

방사성 슬러리 폐기물의 시멘트 고화 연구  
Solidification of Slurry Waste with Ordinary Portland Cement

정경환, 이동규, 김희령, 이근우, 정기정  
한국원자력연구소

요 약

연구로 1, 2호기의 운영과정에서 발생된 방사성 슬러리 함유폐액의 시멘트 고화에 대한 최적화 연구가 수행되었다. 고화시편은 모의 슬러리 폐기물, 물, 그리고 시멘트의 혼합 비율을 바꾸면서 제조하였다. 또한 고화체의 건전성 평가는 작업도 시험, 압축강도 시험, 유리수 유무 시험, 그리고 침수 시험을 수행하여 평가하였다.

실험 결과로서 모의 슬러리 폐기물, 물, 그리고 시멘트의 최적 혼합비는 0.32/0.34/0.34이다. 물에 함유된 화학종(EDTA 복합물, 저농도)이 고화체에 미치는 영향은 미미하였다.

**Abstract** - Optimum solidification for slurry waste, produced during the operation of KRR-1&2, with ordinary Portland cement was investigated. Waste form was prepared by changing the ratio of slurry waste/water/cement. Waste forms were evaluated by workability test, compressive strength test, free standing water test, and immersion test.

The experimental results showed that the optimum mixing ratio of slurry waste(dry wt)/water/cement(dry wt) was found to be 0.32/0.34/0.34. The effect of the chemical (EDTA complex, low conc.) in water on waste forms was insignificant.

# 1. 서 론

서울에 구 한국원자력연구소의 연구로 1, 2호기(TRIGA Mark-II&III)는 지난 30여년간 방사성동위원소의 생산을 통해 의료용 진단시약과 치료시약을 개발함으로써 국민건강 증진에 크게 기여를 하여왔으며, 원자력 전문인력 양성, 교육훈련 등 원자력 기술발전에도 크게 기여를 하였다. 그러나 연구용 원자로의 운영과 동위원소 생산, 그리고 연구로를 이용한 응용연구, 이와 관련한 각종 실험실 내에서의 실험활동 등은 다양한 액체폐기물의 발생을 필연적으로 동반하게 되는데, 여기에는 슬러리를 함유한 액체폐기물도 상당량 발생되어 왔다. 이에 따라 폐기물 저장탱크 내에 축적된 슬러지 함유 폐액의 효과적인 처리가 필요하게 되었다.

방사성 슬러지 고정화에는 시멘트, 아스팔트 및 폴리머를 이용한 고정화 방법 등이 있으나, 가장 일반적인 방법은 시멘트를 이용한 고정화 방법이다. 시멘트 고화 방법은 재료와 기술이 잘 알려져 있고, 다양한 형태의 폐기물에 적용가능하고, 비용이 저렴하여 경제성이 뛰어나고, 수증기 처리문제가 발생하지 않을 뿐만 아니라 최종폐기물의 구조적 강도 및 차폐효과가 뛰어난 장점들 때문에 부피감용 효과의 불리에도 불구하고 폭 넓게 사용되고 있다<sup>1)</sup>.

방사성 슬러지 폐기물은 발생원에 따라 물리·화학적 특성이 크게 다르다. 여기에는 다양한 화학종이나, 계면활성제 그리고 일부 유기물이 포함되어 있기도 하다. 시멘트의 특성은 이미 잘 알려져 있고, 건축 구조물에 시멘트가 수 십년간 사용되어 고화체에 대한 구조적인 특성도 알려져 있다. 그러나 시멘트 생산지에 따라 화학적 조성의 차이가 있어 다른 특성을 보인다<sup>2)</sup>.

따라서 시멘트를 이용한 방사성 폐기물의 고정화에 관한 연구와 고화설비의 운전경험이 많다고 해도, 특정한 방사성 슬러지 폐기물과 시멘트 혼합에 따른 고정화 공정과 최종 고화체 폐기물의 건전성을 입증할 만한 정보는 제한적일 수밖에 없다. 이러한 이유로 방사성 슬러지 폐기물의 시멘트 고정화는 폐이온 교환수지 및 증발농축 폐액의 시멘트 고정화와 함께 3대 과제중에 하나이지만, 아직까지 국내에서 특별한 연구가 수행된 적이 없다.

따라서 본 연구에서는 고화처리에 대한 적정혼합조건을 도출할 목적으로 포틀랜드 시멘트 1종을 사용하여 모의 슬러지 폐기물을 고화 실험하였다. 연구내용은 현재 연구로에서 발생된 슬러지 폐기물과 같은 성분의 모의 슬러지를 제조하여 물/시멘트의 혼합비를 변화시키면서 고화체를 제조하였으며, 고화체의 건전성 평가는 작업도, 압축강도, 유리수 유무 및 침수시험을 수행함으로써 평가하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1 포트랜드 시멘트의 특성

포트랜드 시멘트의 주성분은 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 생석회( $\text{CaO}$ ), 그리고 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )이고, 부성분은 산화 마그네슘( $\text{MgO}$ ), 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 그리고 무수황산( $\text{SO}_3$ )등으로 구성되어 있다. 이 물질들은 tricalcium silicate( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), dicalcium silicate( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), tricalcium aluminate( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), 그리고 tetracalcium aluminoferrite ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 등의 화합물로 존재한다<sup>3)</sup>.

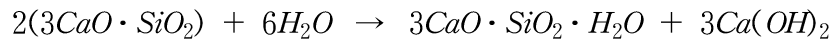
### 2.2 시멘트의 수화반응

시멘트는 여러화합물로 구성되어 있기 때문에 여러 개의 수화반응이 일어난다. 수화반응에 따른 여러 구성물의 반응생성물은 대개 각각 구성물의 수화반응 결과와 유사하다. 따라서 개개의 수화반응을 살펴보는 것이 편리하다.

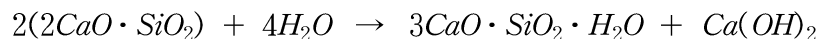
#### 1) 칼슘 실리케이트의 수화반응

칼슘 실리케이트은 물과 접촉하면 가수분해되어 칼슘 수산화물과 칼슘 실리케이트 수산화물을 생성한다.

*Tricalcium silicate*



*Dicalcium silicate*



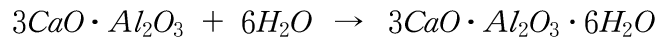
생성된 수화물은 결정체로 되지 않고 굳은 겔 상태인 다공성 고체로 된다. 칼슘 실리케이트 수화물의 화학적 조성은 변하며, 이때 변화율은 경화기간, 온도, 물/시멘트의 비 등에 따라 다르게 나타난다.

소석회( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )의 존재는 시멘트 반죽을 고알카리(pH 12.5)로 만든다. 반응식에 따르면 소석회의 생성은 Tricalcium silicate 수화반응에서 40% 그리고 Dicalcium silicate 수화반응에서 18%가 생성된다. 여러 가지 불순물에 의한 소석회 생성의 차이는 표면적의 변화를 가져오며 차후 논의할 선택적 수화반응에 영향을 준다.

#### 2) 트리칼슘 알루미나의 수화반응

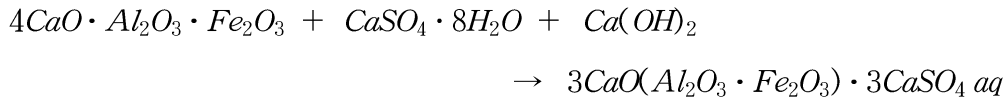
물이 과잉 존재할 때 트리칼슘 알루미나는  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ 와  $\text{C}_2\text{AH}_8$ 의 육각판형 반응 생성물이 생성된다. 이 수화물은 시간이 경과됨에 따라 삼각 결정체에 속하는 더 안정

하고 불용성인  $C_3AH_6$  수화물로 변한다.



경화가 시작되어 처음 몇 일 동안 많은 양의 열을 방출하며 또한 빠르게 강도 형성하는 데 기여한다. 이 성분 함량이 적은 시멘트는 황산염을 포함하는 물이나 토양에 잘 견딘다.

### 3) Ferrite phase



수화는 빨리 일어나나 콘크리트의 강도에는 거의 기여를 하지 않는다.

### 4) 반응특성<sup>4,5)</sup>

물과 시멘트가 혼합되면 칼슘실리케이트의 가수분해로  $Ca(OH)_2$ 의 과포화 용액이 형성된다. 소량의 silica, alumina, 그리고 산화철과 같은 금속이온과 황산염 등이 용액으로 녹아 나온다. 동시에 소석회와 ettringite 침전물과 조밀한 CSH겔이 시멘트 낱알을 둘러싸 코팅한다. 이러한 순간적인 코팅으로 다음 단계의 수화반응을 지연시켜 휴지기간이 도래한다. 즉 반죽은 가소성이 되며 최소한 1-2시간의 비활성 기간이 있어 작업을 원활히 할 수 있게 한다.

휴지기간이 경과하면 초기 응고가 일어나 CSH 코팅이 파괴되고 이에 따른 수화반응이 계속된다. 이때 코팅을 파괴시키는 힘은 겔-시멘트 계면에 용액과 바깥 용액 사이에 이온농도 차이에 의한 역삼투압에 의해서 생성된 것이다. 코팅의 파괴로 수화반응이 다시 시작되고 응고가 일어난다.

수화반응에 의한 반응생성물의 부피는 무수 시멘트의 양보다 2배 이상 된다. 결과적으로 수화반응이 진행됨으로서 반응생성물이 시멘트 낱알사이 공간을 채워준다. 이에 따라 반죽을 굳게 하는 여러 접촉점들이 생긴다. 수화반응 초기부터 한참 늦은 단계에서 수화반응 생성물의 농도가 커지고 접촉점에서 야기되는 농도로 반죽이 굳어지는 즉, 마지막 응고가 일어나고, 이로서 시멘트 낱알의 움직임을 제한한다. 경화 공정과 paste 구조의 형성에 관한 개략도가 그림 1에 나타내었다.

## 2.3 혼합비와 압축강도<sup>6)</sup>

일반적으로 시멘트 고화체의 강도는 매질의 강도, 매질과 혼합재의 결합강도, 그리고 혼합재의 특성에 따라 결정되는데 특히 압축강도가 고려될 때 시멘트반죽의 강도

가 주요인자이다. 시멘트반죽의 강도는 물/시멘트 비로서 결정된다.

Abrams는 압축강도와 물/시멘트 비의 관계를 다음과 같은 식으로 나타내었다.

$$S = A/B^x$$

여기서 S는 압축강도, x는 물/시멘트의 비, 그리고 A와 B는 재질과 시험조건에 따른 상수를 나타낸다.

Feret는 다음과 같은 식으로 압축강도와 물/시멘트 비의 관계를 나타내었다.

$$S = K [c/(c+e+a)]^2$$

여기서 K는 상수이고, c, e, a는 혼합시 시멘트, 물, 공기의 부피를 나타낸다. 이 법칙에서 압축강도는 시멘트 반죽에 포함된 시멘트 함량에 따라 크게 다르다는 것이다. 그러나 실제로 물/시멘트 비는 부피 비보다 무게 비로서 나타내는 것이 편리하다.

Inge Lyse는 물/시멘트 무게 비와 압축강도를 다음과 같은 식으로 나타내었다.

$$S = x + y(c/w)$$

여기서 x, y는 상수이다.

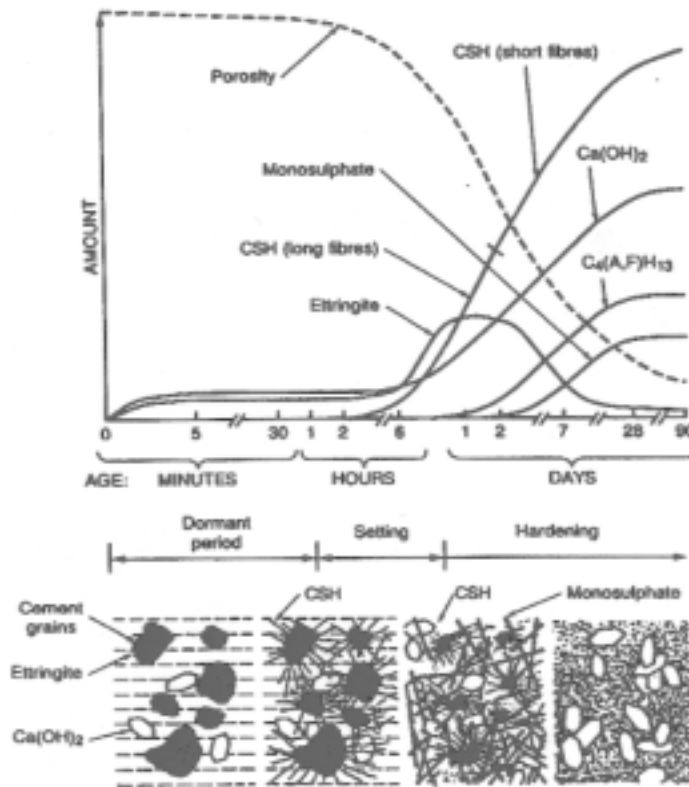


Fig. 1. Schematic description of the hydration and structure development in cement paste

## 3. 실험

### 3.1 실험 장치

실험장치는 시멘트 몰탈 제조용 혼합기(홍진정밀, HJ115), 작업도 시험을 위한 플로우 테이블(홍진정밀, HJ116), 그리고 압축강도를 측정하기 위한 압축강도 측정기(독일, Roell Korthaus Co.)이다.

### 3.2 실험 방법

방사성폐기물 고화체에 대한 건전성을 판정하는 방법으로 작업도, 압축강도, 유리수, 그리고 침수시험 등이 사용되고 있으며, 이에 대한 개략도가 Fig. 2에 나타내었고, 그 내용은 다음과 같다.

#### 1) 고화체 제조 및 양생

모의 폐기물 제조는 현재 연구로시설에 저장되어 있는 슬러리 폐기물(건조상태)을 분석한 자료(Table 1)에서 주요성분을 취하여 제조하였다.

KSL 5109(수경성 시멘트 반죽 및 몰탈의 기계적 혼합방법)에 명시된 혼합장치를 사용하였으며 반죽의 혼합방법에 따라 혼합하였다. 작업도를 만족하는 시멘트 반죽을 내경 5cm, 높이 11cm인 원통형 폴리에틸렌 몰드에 채운 후 공기와 접촉하지 않도록 비닐로 완전히 밀봉하였다. 시험 시편은 25 °C로 일정하게 유지되는 보관함에서 양생하였다.

#### 2) 작업도 시험

KSL 5111(시멘트 시험용 플로우 테이블)을 사용하여 혼합된 반죽의 퍼짐정도를 알아보는 것을 작업도 시험이라 하며 이는 시멘트 반죽의 유동성을 나타내며 혼합장치의 기계적 용이성 및 고화체의 균일성에 영향을 미친다. 시멘트 수화반응에 필요한 최소 이론적 물의 소요량은 시멘트 1g에 대하여 0.2481g이며, 그때의 작업도를 측정한 결과 19cm였다. 따라서 본 실험에서는 여유를 두어 21cm를 작업도 한계치로 설정하였다.

#### 3) 압축강도 시험

28일 밀봉상태로 경화된 시편을 몰드에서 제거하여 diamond wafering blade로 크기 5cm(D) × 10cm(H)로 양 단면이 수평이 되도록 절단한 후 절단표면을 연마하였으며, 압축강도 측정기를 사용하여 KSF 2405(콘크리트의 압축강도 시험방법)에 따라

일정 재하속도  $3\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 로 압축강도 시험을 하였다.

압축강도 시험결과에 대한 제한치는 실제 처분장으로 부터 받는 수직하중에 따라 결정된다. 본 실험에서는 시멘트의 고유물성을 고려하여 결정된 미국의 시멘트 고화체의 안정성에 기술된  $34\text{kgf}/\text{cm}^2(500 \text{ psi})$ 를 제한치로 설정하였다.<sup>7)</sup>

Table 1. Chemical analysis of sample

Chemical element	Si	Ca	Al	Zn	Ti	Fe	Mg	P	Na	K	S
Weight (%)	17.4	10.7	3.7	9.2	0.6	37.8	1.4	1.9	7.1	0.6	9.6

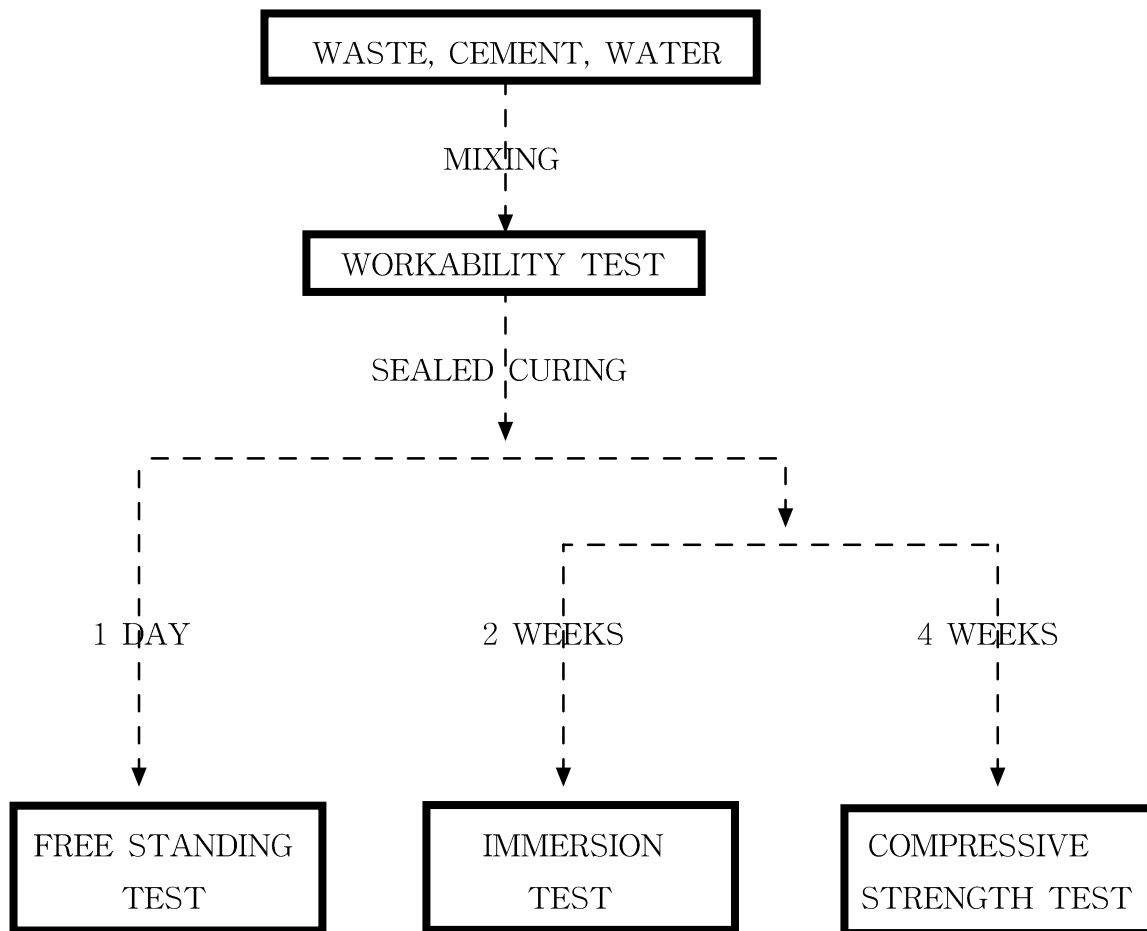


Fig. 2. Experimental schedule on different compound ratio

#### 4) 유리수 시험

시멘트와 물의 혼합으로 휴지기간이 지나면 경화반응이 일어나는데 이때 물이 반응에 참여한다. 그런데 물의 양이 증가함에 따라 반응에 참여하고 남는 유리수가 생성되는데 이 유리수 발생으로 고화체 폐기물을 취급중일 때나, 임시저장과 처분 후 방사성 핵종의 유출가능성을 증가시킨다.<sup>8)</sup>

밀봉된 시편을 1일 및 14일 경과 후 상부표면에 유리수 유무를 조사하였으며 또한 압축강도 측정시 가압에 따른 시편의 유리수 유출 유무를 육안으로 관찰하였다.

#### 5) 침수시험

14일간 밀봉된 시편을 물드에서 제거하여 탈염수에 완전히 침수시켜 14일 동안 관찰하였다. 이때 시편의 균열, 팽윤, 파쇄와 같은 물리적 외형변화를 관찰하였다. 이와 같은 물리적 외형변화는 고화체의 침출율을 높일 수 있다. 따라서 외형변화가 관찰되는 결함시편은 배제시켰다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 모의 폐기물(건조 슬러리)이 고화체 특성에 미치는 영향

시멘트, 물, 그리고 모의 폐기물을 혼합하게 되면 칼슘 실리케이트화합물은 물과 접촉하여 소석회를 생성하고 생성된 소석회는 모의 폐기물과 반응하게 된다. 이때 과량의 모의 폐기물이 존재하게 되면 반응에 참여하지 못하는 모의 폐기물은 물론이고 강도에 중요한 영향을 주는 트리칼슘 알루미늄의 수화반응도 일부만 일어나게 된다.

#### 1) 작업도 시험

작업도 시험은 일차적으로 몰탈의 제조에 단일 혼합체를 얻을 수 있는가를 판단할 수 있고, 이에 따른 물리적인 문제가 발생이 안되는 적정혼합비를 얻을 수 있다. 작업도 한계는 시멘트-물의 혼합 정도에 따라 모의 폐기물은 0 ~ 42 wt% 범위로 나타났다.

#### 2) 유리수 시험

유리수 발생한계는 시편제조 후 24시간 및 2주 후의 잔존 유리수 존재 유무로 최대 물의 양을 구하였다. 보통 시멘트의 경우 시멘트 경화반응에서 휴지기간을 지나 응고기간 마지막 단계(final setting time)까지 10시간 정도이기 때문에 24시간 경과하면 반응에 필요한 물의 대부분을 소모했으리라 판단이 된다. 24시간 유리수 발생한계



는 25 ~ 52 wt% 범위 내에서 시멘트-모의 폐기물의 조성비에 따라 결정됨을 알 수 있었다.

### 3) 침수시험

유리수가 발생하지 않는 고화체를 침수 시험한 결과 시편의 균열, 팽윤이나 파쇄 등의 물리적 변화가 없었다. 이의 결과로서 모의 폐기물에 의한 팽창이 없는 것으로 판단된다.

### 4) 압축강도 시험

각각의 시멘트, 물, 그리고 모의 폐기물의 혼합비에 따른 압축강도 시험 결과는 모의 폐기물과 시멘트의 양이 적을수록 그리고 이에 반하여 시멘트의 양이 많을수록 압축강도가 크게 나타남을 알 수 있었다.

압축강도 제한 값인  $34\text{kgf/cm}^2$  (500 psi) 이상의 범위에 들어가는 적정 혼합비율을 관찰하면 물과 모의 폐기물의 혼합 정도에 따라 시멘트의 양이 32 ~ 72 wt% 의 범위를 나타내었다. 물론 모의 폐기물의 양이 증가함에 따라 이 범위는 좁아지게 된다.

## 4.2 폐액에 포함된 화학제가 고화체의 특성에 미치는 영향

방사성 슬러지 폐기물은 발생원에 따라 물리·화학적 특성이 크게 다르다. 여기에는 다양한 화학종이나, 계면활성제 그리고 일부 유기물이 포함되어 있기도 하다. 폐액에 포함된 화학제와 시멘트의 반응은 소석회와 반응함으로서 화학제의 농도가 고화체의 특성에 영향을 주게된다.

물에 EDTA complex의 농도 변화가 모의 폐기물/시멘트 고화체 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. EDTA complex의 농도를 2 ~ 10 wt%로 변화를 주었을 때 고화체의 특성 변화는 모의 폐기물의 농도가 32 wt% 일 때까지 압축강도 등의 특성에 영향을 주지 못하였으나, 그 이상의 농도와 EDTA complex의 농도가 증가할수록 범위가 축소되는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 시멘트와 혼합될 때 시멘트 수화반응을 통해 생성된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 경쟁적으로 모의 폐기물과 EDTA complex가 반응을 하기 때문이다. 따라서 모의 폐기물의 절대량이 적거나 EDTA complex의 농도가 낮을 때는 고화체의 특성 변화를 관찰할 수 없었다.

## 5. 결 론

모의 폐기물(건조 슬러리)이 고화체 특성에 미치는 영향과 물에 화학제가 포함되었을 때의 고화체 특성변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 작업도 실험결과에 의하면 작업도 한계는 시멘트-물의 혼합 정도에 따라 모의 폐기물은 0 ~ 42 wt% 범위로 나타났으며, 저농도의 화학제 영향은 무시할 정도였다.
- 2) 유리수 한계는 부분적으로 관찰되었으며, 이는 압축강도 제한치 이하에서 나타났다.
- 3) 침수시험 결과 작업도 및 유리수 유무 시험에 통과된 모든 시편에 대해 물리적 외형변화는 관찰되지 않았다.
- 4) 압축강도시험에서는 제한 값인 34kgf/cm<sup>2</sup>(500 psi) 이상의 범위에 들어가는 적정 혼합비율은 물과 모의 폐기물의 혼합 정도에 따라 시멘트의 양이 32 ~ 72 wt% 의 범위를 나타내었다. EDTA complex의 농도가 클 때 일부 압축강도의 약화가 나타났으나 10wt% 이하에서는 무시할 정도였다.
- 5) 모의 폐기물/폐액/시멘트의 적정 혼합비율은 32/34/34로서 고화체의 건전성을 확보하면서 폐기물이 최대로 포함되는 비율로 결정하였다.

## 후 기

본 연구는 한국원자력연구소 기관고유사업의 일환으로 수행한 것입니다.

## 참 고 문 헌

1. IAEA, Improved cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes, Safety Series No. 350, IAEA, Vienna (1993)
2. IAEA, Options for the treatment and solidification of organic radioactive wastes, Safety Series No. 294, IAEA, Vienna (1989)
3. LEA, F.M., The chemistry of cement and concrete, CHEMICAL PUBLISHING COMPANY, INC., (1971)
4. SOROKA, I., Portland cement paste and concrete, CHEMICAL PUBLISHING COMPANY, INC., (1980)

5. STEIN,J.A., Some characteristics of the hydration of  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  in the presence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , silicate Ind., 28, No.3 (1965)
6. ABRAMS, D.A., Design of concrete mixtures, Bulletin No.1, Structure of materials research Lab., Lewis Insitute, Chicago (1981)
7. NRC, Waste form technical position, Revision 1 (1991)
8. IAEC, Safety Series No. 71, IAEA, Vienna (1985)