

Determination of Forward Dissolution Rate of Glass by a Single-Pass Flow-Through Test

Single-Pass Flow-Through Test 방법에 의한 유리의 정용해율 측정

Seung-Soo Kim, Kwan-Sik Chun, Jong-Won Choi, Sung-Ki Kim and Pil-Soo Hahn

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

nsskim@kaeri.re.kr

김승수, 전관식, 최종원, 김성기, 한필수

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150

(Received May 24, 2005 / Approved December 5, 2005)

Abstract

The forward dissolution rate of a borosilicate waste glass was determined as an interlaboratory study(ILS) testing program for the evaluation of precision in the measurement of the dissolution rate of a waste glass using a single-pass flow-through(SPFT) test, whose conducting practice has been written for standardization through American Society for Testing and Materials (ASTM). A simulated low-activity waste glass powder with a size of 100/200 mesh was dissolved by lithium buffer solution (pH=10) at 70°C under Ar atmosphere. By plotting the dissolution rates as a function of silicon and boron concentration in eluate, the forward dissolution rate of the glass was obtained as about $2.7 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ in our laboratory.

Key words : SPFT test, forward dissolution rate, waste glass

요 약

Single-pass flow-through (SPFT) 방법에 의한 유리고화체의 용해율 측정에서 정밀도를 구하기 위하여 연구소간 실험프로그램의 하나로서 붕규산유리고화체의 정용해율을 구하였는데, 이 SPFT 방법은 American Society for Testing and Materials (ASTM)에서 표준화를 위하여 작성되었다. 이를 위해 100/200 mesh 크기의 모의 저방사능 유리고화체 분말시료를 70°C, 알곤 분위기에서 SPFT 방법으로 리튬 완충용액 (pH=10)을 이용하여 용해실험을 시도하였다. 얻어진 용출액 중 규소와 붕소의 농도에 따라 용해율의 변화를 구한 결과, 유리의 정용해율이 $2.7 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

부근으로 나타났다.

중심단어 : SPFT테스트, 정용해율, 유리고화체

I. 서론

고준위 방사성폐기물을 고화시키기 위한 매질로는 붕규산유리가 현재까지 가장 많이 연구되어 왔으며, 근래에는 중저준위폐기물의 유리화 시도도 있으며, 국내에서도 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1]. 방사성폐기물유리고화체의 용해특성을 평가하기 위한 여러 가지 표준방법이 고안되어 왔는데, 붕규산유리고화체의 용출시험을 위해 시도되고 있는 방법으로는 MCC(Materials Characterization Center)-1[2], MCC-3[3], PCT(Product Consistency Test)[4] 등이 있다.

유리의 용해율은 용액의 pH와 온도 그리고 공통이온 등에 영향을 받는다. 공통이온 효과에는 용해과정중에 유리로부터 용출된 유리성분의 이온의 영향도 포함되는데, 이를 용액의 되먹임(feedback)이라 일컫는다. 일반적으로 유리의 용해율은 다음 식으로 나타낸다[5].

$$\text{용해율} = k_0 \cdot 10^{\eta \text{pH}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \dots (1)$$

- k_0 : 고유비상수(intrinsic rate constant)
- η : 상수로서 pH에 따라 달라짐
- E_a : 활성화에너지
- R : 기체상수
- T : 절대온도
- Q : 용액중 이온의 활동도적
- K : 용해반응에 대한 가상 평형상수

위 식에서 $(1-Q/K)$ 함수는 용액의 되먹임에 해당하고, Q/K 는 용액농도/외적 포화용액농도의 비를 나타내는데, 실리카의 경우 용액중 실리카 포화도를 나타낸다. 유리는 열역학적으로 불안정한 물질이므로 용액이 포화될 수 없어 엄밀한 의미의 평형상수가 존

재할 수 없다. 다만, 용해율이 거의 측정할 수 없을 정도로 낮은 경우를 포화 조건으로 가상하여 K 값으로 표시한다.

기존의 MCC와 PCT 방법과 같은 정적 용출방법은 유리가 용해되면서 용액중 이온의 활동도가 크게 변하기 때문에 위 식에서 Q 값을 입력할 수 없다. 따라서 ASTM에서는 유리와 접하는 용액을 새로운 용액으로 계속 교체함으로써 용액의 되먹임 효과가 일정한 조건에서 유리의 용해도를 측정하기 위한 single-pass flow-through (SPFT) 방법의 기준을 작성하였다[5]. 그러나 현재 이 방법의 정밀도를 결정할 실제적인 실험 데이터가 없으므로 여러 연구소에서 동일한 SPFT 조건으로 유리의 용출시험을 실시하여 정밀도를 구하고자 하였다. 이 시험에 참가한 연구소는 PNNL, ANL, SNL(이상 미국), CEA(프랑스), JNC(일본), INE/FZK(독일), SCK/CEN(벨기에), KRI(러시아) 등이 있으며, 본 연구도 이를 위해 수행하였다.

연구소간 정밀도 비교를 위한 일차적 시도는 유리의 정용해율(forward dissolution rate)을 구하는 것인데, 정용해율은 용해된 이온에 의한 역반응, 즉 되먹임이 없는 일정 온도 및 pH 조건하에서 유리의 용액중 용해율을 일컫는다. 되먹임을 최대한 줄이기 위해서는 유리로부터 유출된 용출액중 이온 농도가 용리액(반응전 용액)의 농도와 거의 같은 상태에서 측정되어야 한다. SPFT 방법은 동적용출방법이므로 용리액의 유속을 증가시키면 용리액이 고화체와 접촉하는 시간이 짧기 때문에 용리액의 변화가 작아 되먹임 효과를 줄일 수 있다. 그러나 정적용출실험에 비해 실험장치가 복잡한 단점이 있다.

유리의 용해율을 이온농도의 함수로 나타내기 위해서는 서로 다른 용리액의 유속/유리 표면적(Flow rate of eluent/Surface area of glass, F/S)에서 실험하여 용출액의 이온농도를 변화시킨다. 만약 정용해

을 pH와 온도를 변화시키면서 측정한다면 고화체의 고유비상수를 구할 수 있는데, 이 고유비상수는 다른 용리액 조건에서 해당 붕규산유리고화체의 용출을 모델링하는데 사용된다[5].

II. 실험

SPFT 시험을 위한 실험 개략도를 그림 1에 나타내었다. 반응셀은 스테레스 강으로 제작하였으며 필터로는 420 mesh 나일론 필터를 사용하였다. Peristaltic 펌프로 용리액을 이송하기 위하여 용리액 수조로부터 반응셀까지는 Tygon 관을 사용하였으며, 반응셀로부터 용출액 수집용기까지는 내열성이 강한 PEEK(polyether ether ketone)관을 사용하였다. 실험에 사용한 유리 시료는 미국의 Argonne National Laboratory (ANL)에서 제공한 100/200 mesh 크기의 LRM (Low-activity Reference Material) 붕규산유리를 사용하였는데, 비중이 2.52이며 그 조

성을 표 1에 나타내었다. 용리액으로는 0.004M LiCl / 0.003M LiOH 완충용액을 사용하였는데, 용액의 pH (70°C에서 pH=10) 변화를 방지하기 위하여 용리액 수조와 용출액 포집용기가 들어있는 상자에 알곤을 흘려주었다. 반응 온도는 항온조를 이용하여 70°C로 유지하였다.

용출액은 1일 혹은 2일 간격으로 8번 이상 포집하였으며, 용리액의 유속을 계산하기 위하여 채취시간 및 용출액 무게를 기록하였다. 또한, 용출액의 pH는 용액채취 후 바로 측정하였으며, 유리의 표면적과 용출액 부피의 비를 다르게 하기 위하여 유리무게와 용리액의 유속을 변화시켰다. 용출액은 0.2 μm 필터로 여과한 다음, 용액중 규소와 붕소의 농도를 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy)와 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy)로 측정하였다. 바탕세기를 측정하기 위하여 반응셀 하나에는 유리를 넣지 않고 실험하였다.

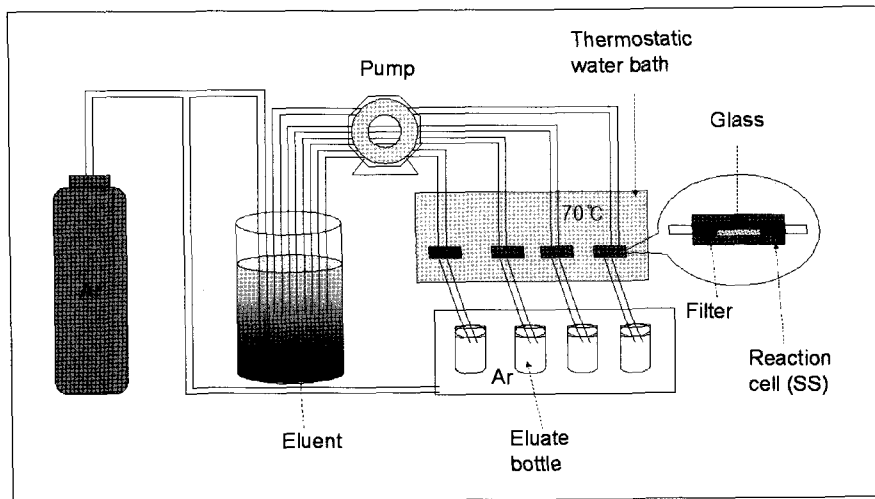


Fig. 1. Schematic drawing of SPFT apparatus.

Table 1. Composition of LRM glass, wt, %

Oxide	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Li ₂ O	MgO
Mass%	7.85	9.51	20.03	54.20	0.19	1.48	1.38	0.54	0.54	0.11	0.10
Oxide	La ₂ O ₃	NiO	CdO	PbO	SO ₃	F	TiO ₂	ZrO ₂	MnO	MoO ₃	
Mass%	0.02	0.09	0.16	0.10	0.30	0.86	0.10	0.93	0.08	0.10	

III. 결과 및 고찰

용리액으로 사용한 0.004M LiCl / 0.003M LiOH 완충용액은 새로 제조하였을 경우 상온에서 pH가 11.5 이었으나 (70℃에서 pH=10), 대기중에 7일 이상 방치하였을 경우 pH 값이 9이하로 감소하였다. 따라서 pH 변화를 방지하지 위하여 용액에 알곤 기체를 흘려주었다.

유리분말의 비표면적(S_p)은 다음 식[6]으로 계산하여 21.164 m²/kg을 얻었다. 이때 유리의 직경은 100과 200 mesh 체의 공극 중간값인 0.1125 mm[7]로 계산하였다.

$$S_p = 6/(\rho \cdot d) \dots\dots\dots (2)$$

ρ : 시료의 밀도 d : 시료의 직경

시료분말을 0.2015 g을 넣고 용리액을 5.8 ml/min.의 유속으로 흘려준 경우 용출액중 규소와 붕소의 농도로부터 그림 2를 얻었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 초기 일정기간이 경과한 다음 붕소와 규소의 농도가 안정된 값을 나타냈는데, 이 값을 이용하여 용해율을 계산하였다. 동일한 방법으로 유리의 무게와 유속을 달리하여 얻어진 실험결과를 표 2에 나타내었다. 이 표에서 규소의 농도가 30 mg/L 이상으로 높은 경우에는 용리액의 pH가 조금 감소하였는데, 이는 붕소와 규소가 유리로부터 용출될 경우 borate와 silicate 형태로 유출되어 소량의 수소이온이 생성되기 때문으로 생각된다. 용해율 계산에서 용출액의 비중은 1.0으로 계산하였으며, 실험 시리즈에 따라 바탕용액의 규소농도가 0.012~0.2 mg/L이었으

Table 2. Sample weight and SPFT test results

Series	Glass weight (g)	F/S* (m/s)	pH ^b	Concentration in eluate (mg/L)		Dissolution rate (g · m ⁻² · s ⁻¹)	
				B	Si	B	Si
1	0.2015	2.26 × 10 ⁻⁸	11.3	2.88	31.8	2.67 × 10 ⁻⁶	2.80 × 10 ⁻⁶
	0.2012	2.27 × 10 ⁻⁸	11.3	2.90	32.0	2.70 × 10 ⁻⁶	2.83 × 10 ⁻⁶
2	0.1997	2.20 × 10 ⁻⁸	11.3	3.03	33.6	2.77 × 10 ⁻⁶	2.89 × 10 ⁻⁶
	0.0967	7.65 × 10 ⁻⁸	11.6	1.70	16.8	5.33 × 10 ⁻⁶	4.97 × 10 ⁻⁶
3	0.0517	1.86 × 10 ⁻⁷	11.8	1.05	10.5	8.00 × 10 ⁻⁶	7.37 × 10 ⁻⁶
	0.0507	1.65 × 10 ⁻⁷	11.8	0.98	10.2	6.60 × 10 ⁻⁶	6.36 × 10 ⁻⁶
4	0.2890	1.72 × 10 ⁻⁸	11.4	3.4	31.0	2.40 × 10 ⁻⁶	2.08 × 10 ⁻⁶
	0.2939	1.74 × 10 ⁻⁸	11.2	3.0	28.5	2.12 × 10 ⁻⁶	1.93 × 10 ⁻⁶
5	0.0495	2.59 × 10 ⁻⁷	11.9	0.61	9.31	6.47 × 10 ⁻⁶	9.12 × 10 ⁻⁶
	0.0509	2.49 × 10 ⁻⁷	11.9	0.76	10.9	7.79 × 10 ⁻⁶	1.03 × 10 ⁻⁵
	0.0503	2.53 × 10 ⁻⁷	11.9	0.99	13.6	1.03 × 10 ⁻⁵	1.32 × 10 ⁻⁵
6	0.0305	5.74 × 10 ⁻⁷	11.8	0.51	8.48	1.20 × 10 ⁻⁵	1.82 × 10 ⁻⁵
	0.0301	5.65 × 10 ⁻⁷	11.8	-	6.23	-	1.34 × 10 ⁻⁵
7	0.0151	3.54 × 10 ⁻⁶	11.6	0.17	1.88	2.47 × 10 ⁻⁵	2.50 × 10 ⁻⁵
	0.0264	5.63 × 10 ⁻⁷	11.5	0.47	4.85	1.09 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁵
	0.0206	2.58 × 10 ⁻⁶	11.6	0.27	2.93	2.90 × 10 ⁻⁵	2.88 × 10 ⁻⁵
8	0.00647	1.55 × 10 ⁻⁵	11.6	0.037	0.40	2.36 × 10 ⁻⁵	2.40 × 10 ⁻⁵
	0.00796	1.35 × 10 ⁻⁵	11.6	0.051	0.53	2.84 × 10 ⁻⁵	2.77 × 10 ⁻⁵
	0.00488	2.38 × 10 ⁻⁵	11.5	0.026	0.29	2.54 × 10 ⁻⁵	2.62 × 10 ⁻⁵
	0.00791	1.27 × 10 ⁻⁵	11.6	0.039	0.40	2.04 × 10 ⁻⁵	1.92 × 10 ⁻⁵

*F/S : flow rate of eluent/ surface area of glass

^bpH : pH was measured at room temperature. pH=11.5 at room temperature corresponds to pH=10 at 70℃ for this buffer solution.

므로 이 값을 보정하여 계산하였다.

$$\text{용해율} = (C_i - C_i^0) \cdot (F/S) / f_i \dots\dots\dots (3)$$

C_i, C_i^0 : i 의 농도가 안정된 상태(steady-state)에서 각각 용출액과 바탕용액 중 i 의 농도

F: 용리액의 유속

S: 유리 시료의 표면적

f_i : 유리 시료중 i 의 무게 분율

표 2로부터 용리액의 유속/유리의 표면적의 비 (F/S)에 따른 규소와 붕소의 용해율 변화를 그림 3에 나타내었다. 이 그림에서 규소와 붕소의 용해율이 F/S에 따라 거의 직선적으로 증가하다가 높은 F/S 영

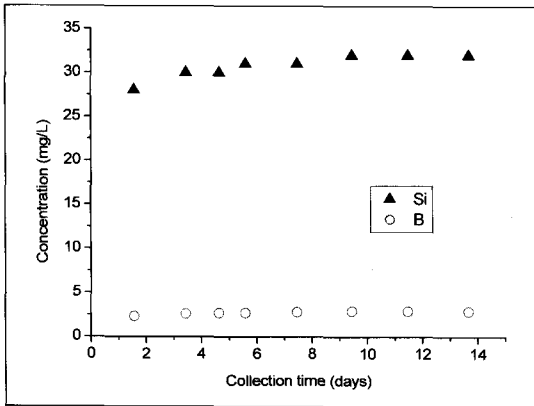


Fig. 2. Concentration of silicon and boron in eluates at the collection time.

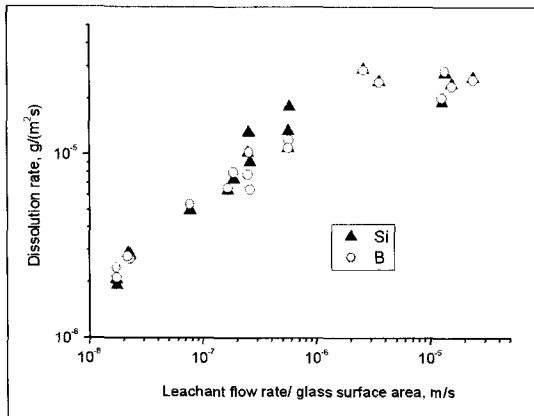


Fig. 3. Variation of dissolution rates as a function of eluent flow rate/ glass surface area.

역에서는 거의 일정한 값을 유지하였다. 이렇게 용리액의 양이 증가해도 더 이상 증가하지 않는 유리의 용해율은 구하려는 정용해율 값에 근접한 값을 의미한다. 또한, 용출액중 규소와 붕소의 용해율이 유사한 값을 갖는 것은 유리의 매트릭스가 동시에 용해됨을 의미한다.

그림 4와 5는 표 2에서 규소와 붕소의 농도에 따른 그 원소들의 용해율 변화를 나타낸 그림이다. 이 그림들에서 나타난 데이터 값을 식(1)의 Q에 따라 1차 함수로 나타낼 경우, 낮은 농도에서는 어느 정도 직선성이 나타나나 높은 농도에서는 직선에서 크게 벗어났다. 그 이유는 용출액중 실리카(혹은 붕소)의 농도가 높기 위해서는 용리액이 유리와 장시간 접촉하여야 하며 이런 경우 Q의 값이 변하게 된다. 이것이

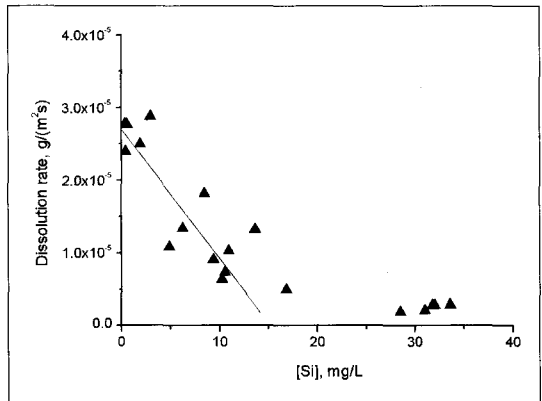


Fig. 4. Variation of dissolution rates of silicon from LRM glass as a function of steady-state silicon concentration in eluate.

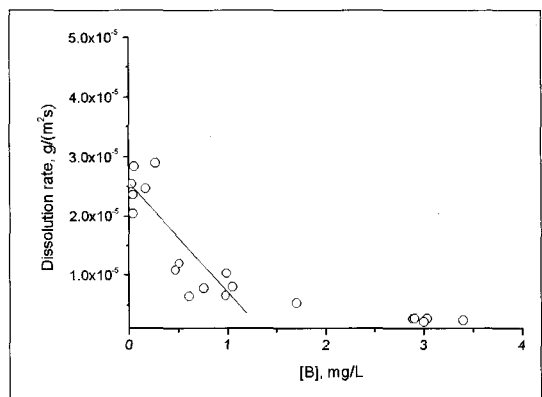


Fig. 5. Variation of dissolution rates of boron from LRM glass as a function of steady-state boron concentration in eluate.

SPFT 방법의 한계에 해당한다. 그림 4와5에서 용해율을 외삽한 결과, 규소와 붕소에서 절편값이 각각 2.8×10^5 , 2.6×10^5 을 가지므로 유리의 정용해율 값이 $2.7 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 부근으로 예상된다.

다양한 용액조건에서 고화체의 용해율을 예측하기 위해서는 해당 고화체에 대한 고유비상수를 알아야 하는데, 이를 위해 다른 pH와 온도 조건에서도 정용해율을 구하여야 한다. 이러한 실험은 향후 실시할 계획이다.

IV. 결론

SPFT 방법으로 모의 저방사능 붕규산유리고화체의 정용해율을 구하였다. 70℃에서 pH=10인 완충용액으로 용출액 중 규소와 붕소의 농도 변화에 따른 용해율의 변화를 측정된 결과, 유리의 정용해율이 $2.7 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 부근에서 나타났다. 또한, 붕소의 용해율이 규소의 용해율과 유사하므로 붕규산유리고화체의 매트릭스 용해의 기준원소로 붕소를 사용할 수 있을 것이다.

참고문헌

[1]H. C. Yang and J. H. Kim, "Characteristics of dioxins and metals emission from radwaste plasma arc melter system", *Chemosphere*, 57, 421-428 (2004).

[2]D. E. Clark and B. K. Zaitos, "Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors", pp. 174-176, Noyes Publications, New Jersey, USA (1992).

[3]J. E. Mendel, Nuclear Waste Materials Handbook-Waste Form Test Methods, Materials Characterization Center, Pacific Northwest laboratories, Richland, WA, U.S., DOE/TIC-11400 (1981).

[4]C. M. Jantzen and N. E. Bibler, "Product Consistency Test for DWPF Glass: Part 1", Test Development and Protocol, DOE/DPST-87-575,

E. I. DuPont deNemours & Co., Savannah River laboratory, Aiken, SC (1987).

[5]W. L. Ebert and X. Han, "Use of the Single-Pass Flow-through Test Method to Measure the Dissolution Rate of LRM Glass", ANL-05/19, Argonne national laboratory (2005).

[6]ASTM C 1285 - 02, "Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT)".

[7]CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th edition, p. F-159, edited by R. C. Weast and M. J. Astle, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 33431.