

배기체 포집 폐 필터 처리 방안 검토

Investigation on Treatment of Spent Filters Trapping
Emitted Gases

KAERI

제 출 문

한국원자력연구원장 귀하

본 보고서를 2010 연도 “전처리 공정폐기물 감용 기술개발”과제의 기술현황분석보고서로 제출합니다.

2010. 3.

주 저 자 : 양 재 환 (재순환핵연료기술개발부)

공 저 자 : 강 권 호 (재순환핵연료기술개발부)

나 상 호 (재순환핵연료기술개발부)

박 창 제 (재순환핵연료기술개발부)

KAERI

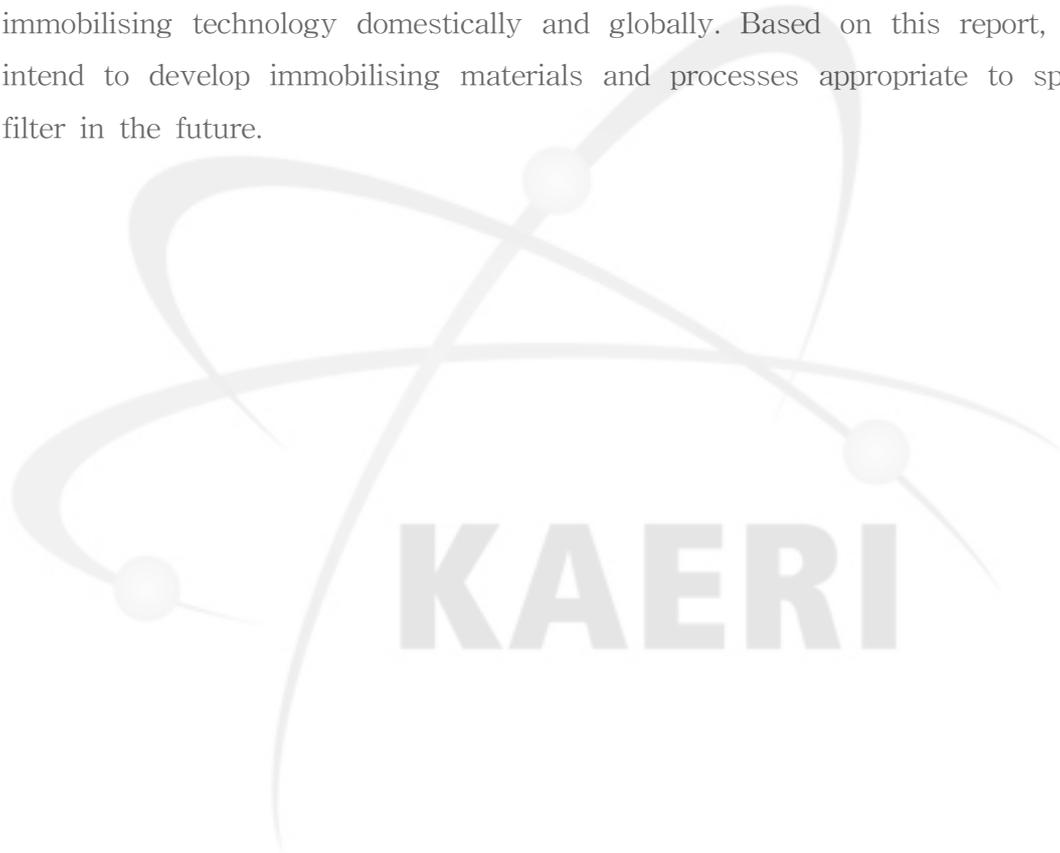
요 약 문

배기체를 흡착한 세라믹 폐 필터는 파이로프로세스 전처리 공정에서 발생하며 이를 안전하게 처리하기 위한 기술개발이 필요하다. 폐 필터를 고화처리하기 위해 현재 널리 사용되고 있는 대표적인 고화매질의 특징과 공정에 대해 살펴보았으며, 국내외적으로 사용되는 고화기술현황에 대해 조사하였다. 본 기술현황분석을 바탕으로 향후 배기체 흡착 폐 필터에 합당한 고화매질과 공정을 개발하고자 한다.



SUMMARY

It is necessary to develop the technology to treat spent ceramic filters safely which have trapped emitted gases from the pre-treatment processes of pyroprocess. Investigations were made on the characteristics of representative immobilising materials and processes widely used, and the current situation of immobilising technology domestically and globally. Based on this report, we intend to develop immobilising materials and processes appropriate to spent filter in the future.



CONTENTS

SUMMARY

	page
Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Compositions of Spent Filters Trapping Emitted Gases	2
Chapter 3. Introduction to Immobilising Technology	4
3.1 Cementation	
3.2 Vitrification	
3.3 Glass-ceramic	
3.4 Metal Matrix Immobilisation	
Chapter 4. Current Situation of Immobilising Technology	12
4.1 Vitrification	
4.2 Glass-ceramic	
4.3 Related Foreign Patents(U.S.A)	
Chapter 5. Summary and Conclusions	25
Chapter 6. References	26

목 차

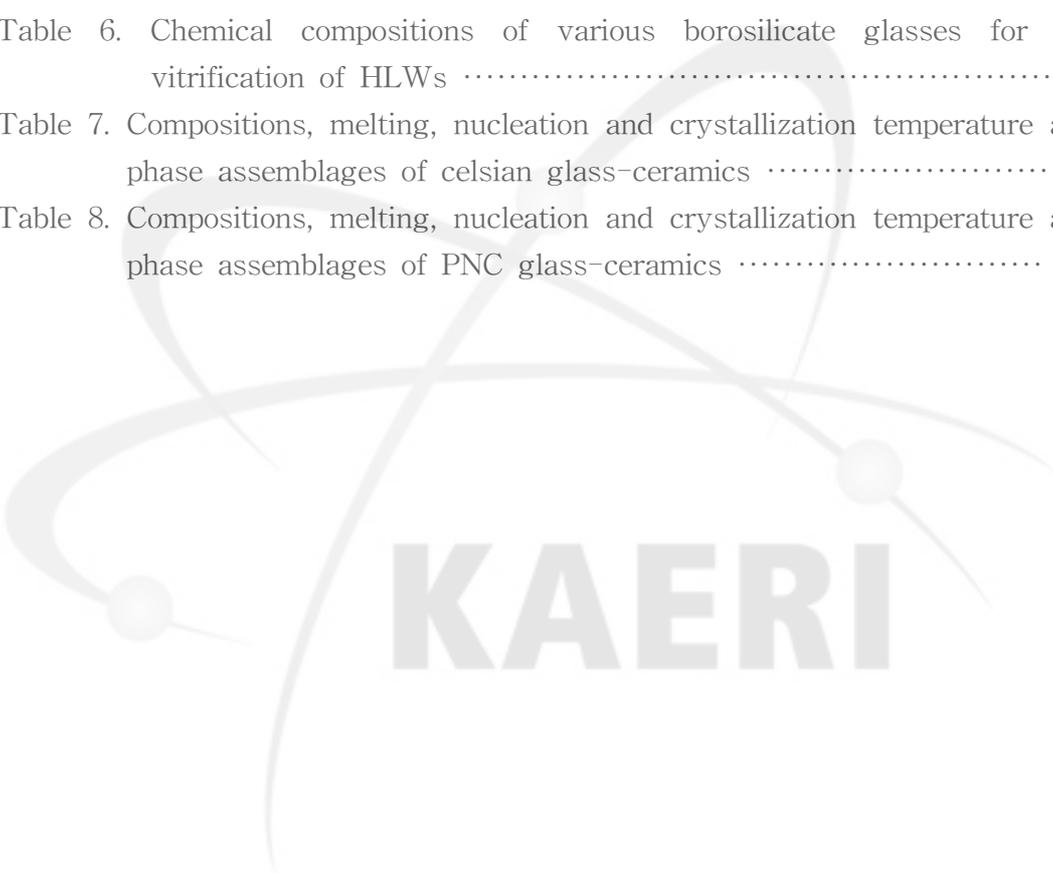
요 약 문

SUMMARY

	페이지
제 1 장 서론	1
제 2 장 배기체 포집 폐 필터의 구성물질	2
제 3 장 고화기술의 소개	6
제 1 절 시멘트고화(Cementation)	
제 2 절 유리고화(Vitrification)	
제 3 절 유리-세라믹고화(Glass-ceramic)	
제 4 절 금속고화(Metal Matrix Immobilisation)	
제 4 장 각국의 고화기술 현황	12
제 1 절 유리고화기술 현황	
제 2 절 유리-세라믹 고화기술 현황	
제 3 절 외국의 관련특허(미국)	
제 5 장 요약 및 결론	25
제 6 장 참고문헌	26

표 목 차

Table 1. Classification of filters according to their trapping gases	2
Table 2. Elements of fly ash filter after trapping cesium	2
Table 3. Elements of Ca filter after trapping Ru, I, and Re	3
Table 4. Elements of AgX filter after trapping I	3
Table 5. Masses of filters required to trap unit mass of each nuclide	3
Table 6. Chemical compositions of various borosilicate glasses for the vitrification of HLWs	8
Table 7. Compositions, melting, nucleation and crystallization temperature and phase assemblages of celsian glass-ceramics	18
Table 8. Compositions, melting, nucleation and crystallization temperature and phase assemblages of PNC glass-ceramics	20



KAERI

그 립 목 차

Figure 1. Schematic diagram of in-drum mixing	6
Figure 2. Schematic diagram of in-line mixing	6
Figure 3. Structure of borosilicate waste glass	8
Figure 4. In-Can-Melter	13
Figure 5. JHCM used in USA, Russia, Germany-Belgium and Japan	16
Figure 6. Induction melter in India	17



제 1 장 서 론

원자력 시설의 운영과정에서 다양한 형태의 방사성 폐기물이 발생하게 된다. 원전 폐기물은 방사성 폐기물 처분장에 최종적으로 처분되기 전에 반드시 안전하게 처리되어야 하며 폐기물 처리의 주된 목적은 크게 폐기물의 부피 감용, 방사성 핵종의 제거, 물리·화학적 조성의 변화로 볼 수 있다[1]. 방사성 폐기물의 종류와 형태에 따라 처리 방법은 다양하지만 많은 경우 처분장에서의 장기 안정성과 방사성 핵종의 누출 방지를 위해 시멘트, 유리, 금속 등의 고화매질을 이용한 고정화(immobilization) 방법을 폐기물 처리에 사용하고 있다.

파이로프로세스의 전처리 공정에서 행해지는 사용후핵연료의 산화·탈피복 과정을 통해 세슘(Cs-137), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 아이오다인(I-129), 삼중수소(H-3) 등의 핵분열생성물이 배기체로 발생한다. 휘발되는 배기체 중 테크네튬(Tc), 아이오다인(I-129)과 같은 핵종은 반감기가 각각 2×10^5 년, 1.6×10^7 년에 이르는 장반감기 핵종으로서 장기간에 걸쳐 방사능을 방출하며, 세슘(Cs-137), 루테튬(Ru), 삼중수소(H-3) 등은 반감기가 30.2년, 1년, 12.3년으로 짧지만 고방열 핵종에 해당하므로 이들 배기체를 안전하게 처리해야만 한다. 현재 한국원자력연구원의 사용후핵연료의 고온 voloxidation 공정을 통해 발생하는 배기체는 다양한 재질의 세라믹 필터를 이용하여 포집하고 있으며, 향후 연간 10톤 규모의 파이로 실증 설비가 구축될 경우 연간 0.8톤의 배기체를 흡착한 폐 필터가 발생할 것으로 예상된다.

파이로 전처리 공정을 통해 발생하는 폐 필터의 처리방법으로서 고정화 기술을 적용하고자 먼저 배기체를 흡착한 폐 필터의 구성 물질과 포집 핵종을 분석한 뒤 대표적인 고화기술인 시멘트, 유리, 유리-세라믹 고화의 특징을 간략히 소개하였다. 다음으로 국내외에서 행해지는 고화기술의 현황을 조사하여 배기체 흡착 폐 필터에 가장 적합한 고화기술을 찾고자 하였다. 현재 고준위 폐기물을 처리하기 위해 여러 나라에서 이용되는 유리화(vitrification) 기술은 습식 재처리 공정을 통해 발생하는 액체 폐기물을 주된 대상으로 하고 있어서 유리화 기술을 적용하더라도 폐기물 특성에 맞는 많은 연구가 필요할 것으로 예상된다.

제 2 장 배기체 포집 폐 필터의 구성물질

원자력시설로부터 발생하는 방사성 기체폐기물은 그 화학성분이 다양하므로 각 성분의 특성에 적합한 각각의 처리방법이 필요하다. 더구나 원자력시설의 사고시에는 방사성 기체폐기물의 발생량이 증가할 뿐만 아니라 계통 조건도 고온, 고습도로 달라지므로 이에 상응할 수 있도록 방사성 기체폐기물 처리 시스템이 설계되어야 한다. 사용후핵연료 전처리공정으로부터 발생하는 방사성 기체폐기물의 종류는 크게 세슘, 루테튬, 테크네튬 등 과 같은 준휘발성 기체, 그리고 방사성 요오드와 같은 휘발성 기체로 나눌 수 있으며, 이를 포집하는 세라믹 필터의 재질은 포집하는 기체의 종류에 따라 fly ash, Calcium, AgX 등으로 구성된다. Table 1은 필터에 따른 포집기체를 보여주고 있으며, Table 2-4는 배기체를 포집한 필터 표면의 구성원소를 분석한 표를, Table 5는 핵종 단위무게당 필요한 필터의 양을 각각 나타낸다.

Table 1. Classification of filters according to their trapping gases

Filter	Trapping gases
Fly ash	cesium(Cs)
Ca	technetium(Tc), ruthenium(Ru), rhenium(Re), radioactive iodine(I)
AgX	radioactive iodine(I)

Table 2. Elements of fly ash filter after trapping cesium

Element	Weight%	Atomic%
O	33.81	62.53
Al	7.71	8.45
Si	17.82	18.78
K	0.64	0.49
Ca	1.65	1.22
Cs	38.37	8.54
Total	100.00	100.00

Table 3. Elements of Ca filter after trapping Ru, I, and Re

Element	Weight%	Atomic%
O	44.06	74.68
Ca	30.52	20.65
Ru	1.49	0.40
I	11.64	2.49
Re	12.29	1.79
Totals	100.00	100.00

Table 4. Elements of AgX filter after trapping I

Element	Weight%	Atomic%
O	42.42	60.75
Na	7.35	7.33
Mg	1.20	1.13
Al	11.57	9.83
Si	21.56	17.59
Ca	0.72	0.41
Ag	6.89	1.46
I	8.29	1.50
Totals	100.00	100.00

Table 5. Masses of filters required to trap unit mass of each nuclide

핵종	Cs	Rb	Cd	Tc	Ru	Rh	Te	Mo	C	I	Br	H
필요 매질 량(g- 매질 /g-핵 종)	5.3 석회 필터	8.3 탄석회 필터	8.3 탄석회 필터	1.6 칼슘 필터	3.1 칼슘 필터	3.1 칼슘 필터	7.6 칼슘 필터	3.2 칼슘 필터	26.1 칼슘 필터	14.5 AgX 필터	22.2 AgX 필터	16.7 분자 계

제 3 장 고화기술의 소개

제 1 절 시멘트고화(Cementation)

1. 시멘트고화의 특징

시멘트를 이용한 고화기술은 오랜 기간 동안 중·저준위 폐기물의 처리에 사용되고 있는 기술로서 유리 등을 이용한 고화와 달리 시멘트 속에 대상 폐기물을 물리적으로 감싸서 고화체로 제작하는 특징이 있다. 시멘트고화의 대표적인 이점을 살펴보면 아래와 같다[1].

- 가. 시멘트는 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 재료이다.
- 나. 공정이 단순하고 공정비용이 작다.
- 다. 시멘트 고화체는 확산에 대한 저항성이 크다.
- 라. 슬러지, 액체, 유화 유기 액체와 건조 고체의 고화에 적합하다.
- 마. 시멘트 고화체는 열적, 화학적, 물리적 안정성이 크다.
- 바. 시멘트는 염기성의 물질이라 핵심적인 방사성 핵종이 시멘트에 잘 용해되지 않는다.
- 사. 시멘트 고화체는 불에 잘 타지 않는다.
- 아. 시멘트 고화체는 압축강도가 우수하다.
- 자. 원격 제어 공정이 용이하다.

수경성 시멘트는 물과 반응하여 단단하고 물에 저항성이 있는 제품을 만드는 무기재료로서 시멘트고화에 주로 사용되는 시멘트는 칼슘 실리케이트를 원료 물질로 한 포틀랜드 시멘트(OPC : Ordinary Portland cement)이다. 포틀랜드 시멘트는 lime(60-65 wt% CaO), silica(21-24 wt% SiO₂), alumina(3-8 wt% Al₂O₃), 그리고 ferric oxide(3-8 wt% Fe₂O₃)로 구성되며, 적은 양의 magnesia(0-2 wt% MgO), sulphur trioxide(1-4 wt% SO₃)가 첨가되는 경우도 있다. 또한 OPC에 BFS(blast furnace slag), PFA(pulverized fuel ash) 등의 첨가제를 넣어 비용 절감, 에너지 절약, 고화체의 품질 향상 등의 효과를 얻기도 한다. 경화되지 않은 포틀랜드 시멘트에 존재하는 주된 상은 alite(Ca₃SiO₅-tricalcium silicate), belite(Ca₂SiO₄-β-dicalcium silicate), aluminat(Ca₃Al₂O₆-tricalcium aluminat), ferrite(Ca₄(Al,Fe)₂O₇-tetracalcium aluminoferrite)이다.

포틀랜드 시멘트 분말이 물과 혼합되면 여러 가지 화학반응을 거쳐 경화되는

데 기본적인 메커니즘은 다음과 같다. 포틀랜드 시멘트에 주된 구성물질인 두 개의 칼슘 실리케이트(C_3S , C_2S)가 물과 반응하여 칼슘 하이드록사이드와 tobermorite gel로 불리는 칼슘 실리케이트 하이드레이트로 변하게 되는 것이다. 시멘트가 경화되기까지의 반응기간을 크게 3단계로 나눌 수 있는데, 수 분 정도 지속되는 dormant 기간, 수 시간 정도 지속되는 setting 기간, 그리고 수 일 이상 지속되는 hardening 기간이 그것이다. 사용하는 시멘트의 조성과 시멘트 입자의 크기에 따라 반응 후 만들어지는 시멘트 고화체의 품질은 달라진다.

2. 시멘트고화 공정

시멘트와 폐기물을 혼합하는 공정은 최종 산물이 만들어지는 용기에서 직접 혼합하는 in-drum mixing과 다른 용기에서 혼합하는 in-line mixing의 방법이 있다. in-drum mixing에서는 시멘트와 폐기물의 혼합물이 굳어진 뒤 빈 공간을 최소화하고 표면 오염을 방지하기 위해 다른 조성의 시멘트가 상단을 채우게 된다. in-drum mixing의 flow chart를 그림 1에 나타내었다.

in-line mixing 공정은 in-drum mixing과 달리 폐기물, 첨가제, 물, 그리고 시멘트를 미리 섞는다. 이 공정에서는 시멘트와 폐기물이 분리되어 mixer로 들어가는 데 시멘트는 스크루 feeder에서 의해 공급되며, 폐기물은 positive displacement pump에 의해 공급된다. 그 후 시멘트의 폐기물의 혼합물은 mixer로부터 용기로 부어지는데 부어지는 양은 초음파나 탐침봉에 의해 감시된다. 마지막으로 용기는 봉인, 제염, 검사를 거쳐 저장소에 보내진다. in-line mixing의 flow chart를 그림 2에 나타내었다.

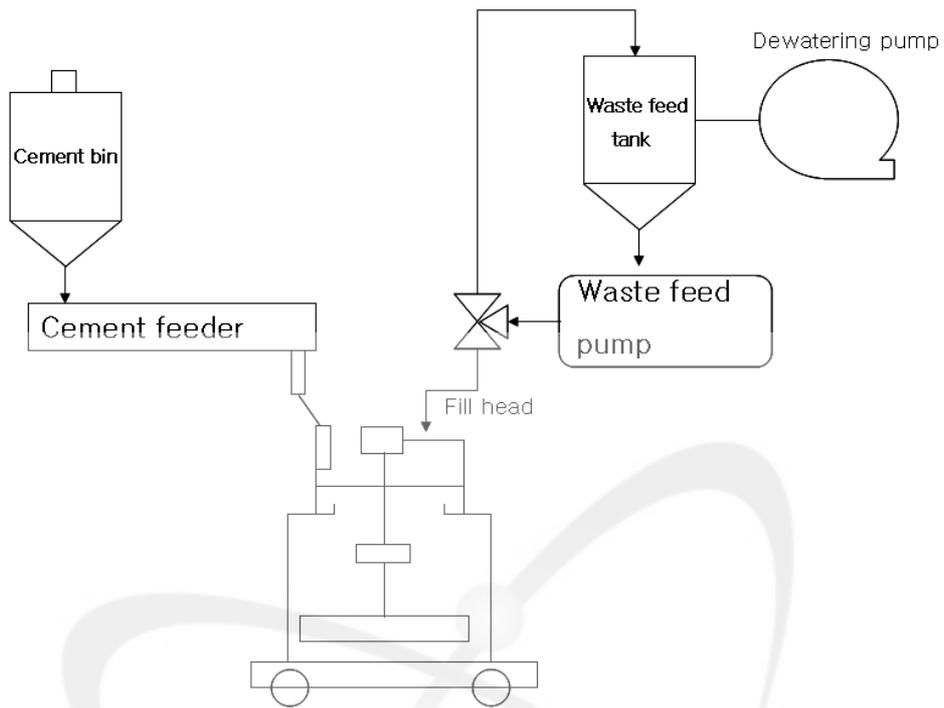


Figure 2. Schematic diagram of in-drum mixing

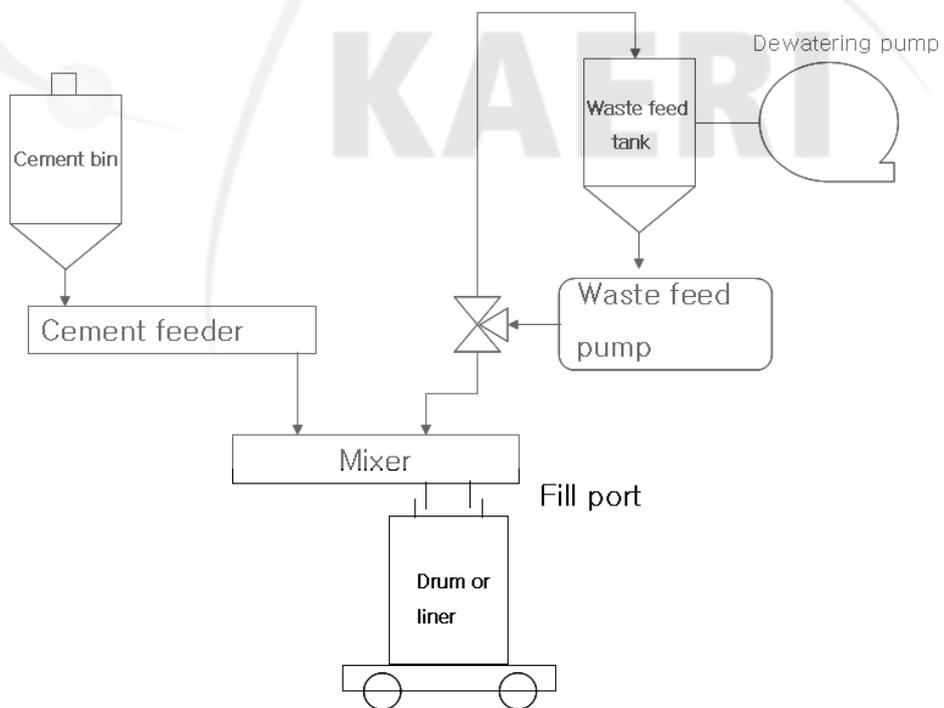


Figure 3. Schematic diagram of in-line mixing

제 2 절 유리고화(Vitrification)

유리고화의 원리는 유리를 이루는 기본구조 속의 공간에 폐기물 입자를 함입(incorporation)시키는 것이다. 유리를 고화매질로 이용할 경우 시멘트를 사용하는 경우에 비해 부피 감용 효과가 클 뿐 아니라 내침출성도 크다. 유리고화는 고방사성 폐기물을 안전하게 처리하는 목적으로 지난 50 여 년간 프랑스, 독일, 벨기에, 러시아, 영국, 일본, 미국 등에서 상용화 설비를 설치하여 많은 양의 유리고화체를 제작한 경험이 있다.

유리고화체를 제작하기 위해서는 높은 온도(1000 °C 이상)에서 유리를 용융하여 냉각하는 과정이 필요하다. 성능이 우수한 유리 물질일수록 더 높은 용융 온도(1500 °C 초과)를 요구하나 그러한 온도에서는 폐기물 속의 핵종들이 대부분 휘발하여 2차 폐기물을 발생시킨다. 이는 공정의 효율을 감소시키므로 적절치 않다. 이러한 사항을 고려하여 1000 °C 부근에서 용융되고 성능도 양호한 붕규산염 유리와 인산염 유리가 유리매질로 대부분 채택되어 왔다[2]. 다음은 대표적인 유리매질인 붕규산염 유리와 인산염 유리에 대한 개략적인 설명이다.

1. 붕규산염 유리(borosilicate glass)

붕규산염 유리(borosilicate glass)는 대표적인 세라믹스 고화매질로서 40 ~ 50% SiO₂, 5~10% B₂O₃, 10 ~ 15% 알칼리 산화물을 기본 조성으로 하며, 약 20~35 wt%의 폐기물을 함유할 수 있고, 융점은 1050~1150 °C이다. 고준위 폐기물을 유리매질과 섞어 900~1000 °C에서 고화체로 제조한다. 붕규산염 유리는 화학적 안정성과 내방사선성이 우수하며, 다성분계의 넓은 화학조성 범위에서도 쉽게 유리화될 수 있고, 용융온도가 낮아 용융 중에 방사성 물질의 휘발을 최소화할 수 있는 장점을 갖고 있다. 반면, 물이나 고온, 고압의 증기에 의해서 실투화(devitrification) 또는 상분리되는 경향이 있어서 유리의 표면적 증가 및 핵종 침출이 증가하는 단점이 있다. 그러나 고화체 방벽 특성을 유지하는데 저장용기 등으로 상당한 효과가 있고, 실용화 단계의 실증도 이루어져 현재로는 가장 유망한 고준위 폐기물 고화매질로 생각된다. 붕규산염 유리의 제반특성들은 다음과 같다.

가. 붕규산염유리 고화체의 구조

붕규산염유리(SiO₂-B₂O₃-M₂O, M=Li, Na 등)는 Fig. 1과 같이 비결정질 SiO₄⁴⁺

사면체를 중심으로 원자배열이 불규칙하며, 원자간의 차이가 큰 공간을 형성하여 다양한 고준위폐기물 구성원자를 구조 내에 혼입할 수 있는 구조로 형성되어 있다.

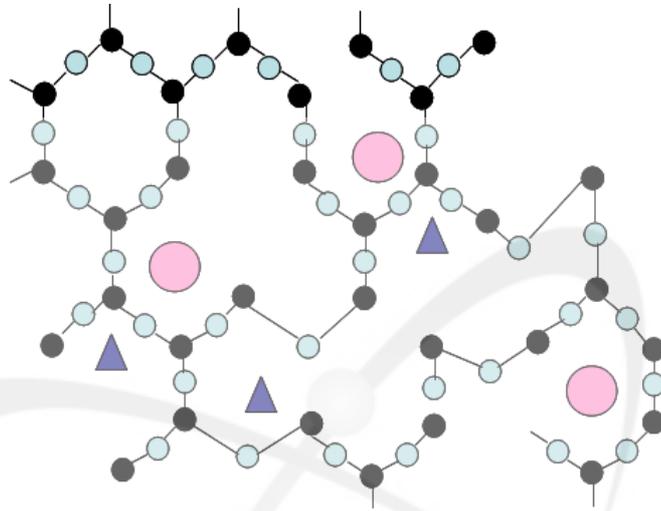


Figure 3. Structure of borosilicate waste glass

나. 붕규산염유리 고화체의 조성

고준위 폐기물 고화매질로 미국, 프랑스, 독일 등 각국에서 개발된 붕규산염유리의 조성은 Table 6와 같다.

Table 6. Chemical compositions of various borosilicate glasses for the vitrification of HLWs

Name	ABS-118	GP 98/12	SRL-131	PNL-76-68	SRL-165
Component	J.S.S	FRG	USA	USA	USA
SiO ₂	47.52 (52.71)	52.47 (58.50)	39.80 (52.22)	42.25 (51.10)	68.00
B ₂ O ₃	14.65 (16.25)	9.87 (11.00)	10.16 (13.33)	9.43 (11.40)	10.00
Li ₂ O	2.07 (2.29)		4.00 (5.24)		7.00
Na ₂ O	10.30 (11.43)	15.70 (17.50)	15.22 (19.96)	14.15 (17.12)	13.00
K ₂ O			0.12 (0.16)		
TiO ₂	3.23 (3.60)	0.77 (1.01)	3.07 (3.72)		
CaO	4.22 (4.68)	4.04 (4.50)	1.07 (1.41)	2.46 (2.98)	
MgO		2.96 (3.30)	1.28 (1.68)		
Al ₂ O ₃	5.13 (5.69)	1.43 (1.60)	3.14 (4.12)	0.74 (0.90)	1.00
ZnO	2.61 (2.90)			4.65 (5.63)	
ZrO ₂	2.73 (3.02)		0.32 (0.42)	1.78 (2.15)	
La ₂ O ₃	0.93 (1.03)		0.34 (0.45)	4.13 (5.00)	1.00

Name	SON 68	SM 513	SM 539	UK 209	P 0422	AVM
Component	F	FRG	FRG	GB	J	F
SiO ₂	54.95	58.60	45.50	68.43	61.00	56.10
B ₂ O ₃	16.92	14.70	33.00	14.99	19.90	25.30
Li ₂ O	2.40	4.70	4.50	5.39	4.30	
Na ₂ O	11.91	6.50	10.50	11.19	1.40	18.60
K ₂ O					2.80	
TiO ₂	5.10					
CaO	4.90	5.10	6.50		2.80	
MgO		2.30				
Al ₂ O ₃	5.91	3.00			5.00	
ZnO	3.00				2.80	
ZrO ₂						
La ₂ O ₃						

그러나 Table 6에서 알 수 있듯이 각국에서 제조하는 고준위폐기물의 붕규산염 유리고화체의 조성은 일치하지 않고 있다. 국제협력을 통하여 고화체의 조성 및 침출률이 우수한 27가지의 시편을 90 °C의 정적시험을 통하여 검토한 결과 침출 저항성이 양호한 유리고화체의 조성은 SiO₂가 51~53%, Na₂+B₂O₃가 24~28%, Al+Fe+폐기물이 21~25% 정도였으며, 침출률은 5×10⁻⁶ g/cm²·day 정도였다.

2. 인산염 유리(phosphate glass)

붕규산염 유리와 함께 또 다른 유리 고화매질도 개발되었다. 인산염 유리 고화매질은 B₂O₃, P₂O₅, Na₂O 및 MgO나 CaO를 주성분으로 한 유리로 붕규산염 유리에 비하여 낮은 온도(825~925 °C)에서 유리를 형성하며, 재처리 과정에서 발생된 황산염 처리에 뛰어난 성능을 갖고 있으나, 재처리 기술의 발달로 폐기물 중 황산염을 재처리 과정에서 제거할 수 있게 되어 상대적으로 효용성이 감소되었다. 고규산 유리는 96 % 이상의 SiO₂를 함유한 다공성 유리로 폐기물 성분을 포유하도록 한다. 이렇게 처리된 유리/폐기물의 외부를 고규산 유리로 또 한번 포유처리한다. 20~30 wt%의 폐기물을 함유할 수 있으며, 침출특성이 좋지만 내방사선성 등의 실증실험이 더 필요하다. Nepheline Syenite glass는 출발원료로 nepheline, feldspar, albite(NaAlSi₃O₈) 및 microcline(KAlSi₃O₈)의 혼합물을 이용한다. 내구성은 양호하나 폐기물을 처리하는 동안 Ru이 휘발되는 단점이 있다.

제 3 절 유리-세라믹고화(Glass-ceramics)

유리-세라믹은 유리를 제조하는 과정에서 결정화(crystallization)를 인위적으로 조절하여 만들어진 다중결정성(polycrystalline) 고체이다[3]. 유리-세라믹의 경우 결정화는 핵형성(nucleation)을 가속시키는 물질이 존재하는 상황에서 유리 전체에 걸쳐 일어난다. 결정화를 잘 조절하여 만들어지는 유리-세라믹은 결정 크기가 0.1에서 1 μm 정도로 작고 물질 전체에 고르게 퍼져 있는 구조를 가지게 된다. 유리-세라믹은 세라믹과 유사한 특성을 가지게 되어 유리에 비해 기계적 강도가 좋아지고 열팽창률이 낮아지는 등의 장점이 있다. 이러한 장점으로 인해 유리-세라믹은 특수한 기계적·열적·전기적 강도를 필요로 하는 분야에서 많이 사용되고 있다.

유리-세라믹을 제조하는 공정은 일반적인 유리 제조 공정상의 용융과 냉각에 이은 열처리를 거치게 되며 이 공정을 통해 물질은 최종적인 결정성의 제품으로 만들어진다. 현재의 이론상으로 열처리를 통해 결정이 생성되는 과정은 핵형성과 결정화의 메커니즘으로 설명되고 있다. 먼저 핵형성 단계에서는 결정이 성장할 수 있는 충분한 수의 핵이 형성되며, Au, Ag, Cu, Pt, Pd 등의 금속이나 TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 등의 산화물이 핵으로서 작용한다. 다음 결정화 단계에서는 핵형성 단계에서 충분히 생성된 핵을 중심으로 결정이 성장해 나간다. 핵형성과 결정화는 열처리 과정에서의 온도와 지속시간에 의해 좌우되며, 핵형성과 결정화가 최대로 일어나는 온도는 다르다.

제 4 절 금속고화(Metal Matrix Immobilisation)

금속을 고화매질로 사용하는 고화기술은 1970년대에 벨기에의 Mol에서 Pamela 고준위 폐기물 유리화 프로그램의 일환으로 개발되었다. 금속고화에 사용되는 Vitromet이란 물질은 납으로 만든 호스트 물질 속에 방사성 폐기물을 함유하고 있는 것으로 고준위 폐기물 고화에 주로 사용되는 유리물질과 비교할 때 고화체 내의 방사성 핵종 붕괴시 발생하는 붕괴열 전달이 우수하고 납의 부식속도가 일 년에 1 μm 미만의 두께로 아주 느려서 방사성 핵종의 침출률이 매우 낮은 특성을 지닌다. IAEA에서는 사용된 밀봉 방사선원(SRS)에 대해 금속 물질을 이용한 고화를 추천하고 있는데, 그 이유는 유리를 포함한 다른 고화매질이

고 방사선원으로부터 발생하는 방사선과 붕괴열에 상대적으로 취약하기 때문이다. 또한 금속고화는 장반감기의 SRS를 안전하게 저장하고 처분하기 위한 탁월한 방법으로 간주되고 있다. 금속고화 기술은 1980년대 중반 구소련에서 SRS를 borehole 형 저장소에 안전하게 처분하기 위해 적용되었으며, 러시아의 channel 형 원자로(RBMK)로부터 발생한 손상된 사용후핵연료 봉을 고화하기 위해 연구되었다. 금속고화의 매질로서 납을 선택하는 이유는 다음과 같다. 첫째, 방사선에 노출되었을 때 구조 건전성을 유지하고, 둘째, 부식 저항성과 열전도도가 강하며, 셋째, 폐기물 사이의 빈 공간을 효율적으로 채워주고 다른 고화매질과도 잘 혼합될 수 있기 때문이다. 게다가 납은 부식속도가 느리고 지하수와의 반응성이 낮은 관계로 지하수를 잘 오염시키지 않는다.

일반적으로 SRS를 포함한 금속고화체를 제작할 때 두 단계를 거친다. 첫 단계는 대용량의 용융된 금속을 지하 저장소의 용기에 부어 담는 단계이다. 이 때 방사선원은 밀도가 납에 비해 낮기 때문에 용융 금속의 표면으로 떠오르게 되며, 냉각되면서 그 상태로 굳는다. 다음 단계는 금속 블록의 표면으로 용탕의 얇은 층이 부어지는 기술적 단계이다. 지하 저장소의 저장용기에 SRS를 직접 고화시키기 위해 이동식 장비가 사용되는 경우가 많다. 용융된 금속은 특수 제작된 유니트에 담아서 사용후 SRS에 가해지는 열충격을 최소화하며, borehole의 SRS 공급 채널을 따라 열 저항성이 있는 호스를 이용해 용융된 금속을 지하저장소로 옮기게 된다. 금속고화기술은 1986년에 러시아의 사용후 SRS를 고화하기 위해 사용된 이래 현재 여러 나라에서 사용 중이다.

제 4 장 각국의 고화기술 현황

제 1 절 유리고화기술 현황

고준위 폐기물을 유리를 이용하여 고화하는 공정은 지난 50여 년간 덴마크, 캐나다, 중국, 독일, 벨기에, 이탈리아, 인도, 일본, 한국, 러시아, 영국, 미국 등지에서 활발히 연구되어 왔다. 각국의 유리고화 공정과 관련된 구체적인 사항을 살펴보면 아래와 같다.

1. 캐나다

1950년대 캐나다에서 자연산 nepheline syenite를 유리물질로 사용하여 유리고화를 최초로 시도하였는데, 이 물질은 석회와 함께 산성 용액에 혼합된 뒤 용해로에 1250-1350℃의 온도에서 용융된다. 그 뒤 파일럿 규모의 시설이 Chalk River에 건설되어 유리화 공정의 대규모 실증 가능성을 연구하였고, 그 결과 1958년에서 1960년 사이에 유리고화에 사용되는 유리가 생산되었다. 그러나 1960년 이후로 캐나다에서 더 이상 재처리를 하지 않게 되어 유리화 프로그램은 중단되었다.

2. 미국

PNNL(Battelle Pacific Northwest National Laboratory)에서는 "In-Can-Melter"기술(그림 4)을 개발하였다. 그림에서 보는 것처럼 스프레이 calciner가 처분용 캐니스터에 직접 연결되어 있으며, 이것은 유리 생산용 용기의 역할도 수행한다. 유리고화체 제작을 위해 유리 frit은 calcine과 혼합되어 캐니스터로 들어가며 용광로로 둘러싸인 캐니스터는 1000-1100℃로 가열되어 유리용탕을 형성한다. 공정 중 캐니스터는 일반적으로 90%까지 유리용탕으로 채워지며, 작업이 끝나게 되면 용광로로부터 빠져나간다. 그 후 다음 작업을 위해 내용물이 채워지지 않은 캐니스터로 교체되어 작업이 계속된다. 1984년 PNNL에서는 수조에 담겨진 전극을 이용해 내화 세라믹 재질의 탱크 안에 담겨진 유리를 녹이는 JHCM 용해로를 개발하였다. 그림에서와 같이 하소된 고준위 폐기물은 유리 frit이나 유리 형성 첨가제와 함께 섞여서 JHCM에 주입되며, 용융된 유리의 표면을 덮고 있는 저온의 물질(cold cap)은 휘발로 인한 손실을 줄이는 역할을

한다. 1996년 DWPF(Savannah River Defense Waste Processing Facility)는 고준위 폐기물을 최초로 유리고화한 설비로서 매년 200-250 캐니스터의 유리고화체를 제작하였다. 1999년까지 총 738 캐니스터(약 1500톤)의 유리고화체를 제작하였으며 현재까지 운영중이다. WVDP(West Valley Demonstration Project)는 1996년 이래 240 캐니스터의 유리고화체를 생산하였으며, 220톤이 넘는 고준위 폐기물을 유리고화하였다.

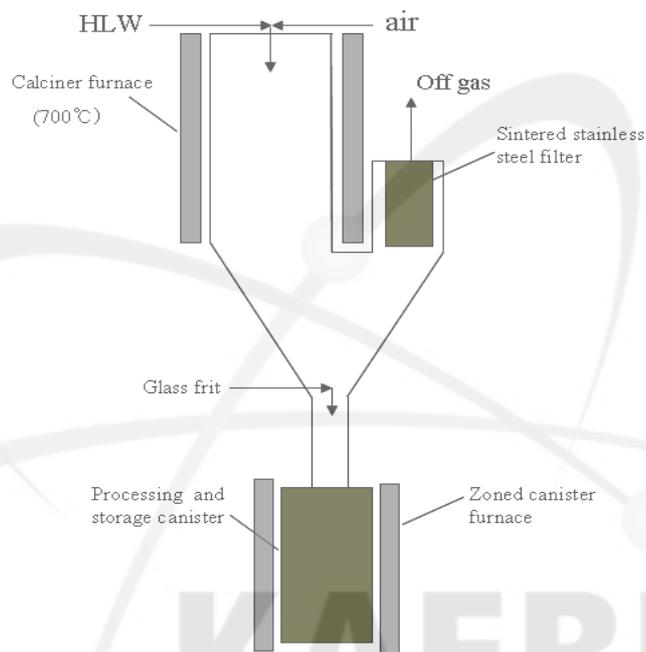


Figure 4. In-Can-Melter

3. 영국

1958년에서 1962년 사이에 영국 원자력에너지국의 Harwell 연구소에서는 FINGAL(Fixation in Glass of Active Liquors)공정을 개발하였다. FINGAL 공정을 통해 유리고화체가 제작되는 과정을 다음과 같다. 먼저, 유리형성 첨가제와 혼합된 고준위폐기물이 주위가 용광로로 둘러싸인 저장용 컨테이너에 주입된다. 다음으로 가열이 용광로의 밑부분부터 시작되어 세 개의 층이 형성된다. 즉, 바닥의 용융된 유리층, 중앙의 calcine층, 가장 윗부분의 끓고 있는 유리액체층이다. 그 후 유리용액의 수위가 높아지면 더 고온으로 가열하는 용광로가 작동하기 시작한다. 하소, 용융, 혼합의 과정을 모두 마치면 용기는 제거되고 다음 작업을 위해 유리 frit과 폐기물이 담겨진 새로운 용기로 교체된다. FINGAL 공정은 그 후 보완과 규모 확장을 거쳐 HARVEST(Highly Active Residue Vitrification

Experimental Studies)라는 이름의 공정으로 발전하였다. 1991년 Windscale(현재는 Sellafield)에 유리화 설비를 건설하였으며, 이전에 적용했던 HARVEST 공정 대신 AVM 공정의 장점을 채용하여 운영하였다. Sellafield에서 적용하는 공정은 AVH(Atelier de Vitrification de la Hague) 공정이라 불리며, 용융로의 형태가 원통형이 아닌 타원형통이라는 점이 AVM 공정과 다른 점이다. 현재 Sellafield에 위치한 유리화설비는 3개의 생산라인을 가지고 있으며 매년 475-600 용기의 유리고화체를 제작하고 있다. 또한 2005년까지 3179 용기의 유리고화체를 제작하였다.

4. 프랑스

1964년 최초의 파일럿 규모의 설비인 PIVER가 가동을 시작하였다. PIVER는 단일 유도가열로를 통해 고준위폐기물 용액의 증발, 잔여물의 연소, 유리 형성이 이루어지는 시스템이다. 1963년에서 1973년 사이에 성공적으로 가동되어 50^6 Ci의 방사능을 함유한 12톤의 유리를 생산하였으며, 1979년에는 고속증식로 핵연료의 재처리를 통해 발생하는 고준위폐기물을 고화하기 위해 재가동되었다. PIVER는 1988년에서 1990년 사이에 해체되었다. 후속 공정으로 개발된 AVM(Atelier de Vitrification de Marcoule)은 2단계 유리화 공정을 실증한 설비로서, 고준위 용액을 회전식 하소로에서 고형화한 뒤 유도 가열 금속 용해로를 통해 유리화하는 과정을 거친다. AVM 기술을 적용한 최초의 산업설비는 1978년에 Marcoule에서 가동되기 시작하였으며, 유사한 설비인 R7은 1989년에, T7은 1992년에 La Hague에 건설되었다. R7과 T7은 매년 유리고화체를 600 캐니스터 분량만큼 생산하도록 설계되었으며, 2000년까지 R7과 T7은 총 방사능 3.50^6 Ci의 방사능을 함유한 10,000 개가 넘는 유리 캐니스터(4000톤)를 생산하였다.

5. 벨기에

1985년 Mol에 PAMELA 유리화설비가 독일과의 공동투자로 건설되었다. 이 설비는 고준위 슬러리와 유리 frit을 함께 JHCM에 주입하고 두 단계로 배출하는 연속적인 시스템을 갖추고 있다. 첫 번째 배출구는 유리고화체를 생산하기 위해 유리용탕을 배출하는 곳이며, 두 번째 배출구는 50 mm 직경의 유리알을 생산하여 배출하는 곳이다. 이 유리알은 납 함유 매트릭스에 혼합되어 "vitromet"이라 불리는 생산품을 만들어낸다. PAMELA 용융로는 인코넬 690으로 만들어진 네 개의 전극을 가지고 있으며, $MoSi_2$ 가 발화를 촉진하여 최고 100 kW의 전력을

낼 수 있다. PAMELA를 이용해 1985-1986년 사이에 411 캐니스터에 64톤의 유리고화체를 제작했다. PAMELA의 단점은 폐기물 속에 Pd, Rh, Ru와 같은 noble metal이 포함된 경우 용광로 바닥에 쌓여서 전기전도도를 높이기 때문에 전력 소모가 더 많아지는 결과를 가져온다는 점이다. 이는 용광로의 바닥을 기울여서 noble metal이 용광로로부터 쉽게 빠져나갈 수 있게 설계하면 해결할 수 있다.

6. 러시아

1987년 JHCM에 기반한 고준위 유리화 설비인 EP-500을 우랄 지역에 건설하였다. 이 설비는 500 L/h의 고준위폐기물을 처리할 수 있는 성능을 지니고 있었으며, 18개월 동안 약 1000 m³의 고준위폐기물이 처리하여 총 40⁶ Ci의 방사능을 포함한 160 톤의 유리고화체를 제작하였다. EP-500은 용융로 바닥에 설치된 여러 개의 수냉식 몰리브데늄 전극을 이용해 가열된다. 또한 수냉식 스테인레스 스틸 튜브를 통해 전극으로 전류가 흐르며, 용융로에 필요한 최대 전력은 대략 1.5MW에 이른다. 1988년에 전류 공급 이상으로 인해 EP-500의 운영은 중단되었고, 1991년에 두 번째 EP-500이 건설되어 운영되었다. 3년 이상의 기간 동안 6300 m³의 고준위폐기물이 유리화되어 460 m³(1200 톤)의 유리고화체가 제작되었다. 유리고화체에 포함된 총 방사능의 양은 1510⁶ Ci에 달했다.

7. 독일

Karlsruhe에 위치한 유리고화설비는 현재 건설 중에 있으며 용융시 noble metal의 침전을 방지하기 위해 바닥이 기울어진 형태로 되어있다. 이 설비를 통해 20년간 가동 후 1990년에 가동이 중단된 중전의 파일럿 재처리 시설의 해체 과정에서 발생하는 총 240⁶ Ci의 고준위폐기물 70 m³을 유리화할 계획을 가지고 있다.

8. 일본

1995년 토카이에 산업규모의 고준위 폐기물 유리화 설비를 구축하였다. 이것은 바닥이 심하게 기울어진 JHCM을 사용하고 있다. 3개의 전극을 사용해 가열과 용탕의 혼합이 효과적으로 이루어지며 이로 인해 보다 균질한 유리고화체가 만들어진다. 현재까지 토카이 설비에서 제작된 유리고화체는 100톤이 넘는다.

9. 인도

고준위 폐기물의 유리화 공정은 농축된 폐기물과 슬러리 형태의 유리 형성 첨가제를 다중 용광로에 위치한 공정 용기에 주입하여 이루어진다. 다중 유도 용광로의 일반적인 개략도는 그림 6과 같다. susceptor의 초기 온도는 600 °C로 유지된다. 공정 용기는 고온에 견디며, 내산화성과 내부식성이 뛰어난 Ni-Cr 합금 (Inconel 690)으로 이루어져 있다. 아랫부분에는 독립적인 유도코일에 의해 작동하는 freeze 밸브 구역이 있다. 폐기물의 농축과 하소 작업이 동시에 수행됨에 따라 고체-액체간 경계는 위로 상승하게 된다. 액체 폐기물의 수위는 각각 다른 높이에 위치한 thermocouple에 의해 감지된다. 하소된 덩어리는 약 950 °C에서 유리화 혼합되어 8시간 동안 950-1000 °C로 가열되며 균질화된다. 그 후 용융된 덩어리는 freeze valve의 작동에 의해 스테인레스 스틸 AISI 304L 캐니스터로 배출되며, 유리화체가 채워진 캐니스터는 절연된 assembly 속에서 서냉된다.

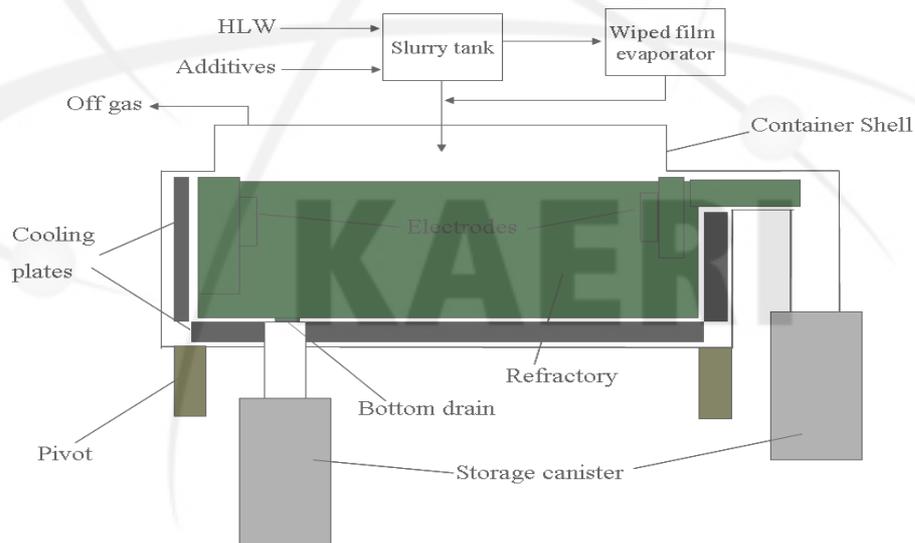


Figure 5. JHCM used in USA, Russia, Germany-Belgium and Japan

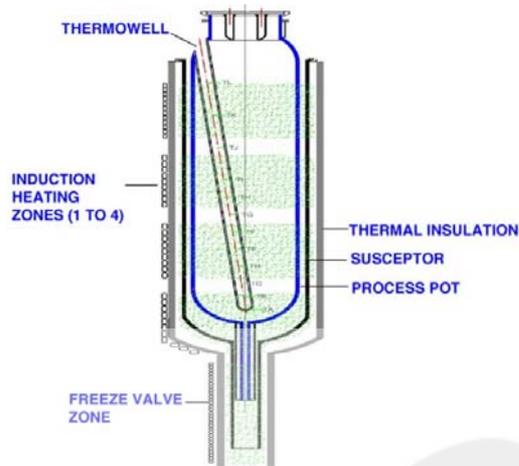


Figure 6. Induction melter in India

10. 한국

원자력연구원을 중심으로 유도용해로를 이용한 염폐기물의 유리고화가 실험실 규모로 이루어지고 있으며, 한국수력원자력에서는 잡고체, 폐수지, 봉산폐액 등의 중저준위 폐기물을 대상으로 한 유리고화기술을 1990년대 이래 꾸준히 연구하여 울진발전소에 상용 유리화설비를 설치하였다[4]. 처리 대상 폐기물은 가연성 잡고체와 폐수지이며 시간당 20 kg 정도의 처리능력을 지닌다. 설계 감용비는 비압축 폐기물의 경우 75이상, 압축 폐기물은 20이상이다. 설비는 유리조성체 투입 장치, 폐기물 투입 장치, 고주파 발생기, 저온용융로, 원격조정기, HEPA Filter, 배기체 냉각기, 재열기, 방사선감시기 등의 장비로 구성되어 있다.

제 2 절 유리-세라믹 고화기술 현황

유리고화에 대한 대안으로서 유리-세라믹 고화 기술이 여러 나라에서 연구되고 있으며, 이는 유리고화에 비해 여러 가지 장점을 지니고 있다[5]. 먼저, 공정 온도가 850 °C 이하로 유리고화에 요구되는 온도(1100 °C 이상)보다 현저히 낮아서 방사성 기체의 휘발율이 낮다는 점이다. 또한 상분리가 거의 나타나지 않고 용융로의 부식 정도가 상대적으로 약하며, 원리적으로 볼 때 폐기물 함량에 대한 제한치는 존재하지 않는 등의 다양한 장점이 있다.

1. 독일

1970년대 이래 베를린의 HMI(Hahn-Meitner Institut)에서는 고화체의 열적 안정성과 기계적 성능을 향상시키기 위해 유리-세라믹(glass-ceramics)을 연구하고 있다. 결정화 단계를 거친 후 나타나는 주된 결정상은 celsian($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), perovskite(CaTiO_3), diopside($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), eucryptite($\text{LiAlSi}_2\text{O}_2$) 등이다. 초기에 유리를 녹이는 온도는 1100-1400 °C이고, 핵형성(nucleation)이 되기 위해서는 3-5시간 동안 530-720 °C에서 가열을 해야 한다. 그 후 6-24시간 동안 630-960 °C로 가열하면 부피비로 대략 50% 정도의 결정이 생성된다. 이 가운데 가장 공정이 용이하고 고화체 성능이 우수한 것은 celsian에 기반한 유리-세라믹이며, 이는 지금도 계속 연구 중이다. celsian 유리-세라믹을 만들기 위한 조성, 적당한 핵형성을 위한 조건, 그리고 결정화 조건이 아래의 테이블에 나타나 있다. 또한 상대적인 비교를 위해 유럽 원자력에너지공동체에서 광범위하게 사용된 두 개의 기준 celsian 유리-세라믹에 관한 데이터도 함께 나타내었다. 제작된 유리-세라믹 고화체에 대하여 여러 연구자들이 화학적, 물리적 특성 실험을 통해 성능을 조사한 결과 유리고화체와 비교해 비슷하거나 조금 더 나은 성능을 가지는 것으로 나타났다.

Table 7. Compositions, melting, nucleation and crystallization temperature and phase assemblages of celsian glass-ceramics

	Celsian glass-ceramics	B1/3	C31/3
SiO ₂	28-38	28.00	34.75
Al ₂ O ₃	10-13	12.80	10.28
B ₂ O ₃	2-7	6.40	4.14
CaO	0-6	4.00	3.84
BaO	13-16	14.80	14.48
Na ₂ O	0-2	1.60	1.12
Li ₂ O	1-3	2.40	0.98
TiO ₂	3-4	4.56	2.80
ZnO	3-5	3.60	4.88
PbO	0-3	-	-
ZrO ₂	-	0.80	0.80
As ₂ O ₃	-	0.40	0.48
MgO	-	1.20	1.44

Waste oxides	20	19.40	19.98
Melting temperature(°C)	1175±50	1200	1250°C
Nucleation schedule	625±25°C/3h	610°C/3h	610°C/3h
Crystallization schedule	825±25°C/(10-15h)	800°C/10h	800°C/10h
Crystal phases	Celsian Pyrochlore Scheelite Pollucite	Celsian Pyrochlore Scheelite Mo-nosean Pollucite	Celsian Pyrochlore Scheelite Pollucite

2. 미국

1970년대 Corning Glassworks사의 연구가 기반이 되어 R.O. Lokken과 PNL에서 공동으로 basalt에 기반한 유리-세라믹을 개발하였다. 이것은 자연산 basaltic 석을 폐기물 calcine과 혼합하여 재용융·재결정화 과정을 거쳐 만들어진 것으로서 화학적 성능이 basalt 폐기물 저장용기에 비견되는 것으로 간주된다. basalt의 질량비 조성은 다음과 같다. SiO₂, 52.4; TiO, 1.6; Na₂O, 2.7; CaO, 10.3; MgO, 6.8; Fe₂O₃, 11.9; Al₂O₃, 14.1; MnO₂, 0.2. 유리에 함유된 폐기물 calcine은 모의 Purex 폐기물 20 wt%, 10 nCig⁻¹의 알파선을 방출하는 TRU-오염 폐기물, 그 외 다양한 물질이 구성물질로 되어 있다. 일반적인 용융 온도는 1300-1400 °C이며, 핵형성과 결정화를 위해서는 각각 670-700 °C/0.5-1h, 900-950 °C/4-8h 로 열처리를 해야 한다. Purex 폐기물을 포함한 유리-세라믹의 주된 결정화 산물은 augite[(Ca,Mg,Fe²⁺)₂Si₂O₆(여러 종류의 양이온 치환 가능)], powellite[(Ca,Sr)MoO₄], 그리고 NiFe₂O₄spinel, 그리고 상당량의 유리잔여물이다. 최종적으로 생성된 결정 산물의 조성은 augite와 유사한 약 20wt%의 pyroxenes, 약 15wt%의 Ti-rich Fe₂O₃, 그리고 다른 결정과 잔여 유리(55-65 wt%)이다. basalt 유리-세라믹의 물리·화학적 특성에 대한 많은 연구 결과 유리에 비해 성능이 대체로 우수한 것으로 드러났으나, 공정비용이 비싸고 제품의 성능을 검증하는 과정이 어렵다는 단점이 있다.

3. 일본

1970년대에 PNC(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

와 Nippon Electric Glass Company는 공동으로 PNC에서 발생하는 고준위의 재처리 폐기물을 고화할 수 있는, 유리를 대체할 유리-세라믹을 연구하였다. 개발된 유리-세라믹은 독일의 HMI에서 개발된 유리-세라믹과 유사한 구성을 가지고 있으며, 모의 폐기물의 함량은 20-30 wt%, 최대 유리용융온도는 1300 °C 이하로 나타났다. 이 제품이 독일의 것과 다른 점은 두 가지이다. 첫째, 결정은 용탕을 서냉시킴으로 생성된다. 둘째, Na₂O의 농도가 폐기물에 약 30 wt%, 고화체에 6-9 wt% 정도로 상당히 큰 편이다. 아래의 표에 유리 조성에 따른 유리-세라믹의 용융온도와 결정온도를 나타내었다. 침출실험 결과 diopside형 유리-세라믹이 bulk, Cs₂O, SrO loss에 대한 침출률이 가장 낮게 나타났으며, 미세구조, 열적 안정성, 기계적 강도 및 열전도도, 냉각시 빠른 결정화 등의 장점으로 인해 D62 diopside 제품이 가장 선호되고 있다. 65 kg의 D62 모유리는 1300 °C에서 유도 가열되어 직경 300 mm, 높이 350 mm의 스테인레스 스틸 단열 용기에 주입된다. 그 후 1050-750 °C도로 서냉시키면 상대적으로 거친 표면과 공극(외부 표면이 결정화된 뒤 내부 유리가 결정화되는 과정에서 수축하기 때문에)을 지닌 유리-세라믹이 형성된다. D62 diopside 유리-세라믹은 고준위 폐기물 고화에 적합한 것으로 여겨지지만 아직까지 실제 고준위 폐기물의 고화용으로 개발되지는 않았다.

Table 8. Compositions, melting, nucleation and crystallization temperature and phase assemblages of PNC glass-ceramics

Oxide	D62	C27	P50	E63	P71
Li ₂ O	-	-	-	7.5	-
CaO	6.8	4.0	25.0	-	10.0
BaO	-	13.3	-	-	-
MgO	6.8	-	-	-	-
ZnO	-	2.7	-	4.0	-
Fe ₂ O ₃	9.5	-	-	-	-
B ₂ O ₃	-	5.0	5.0	-	3.5
Al ₂ O ₃	6.8	15.0	10.0	12.5	6.5
TiO ₂	2.7	5.0	10.0	6.0	10.0
SiO ₂	47.5	35.0	30.0	50.0	40.0
Simulated HLW	20.0	20.0	20.0	20.0	30.0
Main crystal	CaMgSi ₂ O ₆	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	CaTiO ₃	LiAlSi ₂ O ₆	CaTiSiO ₅

phases	Fe ₃ O ₄ CaMoO ₄ CaTiO ₃	CaMoO ₄ CaTiO ₃	CaSiO ₃ CaTiSiO ₅ CaMoO ₄	Li ₂ SiO ₃	CaMoO ₄
Melting temperature Crystallization	1300 °C 1100 °C/1h	1300 °C 850 °C/1h	1300 °C 900 °C/3h	1300 °C 800 °C/2h	1300 °C 900 °C/1h

4. 스웨덴

1970년대 스웨덴에서는 사용후핵연료를 안전하게 처분하려는 일환으로 KBS(Nuclear Fuel Safety) 프로젝트를 발족하였다. 프로젝트 초창기에는 사용후핵연료의 재처리와 폐기물의 고화를 위해 프랑스의 재처리 시설인 Marcoule 유리고화설비에 하청을 주어 폐기물 문제를 해결하고자 하였다. 그러나 폐기물의 함량이 9-10%로 낮을 경우 고화체의 건전성에 문제가 생기게 되어 새로운 연구 프로그램을 모색하게 되었다. 그래서 Vaxjo에 있는 스웨덴 유리연구소에서는 Marcoule에서 생산되는 제품과 비견될 수 있는 향상된 붕규산염 유리와 칼슘 알루미늄노실리케이트 유리-세라믹을 연구하기 시작하였으며 구체적인 내용은 다음과 같다. CaO-Al₂O₃-SiO₂ 유리-세라믹의 모유리는 일반적인 유리섬유에 Li₂O, Na₂O, ZnO, TiO₂를 첨가해 용융점과 점도를 낮춘 것이다. 구체적인 질량조성비는 다음과 같다. Na₂O, 0-4.0; Li₂O, 3.8-4.0; CaO, 5.3-16.0; BaO, 0-3.4; MgO, 0-10.0; ZnO, 0-6.0; Fe₂O₃, 0.6-8.0; Cr₂O₃, 0-2.0; B₂O₃, 0-3.6; SnO₂, 0-5.0; ZrO₂, 0-2.0; Al₂O₃, 7.0-16.0; TiO₂, 4.6-6.6; SiO₂, 40.7-49.7; 모의 고준위폐기물, 10.7. 용융점은 대략 1200 °C이며, 용탕 400g을 결정화하려면 900 °C에서 65시간동안 열처리를 해야 한다. 주된 결정상은 CaTiO₃, CaZnSi₂O₇, RE titanates, (Cs,Na)AlSi₂O₆, BaAl₂Si₂O₈이다. 예비 침출시험 결과 유리-세라믹은 Marcoule에서 생산된 붕규산염 유리에 비해 내침출성이 좋은 것으로 나타났으며, 압축강도 역시 더 우수한 것으로 나타났다.

5. 러시아

고준위폐기물을 유리와 세라믹에 고화시키려는 연구로서 basalt와 유사한 유리-세라믹이 연구되었으며, 이는 blast 용광로의 슬래그인 slag sitalls에 기반을 둔 세라믹이다. 슬래그와 고준위폐기물 calcine을 함께 녹인 후 결정화하여 고준위폐기물을 고화시키게 되며, CaO-MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ system으로부터 나타나

는 주된 결정상은 diopside($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), monticellite(CaMgSiO_4), fayalite(Fe_2SiO_4)이다. 50%의 하소된 모의 폐기물을 슬래그와 함께 용융한 뒤 900℃에서 50-100시간 가까이 열처리하는 하면 미세한 입자의 결정상이 나타난다. 내침출성은 대체로 유리에 버금가는 것으로 알려졌으나 자세한 데이터는 주어지지 않았다. 결정화를 위한 열처리 시간이 너무 길어 고화체 제작시 에너지 소모가 크다는 것이 주된 단점이다.

제 3 절 외국의 관련특허(미국)

1. US Patent 4274976 (1981), Treatment of high level nuclear reactor wastes, Ringwood

고준위 방사성 폐기물 calcine을 처리하기 위한 공정 기술로서 다음과 같은 과정으로 구성된다. 첫째, 고준위 calcine을 CaTiO_3 , $\text{CaZrTiO}_{(2.7)}$, $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 등의 산화물과 혼합하는 과정이다. 이 때 산화물의 구성, 그리고 산화물과 calcine의 적정 비율 결정을 위해 다음의 사항이 고려된다. 즉, 혼합물이 가열되고 냉각되었을 때 고준위 폐기물의 원소가 안전하게 격자 공간에 함입될 수 있는 크리스탈이 생성될 수 있는가, 크리스탈이 적절한 지질학적 환경 속에 놓였을 때 침출과 변질에 대한 저항성은 얼마나 되는지 등이 고려사항이다. 둘째, 혼합물을 1350℃ 이하로 가열하여 용탕을 만든 후 냉각하여 크리스탈로 만드는 과정이다. 이 때 고준위 폐기물의 원소는 크리스탈 내에 고용된다.

2. US Patent 4834917 (1989), Encapsulation of waste materials, Ramm, et al.

독극물과 방사성 폐기물, 사용후 핵연료봉과 같은 물질들이 컨테이너 속에서 encapsulation될 수 있게 하는 기술로서, 고온상태에서 압력을 가해 바인더 분말이 폐기물 주위를 감싸는 고밀도의 고화체를 제작한다. 제작된 고화체는 부식에 대한 저항성이 강한 특징을 지닌다. 고화체 제작을 위해 800℃에서 20 MPa로 대략 한 시간 정도 HIP(hot isostatic pressing)을 걸어준다. 그리고 바인더 물질로서 구리 분말이나 세라믹 분말을 사용한다. 또한 축방향으로 압축하기 위해 실린더형의 컨테이너가 필요하다.

3. US Patent 6084146 (2000), Immobilization of radioactive and hazardous contaminants and protection of surfaces against corrosion with ferric oxides,

Barkatt, et al.

방사능 폐기물이나 위험물질을 20 wt% 정도의 수화된 산화철(Fe_2O_3)과 함께 혼합한 뒤 적절한 바인더(세라믹 바인더, 알루미나, 실리카, 실리케이트, 알루미노 실리케이트, phosphate, phosphoric acid, titania, titanate, 금속 분말 등)를 첨가하여 180-400 °C 정도의 고온 상태에서 압력(15,000 psi)을 2.5-5시간 정도 걸어주면서 점차 수분을 제거하여 고화체로 만드는 기술이다. 수용액 속에 용해된 폐기물은 수화된 산화철을 침전시키거나 수분함량을 조절하고 가압함으로써 고화될 수 있다. 또한 이 기술을 이용하여 수화된 산화철은 금속 표면으로 석출할 수 있다. 석출된 산화철을 가압하여 표면에 코팅시키게 되면 부식에 대한 저항성을 지니게 된다.

4. US Patent 6137025 (2000), Ceramic composition for immobilization of actinides, Ebbinghaus, et al.

악티나이드(주로 우라늄과 플루토늄)의 고정화를 위한 세라믹 조성에 관한 기술이다. 세라믹 물질은 다음과 같은 물질로 구성된다. pyrochlore($\text{X}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) 50 vol% 이상(X : Ca, Gd, Hf, Sm, 악티나이드), brannerite(YTi_2O_6) 최대 50 vol%(Y : 악티나이드), zirconolite(CaATi_2O_7) 최대 50 vol%(A : Zr, Hf, Gd, Sm), rutile(TiO_2) 최대 20 vol%, 악티나이드 최대 1 vol%. 이와 같은 조성을 이용하여 만들어진 세라믹 물질은 다음과 같은 특징을 지닌다. 1) 내침출성, 2) 악티나이드의 높은 고용성, 3) 150 μm ~ 2 mm에 이르는 다양한 입자에 대한 incorporation 가능 4) 다양한 불순물 및 Pu와 중성자 흡수체(가돌리늄, 하프늄)에 대한 높은 함입률, 5) 열적 안정성, 6) 지질학적 환경 속에서의 화학적 견고성, 7) 세라믹 고화체로부터 순수 플루토늄 추출의 어려움.

5. US Patent 7078581 (2006), Encapsulation of waste, Maddrell, et al.

사용후핵연료의 재처리를 통해 발생하는 고준위 방사성 폐기물을 encapsulation하기 위한 세라믹 조성에 관한 기술이다. 세라믹 물질은 hollandite, perovskite 그리고 zirconolite로 구성된 인공암석 물질이며, 폐기물 이온은 세라믹 물질 속에 고용된다. 이 기술에서 처리하고자 하는 폐기물은 PUREX 재처리를 통해 발생하는 핵연료 구조재에 포함된 철, 지르코늄, chromium, nickel 등이며, 30-65 wt%의 비율로 세라믹물질과 혼합된다.

6. US Patent 7585270 (2009), Treatment of hazardous waste material,

Doumbos, ea al.

독극물이나 독성을 지닌 폐기물을 바인더에 함입시키는 방법에 관한 기술로서 다음의 과정으로 구성된다. 첫째, 폐기물을 가성 산화 마그네슘을 포함한 바인더와 혼합하는 과정으로 바인더는 슬러리 형태로 혼합된다. 둘째, 첨가제로서 유기산(citric acid, lemon acid, acetic acid, glycolic acid, oxalic acid, poly carboxylic acid, tartaric acid, salicylic acid, ethylenediamine tetra acetic acid(EDTA) 등)을 첨가한다. 셋째, 바인더의 세팅을 강화하는 역할로서 magnesium sulfate, iron sulfate, aluminium sulfate, iron chloride, sodium chloride 등으로 구성된 세팅 agent를 슬러리에 첨가한다. 세팅 agent를 첨가함으로써 폐기물의 고정성이 강화되어 침출률이 현저히 감소되며 기계적 강도가 증가하는 결과를 얻게 된다.

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features a stylized atomic symbol with three elliptical orbits and three spheres representing protons and neutrons. The word "KAERI" is written in a bold, sans-serif font below the atomic symbol.

KAERI

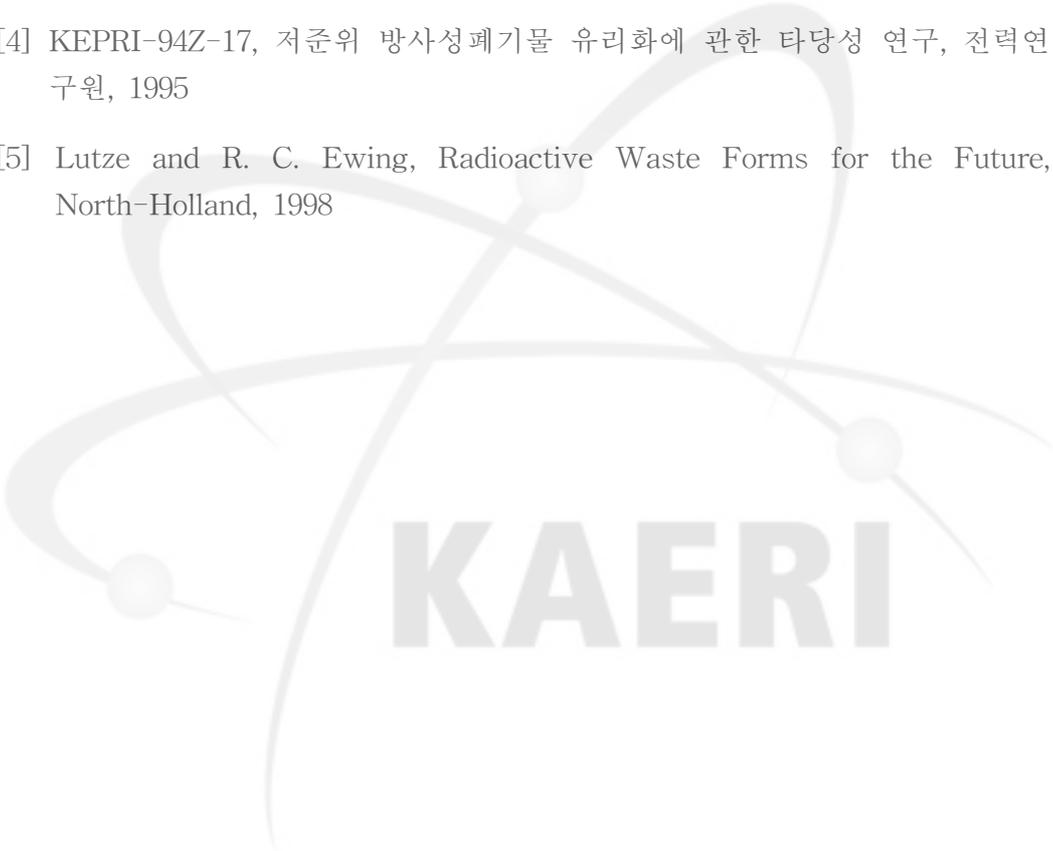
제 5 장 요약 및 결론

파이로 전처리 공정에서 발생하는 배기체를 포집한 폐 필터에 대한 처리기술을 개발하기 위한 목적으로 폐 필터의 구성물질과 기존의 고화기술에 대한 개략적으로 알아보았다. 대표적 고화매질인 시멘트, 유리, 유리-세라믹, 금속의 특성과 공정상의 주안점에 대해 살펴보았으며, 국내외의 고화기술 현황에 대해 다양한 조사를 하였다. 기술현황분석을 통해 폐기물을 고화처리하고자 할 때 폐기물의 종류와 특성에 따라 고화매질과 공정이 달라진다는 것을 확인할 수 있었다. 파이로 전처리 폐기물은 아직 고화처리한 사례가 없으므로 보다 깊고 다양한 조사와 분석을 통해 합당한 고화매질과 공정을 개발해야 할 것이다.



제 6 장 참 고 문 헌

- [1] M. I. Ojovan and W. E. Lee, An Introduction to Nuclear Waste Immobilization, Elsevier, 2005
- [2] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R. N. J. Taylor, Review, The Immobilization of High Level Radioactive Wastes Using Ceramics and Glasses, Journal of Materials Science, 32, 1997
- [3] J. Hlavac, The Technology of Glass and Ceramics, Elsevier, 1983W.
- [4] KEPRI-94Z-17, 저준위 방사성 폐기물 유리화에 관한 타당성 연구, 전력연구원, 1995
- [5] Lutze and R. C. Ewing, Radioactive Waste Forms for the Future, North-Holland, 1998



KAERI

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호		표준보고서번호	
KAERI/AR-848/2010					
제목/부제		배기체 포집 폐 필터 처리 방안 검토			
연구책임자 및 부서명 (TR, AR인 경우 주저자)		양재환 (재순환핵연료기술개발부)			
연구자 및 부서명		강권호, 나상호, 박창제 (재순환핵연료기술개발부)			
출 판 지	대전	발행기관	한국원자력연구원	발행년	2010.3
페이지	35 p.	도 표	있음(0), 없음()	크 기	27 cm
참고사항					
비밀여부	공개(o), 대외비(), — 급비밀, 소내만 공개 ()		보고서종류	기술현황분석보고서	
연구위탁기관			계약 번호		
초록 (15-20줄내외)					
<p>배기체를 흡착한 세라믹 폐 필터는 파이로프로세스 전처리 공정에서 발생하며 이를 안전하게 처리하기 위한 기술개발이 필요하다. 폐 필터를 고화처리하기 위해 현재 널리 사용되고 있는 대표적인 고화매질의 특성과 공정에 대해 살펴보았으며, 국내외적으로 사용되는 고화기술현황에 대해 조사하였다. 본 기술현황분석을 바탕으로 향후 배기체 흡착 폐 필터에 합당한 고화매질과 공정을 개발하고자 한다.</p>					
주제명키워드 (10단어내외)		배기체, 세라믹, 폐 필터, 고화처리			

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/AR-848/2010					
Title/Subtitle		Investigation on Treatment of Spent Filters Trapping Emitted Gases			
Project Manager and Department		Jae Hwan Yang (Recycled Fuel Technology Development Division)			
Researcher and Department		K. H. Kang, S. H. Na, C. J. Park(Recycled Fuel Technology Development Division)			
Publication Place	Daejeon	Publisher	KAERI	Publication Date	2010.3
Page	35 p.	Ill. & Tab.	Yes(o), No ()	Size	27 cm
Note					
Classified	Open(o), Restricted(), __Class Document, Internal Only ()			Report Type	State of the Art Report
Sponsoring Org.				Contract No.	
Abstract (15-20 Lines)					
<p>It is necessary to develop the technology to treat spent ceramic filters safely which have trapped emitted gases from the pre-treatment processes of pyroprocess. Investigations were made on the characteristics of representative immobilising materials and processes widely used, and the current situation of immobilising technology domestically and internationally. Based on this report, we intend to develop immobilising materials and processes appropriate to spent filter in the future.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		spent ceramic filters, emitted gases, immobilising technology			