

방사성 모의폐기물 유리고화체의 특성 분석

A study on the Characteristics of Final Glass Form of Radioactive Surrogate waste

민병연,
(주)한일봉합산업
서울시관악구 봉천7동 1663-5

채경선, 심은섭, 조준영
세안기술(주)
서울시 영등포구 당산동 121-81 신광빌딩

요 약

중·저준위 방사성폐기물의 용융처리설비로서의 적합성을 실증하기 위하여 플라즈마 아크 용융 시스템 (Plasma Arc Melter System)에 의해 가연성, 비가연성, 고화수지의 유리화 시험을 실시하였다. 결과로서 얻어지는 시료의 분석을 통하여 생성된 고화체의 밀도, 미세경도, XRD, 열팽창 특성 등을 평가하였다. 평가 결과 결정상이 존재함을 나타내는 특정 피크가 없이 완만한 곡선 형태를 보여 정형적인 무정질체(Amorphous material)가 보이는 특성곡선과 일치함을 보여주었으며 이를 고화체는 유리질을 형성하였다고 볼 수 있었다. 밀도측정결과 $2.42\sim2.95\text{g/cm}^3$ 으로서 고온고화체가 통상적으로 갖는 밀도와 비슷하였으며, 미세경도는 $5.48\sim5.83\text{GPa}$, 저온영역에서의 열팽창 계수는 $\sim10^{-6}\text{^\circ C}$ 의 결과를 얻어 외국의 고온고화체와 비교하여 화학적 내구성이 비슷하거나 좀더 우수한 결과를 나타내었다.

Abstract

The results of technical supporting to trial burn tests of PAM system at KAERI site and the results of a series of test to demonstrate the system applicability for the treatment of combustible, non-combustible, solidified resin. The characteristics of final and vitrified products was evaluated to Density, Microhardness, XRD, Thermal expansion coefficient. The test results were found that density as $2.42\sim2.95\text{g/cm}^3$, microhardness as $5.48\sim5.83\text{GPa}$, thermal expansion coefficient as $\sim10^{-6}\text{^\circ C}$. The results for XRD also showed that vitrified product were satisfactory the required quality and accorded with specific curve of normal amorphous material. Vitrified product in these tests is similar or excellent compared with others in foreign countries.

I. 서 론

최근 방사성폐기물 관리시설 부지확보를 위해 정부에서 주도적으로 많은 노력을 해 왔으나 사회적 수용문제에서 정책추진의 난항을 거듭하면서 다른 해결방안을 찾기에 고심하고 있다, 따라서 현재 시행하고 있는 방사성폐기물의 감용·고화 처리기술중 세계적으로 가장 안정성이 높은 유리고화공정을 채택한다면 영구처분장 확보가 자연되더라도 원자력발전소 부지 내에 장기간 보관할 경우 긍정적인 사회적 수용이 가능하다. 유리화기술은 원자력발전소와 병원, 연구기관, 핵주기시설, 사업체에서 발생하는 방사성폐기물량을 획기적으로 감용 시킬 수 있고, 저 비용으로 폐기물을 유리형태의 물질로 고정화 시킬 수 있어 최종 폐기물 처리형태가 열적, 기계적, 화학적, 수문학적 및 방사성조사에 대한 장기적인 안정성이 뛰어나다. 또한 방사성폐기물의 장기적인 관리에 따른 안정성 확보 가능, 향후 핵연료 재처리 공정시 고준위 폐기물의 고화 (Solidification) 처리시에 필수 공정, 최악의 지질조건의 처분장에서도 유리고화공정을 통한 폐기물의 처분은 방사선 적인 측면에서 가장 안정하게 처리할 수 있는 공정으로 평가되고 있다. 플라즈마 아크 용융로 공정은 직류 전류를 이용하며 슬래에 잠긴 흑연 전극 2개를 이용하여 에너지 효율을 극대화시킨 것으로써 정상상태에서는 이동식 형태를 사용하나 기동 초기 폐기물 가열은 고정식 형태를 사용한다. 아크의 온도는 5,000~6,000°C이다. 직류 전극은 원격조정이 가능하고 냉각수를 사용하지 않으므로 안전성을 향상시키고 전극 주입구가 감소되며 전극 소모량도 감소한다. 환원조건에서 기체 발생량이 감소하므로 전극제어가 편리하고 배기가스 시스템이 간단해지고 직류전극을 사용하므로 소음 발생이 감소하며 55드럼 크기의 폐기물 처리가 가능하다. 폐기물 소각시 발생 및 생성되는 다이옥신, 유해중금속, 독성물질, 미립자를 포함, 일반환경으로 배출되는 배기가스의 완전 정화로 인해 법적 규제치 이하로 방출되는 우수한 성능을 가지고 있다. 본고에서는 방사성 모의 폐기물의 유리고화체의 물성과 구조적 안정성을 평가하고자 한다. 고준위 폐기물 유리고화체는 저장, 수송, 처분의 각 단계에서 생각할 수 있는 상황에 따라서 그 건전성 즉 포유성능을 유지할 수 있는 것이 바람직 하기 때문에 표 1에서 보는 고화체가 겪게 되는 여러가지 조건을 가정하여서 각종 건전성 평가 시험이 실시되고 있다.

II. 시험 방법

원자력 발전소에서 발생되는 중·저준위 방사성 폐기물중 비가연성 잡고체 폐기물과 물리,화학적으로 유사한 비 방사성 혼합폐기물을 이용하여 유리화 시험을 실시하였다. 환경에 유해한 Spiking Material을 첨가한 모의폐기물을 주입하여 유리고화 설비를 이용, 용융 실험을 실시한 후 생성된 최종 폐기물(유리고화체)의 형태 및 특성을 평가하였다. 연소시험의 목표는 방사성 폐기물이나 유해폐기물을 열처리할 경우 배출되는 물질내에 포함된 산가스, 유해중금속, 방사성핵종등과 같은 유해물질의 농도가 법으로 정해진 규제치 이내에 있는지, 시스템의 허가 운전조건대로 운전되는지를 실증하고 주입폐기물의 처리능력을 확인하는데 있다.^[1,2] 각 단계별 시험은 대상 모의폐기물의 종류에 따라 세부시험으로 구분되는데 표 2에 각 시험단계별 세부 시험방법을 요약하였다

Table 1. 유리고화체의 시험항목



Table 2. Trial Burn Phase 1 단계 실험 방법

실험단계	폐기물조성 ⁽¹⁾ %	폐기물조성 ⁽¹⁾ kg	처리량 ⁽²⁾	Spike물질 ⁽³⁾	소요시간 ⁽⁴⁾
가연성	PE:40.6%)	13		CoO:2420g CsCl:1735g	
	PVC : 15.6%	5	192kg	PbO:500g	17시간30분
	종이,천 : 43.8%	14.1		HgCl ₂ :500g CdO:500g	
비가연성	철 : 2.6%	10		CoO:968g	
	콘크리트:7.7%	10		CsCl:694g	
	공기필터 :20.5%	40	360kg ⁽⁵⁾	PbO:1000g	16시간
	유리:33.3%	65		HgCl ₂ :1000g	
	모래,흙:35.9%	70		CdO:200g	
수지고화	시멘트:65.6%	207		CoO:968g	
	물:15.0%	47		CsCl:694g	
	수지:19.4%	61	600kg ⁽⁶⁾	PbO:200g HgCl ₂ :200g	12시간
				CdO:200g	

주) (1) 드럼 기준으로 철제 드럼무게는 제외

(2) Pre-Charge Material은 제외, (3) 각 실험에 주입된 총량

(4) Full Scale Pool 형성 뒤 최초 Feeding부터 최종 Tapping 종료시점까지 시간임

(5) 첨가제 120kg 포함

(6) 첨가제 240kg 포함

III. 시험결과 및 분석

전기아크 방식의 용융고화장치를 이용하여 표 2와 같은 조성을 갖는 폐기물을 용융 처리하여 제조한 비방사성 고온 고화체를 대상으로 특성분석을 실시하였다. 분석항목은 다음과 같다.

- 비중 (밀도)
- 미세경도
- XRD 분석
- 열특성분석 (열팽창계수)
- EPMA 분석 (주사현미경 사진 및 성분분석)

1. 밀도 측정

고화체의 밀도는 비중병을 이용하여 측정하였다. 우선 비중병의 체적을 중류수로 측정한 다음에 일정량의 시료를 비중병에 넣고 거기에 중류수를 넣어서 부피를 측정하고, 시료의 체적은 비중병의 체적에서 중류수의 체적을 빼서 구한다. 시료의 비중 (밀도)은 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$d_s = \frac{(W_s - W)}{V - \frac{(W_m - W_s)}{d_w}} \quad (1)$$

단, $V = (W_w - W)/d_w$

여기서 W_s : 비중병에 시료를 넣었을 때의 질량

W : 빈 비중병의 질량

W_m : 시료를 넣은 비중병에 중류수를 가득 채웠을 때의 질량

W_w : 시료를 넣지 않은 비중병에 중류수를 가득 채웠을 때의 질량

d_w : 물의 밀도

d_s : 시료의 밀도

V : 비중병의 체적

상기 방법에 따른 비방사성 고온고화체의 밀도 측정 결과는 표 2와 같다. 밀도는 가연성 폐기물을 용융처리한 실험 (Ph1-1)에서 채취한 시료 1S-C09가 약 2.95로 상당히 높게 나왔으며, 비가연성 폐기물 (Ph1-3)을 처리한 1S-N01, N02가 상대적으로 낮은 밀도를 보였다. 1S-C09를 제외한 시료들은 고온고화체가 통상적으로 갖는 밀도와 비슷하였다.

Table 3. 비방사성 고온고화체의 밀도 측정 결과

시료 번호	밀도, g/cm ³	비 고
1S-N01	2.590	비가연성 폐기물
1S-N02	2.422	비가연성 폐기물
1S-R01	2.690	고화수지 폐기물
1S-C09	2.952	가연성 폐기물

2. 미세경도 측정

집중된 외부의 기계적인 하중에 대한 대상물질의 강도를 나타내는 고화체의 미세경도는 Vickers Microhardness 측정계 (CLARK Co., Model MHT 1 Knoop Indentor)로써 측정하였는데 그 결과를 표 4와 그림 1에 나타내었다. Vickers 미세경도계는 첨단각도가 136°인 등변의 피라미드형 다이아몬드로 대상물질에 힘을 가했을 때 나타나는 놀린 자국의 대각선 길이로 부터 다음과 같은 식을 이용하여 미세경도를 구하는 장치이다. 고온고화체의 미세경도 측정시에는 indenter가 누르는 하중은 300 g, indenter와 시편의 접촉시간은 10초로 하였다.

$$— \quad (2)$$

여기서 H_v : Vickers hardness number [kg_f/mm^2]

P : Applied load [g]

d : Diagonal of indentation [μm]

Table 4. 비방사성 고온고화체의 미세경도 측정 결과

시료 번호	미세경도, GPa	비고
1S-N01	5.53	-
1S-N02	5.48	-
1S-R01	5.60	-
1S-C09	5.83	-

고준위 폐기물의 유리고화용 매질로 사용되는 프랑스 R7T7 유리의 경도값은 9.1 GPa로, 미국 PNL 76-68 유리는 6.2 GPa의 경도값을 갖는 것으로 알려져 있는데 본 실험의 고온고화체는 표 4에 나타낸 것과 같이 5.48 ~ 5.83 GPa의 경도값을 보였다. 또한 시료별로 큰 차이는 보이지 않았으나 시료 1S-C09가 다른 고화체에 비해서는 약간 높은 값을 보였다. 시료별 최대 및 최저 미세경도값은 평균치와의 오차가 5% 범위 내에 존재하여 측정이 재현성과 정확성을 가짐을 알 수 있었다.

3. XRD 분석 결과

용융 고화체의 결정상 구조는 X선 회절분석기 (X-ray Diffractometer, XRD)를 사용하여 분석하였다. Monolithic 판상 고화체 시편의 XRD 분석에 사용된 기기는 일본 Rigaku사의 제품으로서 분석시험은 Cu/a 표직을 이용하여 조사각도 20~80°, 조사속도 0.25°/분으로 실시하였다. XRD 분석 결과는 그림 2에 나타내었는데 시료 1S-N01을 제외하고는 결정상이 존재함을 나타내는 특정 피크가 없이 완만한 곡선형태를 보이는데 이는 유리와 같은 전형적인 무정질체 (amorphous material)가 보이는 특성곡선과 일치하므로 이들 고화체는 유리질을 형성하였다고 볼 수 있었다.

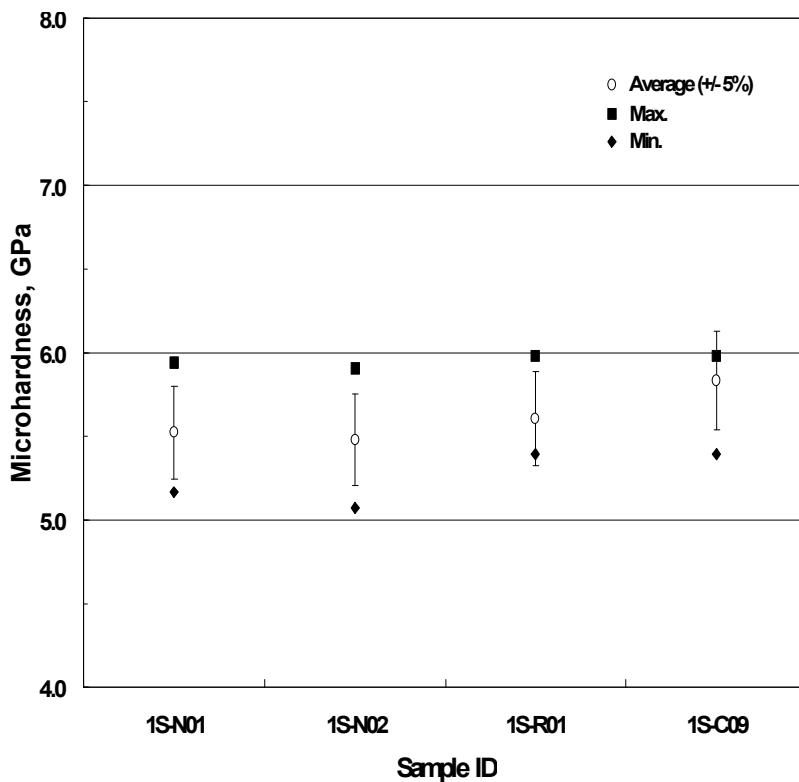


Fig. 1. 비방사성 고온고화체의 미세경도

. 시료 1S-N01은 피크 강도는 매우 낮아서 미량이지만 일부 결정상이 존재하였는데, 피크 해석 결과 이들은 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (Sodium silicate)와 $(\text{K Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ (Sanidine)로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

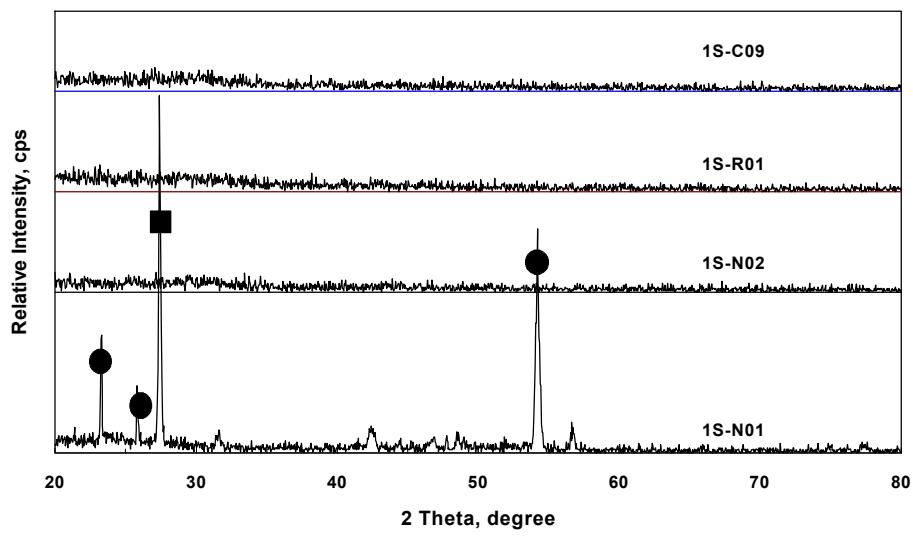


Fig. 2. 비방사성 고온고화체의 XRD 분석 결과

4. 열팽창특성 분석 결과

유리의 용융 및 성형시 냉각과정 또는 고준위 폐기물 유리고화체와 같이 장기보관시 방사성 핵종에 의한 발열현상이 있는 경우에는 유리체가 온도에 따라 어느 정도 팽창하는가 하는 문제가 품질보증 및 장기안전성 측면에서 중요하게 되는데 이는 열팽창계수를 측정, 비교함으로써 판단할 수 있다. 한 물질의 모든 구성요소는 상존하는 열에너지에 의해 진동된다. 온도가 상승함에 따라 열에너지가 증가하여 진동 폭이 커지는 결과를 초래하며 (불균일한) 결합력에 의해 연결된 두 원자들의 간격이 커진다. 즉 온도가 상승함에 따라 팽창이 일어나게 된다. 고체상태에서는 열에너지에 의한 진동이 강한 결합에 의해 제한을 받으나 액체상태에서는 제한이 적기 때문에 액체의 팽창계수는 크다. 이와 동일한 현상이 고상유리로부터 용융액으로의 전이과정에서도 예상되어지며 일반적으로 약 3배 증가한다. 열팽창특성은 다음 식과 같이 평균 선팽창계수 α 혹은 평균 체적팽창계수 β 로 표시되며 보통 $\beta = 3\alpha$ 의 관계를 갖는다.

$$\alpha_{AT} = (1/\ell_0) \cdot (\Delta\ell / \Delta T) \quad \text{혹은} \quad (3)$$

$$\beta_{AT} = (1/v_0) \cdot (\Delta v / \Delta T) \quad (4)$$

본 실험에서는 TMA (ThermoMechanical Analyzer, Seiko Instruments, Inc., Model TMA-SS 6300) 기기를 이용하여 고온고화체의 열팽창계수를 측정하였다. 시료 1S-N01에 대한 측정결과를 그림 3에 도시하였는데 이로부터 구한 열팽창계수 값은 저온영역(~695°C)에서는 $3.24 \times 10^{-6}/\text{°C}$, 고온영역(740~775°C)에서는 $1.77 \times 10^{-5}/\text{°C}$ 정도로 대부분의 유리매질들의 값과 비슷하였다. 저온역과 고온역이 만나는 부분의 온도가 보통 유리 전이온도로 규정되는데 본 고온고화체의 경우 약 728°C로서 다른 유리매질들에 비해 약간 높은 편이었다. 시료 1S-C09는 저온영역(~735°C)에서는 $2.81 \times 10^{-6}/\text{°C}$, 고온영역(778~803°C)에서는 $1.83 \times 10^{-5}/\text{°C}$ 정도의 열팽창계수값을 가졌고 전이온도는 약 765°C로 측정되었다.

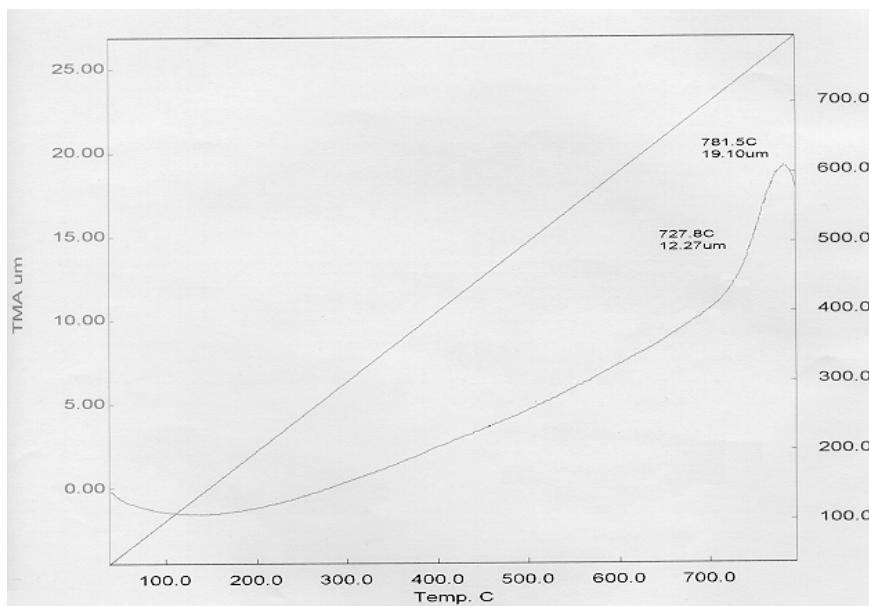
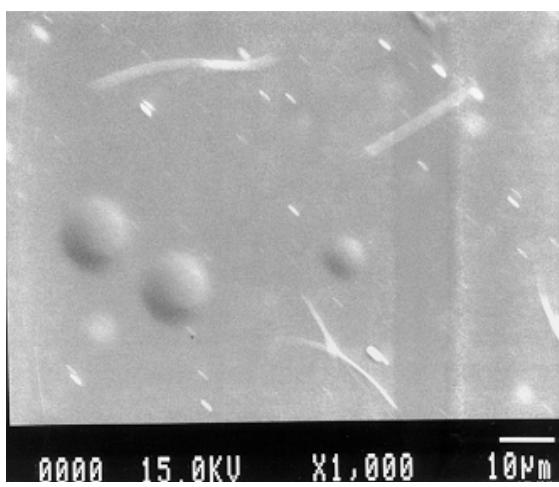


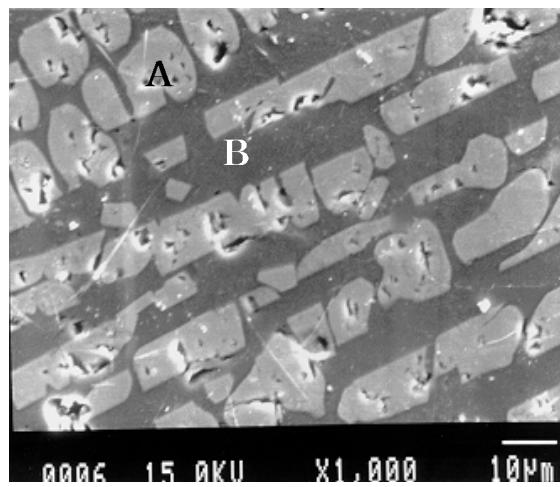
Fig. 3. 비방사성 고온고화체 (1S-N01)의 열팽창특성 측정 결과

5. 미세구조 및 성분분석

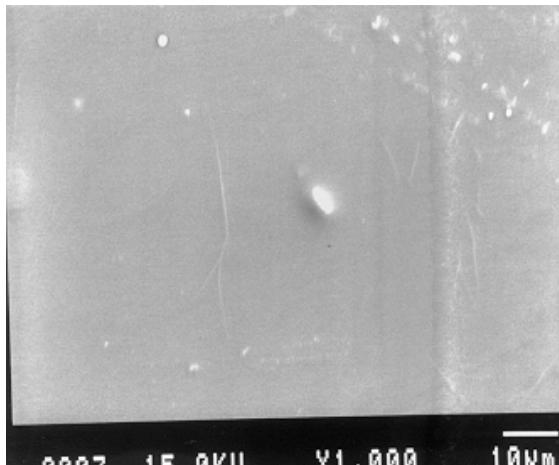
주사현미경 (SEM)을 이용한 고화체 시편의 미세구조 관찰과 성분분석을 위해 EPMA (Electron Probe Micro X-Ray Analyzer, 일본 JEOL의 Model JXA-8600) 분석을 실시하였다. 침출시험을 실시하기 전의 판상 시료와 PCT-7일 침출시험 후의 분말 시료를 분석 대상으로 하였는데 SEM 사진 촬영 결과를 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 침출시험 전의 판상시료의 경우 시료 1S-N01을 제외하고는 특이한 점이 관찰되지 않았고 전체적으로 기공을 거의 관찰할 수 없는 균질한 고화체가 형성되었음을 알 수 있다. 1S-R01과 1S-N02에서 보이는 둥근 돌출부는 SEM측정시 시료가 전도성을 띠도록 표면에 coating을 하는 전처리 과정 중에 생긴 것이다. 한편 시료 1S-N01은 하얀 띠 모양 (A로 표기된 곳)이 검은 바탕 (B로 표기된 곳) 위에 배열된 구조를 하고 있는데 이는 XRD 분석시에 나타난 결정상의 존재, 다른 시료에 비해 상대적으로 낮은 압축강도와 관련이 있는 것으로 생각된다. 비결정성 유리질과 결정상 간의 계면 이질성으로 인한 불연속성의 존재가 확인되었다. 이로 인해 파괴지연이 되지 못하여 압축강도가 낮아 질것으로 보인다. 또한 검은 부분에서는 볼 수 없는 미세한 기공들이 하얀 부분에 많이 존재하는 것으로 보아 이 부분이 약간 무른 상태로 판단된다. PCT-7일 침출시험 후 분말시료의 경우에도 비슷한 경향을 나타내었다



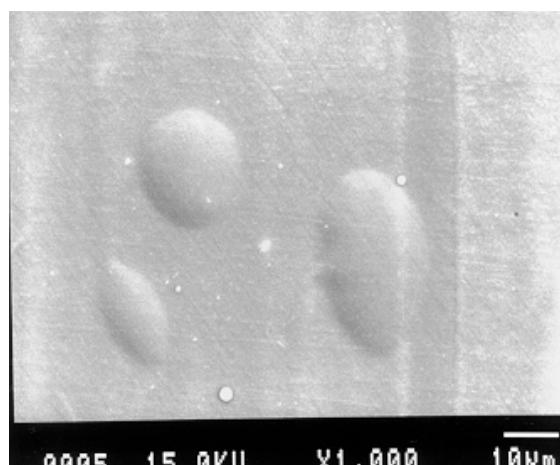
A) 1S-R01



B) 1S-N01



C) 1S-N02



D) 1S-C09

Fig 4. 침출시험 실시 전의 비방사성 고온고화체 SEM 사진 (판상시료)

시료 1S-N01을 제외한 시료들은 침출시험 후에도 표면이 매끈하며 형태를 그대로 유지하여 상태가 비교적 깨끗하였으나 시료 1S-N01은 표면에 굴곡이 많았고 덩어리 형태의 물질이 다른 시료에 비해 비교적 많이 보였다. 표 5와 6에 EPMA에 의한 고온고화체 성분 분석 결과를 나타내었다. 시료 1S-N01은 전체적으로 다른 시료와 상이한 조성을 나타내었다. N02, C09 및 R01은 Si, Ca, Al, Fe 및 Mg의 조성이 비슷하고 알칼리 금속족 원소(Na, K)만 N02가 약 2wt% 정도 높을 뿐이었다. N01은 다른 시료에 비해 Si의 함량이 높고 그 차이정도 만큼 Ca의 함량이 낮았다. 이와 같이 유리구조 형성제 (glass network former)인 Si는 용융온도가 높고, Ca는 유리의 내구성을 높이는 동시에 용체의 용융온도를 낮추는 목적으로 투입하는 물질인 것을 고려하면 N01 시료는

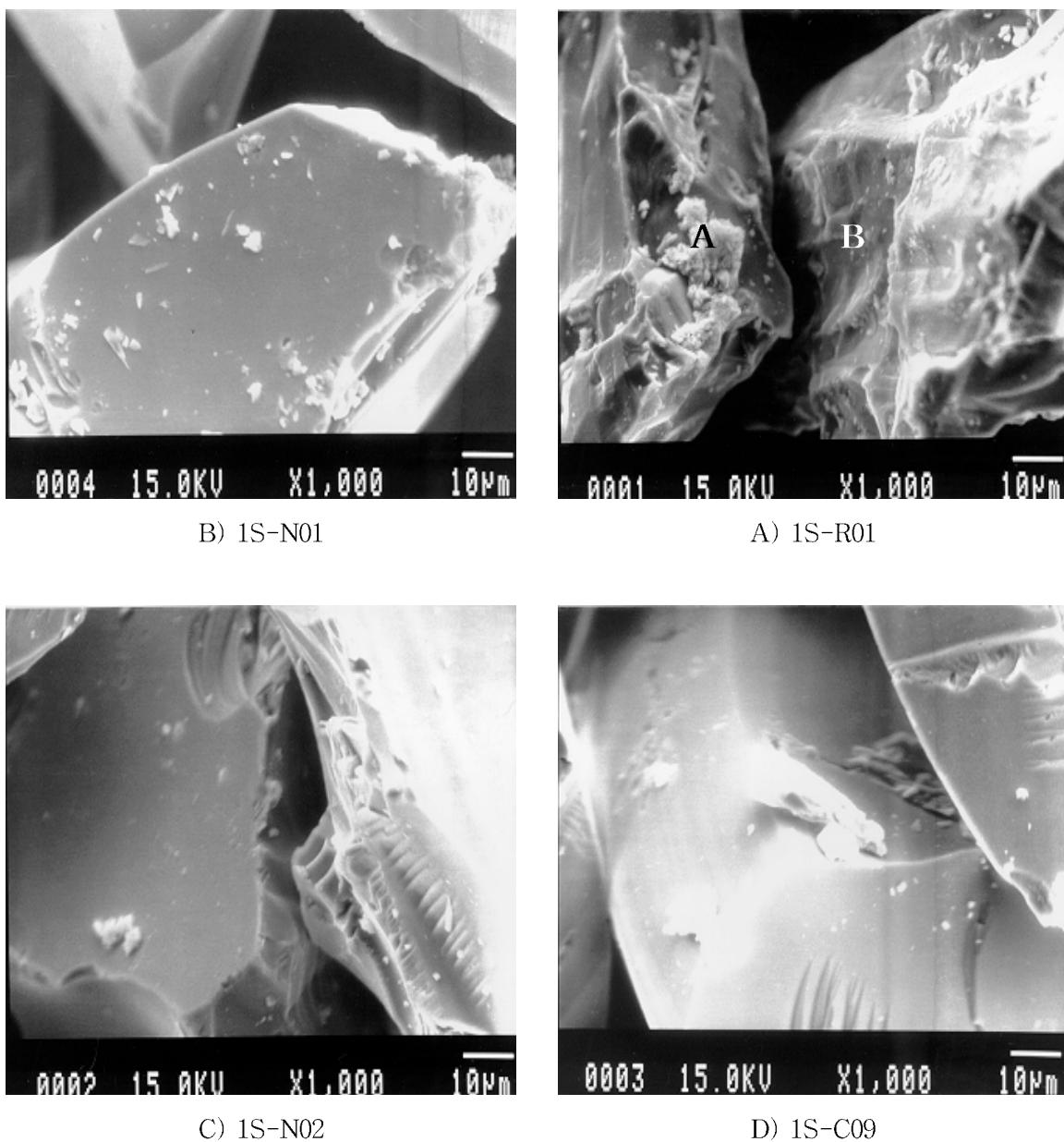


Fig 5. PCT-7일 침출시험 후의 비방사성 고온고화체 SEM 사진 (분말시료)

균질유리를 형성시킬 수 있는 조성 조정에 실패한 것으로 볼 수 있다. N01의 경우 하얀색의 A부분과 검은색의 B부분을 분리하여 조성을 분석한 결과를 보면 B부분이 상대적으로 Si 함량이 높고 Ca 함량이 매우 적어서 하얀 부분보다 단단한 경질체가 형성되었음을 알 수 있다. 이는 하얀부분에 미세 기공이 많이 존재하는 관찰 결과와도 일치하는 결과이다. PCT-7일 침출시험후의 시편의 경우 N01 시료에서 덩어리진 부스러기 형태로 존재하는 그림 5의 A부분이 침출시험 전의 하얀부분(그림 4의 A부분)의 조성과 거의 일치하므로 같은 부분으로 볼 수 있다.

Table 5. 침출시험 실시 전의 비방사성 고온고화체 표면조성 분석결과

	N01			N02	C09	R01
	전체	하얀곳(A)	검은곳(B)			
Na	4.86	0.30	5.48	4.21	2.08	2.48
K	2.88	0	3.76	1.56	2.13	1.73
Si	47.65	40.04	57.52	35.89	35.24	36.34
Al	8.88	0	18.50	6.12	7.23	7.51
Fe	0	0	0	1.49	1.87	1.92
Ti	0.31	0	0.58	0.80	0.57	0
Mg	1.19	0	3.41	1.79	2.11	1.76
Ca	34.22	58.94	8.62	46.55	46.5	48.25

Table 6. PCT-7일 침출시험 후의 비방사성 고온고화체 표면조성 분석결과

	N01 (PCT33)			N02	C09	R01
	전체	하얀곳(A)	검은곳(B)	(PCT33)	(PCT33)	(PCT33)
Na	5.26	2.64	3.83	5.13	2.35	2.14
K	2.30	2.04	5.05	1.54	2.53	1.82
Si	44.64	44.05	59.13	32.83	32.38	32.91
Al	10.29	9.41	21.01	5.11	10.42	7.63
Fe	0	0	0.37	0.98	0.94	1.89
Ti	0.39	0	0.36	0.66	0.47	0.59
Mg	1.47	1.29	2.01	2.39	1.22	2.18
Ca	32.68	40.57	7.95	49.18	48.18	48.05

IV. 결론

XRD 분석 결과 시료 1S-N01을 제외하고는 결정상이 존해함을 나타내는 특정 피크가 없이 완만한 곡선 형태를 보이는데 이는 유리화 같은 정형적임 무정질체(Amorphous material)가 보이는 특성곡선과 일치하므로 이를 고화체는 유리질을 형성하였다고 볼 수 있다. 시료 1S-N01은 피크 강도는 매우 낮아서 미량이지만 일부 결정상이 존재하였는데, 피크 해석결과 이들은 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (Sodium silicate)와 $(\text{K Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ (Sanidine)로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 균질한 유리고화체를 형성하지 못한 시료 1S-N01은 전체적으로 다른 시료와 상이하게 나타났다. 이는 추후 실시된 침출시험에서도 같은 결과를 나타낼 것으로 보인다. 시험과정에서 다른 단계의 시험보다 많은 양의 비가연성의 주성분인 시멘트와 모래를 투입하였으며 이는 SiO_2 의 함량을 높이는 결과를 초래하였다. 다른 시료에 비해 Si의 함량이 높고 그 차이정도 만큼 Ca의 함량이 낮음을 의미하며 이로 인해 원활한 Tapping이 수행되지 못했다. 이와 같이 유리구조 형성제 (glass network former)인 Si는 용융온도가 높고, Ca는 유리의 내구성을 높이는 동시에 용체의 용융온도를 낮추는 목적으로 투입하는 물질인 것을 고려하면 N01 시료는 균질유리를 형성시킬 수 있는 조성 조절 즉, 충분한 염기도 조절이 이루어지지 않았음을 의미한다. 일반적으로 용융슬래그의 점성도가 낮으면 용융물의 대류가 양호해지고 슬래그의 혼합 및 열전도가 용이해지며 전기전도도가 향상된다. 산화물과 규화물의 상대적인 비(CaO/SiO_2)로 표시되는 염기도(Basicity)는 슬래그 용융작업시 여러 가지 중요성을 갖고 있다. 저온영역에서의 열팽창계수 $\sim 10^{-6}/\text{°C}$ 의 결과를 얻었다. 표본 선정 및 채취와 측정상의 어려움을 고려하면 제조된 유리고화체의 밀도, 미세경도, 열팽창 특성 등으로 보아 외국의 고온 고화체와 비교하여 화학적 내구성이 비슷하거나 좀더 우수한 결과를 나타내어 유리고화시험 연구 설비가 중·저준위 폐기물 고화장치로서 적합하다고 판단된다.

V. 참고문헌

1. USEPA, "Operation Parameters for Hazardous Waste Combustion Devices" USEPA, Office of Research and Development, Cincinnati, OH 45268 (1993)
2. NTW, "Demonstration Testing for Mixed Waste Thermal Treatment Technologies", Interim Final Report, Sponsored through Interagency Agreement Between EPA and DOE, Energy and Environmental Research Corporation, 18 Mason, Irvine (1997).