



KR9800046

방사성 핵종 및 유해중금속 함유 유리고화체의 침출특성 평가 및 침출기전에 관한 연구

A Study on Leaching Characteristics and Mechanism of Surrogated
Nuclides and Hazardous Heavy Metals in Vitrified Waste Forms

서용철, 유종익, 이규성

Yong-Chil Seo, Jong-Ik Yoo, Kyu-Seong Lee

연세대학교

Yonsei University

요 약

모의 저준위 방사성폐기물의 소각재와 유해폐기물 소각재를 대상으로 소각재의 함량을 20, 40, 60, 80 wt.%로 변화시키면서 R7T7유리매질을 이용하여 고온유리고화체를 제조하여 ISO 제안법과 MCC-4S 저유속 침출시험법을 사용하여 침출고려인자 조사 및 침출기전에 대해 알아보았다. 고온유리 고화체의 경우 초기에 나타나는 Wash-off나 화학반응 속도론에 의한 침출은 거의 나타나지 않았으며 확산 및 부식/용해 등에 의한 침출이 지배적이었다. 이러한 침출기전은 금속별로 다르게 나타났으며 Strontium, Chromium, Cadmium은 부식 및 용해에 의한 침출이 주요 기전으로 나타났고 Boron, Silicon, Cobalt의 경우에는 확산이 주요 침출기전으로 확인되었다. 또한 일부 결정층이 형성되는 현상도 침출속도를 늦추는 요인으로 작용되는 것으로 판단되었다.

1. 서론

연구소, 핵연료주기시설, 방사성동위원소의 생산 및 이용기관 등에서 발생하는 저준위 방사성폐기물은 폐필터, 폐이온교환수지, 폐액증발기의 농축폐액 및 잡고체(방사선 작업자들의 작업복 및 휴지)등의 형태로 발생되고 있는데, 잡고체중 약 80% 가량이 가연성

폐기물로 구성되어 있다^{1),2)}. 저준위 가연성 잡고체 폐기물의 처리를 위해서는 무해화, 안정화, 감용화 효과를 높이며 폐기물의 수송 및 조작시 취급의 용이성을 위해 소각이 필요한 실정이다³⁾. 그러나 소각시 폐기물의 무게와 부피는 감소하므로 방사성폐기물내에 존재하는 방사성 핵종은 농축되어 핵종의 비방사능은 증가하게 된다⁴⁾. 따라서 소각재를 별도의 처리없이 처분(매립)할 경우 이로 인한 환경오염이 예상되므로 이를 방지하기 위해 소각재의 화학적인 안정화 및 물리적인 고립화가 필요하다. 고화방법은 크게 고온고화, 저온고화로 나뉘어진다⁴⁾. 고온고화(유리고화)의 경우 저온고화인 시멘트고화에 비해 내마모성이 우수하며^{5),6)} 내침출성의 경우 금속간 다소 차이가 있으나 일반적으로 약 200배 가량 높다⁷⁾. 이러한 고화체에 대해 방사성 핵종 및 유해중금속 등의 침출특성을 평가하는데 침출시험법은 크게 정적침출시험법과 동적침출시험법으로 나뉘어진다. 정적침출시험법으로는 MCC-1P, MCC-2P, PCT가 있고 동적침출시험법으로는 MCC-4S, MCC-5S, ANS 제안법, ISO 제안법 등이 있다.

고화체에서의 침출 Mechanism은 초기에 빠르게 나타나는 Wash-off와 계면에서 화학반응 속도론, 고화체 내부 및 표면 결정층에서의 확산이론, 고화체 자체가 부식되는 용해이론 등이 있을수 있다⁸⁾. 이러한 고화체의 침출기전은 고화매질과 침출되는 성분에 따라 각각 다르게 나타난다.

본 논문에서는 원전에서 발생하는 모의 저준위 방사성폐기물의 소각재와 유해폐기물 소각재를 이용한 고온유리고화체에 대해 ISO 침출시험법⁹⁾과 MCC-4S 침출시험법¹⁰⁾을 이용하여 모의 핵종 및 유리성분의 침출거동을 평가하였고 결과로부터 침출기전을 개략적으로 관찰하였다.

2. 시편제조 및 실험방법

2.1 시편제조

2.1.1 대상 소각재 및 고화매질

대상소각재는 원전에서 발생하는 방사성폐기물을 소각한 후 남은 소각재를 모사한 것과 페인트 공장에서 발생하는 페페인트와 각종 유기용제 및 포장재 등을 소각한 후 발생하는 유해폐기물 소각재를 이용하였다. 실험목적상 소각재에 일부 성분을 첨가하였는데 모의 방사성폐기물 소각재에 대해서는 안전성과 유해성을 나타내는 지표인 핵종의 침출특성을 고찰하기 위해 비방사성인 모의핵종 Cobalt 및 Strontium을 분말형 산화물 형태로 각각 유리고화체의 0.2wt.%가 되도록 첨가하였다. 유해폐기물 소각재에 대해서는 이미 소각재내 중금속이 포함되어 있었으나 침출량을 높이기 위해 일부 중금속을 첨가하였

다. Table 1에는 소각재와 유리매질의 성분분석 결과를 나타냈으며 Table 2에는 유해 폐기물 소각재에 대해 고온유리 고화체 제조시 첨가된 중금속을 나타냈다.

Table 1. Chemical Constituents of Ashes and Solidified Matrices(unit : wt.%)

Element	Simulated RW Incinerator Ash	HW Incinerator Ash	R7T7 Glass
SiO ₂	7.66	51.63	54.94
B ₂ O ₃	0.14	0.00	16.94
Li ₂ O	0.00	0.02	2.39
Na ₂ O	1.74	0.93	11.90
CaO	43.22	16.23	4.88
Al ₂ O ₃	2.07	9.51	5.93
ZnO	1.82	0.69	3.02
TiO ₂	36.55	8.39	0.00
K ₂ O	0.88	0.77	0.00
Fe ₂ O ₃	0.82	5.94	0.00
MgO	3.71	4.36	0.00
PbO	0.33	1.53	0.00
Others	1.06	0.00	0.00
Sum	100.00	100.00	100.00

Table 2. Amount of Element in HW Incineration Ash(unit : mg/g dry ash)

Element	Amount of Spiked in HW Ash	Initial Amount in HW Ash	Total
As	2.52	-	2.52
Cd	2.77	-	2.77
Cr	1.72	1.1	2.82
Cu	2.88	1.9	4.78
Hg	3.03	-	3.03
Pb	3.09	13.0	16.09
Ni	2.34	0.1	2.44
Zn	2.54	5.1	7.64

2.1.2 고화체의 제조

모의방사성 폐기물 소각재와 유해폐기물 소각재에 대하여 고온유리고화체를 제조하였는데 소각재를 기준으로 20~80 wt.%의 일정한 비율에 따라 R7T7유리와 함께 분말형 산화물의 무기시료를 도가니에 넣고 잘 섞어 혼합한 후 1300℃로 준비되어 있는 전기로에서 2시간 반동안 용융시켰다. 용융액은 급냉으로 인한 균열을 방지하기 위하여 550℃에서 5시간동안 서냉시킨 후 실온으로 자연냉각되도록 하였다. 제조된 고온 유리고화체는 diamond saw를 이용하여 절단하였으며 절단시편의 표면가공을 위하여 #150, #400, #600, #1200의 사포로 순차적으로 가공하였고 직경 1 μ m 이하의 입자인 diamond paste로 최종 가공하였다. 가공된 시편의 표면에 묻어있는 미세분진을 제거하기 위하여 초음파로 1차 세척을 하였고 에탄올로 2차 세척한후 105℃에서 항량이 될 때까지 건조한 후 본 실험의 시편으로 사용하였다.

2.2 시험방법

고화체의 내침출성을 시험하기 위한 침출시험법 및 각각의 고려인자별 비교를 Table 3에 나타냈다.

본실험에서는 고온유리고화체에 대해 ISO 장기침출시험법과 MCC-4S 저유속 침출시험법을 이용하였다. 두 시험방법은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- ISO 침출시험법

대상고화체 : 모의 방사성폐기물 소각재를 이용한 고온유리고화체

침출액 : Distilled Deionized Water

시험온도 : 70℃

침출액 용량/시편의 표면적 : 0.1-0.2 m

시험기간 : 140일

- MCC-4S 침출시험법

대상고화체 : 유해폐기물 소각재를 이용한 고온유리고화체

침출액 : Distilled Deionized Water

침출액의 유속 : 0.01 mL/min

시험온도 : 70℃

침출액 용량/시료의 표면적 : 0.1m \pm 0.005

시험기간 : 229일

Table 3. Summary of Standard Leaching Test Methods

	동적 침출 시험						정적 침출 시험		
	IAEA 제안법	ISO 제안법	ANS 제안법	ALT	MCC-4S	MCC-5S	MCC-1P	PCT	
항 목	출액의 정기교환				저유속	Soxhlet법	침출액의 교환없음		
시 료	· 시멘트, 콘크리트, 아스팔트, 유리	· 유리, 세라믹, 유리 세라믹, 아스팔트, 시멘트, 콘크리트	· 저준위 폐기물 고화체	· 시멘트, 콘크리트, 유리	· 무기성 고화체 · 거대규모의 물리적 복합 고화체			유리 고화체 Powder (100-200 mesh)	
침출용기 (장 치)	불활성, 내방사선 재료	PTFE, PP, polymethyl pentene	불활성재료 (플라스틱, 유리, 스텐레스)	불활성재료	PTFE 또는 PFA teflon	PFA teflon (<100°C) PTFE teflon (>100°C)	PFA teflon	Stainless Steel and/or PFA teflon	
시 험 조 건	침출액	중류수 처분장의 물	탈염수 합성해수	탈염수	고순도물, 규산수, 염수, 처분장의 물			탈염수	
	시험 온도 (°C)	25±5	40, 70, 90	20-50	40, 70, 90	물의비점 40, 70, 90, 110, 150, 190	40, 70, 90	90±2	
	(침출액체적) / (시료표면적) 비	V/SA ≤ 10 cm	V/SA = 0.1-0.2 m	V/SA = 10±0.2 cm	SA/V = 0.0100 ± 0.0005mm ⁻¹	SA/V = 0.0100 ± 0.0005mm ⁻¹	SA/V ≤ 0.04mm ⁻¹	SA/V = 0.0100 ± 0.0005 mm ⁻¹	V = 10 × Sample Mass
	유속 및 교환 조건	-	-	-	-	유속 (cc/min) : 0.1, 0.01, 0.001	유속 (cc/min) : 1±0.2	-	-
	시험 시간 및 침출액의 교환 빈도	(교환속도) 제1주 : 매일 이후8주 : 1회/주 이후6개월 : 2회/년	(교환빈도) 1,3,7일간격 2주간 : 2회/주 3-6주 : 2회/주 이후:1회/월	(교환빈도) 5, 13, 24, 48, 72, 96, 120시	(교환빈도) 2, 5, 17시 이후는 11일까지 1회/일	(시험시간) 7, 14, 28, 56, 91, 182일 이후는 6개월간격	(시험시간) 3, 7, 14 일	(시험시간) 3, 7, 14, 28, 182일 이후는2개월간격	(시험시간) 7 days ± 3.4h

3. 침출기전

침출기전 평가를 위해 다음과 같은 두 가지 침출기전 평가방법을 이용하여 주요 침출기전을 평가해 보고자 한다. 첫번째는 표면에서의 Wash-off 및 반응에 의한 침출모델, 확산모델 그리고 용해(부식)모델 등을 모두 포함하는 개괄적 이론식에서 구한 기전상수 k값들을 비교하는 것으로써 주요 침출기전을 식 (1)로 나타낼수 있다.

$$F(t) = k_1(1 - e^{-k_2t}) + k_3t^{1/2} + k_4t \quad \text{---- (1)}$$

$F(t)$: 누적 침출량

$k_1(1 - e^{-k_2t})$: 고화체 표면과 용출액과의 접촉에 따른 표면현상에 의한 침출량

$k_3t^{1/2}$: 공극물질내의 확산에 의한 침출량

k_4t : 부식 또는 고화체의 용해 등의 화학반응에 의한 침출량

두번째는 확산모델을 주요 판정기준 모델로 가정하여 구한 누적침출량과 침출기간을 로그-로그 도시하여 기울기를 해석함으로써 침출기전을 평가할 수 있다¹¹⁾.

침출시험이 진행되는 i 기간동안의 침출량 B_i 는 다음과 같다.

$$B_i = \frac{C_i \times V_i}{1000 \times A} \quad \text{----- (2)}$$

B_i : i 기간의 침출량, mg/m^2

C_i : i 기간째 고화체 성분의 농도, mg/L

V_i : 침출액의 용량, L

A : 고화체 시편의 표면적, m^2

누적침출량은 침출시간 $t_i^{1/2}$ 에 대하여 t_{i-1} 에서 t_i 에 이르는 침출량 B_i 로부터 계산될 수 있으며 각 i 기간들로부터 계산되어지는 누적침출량 $B_{t,i}$ 를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$B_{t,i} = B_i \times \frac{\sqrt{t_i}}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}}, \quad i = 1 \rightarrow N \quad \text{----- (3)}$$

$B_{t,i}$: i 기간까지의 누적침출량, mg/m^2

t_i : i 기간까지의 접촉시간, day

t_{i-1} : $i-1$ 기간까지의 접촉시간, day

식(3)에서 계산된 누적침출량 $B_{t,i}$ 를 침출시험 기간 t_i 에 대해 로그도시한 후 기울기를 측정하여 다음의 Table 4와 같은 기준을 이용하여 침출기전을 평가할 수 있다.

Table 4. Criteria for Dominant Leach Mechanism from Meaning of Slope

Range	Slope		
	<0.4	0.4~0.6	>0.6
Mechanism	Wash-off	Diffusion	Dissolution

4. 결과 및 고찰

4.1 고온 유리고화체의 침출특성 비교

4.1.1 성분별 침출특성

모의핵종인 Cobalt와 Strontium, 유해중금속인 Chromium과 Cadmium 그리고 유리성분인 Silicon과 Boron을 분석한 결과로 부터 얻어진 값을 이용하여 누적침출량을 계산하였다. 고화체에서 침출되는 각 성분별 침출정도를 비교하기 위해 동일한 시간이 지난후의 누적된 침출비를 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 모의 핵종인 Strontium의 침출비가 유리성분의 침출비와 비슷하게 나타났으며 Cobalt의 침출비가 가장 적게 나타났다. Silicon과 Boron의 시험방법에 있어서 침출액의 유속이 있는 MCC-4S 방법의 침출비가 다소 높게 나타남을 알수 있다.

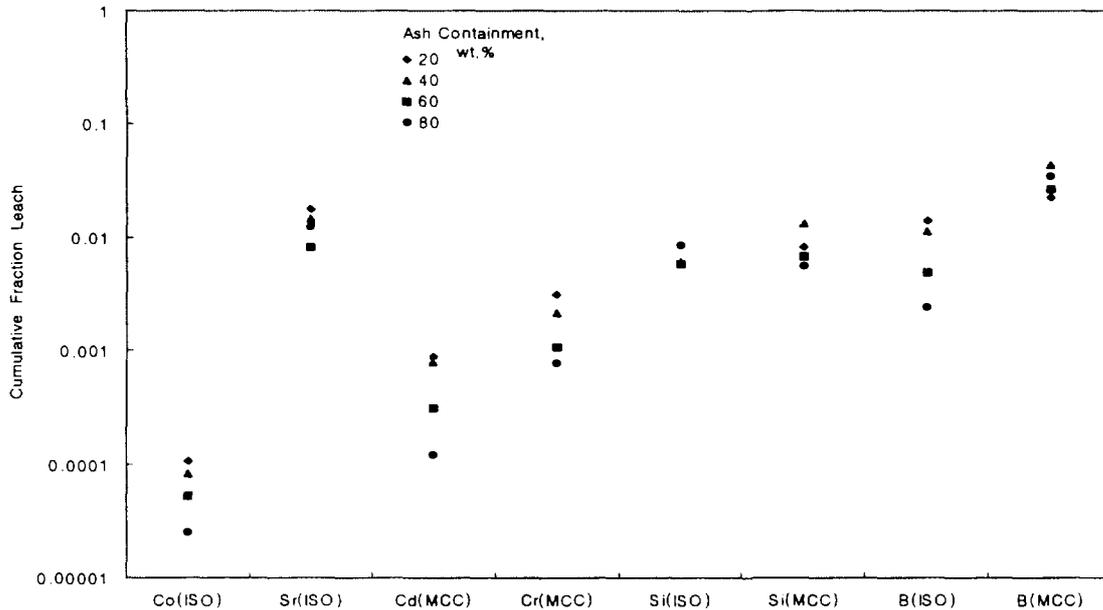


Fig. 1 Comparison of Leaching Fraction for each Element after 150 days of test

4.1.2 소각재 함량별 모의핵종 및 유해중금속의 침출특성

각 소각재 함량별 최고 침출비를 알아보기 위하여 Fig. 2~Fig. 4과 같이 나타냈다. 소각재 함량에 따라 Cobalt와 유해중금속의 경우에만 소각재의 함량이 많아질수록 줄어들었으나 다른 성분들에 있어서는 특별한 경향을 나타내지 않았다.

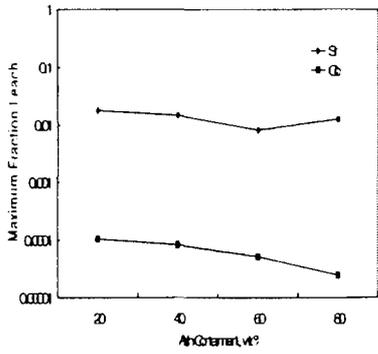


Fig. 2 Maximum Fraction Leached of Surrogated Cobalt and Strontium at Each Specimen

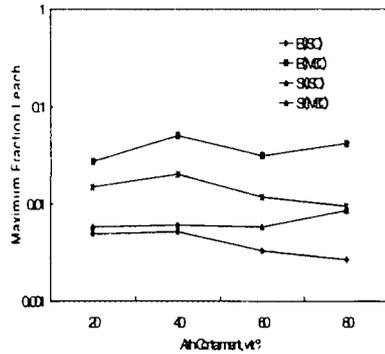


Fig. 3 Maximum Fraction Leached of Main Glass Components(B, Si) at Each Specimen

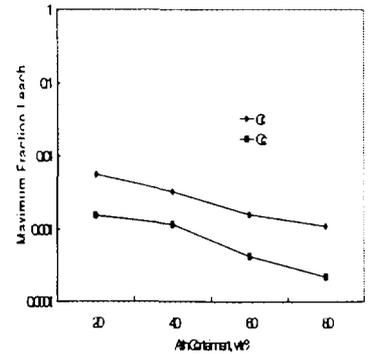


Fig. 4 Maximum Fraction Leached of Heavy Metals at Each Specimen

4.2 침출기전의 적용

Strontium의 침출기전을 평가하기 위해 누적된 침출비와 개괄적 이론식인 식(1)을 Sigma Plot으로 best-fit 하여 얻은 침출기전 상수 k_4 값들을 이용하여 Fig. 5에 나타내었

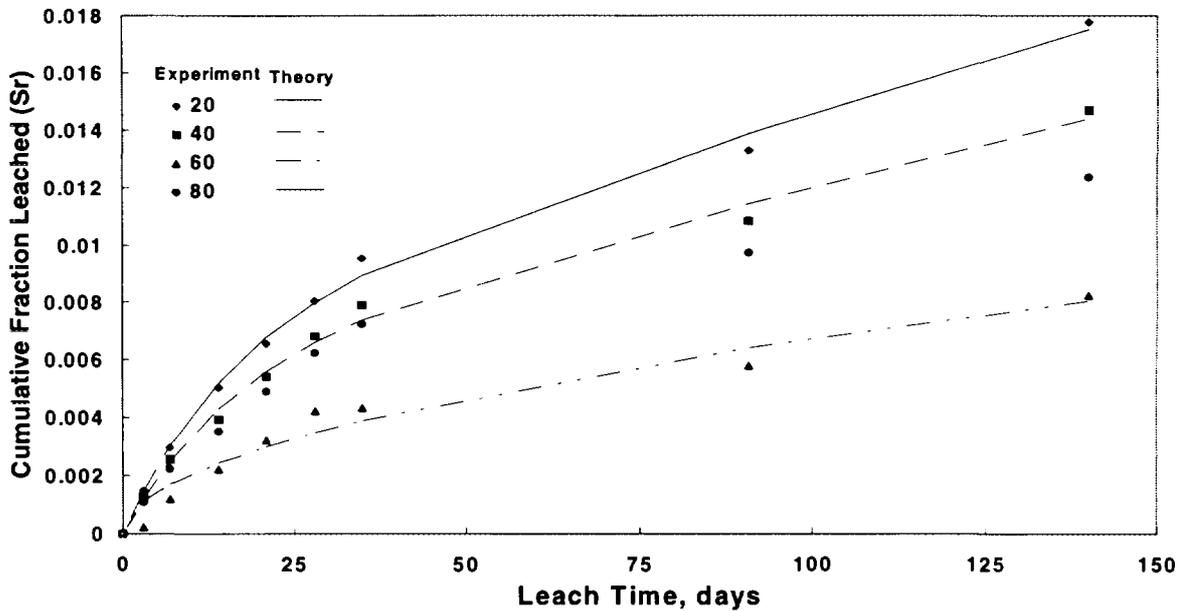


Fig. 5 A Typical Plot for the Comparison of Overall Model and Experimental Results

다. 여기서 소각재 함량 80wt.%인 시편을 제외하고 나머지 시편에서는 Table 5에 나타난 바와 같이 k_4 값에 지배를 받는 것을 알 수 있다. 즉, 소각재 함량 80wt.%인 시편만이 확

산에 의한 영향이 더 우세하며 다른 시편에서는 부식에 의한 침출이 더 지배적이라 할 수 있다. 또한 같은 실험 Data를 식 (3)으로 표현되는 침출기전에 적용하기위해 Log-Log Plot을 하여 Fig. 6과 같이 나타냈으며 각 시편에 대한 Slope는 Table 5에 나타내었다.

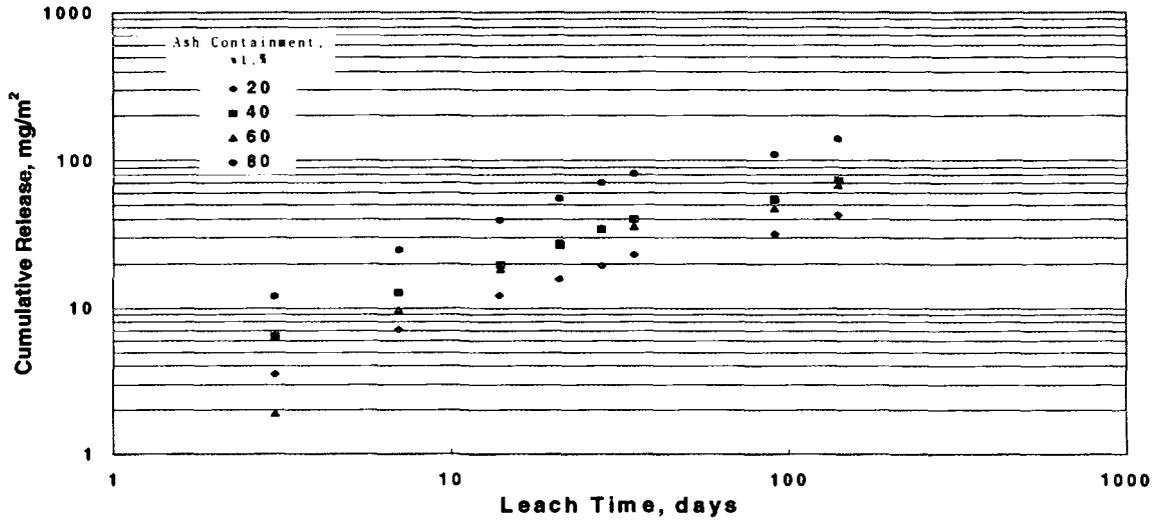


Fig. 6 Cumulative Release of Surrogated Strontium in ISO Leach Test at 70°C

Table 5. Comparison of k Values in Overall Model and Slope in Log-Log Plot for Surrogated Strontium

Ash Containment, wt.%	20	40	60	80
k1	7.15E-03	5.96E-03	-1.57E+03	-5.55E+00
k2	6.29E-02	6.26E-02	5.69E-02	7.34E-09
k3	3.79E-12	2.59E-12	4.52E-11	1.05E-03
k4	7.41E-05	6.04E-05	2.07E-04	6.02E-07
Dominant Mechanism by Eq.(1)	Dissolution	Dissolution	Dissolution	Diffusion
Slope	0.61	0.61	0.71	0.56
Dominant Mechanism by Logarithm Slope in Eq.(3)	Dissolution	Dissolution	Dissolution	Diffusion

Strontium의 침출기전은 식 (1)에 대해 소각재 함량 80wt.%인 시편을 제외한 그의 시편에서는 k₃와 k₄값의 차이가 크게 나타나므로 확산의 영향이 적은, 용해에 의해 침출이 진행되는 것으로 판단되었다. 그러나 용해가 다소 지배적이지만 확산의 영향도 존재하는 것을 알수 있었다. 또한 식 (3)에 의한 침출기전평가는 Table 4에 나타난 기준에 대해 평가한 결과 개괄적인 침출기전과 같은 결과를 나타냈다. 같은 방법으로 Cobalt와 유리성분(Silicon, Boron), 유해중금속(Chromium, Cadmium)에 대해서도 적용하였으며 그 결과

Table 6과 같이 나타났다. Table 6에 나타난 바와 같이 식 (1)에 의한 개괄적인 침출기전과 식 (3)에 의한 침출기전은 같은 결과를 나타냈다. 시편내 다소 차이가 있으나 일반적으로 Strontium은 확산의 영향을 다소 받는 용해가 주기기전이며 Chromium과 Cadmium은 용해(부식)이 주요 침출기전으로 나타났고 Cobalt, Silicon, Boron은 확산이 주요 침출기전으로 확인되었다.

소각재 함량 60wt.%인 시편에 대해 각 성분별로 시간에 따른 누적침출량을 Fig. 7~Fig. 8과 같이 나타났다. Strontium을 제외한 모든 성분들은 시간이 지남에 따라 침출비가 감소하였다. 이러한 성분별 침출비의 차이는 각 성분에 따라 침출이 진행이되면서 고화체 표면위에 새로운 층(Surface layer)을 형성하고 용해도에 의존하여 그후 다시 침출되는 것으로 판단된다¹²⁾. 그러나 좀더 정확한 판단을 위해서는 표면에 대한 재료학적 접근이 필요하다.

Table 6. Comparison of Dominant Mechanism by Overall Model and Slope in Log-Log Plot for each Element and Ash Content

Element	Ash Containment (wt.%)	Dominant Mechanism by Eq.(1)	Dominant Mechanism by Logarithm Slope in Eq.(3)/Slope
Strontium	20	Dissolution	Dissolution / 0.61
	40	Dissolution	Dissolution / 0.61
	60	Dissolution	Dissolution / 0.71
	80	Diffusion	Diffusion / 0.56
Cobalt	20	Diffusion	Diffusion / 0.54
	40	Diffusion	Diffusion / 0.54
	60	Diffusion	Diffusion / 0.41
	80	Dissolution	Dissolution / 0.87
Silicon	20	Diffusion	Diffusion / 0.57
	40	Diffusion	Diffusion / 0.53
	60	Diffusion	Diffusion / 0.57
	80	Diffusion	Diffusion / 0.56
Boron	20	Diffusion	Diffusion / 0.50
	40	Diffusion	Diffusion / 0.51
	60	Diffusion	Diffusion / 0.46
	80	Diffusion	Diffusion / 0.51
Chromium	20	Dissolution	Dissolution / 1.60
	40	Dissolution	Dissolution / 1.90
	60	Dissolution	Dissolution / 1.80
	80	Dissolution	Dissolution / 1.70
Cadmium	20	Dissolution	Dissolution / 0.80
	40	Dissolution	Dissolution / 1.20
	60	Dissolution	Dissolution / 1.30
	80	Dissolution	Dissolution / 1.00

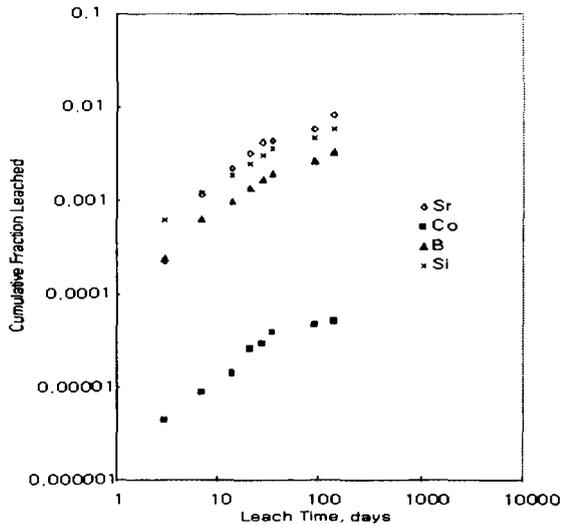


Fig. 7 Cumulative Fraction Leached of Elements in Vitrified Form with Ash Content 60wt.% by ISO Method

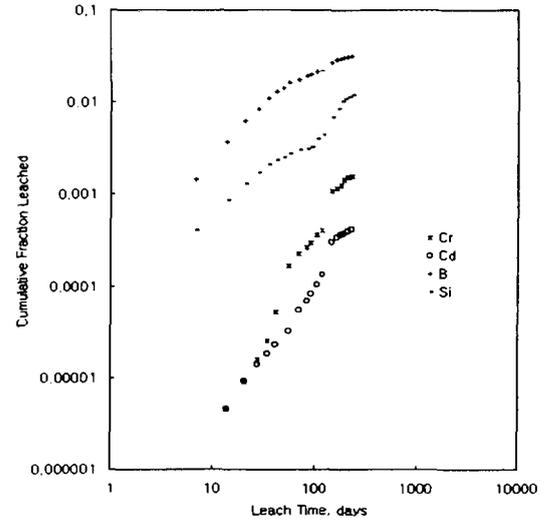


Fig. 8 Cumulative Fraction Leached of Elements in Vitrified Form with Ash Content 60 wt.% by MCC-4S

5. 결론

유해성 산업폐기물 소각재와 모의 방사성 폐기물 소각재를 이용하여 고온유리고화체를 제조하여 ISO 장기 침출시험과 MCC-4S저유속 침출시험을 실시하여 모의 핵종 및 유해중금속의 침출특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) ISO 장기 침출시험법이 MCC-4S 저유속 침출시험법보다 같은 성분에 대해 침출비가 더 낮게 나타났으며 침출인자 중 유속이 침출속도를 빠르게 하는 요인임을 확인 할 수 있었다.
- 2) 고온유리고화체의 침출기전은 시편내 함유된 소각재의 함량에 따라 차이가 있으나 특별한 경향을 나타내지는 않았다.
- 3) 개괄적인 침출기전을 확인한 결과 성분별 침출기전은 확산과 용해(부식)로 서로 다르게 나타났으며 로그-로그 도시한 후 기울기를 이용한 침출기전과 일치하였다.
- 4) 시간이 지남에 따라 침출속도가 늦어지는 현상은 용해도 및 표면의 결정층 형성과 이로부터 다시 확산되는 현상때문으로 판단되며 고화체 표면에 대해 구체적인 재료학적 분석이 더 필요하다고 본다.

사 사

본 연구는 '97 원자력 연구개발 사업 위탁연구과제로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 한국전력공사, "1991년도 원전 방사성폐기물 관리연보", 1991.
- 2) 박종길 외, "저준위 방사성폐기물 유리화시설 개념설계", 제 4회 방사선 안전관리 Workshop, p.227-247, 1995.
- 3) S.W. Long, "The Incineration of Low-Level Radioactive Waste", A Report for the Advisory Committee on Nuclear Waste, 1990.
- 4) 김준형 외, "방사성폐기물 처리기반 기술개발 - 방사성폐기물 감용고화 기술개발 (I)", KAERI-NEMAC/RR-159/95, 한국원자력연구소, p.128-129, 1995.
- 5) 김준형 외, "방사성폐기물 고화체의 특성평가기술", KAERI/RR-699/86, 한국에너지연구소, p.17-34, 1986.
- 6) 서용칠 외, "고온처리고화체의 특성평가", 연세대학교 환경과학기술연구소-수탁연구과제 결과보고서, 1996.
- 7) 서용칠 외, "소각재 및 고화체에서의 유해중금속의 침출특성", 한국폐기물학회, 1997.
- 8) Pierre Cote, "Contaminant Leaching from Cement-Based Waste Forms Under Acidic Conditions, McMaster Univ., 1986.
- 9) ISO 6961, "Long-term leach testing of solidified radioactive waste forms", International Standard Organization, 1982.
- 10) MCC-4S Low-Flow-Rate Leach Test Method, Material Characterization Center, 1983.
- 11) G. J. Groot, et al., "Determination of Leaching Characteristics of Waste Materials Leading to Environmental Product Certification", Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, 2nd Volume, STP 1123, T.M. Gilliam and C. C. Wiles, Eds., American Society for Testing and Materials, 1992.
- 12) Tsunetaka Banba 외, "The Leaching Behavior of a Glass Waste Form-Part II : The Leaching Mechanisms, Nuclear Technology, Vol. 70, 1985.