물의 loading 가능한 양과 감용비를 계산하였다. 후보유리에 폐기물을 연소한 후 열분해 시키고 남은 재를 기준으로 폐수지는 폐수지 후보유리에 29%까지 loading 할 수 있고, 잡고체는 잡고체 후보유리에 7%, 그리고 혼합폐기물 후보유리에는 폐수지 재 5%, 잡고체 재 5.7%, 봉산폐액 10%를 loading 할 수 있었다. 이를 근거로 폐기물의 감용비는 사용된 폐기물체적과 최종 유리고화체로 발생된 체적의 비로 계산하였다. 계산 결과 폐수지 후보유리의 감용비는 21, 잡고체의 감용비는 89, 혼합폐기물의 감용비는 75를 달성 할 수 있다.

4. 결 론

폐수지, 잡고체, 혼합폐기물을 유리화하기 위하여 개발된 세 후보유리의 물리·화학적 특성들을 계산하고 실험실적으로 평가하였다. 세 후보유리는 운전, 고화체 품질, 감용효과 면에서 우수하였다. 폐수지를 유리화 할 경우 200리터 드럼 유리에 폐수지 약 3톤을 처리할 수 있으며 잡고체의 경우는 약 3.6톤 그리고 혼합폐기물 유리화에서는 폐수지 504 kg, 잡고체 2.8톤, 봉산폐액 51.4 kg이 처리 가능하다. 그러므로 고리 원전 호기당 폐수지 유리는 두 드럼, 잡고체 유리는 여섯 드럼, 혼합폐기물의 경우는 8 드럼으로 획기적인 감용효과를 달성할 수 있게 된다. 이 유리조성 연구를 바탕으로 원자력발전소 부지 내에 예정대로 2004년까지 상업용 유리화 설비가 건설되고 2005년부터 상업용 유리화 설비가 운전되면 우리나라는 2008~2014년경 포화상태에 이르게 될 원전내 임시 저장능력 한계 문제를 해결할 수 있게 될 것이다.

REFERENCES

1. C-W. Kim, K. Choi, J-K. Park, S-W. Shin and M-J. Song,

- "Vitrification of Radioactive Waste: An Environmentally-friendly Treatment Technology," *Ceramist*, 3(6), 55-66 (2000).
2. US EPA, Vitrification technologies for treatment of hazardous and radioactive waste, April (1992).
 3. NETEC-KEPCO, Vitrification Technology Development for Low- and Medium-Level Radioactive Waste (I), TR.96NJ 17.J2000.3, pp. 15-67, (2000).
 4. K. Vinjamuri, S. T. Wood, L. O. Nelson, GLASSFORM-Version 1.1 : An Algorithm for Generating Preliminary Glass Formulations for Waste Streams, INEEL/EXT-98-00269, August (2000).
 5. Framatome Technologies, MicroShield 5.03 a (1996).
 6. C. M. Jantzen and N. E. Bibler, Product Consistency Tests (PCT) Method Version 3.0, WSRC-TR-90-539, Westinghouse Savannah River Laboratory, Aiken, SC (1989).
 7. US EPA, Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Federal Register, 55, No.60 (1990).
 8. U.S.EPA, Land Disposal Restrictions, Code of Federal Regulations, 40 CFR 268 (2001).
 9. K. Choi, J. Sheng, S. J. Maeng and M. J. Song, "Development of Modified Product Consistency Test," Proceeding of Korean Nuclear Society Spring Meeting (1998).
 10. C. K. Lee and B. H. Lee, "Studies on the Crystal Growth in ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glass," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 12(1), 23-28 (1975).
 11. Y. W. Park and E. T. Kang, "A Study on the Surface Crystallization of Glass," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 14(4), 230-235 (1977).
 12. B. P. Spalding, "Volatilization of Cesium-137 from soil with Chloride Amendments During Heating and Vitrification," *Environ. Sci. Technol.*, 28(6), 1116-1123 (1994).
 13. M. H. Langowski, J. G. Darab and P. A. Smith, Volatility Literature of Chlorine, Iodine, Cesium, Strontium, Technetium, and Rhenium; Technetium and Rhenium Volatility Testing, PVTD-C95-02.03G, 11-25 (1996).
 14. T. N. Sargent, Jr., Vitrification of Cesium-Contaminated organic Ion Exchange Resin, Ms. Thesis, Clemson University (1994).
 15. H. Hojaji, K. S. Matlack, M. Brandy, I. L. Pegg and P. B. Macedo, Fermi Wet Waste Run on the VSL DuraMelter™ 100, Vitreous State Laboratory at The Catholic University of America (1995).
 16. C-W. Kim, Studies of the Properties of Multicomponent Waste Glasses Containing Transition Metal Oxides, Ph.D. Dissertation, The Catholic University of America, pp.106-137 (1997).
 17. IAEA, Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material, Safety Standards Series No. ST-1, Vienna (1996).
 18. Korean MOST, Regulations for Package and Transport of Radioactive Materials, Notice No, 96-38 (1996).