

A Study on Wasteform Properties of Spent Salt Treated with Zeolite and SAP

염화염을 제올라이트와 SAP로 처리한 고화체의 특성연구

Hwan-young Kim¹⁾, Hwan-Seo Park, Kweon-Ho Kang, Byung-gil Ahn and In-Tae Kim

Korea Atomic Energy Institute, 1045 Daedeokdaero, youseong-gu, Daejeon

김환영¹⁾, 박환서, 강권호, 안병길, 김인태

한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 대덕대로 1045

(Received October 30, 2009 / Revised February 05, 2010 / Approved April 06, 2010)

Abstract

This paper investigated the characteristics of wasteform containing a spent zeolite used as a separating agent of FPs for recycling LiCl waste which would be generated from pyrochemical process of spent PWR fuel. In this study, a conventional borosilicate and Ca-rich glass were used as a consolidating agent for spent zeolite and its mixing ratio was changed in the range, 25~35wt%. The leach rates of Cs and Sr had about 0.1~0.01g/m²day and 0.001~0.0001g/m²day, respectively. The leach resistance of Cs increased with amount of SAP and it showed about 10 times higher in the Ca-rich glass wasteform than in the conventional borosilicate glass wasteform. The compressive strength of wasteform was affected with the amount of glass. Thermal expansion rate of containing 30wt% glass has relatively lower than others. Also, the melting temperature was little changed in given mixing ratio of glass.

Key words : spent salt, zeolite, silicate-aluminophosphate(SAP), wasteform, leach rate, compressive strength

요약

본 연구에서는 전해환원공정에서 발생하는 폐용융염에서 LiCl을 재활용하기 위해 핵종제거 물질로 제올라이트를 사용할 때, 발생하는 폐제올라이트와 여기에 흡착된 유리염을 고감용으로 고화하는 경우의 고화체 특성을 살펴보았다. 주종 핵종인 Cs의 침출속도는 붕규산유리보다는 석회유리로 고화한 경우, SAP과의 반응비와 유리의 첨가량을 변화시켜도 그 값은 1/10 정도로 낮았으며 그 범위는 0.1에서 0.01g/m²d이었다. 한편으로 Sr의 침출속도는 유리의 종류와 첨가량변화에 크게 지배를 받지 않으며 Cs보다 훨씬 낮은 0.001에서 0.0001g/m²d이었다. 그리고 압축강도는 유리의 함량이 증가할수록 감소하였고, 열팽창율은 어떤 온도에서도 유리를 30% 함유한 것이 가장 적게 나타났다. 한편으로 이 고화체들의 용융온도는 약 1,100℃로서 유리의 함량이 증가하면 약간씩 높아졌다.

중심단어 : 폐용융염, 제올라이트, 실리케이트 알루미늄노포스페이트, 고화체, 침출속도, 압축강도

1) Corresponding Author. E-mail : nhykim@kaeri.re.kr

1. 서론

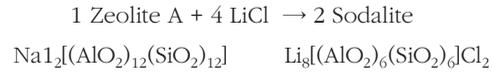
산화형태의 사용후핵연료(PWR형의 원자로에서 발생)를 건식처리하여 재사용하기 위해서는 먼저 금속상으로 환원을 하는 전해환원공정을 거치고, 여기서 얻어진 금속을 용융온도가 낮은 LiCl과 KCl의 공용용염에서 전해공정을 거쳐 불필요한 핵분열핵종을 제거하는 공정으로 이어지고 있다. 그런데 전해환원공정에서는 LiCl의 단일 염내에서 전해환원을 하므로 이 공정에서 발생하는 폐염은 전해공정의 이온전달의 매개체로 쓰였던 LiCl이 주이고, 금속으로 환원되지 못하고 염화물로 변환되어 LiCl 염육상에 녹아 있는 핵분열핵종인 CsCl, BaCl₂와 SrCl₂이 주로 들어있다. 그리고 극히 소량의 희토류와 액티나이드의 핵종이 포함될 수 있다. 한편으로 이 폐염을 고화하게 되면, 처분장에 스며든 물에 고화체에서의 핵종의 누설은 고화체 내에 고정된 핵종의 물에 대한 용해도에 지배를 받게 된다. 따라서 인간생활권에 오염을 일으킬 핵종이 물에 녹지 않는 형태의 화학종으로 고화체 내에 고정되는 것이 무엇보다도 앞서야 한다.

그런데 폐염에 극히 소량으로 들어 있을 희토류핵종의 염화물은 저온에서는 물에 대한 용해도가 높지만, 어느 화학종은 고온의 물과는 반응을 하여 염소를 잃고 산화물이 되면서 용해도가 크게 떨어짐을 알 수 있다. 따라서 희토류의 핵종은 염화물을 산화물로 바꾸어 주면 손쉽게 내침출성을 높일 수 있음을 알 수 있다. 그런데 희토류는 고화시에 유입된 소량의 수분에 의해서도 산화물로 바뀌어 고화체에서의 이들 핵종의 누설을 크게 염려하지 않아도 됨을 알 수 있다. 미국 알곤국립연구소의 보고서[1]에서도 희토류 및 액티나이드 핵종들은 제올라이트에 흡착된 소량의 수분에 의해 산화물로 고화체 내에 고정되어 침출에 문제가 없음을 밝히고 있다.

이 같은 이유로 어느 형태로 바뀌어도 물에 잘 녹아 내침출 특성에 큰 영향을 미치는 Cs가 누설되지 않게 하기 위해서는 염폐기물의 주종염인 염화리튬이 유리염으로 있어서는 아니 됨을 알 수 있다. 한편으로 미국 알곤국립연구소의 다른 보고서[2]에서는 염화물이 고화매질로 쓰이는 붕규산 유리에 대한 용해도가 없어 균일한 고화체를 얻기가 어려움을 밝히고 있어, 폐염의 주종염인 염화리튬을 물에 녹지 않는 화학종으로 바꾸어 주는 것이 가장 우선이 된다하겠다. 이의 방법으로 고려될 수 있는 것은 여러 가지가 있겠으나 본 연구에서는 다음의 두 가지 방법을 함께 사용하여 그 결과를 살펴보았다.

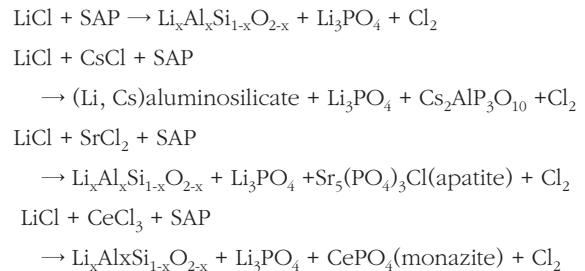
첫째는 염과 제올라이트와의 반응을 이용하는 방법으로 미국 알곤연구소에서[1] 연구된 방법으로 이때의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서는 염소가 제거되지 않고 단

지 고정될 뿐이다.



위의 반응식에서 용해도가 큰 4몰의 염화리튬(168g)을 불용의 소다라이트에 고정하기 위하여는 염화리튬 무게의 10배 정도인 1704g의 제올라이트가 필요함을 알 수 있다.

둘째로 이용한 방법은 염과 반응하여 염소를 유리할 수 있는 화합물과 반응을 시켜 반응계에서 염소를 제거하는 방법이다. 이 방법은 박환서 등[3, 4, 5]이 염을 줄-겔 방법으로 얻어진 실리케이트 알루미늄 포스페이트(SAP;-Si-O-Al(O)-P₂O₅)와 반응시켜 염화리튬의 염소를 제거하여 염화물을 안정한 화합물로 바꾼 결과를 활용한 것이다. 이때의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



한편으로 전해환원공정에서 발생하는 LiCl 폐염을 그대로 고화하게 되면 발생 고화체가 너무 많게 되어 이의 발생을 줄이는 것이 고화공정에 앞서야 한다. 이의 방법으로 고려되고 있는 것으로 제올라이트가 염화리튬보다는 염화세슘과 염화칼슘을 보다 더 선택적으로 자신의 흡착자리에 고정하는 특성을 활용하는 방법이다. 물론 이 방법은 용융온도가 낮은 염화리튬과 염화칼슘의 공용용염에서 염화세슘과 염화스트론튬을 분리하기 위해 미국에서 적용한 방법으로 용융온도가 650℃로 높은 전해환원공정에서는 적용하기가 어려우나, 짧은 시간에서의 분리는 효과가 있으므로 본 연구에서도 이 공정에서 발생하는 폐제올라이트의 고화에 대한 연구를 시도하였다. 폐염의 재활용공정에서 발생하는 폐제올라이트의 기공에 들어 있는 유리염을 제올라이트만으로 염화리튬을 고정하기 위하여 신선한 제올라이트를 다량으로 첨가하는 것[1, 2]보다는 폐염의 재활용공정에서 발생하는 폐제올라이트에 고정되지 못하는 것만 염소를 제거하여 리튬을 안정한 화합물로 바꾸어주는 SAP과의 반응을 활용하는 것[3, 4, 5]이 고화체의 발생을 줄일 수 있다.

따라서 본 연구에서는 제올라이트가 소다라이트로 변하면서 염화리튬을 고정할 수 있는 반응비 이상의 염화물은 유리염으로 가정하여 이와 반응할 SAP의 첨가량을 살펴보고, 아울러 반응조건을 달리하면서 얻어진 고화체의 특성을 살펴보았다.

II. 실험

가. 염함유제올라이트(SLZ)의 제조

전해환원공정에서 발생하는 염을 제올라이트에 의해 핵종을 제거하고, 핵종이 제거된 염은 재활용하게 된다면 제올라이트에 흡착되어 있는 염에는 핵종의 농도가 높아지게 되겠다. 따라서 핵종의 농도가 높도록 염의 비가 $\text{LiCl}/\text{CsCl}/\text{SrCl}_2 = 90/6.8/3.2$ 이 되도록 혼합염을 만들었다. 그리고 제올라이트가 가지고 있는 기공에 들어가는 염의 무게는 제올라이트 자신의 무게와 거의 같은 것으로 알려져 있어, 염과 제올라이트의 무게를 같게 하였다. 먼저 제올라이트를 120mesh보다 작게 분쇄하고, 여기에 같은 무게의 혼합염을 첨가하여 650℃에서 1시간 반응시켜 SLZ를 제조하였다.

나. 유리염과 SAP과의 반응

앞의 반응에서 살펴보았듯이 제올라이트와 염화리튬이 반응하여 염화리튬이 안정한 광물질인 소다라이트로 변할 때, 염화리튬은 제올라이트 무게의 1/10만이 소다라이트로 가는 반응에 참여한다. 따라서 본 실험에서처럼 염화리튬과 제올라이트의 무게가 같게 하여 소다라이트로 가는 고화방법을 택하게 되면 염화리튬의 1/10만 안정화 되고 나머지는 유리염으로 남게 된다. 그리하여 염의 9/10은 유리염으로 보고 이와 반응할 SAP을 무게비로 2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8 그리고 3.0 배의 양을 위에서 얻은 SLZ와 잘 혼합하고 나서 650℃에서 9.5시간 반응하여 반응물을 얻었다. SLZ와 SAP의 반응시 염소가 제거되고 아울러 소량의 염이 휘발하게 되는데, 반응 후의 잔존율은 반응비를 2.0으로 하였을 때 89.6%였고 반응비가 2.6일 때 89.8%로 차이가 적었다

다. 유리매질에 의한 고화체 제조

SLZ와 SAP가 반응하여 얻어진 반응물은 높은 온도의 고화공정에서 소다라이트로 가지 않은 소량의 염 이외에는 대부분이 안정한 화학종이 되도록 되어 있기 때문에 고화매질은 핵종을 포획하는 기능보다는 반응물을 묶어 단단한 고화체를 만드는 역할이 크다. 따라서 본 연구에서는 고화매질로 쓰이는 유리의 양을 될 수 있으면 줄여 고화체의 발생량을 줄이도록 하는데 초점을 두고자하였다. SLZ와 SAP가 반응하

여 얻어진 반응물에 넣은 유리는 반응물에 대하여 1/3(제조된 고화체에 들어 있는 유리의 양은 25%), 3/7(제조된 고화체에 들어 있는 유리의 양은 30%), 그리고 7/13(제조된 고화체에 들어 있는 유리의 양은 35%) 씩 넣어 잘 혼합하고 920℃에서 72시간 반응시켜 고화체를 얻었다. 이때 사용한 유리는 국내에서 제조된 석회유리(SINIL)와 프랑스에서 고준위폐기물의 고화공정에 사용하기 위해 개발한 붕규산유리(R7T7)이다. 이 두 유리의 조성은 Table 1과 같다.

라. 침출실험

핵분열핵종의 성분인 Cs와 Sr은 물론 유리의 성분들의 단기침출특성을 살펴보기 위하여 침출실험은 PCT법으로 하였다. 이때 정확도를 높이기 위하여 일반적인 방법보다는 시료의 양이 3배 많게 100에서 200mesh 사이의 시료 3g을 증류수 30mL에 넣어 90℃로 7일 간 유지하였다가 침출액을 분리하였다. 그리고 분리된 침출액 중의 각각의 성분을 분석하여 필요한 값은 침출속도를 계산하는 식에 이용하였다.

마. 열팽창

온도에 따른 열팽창은 KS M ISO 11359-2의 규격에 따라 수행하였다. 시료는 직경이 8mm이고 길이가 10mm가 되게 가공하였으며, 이 시료를 열팽창측정기(DIL 402 ; Netzsch, Germany)를 이용하여 상온에서 800℃까지의 온도범위에서 열팽창을 측정하였다. 실험결과는 초기 시편 길이의 영향을 없애기 위해 열팽창 값을 초기 길이로 나눈 무차원의 값으로 하였다.

바. 열량변화

온도 변화에 따른 열량변화는 KS M ISO 11357의 규격에 따라 수행하였다. 시료는 직경 3 mm이고 두께가 10mm가 되게 가공하였으며, 이 시료를 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter) (DSC 204 ; Netzsch, Germany)를 이용하여 상온에서 500℃까지의 범위에서 온도 변화에 따른 열

Table 1. The Compositions of used glasses.

component	mixing ratio(wt%)	
	lime glass(SIN)	Borosilicate glass(R7T7)
SiO ₂	55.0	53.3
Na ₂ O	0.5	11.5
CaO	21.8	4.7
ZnO	-	2.9
MgO	0.5	-
Al ₂ O ₃	14.5	8.8
Fe ₂ O ₃	0.2	-
Li ₂ O	-	2.3
TiO ₂	0.5	-
B ₂ O ₃	7.5	16.4

량변화를 측정하였다.

III. 결 과

가. 고화체의 침출특성

Table 1에서 보듯이 석회유리는 석회인 CaO가 많고, 알카리가 적음을 알 수 있다. 그리고 사용한 붕규산유리는 붕산의 함량이 쓰인 석회유리보다 2배 이상임을 알 수 있다. 고화 중에 염이 휘발을 하거나 또는 SLZ나 SAP과 추가적인 반응이 이루어 질 수 있어 고화 전후의 무게를 측정하여 비교하였는데, 그 결과 석회유리의 경우 고화후의 잔존율은 반응비가 2.0일 때 91.4%였고 2.6일 때 93.5%였다. 그리고 붕규산유리로 고화한 경우는 반응비 2.0일 때 잔존율이 94.36%였고 2.6의 반응비에서는 96.3%였다. 즉 석회유리로 고화하면 붕규산유리로 고화할 때보다 잔존율이 3% 정도 낮음을 보이는데, 이는 고화과정 중에 SLZ와 SAP의 반응이 진행되어 염소가 날아갔거나 염의 휘발이 보다 더 잘 일어났음을 보여준다 하겠다.

① 유리의 함량이 적은 고화체의 침출특성

장기간 처분장에서 관리되어야 하는 고화체의 양을 최소화 하는 것은 방사성폐기물의 경제적 관리에 매우 중요하다. 그 리하여 될 수 있으면 핵종이외의 물질이 최소한으로 들어가 면서도 안정한 고화체를 얻는 것이 매우 중요하다. 물론 핵종 이 고화체에서 고정되 지 않고 사고시에 처분장에 스며든 지하수에 의해 쉽게 녹아나오게 된다면, 처분장 주위의 생활 권으로 방사성 물질이 누설되어 처분장의 운영에 문제점을 일으킬 수 있다. 따라서 고화체의 발생량이 적으면서도 핵종 의 누설이 작은 안정한 고화체를 얻는 것이 매우 중요하다. 녹지 않는 입자들을 묶어 하나의 단단한 덩어리로 만드는데 적어도 필요로 하는 양으로 전체무게의 1/4로 보아 유리의 함량이 25%인 고화체를 제조하였다. 얻어진 고화체의 단기 침출(PCT실험으로 얻어진 값)특성을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 2.0-OR시료는 가상유리염과 SAP의 반응비가 2 이고 유리로 고화하지 않은 것으로 반응물 그대로를 가지고 단기침출을 실시하여 염과 핵종의 고정화 정도를 살펴보았 다. 이 경우 SAP의 반응비가 증가할 때 Cl, Li와 Na의 침출이 대체로 줄고 있으나 누설량이 매우 커 예상된 반응이 완결되 지 못한 것으로 생각된다. 이 같은 결과는 제올라이트의 미세 한 기공에 흡착된 염이 기공을 빠져나와 SAP와 반응을 하지 않고, 기공내에 흡착된 상태로 그대로 남아 있음을 보인다 하 겠다.

한편으로 석회유리로 고화한 경우, 붕규산유리로 고화한

경우보다 염소의 누설이 1/1000 정도로 낮고 세슘은 1/30정 도로 낮음을 알 수 있다. 이는 920℃의 높은 온도에서 장시간 고화할 때, 제올라이트가 소다라이트로 변화하는 반응은 물론 이 반응 중에 제올라이트의 기공에서 나오게 되는 염과 SAP과의 사이에서 일어나는 반응이 잘 일어날 수 있도록 방 해반응을 일으키는 정도가 적다고 할 수 있다.

한편으로 고화 중에 염의 휘발에 의해 남아 있는 초기의 핵 종의 농도가 달라지면 그 핵종의 침출에 영향을 미치므로 휘 발이 잘 일어나는 염화세슘 에 대하여 그 휘발 정도를 살펴보 았다. 고화 중에서 일어나는 휘발은 초기에 넣어준 양과 고화 된 후에서의 양의 비교로 파악될 수가 있겠는데, SLZ의 제조 와 SAP과의 반응은 650℃의 낮은 온도에서 일어나므로 이때 의 휘발은 무시하여 고화체 제조 시의 양은 혼합량으로부터 계산한 값을 얻어 고화전의 값(계산 값)으로 보았다. 그리고 고화 후에 남은 양은 고화체를 분석하여 얻어진 값으로 하였 다. 석회유리로 고화한 고화체에서 고화 때 넣어진 Cs의 양을 계산한 값과 고화 후에 측정된 값을 SAP과의 반응비에 따라 전체 무게 중의 %로 나타내면 2.0의 경우 1.15/0.40이며, 2.2 일 때 1.10/0.48이고, 2.4일 때 1.04/0.55, 2.6일 때 1.00/0.65 였다. 그리고 붕규산유리로 고화한 경우에는 2.0의 경우 1.15/0.97이며, 2.2일 때 1.10/1.16이고, 2.4일 때 1.04/1.05, 2.6일 때 1.00/0.84였다. 이 결과로부터 석회유리로 고화하는 중에 세슘의 휘발이 붕규산유리로 고화할 때보다 잘 일어남 을 알 수 있어, 입자들의 계면에 위치할 유리의 용융온도와 성분 그리고 염 및 SAP과의 반응에 세심한 고려가 있어야 함 을 보여준다.

② 유리함량변화에 따른 고화체의 단기침출속도

PCT방법에 의해 얻어진 Cs의 단기침출특성을 Fig. 1에 나 타내었다. 그리고 Sr의 단기침출특성을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서 석회유리로 고화한 고화체에서 Cs의 침출이 붕규 산유리로 고화한 경우보다 한 차원 낮은 것을 알 수 있다. 이 는 제조된 고화체에서 Cs의 휘발에 의해 초기 농도가 낮아진

Table 2. The contents of leached substance from wasteform containing glass of 25%

	sample	Cl(mg/mL)	Li(ug/mL)	Na(mg/mL)	Cs(ug/mL)	Sr(ug/mL)
before solidification	2,0-OR	11,31	1,090	5,18	1,85x10 ²	6,79
	2,2-OR	10,06	780	3,29	1,65x10 ³	1,41
	2,4-OR	9,88	445	1,57	1,65x10 ³	1,09
	2,6-OR	7,76	708	3,41	1,43x10 ³	0,35
solidified with lime glass	2,0-SIN	7,41x10 ³	33,4	95,7x10 ³	6,0	<0,1
	2,2-SIN	2,07x10 ³	32,6	72,4x10 ³	46,0	0,79
	2,4-SIN	2,59x10 ³	31,67	0,2x10 ³	10,5	0,43
	2,6-SIN	2,84x10 ³	32,64	1,8x10 ³	10,0	0,18
solidified with borosilicate glass	2,0-R7	4,14	194	2,31	315	<0,1
	2,2-R7	4,08	207	2,10	345	0,10
	2,4-R7	4,00	215	1,76	340	0,11
	2,6-R7	4,24	237	2,49	430	0,47

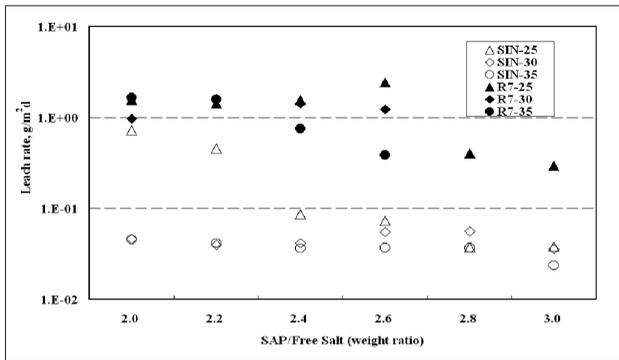


Fig. 1. Leach rate of the Cs obtained by the PCT method.

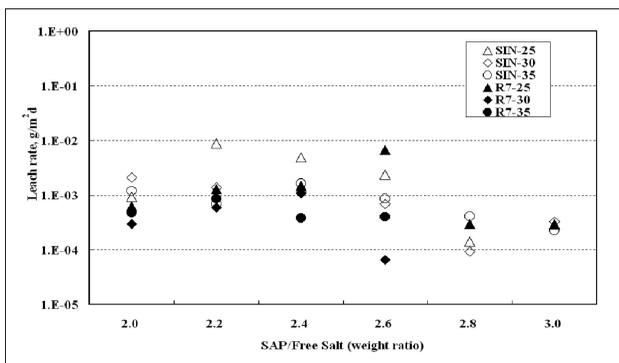


Fig. 2. Leach rate of the Sr obtained by the PCT method.

것도 영향을 미치겠지만, 이보다는 석회유리가 알카리화합물과 SAP과의 반응을 더 잘 일어나게 하여 알카리화합물이 용해하면서 만든 길을 따라 누설되는 핵종의 양이 줄어들었기 때문에 보는 것이 더 타당하겠다. 즉 Table 3에서 보인 XRD분석에서도 붕규산유리에서는 제올라이트에서 유리된 Na로부터 만들어진 할라이트(NaCl)가 SAP의 양이 증가하면(2.6의 경우) 15%까지 증가하나 석회유리에서는 할라이트의 결정물이 보이지 않았다. 그리고 붕규산유리에서는 Li_3PO_4 가 용해도가 낮기는 하나(0.0425) 그래도 다른 불용성 화합물보다는 용해도가 높은 Li_3PO_4 가 석회유리보다 두 배

Table 3. The contents of crystaled substance of wastefrom from XRD results

	sample	LiAlSi ₂ O ₆ (%)	Li ₃ PO ₄ (%)	halite(%)	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (%)
before solidification	2,0-OR	82,32	11,55	6,13	-
	2,2-OR	83,70	5,03	11,27	10,57
	2,4-OR	86,17	4,74	9,09	12,56
	2,6-OR	86,97	4,73	8,30	14,38
solidified with lime glass	2,0-SIN	89,66	10,34		
	2,2-SIN	80,58	8,85		
	2,4-SIN	79,16	8,28		
	2,6-SIN	86,62	-		
solidified with borosilicate glass	2,0-R7	78,40	16,08	5,52	
	2,2-R7	66,36	18,86	14,78	
	2,4-R7	63,26	21,44	15,29	
	2,6-R7	47,34	36,36	16,30	

정도의 높은 비율로 나타나 위의 가정이 타당함을 보여준다 하겠다. 그리고 석회유리에서 Li_3PO_4 가 적게 나타나는 것은 다량으로 들어 있는 Ca가 안정한 인산화물($Ca_3(PO_4)_2$)로 되면서 Li가 유리 망목의 말단에 알카리금속 산화물로 고정되기 때문으로 생각된다. 이와 같은 이유로 붕규산유리보다는 석회유리로 고화한 것이 SLZ와 SAP로 반응한 화합물을 고화할 때, 물에 용해도가 높은 핵종의 침출속도를 크게 낮출 수 있음을 알 수 있다.

한편으로 PCT방법에 의해 얻어진 Sr의 단기침출특성을 나타낸 Fig. 2를 보게 되면 석회유리와 붕규산유리로 고화한 고화체의 침출속도는 Cs과는 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 즉 앞에서 살핀 Cs와 달리 붕규산유리로 고화한 경우가 더 안정한 것으로 나타났다. 이는 석회유리의 경우 Ca가 인산화물로 가면서 Sr이 물에 용해도가 거의 없는 인산화물로 가는 반응이 조금 더 방해되기 때문으로 생각된다. 위와 같은 결과로부터 Sr은 고화조건에 크게 구애를 받지 않고 고건전성을 보이거나, Cs은 고화조건에 따라 내침출성에 차이를 보여 Cs을 함유한 고화체가 안정적인 내침출성을 보이려면 세밀한 고화조건을 가져야 함을 알 수 있다.

나. 고화체의 기계적 특성

앞에서 살핀 단기침출결과로부터 SLZ와 SAP과의 반응은 2.6 이상이 바람직함을 알 수 있었다. 만약에 SLZ와 SAP과의 반응비를 3.0으로 하게 되면 처분장에서의 수용기준을 충분히 만족시킬 수 있을 것으로 생각되어 이 반응비로 만든 반응물에 석회유리의 함량이 25, 30 그리고 35%가 되는 고화체를 제조하여 기계적 특성을 살폈다. 겉보기비중은 25%인 경우 1.39이고, 30%의 경우 1.35, 그리고 35%의 경우는 1.28로 유리의 함량이 증가할수록 비중은 감소하였다.

그리고 이들의 압축강도는 63.9, 53.4, 그리고 42.1MPa로 이를 그림으로 나타내면 Fig. 3과 같다. 유리의 함량변화에

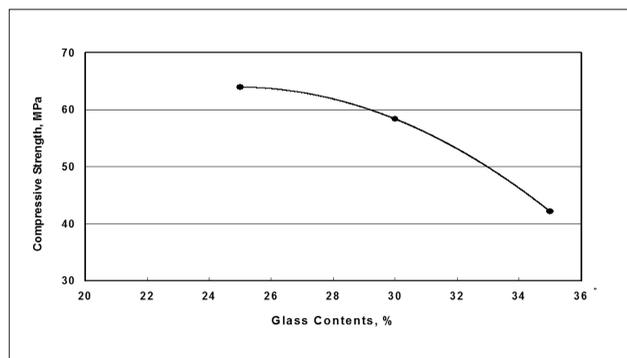


Fig. 3. Compressive Strength of Wasteforms Solidified with Lime Glass

따른 압축강도를 수식으로 나타낸다면 2차함수로는 $y = -0.2128x^2 + 10.588x - 67.76$ 으로 표시되며, 지수함수로는 $y = 188.55e^{-0.0417x}$ 로 표시할 수 있다.

다. 고화체의 열적 특성

① 열팽창율

측정한 열팽창율을 그림으로 나타내면 Fig. 4와 같이 나타난다. 유리를 25% 함유한 고화체의 열팽창율이 불안정함을 보여준다. 특히 400℃에서 급격한 열팽창을 보이고 이 높은 팽창율은 600℃까지 지속되다가 온도가 높아짐에 따라 온도의 증가와 함께 열팽창율이 증가하는 일반적인 경향을 보였다. 한편으로 낮은 온도에서는 유리의 함량이 25%일 때 가장 높았으나, 높은 온도에서는 유리의 함량이 35%일 때 가장 높게 나타났다. 그러나 어떤 온도에서도 유리가 30% 넣어진 것이 열팽창이 가장 적게 나타내 열적으로 가장 안정적인 고화체임을 보여준다.

② 비열과 열량변화

시차주사열량의 측정으로 얻어진 비열은 유리의 함량이 25%일 때, 25℃에서 0.854J/g · K였다. 그리고 100℃에서 0.980, 200℃에서 1.099, 300℃에서 1.194, 400℃에서 1.297 그리고 500℃에서 1.481J/g · K이었다. 유리의 함량이 30%일 때는 25℃에서 0.807J/g · K였고, 100℃에서 0.915, 200℃에서 1.010, 300℃에서 1.077, 400℃에서 1.128 그리고 500℃에서 1.249J/g · K이었다. 그리고 유리의 함량이 35%일 때, 25℃에서 0.847J/g · K였다. 그리고 100℃에서 0.955, 200℃에서 1.041, 300℃에서 1.101, 400℃에서 1.143 그리고 500℃에서 1.244J/g · K이었다. 유리의 함량이 25%인 경우 비열이 가장 높게 나타내는데, 이는 열팽창을 할 때 열을 흡수하므로 앞에서 살핀 Fig. 4에서 유리의 함량이 25%인 것이 저온에서 열팽창율이 가장 높게 나타나는 것과 관련이 있음을 알 수 있다.

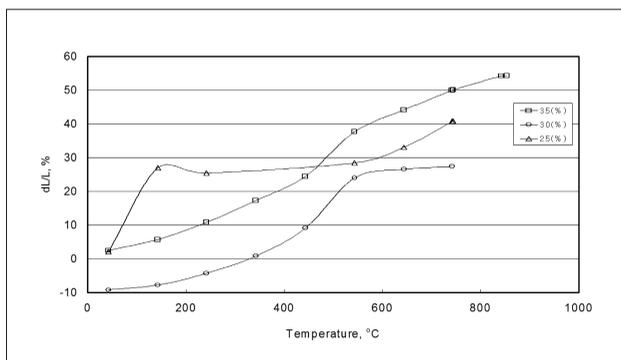


Fig. 4. Thermal Expansion Rate of Wasteforms Solidified with Lime Glass.

시차주사열량측정에서 열의 흡수와 방열을 나타내는 열량의 변화(열류의 흐름)를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 25%의 유리가 함유된 고화체의 용융온도는 1064℃, 30%가 함유된 고화체의 용융온도는 1,084℃, 그리고 35%가 함유된 고화체의 용융온도는 1,107℃로 유리의 함량이 증가할수록 고화체의 용융온도는 증가하였다.

IV. 결론

석회유리로 고화한 고화체에서 Cs의 침출속도가 붕규산유리로 고화한 경우보다 한 차원 낮게 나타났으나, Sr의 침출속도는 Cs와 달리 붕규산유리로 고화한 경우가 더 안정한 것으로 나타났다. 또한 Sr의 침출은 고화조건에 크게 구애를 받지 않고 높은 내침출성을 보이나, Cs은 고화조건에 따라 내침출성에 차이를 보여 Cs을 함유한 고화체가 원하는 내침출성을 보이려면 세밀한 고화조건을 가져야 한다. 한편으로 고화체의 겔보기비중은 25%인 경우 1.39이고, 30%의 경우 1.35, 그리고 35%의 경우는 1.28로 유리의 함량이 증가할수록 비중은 감소하였다. 그리고 이들의 압축강도는 63.9, 53.4, 그리고 42.1MPa로 유리의 함량이 증가할수록 감소하였다. 또한 고화체의 열팽창율은 낮은 온도에서는 유리의 함량이 25%일 때 가장 높았으나, 높은 온도에서는 유리의 함량이 35%일 때 가장 높게 나타났다. 그러나 모든 온도에서 유리가 30% 넣어진 것이 가장 적게 나타내 열적으로 가장 안정적인 고화체임을 보였다. 한편으로 고화체의 용융온도는 약 1,100℃로서 유리의 함량이 증가할수록 고화체의 용융온도는 증가하였다. 이와 같은 침출 및 기계적 특성들로부터 폐제올라이트에 흡착된 유리염을 이 무게의 10배만큼의 신선한 제올라이트를 첨가하여 염을 고정하기보다는 탈염소반응을 진행시키는 SAP을 염무게의 2배에서 3배만큼 넣어 반응시킨 후에 유리로 고화하는 것이 보다 감용성이 높음을 보였다.

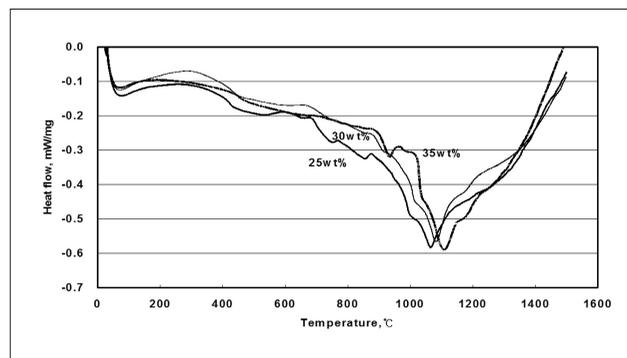


Fig. 5. Heat Flow of Wasteforms Solidified with Lime Glass.

참고문헌

- [1] W. L. Ebert, "Testing to Evaluate the Suitability of Waste Forms Developed for Electrometallurgically Treated Spent Sodium-Bonded Nuclear Fuel for Disposal in the Yucca Mountain Repository," ANL-05/43 (2005), pp. IV-2.
- [2] M. A. Lewis, M. C. Hash, A. S. Hebden, and W. L. Ebert, "Tests with Ceramic Waste Form Materials Made by Pressureless Consolidation," ANL-02/10 (2002), pp. 2.
- [3] 김인태, 박환서, "저온 겔화법(GRSS법)을 이용한 염폐 기물의 고화기술개발," KAERI/RR-2819/2006 (2006), pp. 2-1 - 2-149.
- [4] 박환서, 김인태, 김환영, 유승곤, 김준형 "겔화 전철법을 이용한 폐용융염의 고형화," J. of the Korea Radioactive Waste Society Vol.3(1) (2005), pp. 349-357.
- [5] 박환서, 김인태, 김환영, 김준형 "실리카 함유 무기매질에 의한 폐용융염의 안정화," J. of the Korea Radioactive Waste Society Vol.5(3) (2007), pp. 171-177.