



KR0000028

KAERI/RR-1870/97

핵연료주기폐기물 소각/고화기술개발

Development of Thermal Conditioning Technology
for Alpha-Contaminated Wastes

고준위폐기물 고화기술개발(I)

Development of High-Level Waste Solidification
Technology (I)

연구기관
한국원자력연구소

과 학 기 술 부

31-11

핵연료주기폐기물 소각/고화기술개발

Development of Thermal Conditioning Technology
for Alpha-Contaminated Wastes

고준위폐기물 고화기술개발(I)

Development of High-Level Waste Solidification
Technology (I)

연구기관
한국원자력연구소

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부장관 귀하

본 보고서를 "핵연료주기폐기물 소각/고화기술개발" 과제의 "고준위 폐기물 고화기술개발" 연구의 제 1차 중간보고서로 제출합니다.

1999 년 2 월 일

주관 연구 기관 : 한 국 원 자 력 연 구 소

연구과제책임자 : 김 준 형

고준위폐기물 고화기술개발

분 야 책 임 자 : 김 환 영

연 구 원 : 김 인 태, 조 광 훈, 박 지 연
정 충 환, 오 석 진, 조 해 동
오 원 진, 김 준 형

요 약 문

I. 제 목

고준위폐기물 고화기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

사용후 핵연료를 그대로 처분하는 것보다는 처리하여 에너지원으로 재활용하고 이때 발생하는 방사능 준위가 높은 방사성 폐기물만 고화하여 처분하는 것이 처분장의 감용효과와 안전성을 더 높일 수 있다. 이와 같이 사용후 핵연료의 재활용시 발생하는 높은 방사선과 열을 내는 방사능의 준위가 매우 높은 고준위 방사성 폐기물은 안정성이 큰 매질로 고화 되어야 하므로 장기간에 걸쳐 기계적 특성이 변하지 않고, 내수성이 높은 고화매질을 개발하고 또한 폐기물을 매질 내에 균일하게 분포시키는 기술 및 내구성이 높은 설비의 개발 등을 포함한 고화기술의 개발은 고준위 폐기물의 관리에 필수적이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 핵연료주기 발생 폐기물의 특성 파악
 - 소내에서 발생 가능한 고준위 폐기물 발생량 및 특성 조사
2. 유리화 기술 개발
 - 실험실 규모 유리용융장치 제작
 - 유도 용융장치를 이용한 유리매질 용융특성 연구

3. 고준위 폐기물용 유리매질 개발 및 유리특성 시험평가방법 연구
 - 고준위폐기물용 붕규산유리 특성 및 물성시험법
 - HEPA 여과소재를 이용한 유리매질 제조법 및 매질특성 연구
4. 세라믹계 대체 고화매질 제조에 관한 기초 연구
 - 인공암석 고화기술 현황 파악
 - 자발착화연소법을 이용한 인공암석 전구체 제조연구

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

가. 핵연료주기 발생 폐기물의 특성 파악

- 1) 연계 핵연료 개발시 발생될 수 있는 고준위 폐기물
- 2) Fission-Moly 생산시 발생될 수 있는 고준위 폐기물
- 3) 사용후 핵연료 특성 파악시 발생되는 고준위 폐기물

나. 유리화 기술의 개발

고준위 폐기물을 고화하는 매질로서 현재 상용화되어 쓰이고 있는 것은 붕규산 유리이다. 따라서 본 과제에서도 붕규산 유리를 용융시켜 고준위 폐기물을 고정화할 수 있는 유리 용융장치인 고주파 유도 가열장치를 제작하여 모의 유리매질을 대상으로 유도가열 대상금속을 변화시키면서 기초 용융실험을 실시하였다.

다. 고준위 폐기물용 유리매질 개발 및 유리특성 평가방법 연구

유리의 특성과 각종 유리물성 시험법에 대한 조사, 유리고화체의 침출현상과 이를 해석하는 방법들의 검토, 국외의 붕규산 유리매질 조성을 파악하였다. 또한 원자력 시설에서 발생하는 사용후 HEPA 여과기의 여과매질은 주성분이 붕규산 유리로 되어 있어서

고준위 폐기물용 유리매질로 충분히 활용 가능하므로 첨가제의 종류와 양을 변화시키면서 유리체를 제조하고 PCT법에 의한 침출특성을 분석하였다.

라. 세라믹계 대체 고화매질 제조에 관한 기초 연구

유리는 인공적인 겔상의 매질이며, 유리고화 공정의 운전조건의 제한 때문에 장기간 물과 접촉할 때 유리성분이 미량씩 물 속으로 녹아 나와 방사성 물질도 함께 누설될 수 있는 위험성이 있다. 따라서 천연광물의 구성광물과 같게 합성한 인공암석으로 유리를 대체할 공정개발에 앞서 인공암석의 조성 및 제조방법 등을 살펴 보았다. 또한 자연 착화연소 방법에 의해 Perovskite 분말을 제조하고 특성분석을 실시하였다.

2. 활용에 대한 건의

본 과제에서 수행한 금년도 연구결과는 1차년도의 결과로서 아직 준비단계에 이르고 있다. 따라서 앞으로 수행할 연구방향을 찾기 위한 여러 기술의 평가를 실시하고, 최적의 방법으로 선택한 방식을 이용한 기초적인 실험결과가 도출되었다. 그리하여 앞으로 보다 구체적인 실험과 실험결과의 평가가 지속적으로 이루어져야 하며 동시에 고온 용융물의 특성파악을 위한 장비와 관련 기술의 확보도 수반되어야 할 것이다.

SUMMARY

I. Project Title

Development of High-Level Waste Solidification Technology

II. Objectives and Importance of the Project

Spent fuels would be reused as energy sources through proper processing rather than be disposed of directly. This would enhance volume reduction effect and disposal safety if we handle only high level radioactive wastes generated from spent fuel processing facilities. High-level waste, which is high in radioactivity and emits heat, should be stabilized with highly leach-resistant and thermally stable solidification agents. In this view point, it is necessary to develop solidification matrices which possess superior mechanical properties and high leach resistance for longer time. At the same time, development of solidification process which can manufacture homogeneous final waste forms and has higher durability (corrosion resistant) is required.

III. Scope and Contents of the Project

1. Characterization of radwastes arising from nuclear fuel cycle
 - Survey on the amount and characteristics of high-level wastes

that can be generated at KAERI site.

2. Development of vitrification technology
 - Manufacture of lab-scale vitrification unit
 - Study on the glass melting characteristics with high frequency induction melter and simulated waste glasses
3. Research on manufacture and assessment of borosilicate glass
 - Characteristics of and test methods for borosilicate glass
 - Manufacture and characterization of base-glasses made with used HEPA filter media and additives
4. Basic research on the fabrication of candidate ceramic matrices
 - State-of-the-art on the Synroc (Synthetic rock) solidification technology
 - Fabrication of Synroc precursor by self-sustaining combustion method and characterization

IV. Results and Proposal for Application

1. Research results
 - 1) Characterization of radwastes arising from nuclear fuel cycle
 - High-level wastes from DUPIC fuel cycle
 - High-level wastes from production of Fission-moly
 - High-level wastes from spent fuel analysis laboratory

2) Development of vitrification technology

- Borosilicate glass has been accepted as a good matrix for the solidification of high-level wastes and widely used. In this research a lab-scale high frequency induction melting unit with cold crucible was manufactured to handle simulated waste glass. Different amounts of titanium, stainless steel, and iron were added into the simulated glass powder to investigate their effects on the glass melting time.

3) Research on manufacture and assessment of borosilicate glass

- Survey on the glass characteristics, test methods, leaching phenomena and its interpretation, and compositions of borosilicate glasses for HLW vitrification was made.
- Matrices manufactured with used HEPA filter media and some additives were identified as amorphous borosilicate glasses by XRD analysis. Leach tests (PCT-B method) were conducted to see the applicability of fabricated matrices as vitrification agents. The optimal base-glass matrix will be determined after further experiments and analysis with more glasses.

4) Basic research on the fabrication of candidate ceramic matrix

- Synroc is considered as one of the most promising candidate waste forms for HLW solidification. The state-of-the-art on the synthesis of Synroc material was done.
- Perovskite, which is a component of Synroc, was fabricated by a self-sustaining combustion method. The synthesized powders showed different characteristics depending on the type, amount and composition of

combustion fuel used.

2. Proposal for application

Researches conducted in this year contains only the results of survey on and evaluation of various solidification processes and matrices. Continuous and sufficient supports are needed to establish HLW solidification techniques. These include through understanding of HLW wastes and glass structure, the characterization of waste glass and melt, quality control and assurance of the waste glass and vitrification process, and development of advanced solidification technologies including fabrication of Synroc.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	21
Chapter 2. Research Progress	23
§ 1. Characterization of high-level wastes generated from KAERI	23
§ 2. Development of vitrification process	48
§ 3. Fabrication and characterization of base glasses	65
§ 4. Assessment and basic research on candidate ceramic waste form (Synroc)	100
Chapter 3. Results and Proposal for Application.....	135
§ 1. Results	135
§ 2. Proposal for application	138
References	139

목 차

제 1 장	서 론	21
제 2 장	본 론	23
제 1 절	핵연료주기발생 폐기물	23
	1. 연계핵연료 개발시 발생하는 고준위폐기물.....	23
	2. Fission-Moly 생산시 발생하는 고준위폐기물...	40
	3. 사용후 핵연료 특성 파악시 발생폐기물	44
제 2 절	유리화 공정기술 개발	48
	1. 유도가열의 원리.....	48
	2. 유도가열 용융장치.....	58
	3. 유도가열 용융장치를 이용한 유리매질의 기초 용융실험	61
제 3 절	고준위 폐기물용 유리매질 개발 및 특성화연구.....	65
	1. 고준위폐기물의 유리고화기술.....	65
	2. 유리고화체의 침출특성 평가법	77
	3. HEPA 여과소재를 이용한 유리매질 제조연구...	89
제 4 절	세라믹계 대체고화매질 (인공암석) 제조에 대한 기초연구	100
	1. 인공암석 구성광물과 종류	100
	2. 인공암석 제조방법.....	107
	3. 실험방법	113
	4. 결과 및 고찰	118
	5. 결론	132

제 3 장	결론 및 건의사항	135
제 1 절	결 론	135
제 2 절	건의사항	138
참고문헌	139

그림 목 차

Figure 1-1. Schematic of stainless steel waste reservoir used at post-irradiation examination facility	47
Figure 2-1. Principles of induction heating	48
Figure 2-2. Hysteresis loop	49
Figure 2-3. Relationship between frequency and penetration depth	51
Figure 2-4. Heating of cylindrical metal body	53
Figure 2-5. Relationship between power generation and frequency for a cylindrical metal body.....	55
Figure 2-6. Relationship between critical frequency and diameter of specimen	56
Figure 2-7. Equivalent circuit for heating coil and specimen ...	57
Figure 2-8. Schematic of experimental induction melting unit ...	59
Figure 2-9. Effect of types and weight of metal ring on the glass melting time.....	63
Figure 2-10. Variation of glass melting time with plate power/weight of metal ring	63
Figure 3-1. Change of volume with temperature	65
Figure 3-2. Structure of borosilicate waste glass	75
Figure 3-3. Schematic diagram of leaching mechanisms of model I	81
Figure 3-4. Comparison of model calculation and experimental results for cumulative Cr release (MCC-4S leach test).....	85
Figure 3-5. Comparison of model calculation and experimental	

	results for cumulative Co release (ISO leach test)···	85
Figure 3-6.	XRD pattern of HEPA filter powder·····	93
Figure 3-7.	Melting temperatures of various base-glasses·····	96
Figure 3-8.	Viscosity of various base-glasses at 1,150°C ·····	97
Figure 3-9.	Densities of various base-glasses ·····	98
Figure 4-1.	Octahedral arrangement shown along the short unit cell edge of hollandite. The small octahedral tunnels of hollandite cannot accommodate simulated waste but the large tunnels incorporate Cs and Rb ·····	102
Figure 4-2.	Octahedral array and elemental partitioning in perovskite ·····	103
Figure 4-3.	HTB layer repeats and crystallochemical partitioning in zirconolite ·····	104
Figure 4-4.	Molecular structure of glycine (a), citric acid (b), and urea (c) ·····	111
Figure 4-5.	Flame temperature measured by 2 color optical pyrometry for the combustion of glycine/nitrate La(Sr)CrO ₃ precursors prepared at various G/N ratios ·····	113
Figure 4-6.	XRD patterns for La(Sr)CrO ₃ ash combusted under three glycine/ nitrate ratio·····	114
Figure 4-7.	Experimental procedures·····	117
Figure 4-8.	XRD patterns of as-synthesized CaTiO ₃ powders with various fuel types and compositions·····	121
Figure 4-9.	Scanning electron micrographs of the as-synthesized CaTiO ₃ powders with various fuel types and compositions ; (A) urea, (B) citric acid, (C) glycine and (D) mixture of urea and citric acid ·····	123

Figure 4-10. Transmission electron micrograph and SAD pattern of the combustion synthesized CaTiO_3 powder	124
Figure 4-11. EDS results of the combustion synthesized CaTiO_3 powder	125
Figure 4-12. XRD patterns of CaTiO_3 powders combusted under three glycine/ nitrate ratio ; (a) fuel lean, (b) stoichiometric and (c) fuel rich	127
Figure 4-13. DSC curve of CaCO_3 and TiO_2 mixture with temperature	129
Figure 4-14. Scanning electron micrographs of the as-synthesized CaTiO_3 powders using (A) solid state reaction and (B) combustion reaction.....	130
Figure 4-15. XRD patterns of as-synthesized $(\text{Sr,Ca})\text{TiO}_3$ powders with amounts of Sr addition	131

표 목 차

Table 1-1. Chemical states of radionuclides in spent fuel and estimation of their fractional release during OREOX process	24
Table 1-2. Nature of the ruthenium dioxide.....	31
Table 1-3. Ruthenium removal from calciner off-gas with Davison's silica gels	32
Table 1-4. Effect of column temperature on the sorption of ruthenium from calciner off-gas	33
Table 1-5. Ruthenium removal from calciner off-gas with HZO-1.....	33
Table 1-6. Ruthenium removal from calciner off-gas with zeolites.....	34
Table 1-7. Ruthenium removal from calciner off-gas with ferric oxide.....	36
Table 1-8. Effect of sorbent temperature on the sorption of ruthenium by ferric oxide	36
Table 1-9. Adsorption of RuO ₄ with various Alcoa alumina H-151.....	37
Table 1-10. Characteristics of Mo-99 according to the production methods	41
Table 1-11. Radioactive wastes generated from Fission-moly production.....	43
Table 1-12. Criticality of U-235	44
Table 1-13. Treatment of radioactive wastes generated from	

	Fission-moly production	44
Table 2-1.	Penetration depth to hot γ -iron with applied frequency	52
Table 2-2.	Target glass composition after melting	61
Table 2-3.	Chemicals and their weights used for melting experiment	61
Table 2-4.	Variation of melting time with type of metal ring ...	62
Table 3-1.	Glass property acceptability criteria for an 1150°C melter at PNL.....	67
Table 3-2.	Chemical compositions of various borosilicate glasses for the vitrification of HLWs.....	76
Table 3-3.	Comparison of various standard leach-test methods...	78
Table 3-4.	Comparison of PCT-A and PCT-B methods.....	79
Table 3-5.	Criteria for dominant leach mechanism from meaning of slope.....	82
Table 3-6.	Comparison of mechanism constants and mechanism slope for chromium and cobalt	84
Table 3-7.	HEPA filter composition at DWPF, Savannah River Laboratory	91
Table 3-8.	Chemical composition and physical property of HEPA filter media used for making base glasses	92
Table 3-9.	Chemical compositions of experimental base glasses incorporating HEPA media	94
Table 3-10.	Elemental mass fraction leached from base-glasses (PCT-B leach test)	99
Table 4-1.	Typical composition of Synroc	108
Table 4-2.	Effect of fuel types and compositions on the synthesis of CaTiO ₃ powder	120

제 1 장 서 론

국내에서는 1978년 고리 1호기가 상업발전을 시작한 이래 최근 영광 3,4호기가 준공되어 11기의 상업용 원자로가 가동 중에 있으며, 앞으로 7기의 원자로가 더 건설되어 2000년대 초반에는 18기의 상업용 원자로가 가동되고 약 1,600만 kW의 전력을 공급하게 된다. 따라서 원자력 발전의 증가에 따른 사용후 핵연료 및 방사성 폐기물 증가는 필연적이며, 이에 따라 사용후 핵연료와 방사성 폐기물의 안전한 관리, 재활용 처리 및 처분기술의 확보에 대한 필요성이 크게 증대되고 있다.

사용후핵연료의 재활용에 관련된 연구 (DUPIC, 균분리 및 소멸처리 연구, S/F시험 등)와 방사성 동위원소를 생산 (Fission Moly)하는 핵연료주기 시설에서 발생하는 고준위 방사성 폐기물과 악티나이드계 핵종에 오염되거나 이를 소량 함유한 준위가 낮은 TRU 및 혼성 (방사성 핵종 및 유해 화학물질 함유) 폐기물은 원전 운영 중에 나오는 저준위 폐기물에 비하여 발생량은 적지만 β 및 γ 붕괴에 따라 붕괴열을 발생하는 핵분열 생성물이 다량 들어 있을 뿐만 아니라, 장반감기의 악티나이드계의 핵종도 함유되어 있다. 따라서 이들의 처분시에는 관리기간이 길어야 하므로 처분장의 장기 건전성 확보를 위해 적절한 고화매질을 이용하여 안정한 형태로 고화 처리되어야 하며, 고화체내의 핵종에 의한 열발생율이 상당히 저감할 때까지 관리 가능한 상태로 임시저장고에서 냉각한 후, 적절한 지층 중에 처분하여 오랜기간 동안 인간 환경과의 격리를 필요로 하고 있다. 그러므로 고준위 방사성 폐기물을 가스 및 배합하는 전처리 기술과 적절한 고화매질을 이용하여 이들 폐기물을 건전성이 양호한 고화체로 제조하는 고화기술은 처분적지 선택과 더불어 고준위 방사성폐기물 관리에 있어서 중요한 과제 중의 하나로 사용후 핵연료 재활용기술과 연계하여 개발되어야 할 중요한 기술이다. 그리고 고화체의 장기건전성 평가기술도 개발하여 처분장의 안전성도 높여야 한다.

고준위 폐기물에 대한 고화기술은 1950년대 후반부터 연구가 수행되어 왔으며, 현재는 양호한 침출저항성, 방사성 안전성 및 다양한 핵종을 취급할 수 있다는 이점 등으로 공정이 비교적 단순한 붕규산유리 (borosilicate glass)를 이용한 공정이 일부 국가에서 이용되고 있다. 이와 함께 장기적인 안정성 측면에서 유리고화 기술을 대체할 인공암석 (Synroc ; Synthetic rock), 결정화 유리 (glass ceramics), tailored 세라믹스, 유리/금속 복합체 등과 같은 대체 고화매질 개발 및 고화체 제조 기술이 연구되고 있다^{0-1,2,3,4)}. 이 고화체들은 다량의 폐기물을 물리/화학적으로 안정하게 함유하여야 하며, 100만년 이상 외부변화에 의한 침식이 일어나지 않고 결정상으로 방사성 물질을 보유하여야 하며, 장기간에 걸쳐 방사성 충격에 견디고, 방사성 핵종의 누출이 검출한계 이하로 장기간 유지될 수 있어야 한다. 또한 고준위 폐기물의 고화기술 개발에는 적절한 고화매질의 개발뿐만 아니라 장단기 특성평가, 고화 공정장치 설계 및 운전기술에 관한 연구도 병행되어야 한다.

따라서 본 고준위 폐기물 고화처리 과제에서는 사용후 핵연료 관리, 연계핵연료 개발, 동위원소 생산 및 연구시에 발생하는 고준위 폐기물의 고화처리 공정의 설계 및 실증기술을 확보하고, 고건전성 유리매질 및 대체 고화매질 개발을 통해 처분안전성을 확보하여 최종적으로 고준위 고화기술의 자립을 목표로 설정하였다.

당해연도에는 소내에서 발생이 예상되는 고준위 폐기물의 양과 특성 조사, 유리 고화체 시편 제조를 위한 실험실적 용융장치의 제작 및 시운전, 유리 고화체의 특성 평가기술의 조사 및 폐여과소재를 이용한 유리매질의 제조와 특성시험, 대체 고화매질인 Synroc (인공암석)의 성분 제조 및 특성연구를 실시하였다.

제 2 장 본 론

제 1 절 핵연료주기 발생폐기물

1. 연계핵연료개발시 발생하는 고준위폐기물

경·중수로 연계핵연료 제조시 발생하는 방사성폐기물은 가압경수로에서 쓰인 사용후 핵연료를 고온에서 산화·환원시키는 과정 중에 생성되는 휘발성기체와 미세한 분말형태로 나타나게 되는데, 이들의 발생량 및 특성은 공정조건과 원료로 사용된 사용후핵연료 내에 들어 있는 핵분열핵종의 화학적 특성에 의해 결정된다. 그리고 경·중수로 연계핵연료 제조시 핵연료를 싸고 있던 피복관등이 고체폐기물로 발생될 수 있다.

또한 산화환원중 발생하는 휘발성 핵종의 포집 처리후 고체폐기물로 발생되는 포집매질이 고화대상 폐기물로 산정하는 것이 가능하다. 사용후 핵연료의 산화·환원중 발생하는 휘발성 핵종의 특성과 이들의 포집 기술현황은 다음과 같다¹⁻¹⁾.

가. 휘발성 핵종의 특성

1) 사용후핵연료내 핵분열 핵종의 화학적 특성

조사된 핵연료의 조성은 발전소에 장전된 초기 핵연료의 조성, 핵연료가 연소시에 노심에서 받는 중성자 스펙트럼, 연소시 핵연료가 발생한 열생성율(specific power or rate of heat generation), 원자로 내에서의 조사 기간, 그리고 사용후 핵연료 저장조에서의 냉각기간 등 여러 가지 요인들의 영향을 받아 아주 다양하고 복잡한 핵분열성 물질을 갖게 되어, 이들은 각 특성에 따라 여러가지로 분류되고 있다. 일반적으로 사

용후핵연료중 핵분열생성물은 다음의 네 가지로 분류되고 있다.

- 휘발성 핵분열 생성물 (Volatile fission products) : Kr, Xe, Br, I
- 금속상 침전물 (Metallic precipitates)
 - : Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te
- 산화물상 침전물 (Ceramic precipitated oxides)
 - : Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te
- 핵연료내 용해산화물 (Oxides dissolved in the fuel)
 - : Sr, Zr, Nb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm

이들 각 핵분열생성물이 중성자로 조사된 산화우라늄내에 존재할 수 있는 화학적 상태는 다성분, 복합상이므로 일목요연하게 설명할 수는 없으나 표 1-1에서와 같이 간략화시켜 나타내기도 한다.

Table 1-1. Chemical states of radionuclides in spent fuel and estimation of their fractional release during OREOX process

1 of 2

Residual elements	Chemical state in irradiated oxide fuel[1]	Chemical state of volatile species by AIROX	Thermal data (°C) ^[2]	Fractional release, %	Remarks
Xenon	E	Xe gas		100	
Neodymium	A	-			
Zirconium	B	-		10.0	
Molibdenum	G	-		~7.3	1750°C, H ₂
Cesium	D	Cs ₂ O Cs ₂ O ₂ Cs CsI CsBr	400 d 650 b 678 b 1280 b 1300 b	100	
Cerium	A	-			
Ruthenium	G	RuO ₄ RuO ₂ (?)	108 d 727-1227 v	100	

Residual elements	Chemical state in irradiated oxide fuel[1]	Chemical state of volatile species by AIROX	Thermal data (°C) ^[2]	Fractional release, %	Remarks
Barium	B	BaO ₂	800 b	10.0	
Palladium	G	-			
Lanthanum	A	-		10.0	
Praseodymium	A	-			
Strontium	B	-			
Technetium	G	-		~25.1	1750°C, H ₂
Samarium	A	-			
Tellurium	F	Te	1390 b	0.015	
Yttrium	A	-			
Krypton	E	Kr gas		100	
Rubidium	D	Rb ₂ O Rb ₂ O ₂ RbO ₂ Rb	400 d 1011 d 1157 d 688 b	?	
Rhodium	G	-			
Iodine	C	I ₂		100	
Europium	A	-		~14.0	2000°C, H ₂
Prometium	A	-			
Niobium				10.0	1800°C
Antimony				11.3	1050°C, Vitrify

[1] A : oxides which dissolve in host matrix

B : Oxides which can dissolve to a limit extent in the fuel and also form separate phases

C : single phase halide solution

D : Cs_{1-x}Rb_xBr_{1-y}I_y and compounds analogous to (Cs_{1-x}Rb_x)₂(Y_{1-y}An_y)O₄

E : elemental state

F : Single phase chalcogenide solution ... (Cs_{1-x}Rb_x)₂Se_{1-y}Te_y

G : Usually single phase alloy, sometime two phase. Some Mo can oxidize to MoO₂ & also form a compound analogous to Cs₂MoO₄-(Cs_{1-x}Rb_x)MoO₄

[2] b : boiling, d : decomposition, v : volatilization

이러한 여러가지 형태의 핵분열 생성물중 산화·환원(OREOX) 공정을 통하여 누출되는 핵종은 이들 원소 각각이 산화 및 환원조건에서 생성되는 금속상 및 산화물상의 물리·화학적 특성에 따라 결정된다. 사용후 핵연료내에 존재하는 여러 핵종중 실온과 약간의 가열온도에서도 쉽게 기체폐기물로 발생되는 휘발성 핵분열생성물은 기존의 기체폐기물 처리 방법에 따르기 때문에 여기서는 언급치 않는다. 그러나 조사된 핵연료에 포함되었던 핵종 중에는 대부분이 산화·환원공정중에 기화되어 기체폐기물로 발생이 예상되는 것으로 루테튬과 세슘 등이 포함되는데 이들의 포집을 위해서는 그들의 화학적 특성 파악과 이들을 효과적으로 포집할 수 있는 포집제의 개발이 필수적이다.

2) 준휘발성 핵분열 생성물의 특성

핵설비에서의 오염물질들 중 화학반응, 주변 기체의 조성과 온도 등에 따라 기체, 액체, 고체의 각 형태로 존재가 가능한 것들을 “준휘발성 핵분열 생성물(semi-volatiles)” 이라 부른다. 이들은 온도 상승 및 여러가지의 산화조건에 기인하여 금속 형태에서 혹은 이들의 산화물 형태에서 휘발되기도 한다. 특히 핵분열 생성물에는 Ru, Cs, Tc, Te, Sb 등의 산화물이 형성되고 이들 중 루테튬과 세슘의 산화물이 가장 문제시 되고 있는 실정이다.

최근까지만 하여도 일반적으로 루테튬은 원자력발전소의 사고시나리오에서 위험물질로 고려되지 않았는데 그 이유는 내화성 금속으로서 매우 높은 온도에 도달하지 않으면 누출하지 않을 것으로 생각되었기 때문이다. 그러나 체르노빌 사고 이후 스웨덴에서 채취된 시료로부터 핵분열 생성물중의 하나인 루테튬이 검출되었다. 뿐만 아니라 공기 중에서의 가온실험에 의해서도 300℃ 정도의 온도에서 루테튬의 누출이 측정되고 있다. 대부분의 금속 산화물은 모체가 되는 금속보다 훨씬 높은 용융점을 갖는 것으로 알려져 있지만, 루테튬은 예외로서 여러가지의 산화물 형태를 갖는데 그 중 가장 많은 것이 RuO_4 이며 매우 낮은 용융점(25.4℃)을

갖고 있다.

나. 휘발성 핵종의 산화·환원공정중 누출거동

사용후핵연료의 산화·환원공정중 방사성핵종의 누출은 핵연료 펠렛과 피복관 사이에 존재하는 기체의 누출과 소량의 핵연료 입자들에 의해 시작된다. 이러한 초기 누출은 매우 소량이지만 온도상승에 따라 증가하게 된다. 계속적으로 일어나는 누출은 핵연료 중에 존재하는 성분의 기화 또는 승화에 의한 것으로 핵연료 물질과 주위 분위기와 열화학적인 비평형에 기인하게 된다. 따라서 핵연료 중에 존재하는 방사성 핵종의 화학적 형태와 그들의 물리적 특성에 따라 누출 여부가 결정되는데, 이러한 특성들은 주위의 분위기와 처리온도에 따라 민감하게 변화한다. 따라서 지금까지 발표된 여러 자료를 분석하여 얻은 산화·환원공정중 핵종의 누출에 관한 유추값은 앞에서 나타낸 표 1-1과 같은 누출분율 값을 얻을 수 있다. 그러나 실제로 사용후핵연료로부터 핵종의 누출 거동은 최고 온도에서의 유지 시간, 가열속도, 조작시 분위기, 시편의 산화상태, 사용후핵연료의 종류 및 연소도, 핵연료 시편의 부위 등에 크게 영향을 받는다.

1) 가열(heat-up) 및 냉각(cool-down) 속도에 의한 영향

가열 및 냉각속도 차이에 의한 핵연료내 위치별 응력의 정도가 달라지므로 핵연료내에 생성되는 균열에 차이가 생기게 된다. 이들 균열이 결정입자사이에 존재하는 휘발성 방사성핵종들의 누출 통로로 이용되기 때문에 누출속도와 누출량에 영향을 주게 된다.

2) 온도의 영향

공기 중에서는 527°C 정도의 온도에서 핵연료는 급격히 부스러져서 평균입자 크기가 2 μ m 정도의 분말을 형성하게 된다. 이러한 변화는 핵연료의 결정입자 사이를 따라서 산소가 침투하여 UO₂를 U₃O₈으로

변환시킴으로서 일어나게 된다. 이와 같이 산화수의 증가에 따라서 발생하는 부피 팽창으로 UO_2 덩어리로부터 분리된 결정들이 보다 빨리 산화되어 더 작은 입자를 형성하게 된다. 그러나 $1227\sim 1427^\circ C$ 정도의 고온에서는 결정의 파괴가 일어나지 않고 UO_2 덩어리를 통하여 산소의 확산이 일어나 핵연료의 산화가 진행된다. 이때의 입자 크기는 $10\mu m$ 정도로 $527^\circ C$ 의 경우 보다 훨씬 크다. 한편 $1400^\circ C$ 이상의 온도에서 UO_2 는 깨어지기 쉬운 상태에서 보다 좋은 연성을 갖는 상태로 변하게 되며, 온도가 증가함에 따라 급격히 강도를 상실하게 된다. 이러한 강도의 상실은 결정입자간 (grain boundary)의 결합력을 약화시키게 되어 입자 사이에 기포로 존재하는 방사성 핵종의 확장압력을 이기지 못하여 누출 통로를 열어주게 되므로 휘발성 핵종의 누출량이 증가하게 된다. 이러한 예로 ORNL의 Hot Test의 경우 1300 과 $1400^\circ C$ 에서의 누출량 값이 큰 차이로 나타나고 있는데, 이것은 UO_2 의 변화, 즉 입자 경계면들 사이의 결합력 약화에 의해서 갑작스럽게 휘발성 핵종의 누출이 증가한 현상이 일어난 것으로 보고있다.

3) 분위기의 영향

산화·환원공정은 사용후핵연료를 공기 중에서의 산화와 수소 또는 일산화탄소를 이용한 환원이 반복되게 되므로 각 분위기에 따른 방사성 핵종의 누출특성을 분석할 필요가 있다. 이러한 분위기 차이로 인한 핵종의 누출을 변화는 산화나 환원에 의한 화학종의 변화, 그리고 생성 입자 크기의 변화 등에 의해 나타나는 것으로 보인다. 지금까지 발표된 자료의 대부분은 사고 상황에 대한 것들로 산화·환원공정과 다른 즉, 보다 높은 온도와 수증기 분위기가 주종을 이루고 있으며, 공기를 이용한 실험도 부분적인 산화 조건하에서 핵분열생성물의 평형상태에 영향을 주게 되는데 비하여 수증기는 응축상을 변화시키지는 않는다. 발표된 자료에 의하면, 공기 중에서 휘발성 핵종의 누출률은 유사한 실험 조건하의 수증기 중에서 보다 훨씬 큰 값을 보여 주고 있다.

4) 시편의 영향

방사성핵종의 누출 실험에 사용되는 시편의 종류, 연소도, 부위 등에 따라서 핵분열 생성물의 화학적 조성이 다를 수 있기 때문에 누출률도 이에 따라 변화하게 된다. 또한 사용 시편과 관련한 실험 조건, 즉 피복관의 포함여부, 실험을 위한 전처리 등에 의해서도 실험 결과가 많은 차이를 보이고 있다.

한편 여러 원자가를 갖는 금속산화물은 산화조건에 따라 그 화학적 형태가 변하므로 물리화학적인 물성들도 변하게 된다. 즉 산화·환원의 고온공정 중에서는 사용후 핵연료내에 존재하는 핵분열생성물의 원자가가 변하고 이에 따라 물리화학적인 변화가 일어난다. 그러므로 생성된 금속산화물중 휘발성을 갖거나 증기압이 높은 원소들이 기상으로 누출하게 된다. 이러한 금속산화물의 휘발거동을 유추하기 위하여 주요 핵분열생성물들과 이들의 산화물에 대한 열역학적인 자료도 필요하게 되는데 이들 값을 부록의 표에 나타내었다.

다. 휘발성 핵종의 포집기술

1) 루테튬 산화물의 포집기술

사용후핵연료내에 존재하는 핵종들중 루테튬은 산화분위기에서 휘발성 화합물인 사산화루테튬(RuO_4)으로 존재하는 경향이 강한 것으로 알려져 있으나, 500°C 이상의 온도에서는 상당히 불안정하기 때문에 분해되어 입자상의 이산화루테튬(RuO_2)으로 되어 상승된 온도에서 2차 휘발되거나, 부유 미세입자 표면에 이산화루테튬 형태로 침적되어 함께 배출될 것으로 예상된다. 이러한 배기체중의 루테튬은 온도가 감소함에 따라 배관에 응축되거나 배기체 처리를 위한 포집재에 부착되어 그 여과 성능을 저하시키기 때문에 기체폐기물처리계통의 앞단계에서 제거되어야 할 주요 대상 물질로 간주되고 있다. 현재 루테튬을 포집하기 위해 많

이 연구되고 있는 방법은 냉각될 때 응축하는 특성을 이용하는 온도구배 관법과 또는 기체의 이슬점(dew point) 이상에서 실리카겔과 같은 흡착재를 사용하여 물리적으로 포집하는 방법 그리고 다가의 금속이온들을 촉매물질로 이용하여 보다 안정한 화합물 형태로 변화시키는 화학적인 포집 방법으로 구분될 수 있다.

가) 물리적인 포집 방법

휘발된 루테늄은 응축 또는 흡착과 이온교환등에 의해 배기체로부터 포집될 수 있다. 온도구배관은 사용후핵연료 시험설비 또는 재처리설비에서 사용되고 있는 루테늄 포집장치로서 가열로 내부에서 부터 설치되게 되는데 휘발성 루테늄(RuO_4)이 온도가 떨어짐에 따라 관벽에 응축되는 현상을 이용하게 된다. 흡착재를 이용하여 루테늄을 포집할 경우는 포집탑의 온도가 흡착량과 제염인자 등의 주요변수로 기체의 이슬점 이상에서 운전되어야 한다. 이때 휘발된 루테늄의 흡착량은 수분 등의 영향을 많이 받으며, 어느 포화량까지는 성능이 유지되나 시간이 경과함에 따라 포집속도가 점차 감소된다. 그리고 흡착된 휘발종은 보다 안정한 상태의 종으로 서서히 환원되기도 한다. Newby 등의 실험결과¹⁻²⁾, grade 40 silica gel은 포집능력과 배기체중 불순물에 대한 저항력 등의 관점에서는 양호한 성능을 보여주고 있으나, 이를 처분하기 위한 안정화 공정중에서 발생할 수 있는 재휘발 등에 대한 제어 연구가 수행되어야 할 것이다. 이와 같은 공정을 보다 상세히 살펴보면 다음과 같다.

(1) 온도구배관 (thermal gradient tube, TGT)

사용후핵연료 재활용공정에서 발생하는 고준위 폐액의 전처리로 사용되는 배소공정중 배기관의 막힘 현상이 자주 나타나는데, 이는 루테늄이 침적되기 때문이다. 즉 고온공정으로 부터 생성된 휘발성 루테늄이 온도가 떨어짐에 따라 관벽 또는 여과기 등에 응축되는 것으로, 이것의 산화상태는 이산화루테늄 (RuO_2)으로 밝혀져 있다¹⁻³⁾. 일반적으로 공정의 저온부에 응축, 침적되는 산화루테늄은 검정색의 무정형 침적

물이나, 고온의 가열로 내벽에 응축되는 경우 광택을 가진 결정형태를 나타내기도 한다. 이처럼 루테늄 침적물은 저온에서의 무정형과 고온에서의 결정형 두 가지 형태를 갖게 되는데 이것은 침적속도의 차이와 생성되는 산화형태의 차이 즉, 삼산화루테늄(RuO_3)과 사산화루테늄(RuO_4) 등에 의한 것으로 추정되고 있다. 또 응축온도에 따라 침적물의 특성도 변하게 되는데, 이에 관한 Holdoway¹⁻⁴⁾의 실험결과는 표 1-2와 같다.

Table 1-2. Nature of the ruthenium dioxide

Temperature of deposition, °C	Nature of deposit
> 600	Small blue tetragonal crystals
560	Groups of smaller crystals
520	Isolated groups of small crystals
480	Larger twinned crystals
440	Isolated multi crystals
400	Clusters of needles
< 400	Black amorphous deposits

고온산화공정으로 부터 생성되는 루테늄화합물의 응축, 침적현상은 휘발온도와 기상의 온도, 냉각속도, 조성, 유속, 그리고 응축면의 온도, 특성 및 처리계통의 기하학적 구조 등 여러 변수의 영향을 받기 때문에 이를 이용하기 위해서는 실험에 의한 자세한 분석이 선행되어야 한다.

(2) 실리카겔

핵연료주기 공정 중에서 질산의 분해에 의해 생성되는 산화루테늄의 포집에는 실리카겔이 좋은 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다.

Kelin 등¹⁻⁵⁾은 고온공정에서 발생하는 루테늄의 휘발특성과 포집재에 대한 실험을 하였다. 여러가지 흡착재에 대한 실험 결과, 정상조건(25°C, 60% R.H., 체류시간 0.3초)에서 실리카겔이 원자력시설의 여과계통

에 사용될 수 있는 아주 유망한 흡착제로 평가되었으며, 수분이 함유된 공기중의 사산화루테늄은 실리카겔 상에 검은 침적물로 포집이 되며, 그 효율은 99.8% 이상임을 발표하였다. (표 1-3 참조) 이때 사용된 실리카겔은 화학분석 결과 철, 코발트, 니켈, 크롬 등을 함유하고 있는 것으로 나타났다.

Table 1-3. Ruthenium removal from calciner off-gas with Davison's silica gels

Off Gas Time through Silica Gel, Hr	D.F. from Grade 40 Silica Gel
0	4,2822
4	8,2125
8	12,7539
12	16,2426
16	20,803
20	24,998
24	28,979
28	32,311
32	36,58
36	40,183

* Sorbent temperature = Averaged 80°C, Sorbent height = 26 inches
 Superficial vapor velocity = 0.4 ft/sec, Mesh size = ~ 12-40

Newby 등은 가소공정에서 발생하는 루테늄산화물의 포집을 위해 여러 형태의 실리카겔에 대한 실험 결과 가장 좋은 성능을 보인 Davison Grade 40에 대한 포집능력을 표 1-4와 같이 나타내고 있다. 이때 실험 온도는 아주 중요한 변수로서 배기체의 이슬점 (실험조건에서는 80°C 약간 아래)보다 약간 높은 온도가 최적온도이며, 그 이상의 온도에서는 체염계수값이 급격히 감소하므로 (표 1-4 참조) 실제 운전시 온도에 따라 성능의 변화가 많이 나타날 수 있다.

Table 1-4. Effect of column temperature on the sorption of ruthenium from calciner off-gas

Sorbent Temperature, °C	Off-gas Time through Silica Gel, Hr	D.F.
80	0 - 1	343
	1 - 2	107
	2 - 3	214
100	0 - 1	86
	1 - 2	41
	2 - 3	3.5

* Gel type = Grade 40 Silica Gel, Sorbent height = 26 inches
 Superficial vapor velocity = 0.4 ft/sec, Mesh size = ~ 12-40

(3) 수산화 산화지르코늄 겔 (HZO-1)

수용액으로부터 루테늄을 효과적으로 제거할 수 있으며, 질산에서도 아주 안정한 것으로 알려져 있는 산화지르코늄 수화물-이티오산염(Zirconium oxide hydrate-dithionite)은 배기체 중의 루테늄제거에도 효과적이며 안정함을 보여 주었다. 수산화 산화지르코늄의 극미세결정 겔로서 시험적으로 제조된 200 mesh 이하의 HZO-1을 90°C에서 건조시킨 다음 배기체중 루테늄의 포집 실험 결과 실리카겔보다 포집능력이 아주 좋았으며 (표 1-5 참조), 실리카겔과는 달리 120°C 에서도 그 성능이 변하지 않았다. 그러나 180°C 이상에서는 탈수화가 일어나고 배기체의 온도가 이슬점이 80°C 이하로 내려 갈 경우 케이크화 되므로 미세분말을 입자화하여 사용하여야 하는 등의 개선이 필요할 것으로 생각된다.

Table 1-5. Ruthenium removal from calciner off-gas with HZO-1

Off-gas Time through HZO-1, hr	D.F.
0 - 4	190,000
4- 5.75	80,000

* sorbent temperature = avg. 80°C, sorbent height = 26 inches
 sorbent size = 20 to 50 mesh, superficial vapor velocity = 0.4 ft/sec

Vujisic등¹⁻⁶⁾에 의하면 실리카겔상의 RuO₄ 흡착은 단순한 물리적 흡착이 아니라 다가의 금속이온에 의한 환원이 일어나 화학종이 바뀌어 흡착되는 것으로 설명하고 있다. 사산화루테늄은 실리카겔 상에 물리적으로 흡착된 루테늄이 물이나 산에 의해 실리카겔로부터 누출될 것으로 예상된다. 그러나 사산화루테늄이 흡착된 Merck사의 청색 실리카겔을 50%-H₂SO₄ 용액에 담가본 결과 0.1% 이하의 루테늄만 용해되었다. 따라서 RuO₄는 실리카겔에 화학적으로 흡착되는 것으로 추정된다. 이러한 관점에서 루테늄이 실리카겔에 흡착되는 반응기구는 실리카겔에 포함된 다가의 금속이온들에 의해 RuO₄가 안정한 RuO₂로 환원되는 것으로 생각할 수 있는데 이러한 가정이 타당하다면 다가의 금속이온으로 담지된 다른 흡착재도 좋은 흡착성능을 보일 것으로 예상할 수 있다. Newby등¹⁻²⁾의 담지 알루미늄, 철 산화물등 여러가지 고체흡착재에 대한 실험 결과에 의하면, 철산화물이 포집능력과 배기체중 불순물에 대한 저항력 등이 양호함을 보여주고 있다. 또 철산화물은 고온(300℃ 이상)에서 사용할 수 있으며, 고온에서도 재회탈이 되지 않기 때문에 OREOX 공정에 사용하는 것이 가능하겠다.

(1) 산화철(Hematite)

일반적으로 산화철은 350~550℃ 온도범위에서 효과적으로 루테늄을 포집하여, 포집상태가 대단히 안정한 것으로 알려져 있다. 표 1-7과 1-8에서 보는 바와 같이, 300℃ 이상에서의 D.F.값에 비하여 200℃에서 급격한 감소 경향을 나타내고 있다. 400℃에서 루테늄을 포집한 Ferric Oxide를 황산과 질산용액으로 처리하여도 6% 미만의 루테늄만 탈착되었으며, 300℃에서 포집된 루테늄도 0.5M의 황산용액에서 20% 정도만 용출되는 매우 안정한 형태를 갖는 것으로 나타났다.

따라서 사용후핵연료의 산화과정에서 생성되는 배기체를 포집한 흡착재의 고온고화공정에서도 재회탈에 의한 2차 누출을 최소화 할 수 있는 좋은 소재로 생각된다. 그러나 이를 사용하기 위해서는 흡착재의 성형

가공기술과 본 공정과 연계된 최적운전 조건을 규명해야 할 것이다.

Table 1-7. Ruthenium removal from calciner off-gas with ferric oxide

Off-gas Time through Ferric Oxide, hr	D.F.
0 - 4	126
4 - 8	141
8 - 12	208
12 - 16	221
16 - 20	140
20 - 24	125
24 - 28	163
28 - 32	204
32 - 36	183
36 - 40	246

* sorbent temperature = 400°C, sorbent height = 16 inches
sorbent size = 6 -20 mesh, superficial vapor velocity = 0.4 ft/sec

Table 1-8. Effect of sorbent temperature on the sorption of ruthenium by ferric oxide

Sorbent Temperature, °C	Off-gas Time through Ferric Oxide, Hr	D.F.
200	0 - 1	2.2
	1 - 2	2.3
300	0 - 1	467
	1 - 2	377
	2 - 3	320
550	0 - 1	503
	1 - 2	571
	2 - 3	829

* sorbent height = 26 inches, sorbent size = 6 - 20 mesh,
superficial vapor velocity = 0.4 ft/sec

(2) 알코아 알루미나 H-151(Alcoa Alumina H-151)

RuO₄에 대해 아주 좋은 흡착제로 알려져 있는 산화철은 분말 형태로 존재하기 때문에 배기체 처리계통에 직접 사용하기 위해서는 성형 가공이 필요하다. 이러한 문제를 극복하기 위해 0.1% Fe₂O₃를 함유하고 규정된 입자크기를 갖는 알코아 알루미나 H-151을 RuO₄ 흡착을 위한 기본물질로 선정하여 그 성능을 실험하였다. 알코아 알루미나 H-151은 가격이 저렴하고 화학적으로 안정하며 고온에서 연소되지 않으므로 수분에 의해 흡착능력이 현저하게 감소하는 실리카겔에 비해 많은 장점을 가지고 있다. 담지체를 쓰지 않았거나 크롬 또는 코발트에 담지된 알코아 알루미나 H-151의 흡착성능과 같은 조건에서의 실리카겔에 대한 흡착성능을 비교하여 표 1-9에 나타내었다.

Table 1-9. Adsorption of RuO₄ with various Alcoa alumina H-151

Impregnent	C (mg/m ³)	Q ₀ (mg)	R (%)	Q ₁ (mg)
Alcoa Alumina H-151	6.0	1.67	1.2	1.61
CrCl ₃	7.2	2.66	44.4	1.46
K ₂ Cr ₂ O ₇	10.2	3.03	21.8	2.34
Na ₂ CrO ₄	4.0	1.85	22.3	1.38
CoCl ₂	2.8	1.04	39.6	0.58
Co(NO ₃) ₂	0.9	0.34	99.9	0.00
Blue Silica Gel	10.0	0.50	99.9	0.00
	9.7	0.97	99.9	0.00
	9.7	1.45	98.5	0.00
	9.4	1.65	98.2	0.00
	10.2	2.04	98.0	0.00
	10.0	2.92	97.3	0.00

* sorbent temperature = 22 ~ 25°C, retention time = 0.3 sec
 relative humidity = 60 ± 5%

* C : concentration of RuO₄ in the air stream

Q₀ and Q₁ : generated and non-adsorbed amount of RuO₄, respectively

R : retention of RuO₄ by the test bed

이 표에 의하면 미담지 알코아 알루미나 H-151은 1%의 Fe_2O_3 를 함유하고 있지만 RuO_4 흡착제로서의 성능은 좋지 않는 것으로 나타났으며, 실리카겔과 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 로 담지된 알코아 알루미나 H-151이 좋은 포집성능을 보여주고 있다. 이 결과는 RuO_4 가 강한 환원제에 의해 RuO_2 로 직접 환원이 되는데 이때 발생하는 산소가 기체상 RuO_4 의 환원을 억제하기 때문으로 생각되나, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 가 담지된 알코아 알루미나 H-151이 갖고 있는 NO_3 이온의 산화특성과 루테늄과 질화물간의 다양한 화합물을 형성하여 RuO_4 의 환원이 잘 일어나기 때문으로 생각된다.

(3) 혼합금속산화물

Kim¹⁻⁷⁾은 모의 질산 폐액을 사용하여 가소로의 배기체로부터 휘발되는 루테늄을 제거하기 위하여 BaCO_3 와 Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 등 금속산화물과 이들의 혼합물에 의한 루테늄의 흡착성능과 흡착상태를 고찰하였다. 이때 사용된 금속혼합물들은 분석한 결과 BaFe_2O_3 , BaTiO_3 , BaMnO_3 등의 화합물을 형성하고 있는 것으로 분석되었다. 휘발되는 루테늄을 금속산화물로 2시간 동안 흡착시킨 결과, 단일 금속산화물의 경우에는 BaCO_3 만 550°C 에서 91% 정도의 제거효율을 나타내었을 뿐, 다른 물질들은 85% 미만의 제거효율을 나타내었다. 그러나 이들을 혼합하여 사용할 경우, BaCO_3 - Fe_2O_3 는 $450\sim 750^\circ\text{C}$ 에서 95~96% 제거효율을, BaCO_3 - TiO_2 는 650°C 에서 95%, BaCO_3 - MnO_2 는 $550\sim 750^\circ\text{C}$ 에서 94% 정도의 높은 제거효율을 나타내었다. 또 이들의 흡착량을 시험한 결과, BaCO_3 - Fe_2O_3 는 550°C 에서 60시간 이상 거의 일정하게 95% 이상의 제거효율을 유지하고 있었으며, 기타의 혼합물도 550°C 이상에서 24시간 동안 95% 이상의 제거효율을 유지하였다. 이렇게 루테늄을 흡착시킨 흡착제는 상온에서부터 1100°C 까지 TG-DTA 분석에서 중량감소가 일어나지 않아 루테늄이 흡착제 상에 아주 안정한 상태로 존재하는 것으로 나타났다.

2) 세슘 산화물의 포집 기술

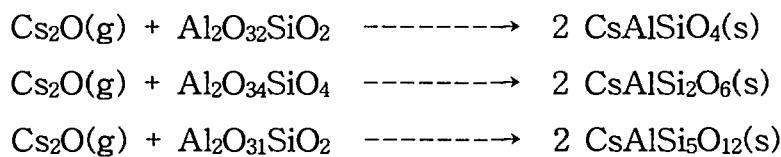
핵분열생성물 중 방사선적 위험도가 높고 처분시 타핵종에 비하여 비교적 용출이 잘되는 문제의 핵종이 세슘이다. 따라서 세슘의 안정화는 대단히 중요하여 여러가지 포집제로 Aluminosilicates(AlSiO_4 , AlSi_2O_6 , $\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$), Phosphate ($\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$), Titanates ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, $\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{15}$), 제올라이트를 입힌 열처리 탄소 (Pyrolytic-carbon-coated zeolite) 등이 제안되어 왔다.

세슘을 포집하는 포집제의 반응특성과 포집한 후의 특성을 살피기 위하여 먼저 세슘을 포집한 Cs-aluminosilicates (CsAlSiO_4 , $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (pollucite), $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) 등의 제조, 침출특성 및 안정도에 관한 연구들이 수행되어 왔다^{1-8,9,10,11,12}.

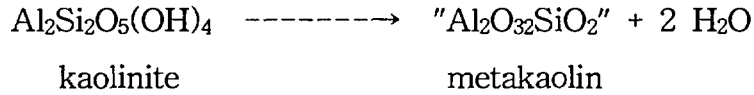
Komarneni와 Roy¹⁻⁸)는 다른 aluminosilicate에 비해서 자연적으로 발생하는 pollucite($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)가 세슘 고정화 물질로서 유리하다고 지적한 바 있으며 pollucite는 aluminosilicates와 세슘의 수열반응(hydrothermal reaction)에 의해서 결정화 될 수 있으므로 가장 열역학적으로 안정하며 침출저항이 가장 크므로 세슘의 고정화를 위해서 가장 안정한 재료로 추천되고 있다^{1-9, 1-10}.

그리고 Gallagher과 McCarthy 등¹⁻¹¹)은 aluminosilicate가 액상처리 없이 기상으로부터 세슘을 효과적으로 제거하기 위한 filter로써의 가능성을 제시하였으며, Mukerji와 Kayal¹⁻¹²)은 세슘에 대한 off-scrubber로서 metakaolin을 제안하였다.

지금까지의 연구 결과를 토대로 한 가압경수로 사용후핵연료의 산화과정에서 휘발이 예상되는 Cs_2O 와 aluminosilicate와의 예상 화학반응은 다음과 같다.



Kaolinite [kaolin] clay 를 500°C 이상에서 탈수시키면 “metakaolin”을 만드는데, 이는 900°C까지는 재결정화하지 않으므로 Cs getter로서 넓은 온도범위에서 작용할 가능성을 가지고 있다.[34]



Metakaolin은 600°C 이상에서 여러가지 무기세습화합물과 반응하여 CsAlSiO₄을 형성하는데 순수한 결정성 생성물을 얻기 위해서는 열처리 에 주의해야 하며 1150°C 이상에서 세습이 손실되는 분해가 일부 일어난 다¹⁻¹³⁾. 그러나 다른 세습 알루미늄 실리케이트는 휘발도가 약간 낮다. Al:Si비가 1:2인 재료들은 두번째 반응에 따라 반응하여 pollucite를 생성 하는데 pollucite는 다른 세습알루미늄실리케이트에 비하여 내침출성이 우수하므로 제조시 Al:Si 비를 1:2로 하는 것이 좋다¹⁻¹¹⁾. Pyrophyllite는 이러한 Al:Si 비를 갖는 순수한 점토광물인 반면에, montmorillonite는 Al:Si비가 거의 1:2이며 여러가지 불순물을 갖는 일반적인 점토광물이다.

한편으로 Roy등¹⁻¹⁴⁾은 CsZr₂(PO₄)₃ 고화체로부터의 용출율이 0.2g/m²d 의 값을 얻었는데, 이는 CsAlSi₂O₆,와 CsAlSi₅O₁₂ 에서의 값과 비슷한 정도였지만 Cs doped BaAl₂Ti₆O₁₆ 보다는 높은 경향을 보였다. Cs doped BaAl₂Ti₆O₁₆와 coated zeolite 고화체의 용출률은 낮지만 세습의 함량이 매우 낮은 단점이 있다.

2. Fission Moly 생산시 발생하는 고준위폐기물

가. Mo-99의 생산공정

의료계에서 방사성 추적자로 많이 사용되는 Tc-99m는 반감기가 상당히 짧기 때문에 사용현장에 설치 가능한 Tc-99m 발생기(generator)

를 이용하여 Mo-99로 부터 제조하여 사용하고 있다. Mo-99의 생산에는 (n,γ) 반응과 (n,f)반응을 이용하는 두가지 방법이 있는데 이의 특성을 비교하면 표 1-10과 같다. 한국원자력연구소에서는 Mo-99의 비방사능이 높은 fission moly법을 선호하나 1998년 현재까지 확정된 Mo-99 생산계획은 없다¹⁻¹⁵⁾.

Table 1-10. Characteristics of Mo-99 according to the production methods

항 목	(n,γ)	(n,f) Fission Moly	비 고
1. 초기 투자비	극히 적음	많 음	
2. 표적물질 및 구득난이도	천연(24%) 또는 농축(98%) Mo-98 구득 용이	High enriched U 구득 어려움	
3. 표적 제작	간 편	복 잡	
4. 노내 표적조사	단 순	고도기술 필요	
5. 분리정제	간 편	복 잡	
6. Mo-99 비방사능 (Ci/g)	낮음 (1~10)	높음 (~10 ⁴)	-(n,γ) Mo는 (n,f) Moly의 1/000~1/10000 -높아야 유리함
7. R/W성질/발생량	단반감기/소량	장반감기/다량	
8. 크로마토형 Tc-99m generator 제조	가능성	가 능	
9. Gel형 Tc-99m generator 제조	가능	가 능 (그러나 그럴 필요없음)	

나. 방사성 폐기물의 발생

(n,f) 반응으로 Mo-99을 생산하기 위하여 쓰인 우라늄 표적이 원자로에서 조사되어 발생하는 핵분열성 핵종인 방사성 물질은 Mo-99 분리과정에서 대부분 방사성폐기물에 남아 있게 된다. 폐기물 가운데서도 Mo 흡착과정에서 배출되는 폐기물(대부분의 α 폐기물과 Mo 이외의 핵분열로 생긴 화학종을 포함함 ; 고준위)로 대부분의 방사능이 유출되므로 그 폐기물의 관리가 전체 폐기물 관리 중 가장 중요한 부분에 해당된다. 그밖에 표적 용해과정에서 배출되는 배기체중 I-131, Xe-133 그리고 질산의 분해로 생성되는 NO_x가스 등이며 주기적으로 배출되는 요오드 흡착재, NO_x 흡수폐액, Mo-99 정제폐액 등은 2차폐기물이다. Mo-99 분리과정에서 배출되는 방사성폐기물의 종류와 그 발생량을 살펴보면 표 1-11과 같다.

한편으로 93% 농축우라늄에 대한 책임계치는 표 1-12와 같으며 이 자료는 고준위폐기물(고화체 또는 액체) 취급에 대비하여 충분히 고려되어야만 할 것이다.

나. 방사성폐기물 처리 방법

이와 같이 기체, 액체 및 고체의 형태로 발생하는 다양한 폐기물의 일차적이거나 최종 처리 방법을 요약하면 표 1-13과 같다. 일차적 처리에서 어느 공정을 거치든지 방사성폐기물의 처리 원칙은 거의 유사하다고 볼 수 있다. 우선 공정의 선택에 있어 최종적으로 처리할 방사성 폐기물의 발생량이 적은 공정이 채택 가능성이 높을 것이고 일단 발생한 폐기물에 대해서는 가급적 최종 분량을 최대한 줄이고 처리, 처분에 있어 안전규제 사항에 위배되지 않도록 하는 것이 중요하다.

Table 1-11. Radioactive wastes generated from Fission-moly production

공정	발생 폐기물	형태	발생량			
			표적 항목	UO ₂		UAL _x
				93% EU	20% EU	20% EU
용해 (용해제: 질산)	배기체	기체	I-131 Xe-133 NO _x	1.281X10 ³ Ci 4.390X10 ³ Ci 0.17 mol	6.594X10 ³ Ci 5.135X10 ³ Ci 0.74 mol	7.35X10 ³ Ci 5.436X10 ³ Ci
		고체	zircaloy tube SUS Na ₂ U ₂ O ₇	1150 g	130 g	370 g
Mo 흡착	고준위 (1차정제 폐기물)	액체	총 발생량	5 l 2.896X10 ³ Ci 조성: UO ₂ (NO ₃) ₂ HNO ₃ 등	9 l 2.9944X10 ³ Ci 조성: UO ₂ (NO ₃) ₂ HNO ₃ 등	16.5 l 3.1700X10 ³ Ci 조성: NaAlO ₂ NaOH 등
		고체	alumina 이온교환수지	300 g -	300 g -	- 300 g
	중준위 (2,3차 정제 폐기물)	액체	총 발생량	6.5 l 조성 : UO ₂ (NO ₃) ₂ HNO ₃ , BO등	6.5 l 조성: UO ₂ (NO ₃) ₂ HNO ₃ , BO등	5.5 l 조성: NaNO ₃ Al(NO ₃) ₃ HNO ₃ 등
		고체	alumina	200 g	200 g	200 g
I 흡착	Ag Modenite	고체	I-131	1 g 1.281X10 ³ Ci	1 g 6.594X10 ³ Ci	1 g 7.35X10 ³ Ci
NO ₂ 흡수 (흡수제 : 4N-NaOH)	흡수 폐액	액체		0.1 l	0.3 l	5.5 l

*기준 : 1batch

UO₂ 20% EU (U : 262.6 g) 또는 93% EU (U : 60.9 g)

UAL_x 20% EU (U : 278 g)

Table 1-12. Criticality of U-235

항 목	구 분	권고치	최소임계치
질량 (kg)	용액	0.35	0.82
	금속	10	22.8
무한원통직경 (cm)	용액	12.7	13.8
	금속	6.9	7.9
용액체적 (ℓ)		4.8	6.3
농도 (g/ℓ)		10.8	12.1

Table 1-13. Treatment of radioactive wastes generated from Fission-moly production

폐 기 물	처 리 방 법	비 고
<ul style="list-style-type: none"> • 배기체 -NO_x -I-131 -Xe-133 	NaOH에 흡수 Ag-modenite에 흡착 감쇠탱크에 저장	흡수제 주기적 교체 주기적 탈착 필요 자연감쇠에 의존
<ul style="list-style-type: none"> • 고준위폐액 	증발농축후 유리고화 U 분리후 증발농축 및 유리고화	고화체 : - U 포함 : 핵임계제어 - U 불포함: 저장후 처분
<ul style="list-style-type: none"> • I 흡착제 • NO_x 흡수폐액 • 기타 잡고체 	저장탱크에 수집후 포장 저장탱크에 수집 가연성/난연성으로 분류 각각 저장탱크에 수집	기존의 방사성 폐기물 처리시설로 이송

3. 사용후핵연료특성 파악시 발생하는 고준위폐기물

가. 조사후 시험 핫셀 발생 폐기물

원자로에서 연소중이거나 연소후에 균열 등의 이상 징후가 발생된

핵연료는 발생원인을 규명하기 위하여 여러가지 검사를 거치게 된다. 만일 비파괴 검사만으로는 사용후 핵연료의 특성이 충분히 파악되지 못할 경우에는 연료봉의 일정부분을 절단하고 그 부분의 핵연료(주성분은 소결된 UO_2)를 얻어 현미경 등으로 관찰하기도 하는데 이때 발생될 수 있는 폐기물은 다음과 같다.

1) 연료 집합체 구성부품

원자로에 들어가는 연료는 집합체를 이루어 노심에 고정되어 연소하여 사용후에는 집합체로 운반·저장되고 있다. 따라서 조사후 시험 핫셀에서 개별 연료봉에 대한 특성 시험을 하고자 할 때에는 연료 집합체의 구성부품도 폐기물로 발생될 수 있다. 97년도 현재 연료 집합체의 top end piece는 7개가 발생되어 원자력 연구소내 조사후 시험시설의 수조에 저장 중에 있다.

2) 연료봉 절단시 발생하는 부스러기

PWR 핵연료의 연료봉은 3850mm로 이중에서 비파괴 검사 (NDT) 로부터 결정된 부위의 핵연료 시편을 얻기 위하여 양단을 자를 때 톱밥형태의 부스러기가 발생하게 된다. 그리고 나머지 핵연료봉은 봉입저장의 편의를 위해 길이 600mm가 되게 절단하여 저장용기에 보관하지 않으면 안된다. 이때도 역시 부스러기가 발생하게 된다. 이렇게 발생된 부스러기는 제염지에 묻혀져서 스테인레스 저장용기에 넣어진다.

3) 현미경 시편을 고정하고 연마할 때의 부스러기

현미경 관찰을 위하여는 시편의 단면이 매끄러워야 하므로 대표로 관찰하고자 하는 시료는 고정이 용이하고 연마가 잘되는 에폭시 수지 등에 먼저 고정하고서 이를 관찰하고자 하는 면이 편편하도록 연마를 하는데 이때 고정물과 핵연료의 일부가 부스러기로 발생된다. 이것도 역시 제염지에 묻혀서 스테인레스 용기에 넣어진다.

나. 화학 실험실 발생 폐기물

연구실에서 의뢰된 일반 방사성 폐기물은 대부분 (95% 정도)이 의뢰자에게 재발송시키므로 여기에서 발생하는 폐기물은 양과 준위가 낮다. 그런데 조사후 시험 핫셀로부터 이송된 핵연료의 (10 g이하/년) 연소도를 측정하기 위한 용해와 시험중에 발생하는 폐기물은 준위가 높아 고준위폐기물로 처리하여야 한다. 이때 발생할 수 있는 폐기물은 다음과 같다.

1) 고체 폐기물

사용후 핵연료를 용해할 때 용해되지 않은 것 한편으로 시료로 채취되지 않은 나머지 액과 시험이 끝난 폐액은 1ℓ 용량의 증발장치에서 증발되어 비이커에는 염당의 고체만 남게된다. 이때 염당의 고체 폐기물이 들어있는 비이커는 파손되지 않도록 캔에 담아서 조사후 핫셀로 넘겨져 스테인레스 용기에 담아진다.

2) 액체 폐기물

앞에서 살펴듯이 증발장치로부터 발생된 증기를 응축시킨 것이 액체 폐기물로 발생되는데 여기에는 비말 동반된 미량의 방사능만이 포함되므로 그 준위가 낮다. 이 액체 폐기물은 500ml 폴리에틸렌 통에 벤토나이트와 반반씩 넣어져서 고형화된다. 마개를 한 폴리에틸렌 통은 고체 폐기물과 함께 스테인레스 용기에 넣어진다.

다. 폐기물 발생량

조사후 시험시설 (핫셀 및 화학실험실)에서 발생하는 폐기물은 그림 1-1에 나타낸 것과 같은 스테인레스 용기에 담아 저장소에 저장된다. 현재까지는 15드럼이 발생되었으며 화학실험실에서는 대체로 1년에 한드럼정도 발생된다. 물론 사용후 핵연료를 DUPIC 등의 방법에 의하여 재활용이 활발해 이루어진다면 향후 발생할 수 있는 드럼수는 증가하겠다.

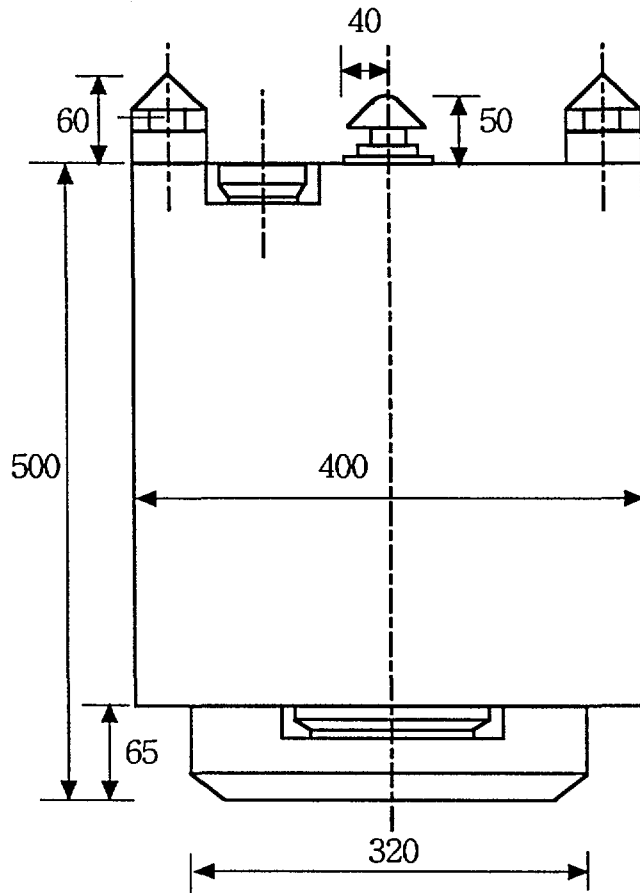


Figure 1-1. Schematic of stainless steel waste reservoir used at post-irradiation examination facility

제 2 절 유리화 공정기술 개발

1. 유도가열의 원리^{2-1,2-2)}

변압기를 사용할 경우 일차 측에 전압을 가하고 이차 측에 부하를 걸지 않은 경우에도 변압기의 온도가 상승하는 것을 알 수 있는데 이 현상은 변압기 철심에 생기고 있는 자속이 일차측 공급 전압의 진동 (주파수, 상용전원 60Hz)에 따라 교번하게 되어 그 결과 철심 중에 히스테리시스 손실(hysteresis loss)이 생긴다. 즉, 유도전류(induction current)의 방향이 주파수만큼 바뀌는 와전류(eddy current)는 전도체가 갖는 저항만큼 손실이 생기며 이 손실이 열로 발생되어 철손을 가열시키게 된다.

가. 히스테리시스 손실 (hysteresis loss)

그림 2-1에 나타나는 것처럼 몇번 감은 코일 속에 금속막대를 넣어 이 코일에 교번 전류(진동전류) i_1 을 통했다고 하자. 그러면 이 금속막대 속에는 자속(magnetic flux)이 생긴다.

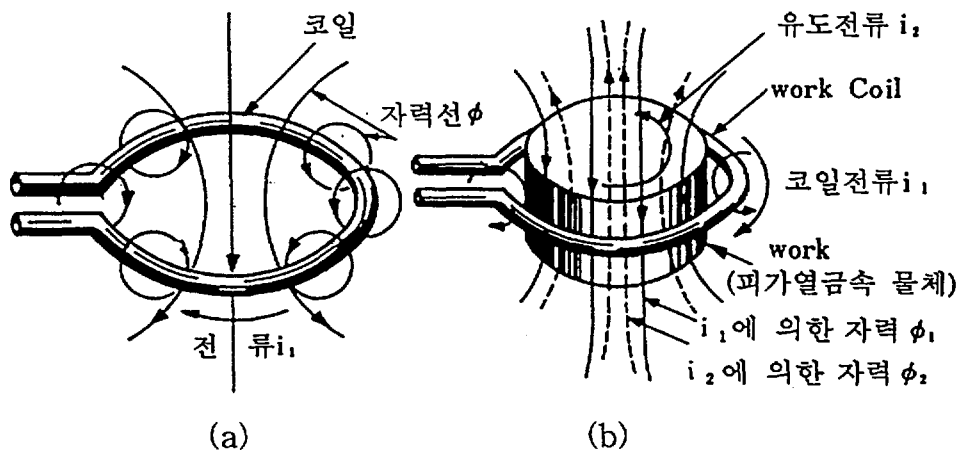


Figure 2-1. Principles of induction heating

만일 이 금속체가 쇠와 같이 자성체이면 그림 2-2와 같이 그 자속은 전류의 교번(진동)에 대해서 히스테리시스 루우프를 그린다. 이 루우프가 둘러싸는 면적이 클수록 히스테리시스 손실이 큰 것을 나타내는데 실험적으로는 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$P_h = \eta f B_m^{1.6} V \text{ [W]} \text{----- (2-1)}$$

- 여기서 η : 히스테리시스 계수
- f : 주파수 [Hz]
- B_m : 최대자속밀도 [wb/m²]
- V : 철심체적 [m³]

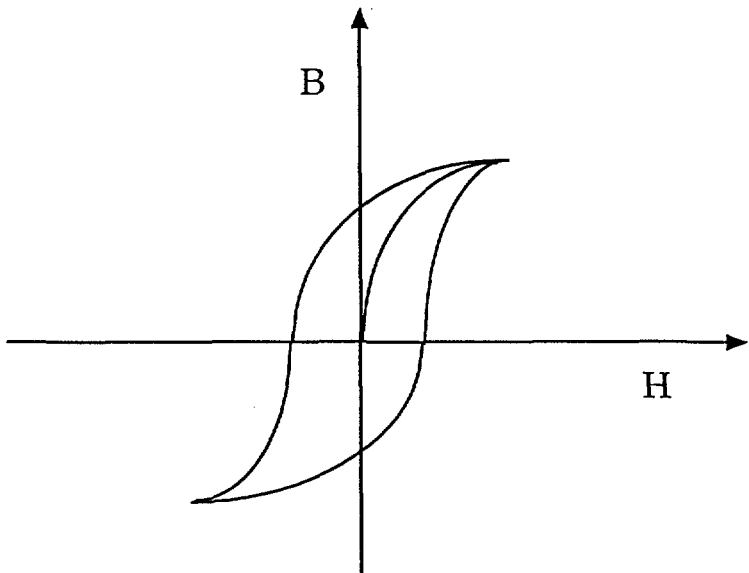


Figure 2-2. Hysterisis loop

히스테리시스 계수 η 는 자성체의 재질에 따라 틀린데 보통 변압기의 경우에는 규소 강판과 같이 η 가 작은 재질을 선택할 필요가 있으나, 유도가열의 경우에는 오히려 η 가 큰 편이 가열하기 쉽다. 그러나 피가열체가 철과 같은 자성체라도, 일반적으로 유도가열때는 피가열체가 변압기처럼 폐자로를 만들지 않는 경우가 많고, 자속밀도도 1 wb/m² (10,000 gaus) 정도로 매우 크므로, 실효 투자율은 작고, 따라서 η 도 작

다. 또 사용 주파수가 수 10 kHz 이상으로 높아지면, 주파수의 제곱에 비례해서 증가하는 와전류 손실쪽이 훨씬 크게 되므로 히스테리시스 손실은 거의 무시해도 지장없다. 물론 구리와 같은 비자성체나 철의 경우에도 온도를 올려서 768°C의 자기변태점 이상으로 가열하면 히스테리시스 손실은 0으로 된다.

나. 와전류 손실 (eddy current loss)

(1) 전류의 분포

교류가 흐르는 코일 속에 놓여진 금속체에는, 변압기의 2차권선에 기전력이 발생하는 것과 같은 원리로, 금속체 자신에 기전력이 일어나며 이것에 의해서 그림2-1의 (b)처럼 유도전류 i_2 가 흐르게 되는데 이를 와전류라고 한다. 이 와전류는 금속체의 횡단면(section area) 각부에 일률적으로 흐르는 것은 아니고, 다음 식에 표시하는 바와 같이 표면에 집중하고 내부로 감에 따라 지수 함수적으로 감소하며 위상(phase)도 늦어진다. 즉,

$$I_x = I_0 e^{-(x/p)} e^{j(x/p)} \quad (2-2)$$

단, I_x : 표면에서 중심으로 향해서 x m 점에서의 전류 값, A

I_0 : 원통형 금속체의 표면의 전류값, A

P : 전류값의 표면의 1/e 로 감소하는 깊이, m (e는 자연대수의 값)

이러한 관계를 나타내는 현상을 전류의 표피효과(skin effect)라고 말하며 고주파 유도가열의 특색이다. 이 성질을 이용해서 강의 표면소입(급냉, quenching) 이라든가 전봉관의 용접 등의 독특한 응용 면이 개척되는 것이다. 식(1-2)의 P는 고주파 전류의 침투깊이(penetration depth)라고 해서 다음 식에 표시하는 바와 같이 재료의 비투자율 μ , 저항률(고유저항) ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$], 주파수 f [Hz]에 의해서 정해지는 것이다. 즉,

$$P = \frac{\sqrt{\rho \times 10^{-7}}}{2\pi \sqrt{\mu_r f}} = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}} \quad [m] \quad (2-3)$$

전류 및 전력의 분포상태를 살펴보면, 표면으로부터 P까지의 깊이로 그 발열의 90%까지가 발생하므로, 실용상에서는 고주파전류의 전부가 표면부터 이 침투깊이의 곳까지에 집중되어 있다고 생각해도 지장없다. 그림 2-3은 유도가열에 사용되는 대표적인 금속인 α 철, γ 철 및 동(구리)에 대해 주파수와 침투깊이와의 관계를 구한 것이다.

- α 철 : 차가운 상태 즉, 상온에서의 철 (고주파 가열시는 앞에서 말한바와 같이 실효비투자율은 작게되므로 $\mu_r=100$ 으로 고려)

$$\rho_o = 10 \mu \Omega \cdot \text{cm}, \mu_r = 100, P \approx 1.6/f^{1/2} \text{ [mm]}$$

- γ 철 : 자기변태점 730°C로 강자성을 상실, 더욱 가열되어 오스테나이트(austenite) 조직으로 변한 상태

$$\rho_o = 100 \mu \Omega \cdot \text{cm}, \mu_r = 1, P \approx 500/f^{1/2} \text{ [mm]}$$

- 동(구리) : $\rho_o = 1.7 \mu \Omega \cdot \text{cm}, \mu_r = 1, P \approx 65/f^{1/2} \text{ [mm]}$

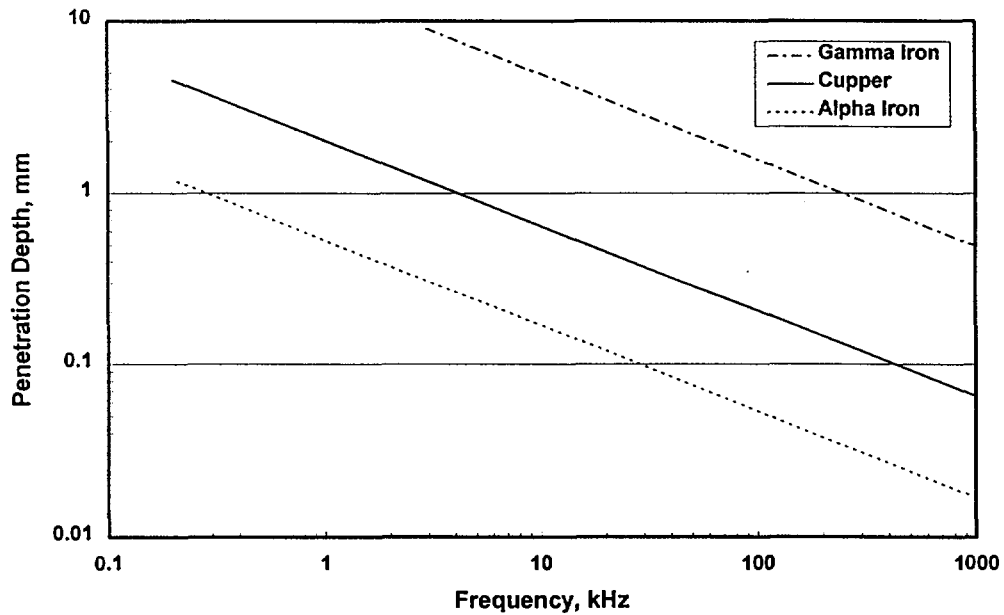


Figure 2-3. Relationship between frequency and penetration depth

보통 고주파가열에서 많이 사용되어 있는 주파수가 $f = 400 \text{ kHz}$, 200 kHz , 100 kHz , 20 kHz , 10 kHz 및 3 kHz 와 같이 단계적인 것은, 침투 깊이가 주파수의 평방근에 반비례 하므로 세밀한 주파수 선정이 무의미하다는 것을 나타낸다. 이들 각 주파수로 900°C 전후로 가열된 강(γ 철)의 침투깊이는 그림 2-3의 γ 철 선상으로 구하면 좋고 표 2-1 처럼 된다.

Table 2-1. Penetration depth to hot γ -iron with applied frequency

주 파 수	침 투 깊 이
400 kHz	0.8 mm
200 kHz	1.1 mm
100 kHz	1.6 mm
20 kHz	3.4 mm
10 kHz	5.0 mm
3 kHz	8.5 mm

(2) 발열

와전류 손실은 전항에서 말한 와전류에 의해서 전도체에 발생된 저항손실 (Ohmic loss 또는 Joule's loss) 이다.

주파수가 낮고 금속체의 내부가 전부 균일한 자장이라고 생각할 경우에는 그림 2-4와 같이 원통 금속체의 가운데에서 반지름 $r[\text{m}]$ 의 곳에서 두께 dr 의 원각(원껍질)을 생각, 그 곳의 내부의 자속 밀도를 $B [\text{wb}/\text{m}^2]$ 이라고 하면, 원각의 기전력 e 는,

$$e = \pi r^2 \cdot \frac{dB}{dt} \quad [\text{V}] \quad (2-4)$$

또 원각의 축 방향의 길이 $l[\text{cm}]$ 의 저항 R 은 저항률 $\rho [\Omega \cdot \text{m}]$ 로 하면

$$R = \frac{2\pi r}{dr} \rho \quad [\Omega] \quad (2-5)$$

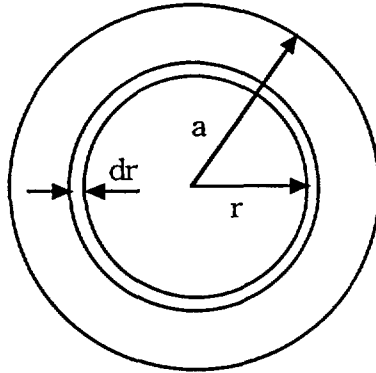


Figure 2-4. Heating of cylindrical metal body

와전류 i 는 리액턴스(reactance)를 무시하면

$$i = \frac{e}{R} = \frac{2 dr dB}{2\rho dt} \quad [\text{A}] \quad (2-6)$$

따라서 원각(원껍질)의 전력은

$$\begin{aligned} dp &= i^2 R = \frac{r^2 (dr)^2}{4\rho^2} \left(\frac{dB}{dt} \right)^2 \cdot \frac{2\pi r}{dr} \rho \\ &= \frac{\pi r^3 dr \left(\frac{dB}{dt} \right)^2}{2\rho} \quad [\text{W/m}] \end{aligned} \quad (2-7)$$

이것을 $r = 0$ 에서 $r = a$ [m]까지 원통 전체를 적분하면 이 원통의 길이 1m당에 발생하는 전력이 구해진다. 즉,

$$P = \frac{\pi a^4 \left(\frac{dB}{dt} \right)^2}{8\rho} \quad [\text{W/m}] \quad (2-8)$$

고주파 코일은 1m당 n 번 감았다고 하고 이것에 흐르는 전류를 I [A]라고 하면

$$\begin{aligned} B &= \mu_o \mu_r H = \mu_o^* \mu_r I_n = 4\pi \times 10^{-4} \times \mu_r I_n \\ dB/dt &= \omega B = 2\pi f B \end{aligned}$$

하는 것으로 될 수 있다. 식(2-9)와 식(2-10)에서, 어떤 일정 시표에 주파수를 광범위하게 바꾸어 가릴 때의 발생전력은 그럴 2-5와 같이 주파수가 낮을 때는 주파수의 제곱에 비례하고, 주파수가 높게되면 주파수의 평방근에 비례하게

(v) 재표의 비특자용의 평방근에 비례

(iv) 원들의 반지름에 비례

(iii) 주파수의 평방근에 비례

(ii) 코일의 권수의 제곱에 비례

turn)의 제곱-에 비례

(!) 코일에 흐르는 전류의 제곱 -혹은 코일의 암페어턴 (ampere

회선 (10배이상) 를 경우에는 근사적으로

즉, 발생전력은 원둘모양 금속체의 크기가 전류의 칩이 보다는

$$P = 4\pi^2 a^2 \sqrt{urfo} n^2 I^2 \times 10^{-8} \quad [W/m] \quad (2-10)$$

사적으로 다음 식으로 나타낼 수 있다.

된다. 그러나 원들의 직경 d와 칩이 P의 비 d/P > 14일 때는 근 제는 코일의 자체라고 생각할 수 없으며 복잡한 계산을 하지 않으면 안 그런데, 주파수가 높아지면 전하에서 탈한 것처럼 표피효과 때문에 이 (iv) 원들의 반지름의 4제곱에 비례한다.

(iii) 주파수의 2제곱에 비례하고

(ii) 코일의 권수의 2제곱에 비례하고

(!) 코일에 흐르는 전류의 2제곱에 비례하고

응과 같이 말할 수 있다.

문 식에서 한 수 있는 바와 같이 원둘모양 금속체에 발생하는 전력은 다

$$P = \frac{8\pi^5 a^4 f^2 ur^2 n^2 I^2}{\rho} \times 10^{-11} \quad (2-9)$$

이니까 식(1-8)은 다음과 같이 된다.

된다. 즉 어느 것으로 해도 주파수를 높일수록 발열이 많이 되지만 이 양 특성의 분기점을 유도가열의 임계주파수 (critical frequency)라 한다.

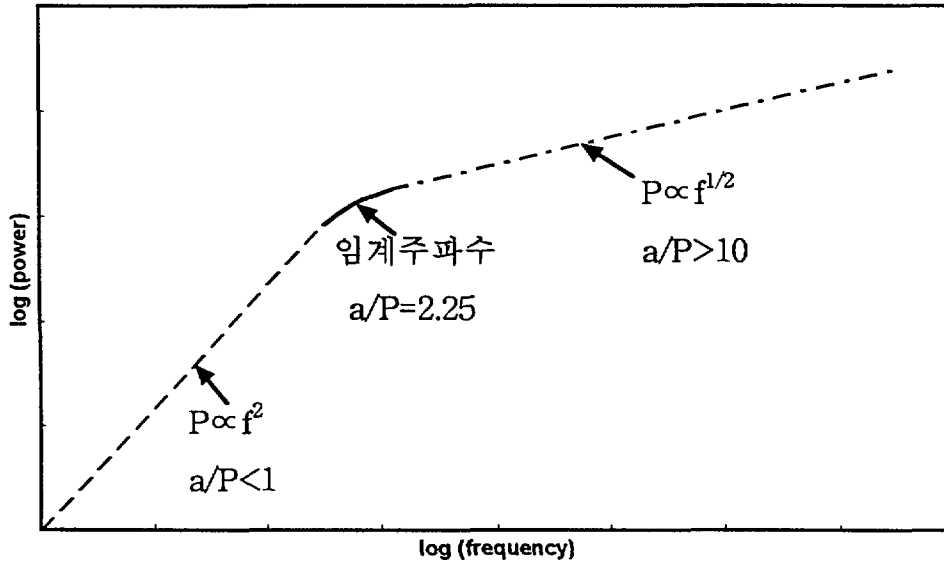


Figure 2-5. Relationship between power generation and frequency for a cylindrical metal body

이 임계주파수는 계산에 따르면

$$[\mu_0 \text{ (진공의 투자율)} = 4\pi \times 10^{-7} \text{ [H/m]}]$$

$$a/P = 2.25 \tag{2-11}$$

본 식에 식(2-3)의 P의 값을 도입하면

$$\frac{a}{503 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f_c}}} = 2.25$$

$$\therefore f_c = 1285 \times 10^6 \times \frac{\rho}{\mu_r a^2} \text{ [Hz]} \tag{2-12}$$

그림 2-6은 그림 2-3에 나타난 각종 재료에 대한 임계주파수를 식

(2-12)에 의해 구한 것이며, 반경 10 mm의 경우에는 γ 철이라도 $f_c = 12.8$ kHz로 비교적 낮은 주파수라는 것을 알 수 있다.

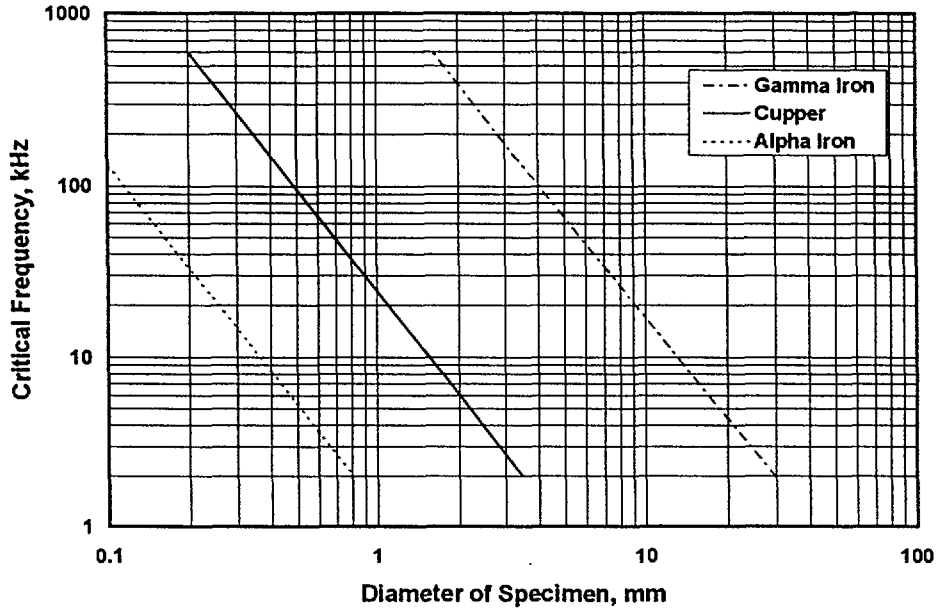


Figure 2-6. Relationship between critical frequency and diameter of specimen

종래 유도 가열에는 1~10 kHz의 전동 발전기가 흔히 사용된 - 최근 은 사이리스터 인버터 (thyristor inverter)로 바뀌어지고 있으나 - 것도 이처럼 임계주파수가 낮기 때문이다. 임계주파수 이하에서는 주파수에 약간의 변동이 있어도 곧 가열상태에 변화가 발생하며, 가열효율은 주파수가 높을수록 좋으므로 보통 임계주파수의 5배 이상의 주파수가 선택된다. 그러나 주파수가 높아지면 이번에는 표피효과나 근접효과 (proximity effect) 등이 생기므로 취급이 어렵게 된다. 일반적으로 낮은 주파수는 무딘 칼, 높은 주파수는 면도칼 같은 느낌이다. 유도가열에서는 어떠한 주파수를 선택하느냐가 사용상의 중요한 문제이며 그 용도에 따라서 적당한 주파수를 선정하지 않으면 안된다.

지금까지의 설명은 모두 코일로 만들어진 자속은 전부 금속체를 통과한다고 생각해 왔으나 실제로는 코일과 시료와의 사이에는 간격이 있으므로 자속의 일부는 누설해 버려 효율이 떨어진다. 가열 코일과 시료와의 사이에는 그림 2-7과 같은 등가회로를 생각할 수 있다.

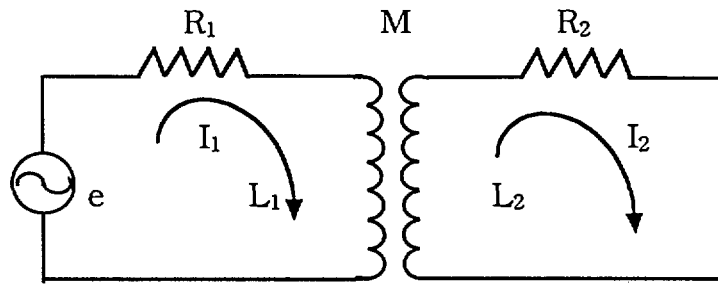


Figure 2-7. Equivalent circuit for heating coil and specimen

이 회로를 풀면,

$$V_1 = (R_1 + j\omega L_1) \cdot I_1 - j\omega M I_2 \quad (a)$$

$$0 = -j\omega M I_1 + (R_2 + j\omega L_2) \cdot I_2 \quad (b) \quad (2-13)$$

식 (b)에서,

$$I_2 = \frac{j\omega M}{R_2 + j\omega L_2} \cdot I_1 = A \cdot I_1 \quad (2-14)$$

이것을 식(a)에 대입해서 정리하면,

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{I_1} &= R_1 + \frac{(\omega M)^2 R_2}{R_2^2 + (\omega L_2)^2} + j\omega \left[L_1 - \frac{(\omega M)^2 L_2}{R_2^2 + (\omega L_2)^2} \right] \\ &= (R_1 + A^2 R_2) + j\omega (L_1 - A^2 L_2) \end{aligned} \quad (2-15)$$

$$\text{단, } |A| = A = \frac{\omega M}{\sqrt{R_2^2 + (\omega L_2)^2}} \doteq \frac{M}{L_2} = \text{결합인수} \quad (2-16)$$

또 금속체를 가열하는 전력은,

$$I_2^2 R^2 = A^2 I_1^2 R_2 \quad (2-17)$$

또 일차코일의 손실은 $I_1^2 R_1$ 이니까, 가열효율 η 는,

$$\eta = \frac{A^2 I_1^2 R_2}{A^2 I_1^2 R_2 + I_1^2 R_1} = \frac{1}{1 + \frac{R_1}{A^2 R_2}} \quad (2-18)$$

즉, 효율 η 는

- (i) 일차코일의 저항을 작게 할수록
- (ii) 결합인수 A를 크게 할수록

잘된다. 이상의 해석에 있어서 $I_1 R_1$ 은 측정 가능하다. 단지 R^2 는 표피 효과와 근접효과를 고려하지 않으면 안되므로 계산은 복잡하게 되나 실험적인 보정을 행하면 구할 수가 있다. 또 결합인수 A는 문헌에 나와 있는 그림들에서 구할 수가 있다. 그림은 결합인수의 2제곱의 값과 금속체의 반지름 a와 코일의 반지름 b와의 비 b/a의 관계를 그림으로 나타내는데, 일반적으로 코일의 높이 h가 금속체의 직경보다도 클수록 결합인수는 크며 변화도 완만하다. 또 일차코일을 n회 감은 것일 때는 A^2 에 n^2 를 곱하면 좋다.

2. 유도가열 용융장치

코일에 흐르는 고주파 전류에 의해서 발생하는 유도전류가 고주파에 의해 생긴 와전류가 전도체에서 저항을 일으켜 열을 발생시킨다. 따라서 유도 가열장치를 제작하고자 할 때는 먼저 적절한 주파수와 출력을 갖는 고주파 발생장치를 제작하여야 한다. 본 과제에서는 400 kHz의 주파수와 약 30kW의 출력을 낼 수 있는 고주파 발생장치와 용융부를 그림 2-8과 같이 제작하였다. 본 장치는 정류부, 발진부, 조정부 및 가열부로 구성되어 있는데 각 부분을 자세히 살펴보면 다음과 같다.

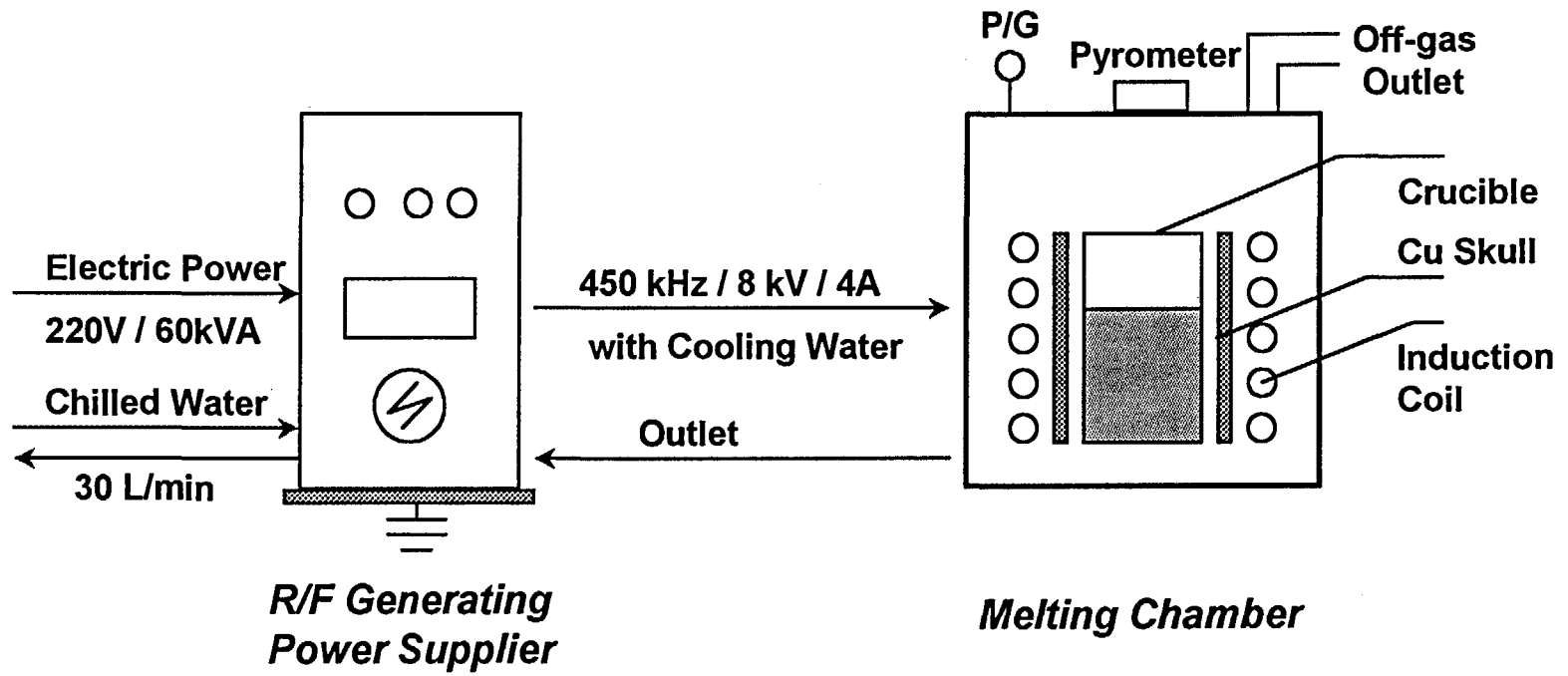


Figure 2-8. Schematic of experimental induction melting unit

가. 정류부분

3상의 220V의 입력전류를 10kV의 고전압으로 바꾸고 발생된 고전압 교류를 tap 방식 정류기에 의해 최대 10kV의 직류로 정류시킨다.

나. 발진부분

정류부에서 출력된 고전압의 직류전류를 콘덴서를 통해 3 μ F, 13kV DC로서 1차 평활을 한다. 2차 고주파 발진에 의한 소자의 충격을 방지하기 위해 소자 보호회로를 구성시켰다. 평활화를 이룬 고전압을 수냉식 발진소자를 이용하여 발진관의 P단자에 입력하여 필라멘트에서 가열된 열전자 진공방출량과 제어된 그리드(grid) 전류량과의 결합으로 초기 발진이 시작된다. 발진된 전류는 4,800pF, 20kV의 직류 차단장치를 통과하여 고주파 가열코일과 1,000pF, 20kV의 용량을 갖는 병렬 공진회로인 탱크회로에 전가된다. 본 부분에서는 항상 일정한 값을 얻을 수 있도록 압력/전류/고주파전력 귀환회로를 사용하였다.

다. 조정부분

입력 상용전압인 220V, 3 ϕ 의 위상을 제어하는 기능과 정류 및 발진부분에서 이상이 발생하면 이를 감지하여 나타내도록 되어 있다. 제어용 유니트는 SFL형으로 되어 있다. 이상이 감지되었을 때에는 경보음이 발생되며 입력전원이 차단되도록 되어 있다.

라. 가열부분

가열부분은 필요한 직경을 갖는 구리파이프를 코일형태로 감아서 고주파 발생장치에 붙여서 쓰도록 되어있다. 연결부위는 코일을 직접 고주파 발생장치에 붙여서 쓰거나 또는 유연성을 갖는 연결부품을 이용하여 연결하도록 하였다.

3. 유도가열 장치를 이용한 유리매질의 기초 용융실험

용융후 최종적으로 얻을 수 있는 유리의 조성이 표 2-2에 나타난 것과 같이 되도록 산화물 및 탄산염 형태의 공업용 및 1급시약을 혼합한 표 2-3과 같은 분말을 대상으로 용융실험을 실시하였다.

Table 2-2. Target glass composition after melting

성 분	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO
분 율 (무게%)	54.94	16.94	14.29	5.93	4.88	3.02

Table 2-3. Chemicals and their weights used for melting experiment

성 분	SiO ₂	H ₃ BO ₃	Na ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO
무 계 (g)	218.5	119.7	106.8	23.6	19.4	12.0

가열장치는 유도코일의 내경이 130mm 이고, 코일의 감은 회수가 6번이 되도록 하였다. 그리고 용융물이 담겨질 내화용기로는 상부내경이 74mm, 하부내경이 40mm, 높이가 95mm인 원추형 도가니를 사용하였다.

내화용 도가니에 원료분말을 넣고 유도코일에 고주파를 흘려도 무기물 분말은 유도되지 않기 때문에 고주파의 와전류 손실에 의한 가열이 되지 않으므로 발열체로서 금속링을 넣고 이를 유도 가열시켜 발생된 열에 의해 원료분말을 용융시키는 간접가열 방법을 사용하였다. 실험 초기에는 150~200g 정도의 혼합분말과 금속링을 함께 넣어 금속링에서 발생된 열에 의하여 분말이 분해, 반응, 용융 등의 물리화학적 변화에 의해 액상의 유리용융물이 되면 소량의 혼합분말을 소량씩 추가하였다. 분말을 모두 투입한 후에 유리 용융물의 액면에 떠있던 물질들이 모두 반응하여 더 이상의 기포가 발생하지 않을 때를 반응이 끝난 때로 하였다. 이때

사용된 금속링은 직경 약 19mm의 탄소강 (두께 1.60mm), 스테인레스강 (두께 1.06mm)와 티타늄 (두께 0.90mm)으로 약 20mm 정도의 길이로 잘라서 사용하였다.

혼합분말 500g을 모두 녹여서 반응이 끝나는 시간은 첨가된 링의 종류와 개수에 따라 달랐는데 이 결과는 표 2-4와 같다.

Table 2-4. Variation of melting time with type of metal ring

Type of metal ring	Number	Weight (g)	Melting time (min.)	Plate Voltage (kV)	Plate Ampere (A)	Grid Ampere (A)
Titanium	3	6.94	-	5.4	1.55	0.52
	4	9.95	73.0	5.7	1.92	0.52
	5	11.77	66.5	5.4	1.62	0.51
	6	14.12	54.0	5.5	1.67	0.52
	7	16.14	33.0	5.6	1.72	0.52
Iron	2	15.24	51.5	5.3	1.62	0.52
	3	19.80	34.5	5.5	1.70	0.52
	4	28.25	16.0	5.6	1.91	0.51
Stainless steel	2	8.25	-	5.0	1.45	0.51
	3	13.45	45.0	5.3	1.60	0.51
	4	17.45	38.5	5.7	1.60	0.52
	5	21.56	26.5	5.3	1.61	0.51
	6	28.16	25.0	5.6	1.72	0.52
	7	32.85	24.5	5.6	1.80	0.52

그림 2-9와 2-10에 유도가열에 사용한 금속링의 종류 및 무게와 인가 전력에 따른 용융시간의 변화를 도시하였다.

반응 초기에는 도가니내의 유리성분은 전도체가 될 수 없으므로 유도 전류에 의한 영향을 전혀 받지 않는다. 따라서 초기발열을 위해 금속링을 넣어주고, 이를 유도가열시켜서 발생하는 열을 이용하여 유리성분을 반응 및 용융시킨다.

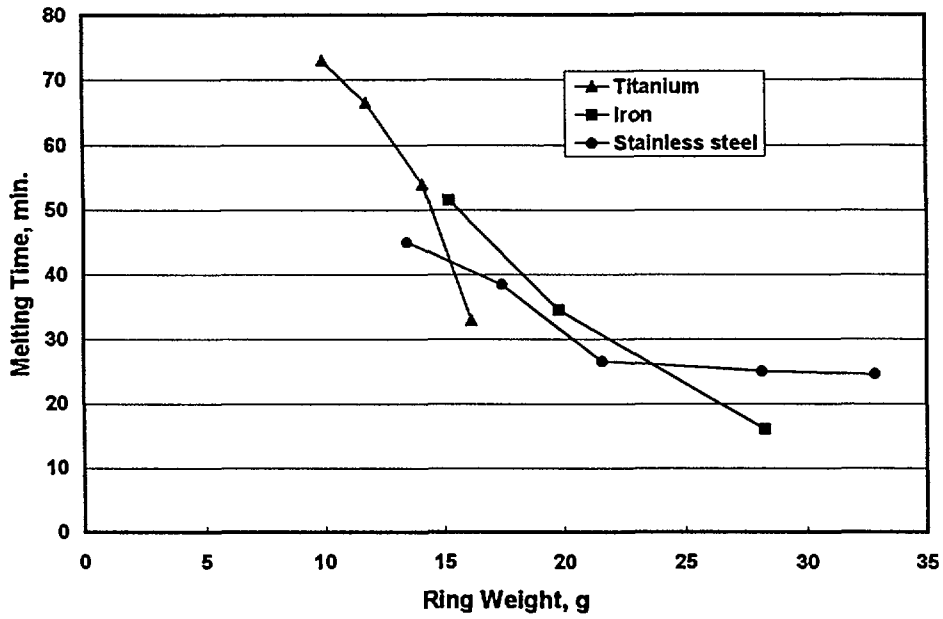


Figure 2-9. Effect of types and weight of metal ring on the glass melting time

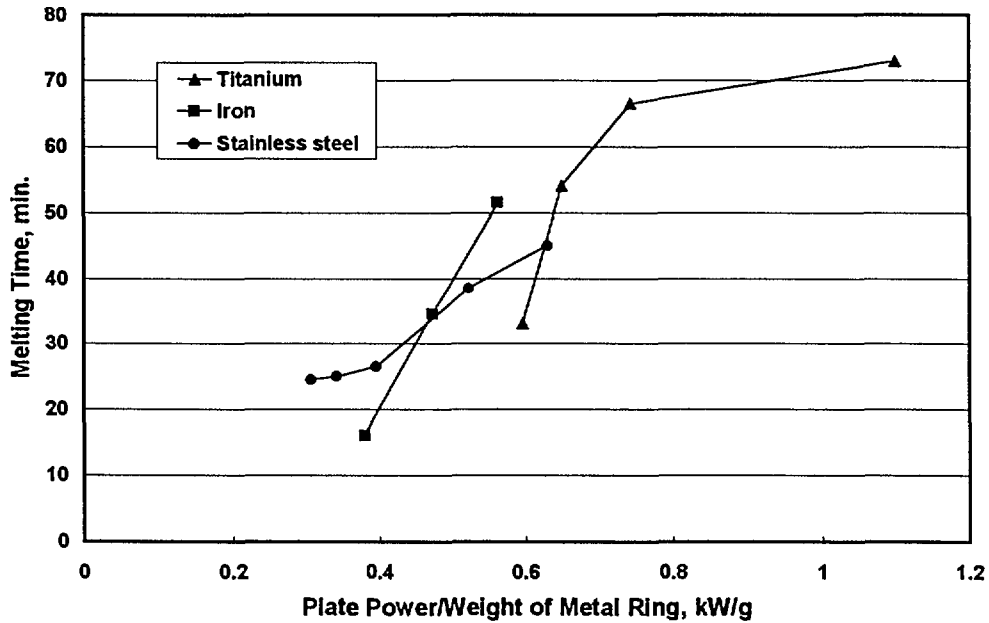


Figure 2-10. Variation of glass melting time with plate power/weight of metal ring

따라서 금속링의 무게가 증가하면 초기에 발생하는 열량이 많으므로 일정량의 유리성분을 분해, 망목구조 형성 및 용융시키는 시간이 단축될 수 있는데 그림 2-9에서 보듯이 금속링 무게가 증가할 때 반응 완료시간은 대체로 직선적으로 감소함을 알 수 있었다. 이때 티탄링의 기울기가 가장 크며, 스테인레스강의 기울기가 작음을 알 수 있다.

그림 2-10에는 고주파 전원공급장치의 진공관에서 발생하는 출력을 금속링의 무게로 나눈 값에 대한 일정량의 유리성분의 반응 완료시간을 나타내었다. 티탄링의 경우 출력/금속링무게 비가 약 0.75까지는 용융에 필요한 시간이 증가하나, 0.75 이상에서는 완만해져서 거의 일정한 값을 나타낸다. 이는 단위 질량의 금속링에 인가할 수 있는 유효전력량은 일정하며 이 이상의 전력을 투입하여도 용융시간 단축효과는 없음을 나타낸다. 일반철과 스테인레스강의 경우는 본 실험범위 내에서는 그러한 경향이 보이지 않으며 계속적으로 증가하는 추세이다. 따라서 향후 이에 관한 연구를 계속하여 금속링 단위질량에 대한 진공관 출력과 용융시간과의 관계를 자세히 살펴보고자 한다.

제 3 절 고준위 폐기물용 유리매질 개발 및 특성화 연구

1. 고준위 폐기물의 유리고화기술

가. 유리^{3-1,2,3,4)}

유리를 물리화학적으로 설명할 경우에는 유리 생성의 기술적 과정 즉, 유리용융액이 액체로 존재하는 고온에서의 체적을 규명하면 된다. 그림 3-1은 온도변화에 따른 체적변화를 나타낸 것인데, 냉각시 액체나 용융액은 대체적으로 그 체적이 감소한다. 일반적으로 용융점 T_m 에서 고화가 일어남과 동시에 체적감소가 수반되며, 계속 냉각시에는 낮은 팽창계수로 체적이 줄어든다. 즉 선팅창률은 액상일 때보다 고상일 때 훨씬 적다.

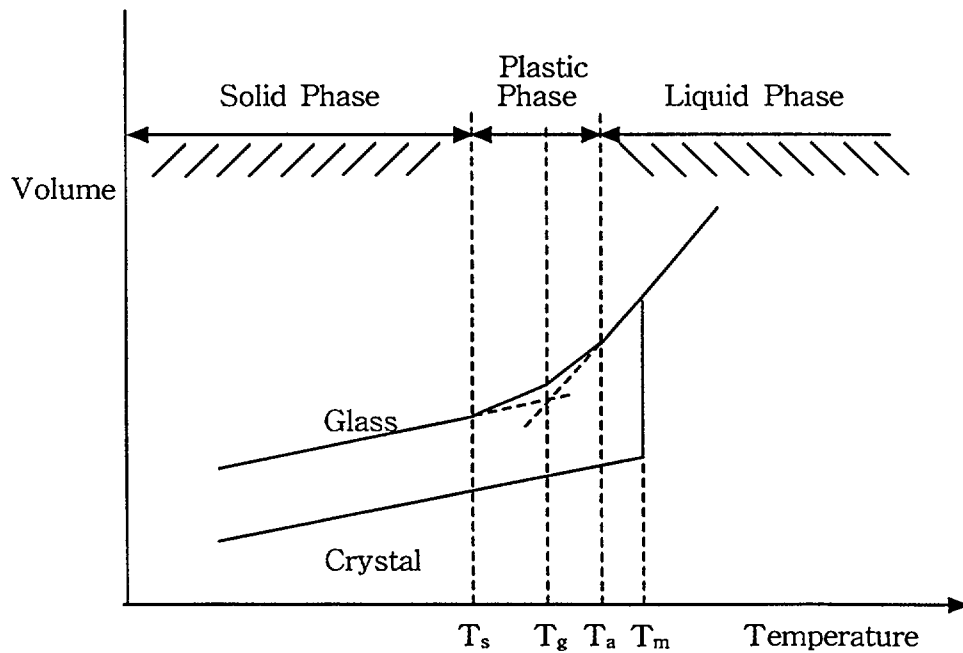


Figure 3-1. Change of Volume with Temperature

그림 3-1에서 실선은 열역학적 평형상태이며, 만일 T_m 점에서 고화가 일어나지 않을 경우에는 체적감소는 굽은 점선을 따라 계속된다. 이 '과냉각 액체 혹은 용융액'의 범위는 열역학적으로 준안정한 평형상태이다. 이 곡선은 특정온도에서 기울기가 줄어들어 결정선과 평행을 이루며 더 이상 평형상태를 유지하지 않는다. 이와 같은 점선의 휘임은 냉각시 액체의 점도가 증가하기 때문이며, 각 온도에서 액체의 구조 재배열이 느려지고 결국에는 점도가 매우 높아 더 이상 평형상태의 유지가 불가능해져 액체로부터 고체로 전환된다. 이러한 관점에서 유리의 생성은 일정한 점도 즉, 10^{13} dPa.s (poise)에서 일어나고 이에 해당하는 온도를 유리전이온도 (Glass Transition or transformation temperature) T_g 라 한다.

나. 유리물성

유리용체 및 유리의 물성은 1) 용융로의 운전성을 확보하고, 2) 저장 (또는 처분)시설에서의 고화체 인수기준을 만족시키기 위해 평가되어야 한다. 용융로 운전상 필요한 주요물성으로는 점도, 전기전도도, 액상화온도 등인데 표 3-1에 미국 PNL의 전극봉식 전기로에서 수용 가능한 유리용체 및 유리의 물성을 나타내었다³⁻⁵⁾.

1) 점도 (Viscosity)

가) 유리의 점성과 온도의 관계

유리는 고형상태로 부터 완전한 용융상태로 될 때까지 그 점도는 연속적으로 변화한다. 실온에서는 매우 큰 점성치를 가지나 온도가 높아짐에 따라 차츰 낮아져 용융 상태에서는 약 100 poise (10 Pa.s) 또는 그 이하의 값으로 된다.

Andrade는 용융 유리가 보통의 액체 분자 구조와 같은 구조를 갖는 즉, Newton 유체로 취급할 수 있다고 생각하여 식 (3-1)과 같은 점도식을 제안하였다.

Table 3-1. Glass property acceptability criteria for an 1150°C melter at PNL

Property	Acceptability Criteria
Viscosity at 1150°C	2~10 Pa.s
Electrical conductivity at 1150°C	10~100 S/m
Liquidus temperature	$\leq T_m - 100^\circ\text{C} \approx 1050^\circ\text{C}$
Phase separation	No liquid-liquid separation in the melter
Dissolution rate in deionized water PCT (7 day, $A/V = 2000 \text{ m}^{-1}$)	\leq EA glass
B normalized release	8.2 g/m ²
Li normalized release	4.8 g/m ²
Na normalized release	6.6 g/m ²
Glass transition temperature	Descriptive
Devitrification during cooling	Descriptive

$$\eta = A_1 e^{B/T} \quad (3-1)$$

$$\text{또는 } \log \eta = A_1 + B/T \quad (3-2)$$

Littleton 및 Lillie는 점도의 크기에 따라 유리의 공학적 특성온도를 정의하였다. 또한 유리의 점성을 광범위한 온도에 걸쳐 측정하면 식 (3-2)의 직선관계를 만족하지 않음을 보였다. 이는 유리구조가 온도에 따라 변화한다는 것을 의미하며, 용융유리를 넓은 범위에서 Newton 유체라고 생각하는 것은 옳지 않음을 나타낸다. 점도에 따른 유리의 공학적 특성 온도는 다음과 같다.

○ Strain point ($\log \eta = 14.5$)

점도가 4×10^{14} poise ($\log \eta = 14.5$) 일 때의 온도로 이 온도에서 유리는 점성유동을 일으키지 않으므로 아무리 장시간 이 온도를

유지하여도 strain을 제거할 수 없다.

- Annealing point ($\log \eta = 13.4$, 서냉점)
점도가 2.5×10^{13} poise ($\log \eta = 13.4$) 일 때의 온도로, 이 온도에서 15분간 유지하면 strain이 제거된다. 10^{13} poise ($\log \eta = 13.0$)로 정의하기도 한다.
- Softening point ($\log \eta = 7.65$, 연화점)
점도가 4.5×10^7 poise ($\log \eta = 7.65$) 일 때의 온도로 Littleton point 라고도 부른다. 이 온도 이상의 고온에서는 유리에 응력이 존재하지 않으므로 스트레인도 생기지 않아서 연화점은 작업 온도 범위의 최하한이라고 생각된다.
- Flow point ($\log \eta = 5$, 유동온도)
점도가 1×10^5 poise ($\log \eta = 5$) 일 때의 온도로 Lillie point 라고도 한다. 이것은 유리의 성형 작업을 할 때의 기준이 된다.
- Working range ($\log \eta = 3$ 내지 $4 \sim 7.6$ 사이, 작업온도 범위)
점도가 $\log \eta$ 값으로 3~4로부터 7.6 정도 사이의 상태를 말한다. 성형작업을 할 때의 최적 점도 범위이다.

나) 유리성분이 점성에 미치는 영향

$R_2O \cdot SiO_2$ 계의 2성분 유리에서 R_2O 의 비율이 증가하면 유리의 점도는 감소하는데 그 효과는 $Li_2O > Na_2O > K_2O$ 의 순서로 나타나서 특히 Li_2O 의 효과가 크다. 이와 같이 점도 (또는 용융온도)를 낮추기 위해 사용되는 화학적 용융보조제를 용제 (flux)라 하는데 주로 알칼리 및 알칼리토족 원소들이 이러한 작용을 한다. 일반유리 제조의 경우에는 주로 탄산나트륨이 사용되나 유리의 내수성, 내약품성 때문에 사용량에도 한계가 있다. 유리의 일정한 물성을 유지한 채 용융을 촉진하기 위하여 탄산나트륨보다 더 활발한 용제 작용을 하는 것을 약간 첨가해서 용융을 촉진할 수 있는데 불소(F)나 리튬(Li)이 기포가 크게 문제되는 유리 또는 근원적으로 용융이 매우 어려운 특질 조성의 유리를 용융할

때에 한해서 사용된다. Si를 0.1% 대치시 유리 연화점 강하율은 Lithia가 약 4℃, 불소 약 3℃, 탄산나트륨이 약 1℃로 Li의 효과가 큼을 알 수 있다. Li와 F의 첨가특성은 다음과 같다.

○ Lithia (Li_2O)

- Si의 0.2~0.5%의 대치에서도 용융을 촉진할 수 있다.
- Lithium carbonate (Li_2CO_3), petalite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) 또는 spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) 등의 광물형태로 사용되나 매우 고가이다.

○ F

- 0.2~0.3%의 미량으로도 융점을 크게 촉진
- 일부가 증발하여 배기가스로 방출되어서 환경오염, 특히 식물에 대한 피해가 크다.

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$ 계 유리에서 Na_2O 를 CaO , MgO , Al_2O_3 로 치환한 경우에는 점도가 증가하나 MgO 가 효과가 가장 크고 Al_2O_3 , CaO 의 순서로 작아진다. CaO , MgO , Al_2O_3 들은 주로 액상온도, 작업온도에서의 점도 조절, 내구성 보완 등을 위해 백운석 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) 이나 알루미늄 (Al_2O_3)의 형태로 미량 첨가된다. 특히 Ca성분의 경우에는 Si와 용제만으로는 용융은 용이하게 되나 만들어진 유리가 물에 녹을 정도로 내수성이 없으므로 내수, 내구성을 향상시키기 위하여 첨가된다.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 유리계에서 SiO_2 를 B_2O_3 로 치환한 경우에는 800℃ 이상의 온도에서는 B_2O_3 의 증가에 따라 점도가 급격히 감소하나, 연화온도 이하의 온도에서는 B_2O_3 가 0-15%까지는 B_2O_3 의 증가에 따라 점도가 커지며, 15%를 넘으면 반대로 저하하는데 이는 붕규산유리의 구조의 특이성에서 기인하는 것으로 알려지고 있다.

다) 점도 측정법

CVS-II 시험에서 유리의 점도는 rotating spindle 기술을 이용하여 측정하고, 표준 점도측정법인 GDL-VSC (Viscosity Spindle Calibration, Rev.0)와 GDL-VIS (Standard Viscosity measurement,

양극리 이온의 영향은 살펴보면 이들 이온의 농도 영향 증가에 따라 -Δ

$$\sigma = 1/p = \sigma_0 \exp(-\Delta H_{dc}/RT) \quad (3-4)$$

유리의 고유정수, ΔH_{dc} 는 전기전도의 활성화에너지, R은 기체상수이다. 레 도시하면 직선관계가 나타난다. 식에서 σ_0 는 도전률, σ 는 비저항, σ_0 는 파 관은 관계를 갖는다. 즉 전기전도도의 대수를 취대응도의 역수에 대 서 전기전도도 (도전률)는 전이온도 이하에서는 취대응도(T)와 아래 식 기전도도를 결정하는 주요인자가 된다. 예외는 있으나 대부분의 유리에 에 의해 유도하여 전기를 전한다. 따라서 양극리 이온의 함유량이 전 유리는 이온전도성 물질이며 주로 유리층의 양극리층 이온이 전양

2) 전기전도도 (Electrical conductivity)

$$\ln \sigma = A + B/(T-T_0) \quad (3-3)$$

Fulcher식을 사용한다.

2번 측정하여 조기치와 비교하여 본다. 점도의 조사에는 다음과 같은 문에 고온에서 먼저 측정하고 다음에 저온에서 측정한다. 1150°C에서는 서의 회탄에 의한 것보다 저온에서의 결정화에 의한 영향이 더 크기 때 변형 측정 (온도 상승시, 온도 하강시)한다. 유리가 변하는 것이 고온에 1050-1150°C 사이에서는 점도가 시간에 무관한가를 알아보기 위해 2 의해 용체가 변하는 것을 최소화하기 위한 것이다.

회은 시료를 열적, 기계적 평형에 이르도록 하면서, 회탄이나 결정화에 해당온도에 도달한 지 6분 후부터 5분간 측정한다. 이러한 시간-온도계 서의 결정화 현상에 의해 생길 수 있는 영향을 배제한다. 점도 측정은 1050-1150°C에서 먼저 측정을 실시하여 고온에서의 회탄현상 및 저온에 1150-1000-900°C의 순서로 점도를 측정한다. 가장 중요한 온도범위인 평형에 도달하도록 유지한다. 1150-1100-1050-1100-1150-1200-1250- 각 유리시편은 백금도가나 내에서 1150°C로 가열 후 (약 30분간) 열적 Rev.0)를 이용하여 평가하였다.

H_{dc} 가 저하하는데 이온반경이 큰 것일수록 급격히 감소한다. 이것은 알칼리이온이 도입됨에 따라 비가교산소가 늘어서 유리구조가 개방적으로 되므로 알칼리이온이 이동하기 쉽게되기 때문으로 생각되고 있다. 또한 원소별로 살펴보면 Li로부터 Cs으로 이온반경이 커짐에 따라 이동할 때의 장해가 커지므로 $-\Delta H_{dc}$ 는 커지므로 상대적으로 높은 전기전도도를 갖는다.

PNL에서 전기전도도 측정은 수동측정시에는 GDL-ECC (Electrical Conductivity Calibration Procedure, rev.0)와 GDL-ELC (Electrical Conductivity Measurement Procedure, Rev.0)를 사용하고, 자동측정시는 GDL-AECC (Rev.0)와 GDL-AEC (Automated Electrical Conductivity Calibration and Measurement Procedures for Molten Glass)를 사용하였는데, Pt-10%Rh 브레이드 (blade) 2개를 유리의 알고있는 깊이까지 넣어서 두 브레이드 사이의 저항을 저항계를 이용하여 측정한다.. 측정은 1250-1150-1050-950℃의 순서로 실시한다. 전기전도도는 휘발이나 결정화에 따른 유리변화의 영향이 점도에 비해 민감하지 않으므로 반복실험은 하지 않아도 된다. 전기전도도의 모사에는 다음과 같은 Arrhenius식을 사용한다.

$$\ln \varepsilon = A + B/T \quad (3-5)$$

A, B : Arrhenius coefficients

3) 액상화온도 (Liquidus temperature)

이 온도 이상에서는 고체상 결정이 존재하지 않고 액체상만이 있는 온도를 액상화 온도라 하는데 최종 유리체의 품질 및 용융로의 운전 조건에 큰 영향을 미치는 요소이다. 액상화온도는 결정이 없는 또는 미리 결정화시킨 (precrystallized) 유리를 온도구배를 줄 수 있는 구배전기로 (gradient furnace)에서 열처리하여 각종 현미경과 X선 회절분석기를 이용하여 측정한다.

PNL에서는 crystallization front는 GDL-GFC (Gradient Furnace

Calibration Procedure, Rev.0)와 GDL-LQT (Liquidus Temperature Measurement, Rev.0)를 사용하여 측정하여 구하였다. 열처리후 유리시편에 생성된 결정상의 종류는 반사현미경과 투과현미경을 사용하여 박판유리를 관찰하여 평가하였으며, 결정상의 화학적 조성은 SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy)로 반정량하였다.

4) 열팽창 (thermal expansion)

유리의 용융 및 성형시 냉각과정 또는 고준위 폐기물 유리고화체와 같이 장기보관시 발열현상이 있는 경우에는 유리체가 온도에 따라 어느 정도 팽창하는가 하는 문제가 품질보증 및 장기안전성 측면에서 중요하게 된다.

한 물질의 모든 구성요소는 상존하는 열에너지에 의해 진동된다. 온도가 상승함에 따라 열에너지가 증가하여 진동폭이 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. 열팽창은 다음 식과 같이 평균 선팽창계수 α 혹은 평균 체적팽창계수 β 로 표시되며 보통 $\beta = 3\alpha$ 이다.

$$\alpha_{\Delta T} = (1/l_0) \cdot (\Delta l / \Delta T) \quad \text{혹은} \quad (3-6)$$

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

선팽창계수는 보통 dilatometer로 측정하는데 특별한 표시가 없는 한 값은 항상 상온으로부터 300°C 까지의 팽창값을 의미한다. 측정에는 정적 및 동적 방법이 있는데, 정적 방법으로는 300°C에서 20분간 유지한 후 측정하며, 동적 방법은 일정한 승온속도를 유지하는 것이다. 일반적

으로 지름이 5mm인 시편에 5°C/min의 승온속도를 유지하도록 되어 있으나 실제 적용시에는 이보다 낮게 할 수도 있다.

5) 열적 스트레인

유리의 냉각시에 유리표면과 내부의 냉각속도 차이에 따라 발생하는 응력 (표면은 압축응력, 내부는 인장응력)에 의해 스트레인이 존재하게 된다. 스트레인의 크기는 T_g 점을 통과할 때의 냉각속도에 영향을 받으며 고온으로부터 신속히 냉각하면 스트레인은 크게 남으며, 반대로 T_g 점 부근에서 천천히 냉각하면 스트레인은 매우 작게된다. 또 유리의 두께에도 관계되며 두꺼울 때는 큰 스트레인이 남는다. 스트레인이 크거나 불균일하면 응력 때문에 유리는 깨지기 쉬운 상태가 된다.

고온에서 급냉함으로써 생긴 열적 스트레인을 제거하기 위해서는 유리를 다시 어떤 온도 이상으로 올릴 필요가 있으나 온도가 너무 높으면 소성변형이 급격해져 일정 형상을 유지할 수 없게 된다. 이와 같이 초기에 온도를 올려서 일단 발생한 스트레인을 소실시키고 다음에 온도를 서서히 내리는 조작을 서냉 (annealing) 조작이라 한다. 서냉조작에서 가장 중요한 요인은 냉각온도와 냉각속도의 관리이다.

열적 스트레인은 우선 유리가 점성유동을 일으키는 온도까지 가열되었을 때 제거되며 가열온도는 높을수록 유동성이 크기 때문에 스트레인 제거속도도 빠르나 너무 고온이면 형체의 변화가 일어나므로 곤란하다. 이 최고온도의 한계를 서냉온도의 상한 또는 서냉점 (annealing point)라 한다. 한편 유리의 온도가 내려가서 어느 온도로 부터는 아무리 급냉하여도 급냉으로 인한 새로운 스트레인이 생길 가능성이 전혀 없는 온도가 있는데 이를 서냉온도의 하한 또는 스트레인점 (strain point)라 한다. 서냉점과 스트레인점은 위의 점도 항에서 살펴본 바와 같이 고유의 점도 값으로 정의된다. 이와 같은 상한, 하한의 온도범위를 서냉범위라 하는데, 이 온도 범위에서는 가능한 한 냉각속도를 느리게 해서 유리체 내에

큰 온도구배가 생기지 않도록 해야 한다. 이상의 결과를 종합하면 유리의 서냉과정은 다음과 같은 공정순서에 따라 행해진다.

- 성형품의 온도를 서냉온도까지 올리기 위한 가열공정
- 스트레인점까지 온도를 내리기 위한 서냉공정
- 스트레인점에서 상온으로 온도를 내리기까지의 서냉공정

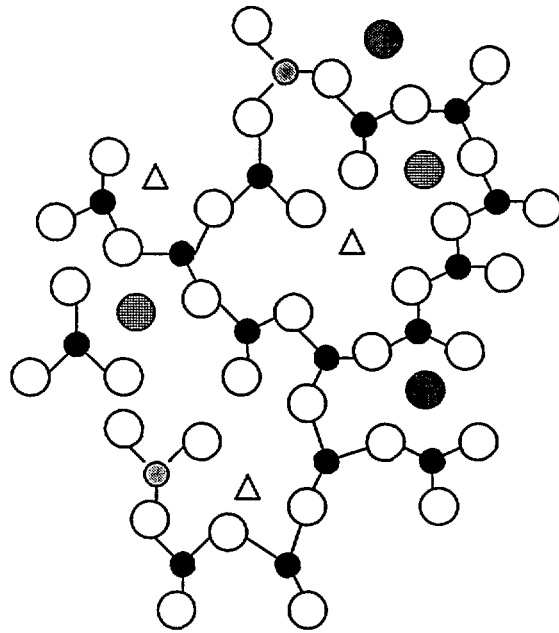
그런데 고준위 폐기물 유리고화의 경우에는 용융로부터 유리용체를 어떤 상태로 배출 및 냉각하였나에 따라 위의 공정순서중 가열과정이 필요 없을 수도 있다.

다. 고준위 폐기물용 유리매질^{0-4,3-6)}

고준위 폐기물을 고화 처리하기 위한 유리매질로는 붕규산유리, 인산염유리, 고규산 다공유리 등이 개발되었으며, 세라믹 계통으로는 결정성유리, tailored 세라믹, 인공암석 (Synroc) 등이 연구 개발되고 있다. 각종 고화매질중 붕규산유리가 상업용으로 운전되는 고준위 폐기물 고화 공정의 주를 이루고 있는데 이는 붕규산유리가 기계적, 화학적, 내침출성 및 내방사선적 성능이 우수하기 때문이다. 그러나 실투 (devitrification)의 결점이 있어 장기 안정성에 문제가 있기는 하나 핵종의 누출 및 이동을 막는 고화체의 방벽특성을 유지하는데 저장용기 및 over pack재가 상당한 효과가 있다는 점과 실용규모로 실증되었다는 점에서 고준위 폐기물의 고화매질로는 가장 유망한 것이라 할 수 있다. 붕규산유리의 제반특성들은 다음과 같다.

가) 붕규산유리 고화체의 구조

붕규산유리($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ 등)는 그림 3-2와 같이 비결정질 SiO_4^{4-} 사면체를 중심으로 원자배열이 불규칙하며, 원자간의 차이가 큰 공간을 형성하여 다양한 고준위폐기물 구성원자를 구조 내에 혼입할 수 있는 구조로 형성되어 있다.



● : Silicon	⊙ : Boron	○ : Oxygen
△ : Na, Li, Sr, Cs	⊘ : Actinide	● : Other Waste

Figure 3-2. Structure of borosilicate waste glass

나. 붕규산유리 고화체의 조성

고준위 폐기물 고화매질로 미국, 프랑스, 독일 등 각국에서 개발된 붕규산유리의 조성은 표 3-2와 같다. 그러나 표 3-2에서 알 수 있듯이 각국에서 제조하는 고준위폐기물의 붕규산 유리고화체의 조성은 일치하지 않고 있다. 최근 국제협력을 통하여 고화체의 조성 및 침출률이 우수한 27가지의 시편을 90℃의 정적시험을 통하여 검토한 결과 침출 저항성이 양호한 유리고화체의 조성은 SiO₂가 51~53%, Na₂O+B₂O₃가 24~28%, Al+Fe+폐기물이 21~25% 정도이었으며, 침출률은 5×10⁻⁶ g/cm²·day 정도였다.

Table 3-2. Chemical compositions of various borosilicate glasses for the vitrification of HLWs

Name Component	ABS-118 I.S.S.	GP 98/12 FRG	SRL-131 USA	PNL-76-68 USA	SRL-165 USA	SON 68 F	SM 513 FRG	SM 539 FRG	UK 209 GB	P 0422 J	AVM F
SiO ₂	47.52 (52.71)	52.47 (58.50)	39.80 (52.22)	42.25 (51.10)	68.00	54.95	58.60	45.50	68.43	61.00	56.10
B ₂ O ₃	14.65 (16.25)	9.87 (11.00)	10.16 (13.33)	9.43 (11.40)	10.00	16.92	14.70	33.00	14.99	19.90	25.30
Li ₂ O	2.07 (2.29)		4.00 (5.24)		7.00	2.40	4.70	4.50	5.39	4.30	
Na ₂ O	10.30 (11.43)	15.70 (17.50)	15.22 (19.96)	14.15 (17.12)	13.00	11.91	6.50	10.50	11.19	1.40	18.60
K ₂ O			0.12 (0.16)							2.80	
TiO ₂	3.23 (3.60)	0.77 (1.01)	3.07 (3.72)			5.10					
CaO	4.22 (4.68)	4.04 (4.50)	1.07 (1.41)	2.46 (2.98)		4.90	5.10	6.50		2.80	
MgO		2.96 (3.30)	1.28 (1.68)		1.00		2.30				
Al ₂ O ₃	5.13 (5.69)	1.43 (1.60)	3.14 (4.12)	0.74 (0.90)		5.91	3.00			5.00	
ZnO	2.61 (2.90)			4.65 (5.63)		3.00				2.80	
ZrO ₂	2.73 (3.02)		0.32 (0.42)	1.78 (2.15)	1.00						
La ₂ O ₃	0.93 (1.03)		0.34 (0.45)	4.13 (5.00)							
BaO			0.01	0.54							
CdO				0.05							
CeO ₂	1.03		0.25	0.96							
Cr ₂ O ₃			0.20	0.51							
Cs ₂ O	1.15		0.31	0.95							
CuO			0.03	0.06							
Fe ₂ O ₃	3.04	10.31	14.73	9.50							
Gd ₂ O ₃				1.47							
MnO ₂			4.30	0.04							
MoO ₃	2.14			1.89							
Na ₂ O ₃	1.59		0.46								
NiO			1.59	0.24							
P ₂ O ₅			0.10	0.71							
SrO			0.14	0.40							
UO ₂	0.89		1.67								

2. 유리고화체의 침출특성 평가법

다양한 특성을 갖는 고준위 폐기물은 수송, 임시저장시의 용이성 또는 처분시의 장기안전성 관점에서 고화처리의 필요성이 매우 높다. 이러한 요구에 따라 제조된 고준위 폐기물 고화체는 적절한 기계적 강도를 유지하고, 방사선에 의한 영향이 적어야 하며, 적절한 열적 전도도와 낮은 침출속도를 가져야 하는 등의 각종 기준을 만족시켜야 하는데³⁻⁷⁾, 본 절에서는 이들중 가장 중요한 항목인 고화체의 내구성 및 침출속도의 평가를 위해 제안되어 있는 침출시험방법들을 비교해 보고, 고화체의 침출기전 평가 방법을 기술하였다.

가. 침출시험 방법의 비교

침출시험은 교환 또는 교반의 유무 및 교환방법에 따라서 나눌 수 있다. 시험기간중 침출액의 교환이나 교반을 주기적 또는 연속적으로 해주는 동적침출법과 교환이나 교반을 전혀 하지 않는 정적시험법으로 구분할 수 있다.

동적시험법은 정해진 횟수로 침출액을 교환하는 방법과 침출액이 연속적으로 흐르는 장치에 의해 침출액을 교환해주는 방법으로 다시 나뉜다. 정해진 횟수에 따라서 침출액을 교환하는 방법으로 IAEA 시험법이 있으며, 이를 개량한 ISO 시험법, ANS 시험법 등이 있다. 유수형 장치를 사용하는 방법으로는 처분장 지하수의 조건과 유사한 미량의 유속을 계속해서 흘려주는 MCC-4S 시험법과 큰 유속 조건을 갖는 MCC-5S Soxhlet법이 있다³⁻⁸⁾.

정적시험법은 고화체를 침출액 중에 담그고 일정한 시기에 시료를 채취하여 침출된 양을 측정하는 방법으로 고화체에서 한번 용출한 성분이나 침출에 의해 생성된 반응물이 침출반응의 진행에 영향을 미치는 것을 고려하기 위한 실험방법이다. 고준위 폐기물이 유리고화체의 지층 처분

환경에서 일어나는 침출반응은 정적침출에 가까운 것으로 평가되고 있으며 MCC-1P 방법, PCT 시험법 등이 이에 속한다. 이들 각 시험방법들을 요약하여 나타내면 다음의 표 3-3과 같이 나타낼 수 있다.

Table 3-3. Comparison of various standard leach-test methods

	동적 침출 시험					정적 침출 시험		
	IAEA 제안법	ISO 제안법	ANS 제안법	MCC-4S	MCC-5S	MCC-1P	PCT-B	
항 목	침출액의 정기교환			저유속	Soxhlet법	침출액의 교환 없음		
시 료	-시멘트 -콘크리트 -아스팔트 -유리	-유리 -세라믹 -결정화 유리 -아스팔트 -시멘트 -콘크리트	-저준위 폐기물 고화체	-무기성 고화체 -거대규모의 물리적 복합 고화체			-유리 고화체 분말 (100~200 mesh)	
침출용기 (장 치)	불활성, 내방사선 재료	PTFE, PP, polymethyl pentene	불활성재료 (플라스틱, 스테인레스, 유리)	PTFE또는 PFA teflon	PFA teflon (<100℃) PTFE teflon (>100℃)	PFA teflon	Stainless Steel and/or PFA teflon	
시 험 조 건	침 출 제	중류수 치분장 물	탈염수 합성해수	탈염수	고순도물, 규산수, 염수, 처분장의 물			탈염수
	시험 온도 (℃)	25±5	40, 70, 90	20~50	40, 70, 90, 110, 150, 190	물의 비점	40, 70, 90	90±2
	침출제 체 적과 시료 표면적의 비(V/SA)	V/SA ≤ 10 cm	V/SA =0.1~0.2m	V/SA =10±0.2cm	SA/V = 0.0100 ± 0.0005mm ⁻¹	SA/V ≤ 0.04mm ⁻¹	SA/V =0.0100 ± 0.0005mm ⁻¹	V=10× 시료무게 (SA/V ≈2000m ⁻¹)
	유속 및 교환조건	-	-	-	유속(cc/min) 0.1, 0.01, 0.001	유속(cc/min) 1±0.2		-
	시험 시간 및 침출제의 교환빈도	(교환속도) 제 1주 : 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, 120 시간	(시험시간) 7, 14, 28, 56, 91, 182일 이후는 6개월 간격	(시험시간) 3, 7, 14 일	(시험시간) 3, 7, 14, 28, 182일 이후는 2개월간격	(시험시간) 7일±3.4h

표에서 알 수 있듯이 동일한 침출시험법을 사용하였다 하더라도 침출제의 종류, 시험온도, 침출제 체적과 시료 표면적의 비, 침출제 유속 등의 실험조건이 침출속도에 상당한 영향을 미치므로 침출자료의 비교시에는 사용된 시험법의 종류뿐만 아니라 시험조건도 자세히 비교하여 검토하여야 한다.

유리고화체의 내침출특성을 단기적으로 평가하는데 가장 많이 사용되고 있는 미국의 PCT (Product Consistency Test) 침출시험법 A와 B를 비교하여 표 3-4에 나타내었다.

Table 3-4. Comparison of PCT-A and PCT-B methods³⁻⁹⁾

	PCT Method A	PCT Method B
Type of Glass	Radioactive Mixed Simulated	
Usage	During production for rapid analysis and for waste compliance	Scoping tests : Crystallization studies; Comparative waste form evaluation
Test Vessel	304L STS vessels rated to > 0.5 MPa	304L STS or PFA Teflon vessels rated to > 0.5 MPa
Test Duration	7days ± 3.4hours	7days ± 3.4 hours or varying
Leachant	DDW	DDW or other
Condition	Static	
Sample Mass	> 1 gram	
Particle Size	ASTM -100 to +200 mesh (0.149~0.074mm)	ASTM -100 to +200 mesh (0.149~0.074mm) or other sizes which are < 40mesh (0.420mm)
Leachant Volume	10 cc/g of sample mass	10 cc/gram of sample mass or varying solid to volume ratios
Temp.	90±2℃	90±2℃ or other temperatures provided that any observed changes in reaction mechanism are noted

PCT-B 방법의 경우에는 실험조건을 사용자가 다양하게 설정할 수 있도록 되어 있다는 점이다. 표준 PCT법 (침출제를 분말시료 1 g당 10 cc 사용할 경우)의 경우 시료표면적/침출제 부피의 비율(SA/V)은 2000m^{-1} 정도이다. 상세 계산자료는 부록에 나타내었다.

나. 침출기전 평가

유리고화체 형태를 포함한 폐기물의 장기거동을 예측하고 보증하는 것은 방사성폐기물 처분장을 건설하고 인허가 획득시의 주요사항들 중 하나이다. 장기거동의 예측은 보통 10,000년 또는 그 이상이므로 물리적 시험 외에 모델링이 고화체의 거동을 평가하기 위해 요구된다. 모델의 유효성은 장기예측의 신뢰성과 허가 과정에 적합하도록 하는 것이 중요하다. 여기서 유효성은 다양한 합성물에 대한 모델의 일반적인 정량적 적용을 검증하며, 실험실에서 시험될 수 있거나 자연적으로 검증될 수 있는 다양한 유리조성들을 포함한 자연환경들을 검증하는 것을 의미한다.

고화체 매질로부터 방사성 핵종 또는 유해성분이 침출되는 기전은 크게 확산이론, 계면에서의 화학반응속도론, 계면에서의 용해이론으로 나눌 수 있으며 침출기전 평가를 위한 두 가지 개략적인 침출기전 평가방법을 이용하여 주요 침출기전을 평가할 수 있다.

첫번째는 식 (3-7)과 같이 정의된 반경험식에서 구한 기전 상수 k 값들을 비교함으로써 주요 침출기전을 평가할 수 있다³⁻¹⁰. 이 식으로부터 침출기전을 나타내는 기전상수 k 값의 개념도를 그림 3-3에 나타내었다. 계면에서의 화학반응 속도 항은 k_2 가 클 경우 k_1 의 항으로 표현되며, 확산항은 시험기간^{1/2}으로, 용해는 시험기간과 선형적인 관계를 보여준다.

$$F(t) = k_1(1 - e^{-k_2 t}) + k_3 t^{1/2} + k_4 t \quad (3-7)$$

$F(t)$: 누적 침출량

$k_1(1 - e^{-k_2t})$: 고화체 표면과 침출액과의 접촉시 표면현상에 의한 침출량

$k_3t^{1/2}$: 공극물질내의 확산에 의한 침출량

k_4t : 부식 또는 고화체의 용해 등의 화학반응에 의한 침출량

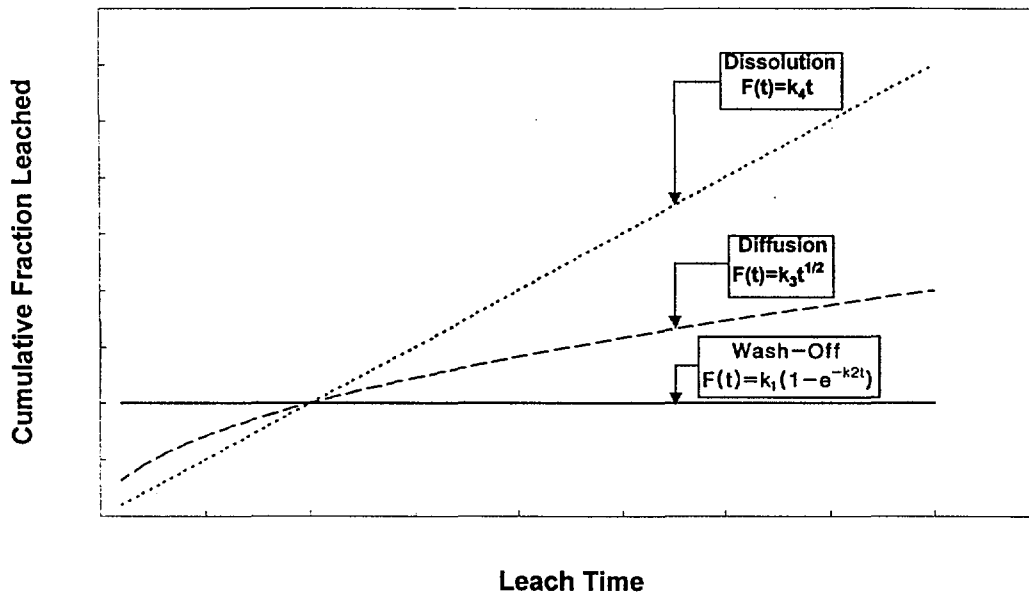


Figure 3-3. Schematic diagram of leaching mechanisms of model I

두번째는 확산모형을 가정하여 구한 누적침출량과 침출기간을 로그-로그 도시하여 기울기를 해석함으로써 침출기전을 평가할 수 있다³⁻¹¹⁾.

침출시험이 진행되는 i 기간동안의 침출량 B_i 는 다음과 같다.

$$B_i = \frac{c_i \times V_i}{1000 \times A} \quad (3-8)$$

B_i : i 기간의 침출량, mg/m^2

c_i : i 기간째 고화체 성분의 농도, $\mu\text{g}/\text{L}$

V_i : 침출액의 용량, L

A : 고화체 시편의 표면적, m^2

침출이 확산에 의해 진행된다고 가정할 경우, 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.

$$B_{t,i} = B_i \times \frac{\sqrt{t_i}}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}}, i = 1 \rightarrow N \quad (3-9)$$

$B_{t,i}$: i 기간까지의 누적침출량, mg/m^2

t_i : i 기간까지의 접촉시간, day

t_{i-1} : $i-1$ 기간까지의 접촉시간, day

식(3-9)에서 계산된 누적침출량 $B_{t,i}$ 를 침출시험 기간 t_i 에 대해 로그-로그 도시한 후 기울기를 측정하여 다음의 Table 3-5와 같은 기준을 이용하여 침출기전을 평가할 수 있다.

Table 3-5. Criteria for dominant leach mechanism from meaning of slope

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

다. 침출기전 평가에 (소각재를 이용한 유리고화체의 침출기전 평가)

1996년도에 실험한 페인트 공장 발생 유해폐기물 소각재를 대상으로 기본유리(프랑스의 R7T7 유리조성)와 소각재의 혼합비를 달리하여 만든 다양한 조성의 분말혼합물을 전기로를 이용하여 1300℃에서 용융시

킨 후 주조, 냉각하여 제조한 고온고화체를 대상으로 일정한 유속으로 침출액을 흘려주는 MCC-4S 저유속 침출시험을 수행하였다. 또한, 국내 원자력발전소에서 발생하는 잡고체 소각재를 대상으로 기본유리(프랑스의 R7T7 유리조성)와 혼합하여 제조된 고온고화체를 대상으로 침출액의 유속이 없는 ISO 침출시험을 수행하였다. 실험에 관한 자세한 사항은 1995년 및 1996년 보고서에 상세히 기술되어 있으므로 생략하고 본 절에서는 침출기전 해석에 관한 사항을 기술하였다.

유해중금속 Cr 및 모의핵종 Co의 침출모델 확인을 위해 식 (3-7)을 이용하여 상수 k 를 Sigma Plot 프로그램으로 best-fit이 되도록 하여 계산하였고 식 (3-9)를 이용하여 침출기전을 나타내는 기울기를 계산하였다. 침출기전 평가 결과를 Table 3-6에 나타내었고, Cr 및 Co에 대해 침출모델식 (3-7)을 적용한 결과를 그림 3-4, 3-5에 나타내었다.

유해중금속 Cr의 침출기전은 확산을 나타내는 기전상수 k_3 보다 용해를 나타내는 k_4 항이 크므로 표면에서의 반응 또는 확산에 의하기보다 용해가 주요 침출기전인 것으로 평가된다. 식(3-9)를 이용하여 침출기간에 따른 누적침출량으로부터 계산된 기울기는 1.0보다 크므로 용해에 의해 침출이 진행되는 것으로 평가된다. 소각재를 적게 함유한 20wt%에서 그 기울기가 더 크고 소각재를 많이 함유할수록 기울기가 작아졌다. 이는 Si와 B의 함유량이 20wt%에서는 70wt%, 80wt%에서는 51wt% 가량으로 분포비가 감소하는데 따른 것으로 판단된다.

Cobalt의 경우 기전 상수, k ,로 비교해 본 결과, 모든 시편에서 확산이 주요 침출기전인 것을 확인할 수 있었다. 기울기로부터 얻어진 Cobalt의 주요침출기전은 소각재 함량 20, 40, 60wt%의 경우 확산이, 80wt% 시편에서는 용해인 것으로 해석되었다. 이는 80wt% 시편의 침출경향이 초기에는 낮은 값을 보이다가 14일이 경과하면서 상대적으로 급격하게 증가했기 때문인 것으로 판단되나 Co의 경우 주로 확산이 주요 침출기전으로 보여진다.

Table 3-6. Comparison of mechanism constants and mechanism slope for chromium and cobalt

wt% of ash		20	40	60	80
Items					
Cr	k_1	-1.94E-03	-3.08E-04	2.11E-01	3.18E-03
	k_2	8.68E-03	2.15E-05	4.31E-08	2.62E-06
	k_3	1.67E-05	2.98E-13	1.77E-16	2.28E-14
	k_4	1.60E-05	7.95E-06	3.05E-06	1.62E-06
	Dominant Mechanism by Eq.(3-7)	Dissolution	Dissolution	Dissolution	Dissolution
	Slope	1.64	1.19	1.17	0.70
	Dominant Mechanism by Log Slope in Eq.(3-9)	Dissolution	Dissolution	Dissolution	Dissolution
Co	k_1	-2.81E-02	-3.83E+02	4.55E-03	-4.58E+02
	k_2	1.82E-04	2.58E-08	4.24E-02	3.09E-08
	k_3	1.51E-03	1.28E-03	4.67E-13	1.17E-03
	k_4	1.68E-15	3.007-16	2.35E-05	3.60E-16
	Dominant Mechanism by Eq.(3-7)	Diffusion	Diffusion	Dissolution	Diffusion
	Slope	0.43	0.40	0.43	0.72
	Dominant Mechanism by Log Slope in Eq.(3-9)	Diffusion	Diffusion	Diffusion	Dissolution

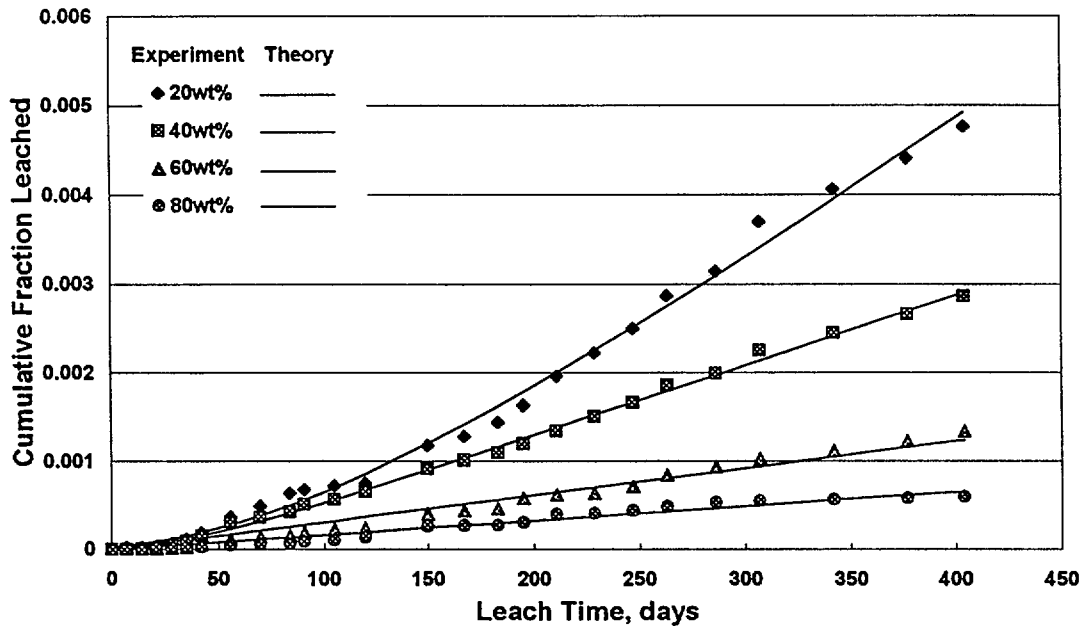


Fig. 3-4. Comparison of model calculation and experimental results for cumulative Cr release (MCC-4S leach test)

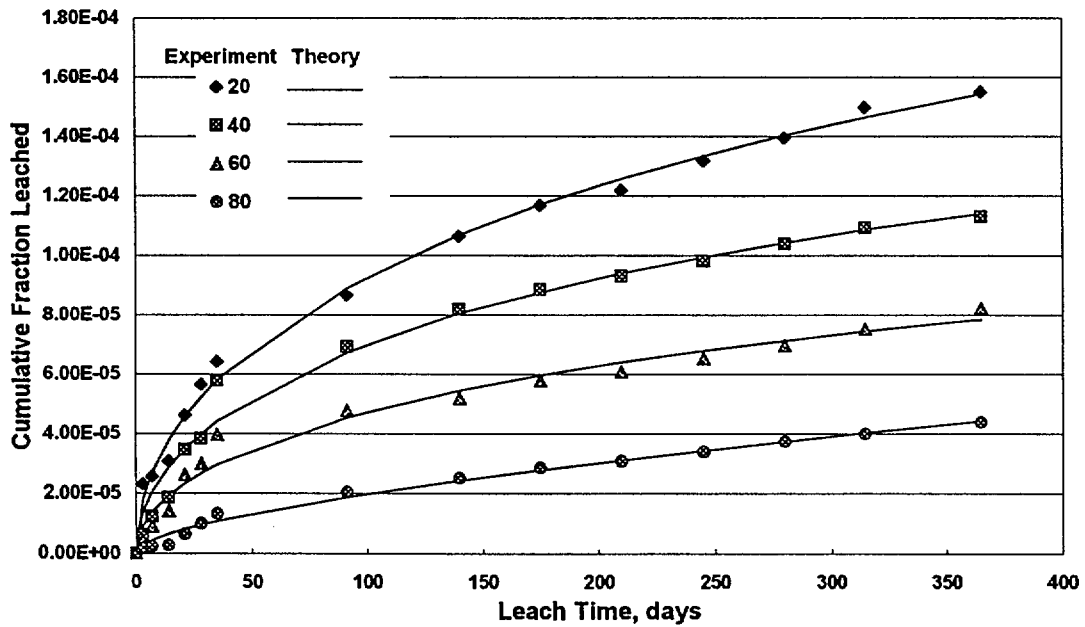


Fig. 3-5. Comparison of model calculation and experimental results for cumulative Co release (ISO leach test)

라. 침출기전 평가 모델

상기 기술한 침출기전 평가 방법 외에 제안된 모델들을 이용하여 고화체의 침출특성을 평가할 수 있으며 다음과 같은 모델들이 사용되고 있다.

1) GLASSOL^{3-12,13)}

유리 부식은 유리 망목구조의 끊어짐, 포화 영향, 표면에 교화층 (gel-layer) 형성, 확산, 침출액의 조성변화 등으로 인해 나타난다. 이와 같은 반응에 관련된 계산에 컴퓨터 코드인 PHREEQE를 이용하며, 입력 데이터로는 유리고화체의 조성 및 침출액의 종류, 시간, 온도, 유리 표면적, 용액의 체적, 유속 등이 있다. 이 코드는 “반응 경로” 항을 이용하여 침출액의 체적당 용존된 유리 양의 함수와 안정도 한계에 도달한 후에 침전이 된 고형 반응 생성물의 양을 화학적으로 설명한다. PHREEQE 코드에서 계산된 결과를 GLASSOL의 입력데이터로 이용한다.

포트란 코드인 GLASSOL은 시편의 표면적/침출액 부피비, 유속, 온도, 시간, 용해 화학, 폐기물을 감싸는 성분들(벤토나이트와 부식생성물들)의 영향들을 고려한다. 반응속도상수는 유리의 자유에너지로부터 얻을 수 있지만 확산계수, 용해속도 등은 실험에서 계산되어야 한다. 이 사항들을 고려한 가정들은 다음과 같다. 알칼리 실리케이트 유리의 표면에 있는 Na^+/H^+ 의 내부확산과는 반대로, 망목의 부식이 유리고화체와 침출액 간 반응에 있어 아주 중요하다. 붕소와 같은 망목 형성이온은 알칼리 이온들과 같은 망목 수식이온과 같은 양으로 유리에서 침출된다. 다시 말하면, Na^+/H^+ 의 내부확산에서, 기질의 평형상태는 거의 순간적으로 도달된다. Zr, Al과 같은 가용성이 낮은 성분들의 농도는 용해도나 흡탈착 과정에 의해 제한되는 반면, 녹을 수 있는 유리성분들의 방출은 기질 용해에 의해서 제어된다. 가용성이 낮은 성분들은 유리에 표면층을 형성한다.

2) Godbee & Wiley 모델³⁻¹⁴⁾

용해계수와 확산계수와 같은 물리화학적 물질이동 변수들로 기전을 결정하고, 잘 만들어진 물질 이동수식에 그 결과를 적용하기 위해 다양한 고체 시편의 크기와 형태에 대해 침출량을 시간의 항으로 외삽하는 방법이 이용된다. 다양한 온도, 함량, pH, 산화환원력 등의 영향은 시험에서 결정된 변수들의 영향에 관한 항으로 나타낼 수 있다. 침출시험의 초기에는 침출속도가 침출기전에서 확산계수를 평가할 수 있는 시간^{1/2}의 역수(1/시간^{1/2})에 따른다. 시간이 지나면 용해와 같은 다른 현상이 침출을 지배하며 그 속도는 일정하게 유지된다.

3) EQ3/6 code³⁻¹⁵⁾

EQ3/6 기하화학적 모델링 코드에서 붕규산유리의 용해에 관한 역학적 모델이 유리고화체의 용해속도를 예측하는데 이용된다. 모델에서 유리의 용해속도는 알칼리 성분이 감소된 무정형 표면층의 용해속도에 의해 제어된다. 표면 생성층의 용해 친화력이 유리의 용해속도를 좌우한다는 가정은 실리카뿐만 아니라 표면층에 모인 모든 성분들이 유리 용해 속도에 영향을 미친다고 하는 예측을 제외한 Grambow의 실리카 포화개념과 유사하다. 이 모델은 장기간 유리의 용해속도가 이온을 침전시키고 이온농도에 영향을 미치는 이차상(secondary phase)과 주로 침출액내 이온농도에 따라 달라지게 된다는 것을 예측한다.

4) DISSOL code³⁻¹⁶⁾

유리고화체의 장단기 기화학적 상호작용을 열역학적 컴퓨터 코드인 DISSOL을 이용하여 모의할 수 있다. 용해된 유리의 양, 침출액내 침출된 성분, 포화상태, 생성된 미네랄의 양들을 시간의 함수에 따라 계산할 수 있다. 모사에 사용된 속도식은 Aagaard와 Helgeson이 처음 제안한 식을 이용한다.

$$v = k^+ Sa(H^-)^{-n} (1 - e^{-(A/RT)}) \quad (3-10)$$

5) LIXIVER³⁻¹⁷⁾

유리용해에 관한 실험자료들을 해석하는데 이용되는 컴퓨터 모델인 LIXIVER는 표면반응이 지배적인 1차반응식, 고화체 표면과 침출액과의 반응으로 형성된 교화층에서 실리콘 성분의 이동식, 교화층에 존재하는 실리콘을 계산하는데 필요한 경험식들을 기초로 한다.

6) 구조적 모델³⁻¹⁸⁾

유리고화체 제조시 안정한 결합이 이루어지면 내침출성이 증가하므로 고화체의 구조적 평가가 요구된다. 다음의 두 모델들이 결합의 안정도를 평가하기 위해 이용된다.

- 붕소 결합수 모델

붕소는 3개 또는 4개의 결합원자를 갖는다. N4 그룹인 BO_4^- 가 하나의 음이온 전자를 갖는데 비해서 N3 그룹인 BO_3 는 안정하며 중성의 성질을 갖는다. Dell, Yun and Bray, Milberg, Xiao, Bray and Lui 등이 고안한 여러 모델들은 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 유리에 있는 N3 및 N4 붕소원자들의 수를 결정하기 위해 개발되었다. 위의 모델들은 붕규산유리에서 구조적 변화에 따라 나타나는 Na_2O/B_2O_3 몰비의 제한값을 결정하기 위해 SiO_2/B_2O_3 몰비를 계산한다.

- 비가교 산소 모델

다음과 같은 가설들로 Jantzen 및 Plodinec이 제안한 비가교 산소원자수를 계산한다 : (2가 또는 1가인 산소 1몰은 2몰의 비가교 산소 원자를 형성한다 ;) Fe_2O_3 와 Al_2O_3 1몰은 전자수를 맞추기 위해 알칼리 금속 1몰을 이용한 2몰의 가교 산소 원자를 형성한다.

3. HEPA 여과소재를 이용한 유리매질 제조연구

원자력 시설의 환기계통 및 배기체처리 계통에는 최종 처리장치로서 고성능 공기여과기 (high efficiency particulate air filter, 이하 'HEPA 여과기'로 칭함)가 사용되고 있다. 사용된 HEPA 여과기는 현재 주로 압축 및 시멘트 고화처리하여 보관하고 있는데 해외 각국에서는 용해, 고온용융 등의 방법을 이용한 처리기술을 개발중에 있다. 본 연구진에서는 고준위 폐기물을 유리고화 처리하는 외국 상용시설의 경우 현재 대부분이 기본유리매질로 붕규산유리를 사용하고 있으며, HEPA 여과기의 여과소재가 붕규산유리로 구성되어 있는 점에 착안하여 이를 고준위 유리고화 매질 개발에 활용하는 연구를 수행하였다.

향후 사용후 핵연료 재활용과 관련된 시설의 배기체 처리시설에서 발생될 것으로 예상되는 HEPA 여과기의 여과소재를 고준위 폐기물 처리를 위한 고온고화체에 혼합되는 기본 유리조성 도출을 위해 제조한 고온고화체를 대상으로 단기간 가속 침출시험방법인 PCT 침출시험을 수행하였다.

가. HEPA 여과소재의 특성 및 처리기술^{3-19,20,21,22)}

HEPA 여과기는 보통 목재 또는 스테인레스강 프레임, 여과소재 및 분리재로 구성되어 있다. 목재프레임은 0.75" 두께의 합성목 (particle board)을 페놀수지로 접합한 것이다. 근래에 들어와서는 스테인레스강을 많이 사용하기도 하나 원자력 시설의 경우에는 2차 폐기물의 처리 측면을 고려하면 목재 프레임을 사용하는 것이 좋을 것으로 생각된다. 여과소재는 1970년 대에는 알루미늄 실리케이트 유리섬유를 많이 사용하였으나 근래에 들어와서는 주로 붕규산 유리섬유가 대부분을 차지한다. 한편 분리재는 여과면적을 크게 하기 위해 여과소재를 층을 쌓아서 놓을 때 여과소재 사이에 넣는 것으로서 예전에는 crysolite 석면재

($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 사용하였으나 현재는 주로 알루미늄 판으로 제조한다. 기타 물질로는 여과소재를 프레임에 부착하거나 가스켓을 프레임에 부착하기 위해 접착제 및 방수제를 사용한다.

현재 사용된 HEPA 여과기는 성분별 분리없이 압축처리하여 드럼에 넣은 후 콘크리트 등으로 밀봉하는 처리방식을 많이 사용한다. 미국의 Rocky Flat 연구소에서는 1970년대에 알루미늄 실리케이트 계통의 HEPA여과소재 (유리섬유) 및 crysolite 석면 분리재를 불밀하여 분쇄한 후 $1,050^\circ\text{C}$ 에서 용융시켜 유리고화처리 실험을 실시하였다. 별도로 첨가제를 넣지 않은 경우에는 non-molten hard block이 형성되었으나, 여과소재인 유리섬유 70wt%에 첨가제 (B_2O_3 20wt%, Na_2O 10wt%)를 혼합하여 용융한 결과 성형이 가능할 정도로 쉽게 부을 수 있는 용체가 형성되었다. 제조한 유리의 특성분석은 실시되지 않았다.

또한 HEPA 여과기의 직접적인 처리방법은 아니나 미국에서는 방사성 원소의 군사적 목적으로 사용할 때 또는 핵연료의 재처리시에 발생하는 HEPA 여과소재를 강산으로 녹여서 Pu 등의 원소를 회수하기 위한 연구를 많이 수행하였다.

미국 Savannah River 연구소의 DWPF 시설에 사용될 Flanders Filters Inc.에서 제작된 HEPA filter와 Clean filter 및 Fouled filter를 대상으로 조성 분석을 실시한 결과는 표 3-7과 같다. 오염된 Fouled filter는 Integrated DWPF Melter System (IDMS)에서 제거한 것이다. HEPA 여과소재의 기공은 $0.33 \sim 10 \mu\text{m}$ 였다.

나. HEPA 여과소재를 이용한 유리매질 제조실험

1) 실험재료의 특성

유리매질 제조연구에서 사용된 HEPA 여과소재는 국내의 HEPA 여과기 전문제조업체에서 인수한 사용하지 않은 것 (Borosilicate Glass 재질, Model HB 5306)으로서 화학적 조성 및 물성은 표 3-8과 같다.

Table 3-7. HEPA Filter Composition at DWPF, Savannah River Laboratory

Type		Flanders Comp.	Clean Filter	Fouled Filter
Components				
Oxides	SiO ₂	57.0 - 63.0	57.438	46.089
	Al ₂ O ₃	5.0 - 7.0	5.282	4.439
	B ₂ O ₃	9.0 - 11.0	8.745	8.039
	BaO	2.5 - 5.5	3.412	3.712
	CaO	2.0 - 4.0	1.100	0.809
	Na ₂ O	10.0 - 12.0	9.938	10.789
	Cr ₂ O ₃	-	<0.006	0.802
	Fe ₂ O ₃	0 - 0.3	<0.003	2.422
	K ₂ O	1.5 - 3.0	2.344	3.466
	Li ₂ O	-	0.038	0.225
	MgO	0 - 2.0	0.776	0.310
	NiO ₂	-	<0.006	0.472
	ZnO	0 - 4.5	2.882	2.800
	Sum		91.97	84.354
Others	H ₂ O	-	4.697	5.308
	Hg	-	0	0.061
	Cl	-	0.151	0.507
	F	-	0.656	0.678
	F ₂	0 - 0.8	1.311	1.356
	NO ₃	-	0.519	6.678
	SO ₄	-	0.614	1.058
	Sum		7.948	14.646
Total			99.918	99.000

무기물의 조성이 표 3-7의 미국 Savannah River 연구소의 DWPF 시설에 사용될 새 여과소재에 비해 B, Al, K, Ca, Ba이 약간 많고 상대적으로 Si, Na, Mg의 함량이 낮은 조성을 보였다. 그리고 화학적 내구성의 증대 및 팽창성을 낮추는 효과를 갖는 Zn도 본 여과소재에 많았다.

Table 3-8. Chemical composition and physical property of HEPA filter media used for making base glasses

Chemical Composition		Physical Properties	
SiO ₂	56.74	Specific Gravity Refractive Index Softening Point Service Temp.	2.52 1.515 677°C 538°C
B ₂ O ₃	11.29		
Na ₂ O	9.03		
Al ₂ O ₃	6.63		
Fe ₂ O ₃	0.16		
K ₂ O	3.62		
CaO	3.16		
MgO	0.31		
ZnO	4.44		
BaO	4.48		
Li ₂ O and others	0.14		
Sum	100.00		

HEPA 여과소재를 그대로 용융실험에 사용할 경우에는 많은 부피를 차지하여 1회당 제조 가능한 유리매질의 양이 극히 적은 단점이 있기 때문에 약 500°C에서 가열하여 휘발분 및 유기물을 제거한 후 disc mill로 분쇄하여 분말화하여 유리매질 제조실험에 사용하였다. 분말화한 HEPA 여과소재의 XRD 분석결과를 그림 3-6에 나타내었다.

X선 회절분석(Rigaku)에 의한 상분석은 2θ가 20~80° 범위에서 주사(scan) 속도 4°/min로 실시하였는데, 500°C에서 처리하여 분말화하여도 특정 결정상이 나타남이 없이 무정질인 유리 특성을 그대로 유지함을 알 수 있었다.

첨가제로 사용되는 각종 무기화합물은 특급시약류 (최저순도 98% 이상)를 사용하여 중금속 등의 불순물이 가능한 적게 혼입되도록 하였으며, HEPA 여과소재 분말과의 혼합 및 용융시 균질성을 유지할 수 있도록 미분말 (fine powder) 형태의 시약을 사용하였다. 또한 첨가제중 Si, B, Zr, Al은 산화물 형태를, Na와 Li은 탄산염 형태를 사용하였다.

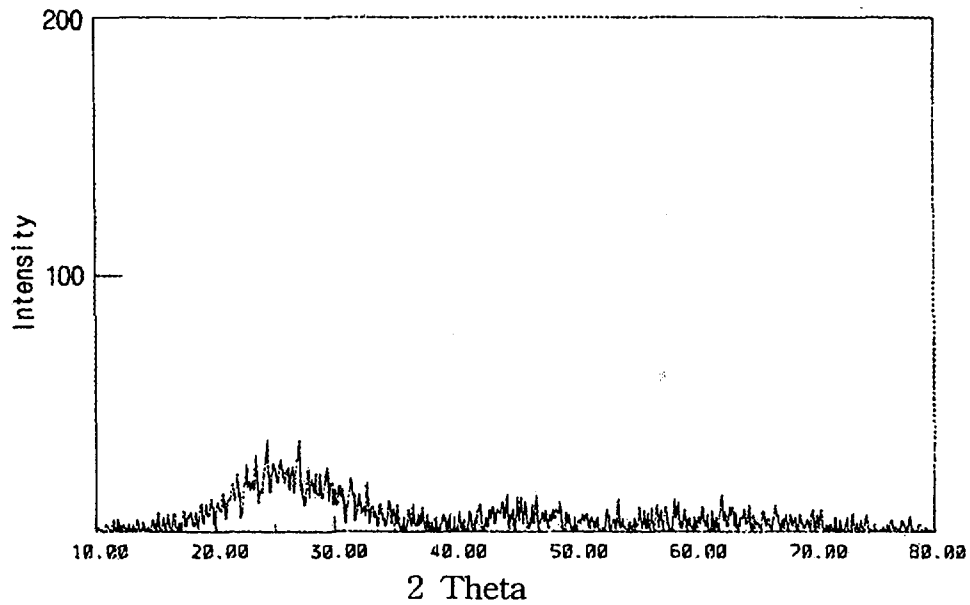


Figure 3-6. XRD pattern of HEPA filter powder

2) 유리매질의 제조 및 가공

HEPA 여과소재 분말에 첨가제의 종류와 혼합비를 변화시키면서 표 3-9와 같은 조성의 다양한 유리매질을 제조하였다. 유리매질의 제조절차는 다음과 같다.

표 3-9의 조성에 따라 섞고 잘 혼합한 후 용융용 내열도가니에 넣는다. 미리 1,300℃로 유지시켜 놓은 전기로에 내열도가니를 넣고 약 2시간 30분 동안 가열, 용융시킨다. 용융물을 사각형 스테인레스 431강으로 제조한 형틀 (W 15 x L 150 x D 20 mm)에 부어 성형시킨 후, 550℃로 유지되는 서냉로에 넣어 유리고화체 시편을 서냉시킨다. 서냉로의 온도는 550℃에서 5시간 유지후 자연냉각 (550℃에서 60℃로 떨어지는데 약 12시간 소요) 되도록 제어하였다.

Table 3-9. Chemical compositions of experimental base-glasses
incorporating HEPA media

Type	Type I					Type II			
	HA1-70	HA1-65	HA1-60	HA1-55	HA1-50	HA2-65	HA2-60	HA2-55	HA2-50
SiO ₂	0.5172	0.5088	0.5004	0.4921	0.4837	0.5088	0.5004	0.4921	0.4837
B ₂ O ₃	0.1540	0.1609	0.1677	0.1746	0.1814	0.1434	0.1477	0.1521	0.1564
Na ₂ O	0.1232	0.1287	0.1342	0.1397	0.1452	0.1287	0.1342	0.1397	0.1452
Li ₂ O	0.0150	0.0175	0.0200	0.0225	0.0250	0.0175	0.0200	0.0225	0.0250
CaO	0.0371	0.0380	0.0390	0.0399	0.0408	0.0380	0.0390	0.0399	0.0408
MgO	0.0022	0.0020	0.0019	0.0017	0.0016	0.0020	0.0019	0.0017	0.0016
Fe ₂ O ₃	0.0011	0.0010	0.0010	0.0009	0.0008	0.0010	0.0010	0.0009	0.0008
Al ₂ O ₃	0.0464	0.0431	0.0398	0.0365	0.0332	0.0606	0.0598	0.0590	0.0582
ZrO ₂	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003
ZnO	0.0311	0.0289	0.0266	0.0244	0.0222	0.0289	0.0266	0.0244	0.0222
BaO	0.0313	0.0291	0.0269	0.0246	0.0224	0.0291	0.0269	0.0246	0.0224
K ₂ O	0.0253	0.0235	0.0217	0.0199	0.0181	0.0235	0.0217	0.0199	0.0181
TiO ₂	0.0154	0.0179	0.0204	0.0228	0.0253	0.0179	0.0204	0.0228	0.0253
Remarks	HEPA media + Additive 1					Type I + Part of B is replaced by Al			

Type	Type III				Type IV				
	HA3-65	HA3-60	HA3-55	HA3-50	HA4-70	HA4-65	HA4-60	HA4-55	HA4-50
SiO ₂	0.4913	0.4804	0.4696	0.4587	0.5022	0.4913	0.4804	0.4696	0.4587
B ₂ O ₃	0.1434	0.1477	0.1521	0.1564	0.1390	0.1434	0.1477	0.1521	0.1564
Na ₂ O	0.1287	0.1342	0.1397	0.1452	0.1322	0.1392	0.1462	0.1532	0.1602
Li ₂ O	0.0175	0.0200	0.0225	0.0250	0.0150	0.0175	0.0200	0.0225	0.0250
CaO	0.0380	0.0390	0.0399	0.0408	0.0371	0.0380	0.0390	0.0399	0.0408
MgO	0.0020	0.0019	0.0017	0.0016	0.0022	0.0020	0.0019	0.0017	0.0016
Fe ₂ O ₃	0.0010	0.0010	0.0009	0.0008	0.0011	0.0010	0.0010	0.0009	0.0008
Al ₂ O ₃	0.0606	0.0598	0.0590	0.0582	0.0524	0.0501	0.0478	0.0455	0.0432
ZrO ₂	0.0179	0.0204	0.0229	0.0253	0.0155	0.0179	0.0204	0.0229	0.0253
ZnO	0.0289	0.0266	0.0244	0.0222	0.0311	0.0289	0.0266	0.0244	0.0222
BaO	0.0291	0.0269	0.0246	0.0224	0.0313	0.0291	0.0269	0.0246	0.0224
K ₂ O	0.0235	0.0217	0.0199	0.0181	0.0253	0.0235	0.0217	0.0199	0.0181
TiO ₂	0.0179	0.0204	0.0228	0.0253	0.0154	0.0179	0.0204	0.0228	0.0253
Remarks	Type II + Part of Si is replaced by Zr				Type III + Part of Al is replaced by Na				

제조한 유리매질의 특성분석을 위한 시편 가공절차는 다음과 같다.

○ 분말시편 제조 :

유리매질을 disc milling한 후 체질하여 PCT 침출시험에 적합한 입도분포의 분말시료를 만든다. 체질후 남은 분말은 다시 disc milling 하여 XRD 및 EPMA 분석용 시료로 사용한다.

○ 판상시편 제조 :

유리매질을 저속 diamond saw를 이용하여 약 10 mm 두께로 절단하고 표면을 #150~#1,200 사포로 매끈하게 1차 가공한 후 1 μm diamond paste로 polishing 한다. 표면에 묻어있는 미세분진을 제거하기 위해 초음파 세척기로 1차 세척하고 메탄올로 2차 세척한 후 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시킨 다음 미세구조 분석과 기타 침출 시험용 시편으로 사용한다.

3) 유리매질의 기초물성 예측

실용화된 유리고화 (고온용융 처리) 장치의 경우 폐기물 (또는 기본유리 frit포함)은 용융로 내에서 용탕을 형성하고 있는 기본유리와 혼합, 반응 및 용융된 후 배출하여 냉각하면 최종 생성물인 고온고화체가 발생된다. 이때 고온처리 장치의 원활한 운전, 용융물의 주조 (casting) 및 최종고형물의 특성화를 위해 혼합용융물은 적절한 물성을 가져야 하는데, 본 연구에서는 HEPA 여과소재와 첨가물의 혼합비를 변화시키면서 제조한 유리매질의 조성을 바탕으로 유리용체의 고온점도와 용융온도의 변화를 미국 PNL에서 개발한 CVS(Composition Variation Study)-II 모델을 이용하여 평가하여 보았다³⁻⁵⁾. CVS-II는 미국 PNL에서 약 120개 이상의 유리고화체를 제조하여 각각의 점도, 전기전도도, 유리전이온도, 고형유리와 용융유리의 열팽창계수, 화학적 내구성 등을 측정하고 이를 조성의 2차 함수 형태로 curve fitting하여 각 조성별 상수 값을 결정한 연구결과이다.

CVS-II 모델에 의해 계산한 제조한 유리매질의 예상 용융온도와 저온 용융로의 운전온도인 1,150℃에서의 용체점도를 그림 3-7과 3-8에 나타내었다.

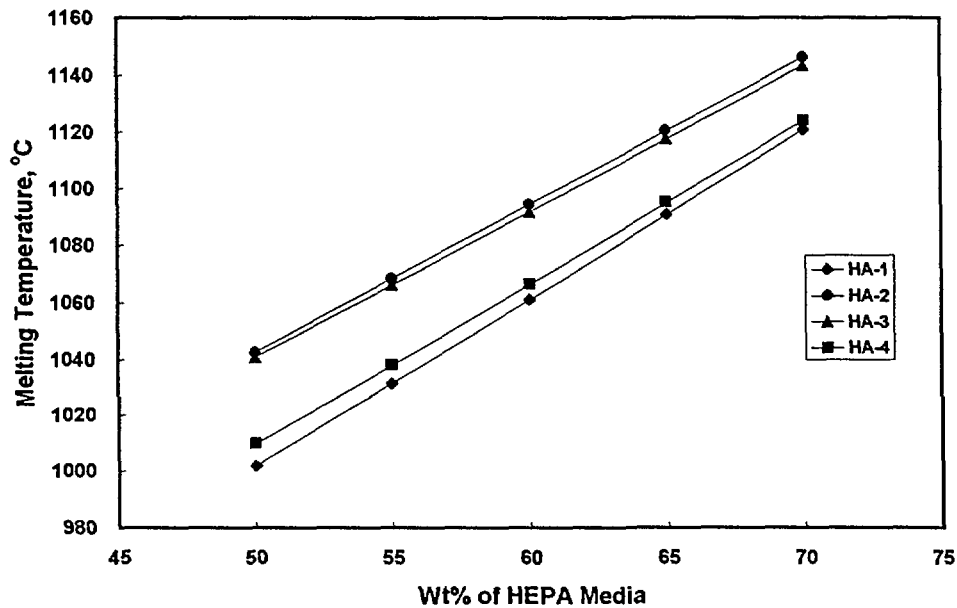


Figure 3-7. Melting temperatures of various base-glasses

제조대상 유리매질의 예상 용융온도는 모두 본 실험의 전기로 운전온도인 1300℃ 이하로 나타났다. 또한 1150℃에서의 점도도 10 Pa.s 이하로서 온도증가에 따라 점도가 감소하므로 실험 용융온도인 1300℃에서는 주조 등이 충분히 가능함을 알 수 있다. 따라서 보다 고온에서 운전이 가능한 고주파 유도용융로를 고준위 폐기물 고화에 이용할 경우에는 HEPA 여재를 보다 많이 포함시키고도 우수한 물성을 갖는 유리고화체를 제조할 수 있는 등 조업유연성이 증대할 것으로 생각된다.

각 매질별로 HEPA 여재의 함량이 높아질수록 Si의 함량은 증가하고 용제의 함량은 상대적으로 감소하므로 점도가 증가하는 경향을 보였다.

조성 변화에 따른 점도의 변화를 살펴보면, B를 Al로 대체시에는 점도가 증가하며, Si를 Zr로 대체하거나 Al을 Na로 대체한 경우에는 점도가 감소하였다. Al은 알칼리족 원소를 대체하여 포함시킬 경우에는 점도는 증가하나 화학적 내구성 (B 침출량을 기준으로 비교시)을 증대시키는 효과를 나타내기 때문에 소량 투입하는 경우가 많다. Zr은 Si 및 알칼리토족 원소와 결합하여 다양한 결정성 물질을 생성시키는 경우가 많으므로 Zr을 다량 함유하는 폐기물을 유리화 처리할 경우에는 Ca, Mg와 같은 알칼리토족 원소를 적게 포함시키는 것이 좋다.

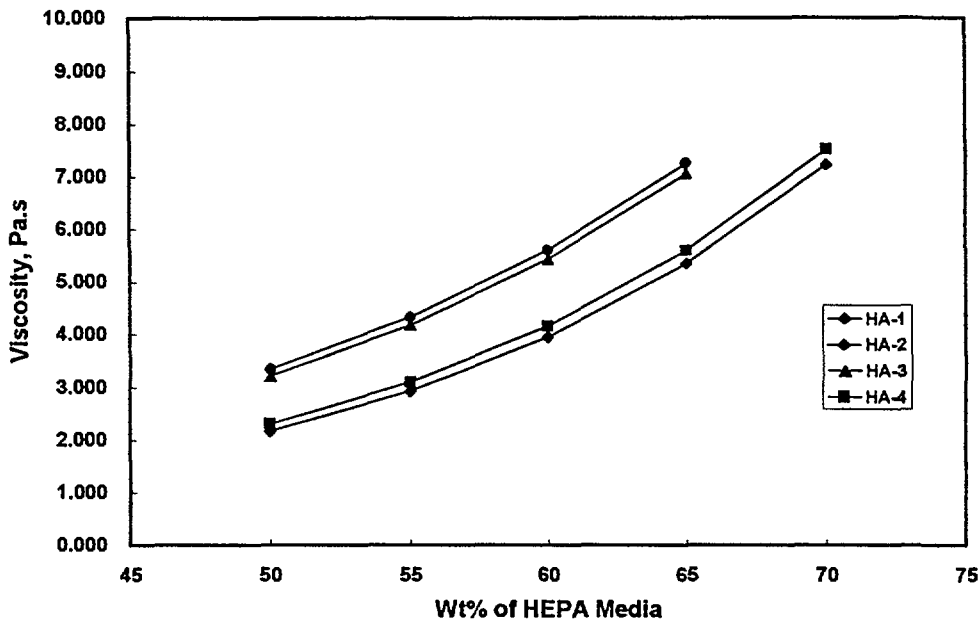


Figure 3-8. Viscosities of various base-glasses at 1,150°C

다. 제조한 유리매질의 특성시험

1) 밀도 측정

제조한 유리매질의 밀도를 측정한 결과 2.41~2.56 g/cm³의 범위

에 존재하였는데 이를 CVS-II 모델로 계산한 결과와 함께 그림 3-9에 나타내었다. HEPA 여과소재를 50% 함유한 경우는 계산치와 $\pm 4\%$, 60%의 경우는 계산치와의 $\pm 1\%$ 오차범위 내에 존재하여서 여과소재를 50% 포함시킨 경우가 계산치와의 편차가 컸다.

그러나 전체적으로 계산치와의 차이가 그리 크지 않으므로 유리매질의 조성을 이용한 밀도 추산방식이 유용함을 알 수 있었다. 계산치를 평가해보면, B를 Al로 대체한 경우에는 두 원소의 성질이 비슷하고 원자량의 차이가 크지 않아서 밀도변화가 거의 없으나, Si를 Zr로 대체한 경우에는 원자량의 차이가 상당히 커서 밀도가 증가함을 알 수 있다.

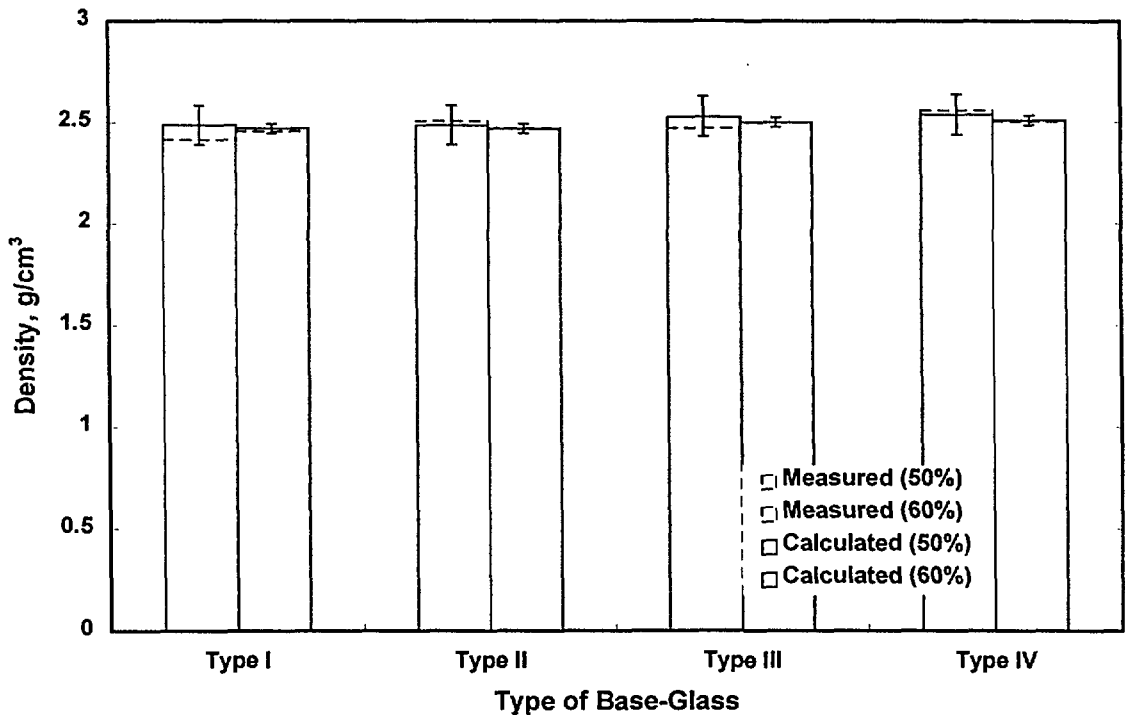


Figure 3-9. Densities of various base-glasses

2) PCT 침출시험

제조한 유리매질을 대상으로 PCT-B 방법에 따라 7일간 내침출

특성을 실험하였다. 유리매질 종류별로 구성원소의 침출분율을 살펴본 결과를 정리하면 표 3-10과 같다. Si와 Al의 침출분율이 10^{-3} order로 가장 높았으며 Ti와 Zr이 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ order로 매우 낮았다. 유리매질의 침출은 유리구조 구성물질인 Si가 물과 접촉하여 용해되어 나오는 현상이 주요반응이므로 유리구조에 약하게 결합된 알칼리 및 알칼리토족 원소도 비슷한 경향으로 녹아 나온다. Ti와 Zr은 유리구조를 형성하며 내침출성이 높은 물질로서 잘 녹아 나오지 않는 성질을 가지고 있다.

Table 3-10. Elemental mass fraction leached from base-glasses
(PCT-B leach test)

Component	Fraction leached	Test condition
- Si, Al	$\approx 10^{-3}$	- 7 days - 90°C - SA/V $\approx 2000\text{m}^{-1}$
- Ca, Na, B, Li	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	
- Ti	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	
- Zr	$10^{-8} \sim 10^{-7}$	

제 4 절 세라믹계 대체 고화매질 (인공암석) 제조에 대한 기초연구

고준위 폐기물용 고화매질들 중에서 인공암석은 자연계에서 우라늄이나 토륨과 같은 자연 방사성 동위원소를 결정격자 내에 함유하고 있는 천연광물을 구성광물로 하여 인공적으로 합성한 고화매질이다^{4-1,4-2}. 따라서 지중 처분시 주변의 지질학적 환경과 장기적인 안정성이 보장될 수 있다는 이점이 있다. 1978년에 호주국립대학 Ringwood 교수에 의해서 처음 보고되었으며, 호주의 ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization)를 비롯하여 일본, 미국, 캐나다, 독일 등에서 연구가 계속되고 있다. 주요 구성 광물질은 zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), perovskite (CaTiO_3) 이며, 주성분은 TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , BaO , CaO 이다. 인공암석은 제조방법이나 조성 및 첨가되는 폐기물 종류나 함량에 따라 인공암석 A~F 로 분류된다.

본 연구에서는 인공암석 구성광물들 중 CaTiO_3 분말을 자발착화연소법으로 합성하여 분말 특성을 고찰하였으며, 아울러 일반적인 분말합성법인 고상반응법으로도 분말을 합성하여 분말제조법에 따른 특성을 비교하였다. 또한 자발착화 연소반응시 Sr염을 첨가하여 CaTiO_3 에 대한 Sr 고용특성도 살펴보았다.

1. 인공암석 구성광물과 종류

가. 인공암석 구성광물

인공암석을 구성하는 주요 구성광물은 hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), perovskite (CaTiO_3), zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)이며^{4-3~15}, 이들 광물은 그들의 결정 격자 내로 고준위 방사성 폐기물에서 존재하는 대부분의 원소를

고정할 수가 있다. Fig. 4-1, 2, 3에 주된 구성광물의 결정구조를 나타내었으며, 그 특성을 요약하면 다음과 같다.

1) Hollandite ($BaAl_2Ti_6O_{16}$)

자연산 Hollandite는 $BaMn_8O_{16}$ 으로 표시되며 여기서 Mn은 2가, 3가, 4가이다. 인공암석 B에서는 $BaAl_2Ti_6O_{16}$ 의 화학식으로 표시되는데 Mn^{+2} 와 Mn^{+4} 가 Al^{+3} 과 Ti^{+4} 으로 각각 치환된 형태이다. $BaAl_2Ti_6O_{16}$ 는 $BaTiO_3$, $BaTi_4O_9$ 및 Al_2O_3 가 반응하여 형성된다. Al_2O_3 는 약 $800^\circ C$ 부터 그 양이 감소하기 시작하며, $BaTiO_3$ 는 그 양이 급격히 감소한다. $900^\circ C$ 이상에서 $BaAl_2Ti_6O_{16}$ 이 형성되기 시작한다. 그 후 $1100^\circ C$ 에서 모든 $BaTi_4O_9$ 이 없어지고 $1200^\circ C$ 에서 $BaAl_2Ti_6O_{16}$ 이 완전히 형성된다.

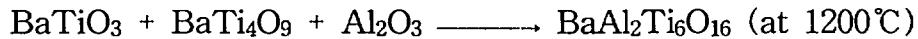


Fig. 4-1은 hollandite 구조를 보여주는데 $Ti(Al)-O$ 로 구성된 팔면체가 만드는 고리 내에 Ba이 위치한 구조이며 tetragonal이나 monoclin 구조를 형성하는데 전자는 c축, 후자는 b축에 따라 팔면체 배열을 형성하면서 축에 따라 tunnel구조를 갖는다. 각 site에 치환될 수 있는 양이온은 다음과 같다.

$$\text{general formula} = Ax(ByC_{8-y})O_{16}, x \leq 2 \text{ }^{4-16-18)}$$

A cations (mono-, divalent)

+1 : K, Na, Ag, Rb, Tl, Cs

+2 : Sr, Ba, Ra, Pb

B and C cations (di-, tri-, tetra-, penta-valent)

+2 : Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe

+3 : Al, Cr, Fe, Ga, Rh, Mn, Ti, In

+4 : Ti, Sn, Mn, Si, Mo, Tc, Ge

+5 : Sb

Hollandite 구조 내에서는 방사성 핵종중에 주로 Cs이 Ba과 치환되

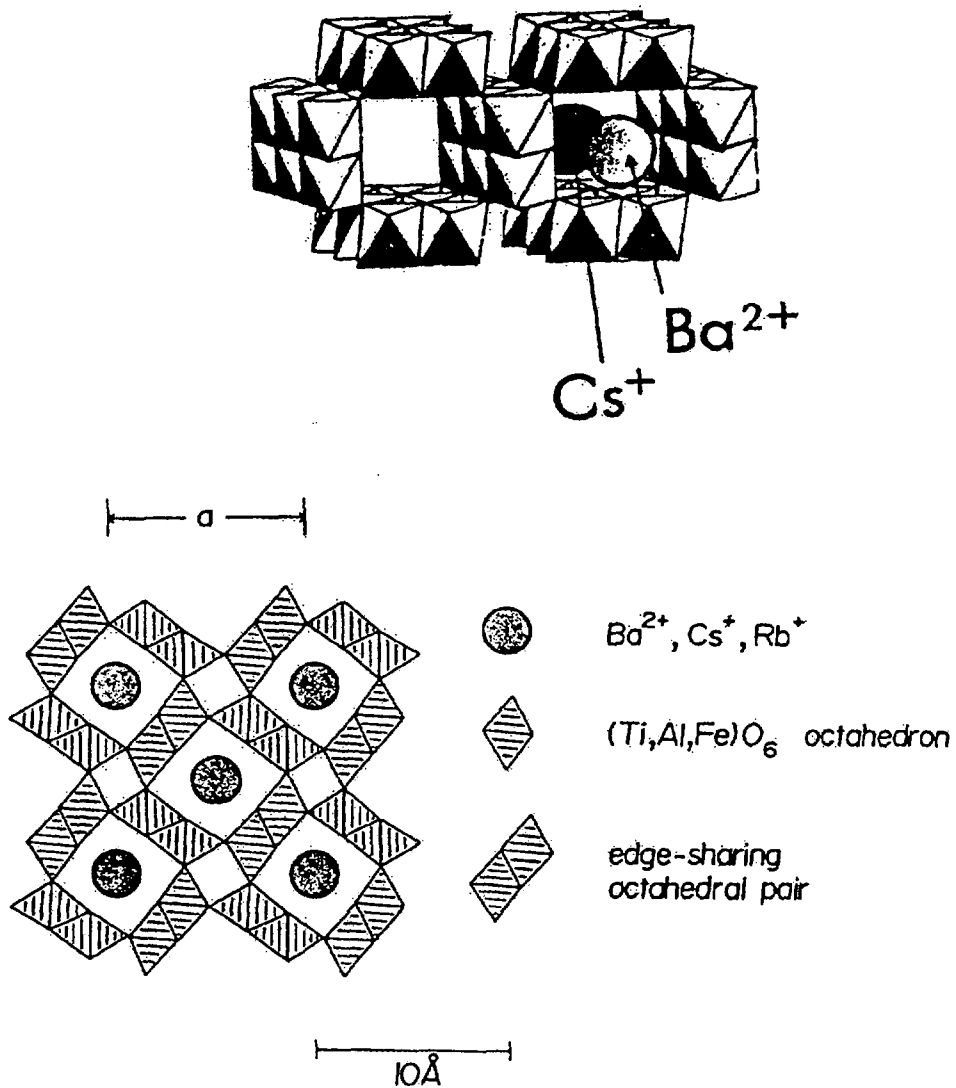


Fig. 4-1. Octahedral arrangement shown along the short unit cell edge of hollandite. The small octahedral tunnels of hollandite cannot accommodate simulated waste but the large tunnels incorporate Cs and Rb.

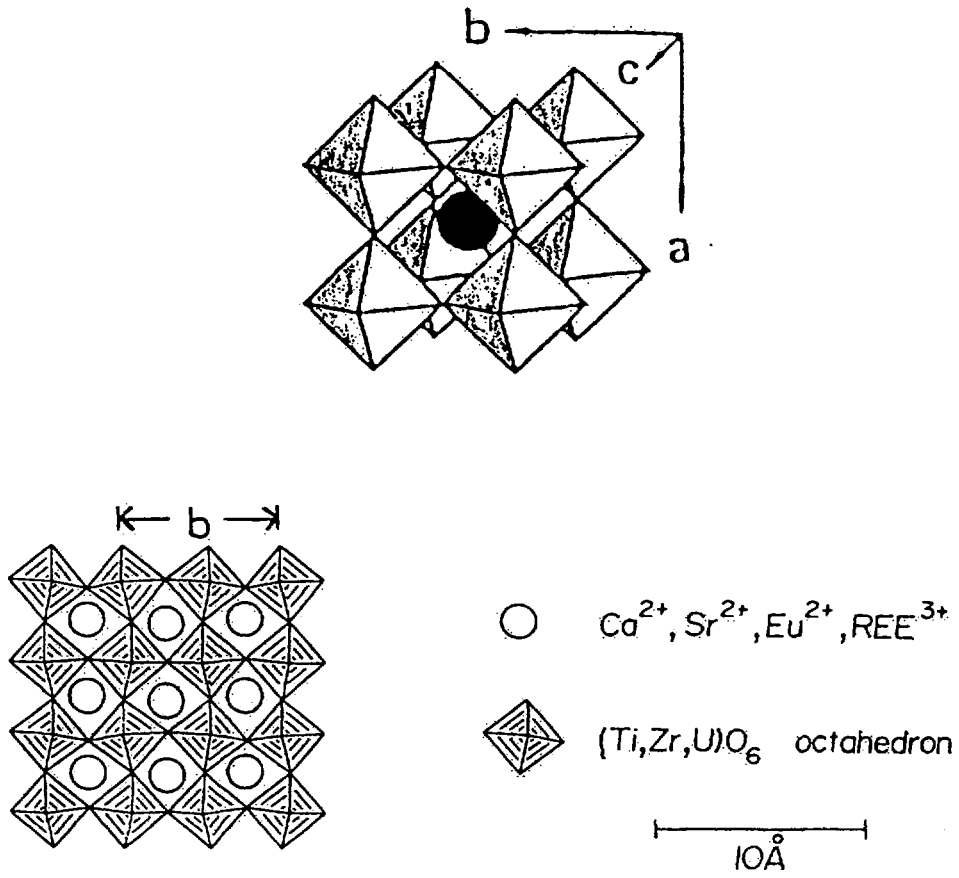


Fig. 4-2. Octahedral array and elemental partitioning in perovskite.

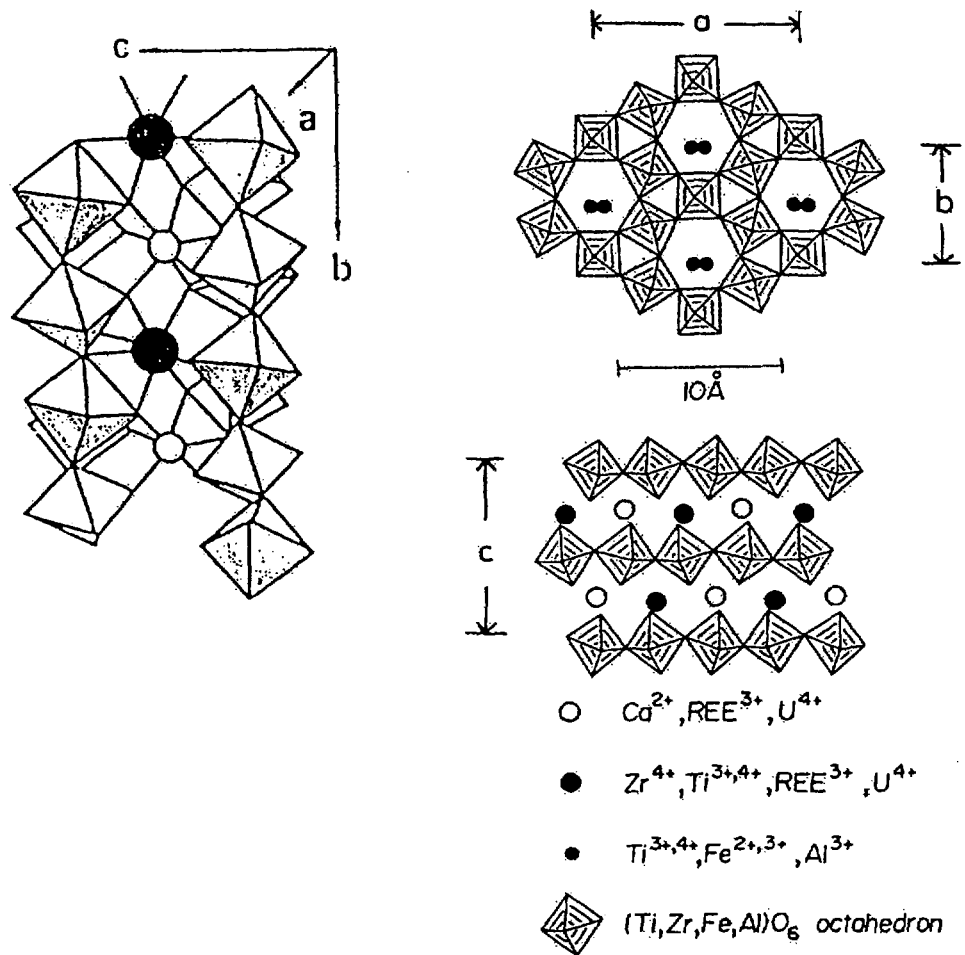
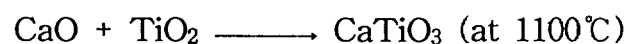


Fig. 4-3. HTB layer repeats and crystallochemical partitioning in zirconolite.

며, 고용량은 2~5 wt% 정도이다. hollandite의 Cs에 대한 치환 및 용출 저항력은 이 결정 구조와 관계가 깊다. 치환은 단지 축과 평행한 narrow channel을 통한 1축 확산으로만 일어날 수 있다. 따라서 Ba^{+2} 이온과 팔면체간의 강한 결합으로 인하여 Cs 이온이 구조 내에 갇히게 된다. 즉, 단일원자 이온은 축과 평행한 tunnel 내에서 완전히 가치게 되어서 외부로 확산이 어려워져 용출이 힘들게 된다. Hollandite는 이온 치환 능력과 방사성 핵종 용출에 대한 저항성이 비교적 크기 때문에 인공암석에서 'key component' 이며, 핵종과 치환으로 형성되는 고용체는 $Cs_2Al_2Ti_6O_{16}$, $SrAl_2Ti_6O_{16}$, $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ 등이 있다.

2) Perovskite ($CaTiO_3$)

Perovskite 구조는 ABO_3 형태로서 A원자 반경이 B원자 반경보다 충분히 커야하고, B-O 팔면체는 단위정 모서리에 위치하고 중앙의 큰 공공에는 A원자가 존재하게 된다⁴⁻¹⁵). 매우 안정한 고용체를 광범위하게 형성할 수 있는 광물로서, 인공암석에서는 $CaTiO_3$ 형태로 존재한다. 화학양론적으로 CaO와 TiO_2 를 혼합해서 소결하면 쉽게 perovskite가 형성된다. 이 반응은 $1100^\circ C$ 에서 16시간 정도 하소함으로 완전히 형성되는데 약 $1000^\circ C$ 에서도 XRD상으로 $CaTiO_3$ 형성을 확인할 수 있다.



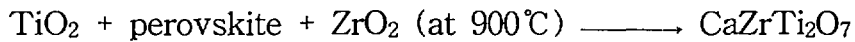
주로 Sr^{+3} ($SrTiO_3$)의 악티나이드계 및 희토류 원소를 고정하고, 이중 희토류 원소는 zirconolite 보다 perovskite에 더 잘 고정되며, 크고 가벼운 희토류 원소를 잘 고정한다. 예를 들어, Ce^{+3} ($r=1.34\text{ \AA}$)은 zirconolite에서 보다 perovskite에 12배정도 더 많이 존재한다. 반면에 Gd^{+3} ($r=1.25\text{ \AA}$)은 2배 정도이다. Fig. 4-2에 perovskite 구조를 나타내었는데 Ca자리에 Sr^{+2} , Ba^{+2} , Na^+ , $(REE)^{+3}$, Y^{+3} , Cd^{+2} , Cm^{+3} , Am^{+3} , Pu^{+3} 등이 치환될 수 있고, Ti자리에는 Nb^{+5} , Zr^{+4} , Mo^{+4} , U^{+4} , Sn^{+4} , Th^{+4} , Cr^{+3} 등이 치환될 수 있다^{4-20,21}). 치환되어서 나타나는 형태는 다음과 같다.

- Sr이 치환되면 : SrTiO_3
- REE가 치환되면 : REE AlO_3 or $\text{REE Ti}^{3+}\text{O}_3$ 형태
- U^{4+} 가 치환되면 : $\text{Ca}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ 의 형태
- Na^+ 가 치환되면 : $\text{Na}_{0.5}\text{REE}_{0.5}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ 의 형태

3) Zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)

Zirconolite는 $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$, $0.8 < x < 1.37$ 으로 나타내며⁴⁻²²⁾, 보통 일반적인 형태로 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 으로 표기한다. Zirconolite에는 결정구조에 따라서 이름이 다른데 단사정을 일반적으로 zirconolite라 하고, 정방정을 zirkelite, 사방정을 polymignite라 한다.

Zirconolite는 perovskite로부터 형성된다. 800°C 부터 ZrO_2 양이 줄어들면서 형성되고 있는 perovskite와 반응하여 약 900°C 부터 형성되기 시작한다. TiO_2 는 anatase에서 rutile로 변화하고, zirconolite는 1200°C 에서 완전히 형성된다.



이들은 hexagonal tungsten bronze (HTB) 층을 이루어 그 사이의 Ca자리에는 Sr과 희토류 원소가 치환 가능하고, Zr 자리에는 U이나 Th를 비롯한 +3가나 +4가인 악티나이드 원소가 치환된다 (Fig. 4-3 참조).

나. 인공암석 종류

인공암석은 제조방법이나 조성, 또는 첨가되는 폐기물 종류나 함량에 따라 분류된다^{4-3,4,4-6,9)}. 보통 인공암석을 구성하는 광물의 주성분은 TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , BaO , CaO 이다. 개발된 인공암석에 대해서 그 종류와 광물조성을 요약하면 다음과 같다.

인공암석 A는 위에서 언급한 주성분 외에 K_2O 와 SiO_2 가 첨가된 소결체이다. 약 1300°C 에서 용융과 응고되어 제조되며, 구성광물은 주광물

외에 leucite (KAlSi_2O_6), kalsilite (KAlSiO_4), Ba-feldspar ($\text{BaAl}_2\text{SiO}_3$)가 함께 존재한다. 폐기물 원소들 중 희토류 원소와 악티나이드 원소는 대부분 zirconolite와 일부 perovskite에 고정되며, Sr은 perovskite에, Cs과 Rb은 kalsilite와 leucite에 고정된다. Kalsilite와 leucite는 알카리에 약한 SiO_2 를 다량 함유하고 있어 높은 온도와 압력의 지하수가 존재하면 성질을 안정하게 유지할 수 없다.

인공암석 B는 주 구성광물들로만 이루어져 있으며, 폐기물이 첨가되지 않은 주성분만으로 제조된다. 폐기물의 화학적 고정특성을 향상시키기 위하여 제조과정 중에 약간의 TiO_2 와 Al_2O_3 를 더 첨가하기도 한다. 인공암석 A의 단점을 보완하고자 개발하였다.

인공암석 C는 인공암석 B와 주성분 및 제조방법은 같으며, 상업용 재처리 공장에서 발생하는 고준위 폐기물을 고정화할 목적으로 개발되었다. 약 10~20 wt%의 폐기물을 함유한다.

인공암석 D는 주요 구성광물은 perovskite, zirconolite, nepheline (NaAlSiO_4) 및 spinel이며, hollandite가 추가되기도 한다. 이는 약 60~70wt% 폐기물을 함유할 수 있으며, 군사용 재처리공장에서 발생하는 고준위 폐기물을 고정화시키기 위하여 개발되었다.

인공암석 E는 구조상으로는 인공암석 C와 비슷하며, 3가지 주요광물로 구성되어 있고, 60% 이상 rutile (TiO_2)을 갖고 있다. 이에 따라 광범위한 pH 영역 및 온도범위에서 내용출성이 높기 때문에 암염 층이나 심해 퇴적층에 처분을 하고자 할 때 적합한 고화체이며, 5~10 wt% 폐기물을 함유한다.

인공암석 F는 90% 이상 CaUTi_2O_7 과 hollandite 및 rutile로 이루어졌으며, 핵분열 생성물 함유량이 적어서 재처리하지 않는 상업용 사용후 핵연료를 50 wt% 이상 첨가하여 고화하고자 개발하였다.

여러 가지 인공암석의 조성은 Table 4-1과 같다.

Table 4-1. Typical Synroc Composition

	Component	Amount(w%)
Synroc-B	TiO ₂	59.5
	ZrO ₂	11.4
	Al ₂ O ₃	6.0
	BaO(BaCO ₃)	7.2
	CaO(CaCO ₃)	15.9
Synroc-C	Synroc-B	85
	Simulated radwaste	10
	Additional TiO ₂	4-5
	Additional Al ₂ O ₃	0-1
Simulated Radwaste	CeO ₂	9.7
	Nd ₂ O ₃	28.3
	Eu ₂ O ₃	4.4
	MoO ₂	16.3
	FeO	9.6
	ZrO ₂	14.3
	Cs ₂ O	8.4
	SrO	6.2
	NiO	2.8

2. 인공암석 제조방법

가. 분말합성 공정

몇 가지 인공암석 분말 제조방법이 보고되고 있다. Oxide route 라고 불리는 방법은 요업공정상 가장 널리 이용되는 방법으로 인공암석 구성광물 성분을 산화물 형태나 탄산염 형태로 기계적 혼합을 한 후, 습

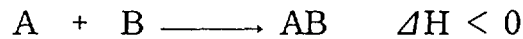
식 불 분쇄하여 슬러리를 형성하고 이 슬러리에 고준위 방사성 폐기물을 첨가하고 과잉의 질산을 첨가하여 잔여 탄산염을 질화시켜 제거한다.

이 슬러리를 건조시킨 후, 750~900°C 환원성 분위기로 하소하여 분말을 제조한다. 이 방법은 비교적 간단하나 제조된 분말을 소결하여 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 높은 소결온도 (고압소결시 1250°C)가 필요하며, 또한 소결체 미세구조나 화학적 성질이 비교적 균질하지 못하여 준안정상(meta-stable phase)이 입계 등에 형성되기 쉬운 것으로 알려져 있다⁴⁻²⁰⁾. 이러한 미세구조적 불균일성이나 준안정상의 존재는 인공암석의 내용출성과 같은 구조적 건전성에 나쁜 영향을 주게된다. 다른 방법은 Sandia route로서 Ca, Ba, Al과 고준위 방사성폐기물이 첨가된 질산 용액에 Ti와 Zr 화합물을 첨가한 후 공침하고 건조하여 분말을 제조하는 방법이다. 이 방법으로 제조된 분말은 oxide route법으로 제조된 분말보다도 화학적인 균질성이 높고 크기가 작아 합성된 분말의 표면적이 크기 때문에 소결온도가 낮아도 비교적 균일한 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있다^{4-11,23)}. 최근에는 자발착화연소공정을 이용한 방법이 Patil 등에 의해 보고되었다⁴⁻²⁴⁾.

나. 자발착화 연소공정

전통적으로 사용되어 온 다성분계 원료분말 제조에는 각각의 구성 화합물을 1000°C 이상 온도에서 반응시키는 고상 반응법이 주로 이용되어 왔다. 그러나 고상 반응법은 조성의 균일성을 얻기 힘들고 고온에서의 반응으로 인해 고강도 응집체가 형성되어 이를 분쇄하는 과정에서 불순물 유입이 문제가 된다. 균일한 조성의 미세한 분말을 얻기 위해 최근 졸-겔법, 공침법, 분무건조법 등 습식화학법이 개발되고 있으나, 이러한 방법들에 의해 얻어진 분말은 보통 비정질이기 때문에 결정질 산화물을 얻기 위해서는 역시 고온에서 하소과정이 필요하다. 최근 새로운 습식화학법으로서 발열 산화-환원 반응을 이용한 세라믹스 분말 제조가

연구되고 있다^{4-25,26)}. 이 방법은 자발착화 연소반응법 (combustion process)라 불리는 것으로 자체연소에 의한 고온의 반응과 많은 양의 가스 방출에 의해 미세한 결정질의 분말을 얻을 수 있는데 다양한 형태의 단성분계 및 다성분계 산화물 분말의 제조에 응용될 수 있다⁴⁻²⁷⁾. 자기 연소반응법 (self-propagating high temperature synthesis)은 다음 식과 같은 반응에 의해 생성된 열량을 이용하여 일단 연소가 시작되면 외부에서의 에너지 유입이 없이도 지속적으로 반응이 진행된다.

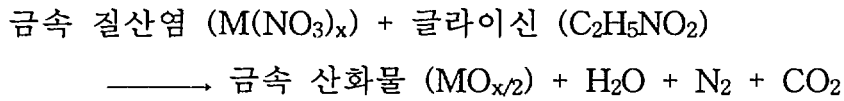


자발착화 연소반응법은 위 방법의 한 종류에 해당되는 공정으로 산화제와 연료의 적절한 혼합을 통한 로켓 추진 기술에 그 유래를 들 수 있다. 이 방법의 가장 중요한 장점은

- (1) 자발착화 연소에 의한 고온에서 분말이 형성되기 때문에 하소를 행하지 않고도 바로 결정상을 얻을 수 있다는 점
- (2) 분자 단위로 금속이온간 결합이 이루어져 있기 때문에 균일한 화학양론성과 원하는 상을 쉽게 형성할 수 있다는 점
- (3) 고온에서 연소되기 때문에 순도가 높은 분말이 형성될 수 있는 점들이다. 그러나 이렇게 합성된 분말들은 조성, 화학적량, 결정상 등과 같은 화학적 특성들은 요구조건을 쉽게 충족시킬 수 있지만, 성형과 소결이 용이한 분말이 갖추어야 할 물리적인 요구조건들은 아직 해결하기 힘든 실정이다. 왜냐하면, 연소반응온도가 금속 질산염과 연료 종류 및 양에 따라 결정되기 때문에 반응온도를 임의로 조절하기가 힘들다. 즉, 질산염이나 연료 종류에 따라 실제 연소온도가 낮아 결정상이 형성되지 않을 수도 있으며, 반대로 너무 고온에서 연소반응이 진행되어 입자의 과성장과 입자들간 강한 응집이 형성되어 활성이 감소된 분말이 형성될 수도 있다.

자발착화 연소반응법 중 하나인 글라이신-질산염 (glycine-nitrate)법은 산화제로서 금속 질산염을, 연료로서 글라이신 (H_2NCH_2COOH)을 사

용하는 방법으로 다음과 같은 반응식으로 표현할 수 있다.



글라이신-질산염 법에 의한 산화물 분말 제조는 다음과 같이 이루어진다. 증류수에 금속 질산염과 글라이신을 녹이고, 이 수용액을 끓이면 물이 증발됨에 따라 점도가 높은 농축액이 형성되는데 이를 글라이신이 착화될 온도로 가열하면 연료는 연소되고, 동시에 금속의 산화반응이 지속적으로 진행되며 산화물 분말이 형성된다. 반응생성물은 위 식과 같이 많은 양의 가스 방출을 수반하므로 다공성으로 쉽게 부서지는 산화물 분말 형태가 된다. 글라이신은 질산 이온에 의해 산화되는 연료로서의 역할뿐만 아니라 물의 증발에 따른 금속 이온의 불균일 침전을 억제하는 효과를 갖는다. 글라이신 분자는 Fig. 4-4(a)와 같이 한쪽 끝이 카르복실산기 (carboxylic acid group)로 되어 있고, 다른 쪽 끝은 아민기로 구성되어 있는데, 알칼리와 알칼리 토금속은 카르복실산기에 의해, 전이금속은 아민기에 의해 효과적으로 배위됨으로써 물이 완전히 증발하더라도 선별적인 침전이 일어나지 않는 것이다.

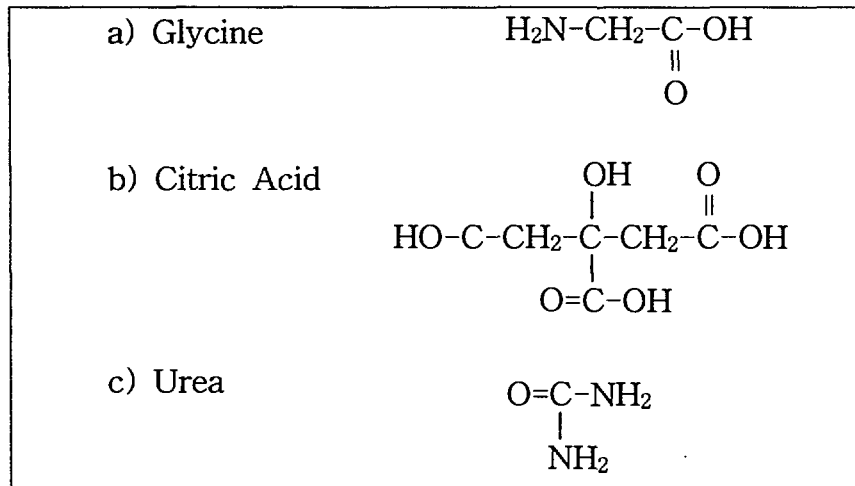


Figure 4-4. Molecular structure of (a) glycine, (b) citric acid, and (c) urea

자발착화 연소반응법의 연료로서 사용될 수 있는 물질은 다양하지만 글라이신과 함께 우레아나 구연산이 많이 사용된다. 그러나 우레아나 구연산은 Fig. 4-4(b),(c)와 같이 반응기가 아민기나 카르복시산기로만 이루어져 있기 때문에 원리적으로 적용 가능한 계가 한정된다는 단점이 있다. 우레아를 연료로 하는 경우에는 글라이신-질산염 법과 같이 연료와 염의 수용액을 제조하여 hot plate 위에서 가열 농축시킬 경우, 80℃ 이상에서 분해되어 암모니아를 형성하는 특성이 나타나기 때문에 착화합물이 파괴되어 연소반응이 발생하지 않을 수 있으므로, 500℃의 로내에서 출발염과 연료를 균일 혼합시킨 paste를 용융시켜 연소반응을 유도해야 하는 단점이 있다.

어떤 물질에 있어서 조절 가능한 공정변수의 하나는 글라이신과 질산염 비, 즉 연료와 산화제 비이다. 이 비는 연소시 연소 불꽃 온도, 연소 속도와 생성분말 형상 및 조성에 영향을 미친다⁴⁻²⁸⁾. Fig. 4-5는 글라이신과 질산염 비를 달리하여 La(Sr)CrO₃ 분말을 합성할 때 생성되는 불꽃 온도를 측정한 것이다. 산화제와 연료의 비가 화학양론비가 될 때 연소 불꽃 온도가 가장 높으며 결정질 분말이 얻어진다⁴⁻²⁶⁾. 반면 연료 양이 화학양론비보다 크거나 작을 경우에 얻어지는 분말은 Fig. 4-6과 같이 결정질과 비정질이 혼합된 형태가 된다.

자발착화 연소반응법에 의한 산화물 분말 제조는 α -Al₂O₃, β -Al₂O₃, NiO, CeO₂, ruby, Y₃Al₅O₁₂, ZrO₂/NiO, ZrO₂/Al₂O₃, MAl₂O₄, MCr₂O₄, La_{1-x}Sr_xMO₃ (여기서 M은 알칼리토류 또는 전이금속), YBa₂Cu₃O_x 등에 대해 보고되고 있다⁴⁻²⁹⁾. 자발착화 연소반응법에 의해 생성된 산화물 분말은 연료/산화제 비를 적절히 조절할 경우에 화학양론성이 우수한 미세 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있으나, 이 분말들의 성형성, 분말 형상, 응집체 크기 및 강도 등 세라믹 공정에 영향을 미칠 수 있는 조건들에 대해서는 연구가 미비한 실정이다. 또한 금속이온의 종류에 따른 연소

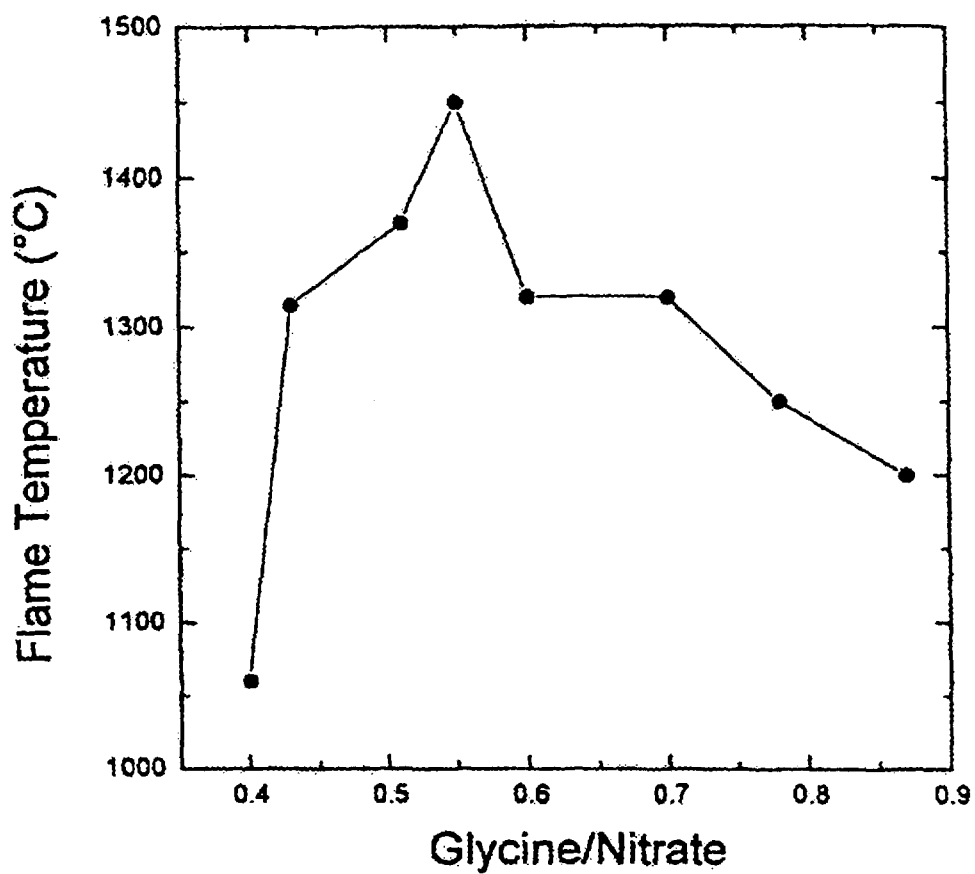


Fig. 4-5. Flame temperature measured by two-color optical pyrometry for the combustion of glycine/nitrate La(Sr)CrO₃ precursors prepared at various G/N ratios.

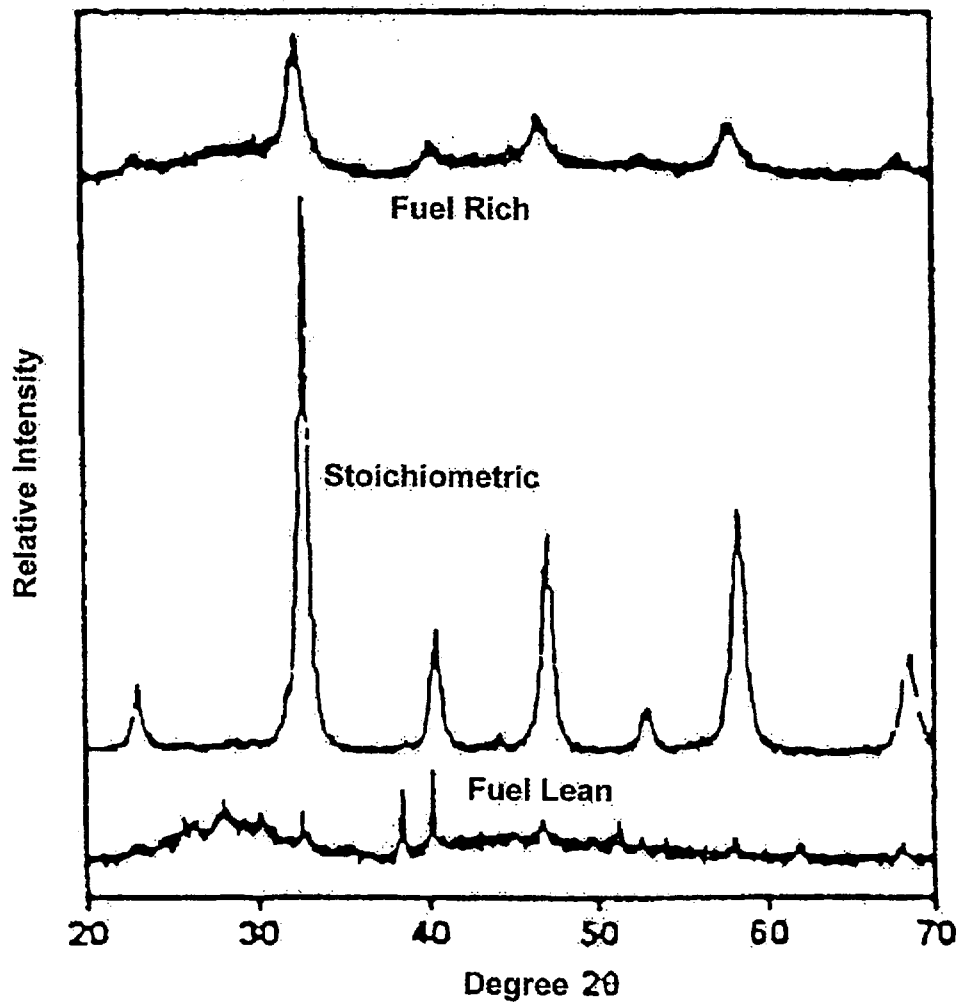


Fig. 4-6. XRD patterns for La(Sr)CrO₃ ash combusted under three glycine/ nitrate ratio.

거동의 차이와 각 금속에서 공정변수의 조절에 따른 분말 특성의 변화에 대한 연구가 필요하다.

3. 실험방법

가. 자발착화연소 분말합성

자발착화연소합성법을 이용하여 인공암석 구성광물 중 하나인 CaTiO_3 분말을 합성하였다. 또한 고용될 수 있는 방사성 폐기물중 하나인 Sr을 CaTiO_3 에 30%까지 첨가하여 자발착화 연소반응으로 분말을 합성하였다. 앞서서도 언급한 바와 같이 자발착화 연소반응법에서는 산화제인 금속 질산염이 출발원료로 사용된다. Ca 경우는 질산염 형태로 쉽게 구할 수 있으나, Ti은 질산염 형태로 존재하지 않기 때문에 다른 염을 이용하여 질산염의 제조가 선행되어야 한다.

$\text{TiO}(\text{NO}_3)$ 는 0.5 M 수용액으로 제조하여 사용하였으며, 아래와 같은 방법으로 제조하였다. 출발 원액으로 TiCl_4 원액을 사용하였으며, 이 원액은 공기중 수분과 반응성이 매우 강하여 강렬한 발열반응을 일으키면서 염산가스를 방출하고, 반응시 온도 상승으로 인한 하얀 침전이 급속하게 형성된다. 따라서 공기 중에서도 안정한 수용액으로 만들기 위해서는 각별한 주의가 요구된다. 2 mol TiCl_4 용액을 안정한 수용액으로 만들기 위해서 먼저 완전히 건조된 3000 ml 3구 플라스크에 TiCl_4 원액(99.9%) 2 mol (약 370 g)을 아주 천천히 투여한 후 증류수로부터 제조된 얼음조각을 3 g/분 정도의 속도로 첨가하여 서서히 반응시켰다. 완전히 수화과정이 끝난후 수용액의 농도를 2 M로 조절하였다. TiCl_4 수용액에서 250 ml를 취하여 증류수 250 ml를 첨가하여 농도를 희석시킨 후 산/염기 중화방법을 이용하여 28% 암모니아를 증류수 250 ml에 희석시킨 암모니아수를 위의 용액에 첨가하여 강하게 교반하였다. 이 경우 흰

침전이 형성되었으며, 1 시간이상 교반한 후 침전액의 pH를 측정하여 pH값이 13 이상인 강알카리 용액으로 하였다. 그 후 남아있는 Cl^- 이온과 NH^{+4} 이온을 제거하기 위하여 증류수로 여러 번 세척하고 여과하여 titanium hydroxide를 만들었다. 이 침전을 61% 질산 300 ml에 천천히 녹였으며, 맑은 질산 수용액이 되도록하였다. 위의 방법으로 $\text{TiO}(\text{NO}_3)$ 용액을 제조하여 출발용액으로 사용하였다. $\text{TiO}(\text{NO}_3)$ 용액에 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 연료를 첨가하여 연소합성에 필요한 수용액을 제조하였다. Fig. 4-7 에 전체 실험공정에 대하여 도시하였다.

연소합성에 사용될 수용액을 계속 교반하면서 증류수가 완전히 날아갈 때까지 가열하면 점도가 높고 산성도가 높은 농축액이 형성되며, 이 농축액에서 연료가 분해 또는 발화되는 온도에 도달되면 연료는 자연발화 되어서 연소되며 동시에 금속질산염과의 산화/환원반응이 지속적으로 진행되어 산화물 분말이 형성된다. 금속염과 연료가 타면서 높은 열을 제공하게 되고, 이 때 발생하는 기체는 N_2 , CO_2 , H_2O 를 생성하게 된다. 연료와 금속 질산염의 첨가량은 S.R. Jain 등이⁴⁻³⁰⁾ 제안한 반응계의 반응식에 따른 계산법에 의해서 전체 반응물 중에서 즉 연료와 금속 질산염의 산화될 수 있는 원자가 (oxidizing valence)와 환원될 수 있는 원자가 (reducing valence)를 계산하여 조절하였다.

나. 고상반응에 의한 분말 합성

일반적인 상용분말과 자발착화연소법으로 합성된 분말의 특성을 비교하기 위하여 고상반응법으로 CaTiO_3 분말을 합성하였다. 고상반응을 위한 출발물질로는 TiO_2 와 CaCO_3 분말을 사용하였으며, 합성하기 전에 적절한 반응온도를 알기 위하여 시차열량분석기 (Differential Scanning Calorimeter : DSC, Netzsch사)를 이용하여 승온중 반응양상을 관찰하였다. 시차열량 분석은 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1000°C 까지 공기 분위기에서 수행하였다. DSC 결과를 근거로 1000°C 에서 고상반응

을 하여 분말을 합성하였으며, 이 분말의 미세구조, 상분석, 원소분석을 수행하여 자발착화연소법으로 합성된 분말과 특성을 비교하였다.

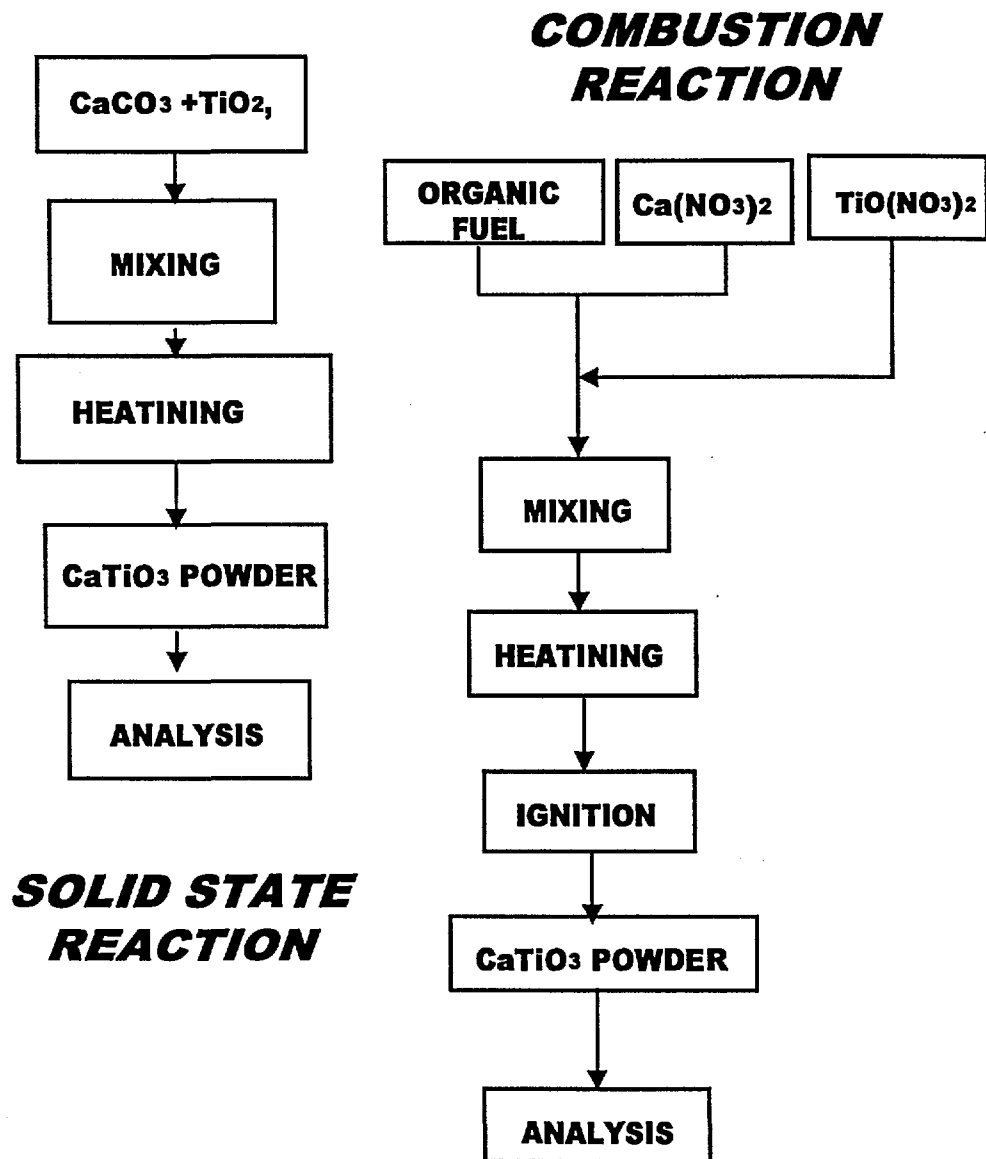


Figure 4-7. Experimental Procedures

다. Sr 고용현상 관찰을 위한 분말합성

자발착화 연소반응에 의하여 Sr이 고용되는 정도를 관찰하기 위하여 CaTiO_3 분말을 합성하는 조성의 금속 질산염 출발물질에 SrNO_3 를 Ca 자리에 Sr이 5, 10, 20, 30 mol%가 되도록 정량하여 첨가하였다. 자발착화 연소반응은 앞의 CaTiO_3 분말을 합성할 때와 같이 방법으로 수행되었으며, 합성된 분말의 연료종류 및 양에 따른 고용정도를 상분석을 통하여 구하였다.

라. 분말의 특성분석

자발착화 연소합성법과 고상반응법으로 합성된 분말의 특성은 X선 회절분석(Rigaku)에 의한 상분석, 주사전자현미경(Jeol)과 투과전자현미경(Jeol)에 의한 미세구조 분석, BET법에 의한 비표면적 측정, EDS에 의한 원소분석을 하였다. X선 회절분석은 2θ 가 $20\sim 80^\circ$ 범위에서 scan 속도가 $4^\circ/\text{min}$ 으로 하였고, peak의 결과로 입자크기를 계산하였다. 일차 입자크기와 morphology는 200 KeV, 투과전자현미경을 통하여 image와 SAD (selected area diffraction) pattern을 관찰하여 확인하였으며, 이때 분말은 초음파 세척기에서 에탄올을 용매로 하여 완전히 분산시킨 후 Cu grid에 부착하여 관찰하였다. 이차입자의 morphology를 관찰하기 위한 주사전자현미경 시편은 합성된 분말을 금으로 도포하여 준비하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 연료 종류 및 조성에 따른 연소반응

일반적으로 연소합성법에 의한 분말제조는 반응하는 연료의 종류와 조성이 전체 연소반응성과 결정상 형성에 큰 영향을 준다. 연료를

사용하지 않고 금속 질산염만으로 수용액을 만들어 열을 가하면 연소반응은 일어나지 않고 분해되지 않은 질산염만이 형성된다. 그러나 적당한 연료가 첨가되면 불꽃반응을 동반한 연소반응이 일어나며, 연소거동은 첨가된 연료 종류, 조성 및 양에 따라 각기 다른 거동을 나타낸다. 연료 종류는 연료가 지니고 있는 화학적 기(chemical group) 차이를 의미하며, 일반적으로 알칼리 족과 알칼리 토족 금속에 대한 질산염의 연소반응은 카르복실산(carboxylic acid) 기가 관여를 하고, 전이족 금속이나 알루미늄은 아민기가 관여를 한다고 알려져 있다⁴⁻²⁶⁾. 본 연구에서는 아민기만을 지니고 있는 우레아, 카르복실산기만을 지니고 있는 구연산 및 아민기와 카르복실산기를 모두 지니고 있는 글라이신을 각각 혹은 두 연료를 혼합하여 연료 종류에 따른 연소반응 특성에 대해서 고찰하였다.

CaTiO_3 는 알칼리 토족 금속인 Ca와 전이족 금속인 Ti을 동시에 지닌 물질이기 때문에 위의 화학적기에 따른 연소거동을 고려하면 아민기와 카르복실산기를 모두 지닌 연료에서 좋은 반응이 발생하리라 추정된다. 이때 질산염/연료비는 모두 화학정량적인 조성을 선택하여, 연료 조성 및 양에 따른 영향은 배제하였으며, 이에 대한 결과는 다음에 기술하기로 한다. 연료의 종류에 따른 각 질산염들의 연소거동 특성은 표 4-2와 같다.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합체의 연소거동은 아민기만을 지닌 우레아를 연료로 사용한 경우는 연소반응이 전혀 일어나지 않았으며, 카르복실산기만을 지닌 구연산을 연료로 사용된 경우는 매우 약한 반응이 발생했지만 상을 형성하기에 미약한 불꽃이 관찰되었다. 그러나 우레아와 구연산을 혼합한 연료를 사용한 경우는 강한 연소반응이 발생되었고, 아민기와 카르복실 산기를 동시에 지닌 글라이신을 연료로 사용한 경우에도 매우 강한 반응이 발생하였다. 즉 CaTiO_3 를 합성하기 위해서는 아민기와 카르복실산기가 동시에 포함된 연료가 효과적임을 알 수 있다.

Table 4-2. Effect of fuel types and compositions on the synthesis of CaTiO₃ powder

Composition of the fuel(mol) (for 1 mol of CaTiO ₃)			Reactivity	Phase (XRD)
Urea	Citric acid	Glycine		
10/3	-	-	no reaction	Ca(NO ₃) ₂ , TiO ₂ (anatase)
5/3	5/9	-	strong reaction	CaTiO ₃
-	10/9	-	weak reaction	CaTiO ₃ (impurity)
-	-	20/9	very strong reaction	CaTiO ₃

각 연료로부터 생성된 반응물의 상을 확인하기 위한 X선 회절 분석 결과를 Fig. 4-8에 나타내었다. 우레아만을 연료로 사용한 경우는 CaTiO₃ 상은 관찰되지 않았으며, Ca(NO₃)₂를 주된 상으로 CaCO₃ 와 TiO₂ 상들이 관찰되었다. 즉, Ca(NO₃)₂는 대부분 반응되지 않은 채 그대로 남았으며, 우레아 분자 내의 일부 탄소가 반응하여 소량의 CaCO₃가 생성되었다고 생각된다. 그리고 TiO(NO₃)₂는 침전물이 80℃ 이상에서는 TiO₂의 anatase 상이 생성되는 특성을 고려하면 우레아를 연료로 사용한 경우에는 별다른 연소반응 없이 용매인 증류수만이 증발되었다고 판단된다. 구연산만을 연료로 사용한 경우에는 미량의 CaTiO₃ 상이 관찰되나, 약한 연소반응으로 인하여 대부분이 비정질상으로 존재하고 있다고 판단된다. 반면 아민기와 카르복실산기를 동시에 지닌 우레아와 구연산의 혼합연료나 글라이신에서는 CaTiO₃ 결정체가 잘 형성되었음을 볼 수 있다. 즉 앞에서 언급한 바와 같이 연료가 지닌 화학적 기의 종류가 연소반응에 중요한 역할을 하며, CaTiO₃가 자발착화 연소반응이 발생하려면 아민기와 카르복실산기가 동시에 존재하여야 함을 알 수 있

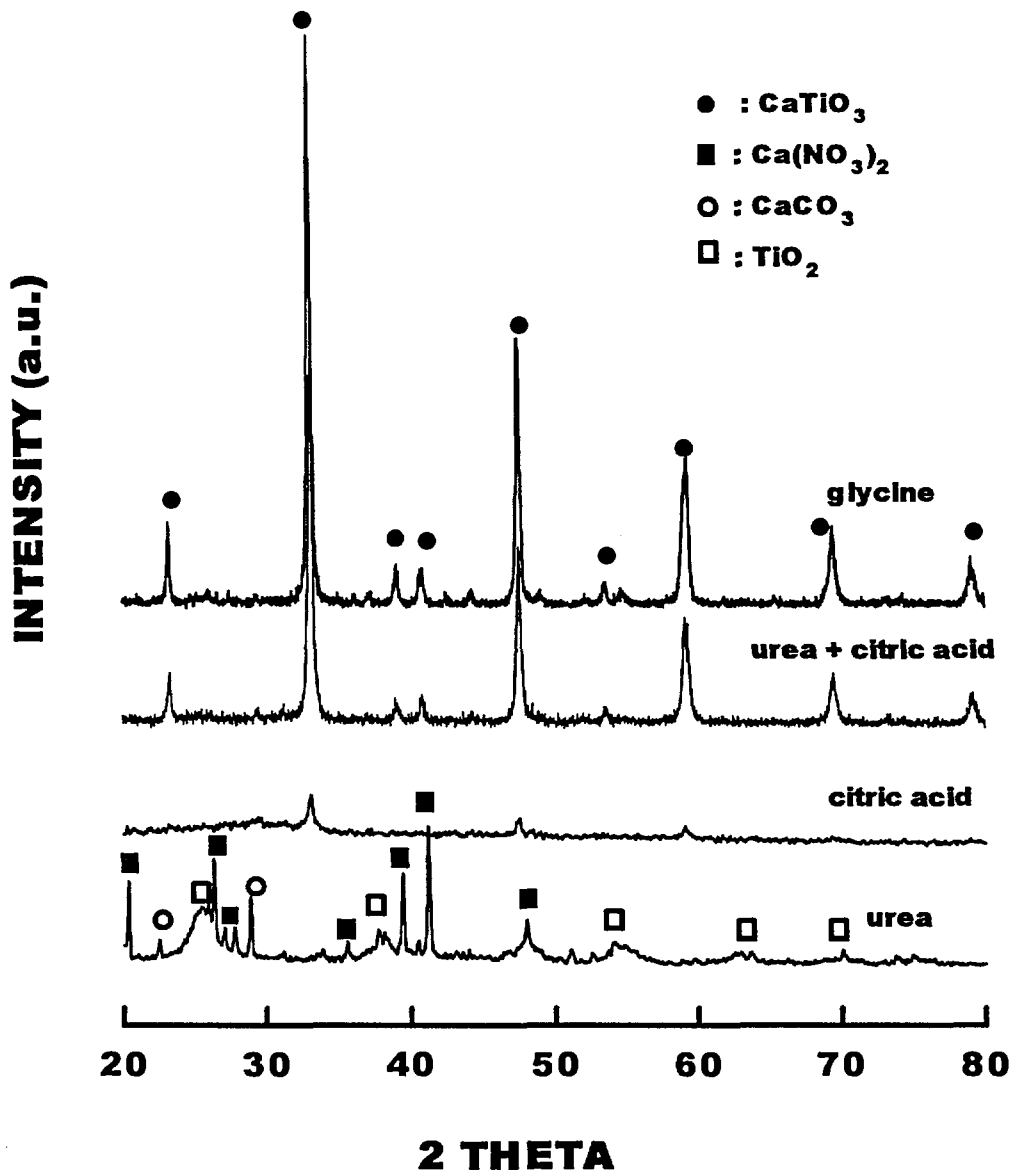


Fig. 4-8. XRD patterns of as-synthesized CaTiO_3 powders with various fuel types and compositions.

형성된 분말의 입자입자와 이차입자의 크기 및 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경과 투과전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였고, BET법으로 비표면적을 측정하였다. Fig. 4-9는 서로 다른 연료로부터 형성된 분말의 주사전자현미경 사진으로 (A)는 우레아만을 연료로 형성한 경우이고, (B)는 구연산만을 연료로 사용한 경우이며, (C)는 클라이신, (D)는 우레아와 구연산을 혼합한 연료를 사용한 경우이다. 우레아만을 연료로 사용한 경우, Fig. 4-9(A)에서 볼 수 있듯이 큰 응집체가 형성되어 있으며, 앞의 연소반응상과 상분석에서 언급하였듯이 별다른 반응이 없이 묻쳐있는 cake 양상을 나타내었다. 한편, 구연산만을 연료로 사용한 경우는(Fig. 4-9 (B)) 연소반응으로 비롯된 다공체체가 형성되었을 수 있으나, 상분석 결과를 함께 고려하면 약한 반응만이 발생되었다고 생각된다. 반면, Fig. 4-9(C)와 (D)에 나타낸 카르복실산기와 아민기를 동시에 지닌 연료인 클라이신이나 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용하여 형성된 분말들의 미세구조를 보면, 다공성의 망목구조를 지닌 응집체들을 볼 수 있다. 자발산화 연소반응에서는 반응하는 동안 연료나 질산염으로부터 다량의 CO₂, N₂, H₂O가 발생하게 되며, 이에 따라 연이지는 분말은 다공성 조직을 지닌 매우 미세한 입자의 응집체가 형성되게 된다. 이 응집체는 쉽게 분해될 수 있으며, 실험으로는 매우 미세한 입자입자로 구성되어 있다. 입자입자의 크기와 모양을 알아보기 위하여 클라이신, 연료로 형성된 분말의 투과전자현미경관찰 결과를 Fig. 4-10과 4-11에 나타내었다. Fig. 4-10은 형성분말의 투과전자현미경 사진이고, Fig. 4-11은 EDS로 분석된 결과이다. 미세구조 사진에서 보면 형성된 분말들은 매우 미세한 입자들이 묻쳐져 있었으며, 입자크기가 20~30nm 정도인 구형이었다. 입자 입자크기는 X선 회절분석 결과에서부터 계산한 입자크기 값과 비슷하였으며, SAD pattern 상에서 관찰된 원형 회절원은 형성된 분말이 매우 미세한 결정상임을 뒷받침해 주고 있다.

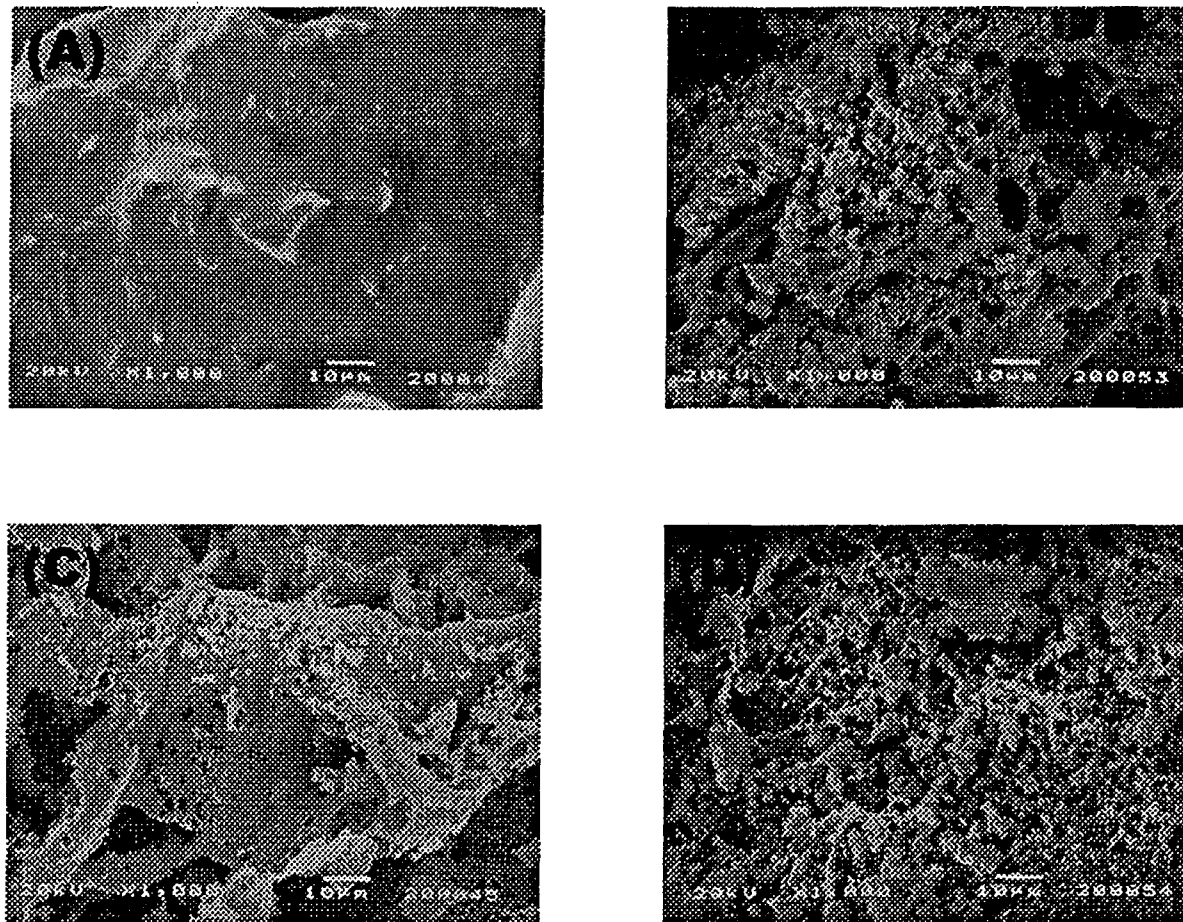


Fig. 4-9. Scanning electron micrographs of the as-synthesized CaTiO_3 powders with various fuel types and compositions ;
(A) urea, (B) citric acid, (C) glycine and
(D) mixture of urea and citric acid.

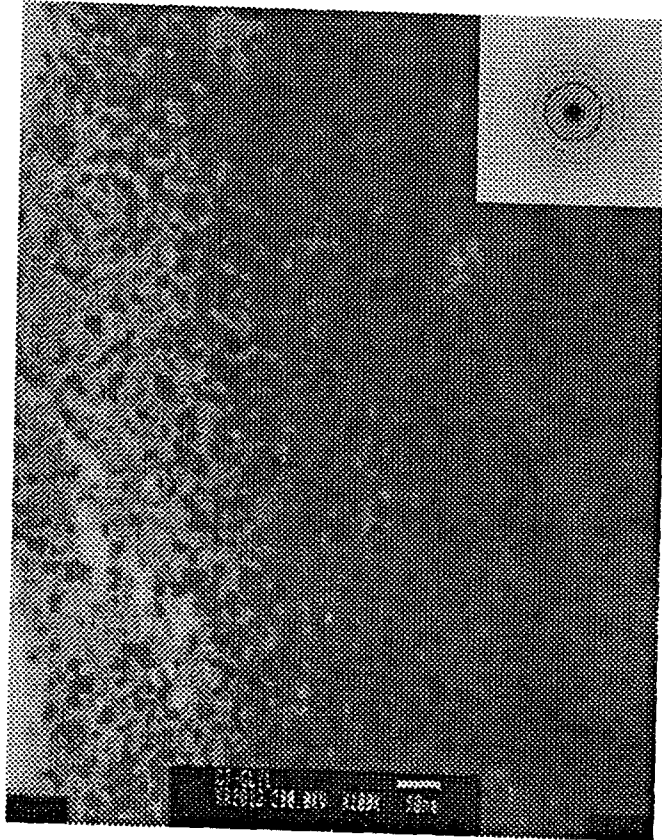


Fig. 4-10. Transmission electron micrograph and SAD pattern of the combustion synthesized CaTiO_3 powder.

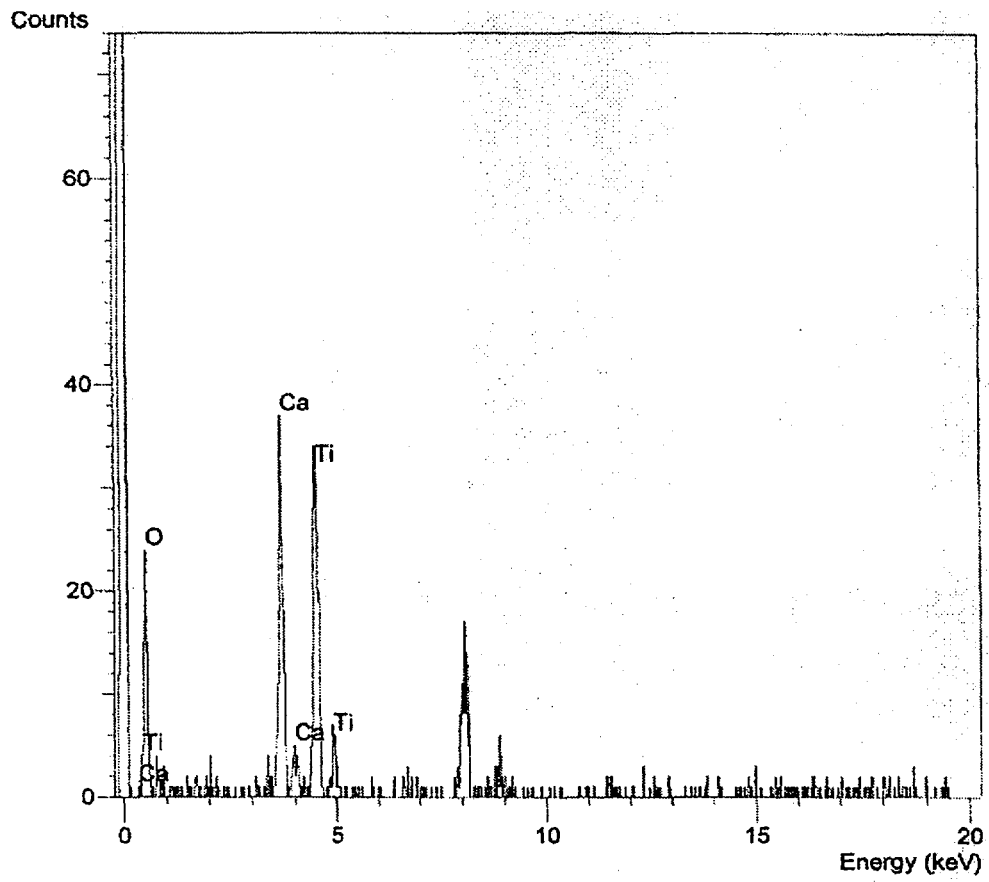


Figure 4-11. EDS results of the combustion synthesized CaTiO_3 powder

다. 이 분말들은 EDS 결과에 의하면 구성원소는 Ca, Ti, O로 이루어져 있음을 알 수 있다. 형성된 CaTiO_3 분말의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로서 합성된 분말은 입자크기가 미세한 나노결정체임을 알 수 있다.

나. 연료 양에 따른 연소반응 고찰

연소합성시 첨가되는 연료 양을 변화시켜 연소반응 거동을 살펴보았다. 글라이신을 연료로 사용하여 fuel-lean, fuel-stoichiometric, fuel-rich로 연료 첨가량의 변화가 상형성에 미치는 영향을 살펴본 X선 회절분석 결과를 Fig. 4-12에 나타내었다. 여기서 fuel-lean의 경우는 화학정량적인 양보다 연료를 50% 적게 첨가한 것이며, fuel-rich의 경우는 화학정량 2배의 연료를 첨가한 경우이다. 연료가 적게 첨가된 경우는 연소반응 온도가 낮기 때문에 연소반응이 완전하게 이루어지지 않아서 결정성이 결여된 CaTiO_3 분말과 미반응으로 인한 TiO_2 (anatase) 분말이 형성되었다. 연료가 적게 첨가되어 연소되면, 결정질 분말의 생성은 어려우며 오히려 비정질 분말이 형성된다고 알려져 있다⁴⁻³¹⁾. 이는 전체적인 반응의 완전성 결여, 즉 연소 구동체의 부족으로 인하여 일어난 것으로 사료된다. 반면 연료가 많이 첨가된 fuel-rich의 경우는 연소 구동체의 증가로 활발한 반응이 일어났으며, fuel-rich의 조성이 더 급격한 반응이 발생한다고 보고되고 있다⁴⁻²⁷⁾.

다. 고상반응에 의한 CaTiO_3 분말합성

현재까지 보고된 CaTiO_3 분말 합성공정 중에서 가장 일반적인 제조공정은 TiO_2 와 CaCO_3 분말을 혼합하여 고온에서 하소하여 제조하는 고상 반응법이다. 본 연구에서는 연소합성법으로 제조된 분말과 비교하기 위하여 고상 반응법으로 분말을 제조하였다. TiO_2 와 CaCO_3 를 습식 혼합한 후 건조된 분말을 하소하여 CaTiO_3 분말을 제조하였다.

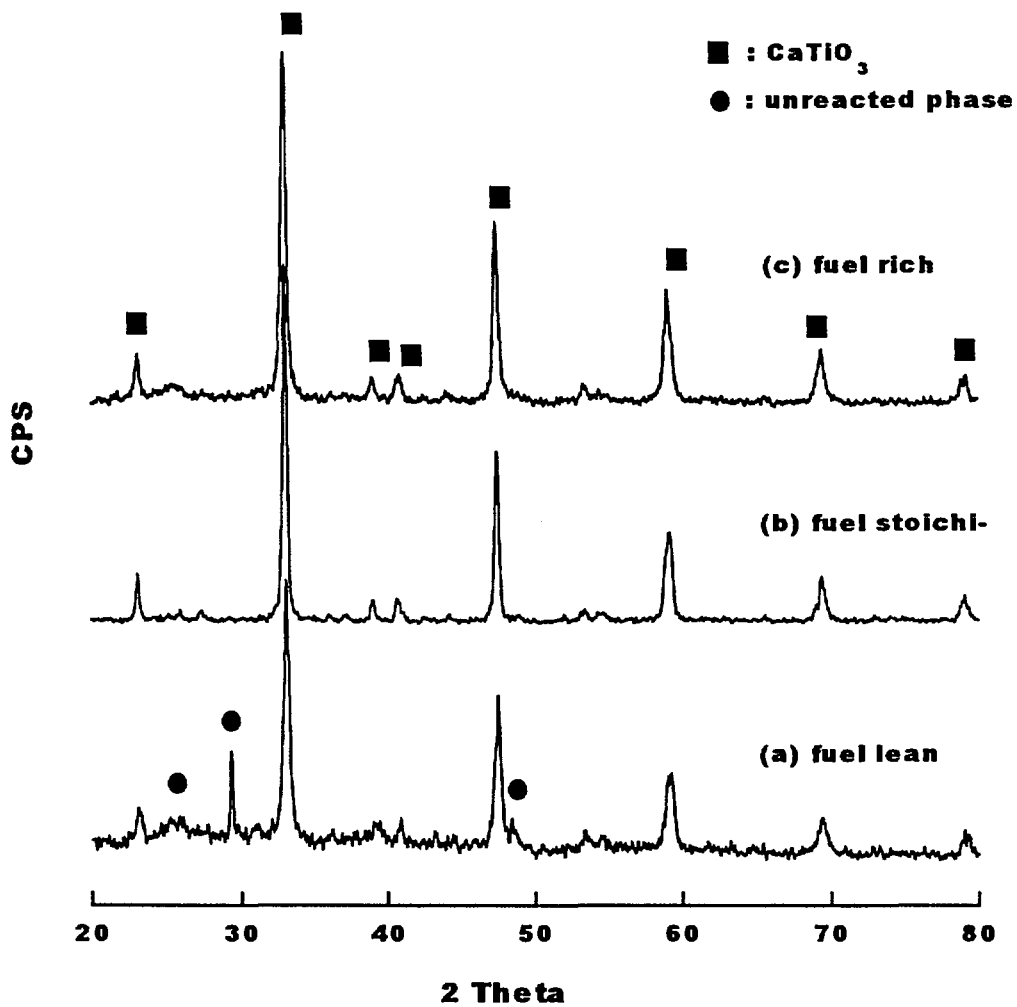


Fig. 4-12. XRD patterns of CaTiO_3 powders combusted under three glycine/ nitrate ratio ; (a) fuel lean, (b) stoichiometric and (c) fuel rich

적정한 하소온도를 알기 위하여 건조된 분말의 DSC 분석을 실시하였다. Fig. 4-13은 고상합성시의 흡열 및 발열반응의 변화로서 800~900°C에서 큰 흡열 peak이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이 온도구간에서 CaTiO₃ 상이 형성되는 것으로 생각된다. 따라서 건조 분말의 하소온도는 1000°C로 하였으며, 이 온도에서 2시간 유지하여 CaTiO₃ 분말을 합성하였다. Fig. 4-14는 고상 반응법으로 제조된 분말과 글라이신을 연료로 연소합성한 분말의 미세구조를 비교한 사진이다. 고상반응으로 제조된 분말은 0.5 μm의 입자로 구성된 강한 응집체를 이루고 있었으며, 연소합성된 분말의 모양은 불규칙하지만 20~30 nm의 입자들로 이루어진 다공성을 지닌 약한 응집체로 관찰된다. 따라서 분말의 입자크기나 morphology를 고려하면 소결체를 만들기 위한 성형이나 소결공정에 자발착화 연소법으로 합성된 분말의 소결성이 크게 향상될 수 있을 것으로 예측된다. 이에 대한 결과는 차기년도의 연구에서 계속 수행하고자 한다.

라. Sr 첨가에 따른 CaTiO₃ 분말합성

CaTiO₃는 매우 안정한 고용체를 광범위하게 형성할 수 있는 perovskite 구조를 지닌 광물이며, 주로 Sr 이온이나 3가의 악티나이드원소 및 희토류원소를 잘 고용할 수 있다. 본 연구에서는 중요한 방사성 폐기물 중의 하나인 Sr을 함유하는 CaTiO₃ 분말을 연소합성법으로 제조하여 Sr의 첨가가 분말의 연소합성에 미치는 영향을 알아보았다.

Fig. 4-15는 Sr 함량이 각각 5, 10, 20 그리고 30 mol%이고, 화학정량비의 글라이신을 연료로 첨가하여 자발착화연소 합성한 분말의 X선 회절 분석결과이다. Sr이 5와 10 mol% 첨가된 경우에는 Sr이 첨가되지 않은 경우와 같이 완전한 perovskite상인 CaTiO₃ 분말이 형성되었으며, 이는 Sr이 연소반응 중에 CaTiO₃ 결정내의 Ca원자 자리에 치환형 고용체로서 형성되기 때문으로 사료된다. Sr 함량이 20 mol% 으로 증가하게 되면 연소반응성이 약간 떨어졌으나 미반응물이 없는 CaTiO₃ 상이

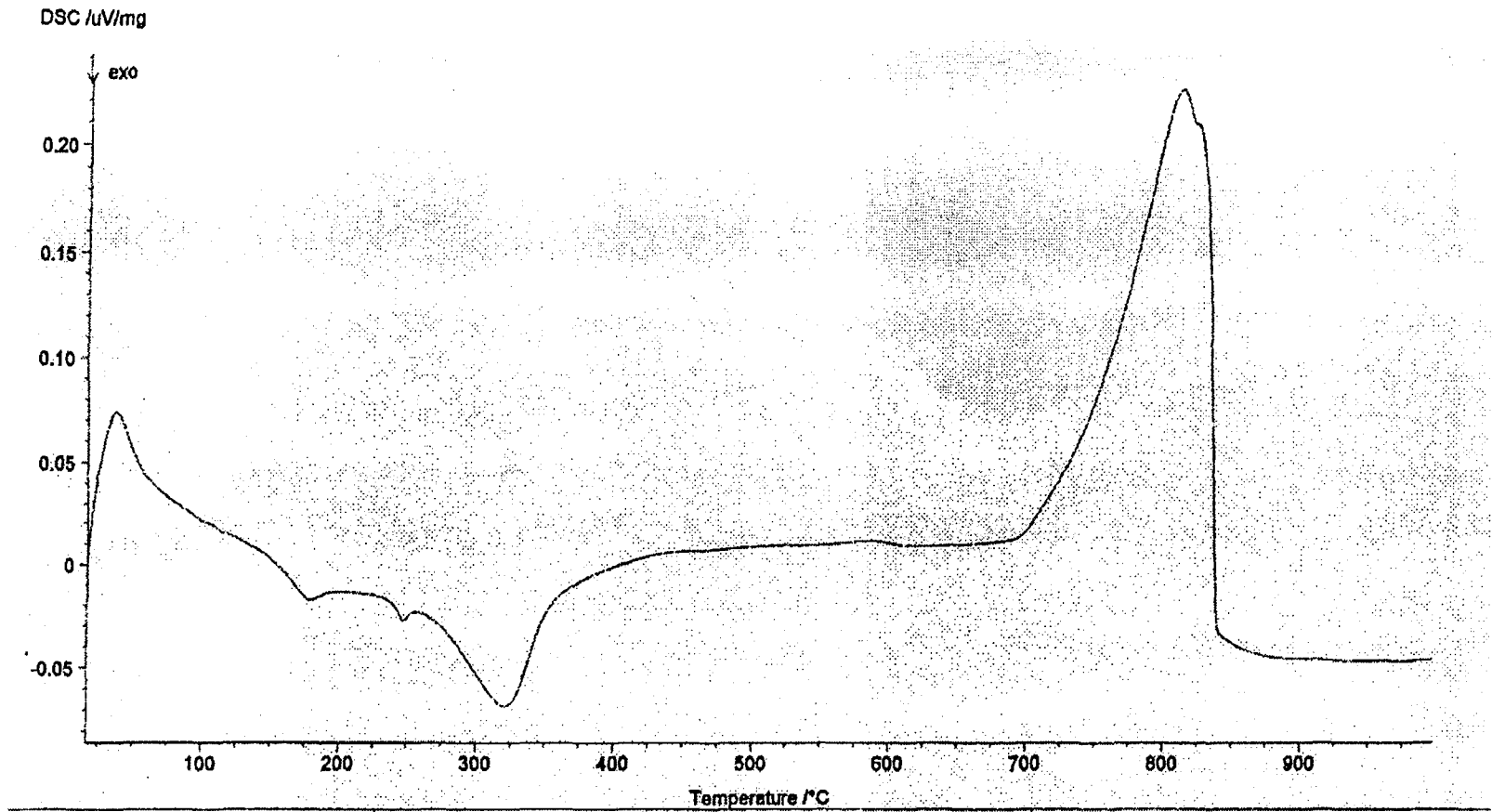


Figure 4-13. DSC curve of CaCO₃ and TiO₂ mixture with temperature

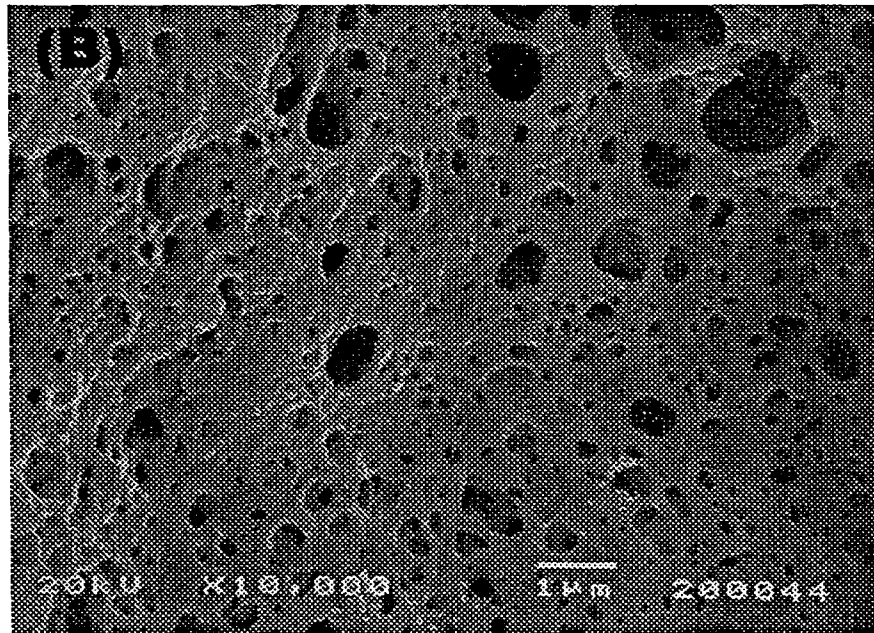
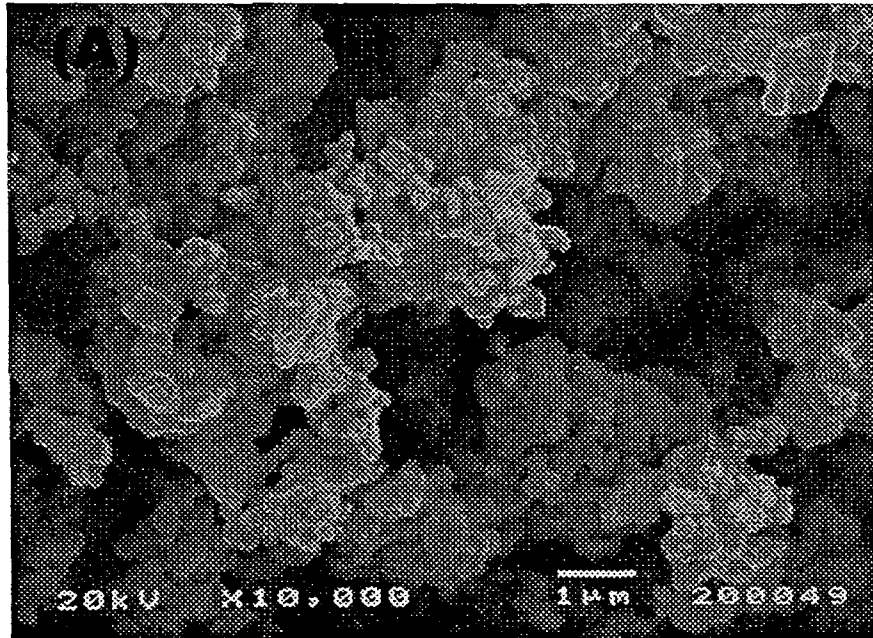


Fig. 4-14. Scanning electron micrographs of the as-synthesized CaTiO_3 powders using (A) solid state reaction and (B) combustion reaction.

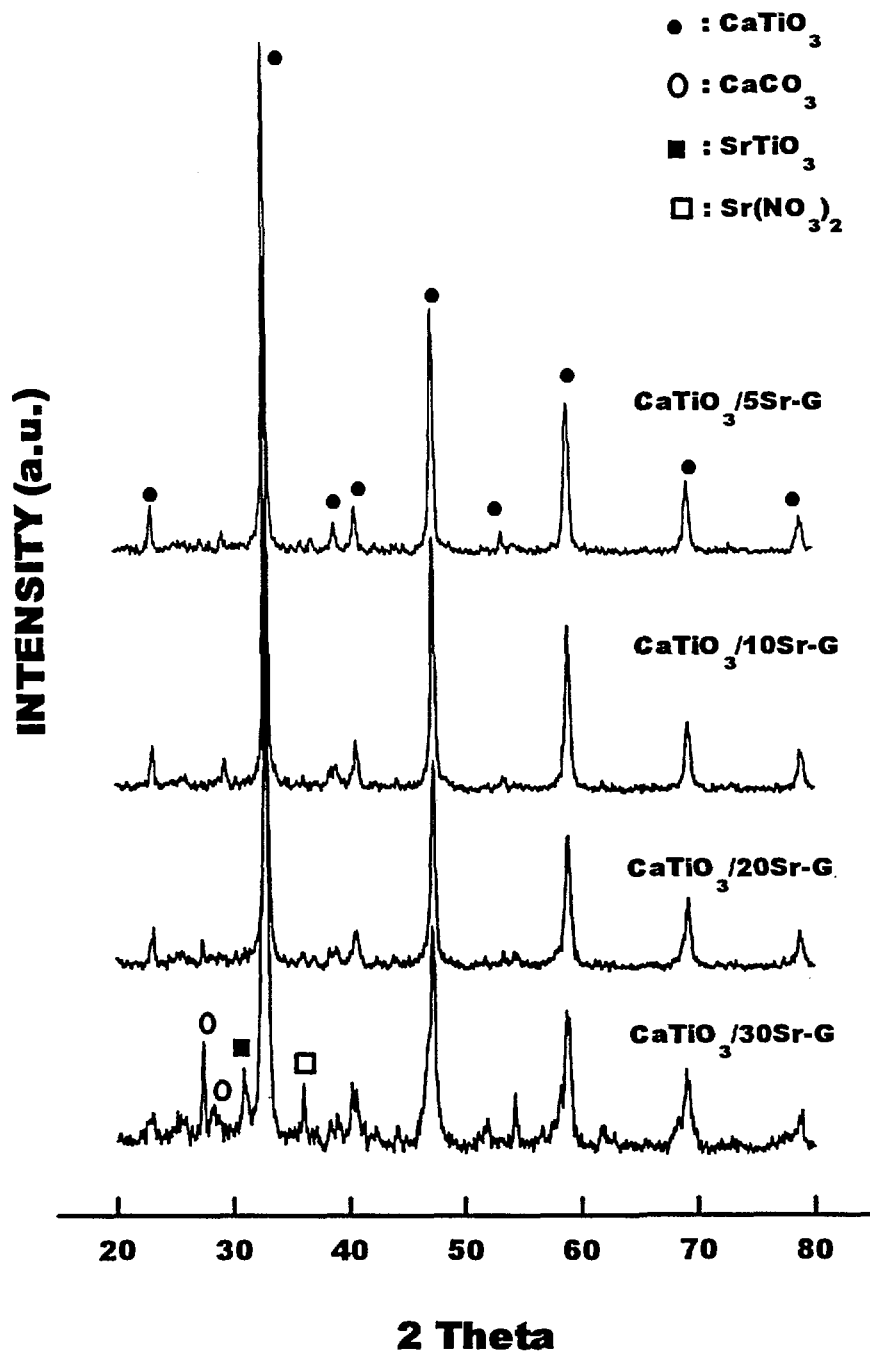


Fig. 4-15. XRD patterns of as-synthesized (Sr,Ca)TiO₃ powders with amounts of Sr addition.

형성되었다. 그러나 30 mol% Sr이 첨가된 경우는 CaTiO_3 상 외에 미반응물인 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 와 연료인 글라이신 구성분자의 하나인 탄소와 반응한 SrCO_3 와 CaCO_3 및 미량의 SrTiO_3 상이 관찰되었다. 이는 첨가된 Sr이 연소 중에 CaTiO_3 격자 내에 고용될 때 생기는 흡열반응으로 인한 연소 합성열 (온도)의 감소 때문이라 추정되며, 고용되지 못한 Sr이 Ti와 반응하여 다른 perovskite 상인 SrTiO_3 상을 만들고, 이로 인해 미반응물로써 CaCO_3 상이 형성된 것으로 사료된다. 따라서 첨가되는 폐기물 이온의 양과 종류에 따라서 적정 연료의 종류와 양이 고려되어야 할 것으로 판단된다.

폐기물 이온과 인공암석의 주된 상간에 완전한 고용체 형성은 각 상의 화학적 특성(용출특성)등에 큰 영향을 주기 때문에 연소합성으로 제조되는 인공암석의 완전한 고용체 형성은 적정 연료와 양의 선택이 분말의 화학적 특성을 좌우할 것으로 사료된다.

5. 결론

자발착화연소법을 이용하면 인공암석의 한 구성광물인 CaTiO_3 를 합성할 수 있음을 확인하였으며, 연소합성된 분말은 일차입자 크기가 20~30 nm 정도인 nano 크기로 매우 미세하였다. 연소합성시 사용하는 연료 종류와 양 및 조성에 따라 형성되는 분말의 특성은 다르게 나타났다. 아민기와 카르복실기가 적절히 혼합된 우레아와 구연산의 혼합연료나 양쪽성 분자를 지닌 글라이신을 연료로 사용하였을 경우에 활발한 연소반응을 보이며 CaTiO_3 분말이 합성되었다. 연료의 양은 연료와 질산염이 화학정량 조성비를 가질 때 가장 적정하다고 판단되며, 글라이신의 경우 20/9 mol%에 해당된다. 주요 핵종의 하나인 Sr에 대한 고용효과도 자발착화 연소반응에 의하여 쉽게 확인되어 Sr이 고용된 $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3$

분말을 합성할 수 있었다.

질산염의 형태로 발생하는 고준위폐기물을 고화시킬 수 있는 새로운 방법으로 자발착화 연소반응을 이용하면 인공암석 고화체의 출발분말을 쉽게 합성하여 공정의 단순화 및 경제성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

제 4 장 결론 및 건의사항

제 1 절 결론

사용후 핵연료의 재활용시에 발생하는 다양한 고준위 폐기물을 안전하게 관리하기 위해서는 고형화가 필수적인데, 외국의 경우에도 붕규산 유리, 인산유리 또는 다양한 세라믹계 물질을 고화매질로 이용하여 처리하는 기술을 개발하여 일부 실증하였으며 현재에도 유리매질의 실투현상 해결, 기계적/화학적 물성 향상 등을 위해 연구를 진행중이다. 국내의 경우에도 향후 예상되는 고준위폐기물을 안전하게 관리하고, 기술적 자립을 위해서 고화처리 연구가 필수적이므로 이를 능동적으로 대비하기 위해 고준위폐기물 특성과 기술현황 파악, 실험실 규모 유도용융로의 제작 및 기초 용융실험, 고형유리 및 용체의 특성평가법, 사용한 HEPA 여과소재를 이용한 유리매질 제조 및 특성평가, 세라믹계 대체고화매질 제조 연구를 수행한 1차년도에의 중간 연구결과는 다음과 같다.

1. 한국원자력연구소 내에서 발생이 예상되는 고준위 폐기물의 특성과 발생량을 분석하였다. 연계핵연료주기 기술개발시에는 Cs, Ru를 흡착한 포집재가, fission-moly 생산공정에서는 고농축 우라늄으로부터 Mo-99를 생산한 후 발생하는 폐액이, 사용후핵연료의 화학특성 분석시에는 분석폐액이 고준위로 발생 가능한 것으로 파악되었다. 기술개발 계획과 발생량을 평가한 결과 이들중 연계핵연료주기 기술개발시 발생될 고형 포집재가 현 단계에서는 가장 유력한 유리고화 시험대상 폐기물인 것으로 판단되었다.
2. 고준위 유리화 공정에 많이 사용되는 유도가열의 원리를 살펴보았으

4. 고온위 폐기물용 대체고화매질로 연구되고 있는 인공암석의 종류와 특성 및 제조기술의 현황분석을 실시하였다.

고상반응인 기준의 산화법 대신 자발산화 연소반응을 이용하여 인

3. 고품유리 빚 용체의 물성과 침출특성 평가방법 등을 파악하고 정리하였다. 평가하여야 할 주요물성으로는 점도, 열팽창특성, 액상화온도, 열경화 특성, 내침출성, 전기전도도 (비저항) 등이 있으며, 이외에 점도, 열안정성 등이 분석되어야 한다.

또한 사용한 HHPA 여과소재를 고온위 폐기물용 고화매질로 활용하기 위해 첨가제의 종류와 혼입양을 변화시키면서 다양한 매질을 제조하여 특성분석을 실시한 결과, 1150~1300°C에서 주조 가능한 점도로 증분의 점도가 낮은 무정질의 용구산유리체를 제조할 수 있었고, PCT-B 방법에 의한 침출시험 결과 SI, AI, B 등의 주요원소 침출률은 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 범위에 존재하여 내침출성이 좋음을 확인하였다. 계층적으로 용제 위주로 첨가제의 종류와 양을 변화시키면서 제조한 다양한 유리매질과 소내 고온위폐기물용 포함시켜 제조한 유리고화체의 특성 (열경화특성, 열팽창계수, 응기 침출시험, 압축강도 및 경도 등의 기계적 특성) 평가를 수행하고 이를 바탕으로 적절한 유리매질용도를 도출한 것이다.

3. 고품유리 빚 용체의 물성과 침출특성 평가방법 등을 파악하고 정리하였다. 평가하여야 할 주요물성으로는 점도, 열팽창특성, 액상화온도, 열경화 특성, 내침출성, 전기전도도 (비저항) 등이 있으며, 이외에 점도, 열안정성 등이 분석되어야 한다.

면 이를 바탕으로 유리고화체 제조 및 용융특성 평가를 위한 실험실 규모의 고주파 유도용융로를 제작하였다. Cold-crucible 방식의 용융도가니 내에서 티탄, 스테인레스강, 철 등 유도가릴 매체로 이용하여 모의 유리매질 문명의 용융시간을 비교 실험하였다. 금속링은 많이 냉각수를 용융시간은 직선적으로 단축되었다. 또한 진공관 출력/금속 링 무게비에 따른 용융시간 평가결과 단위전량의 금속링에 인가할 수 있는 유효전력량은 일정하며 그 이상의 전력을 투입하여도 용융시간 단축효과가 없는 것으로 추정되었다.

공암석의 출발분말 합성연구를 실시한 결과 인공암석의 한 구성광물인 perovskite (CaTiO_3)를 쉽게 합성할 수 있음을 확인하였는데, 연소 합성시 사용하는 연료 종류와 양 및 조성에 따라 형성되는 분말의 특성은 다르게 나타났다.

질산염의 형태로 발생하는 고준위폐기물을 고화시킬 수 있는 새로운 방법으로 자발착화 연소반응을 이용하면 인공암석 고화체의 출발분말을 쉽게 합성하여 공정의 단순화 및 경제성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

제 2 절 건의사항

사용후 핵연료의 관리나 연계핵연료의 개발과 같은 후행핵연료주기나 동위원소 생산시에 발생될 수 있는 고준위 폐기물은 저준위 폐기물에 비하여 발생량은 적지만 방사능 준위가 매우 높고, 붕괴열에 의한 열 발생이 많은 핵분열생성물과 반감기가 긴 초우라늄 핵종을 함유하고 있어, 장기간 건전성을 유지할 수 있도록 적절한 고화매질을 이용하여 고화시키고 밀봉하여 임시저장하고 최종적으로는 안전하게 처분하여야 한다. 특히 사용후핵연료 재활용시설의 경우에는 방사성 폐기물 관련비용이 전체시설 비용의 상당부분을 차지할 정도로 경제적 측면에서의 고준위폐기물 처리기술 개발 필요성도 높다.

현재 원자력 선진국에서는 상당기간동안 고준위 폐기물 고화기술 개발 연구를 진행하여 왔음에도 불구하고 기존의 붕규산유리 고화기술 및 대체 고화매질 개발에 관한 연구를 수행중에 있을 만큼 발생원에 따른 고준위폐기물의 특성화와 고화기술의 개발은 상당한 기술력과 꾸준한 연구를 필요로 한다.

국내의 경우에도 현재 사용후 핵연료 관련 정책이 정립되지 않아 상당기간 재활용과 관련되는 고준위 폐기물은 당분간 없을 것으로 예상되나 외국의 경우를 참조하여 현재부터라도 원자력연구소 소내에서 발생 가능한 고준위폐기물을 대상으로 한 고준위폐기물 고화기술 개발을 추진해 나가야 할 것이다. 또한 중저준위 폐기물과 고준위폐기물의 제반물성, 고화 및 관련기술, 고화체 요구물성 등에 관한 차이점은 정확히 인식되어야 하며, 단순히 해외로부터 고화공정을 도입하여 운전하는 것만으로는 경제적 손실과 기술적 종속성을 벗어날 수 없음도 주지하여 고준위폐기물 고화기술 개발에 대한 지속적인 투자를 바란다.

참 고 문 헌

- 0-1. Radioactive Waste Forms for the Future, Ed. by W. Lutze and R.C. Ewing, North-Holland Physics Pub., Amsterdam, 1988.
- 0-2. Radioactive Waste Management, Ed. by Y.S. Tang and J.H. Saling, Hemisphere Pub., New York, 1990.
- 0-3. V.M. Obersby, "Nuclear Waster Materials," in Materials Science and Technology vol.10B Nuclear Materials, Ed. by B.R.T. Frost, pp 391~442, Weinheim, 1994.
- 0-4. 박 현수 외, "고준위 방사성 폐기물의 대체고화체 특성," KAERI-NEMAC/AR-6/92, 한국원자력연구소, 1992.
- 1-1. 전 관식 외, "연계 핵연료 주기 방사성 폐기물 관리 기술 개발", KAERI/RR-1325/93, 1993.
- 1-2. B.J. Newby and V.H. Barnes, "Volatile ruthenium removal from calciner off-gas using solid sorbents", Waste Disposal and Processing, TID-4500, July, 1975.
- 1-3. C.E. May, B.J. Newby, K.L. Rhode and B.D. Withers, "Fission product ruthenium volatility in high temperature process", IDO-14439, 1975.
- 1-4. M.J. Holdoway, AERE-R6418, 1971.
- 1-5. M. Kelin, C. Weyers and W. R. A. Goossens, "Volatilization and trapping of ruthenium in high temperature processes", 17th DOE Nuclear Air Conference, 1982.
- 1-6. L. Vujisic and R. Nolic, "Adsorption of gaseous RuO₄ by various sorbents. II", 17th DOE Nuclear Air Conference, 1982.

- 1-7. 김 재성, "Barium · carbonate-metal oxide 혼합물에 의한 휘발성 루테튬 제거", 석사논문, 한양대, 1985.
- 1-8. S. Komarneni and R. Roy, J.A. Ceram, Soc, 66, 389, 1983.
- 1-9. S. Komarneni and B.E. Scheetz, Inorg. Nucl. Chem. 43, 1967, 1981.
- 1-10. S. Sasaki, S. Komarneni and R. Roy, J. A. Ceram, Soc. Bull., 62, 649, 1982.
- 1-11. S.A. Gallagher, G.J. McCarthy and D.K. Smith, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1773, 1981.
- 1-12. J. Mukerji and P.B. Kayal, J.A. Ceram. Soc., S-7, 229, 1974.
- 1-13. S.A. Gallagher, et. al., Mat. Res. Bull., 12, 1183, 1977.
- 1-14. R. Roy, E.R. Vance and J. Alamo, Mat. Res. Bull., 7, 585, 1982.
- 1-15. 김 병구 외, "Fission moly용 핵연료 개발 타당성 조사 연구" KAERI/RR-1595/95, 1995.
- 2-1. 부리전기공업주식회사, 고주파 유도가열, 7판, 1994.
- 2-2. C.A. Tudbury, Basics of induction heating, vol.1
- 3-1. 김 병호, 유리공학, 청문각, 서울, 1996.
- 3-2. 이 정훈, 유리공학, 반도출판사, 서울, 1989.
- 3-3. 연 상현, 유리의 개념과 실제, 학연사, 동아출판사, 서울, 1992.
- 3-4. 이 정훈, 유리상태, 반도출판사, 서울, 1991.
- 3-5. P.R. Hrma and G.F. Piepel, "Property/composition relationships

- for Hanford high-level waste glasses melting at 1,150°C", Pacific Northwest Laboratory, PVTD-C95-02.01B, Nov. 1994.
- 3-6. W. Lutze and R.C. Ewing, Radioactive waste forms for the future, North-holland physics publishing, N.Y., 1988.
 - 3-7. IAEA, "Techniques for the solidification of high-level wastes", Vienna, 1977.
 - 3-8. 한 경원 외, "고화체 특성규명 연구", 한국원자력연구소, KAERI/RR-892-1/89, 1989.
 - 3-9. C.M. Jantzen, "Nuclear Waste Glass Product Consistency Test-Version7.0", WSRC-TR-90-539, Rev.3, Westinghouse Savannah River Company, 1994.
 - 3-10. P. Cote, "Contaminant Leaching from Cement-Based Waste Forms Under Acidic Conditions, McMaster Univ., 1986.
 - 3-11. 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, American Society for Testing and Materials, 1992.
 - 3-12. B. Grambow, "Nuclear waste glass dissolution : mechanism, model and application", Report to JSS Project PhaseIV, JSS-TR-87-02, 1987.
 - 3-13. B. Grambow, et. al., "A comparison of the performance of nuclear waste glasses by modeling", U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830, 1988.
 - 3-14. L. Compere, "The interrelation of short-term leach tests and long-term leaching", American Nuclear Society Meeting, San

Francisco, 1979.

- 3-15. L. Bourcier, "A kinetic model for borosilicate glass dissolution based on the dissolution affinity of a surface alteration layer", Materials Research Society Meeting, Boston, 1990.
- 3-16. T. Advocat, et. al., "Thermokinetic model of borosilicate glass dissolution : contextural affinity", CEA-CONF-10441, 891129, 1989.
- 3-17. F. Delage, et. al., "Dissolution of R7T7 glass in static and flowing conditions : Influence of Si diffusion in leached layer", Materials Research Society Meeting, Boston, 1992.
- 3-18. I. Tovená, et. al., "Thermodynamic and structural models compared with the initial dissolution rates of "SON" glass samples", Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Boston, 1993.
- 3-19. K.N. Brewer, and J.A. Murphy, "HEPA Filter Dissolution Process", US Patent A7933144, 1992.
- 3-20. G.G. Hawley, The Condensed Chemical Dictionary, 10th Ed., Van Nostrand Reinhold Company, pp. 593, New York, 1981.
- 3-21. A.J. Johnson and L.Q. Fong, "Waste Incineration and Immobilization for Nuclear Facilities", RFP-2783, Rockwell International, Rocky Flats Plant, 1978.
- 3-22. C.A. Cicero, "HEME and HEPA Filter Element Dissolution Process (U)", WSRC-TR-92-549, Westinghouse Savannah River Company, 1992.
- 4-1. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, K.D. Reeve, D.M. Levins and E.J. Ramm, "Synroc," pp 233~334 in Ref. 0-1.

- 4-2. 정 충환, 최 종원, 황 주호, 전 관식, "고준위 방사선 폐기물 고화체인 SYNROC," *요업재료의 과학과 기술*, 6[1], 64~80, 1991.
- 4-3. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W.D. Hibberson and A. Major, "The SYNROC process : A geochemical approach to nuclear waste immobilization", *Geochem. J.*, 13, 141, 1979.
- 4-4. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W.D. Hibberson and A. Major, "Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC", *Nature* 278, 219, 1979.
- 4-5. W. Lutize and R.C. Ewing, *Radioactive Waste Forms for the Future*, North-holland, p.233-334, 1988.
- 4-6. C.L. Hoenig and R. Rozsa, UCRL-53195, 1981.
- 4-7. J. Campbell, C.L. Hoenig, F. Bazan, F. Ryerson, M. Guiman, R.V. Konynenburg and R. Rozsa, "Properties of SYNROC-D Nuclear Waste Form: A-State-the-Art Review", UCRL-53240, 1982.
- 4-8. J.A. Cooper, P.R. Cousens, R.A. Lewis, S. Myhra, R.L. Segall, R.ST.C. Smart, P.S. Turner and T.J. White, "Microstructural of Synroc C and E by Electron Microscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(2) 64, 1985.
- 4-9. T. Inoue and M. Tsukamoto, "高レベル廢棄物の 新固化技術の 技術開發の 現狀", *原子力工業*, 34[1], 45, 1988.
- 4-10. A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson, W. Sinclair, N.G. Ware, W.D. Hibberson and A. Major, *Nucl. Chem. Waste Manage.*, 2, 287, 1981.
- 4-11. R.G. Dosch and A.W. Lynch, "Solution Chemistry in Synroc

Preparation", SAND 80-2375, 1981.

- 4-12. K.D. Reeve, D.M. Levins, E.J. Ramm and J.L. Woolfrey, "Immobilization of high-level radioactive waste in SYNROC, in Advances in Ceramics(American Ceramic Society, Columbus, OH), vol 8. pp200-208, 1983.
- 4-13. C.L. Hoenig and R. Rozsa, UCRL-85032, 1981.
- 4-14. W. Sinclair, G.M. McLaughlin and A.E. Ringwood, "The structure and chemistry of a barium titanate hollandite-type phase", Acta Cryst., B36, 2913, 1980.
- 4-15. W.J. Buykx, D.J. Cassidy, C.E. Webb and J.L. Woolfrey, "Fabrication studies on perovskite, zirconolite, barium aluminum titanate and Synroc-B", Am. Ceram. Soc. Bull., 60(12) 1284, 1981.
- 4-16. K.D. Leever, D.M. Levins, B.W. Seatonberry, R.K. Ryan, K.P. Hart and G.T. Stevens, Final report on fabrication and study of SYNROC containing radioactive waste elements, Report No. AAEC/C60, 1987.
- 4-17. A.E. Ringwood and P.M. Kelly, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A 319, 63, 1986.
- 4-18. A.G. Solomah, Nucl. Tech. 62, 311, 1983.
- 4-19. K.D. Reeve, D.M. Levins, E.J. Ramm and J.L. Woolfrey, The development and evaluation of SYNROC for high-level waste immobilization, in : Proc. IAEA/CEC/NEA Int. Symp. on the Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal, Utrecht, The Netherlands (IAEA, Vienna) pp. 375-390, 1982.
- 4-20. D.M. Levins, K.D. Reeve, W.J. Buykx, R.K. Ryan and B.W.

- Seatonberry, Fabrication and performance of SYNROC, Spectrum 1986, Proc. Int. Topical Meeting on Waste Manage., Niagara Falls, USA (American Nuclear Society, Pittsburgh, PA) p. 1137.
- 4-21. MCC, Nuclear Waste Materials Handbooks; US Report No. DOE/TIC-11400 (Materials Characterization Center, Hanford, WA), 1983.
- 4-22. H. Mitamura, T. Murakami, T. Bamba and T. Amaya, Nucl. Tech., 73, 384, 1986.
- 4-23. J.K. Johnstone, "The Sandia Solidification Process", SAND 78-0663, 1978.
- 4-24. M. Muthuraman and K.C. Patil, Mater. Resear. Bull., 31(11), 1375, 1996.
- 4-25. S.B. Bhaduri, R. Radhakrishnan, and D. Linch, "Synthesis of Nanocrystalline Alumina and Alumina-Zirconia Composites by a Combustion Assisted Process," Ceram. Eng. Sci. Proc., 15[5] 694-701, 1994.
- 4-26. L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, and J.L. Bates, "Ultra-Fine Powders Using Glycine-Nitrate Combustion Synthesis"; pp. 117-126 in Proc. of the 15th Annual Conference of Fossil Energy Materials, 1991.
- 4-27. L.A. Chick, G.D. Maupin, G.L. Graff, L.R. Pederson, "Redox Effects in Self-Sustaining Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders"; pp. 159-164 in Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 249, 1992.
- 4-28. L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas,

and G.J. Exarhos, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, 10[1,2] 6-12, 1990.

4-29. J.J. Kingsley and L.R. Pederson, "Combustion Synthesis of Perovskite LaCrO_3 Powders Using Ammonium Dichromate," *Mater. Lett.*, 18, 89-96, 1993.

4-30. S.R. Jain and K.C. Adiga, *Combustion and Flame*, 40: 71-79, 1981.

4-31. L.A. Chick, et al., "Ultra-fine powders using glycine-nitrate combustion synthesis," *Proc. of the 15th annual conf. of fossile energy materials*, 117-126, 1991.

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제 코드		
KAERI/RR-1870/97					
제 목 / 부 제					
고준위 폐기물 고화기술개발 (I)					
연구책임자 / 부서명	김 준 형 / 알파폐기물 소각/고화기술개발과제				
연구자 / 부서명					
<p>김 환영, 김 인태, 조 광훈, 김 준형 (알파폐기물 소각/고화기술개발과제) 오 원진 (핵연료주기 폐기물 처리기술개발팀) 박 지연, 정 충환, 오 석진, 조 해동 (원자력재료 기술개발팀)</p>					
발 행 지	대 전	발행기관	한국원자력연구소	발행일	1999. 2.
페 이 지	146 P.	도표	유 (○), 무 ()	크 기	25.9x18.8 cm
참고사항					
비밀여부	공개 (○), 대외비 (), _급 비밀	보고서 종류		연 구 보 고 서	
연구위탁기관		계 약 번 호			
초 록					
<p>사용후핵연료에는 악티나이드 원소와 방사선 선원 및 열원으로서 사용 가능한 유용한 물질들이 포함되어 있으므로 이들을 재활용하는 연구 및 공정개발시 고준위 폐기물의 발생이 예상된다. 이들 고준위 폐기물을 저장, 수송 및 처분 시에 안전하게 관리하기 위해서는 장기간 건전성이 높은 고화기술의 개발이 필요하므로 본 연구에서는 이들을 유리고화하는 기술을 개발하고자 하였다. 당 해연도에는 원자력연구소 소내에서 발생 가능한 고준위 폐기물의 특성분석, 유리고화체 제조시험용 고주파 유도용융로의 제작 및 기초 용융실험, 고준위용 유리매질 개발을 위해 사용한 HEPA 여과소재를 이용한 유리매질 제조 및 특성분석을 실시하였고, 유리고화 대체매질인 인공암석의 기술현황 분석 및 자발 착화 연소법을 이용한 인공암석 성분의 제조와 특성분석을 실시하였다.</p>					
주제명 키워드					
고준위 방사성 폐기물, 붕규산유리, 유리화, 고화, 유도용융, 침출, 인공암석,					

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-1870/97					
Title / Subtitle					
Development of High-Level Waste Solidification Technology (I)					
Project Manager / Dept.		Joon-Hyung Kim / Research Project of Thermal Conditioning Tech. for Alpha-Contaminated Wastes			
Researcher / Dept.		<p>Hwan-Young Kim, In-Tae Kim, Kwang-Hoon Cho, Joon-Hyung Kim (Project of Thermal Conditioning Tech. for Alpha-Contaminated Wastes) Won-Zin Oh (Nuclear Fuel Cycle Waste Research Team) Ji-Yeon Park, Choong-Hwan Jung, Seok-Jin Oh, Hae-Dong Cho (Department of Nuclear Material Development)</p>			
Pub. Place	Taejon	Pub. Org.	KAERI	Pub. Date	Feb. 1999
Page	146 P.	Ill. & Tab.	Yes (<input type="radio"/>), No (<input type="radio"/>)	Size	25.9x18.8 cm
Note					
Classified	Open (<input type="radio"/>), Outside (<input type="radio"/>), __ Class		Report Type	Research Report	
Sponsoring Org.				Contract No.	
Abstract					
<p>Spent nuclear fuel contains useful nuclides as valuable resource materials for energy, heat and catalyst. High-level wastes (HLW) are expected to be generated from the R&D activities and reuse processes. It is necessary to develop vitrification or advanced solidification technologies for the safe long-term management of high level wastes. As a first step to establish HLW vitrification technology, characterization of HLWs that would arise at KAERI site, glass melting experiments with a lab-scale high frequency induction melter, and fabrication and property evaluation of base-glass made of used HEPA filter media and additives were performed. Basic study on the fabrication and characterization of candidate ceramic waste form (Synroc) was also carried out. These HLW solidification technologies would be directly useful for carrying out the R&Ds on the nuclear fuel cycle and waste management.</p>					
Subject Keywords					
high-level waste, borosilicate glass, vitrification, solidification, leaching induction melting, Synroc					

고준위 폐기물 고화기술개발 (I)

1999 년 2 월 ○○일 인쇄

1999 년 2 월 ○○일 발행

발행인 김 성 년

발행처 한국원자력연구소

인쇄인 ○ ○ ○

주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 중장기 원자력 연구개발 사업의 사업/연구 결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 중장기 원자력 연구개발 사업의 사업/연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.