

방사성 폐기물의 안정화/고형화를 위한 일반적 접근법

General Approach to Stabilization/Solidification of Radioactive wastes

박환서, 김인태, 김환영, 유승곤, 김준형

충남대학교, 한국원자력연구소

요 약

방사성 폐기물의 안정화/고형화를 위한 새로운 개념으로 GRSS method를 제안하였다. GRSS의 기본물질계는 규산나트륨과 인산으로 구성되며, 소량의 첨가물을 이용하여 핵종의 휘발특성을 제어할 수 있다. GRSS를 이용한 방사성 폐기물의 처리는 습식의 방법을 이용하더라도 잔존용액이나 공정중의 휘발에 의한 이차 폐기물이 발생시키지 않으며, 폐기물의 다양한 특성에 대해 효과적으로 고화전처리가 가능하다. 젤의 특성을 이용한 GRSS method는 휘발성 핵종의 제어에 대한 효과적인 수단으로써, 방사성 폐기물의 안정화/고형화에 대한 일반적 적용성을 가질 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract

We suggested a new concept on the stabilization/solidification of radioactive elements, named by GRSS (Gel-Route Stabilization/Solidification), and made binary or ternary material systems suitable to the concept. In this study, volatile elements or compounds can be converted into thermal stable compounds in the micro-reaction module formed by SiO₂ network. This method generates no secondary radioactive wastes like residual solution or vaporized radionuclides, even though it is a chemical conversion by wet method. Also, the reaction products are thermally more stable than its origin state like chloride, nitrate, or oxide form. The GRSS would be an effective approach to control the volatile elements and will give us a great deal of chances to develop the stabilization/solidification process of radioactive wastes.

1. 서론

방사성 폐기물의 안정화/고형화에 대한 많은 고화방법중 가장 신뢰성 있는 방법으로 유리고화법과 세라믹고화법을 고려할 수 있다. 유리고화는 수십년간의 축적된 기술과 경험을 통하여 실증적용에 가장 근접한 방법이며, 세라믹고화는 자연계에서 수백만년동안 검증된 암석질을 기본

으로한다는 점에서 장기간 신뢰성이 매우 높은 방법이다[1]. 고화체는 그 자체의 안정성과 아울러, 일반적인 유해폐기물의 고화법과는 달리, 고화체제조과정의 공정 안정성도 또한 중요한 평가대상이 된다.

1세대 방사성 고화체로 고려되는 붕규산 유리매질이나 몇몇의 세라믹매질에 대한 연구개발은 특정의 핵종 또는 폐기물에 대한 매질자체의 안정성을 주요한 평가대상으로 하여 진행되어 왔으므로, 실증연구개발을 통하여 공정안정성에 대한 평가가 이루어져야 한다. 유리고화나 세라믹고화가 기본적으로 고온의 반응온도를 요구한다는 점에서 공정의 안정성에서 가장 중요하게 고려되는 것은 바로 휘발특성이다. 고화공정동안 배기계통의 처리기술을 이용하여 외부로의 유출을 제어할 수 있다고 하더라도, 휘발되는 핵종이나 화합물이 상태변수의 변화에 의한 상의 변화로 제어된다는 점에서, 휘발특성은 상당부분 유지되어 지며, 이것은 배기시스템에 적용된 휘발성 핵종의 제거매질(필터, 흡착제, 등)이 다시 고화공정에 투입될 시에 재휘발되어질 가능성이 존재한다. 방사성 폐기물의 다양성을 고려할 경우에, 유리고화법은 이러한 휘발특성에 대해 완전한 제어를 획득하기는 쉽지 않다. 핵종의 휘발량이 낮고, 공정의 초기에 그 양이 무시할만 하다고 하더라도, 공정이 지속됨에 따라, 휘발성 핵종의 공정 내에 농축가능성은 크다고 할 수 있다.

세라믹 고화는 핵종을 결정격자 내에 또는 빈 공간에 incorporation시키거나 폐기물을 결정성 화합물로 encapsulation하는 개념으로 수행된다. 매질자체가 열역학적으로 안정한 화합물이라는 점과 자연계의 열역학적 준안정성(metastable)을 고려할 경우, 세라믹고화체 내에는 항상 불안정성을 내포하고 있다. 이러한 불안정성을 해결하기 위해서는 상대적으로 가혹한 반응조건이 요구된다. 그러므로, 유리매질보다 높은 수화학적 안정성을 가진다고 하더라도 원하는 화합물로의 반응에 대한 불안정성과 상대적으로 가혹한 반응조건은 세라믹고화법의 제한요소가 된다.

이상에서처럼, 수화학적, 방사화학적 안정성을 가진 유효한 고화매질들이 존재한다고 하더라도, 유리고화법이 가지는 휘발특성에 대한 제어의 어려움과 세라믹고화가 가지는 반응불완전성은 공정의 안정성을 저하시키고 유효한 고화매질로의 접근에 대한 제한요소로 작용한다. 또한 고화 처리되어야 하는 폐기물의 다양성은 유리고화공정이나 세라믹고화공정의 일반성을 저하시키는 결과를 초래할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 제한요소들을 제거해줌으로써, 검증된 고화체인 유리고화체나 세라믹고화체로 안정화/고형화하기 위한 방법을 제시함으로써, 다양한 폐기물에 대한 각 고화공정의 일반적 적용성을 높이고자 하였다. 다양한 폐기물의 성상과 특성을 고려하여 방사성 폐기물에 대한 처리모형을 설정하고 그러한 모델에 근거하여 폐기물의 유효한 전처리방법으로써, Gel의 특성을 이용하는 Gel-Route Stabilization/Solidification(GRSS)를 제안하였다.

2. 개념적 접근(Conceptual Approach)

2.1 폐기물 모델(Waste Model)

(1) 고화단위모델(Solidification Unit Model: SUM)

고화공정에 투입 전 대부분의 폐기물은 고체상태로 가정할 수 있다. 이러한 고체상태의 폐기물은 (a) 액상으로 농축된 폐기물의 상 변화 또는 반응생성물, (b) 액상 폐기물의 핵종제거에 사용된 분리매질, (c) 소각 잔유물 및 기타 고체폐기물의 세가지로 크게 분류된다. 대부분의 폐기물은 방사성 핵종과 비방사성 핵종의 원소를 모두 포함하며, 핵종의 고정화(immobilization)라는 관점에서 비핵종들은 고화매질의 구성성분으로 기능할 수 있거나 또는 산화, 분해 등에 의해

고화공정시 고화매질 밖으로 배출된다. 따라서, 제어해야 할 대상을 전체로 보는가 또는 핵종만을 보는가에 따라 얻어지는 고화체의 핵종 또는 폐기물의 분포특성은 달라진다. 일반적인 핵종 및 폐기물의 분포특성은 그림1과 같이 분류된다.

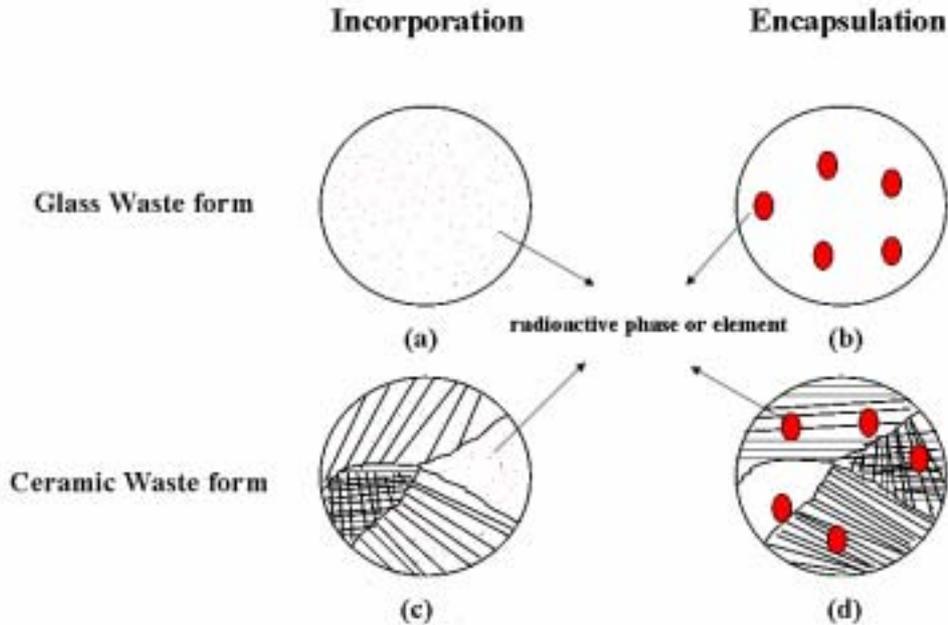


Figure 1. Schematic model of radioactive phase or element distribution in waste form

그림1에 보여진 핵종이나 폐기물의 분포는 어떠한 분포를 획득하는가에 대한선택의 문제가 아니라 폐기물의 특성에 따른 가장 유효한 분포를 의미한다. 고화되어야 하는 폐기물이 어떠한 상태로 존재하고 또한 어떠한 고화조작을 하느냐에 따라 그 분포는 결정된다고 말할 수 있다. 이러한 사항을 고려하여 위에서 언급된 각 폐기물을 방사성 핵종의 분포특성과 크기특성을고려하여 고화단위모델로 분류하여 표1에 나타내었다.

분자단위의 크기를 가진 경우를 A 단위로, 입자수준의 크기를 가진 경우를 P 단위로, 불특정 크기를 가진 단위를 B 단위로 구분하였다. 이러한 폐기물의 구분은 비방사성 핵종으로 존재하는 화합물의 화학적 특성과 고화조작의 종류에 따라, 그림1에 보여진 다양한 분포를 나타낼 수 있다. A 단위를 가진 경우에는 각각의 핵종을 고정화(immobilization)시킬 수 있는 방법이 필요하며, P 단위의 경우는, 입자수준의 크기를 만들어내는물질이 고화매질로 유효한 성분이나 화합물인가에 따라 그 자체를 제 삼의 고화매질로 차폐(encapsulation)시키는 것이 유효한가 아니면, 그 매질자체를 이용하여 하나의 상을 만듦으로써, 균질상을 만드는 것이 유효한가를 판단 함으로써, 적절한 고화법을 획득할 수 있다. B 단위의 경우는, 불특정의 크기와 핵종의 분포를 나타내는 것으로 분자단위 또는 입자단위로 임의적으로 구분이 어려운 폐기물을 표현한 것이다. 이러한 폐기물의 경우는, P단위에서 설명된 것과 동일한 판단을 통하여 적절한 고화법을 선택할 수 있다. 고화단위모델은 단순히 크기와 핵종의 분포에 의한 분류로써, 완전한 폐기물의 정의를 말하는 것은 아니다. 그러나 이러한 분류는 폐기물이 어떠한 수준에서 제어조작이 이루어져야 하는지를 가능해볼 수 있는 기준이 될 것이다. 특히, 폐기물을 고화하는 관점에서 각 단위로만 존재하는 경우보다 각 단위들이 혼재되어 존재하는 폐기물이 적절한 제어조작을 하기 위해 고려해야 할 주 대상이며, A단위나 P단위의 폐기물에 대한 유효한 고화방법이 이러한 폐

Table 1. Classification of radioactive waste based on Solidification Unit Model(SUM)

폐기물의 성상	대상 폐기물	특성	고화단위
	<ul style="list-style-type: none"> - 농축액상 폐액 - 액상의 상변화에 의한 고상 폐기물 	<ul style="list-style-type: none"> - 핵종의 균일한 분포 - 원자나 분자 수준으로 분포 - 각 화학물이 고화제어 대상 	원자 또는 분자화합물 A 단위 (Atomic Unit)
	<ul style="list-style-type: none"> - 분리매질에 의한 핵종 고정화 폐기물 	<ul style="list-style-type: none"> - 입자단위, 또는 결정단위로 분리매질에 핵종이 존재 - 각 입자단위가 고화제어대상 	핵종이 고정화된 입자 P 단위 (Particle Unit)
	<ul style="list-style-type: none"> - 불특정 상태의 폐기물 - 소각 잔유물 - 불특정 크기의 분리매체 	<ul style="list-style-type: none"> - 불규칙적인 크기, 분포특성 - 전체를 고화제어 대상 	핵종이 분포하는 전체 B 단위 (Bulk Unit)

기물에 효과적으로 적용되도록 하는 것이 필요하다.

(2) 고화활성모델(Solidification Active Model)

대부분의 고화공정은 특정한 매질을 형성시키기 위해, 특정의 반응조건과 공정을 이용하며 조성과 온도는 가장 중요한 변수로 고려될 수 있다. 유리고화나 세라믹고화는 모두 조성에 대단히 의존적이며, 적절한 반응온도의 설정에 따라 매질의 특성과 형성되는 상은 달라진다. 고화체의 제조의 기본적인 접근은 원하는 매질을 얻기 위해 조성이 결정되며, 적절한 반응온도를 찾는 과정으로 이루어진다. 조성은 원하는 매질로의 화학반응경로를 능동적으로 결정해주는 변수인 반면에 온도는 주어진 조성에 의해 얻어지는 수동적인 변수의 특성이 크다. 이 두 가지의 변수를 다시 표현하면, 열이라는 반응조건과 화학반응이라는 반응경로로 다시 표현할 수 있다. 이러한 반응조건과 반응경로는 유리고화공정이나 세라믹고화공정에서 물질비로 표현되는 양(content)과 열로 표현되는 질(quality)에 따라 그림 2와 같이 폐기물의 활성의 정도가 달라진다.

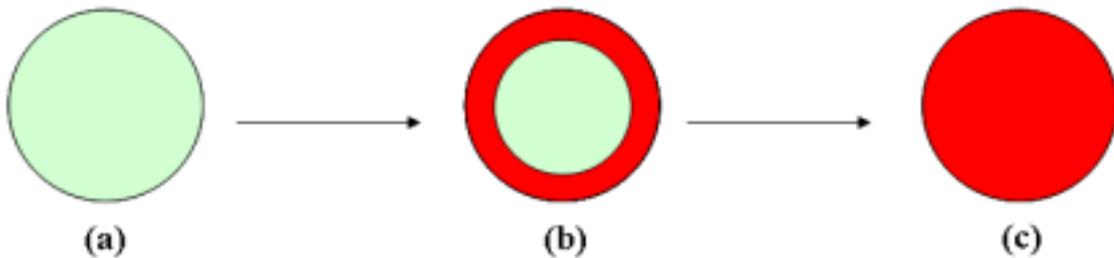


Figure 2. Change on the degree of active phase with respect to the content and quality

그림2의 녹색부분은 주어진 열이나 화학반응에 대해 불활성이라는 것을 의미하며, 적색부분은 주어진 조작에 대해 활성을 의미한다. 활성이 의미하는 것은 원하는 고화매질로의 전환이나 주어진 제어조작의 목적에 맞게 변화하는 것을 의미한다. 예를 들어, 유리고화를 이용하여 폐기물을 고형화하기 위해서, 적정온도수준에서 용융되기 위한 유리조성영역을 만족시키기 위해 폐기물의 조성과 부가되어야 할 유리매질의 양과 성분을 고려하여야 한다. 이로부터 얻어진 반응온도에 의해 용융되지 않는 부분이 비활성을 의미하며, 용융되는 부분은 활성을 의미한다. 물질비의 증가와 열의 증가에 따라 그림2의 (c)로 불활성부분이 완전히 변화된다. 세라믹고화도 동일한 접근방법을 통하여 활성과 비활성의 양적 차이가 존재하게 된다. 따라서, 주어진 반응조건과 반응경로는 고려되는 폐기물에 대해 활성부분과 비활성부분의 크기를 결정하는 수단이며, 이러한 활성의 크기의 증가 또는 감소는 그림1의 고화체내에 핵종이나 폐기물의 분포에 결정적인 영향을 미친다. 고화활성모델은 고화단위모델처럼, 시각적 크기수준을 특성화하는 것이 아니라, 원하는 고화매질의 질적특성을 추상적으로 표현한 것이다. 따라서, 폐기물의 단위크기와 아울러, 활성의 정도에 대한 고려는 특정의 폐기물에 대한 유효한 분포를 결정해주는 관점을 제공할 수 있다.

2.2 제어대상의 상대적 위치

고화모델은 폐기물이 어떠한 관점으로 구분되어야 하는 가를 말해준다. 그러나 실제 제어해야 할 대상인 방사성 핵종 또는 방사성 핵종을 포함하는 상에 대한 정보를 제공해주기

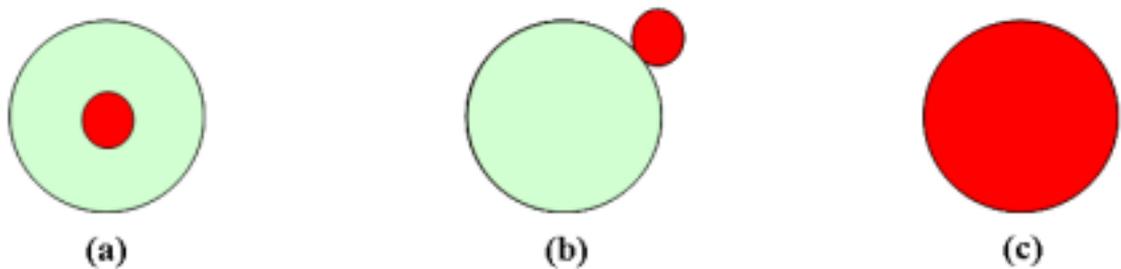


Figure 3. Schematic model on the position of control object in radioactive waste

에는 불충분하다. 본 절에서는 제어대상인 핵종이나 화합물이 주어진 상대적 위치를 일반화함으로써, 유리고화나 세라믹고화에서 존재하는 문제점을 제거하기 위해 선택된 방법의 일반성 (generality)에 대한 근거를 제시하였다. 그림3은 폐기물에 존재하는 제어대상의 상대적 위치를 모식화하여 표현한 것이다. 그림3(a)의 경우는 제어대상이 특정조건에 의해서 변화가 존재하지 않은 불활성매질내부에 존재하는 경우를 말한다. 이 경우, 주어진 조작으로도 내부의 제어대상을 제어할 수 있는 방법은 존재하지 않으며, 주어진 고화과정에서도 불활성의 특성은 파괴되지 않음을 의미한다. 그림3(b)은 제어대상이 불활성 매질의 표면으로 또는 외부로 노출되어 있는 경우를 말한다. 이는 제어대상이 단순히 외부로 노출되어 있는 것뿐만 아니라, 제어조작에 의해 활성화될 수 있는 위치에 존재하는 것을 의미한다. 그림3(c)는 그 자체가 하나의 제어대상으로써, 주어진 조작에 의해 활성인 것을 의미한다. 고화모델의 단위를 고려하여 구분하면, A단위는 그림3(c)에 해당되는 경우이며, P와 B 단위는 그림3의 (a)와 (b)가 혼재되어 존재하는 것으로 볼 수 있다. 또한 그림3의 (b)와 (c)는 폐기물을 바라보는 크기의 따른 차이로, 실제로는 동일한 경우로 볼 수 있다. 따라서, 고화공정을 통하여 핵종을 고화매질에 안정적으로 고정화하는 관점에

서, 제어대상은 그림3의 (b)와 (c)의 형태로 위치하며, 이것은 다시 그림3(c)로 단순화될 수 있다. 즉, 제어대상인 핵종이나 방사성 화합물의 상대적 위치가 그림3과 같이 표현될 수 있는 제어조작이 존재한다면, 복잡하고 다양한 폐기물에 대해 그림3(c)의 경우를 상정하여, 고화공정상 발생할 수 있는 문제점을 제거할 수 있으며, 이것은 방사성 폐기물의 안정화/고형화를 위한 일반적인 전처리 접근법이 될 것이다.

2.3 일반적 제어조작

대부분의 폐기물이 고화공정에 투입 전의 상태는 고체상으로 존재한다는 점에서, 세라믹고화나 유리고화의 효율성을 위해서 성상의 제어가 필요하다. 즉, 입자크기의 감소나 고화매질의 원료물질과의 혼합은 고상반응의 효율성을 향상시킨다. 이러한 단순한 기계적 조작은 2.2절에 언급된 제어대상의 상대적 위치를 표현하기 힘든 방법이다. 분쇄나 혼합은 그림3(a)로 존재하는 폐기물의 양을 줄여, 그림3(b)의 양을 증가시키거나, 그림2에서처럼, 특정의 반응온도와 반응경로에서 활성의 정도를 증가시키는 방법이다. 입자상 반응이라는 점에서, 제어대상이 외부로 노출되어 있다고 하더라도, 반응조건과 반응경로에 대해서는 그림3(a)와 동일한 위치특성으로 표현되기 때문에 존재하는 화합물의 화학적 특성에 따라 휘발이나 미반응과 같은 공정의 불안정성이나 고화매질의 불완전성을 필연적으로 발생시킨다. 대표적인 휘발성 핵종인 Cs는 화합물의 종류에 따라 그 휘발의 정도가 다르며 대부분 400~900℃이하에서 완전히 휘발된다[2]. 그러므로, 현재의 유리고화공정의 온도에서는 Cs와 같은 핵종의 휘발은 필연적이다. 따라서, 고체상으로 구성된 폐기물에 대해 기계적 분쇄와 혼합과 같은 물리적 조작은 그림3의 제어대상의 상대적 위치를 얻기 힘들다. 세라믹고화에서 주로 이용되는 고체상과 액상의 혼합을 통한 슬러리의 형성은 액상이 가지는 접촉성을 고려한다면, 모든 고체상 폐기물을 그림3의 (b)와 (c)의 상대적 위치로 표현시킬 수 있다. 그러나 세라믹 고화가 주로 얻어지는 화합물의 특성을 고려하여 원료가 주어진다든 점에서 제어대상을 제어한다기 보다는 그림2의 활성모델과 같은 폐기물전체를 대상으로 한다는 점에서 제어대상의 제어관점은 상대적으로 낮다. 그러나 고체상과 액상의 접촉이라는 점에서 그림3의 상대적 위치를 충분히 표현할 수 있는 제어방법이 될 수 있다. 액상은 고체상으로는 물리적 접촉이 어려운 공간까지 도달이 가능하며 제어할 수 있는 그림3(b)와 같은 외부로 노출된 모든 제어대상에 대한 접촉을 가질 수 있다. 따라서, 고체상간의 활성에서 얻을 수 없는 활성의 정도를 주어진 폐기물에 대해 모든 얻을 수 있음을 의미하며, 원하는 제어조작이 제어해야 할 위치에 존재하는 핵종에 대해서 수행될 수 있을 것이다. 따라서, 핵종과 그와 관련된 화합물의 물리화학적 특성을 고려하여, 고온공정상에서의 휘발특성과 같은 문제점을 제거하고 고화체상에서 균일성을 향상시키는 액상 물질계가 필요하다.

2.4 GRSS(Gel-Route Stabilization/Solidification)

젤(Gel)은 분산매로 고상이 분산질로 액체상이 균일하게 분포되어 있는 혼합상이다. 일반적인 솔젤법을 통하여 적절한 반응조건하에서 투명한 무기물의 젤상을 쉽게 얻을 수 있다. 이러한 젤상의 화학적 형태를 그림4에 모식화하여 나타내었다. 그림4에서처럼, 고체상인 network과 network간에는 사용된 용매상과 이온들이 존재하며, 반응조건에 따라, network의 화학종은 수화된 상태, 또는 이온화된 상태로 존재하며, 거시적으로 투명한 젤상을 형성한다. 부가된 열에 의해 탈수반응과 아울러 용매상에 존재하는 이온종들은 열역학적 조건에 따라 선호하는 화합물로 전환되거나 network의 화학적 활성부분과 결합하게 된다.

2.3절에서 설명한것처럼, 고체상 폐기물과 제어조작으로써 액상의 접촉만으로는 휘발특성을

가지는 화합물에 대해서는 완전한 제어를 획득하기 힘들다. 따라서, 열적, 화학적으로 안정한 화합물로 전환을 필요로 한다. 액상내에 원하는 화합물의 원료가 존재한다고 하더라도, 미반응물은 항상 존재하며, 침전반응의 특성을 고려한다면 용액의 조건에 따라 반응자체도 완전하지 않다. 이러한 불완전성을 해결하는 방법으로 젤의 특성을 이용할 수 있다. 화합물의 특성에 따라 주어진 액상내에 원료와 반응이 진행되며, 반응의 완료시점에는 젤을 형성함으로써, 미반응물은 생성물이나 불활성 폐기물과 분리되는 것이 아니라 하나의 덩어리상으로 존재하게 된다. 이러한 상의 존재는 미반응핵종이나 제어대상의 화합물이 열역학적 반응 선호도에 따라 열처리 과정을 거치며, 화학적 전환을 진행하며, 이는 단순 분쇄와 같은 처리를 통한 고온공정의 투입보다는 높은 안정성을 가질 수 있을 것이다. 따라서, 폐기물의 전처리 조작으로 젤의 특성을 이용하는 접근방법을 젤을 경유한 안정화/고형화라 (Gel-Route Stabilization/Solidification)이라 명명하였다. 본 연구에서는 GRSS의 기본물질계를 이용하여 사용후 핵연료의 전해환원공정에서 발생하는 금속염화물의 휘발특성을 제어함으로써, 유리고화나 세라믹 고화와 같은 고온고화공정에 GRSS의 개념이 일반적 적용성을 가질 수 있음을 보였다.

3. 실험

GRSS의 접근법을 효과적으로 수행하기 위해서는 가장 중요한 것은 물질계의 선정에 있다. 이러한 방법 자체가 이차방사성 폐기물을 발생시키지 않아야 한다는 점과, 공정의 단순성에 물질 선정의 기준이 되어야 한다. 일반적인 솔젤법은 metal alkoxide와 유기용매를 이용하여 젤을 얻는다. 유기용매의 사용은 폐기물의 다양성을 고려할 경우에는 부적합한 용매이며, 보다 일반적인 용매로써, 물을 이용하는 것이 합당하다. 용매로써, 물의 사용은 젤을 형성할 수 있는 물질의 제한을 주며, 본 실험에서는 물을 용매로 이용할 수 있는 규산나트륨을 젤화제(gelling agent)로 사용하였다. 인산은 30여종이상의 원소들과 반응하여 열적, 수화화적으로 안정한 화합물을 만들 수 있으며, 알칼리 원소에 대해서는 상대적으로 높은 열적 안정성을 얻을 수 있다. 따라서, GRSS의 개념을 만족시키는 물질계로 규산나트륨과 인산을 고려하였다.

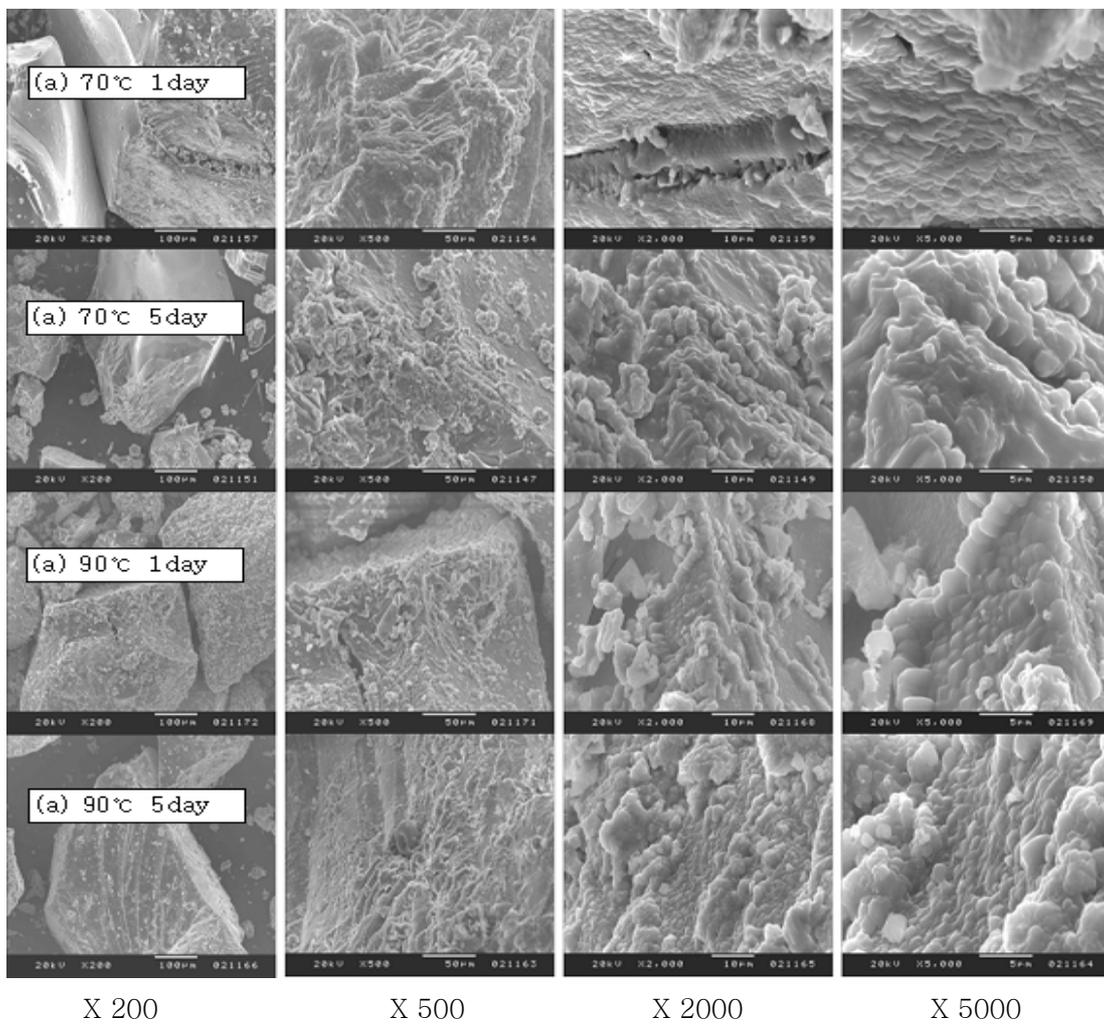
규산나트륨(sodium silicate powder, 36wt% Na₂O, 64wt% SiO₂, Junsei, Japan)과 인산(Phosphoric acid, 85% purity, Junsei, Japan)을 GRSS의 물질계로 이용하여 SiO₄⁴⁻/PO₄³⁻의 몰비를 변화시켜 젤형성조건을 확인하였다. 얻어진 젤 형성조성에 대해, 10gram의 금속염화물을 부가하여 각 조성에 따른 특성을 보고자 하였다. 사용된 금속염화물은 조성이 90wt% LiCl, 6.8wt% CsCl, 3.2wt% SrCl₂인 W4의 조성과 68wt% CsCl, 32wt% SrCl₂인 W3로 구분, 제조하여 사용되었다. 반응온도는 70℃에서 수행하였으며, 110℃에서 건조하였다. 얻어진 생성물은 700℃와 1000℃에서 약 두 시간 동안 열처리 하였으며, 각 시료에 대해 XRD, TG, SEM, EPMA를 통하여 결정특성, 열적특성, 구조특성을 분석하였다.

4. 실험결과

SiO₂의 몰분율을 0.1에서 0.9로 하여 제조된 시료 중 SiO₂의 비가 0.4에서 0.7에서 1일 이내에 투명한 젤상을 형성하였으며, 그 외의 조성에서는 7일 이내에는 젤을 형성하지 않았다. 그림 4는 얻어진 젤상을 사진으로 나타낸 것이다. 용매로써, 물만으로 이용하여 70℃에서 약 40분내에 투명한 젤상을 형성할 수 있으며, 건조와 분쇄를 통하여 쉽게 분말상을 얻을 수 있다. 이 두 가지의 성분을 이용한 물질계에서는 온도에 따라 젤형성시간은 달라지며, 온도에 따라 감소하는 경향을 보였다.



Figure 4. Photograph of the elastic gel formed in non-organic solvent(H₂O) system



X 200

X 500

X 2000

X 5000

Figure 5. SEM image of xerogels aged at different conditions

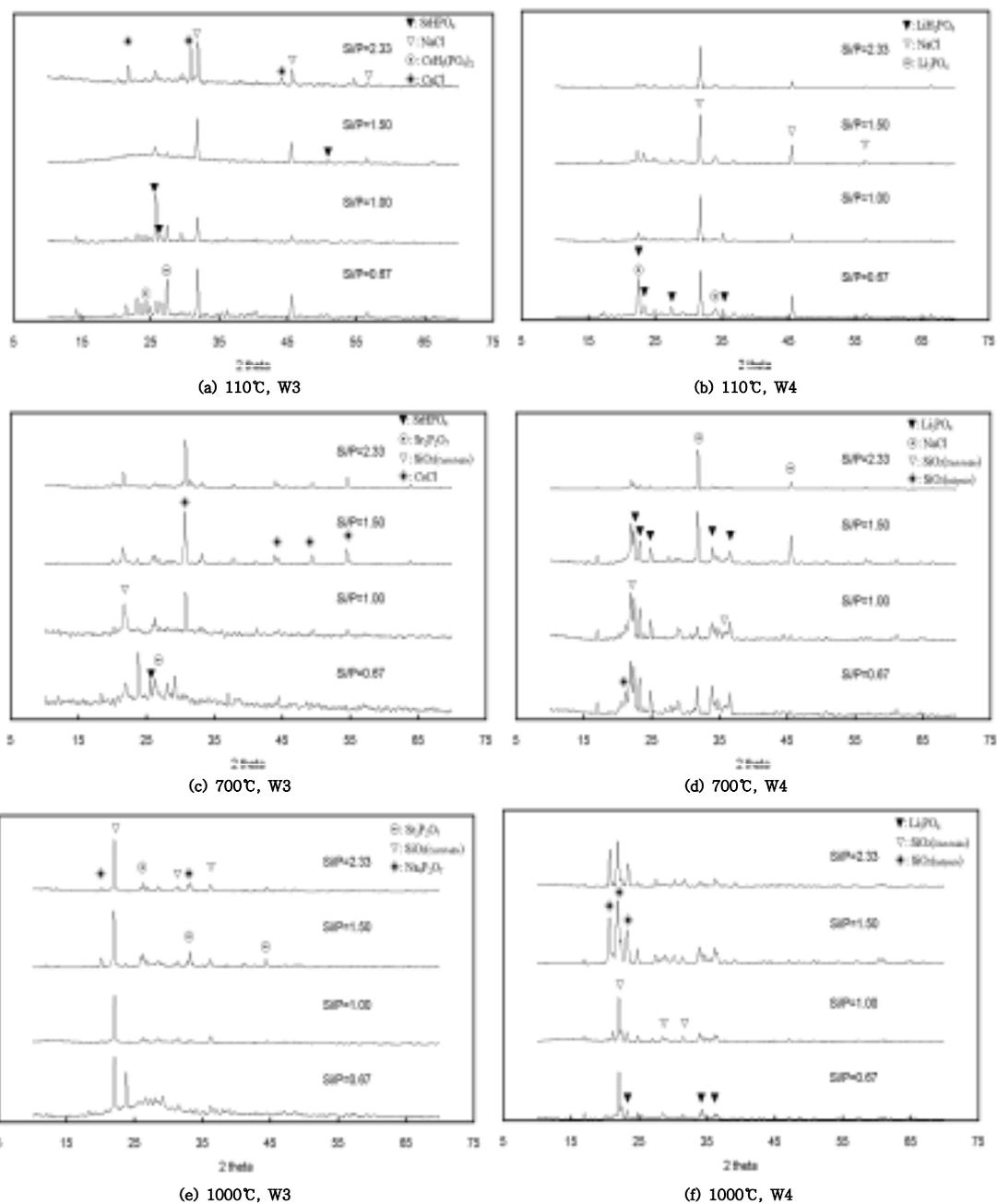


Figure 6. XRD pattern of heat-treated gel at different temperature

그림5는 숙성조건에 따른 건조된 상태의 시료에 대한 구조적 형상을 나타낸 것이다. 건조된 시료는 주로 sheet상의 화합물들이 적층되어 있으며, 숙성조건에 따른 차이는 크지 않으나 숙성온도나 시간의 증가에 따라 sheet상의 두께가 다소 증가되는 경향을 보인다. 본 논문에 나타 내지는 않았으나 이러한 구조의 대부분이 비정질상의 SiO₂와 인산나트륨 화합물로 구성되어 있음을 XRD분석을 통해 확인 할 수 있다. 그림 5와 같은 건조시료의 형상은 언급된 두상이 존재하더라도 그 분포는 상당히 균일한 것으로 볼 수 있다.

금속염화물이 존재하는 상태에서도 젤형성조성비에서는 투명한 젤상을 얻을 수 있으며, 그 구조적 특징은 그림4와 유사한 경향을 보인다. 금속염화물이 없는 상태와 다른 점은

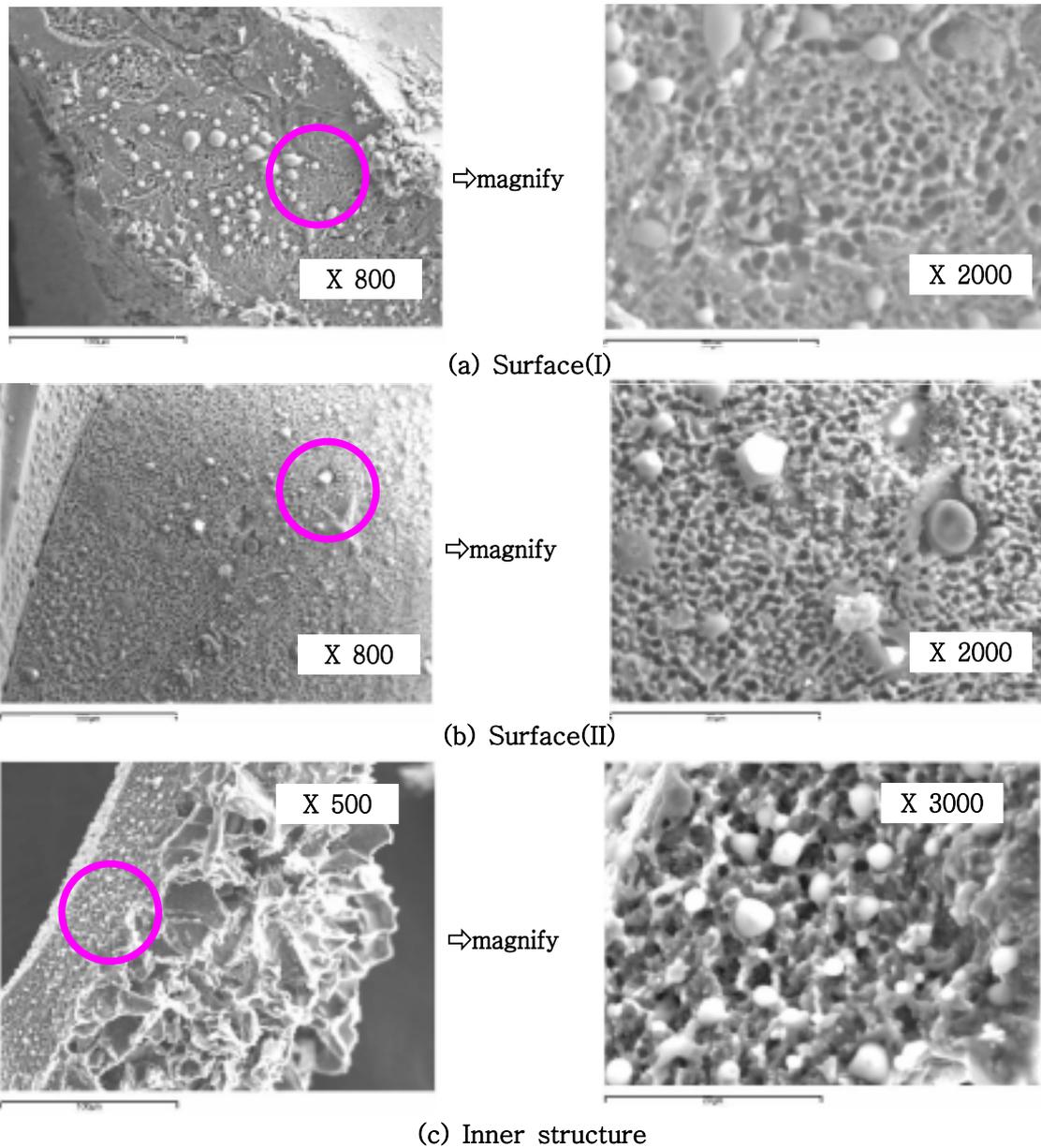


Figure 7. SEM image of heat-treated gel with Si/P ratio of 1 at 700°C

NaCl의 결정을 일부 관찰할 수 있으며 이는 건조된 시료의 XRD pattern에서 쉽게 확인된다. 그림 6은 금속염화물이 존재하는 상태에서 각 조성에서 얻어진 시료의 건조 및 열처리 후의 XRD pattern을 나타낸 것으로, 금속염화물이 존재하는 경우에는 NaCl의 생성을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 모든 조성에서 나타나며, LiCl이나 SrCl₂의 금속염화물은 모든 시료에서 존재하지 않는 반면에, W3의 조성, Si/P의 비가 1보다 높은 경우에 미반응 CsCl을 확인할 수 있다. Li나 Sr 및 일부Cs는 인산화합물로 전환되었으며, 이러한 화합물은 열적으로 안정한 화합물이다. XRD의 분석결과로 SiO₂는 여전히 비정질상으로 존재하는 것으로 볼 수 있으며, 열처리를 통하여 결정성 SiO₂인 cristoblaite나 tridymite를 형성하는 것으로 나타났다. 인산과 규산이라는 두가지의 물질계에서 전환반응의 정도는 Sr<Li<Na<Cs의 순서로 보여지며, 이것은 인산화합물의 안정성과 동일한 경향을 보인다. 주어진 인산에 대

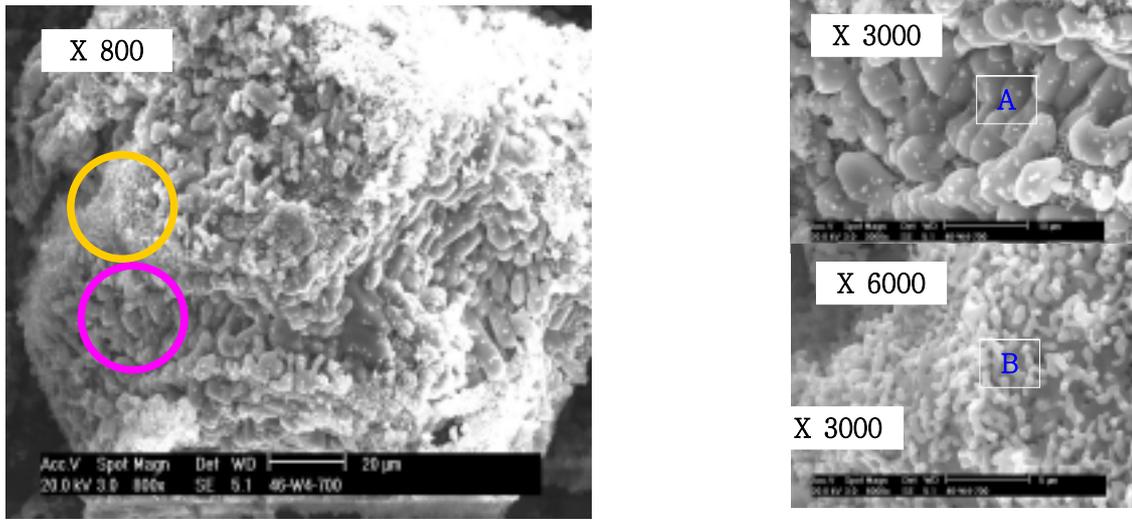


Figure 8. SEM image of heat-treated gel with Si/P ratio of 0.67 at 700°C

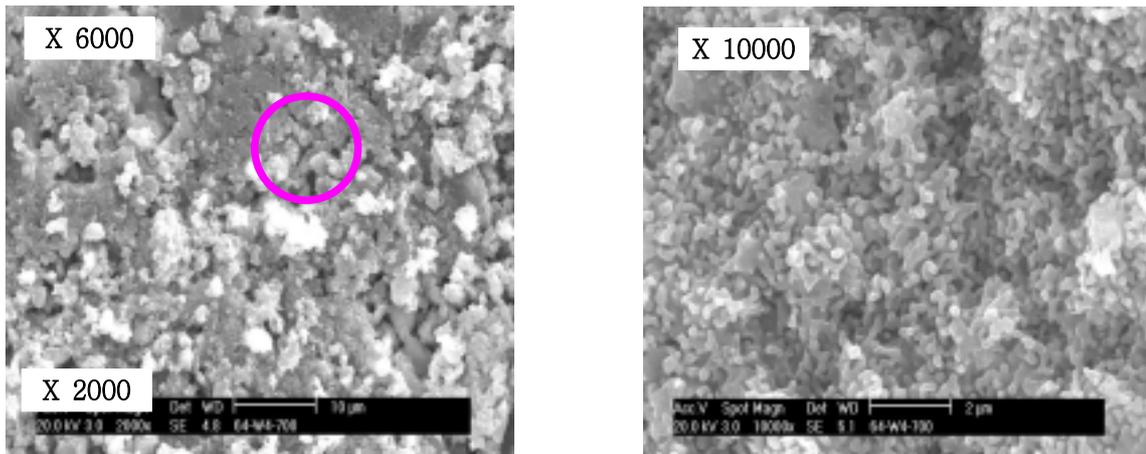


Figure 9. SEM image of heat-treated gel with Si/P ratio of 1.50 at 700°C

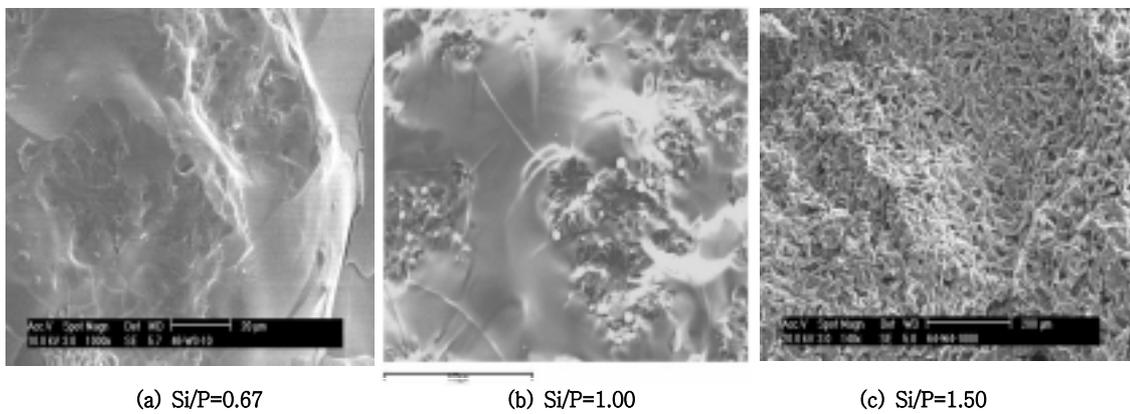


Figure 10. SEM image of heat-treated gel with different Si/P ratios at 1000°C

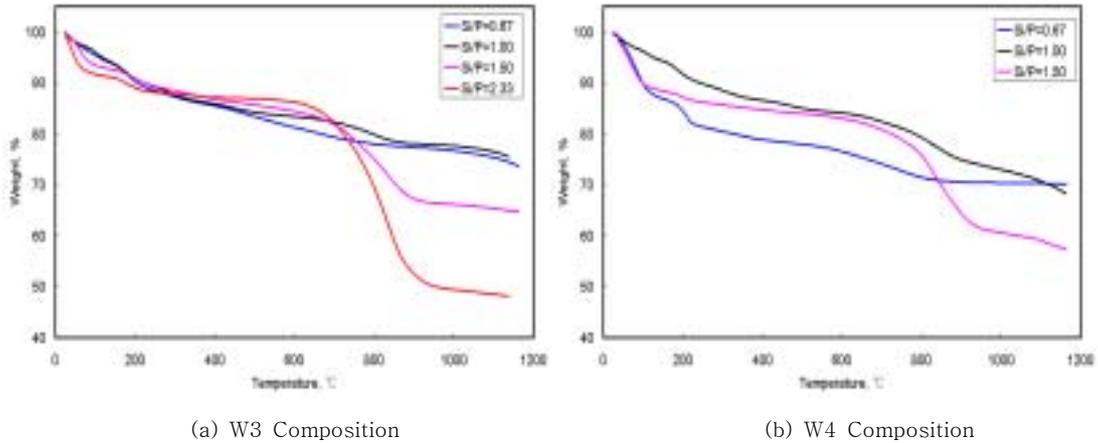


Figure 11. Thermogravimetric Analysis of dried gel with different Si/P ratios

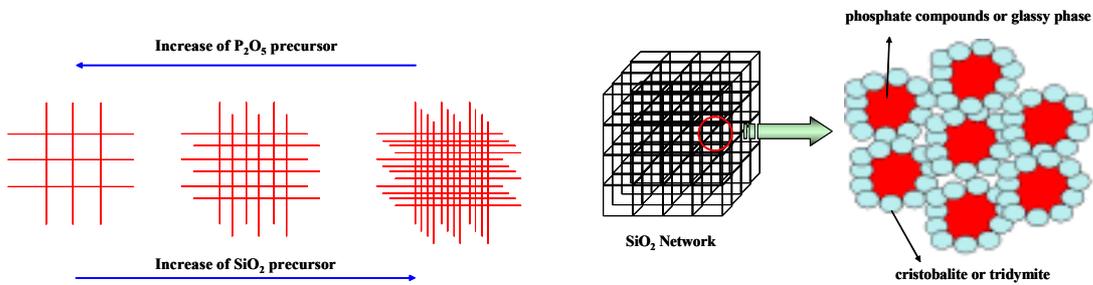


Figure 12. Schematic model of GRSS in application to molten salt waste

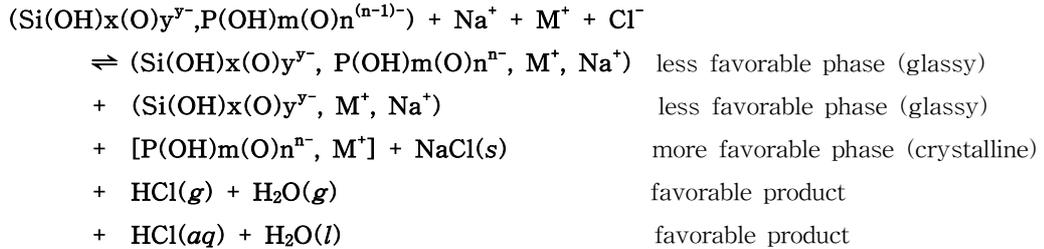
해 mol비를 고려하면, 상대적으로 많은 양의 금속원소들이 존재하며, 이러한 이유로, NaCl의 생성과 아울러, 미반응 CsCl이 존재하는 것으로 볼 수 있다. 그림7은 Si/P의 비가 1인 시료를 700°C에서 열처리하여 얻은 SEM사진이다. 그림7(a)는 시료의 표면을 나타낸 것이며, 그림7(c)는 시료의 내부구조를 나타낸 것이다. EPMA의 분석결과로부터, 틀을 형성하는 화합물은 주로 SiO₂로 구성되어 있으며, 틀을 채우는 백색상은 인산화합물로 나타났다. 표면의 구조특성은 내부구조를 나타낸 그림7(b)처럼 동일한 경향을 보이며, 열처리에 따라 여러 가지 결정구조나 또는 비정질상으로 변화되는 것으로 판단된다. 그림8과 9는 Si/P의 비가 1보다 작은 경우와 큰 경우의 구조특성을 나타낸 것이다. 그림에서 처럼, Si/P비가 작은 경우에는 표면에 주로 인산화합물로 존재하며, Si/P의 비가 큰 경우에는 SiO₂의 입자들로 덮혀있다. 이러한 경향은 1000°C에서 열처리한 시료의 경우에도 동일한 거동을 보인다. 그림 10에서 처럼, Si/P의 비가 0.67인 경우에는 표면은 인산화합물로 덮혀있으며, Si/P의 비가 1.5인 경우에는 SiO₂, 그리고 Si/P비가 1인 경우에는 틀구조는 존재하며 부분적으로 인산화합물이 표면을 덮고 있다.

그림 11은 W3와 W4로 구성된 각 시료의 열감량 특성곡선을 나타낸 것이다. Si/P의 비가 1보다 큰 W3의 조성을 가진 시료에서 XRD분석으로 나타난 NaCl 및 CsCl의 회발이 60°C에서 900°C사이에서 이루어지고 있음을 알 수 있다.

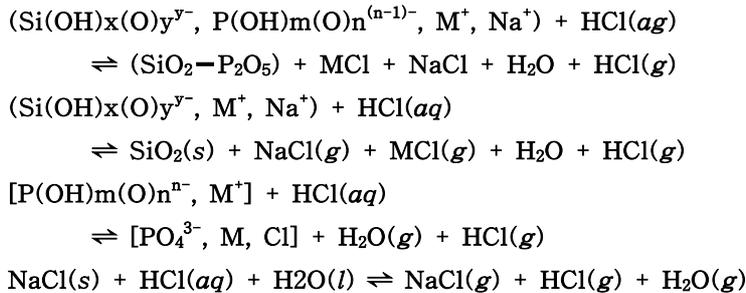
5. 결과고찰

물만을 이용하여 비교적 낮은 온도에서 쉽게 투명한 젤을 얻을 수 있으며, 다양한 폐기물에 대한 GRSS의 개념을 충족시키는 물질계로 고려될 수 있다. 휘발특성이 큰 화합물인 금속염화물을 규산과 인산으로 처리한 결과로부터, 각각의 금속원소는 다음과 같은 모식화된 반응경로를 통하여 전환이 진행되는 것으로 유추할 수 있다. ()로 표현된 것은 비정질 상을 나타낸 것이며, []로 표현된 것은 결정상을 나타낸 것이다.

(A) During drying process at 110°C,



(B) During heat treatment below 1000°C,



M은 처리되어야 하는 금속원소를 나타낸 것으로 M의 거동은 얻어진 network과 주어진 인산과의 반응 특성에 따라 달라진다. SEM의 얻어진 결과는 특정의 Si/P의 조성비에서는 SiO₂가 틀을 형성하여 각 금속에 대한 반응모듈로 기능함을 말해주며, 독특한 구조적 성질이 조절가능함을 보여주는 것이다. Si/P의 비가 적은 경우에도 열처리에 따른 양적차이로 인해 표면이 주로 인산화합물로 존재하나, 젤이 형성될 수 있다는 점에서 SiO₂ network은 반응모듈로써, 충분히 기능할 수 있다. 이러한 GRSS의 반응특성을 모식화하여 표현하면 그림 12과 같이 나타낼 수 있다.

600°C에서 900°C에서 존재할 수 있는 휘발특성은 기본 물질계에 소량의 첨가물을 이용하여 효과적으로 제어가 가능하다. 그림 13는 Ca 또는 Al을 소량 첨가하여 얻은 시료의 열적 감량특성을 나타낸 것으로 600에서 1200°C까지 감량은 거의 없는 것으로 나타났다.

6. 결론

다양한 방사성 폐기물에 대한 고화단위모델과 고화활성모델로부터, 얻어진 폐기물의 관점으로부터, 제어대상의 상대적 위치를 결정함으로써, 폐기물의 고화전처리로써 일반적 적용이 가능한 GRSS의 개념을 제안하였다. 기본물질계인 규산나트륨과 인산을 이용하여 효과적으로 투명한 젤상을 형성할 수 있으며, 사용되는 용매가 물이라는 점에서 적용성은 넓다고 판단할 수 있다. Si/P의 비는 처리되어야 하는 폐기물의 특성에 따라 조절되어야 하며, 첨가물의 이용은 Si/P의 안정성을 향상시켜줄 수 있다. GRSS를 이용한 고화전처리

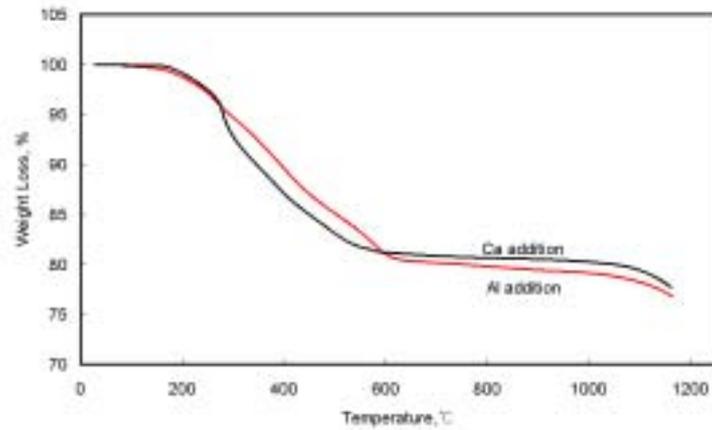


Figure 13. Thermogravimetric Analysis of xerogel with Ca or Al in GRSS system

방법의 적용은 고온고화법에 대한 공정의 안정성을 높임과 동시에 폐기물의 특성에 따른 다양한 고화체의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

참조문헌

1. Werner Lutze and Rodney C. Ewing, "Radioactive Waste Form for the Future", North Holland Physics Publishing, 1988
2. J.H. Kim and et al, "Development of Thermal Conditioning Technology for Alpha-Contaminated Waste, KAERI/RR-2134/2000