

## Evaluation of Characteristics of Simulated Radioactive Vitrified Form Using Cooling Methods

Kang-Taek Lee, Kyu-Ho Lee, Duk-Ki Yoon, Bong-Ki Ryu,<sup>†</sup> Cheon-Woo Kim,\*  
Jong-Kil Park,\* and Tae-Won Hwang\*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

\*Nuclear Engineering and Technology Institute, Korea Hydro and Nuclear Power Co., Ltd., Daejeon 305-343, Korea

(Received October 19, 2006; Accepted November 6, 2006)

### 냉각 방법에 따른 모의 방사성폐기물 유리고화체의 특성평가

이강택 · 이규호 · 윤덕기 · 류봉기<sup>†</sup> · 김천우\* · 박종길\* · 황태원\*

부산대학교 재료공학과

\*한국수력원자력(주) 원자력발전기술원

(2006년 10월 19일 접수; 2006년 11월 6일 승인)

#### ABSTRACT

In order to examine and compare the characteristics of two vitrified forms (AG8W1 and DG2) simulated for the operation of a commercial vitrification facility being constructed in Ulchin nuclear power plant, the vitrified forms were cooled by the natural cooling and annealing methods, respectively. And the Product Consistency Test (PCT), compressive strength, thermal conductivity, specific heat, phase stability, softening point and Coefficient of Thermal Expansion (CTE) of the vitrified forms were experimented. Consequently, it was shown that there were no significant differences on the physiochemical properties of the vitrified forms performed the natural cooling and annealing.

**Key words :** Annealing, PCT, Compressive strength, Thermal conductivity

#### 1. 서 론

원자력발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성폐기물을 유리화(vitrification) 하면서 발생하는 유리를 용기(canister/container)에 담고 일정온도(예, 전이온도)에서부터 서냉(annealing) 한 후 저장 및 처분할 것인가 아니면 배출된 유리를 용기에서 자연냉각(즉, 급냉) 한 상태로 저장 및 처분할 것인가를 분석, 평가하여 울진 원자력발전소내에 상용 유리화 설비의 설계 및 건설 과정의 기술자료로 활용하고자 한다.

저/고준위 유리고화체의 영구적, 안정적 처분분야에 있어서 가장 중요시 한 항목으로서 유리고화체의 처분 환경하에서 화학적 내구특성에 대한 연구검토는 있었던 반면 본 연구에서와 같이 유리고화체의 서냉 또는 급냉 등 후 열처리공정의 적용 유무에 따른 구조변화, 안전/안정성 확보 등 재료적 관점에서의 연구검토는 거의 이루어지지 않았다. 유리고화체의 후열처리공정상 서냉 또는 급

냉 처리공정의 적용여부는 처분된 재료에 대한 장시간에 걸친 품질성능테스트가 동반되어야 함은 물론, 공정의 채택에 따른 시설설치, 운전 경비 등 경제성 및 효율성 등의 관점에서 대단히 중요한 검토사항이 되며, 본 공정에 관련한 실험적, 정량적 비교 검토는 원자력발전 분야의 기술적 개발 관점에서는 매우 유의하다.

일반적으로 유리제품은 용융처리 후 필요와 사용목적에 따라 서냉 및 급냉의 열처리과정을 거쳐서 얻어지며, 처리이력을 달리하여 얻어진 유리고화체는 구조 등의 변화와 함께 유리 특성의 변화에 큰 차이를 유발한다.<sup>1,2)</sup> 용융유리는 서서히 냉각시킬 경우 비정질 상태의 유리가 결정 상태로 전이되어 균질한 유리고화체를 생산할 수 없게 된다.<sup>1,3)</sup> 따라서, 냉각속도를 크게 하여 유리화능의 증가와 함께, 안정적인 유리구조를 얻도록 한다.<sup>4,6)</sup> 하지만, 이러한 냉각과정에서 유리의 내·외부간에는 온도구배에 따른 상태의 차이로 인해 수축을 유발하는 표면상의 압축응력과, 그 수축을 저지하는 인장응력이 내부에 형성된다. 그 결과, 실온까지 냉각된 유리 안에는 영구 스트레인이 존재하게 되며, 이는 고화체의 안정적 보존 등의 관점에서 지대한 악영향을 미치는 인자가 될 수도 있다. 따라서 이를 제거하기 위해서 유리를 재차고온으로 가열하

<sup>†</sup>Corresponding author : Bong-Ki Ryu

E-mail : bkryu@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2384 Fax : +82-51-517-8838

여 응력을 소멸시키기 위해 아주 서서히 냉각하는 이른바 서냉(annealing) 조작을 수행하게 된다.<sup>3)</sup>

그 동안 전 세계적으로 수행된 유리화 과정에서 유리 고화체를 자연냉각하지 않고 서냉처리한 경우는 독일, 프랑스, 영국, 인도 등 4개국에서 찾아볼 수 있다.<sup>7)</sup> 특별히, 고준위폐기물 유리화를 활발히 수행했던 미국의 경우 유리 고화체에 대한 서냉을 실시하지 않았으며 최근 고준위와 저준위폐기물 유리화를 준비하고 있는 미국 Hanford의 경우도 향후 서냉을 실시하지 않을 것으로 조사되었다.<sup>8,9)</sup> 서냉 온도는 대부분 유리고화체의 전이온도인 773 K 근처에서 시작하여 수십 시간에서 수 일 동안 수행되었다. 각국에서 수행한 서냉 시간은 유리고화체 용기의 크기와 비방사능에 따라 다르게 수행되었다.<sup>10-13)</sup>

## 2. 실험 방법

### 2.1. 유리용융

울진 상용 유리화설비에서 사용할 대표적인 두 가지 유리(AG8W1, DG2)<sup>14)</sup>에 대한 자연냉각 상태와 서냉시 특성들을 실험실적으로 평가하기 위해서 화학약품(raw chemical)을 사용하여 600그램 정도의 유리 배치(glass batch)를 만들었다. 자연냉각 상태는 처음 제조한 유리, 곧 공기 중에서 냉각한 유리를 그대로 사용하였으며 서냉유리는 자연냉각한 유리를 열처리 하였다. 유리제조시 사용한 화학약품들은 시약급으로서  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $MgO$ ,  $MnO_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NiO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  등이 각각 사용되었다. 유리별 조성에 맞게 만들어진 화학약품 배치를 플라스틱 용기에서 혼합한 후 도제도가니에 옮겨 담아  $MoSi_2$  발열체 전기로에서 1423 K에서 1시간 동안 용융하였다. 용융 온도에서 45분간 유지시킨 후 도가니를 꺼내어 석영봉을 이용하여 용융유리를 균질하게 혼합하였고 다시 전기로에 넣은 후 동일온도하에서 15분 동안 용융한 다음 흑연볼드에 부어 냉각하였다. 냉각된 유리 시료는 봉상 또는 분말상으로 처리하여 각 시험목적에 맞게 사용하였다.

유리를 자연냉각(급냉)과정에서 생긴 열적 스트레인을 제거하기 위해서 유리를 Table 1과 같은 서냉 열처리 조건하에서 스트레인을 충분히 없앤 유리고화체 시료를 제작하였다.

### 2.2. PCT(Product Consistency Test) 침출시험

자연냉각과 서냉유리의 화학적 내구특성을 상호비교하기 위하여 미국 에너지부(DOE)에서 개발한 PCT(Product Consistency Test)<sup>15)</sup>를 7일 동안 실시하여 Na, B, Li, Si의 침출률을 비교하였다. 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 채운 다음 밀봉하였다. 이 경우 유리의 표면적과 침출수의 체적비(SA/V)는 2000  $m^{-1}$ 이었다. 미리 363 K로 예열된 오븐에 넣고 7일이 지난 후 꺼내어 침출수 중 1m/를 취해 1%  $HNO_3$  20 ml 용액이 담긴 vial에 담아 유리 고화체로 부터 침출되어 나온 Na, B, Li, Si의 침출률을 기준 유리의 침출률과 비교하였다. 기준유리는 미국 Savannah River National Laboratory(SRNL)에서 개발한 Environmental Assessment(SRL-EA) 유리를 사용하였다.

### 2.3. 압축강도

자연냉각과 서냉한 유리고화체 각각에 대한 기계적 특성의 차이를 평가하기 위해 압축강도 측정기(Universal Testing Machine, 경성시험기(주))를 사용하였으며 시편의 모양은 Fig. 1과 같이 준비하였다. 자연냉각과 서냉한 유리고화체 시편의 규격은 Table 2에 나타난 바와 같다. 시간에 따라 압축하중의 변화를 가해가면서 시편의 파단시점 및 그 때의 하중 무게를 측정하여 계산한 후 단위면적당 하중을 구함으로써 각 시편에 대한 압축강도값을 구하였다.

### 2.4. 열전도도

유리고화체의 냉각방법에 따른 각 시편의 열전도도 특성 차이를 평가하고자 열전도도 측정장비(TPA 501, Sweden)를 사용하여 핫디스크(Hot disk) 방식으로 측정하였다. 측정시편은 Fig. 2와 같이 제조하였으며, 측정온도는 R.T. (303 K), 측정시간은 80초, 측정센스의 직경크기는 6.403 mm로 하여 각각 3회씩 측정하였다.

### 2.5. 비열

유리고화체의 서냉 유무에 따른 비열 차이를 확인하기 위해 시차주사열량계(DSC 2910, Simadzu Co.)를 사용하였으며 원료 파우더는 325 mesh를 전통하였다. 자연냉각과 서냉을 수행한 각 시편의 분말상을 이용하고 에메랄드 표준시편을 사용하여 773 K까지 열간에서 비열을 측정하였다.

Table 1. Annealing Schedule for AG8W1 and DG2

	Thickness (mm)	Annealing temperature (K)	Annealing time (min)	Increasing rate (K/min)	Decreasing rate (K/min)
AG8W1	12	753	240	5	5
DG2	12	713	240	5	5

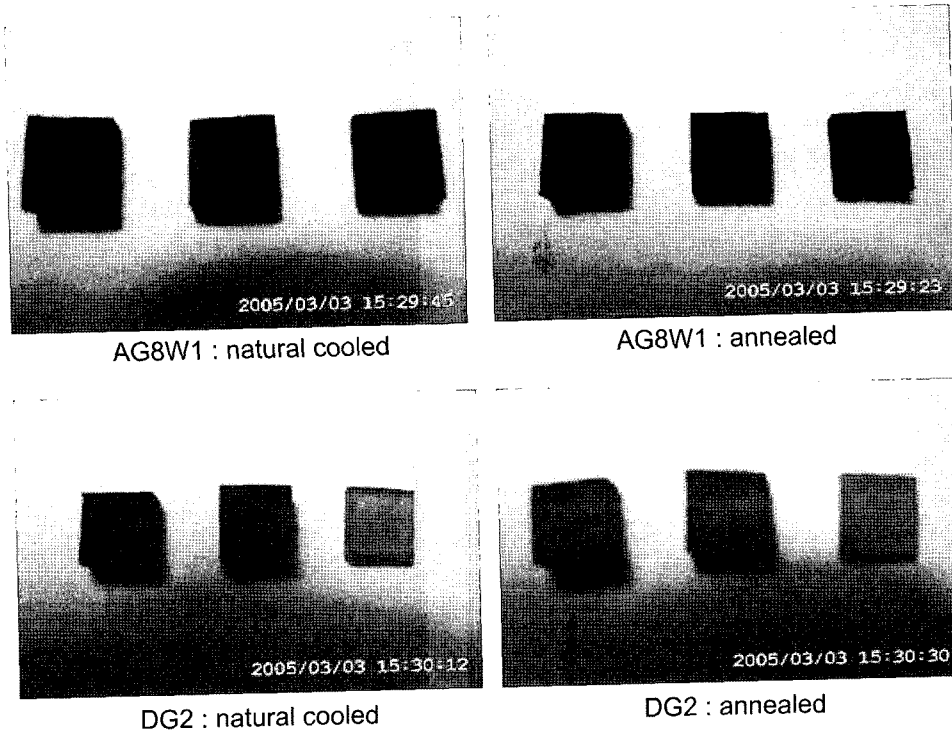


Fig. 1. Glass samples for compressive strength test.

Table 2. Sample Preparation for Compressive Strength Test of AG8W1 and DG2

	AG8W1		DG2	
	Natural cooled (mm <sup>2</sup> )	Annealed (mm <sup>2</sup> )	Natural cooled (mm <sup>2</sup> )	Annealed (mm <sup>2</sup> )
1	10.05×7.92	8.04×10.43	8.54×9.08	9.36×8.61
2	8.44×9.86	8.18×10.9	9.07×8.06	8.49×9.06
3	9.82×8.36	8.17×8.68	9.82×8.36	8.22×9.06

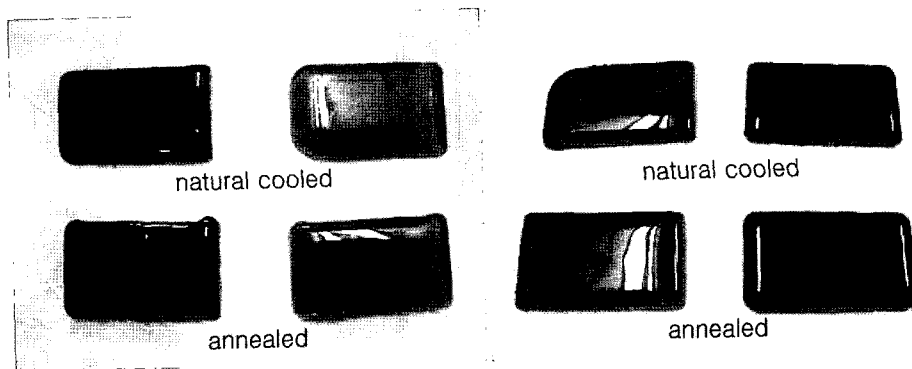


Fig. 2. Photographs of samples for thermal conductivity measurement: AG8W1(left) and DG2(right).

2.6. 상 안정성

유리고화체의 냉각방법에 따른 상 안정성을 확인하기 위해 시차열분석(DTA 50, Simadzu Co.) 장치를 이용한 상 동정 및 SEM(JSM 5600, JEOL Korea)에 의한 시료내부의 상분포에 대한 관찰을 각각 수행하였다. 자연냉각 유

리와 서냉유리를 각각 조분쇄, 미분쇄처리 한 후 최종적으로 325 mesh의 체로 전통하여 얻어진 유리분말을 비등온법으로 측정하였다. 30 mg의 시료를 백금 도가니에 담아 측정하였고 기준 시료로는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였으며 상온에서부터 1273 K까지 승온속도 10 K/min로 측정하였다.

SEM을 이용하여 자연냉각 및 서냉 유리고화체의 상에 대하여 균질도 등을 비교하였다.

2.7. 연화점 및 열팽창계수

유리의 연화점 및 열팽창계수값 측정을 열기계분석기(TMA 50, Simadzu Co.)를 사용하였다. 유리의 연화점 및 열팽창계수 측정은 직경이 2~3 mm이고 길이가 10 mm 전후인 봉상의 양단을 평활하게 연마한 시료를 사용하였으며 승온속도는 10 K/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCT

용융상태에서 흑연몰드에 부어 실온까지 자연냉각 시킨 유리고화체와 서냉한 AG8W1 및 DG2 유리고화체 시료를 이용하여 7일 침출시험인 PCT를 수행한 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 유리고화체 주요성분들(Si, B, Na, Li)의 침출률(g/m<sup>2</sup>)에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 단, 서냉한 유리고화체의 Li는 자연냉각한 유리고화체의 침출률보다 다소 높은 것으로 나타났으나 여전히 기준유리(SRL-EA)의 침출률 보다 낮은 것으로 나타났다. 따라서 유리고화체에 있어서 자연냉각한 경우와 서냉한 경우 화학적 특성인 침출특성 변화는 없는 것으로 평가되었다.

3.2. 압축강도

Table 3에서는 자연냉각과 서냉한 AG8W1과 DG2에 대

한 압축강도 측정결과이며, 시편의 크기 및 형상 조건에 따라 평균적인 강도값의 절대치가 달라질 수 있다. 본 연구에서 측정된 압축강도는 직육면체 시료를 이용하여 측정된 결과이다. 측정결과 서냉을 거친 시편이 평균적으로 다소 높은 압축강도를 나타내고 있으나 그 값의 차이는 미미한 것으로, 서냉 효과에 따른 각 시료의 압축강도 변화는 그리 크지 않다고 평가되었다.

3.3. 열전도도

자연냉각과 서냉한 AG8W1과 DG2에 대한 열전도도 결과를 Table 4에 정리하였다. AG8W1 시편에 대한 열전도도 측정결과 서냉한 시편이 0.015200372(W/mK)정도 높게 나타났다. 그리고 DG2 시편의 열전도도는 서냉한 시편이 0.021157901(W/mK) 정도 낮게 나타났다. 참고로 사용한 열전도도 장비의 허용오차는 0.03(W/mK)이었다. 실험에 따라 차이는 있으나 그 결과의 편차가 0.03이하이었으므로 두 가지 냉각방법을 거친 유리고화체의 열전도도는 거의 같다고 볼 수 있다.

3.4. 비열

자연냉각과 서냉한 AG8W1과 DG2에 대한 비열을 DSC로 측정된 결과를 Table 5에 나타냈다. 두 가지 냉각방법으로 냉각한 AG8W1의 시편에 대한 비열을 비교한 결과, 전체적으로 서냉한 시편의 비열이 높게 나타났다. 그러나 DG2의 경우 373~498 K 구간에서 전체적으로 서냉한 시편의 비열이 높게 나타나나, 498~663 K 구간에

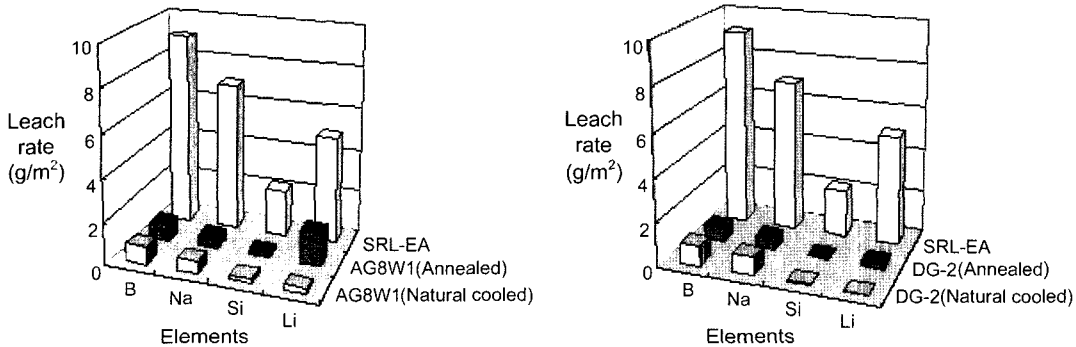


Fig. 3. 7-day PCT leach rates for glasses of natural cooled and annealed: AG8W1(left) & DG2(right).

Table 3. Compressive Strengths of AG8W1 and DG2

	AG8W1		DG2	
	Natural cooled (psi)	Annealed (psi)	Natural cooled (psi)	Annealed (psi)
1	2,057	2,053	2,119	2,129
2	1,949	2,060	2,217	2,228
3	1,981	2,073	2,250	2,251
Average	2,000	2,063	2,195	2,203

**Table 4.** Thermal Conductivities of AG8W1 and DG2

	AG8W1		DG2	
	Natural cooled (W/mK)	Annealed (W/mK)	Natural cooled (W/mK)	Annealed (W/mK)
1	0.951033925	0.960713048	1.018272204	0.990615642
2	0.954311437	0.969457483	1.017321325	0.994875673
3	0.955716318	0.976492263	1.015545403	1.002175208
Average	0.953687227	0.968887598	1.017046311	0.995888841

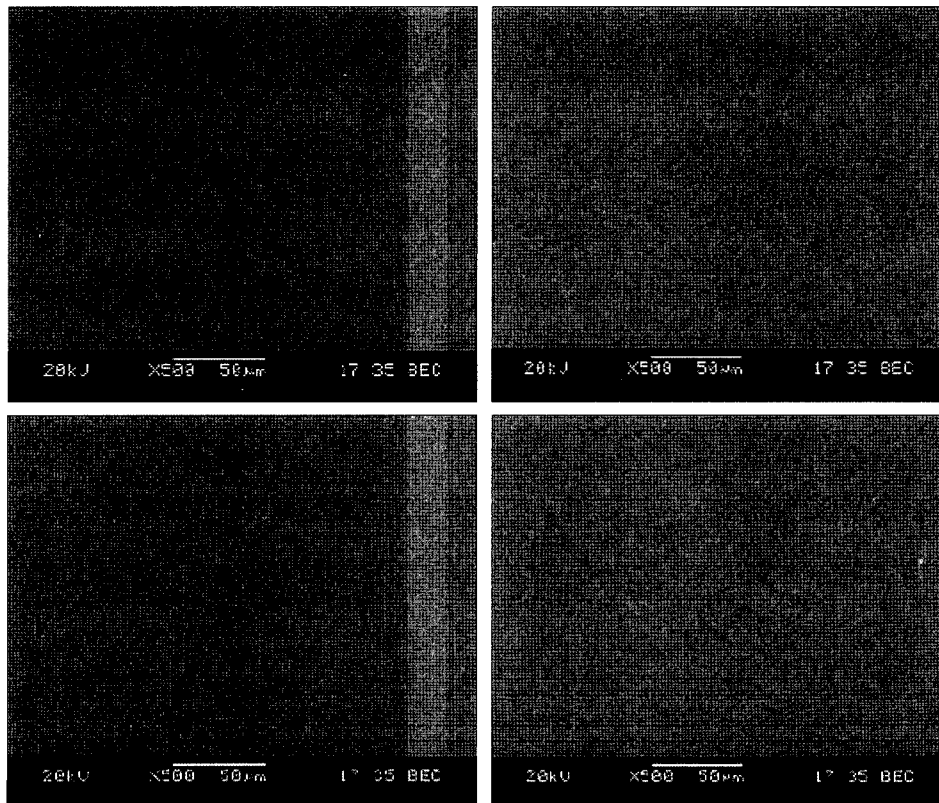
**Table 5.** Specific Heat Changes for Vitrified Forms of Natural Cooled and Annealed

		373 K(J/g)	473 K(J/g)	573 K(J/g)	673 K(J/g)	773 K(J/g)
		AG8W1	Natural cooled	0.9042	0.998	1.004
	Annealed	1.023	1.141	1.126	1.234	1.561
DG2	Natural cooled	0.6443	1.184	1.283	0.8507	1.398
	Annealed	1.014	1.188	1.176	1.213	1.776

서 비열의 크기가 낮게 나타났다. 즉, 자연 냉각한 DG2 시편의 경우 423 K 부근에서 비열이 급격히 상승하며 663 K 부근에서 비열이 급격히 하락하게 되는데 이에 대한 정확한 원인규명은 할 수 없었다. 다만, DTA 측정결과자료를 참고하면 자연 냉각한 DG2 시편의 경우 523 K에서 급격한 발열현상이 나타났었는데 이러한 결과로부터 이

**Table 6.** DTA Results of AG8W1 and DG2

	AG8W1		DG2	
	Natural cooled (K)	Annealed (K)	Natural cooled (K)	Annealed (K)
T <sub>g</sub>	835.27	842.14	767.28	800.55



**Fig. 4.** SEM micrographs of AG8W1(top) and DG2(bottom): natural cooled(left) and annealed(right).

온도 부근에서 발열현상으로 인한 비열증가를 추정할 수 있다.

### 3.5. 상 안정성

자연냉각과 서냉한 AG8W1 및 DG2 유리분말을 DTA로 측정된 결과를 요약하면 Table 6과 같다. SEM을 이용하여 열처리 전후 유리고화체의 상에 대하여 균질성 등을 비교한 결과 열처리 전후 시료에서 특이한 차이점은 발견되지 않았다. AG8W1과 DG2 유리시료의 열처리 전후 시료 모두 균질하였으며 공기층 등의 빈공간이 없이 조밀한 상을 보유하고 있었다. AG8W1과 DG2 유리의 열처리 전후 시료에 대한 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. AG8W1과 DG2의 열처리 전후의 유리를 DTA 측정한 결과  $T_g$  전이점에서 약간의 온도차이가 생기긴 하였지만  $T_g$  이후의 온도 영역에서는 흡·발열피크 영역이 발견되지 않으므로 열처리 전후의 유리상은 동일한 상을 가지고 있는 것으로 평가되었다. AG8W1과 DG2에서 열처리 과정을 통한 상전이, 균질성의 변화 및 조밀도의 변화는 없음을 알 수 있었다.

### 3.6. 연화점 및 열팽창계수

자연냉각과 서냉한 AG8W1 및 DG2 유리의 연화점( $T_f$ ) 및 열팽창계수(CTE) 결과를 Table 7에 나타내었다. 자연냉각과 서냉한 AG8W1과 DG2의 연화점을 비교하면, AG8W1 경우 서냉한 시편이 10 K 가량 더 높게 나타났으나 DG2의 경우 약 10 K 가량 더 낮게 나타났다. 그리고 373~573 K에서의 열팽창계수를 비교하면, AG8W1은 자연냉각과 서냉한 시편의 열팽창률 차이는 미미하나 DG2의 경우 서냉한 시편의 열팽창계수가 오히려 높게 나타났다. 이것을 비열 결과와 비교하면, 자연냉각한 DG2 시편의 경우 423 K에 부근에서 급격한 비열상승이 나타났고, 663 K 부근에서 급격한 비열하락이 나타났다. 이것으로 보아 열팽창계수 값은 373~573 K 사이에서 측정하였을 때의 열팽창값 이므로 열용량의 차이로 인하여 유리가 423~663 K 사이에서 팽창한 것으로 추정된다. 그러나 종합적으로 판단해 볼 때 자연냉각과 서냉한 유리고화체 연화점 및 열팽창특성의 급격한 변화는 없는 것으로 판단된다.

**Table 7.** Softening Temperatures and CTE of AG8W1 and DG2

	AG8W1		DG2	
	Natural cooled	Annealed	Natural cooled	Annealed
$T_f$ (K)	840.92	850.52	813.33	803.44
CTE ( $10^7/K$ )	111.2	127.3	120.4	85.7

## 4. 결 론

저/고준위 유리고화체의 영구적, 안정적 처리에 있어서 냉각처분방법과 공정의 채택유무는 초기 공정의 설계 최적화, 투자비용산정 관점에서 뿐만 아니라 공정운영상의 경제성, 안정성 등의 관점에서도 매우 중요한 기술로서 평가되고 있다. 본 연구에서는 방사성폐기물 유리에 대한 서냉 또는 급냉의 냉각방법에 따른 물리화학적 특성을 재료적 관점에서 분석, 검토한 자료로서 적극 활용 하고자 하였다.

이에 따라 본 실험에서는 울진원자력발전소에 실제 적용할 두 종류의 후보유리조성의 시편에 대하여, 서냉 또는 급냉 처리하고 화학적 내구특성인 PCT, 압축강도 등의 기계적 특성, 그리고 열전도도, 비열, 상안정성, 연화점 및 열팽창특성 등의 열·물리적 특성 등에 대하여 비교 검토한 결과 서냉 또는 급냉에 따른 상기 제 특성상에 있어서 큰 차이점과 특이점은 발견할 수 없었으며, 서냉 조작의 유효성과 필요성을 강제할 근거는 없었다. 몇몇의 단순한 실험결과가 근간이 되었지만, 이러한 결과들 및 결론으로부터 국내에서 건설 중인 중·저준위 방사성 폐기물 유리화 설비에서의 유리고화체에 대한 후열처리 공정의 최종 설계, 설치 시, 적극 반영될 수 있는 실험적 근거로서 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

## REFERENCES

1. W. Vogel, Glass Chemistry, 2nd Ed., pp. 22-33, Springer Verlag, New York, 1992.
2. H. Scholze, Glass Science, pp. 237-61, Translated by Lee Joung Heon, Chong Moon Gak, 1995.
3. R. H. Doremus, Glass Science, 2nd Ed., pp. 13-22, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
4. M. B. Volf, Chemical Approach to Glass, pp. 35-61, Elsevier, New York, 1984.
5. L. D. Pye, H. J. Stevens, *et al.*, Introduction to Glass Science, pp. 29-41, Plenum Press, 1972.
6. A. Paul, Chemistry of Glasses, pp. 137-71, Chapman and Hall, 1990.
7. W. Lutze, R. C. Ewing, Eds., Radioactive Waste Forms for the Future, pp. 131-44, North Holland, Amsterdam, 1988.
8. C. N. Wilson, Ed., Evaluation of Melter Technologies for Vitrification of Hanford Site Low Level Tank Waste Phase I Testing Summary Report, WHC SD WMER 498, Revision 0, 1996.
9. IAEA, Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material, Safety Standards Series No. ST 1, Vienna (1996).
10. IAEA Technical Reports Series No. 176, Techniques for the Solidification of High Level Wastes, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1977.
11. IAEA Technical Reports Series No. 187, Characteristics of Solidified High Level Waste Products, International Atomic

- Energy Agency, Vienna, 1979.
12. IAEA Technical Reports Series No. 339, Design and Operation of High Level Waste Vitrification and Storage Facilities, pp. 10-81, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1992.
  13. US EPA, Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste, April, 1992.
  14. C.-W. Kim, J.-Y. Kim, S.-J. Maeng, J.-K. Park, and T.-W. Hwang, "Evaluation of Chemical Durability of Vitrified Forms for Simulated Radioactive Waste Using Product Consistency Test(PCT) and Vapor Hydration Test(VHT)(in Korean)," *J. Kor. Rad. Waste Soc.*, 4 [3] 227-34 (2006).
  15. 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.