

Long-term leach rates of simulated borosilicate
waste glasses under a repository condition

처분환경조건에서 모의 방사성폐기물 붕규산유리고화체의 장기침출률

Kwan-Sik Chun, Seong Soo Kim, and Jongwon Choi

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yusung-Ku, Daejeon
kschun@kaeri.re.kr

전관식, 김승수, 최종원

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received December 6, 2003, Approved December 15, 2003)

Abstract

To understand the long-term leach behavior of a borosilicate waste glass in a repository, the leaching experiment with three kinds of simulated borosilicate waste glasses has been carried out since the middle of 1997. The five years results indicate that a boron would be applied as an indicator of a long-term leaching of their borosilicate waste glasses and that their long-term leach rates have a tendency to be close to about $0.03\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ even though their compositions and their ratios of the surface area to the volume of leachate are different.

Key words : leach, borosilicate glass, repository condition, long-term. indicator.

요 약

심부 처분환경조건에서 붕규산유리고화체의 장기침출거동을 규명하기 위하여 3종의 모의붕규산유리고화체에 대한 장기침출실험이 1997년에 착수되었다. 5년간의 침출결과는 붕소가 본 붕규산유리고화체의 장기침출지표물질로 사용될 수 있음을 확인시켜 주었고, 비록 고화체들의 조성은 약간씩 다르지만, 초기 1년여 기간동안의 침출률을 제외한 장기침출률은 S/V에도 무관하게 $0.03\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ 에 근접하는 경향을 보여주고 있다.

Key words : 침출, 붕규산 유리, 처분조건, 장기, 지표물질.

I. 서 론

현재 한국원자력연구소에서 수행하고 있는 고준위폐기물처분기술개발과제에서 제안되고 있는 처분개념은 지하 500m 깊이의 결정질 암반에 수직공을 굴착하여 처분용기를 넣고, 주변을 압축벤토나이트로 채우는 것을 기본으로 구상하고 있다[1]. 이러한 처분장의 방사선적 안전성을 평가하는데 필요한 인자는 주변 암반으로 누출되는 방사선원형이며, 이 항을 예측하기 위해서는 심지층에 처분된 방사성폐기물로부터 누출되는 방사성물질의 양을 알아야 한다. 그러나 이 누출률과 관련된 방사성물질의 침출메카니즘을 규명하는 데는 실제 처분환경을 모사하여야 하고 또한 이러한 환경에서 장기간 실험을 해야 하기 때문에 지금까지 축적된 정보자료가 미미한 정도에 불과하다. 따라서 이러한 처분환경에서의 장기침출메카니즘과 장기침출률을 규명하기 위하여 비록 규모는 작지만, 고준위폐기물의 처분환경을 모사한 조건에서 1997년부터 모의 방사성폐기물 붕규산유리고화체 3종에 대한 침출실험을 지속하고 있다. 본 논문은 현재까지 실측된 누적 침출량과 침출물 및 예상되는 장기침출물에 관하여 기술하고 있다.

II. 재료와 방법

모의방사성폐기물 붕규산유리고화체 3종(표 1)을 봉 모양으로 제조한 다음, 원판형 시편(Φ18 x 2.7~3.6 mm)과 분쇄시편으로 만들어 사용하였다(제조방법은 참고문헌 2 참조). 분쇄시편의 크기는 1~2mm 였으며, 이들의 평균표면적은 16.5cm²/g 이었다. 한편, 침출용액으로 화강암층 지하수를 합성하였는데, K, Ca, Mg, F, SO₄, Cl, Na, HCO₃ 의 농도를 각각 1.8, 14.6, 1.6, 5.6, 12.4, 37.9, 58.2 86.9 mg/ℓ 로 하였으며, pH는 7.8 이었다.

침출실험장치는 그림 1과 같이 구성하였으며, 사용된 튜브, 침출셀 등의 재질은 모두 스텐레스 강 304L이다. 원판형 시편을 침출셀 내의 1.4Mg/m³으로 압축된 벤토나이트 불럭(Φ30 x 16.5 mm)의 중앙에 넣고 반대편에 또다른 벤토나이트 불럭을 붙여 시편의 양면이 압축벤토나이트와 직접 접하게 하였다. 그리고 침출셀의 양 끝은 벤토나이트의 누출을 막기 위하여 10μm 다공성 스텐레스 강 필터를 두었다. 침출온도는 80℃를 유지하였으며, 약 7.5기압의 아르곤기체로 지하수를 밀어 일정기간 동안 침출셀을 통과하여 흘러나온 침출액을 수집하여

표 1. 모의방사성폐기물 붕규산유리고화체의 화학적 조성

| | A-glass | K-glass | S-glass |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Glass frits | | | |
| SiO ₂ | 45.28 | 44.90 | 38.99 |
| B ₂ O ₃ | 13.97 | 13.95 | 12.10 |
| Na ₂ O | 9.81 | 10.43 | 16.26 |
| Al ₂ O ₃ | 4.91 | 12.70 | 9.22 |
| CaO | 4.04 | 0.70 | 0.51 |
| MgO | - | 0.35 | 0.25 |
| Li ₂ O | 1.98 | - | - |
| ZnO | 2.50 | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 2.91 | 2.98 | 2.17 |
| P ₂ O ₅ | 0.28 | - | - |
| NiO | 0.41 | - | - |
| Cr ₂ O ₃ | 0.51 | - | - |
| TiO ₂ | - | 0.52 | 0.37 |
| K ₂ O | - | 1.07 | 0.78 |
| ZrO ₂ | 1.00 | - | - |
| Subtotal | 87.60 | 87.60 | 80.65 |
| Waste oxides | 12.40 | 12.40 | 19.35 |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

분석하였으며, 침출셀로부터 분리된 시편들의 무게변화를 측정하였다. 한편, 분쇄시편의 경우는 원판형 시편 대신 분쇄시편 1.9 g(두께: 약 5 mm)을 넣고, 주기적으로 침출액을 수집하여 분석하였다. 이 경우 분쇄된 K-glass, S-glass, A-glass 시편들로 채워진 침출셀을 통과한 지하수의 유량은 각각 0.80, 0.88, 1.43ml/day 였다. 그

리고 채취된 침출액들의 측정결과에 의거, 다음과 같이 침출률이 계산되었다.

$$R = \frac{\text{침출액중 } i\text{성분의 총량}}{\text{시편중 } i\text{성분의 총량}} \div [(\text{시료의 무게}) \times (\text{시료의 표면적})] / \text{침출기간}$$

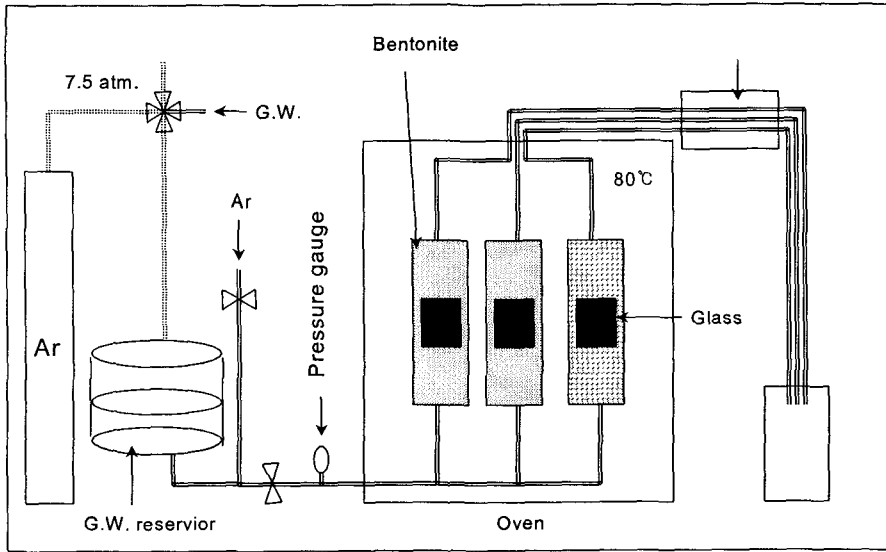


Figure 1. 처분환경조건에서 모의붕규산유리고화체의 장기침출시험장치 개략도

III. 결과 및 논의

원판형 K-glass 시편의 침출경향이 그림 2에 도시되어 있다. 여기서 (a)는 벤토나이트 불력을 통과한 침출액 중 붕소의 농도와 유리고화체 시편의 무게 감소율을 토대로 한 침출률을 나타내고 있으며, (b)는 벤토나이트 불력을 통과한 침출액에 누적된 붕소의 총량과 유리고화체 시편의 총 무게감량에 의한 누적침출량을 나타내고 있다. 이 그림들에서 보는 바와 같이, 시편의 무게감소 경향이 벤토나이트 불력을 통과한 붕소의 침출 경향과 거의 일치함을 나타내고 있다. 이 결과는 붕소가 본 유리고화체들의 침출 표지물질로 사용될 수 있음을 확인해 주고 있다. 한편, 몰리브덴과 붕소의 침출률(그림 3)이 서로 일치함을 나타내고 있음은 붕소나 몰리브덴

이 지하수에 용해되면 음이온 상태로 존재하기 때문에 벤토나이트 불력에 흡착되지 않고 불력을 통과하여 밖으로 모두 빠져 나오게 된다는 것을 암시해 주고 있다.

시편의 형상별 시간에 따른 붕소의 침출률 변화가 그림 4에 도시되어 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이, 초기 1년여 기간까지는 분쇄상($S/V=2.114m^{-1}$)과 원판형($S/V=0.765m^{-1}$) 시편들의 침출률들은 서로 큰 폭의 차이를 나타내고 있지만, 점차 그 폭이 좁아져서 3년이 경과된 후부터는 침출률이 서로 일치되는 경향을 나타내고 있다. 한편, 누적침출량은 서로 큰 차이를 나타내는데, 이는 초기 침출률의 차이에 기인한 것으로 판단된다(그림 4의 왼쪽 그림 참조) 또한 S/V 가 증가하면 초기의 침출률이 감소한다는 일반적인 경향을 따르고 있다[3].

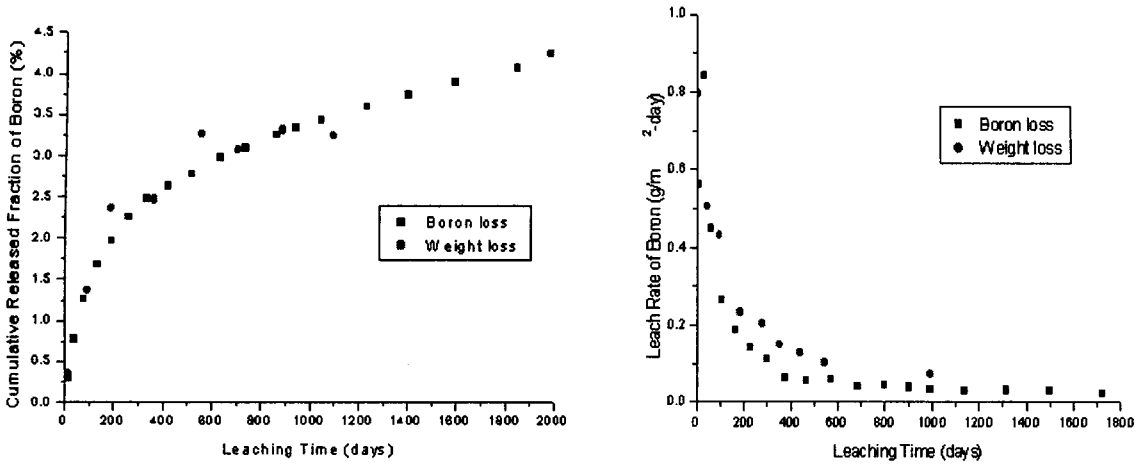


Figure 2. 모의유리고화체의 무게감량과 붕소감량 비교

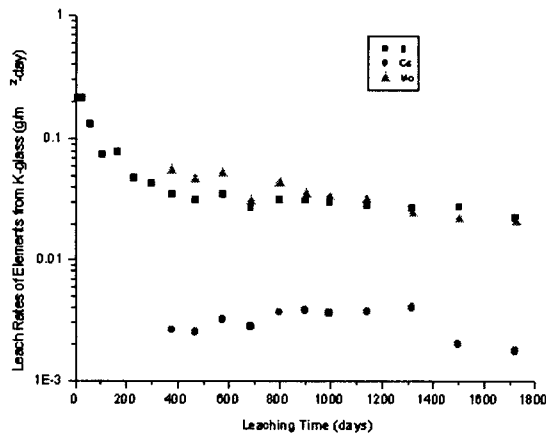


Figure 3. 모의유리고화체로부터 주원소별 침출률 비교

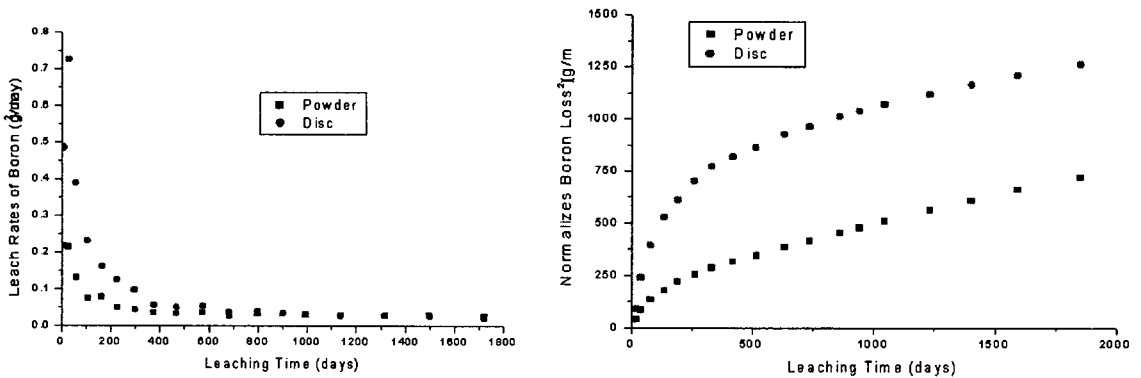


Figure 4. 분쇄상과 원판형 모의유리고화체의 침출성 비교

Long-term leach rates of simulated borosilicate waste glasses under a repository condition

또한 그림 5는 서로 조성이 다른 3개 시편에 대한 침출액의 pH 변화를 나타내고 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이, 초기의 낮은 pH는 벤토나이트 중에 있는 황산염의 용해 때문이었다. 그러나 1개월 이후부터는 pH가 7 이상을 나타내고 있으며, 시편을 통과한 침출액의 pH들은 시편을 통과하지 않은 침출액의 pH보다 약간 높은 경향을 나타내고 있다. 그리고 그림 6은 K-, S-,

A-glass 등으로 채워진 셀들의 S/V 값이 각각 1.113, 1.0313, 0.624m⁻¹ 인 경우의 침출경향을 나타내고 있는데, 초기 침출물은 서로 달라도 침출기간의 증가와 더불어 점차 그 기울기가 근접해 가는 경향을 나타내고 있다. 따라서 초기 침출물은 고화체의 조성과 S/V에 좌우되지만, 장기 침출물은 거의 같아지는 경향이 있음을 암시해 주고 있다.

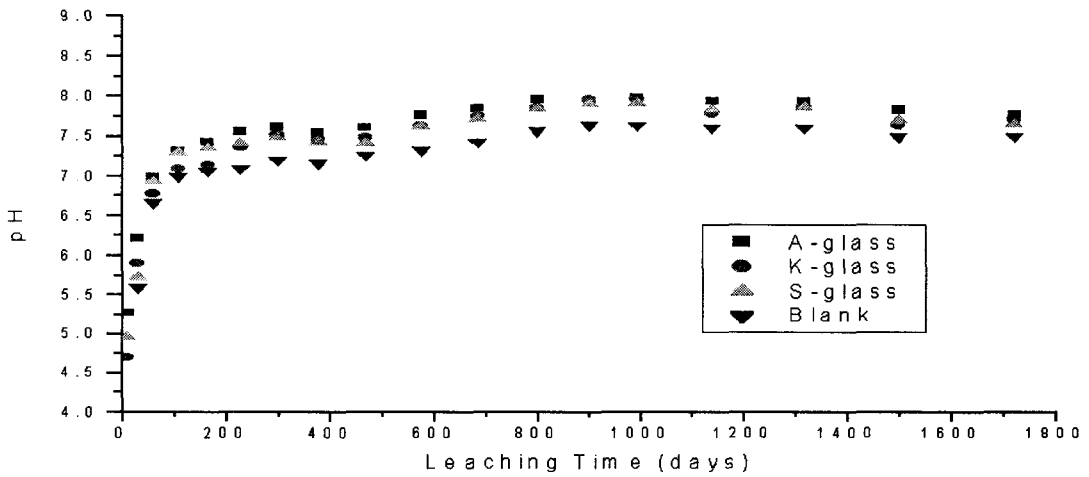


Figure 5. 분쇄상 시편들의 침출시간 경과에 따른 pH 변화

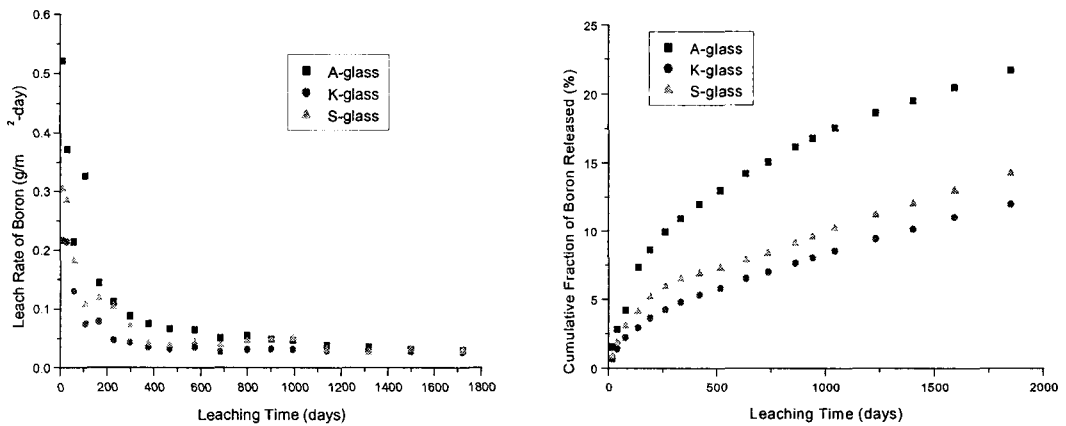


Figure 6. 모의유리고화체의 종류별 침출성 비교

IV. 결 론

가. 붕소는 Ca-bentonite와 접한 붕규산유리고화체의 침출지표물질로 사용할 수 있다.

나. 처분환경에서 붕규산유리고화체의 장기침출률은 S/V에 크게 의존하지 않는다.

다. 처분환경에서 붕규산유리고화체들의 장기침출률은 각 고화체의 조성에 따라 약간의 차이는 있을 수 있겠지만, 비교적 상호 일치하는 경향을 나타낸다.

라. 처분환경조건에서 1851일간의 침출시험결과, 본 붕규산유리고화체들의 장기침출률은 $0.03\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ 에 근접하고 있다.

참고문헌

1. K.S. Chun, C.C. Kang, J.W. Choi and H.S. Park., "Approaches for developing the reference concept of a geological disposal system and the relevant R&D status in Korea", Int. Symposium on Technologies for the Management of Radioactive Waste from NPPs and Back-end Nucl. Fuel Cycle Activities, p.117 (1999)
2. K.S. Chun, S.S. Kim and C.H. Kang, J. Nuclear Materials, vol.298, p.150 (2001).
3. I.K. Björner et al., "JSS project phase V : Final report on Testing and modelling of the corrosion of simulated nuclear waste glass powders in a waste package environment", SKB-TR-88-02 (1988).