2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

파라핀 고화체 포장용기의 관통구멍에 따른 침출특성

Leaching Characteristics of Paraffin Waste Package with Pinhole

김주열, 정창현
서울대학교
서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

박주완, 김창락
한국전력공사 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

파라핀 고화체 포장용기의 외벽에 생길 수 있는 관통구멍이 방사성 핵종의 침출에 미치는 영향을 관찰하였다. 단일 관통구멍의 경우, 관통구멍의 지름이 증가할수록 침출량과 누적침출분율도 증가하는 경향을 가지나 구멍의 크기나 면적에 정비례하지는 않았다. 관통구멍의 총면적이 일정한 경우에는 관통구멍의 크기가 작고 개수가 많을수록 침출량이 증가하는 경향을 가져 여러 개의 작은 구멍들이 내침출성 측면에서 불리함을 확인할 수 있었다. 또한 관통구멍의 크기가 일정한 경우에도 침출량이 관통구멍의 개수에 정비례하지 않았다. 시험결과를 해석하기 위해 확산지배용해반응에 근거한 수축핵모델을 유도하였으며 기존의 확산모델과 비교하였다.

Abstract

An Effect of pinhole(perforation or pit penetration) that might be formed outside the package on the nuclide leaching from paraffin waste form was investigated. In case of single pinhole, the leached mass and cumulative fraction leached(CFL) increased with the larger diameter of pinhole, but they were not in direct proportion to the size or area of pinhole. If the total area of multiple pinholes was fixed, the leached mass showed a tendency to increase as each size was smaller and the number was more. It was also found that the leached mass was not in direct proportion to the number of pinhole in case of constant size. In order to analyze the test results, the shrinking core model(SCM) was derived from the diffusion-controlled dissolution reaction and compared with previous diffusion model.

1. 서론

파라핀 고화체가 향후 중,저준위 방사성 폐기물 처분시설에 처분될 경우 처분 후 초기에는 고화체 포장용기가 방사성 핵종의 외부 누출을 막는 최종적인 인공방벽의 기능을 할 것이다. 본 논문에서는 파라핀 고화체 포장용기의 외벽에 생긴 관통구멍(pinhole, perforation, pit penetration)이 방사성 핵종의 침출에 미치는 영향을 관찰하였다. 관통구멍의 크기와 개수에 따라 시편의 종류를 결정하였고 포장용기의 재질이나 관통구멍이 생기는 여러 가지 메커니즘(제조과정의 불량, 화학적인 부식작용 등)은 고려하지 않았다. 코발트, 스트론튬, 세슘을 포함하는 붕산분말과 파라핀의 혼합비율이 78:22(%)이고 지름과 높이가 각각 5cm, 10cm 인 실린더형의 모의 고화체를 두께가 2mm 되는 PVC 몰드에 담아 제작하였다. 포장용기의 관통구멍을 모의하기 위해 혼합물을 PVC 몰드에 담기 전에 몰드의 옆면에 지름이 각각 2mm, 5mm, 10mm 인 작은 구멍을 드릴로 뚫었다. 또한 관통구멍의 면적이나 개수가 침출율에 미치는 영향을 관찰하기 위해 표 1 과 같이 6 가지 경우에 대한 시편을 침출시험에 사용하였다. CASE-3 과 CASE-4 그리고 CASE-5 는 관통구멍의 총면적이 모두 동일한 경우이다. 침출시험은 ANSI/ANS-16.1 법으로 수행되었다. [1]

표 1. 포장용기 관통구멍을 통한 침출시험에 사용된 시편의 종류

	관통구멍의 지름	관통구멍의 개수
CASE-1	2 mm	1 개
CASE-2	5 mm	1 개
CASE-3	10 mm	1 개
CASE-4	5 mm	4 개
CASE-5	2 mm	25 개
CASE-6	2 mm	50 개

2. 침출 모델

포장용기 관통구멍에서의 침출모델은 일찍이 Rae 와 Chambré 등이 널리 연구하였다.[2,3] 폐기물 고화체가 포장용기의 단일 관통구멍만을 통해 외부의 다공성 매질과 직접 접촉되어 있을 때 이 구멍을 통한 질량전달율은 다음 식과 같이 표현된다.

$$F(t) = DC_o r_o S(t) \quad (1)$$

여기서, D 는 다공성 매질의 유효확산계수이고 C_o 는 고화체내 핵종의 포화농도이며, r_o 는 관통구멍의 반지름이고 $S(t)$ 는 시간 의존적인 shape factor 이다. 원형의 구멍일 경우, $S(t)$ 는 다음 식과 같이 근사된다.

$$S(t) \sim 4\left[1+2r_o\left(\frac{R}{pDt}\right)^{1/2}\right] \quad (2)$$

여기서, $R=1+\frac{1-e}{e}rK_d$ 는 다공성 매질에서의 핵종의 지연인자이고 r 는 매질의 밀도, e 은 매질의 공극, K_d 는 매질에서의 핵종의 분포계수이다. 따라서 정상상태 질량전달율(F)은 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$F = 4DC_o r_o \quad (3)$$

만약 다공성 매질의 유효확산계수가 무시할 수 없을 정도로 상당히 큰 값일 경우(물에서 10^{-5} cm^2/sec), 시간에 따른 질량전달율은 다음 식과 같이 쓸 수 있다.

$$F(t) = 4\frac{D_i D_o}{D_i + D_o} C_o r_o \left[1+2r_o\left(\frac{R}{pD_o t}\right)^{1/2}\right] \quad (4)$$

이 식을 시간에 대해 적분하면 총침출량(M_t)이 구해진다.

$$M_t = \int_0^t F(t)dt = 4\frac{D_i D_o}{D_i + D_o} C_o r_o \left[t+4r_o\left(\frac{Rt}{pD_o}\right)^{1/2}\right] \quad (5)$$

여기서, D_i 와 D_o 는 각각 고화체와 다공성 매질의 유효확산계수이다.

파라핀 고화체의 침출 메커니즘은 단순히 확산이라기보다는 확산지배용해반응에 근거한 수축핵모델로 표현될 수 있으므로[4,5,6] 포장용기 관통구멍에서의 침출모델을 확산지배용해반응을 이용하여 유도하기 위해 그림 1 과 같은 모형도를 가정하였다. 반응경계면에서의 용해율 $\dot{m}_1$ 은 다음과 같이 표현된다.

$$\dot{m}_1 = q_o\left(2pr^2\right)\frac{dr}{dt} \quad (6)$$

여기서, q_o 는 고화체내 핵종의 농도이고 r 은 반구 모양의 반응경계면의 반지름이다. 반응생성층에서의 확산율 $\dot{m}_2$ 은 아래와 같은 확산방정식으로부터 구해진다.

$$\frac{d}{dr'}\left(r'^2\frac{dC}{dr'}\right)=0 \qquad \left(r_o < r' < r\right)$$

$$C = C_o \qquad at \quad r' = r \quad (7)$$

$$C = 0 \qquad at \quad r' = r_o$$

$$\dot{m}_2 = \left(2pD_p eC_o\right)\frac{rr_o}{r-r_o} \quad (8)$$

준정상상태에서 용해율과 확산율은 같으므로 다음과 같은 수축핵모델이 구해진다.

$$\frac{r_o^2}{6} + r^2\left(\frac{r}{3r_o} - \frac{1}{2}\right) = D_p e \frac{C_o}{q_o} t \qquad (9)$$

침출량 M_t은 $M_t = q_o\left(\frac{2}{3}pr^3\right)$으로 주어지고 $r^2 = \left(\frac{3M_t}{2pq_o}\right)^{2/3}$을 윗 식에 대입하여 정리하면 수축핵모델에 의한 침출 예측모델이 유도된다.

$$\frac{r_o^2}{6} + \frac{M_t}{2pr_o q_o} - \frac{1}{2}\left(\frac{3M_t}{2pq_o}\right)^{2/3} = D_p e \frac{C_o}{q_o} t \qquad (10)$$

3. 결과 및 토의

그림 2~그림 5는 90일 침출시험 후 침출수로 빠져나온 붕산과 코발트의 침출량과 누적침출분율을 측정한 것이다. 단일 관통구멍의 경우(CASE-1, CASE-2, CASE-3), 관통구멍의 지름이 증가할수록 침출량과 누적침출분율은 증가하는 경향을 가지나 구멍의 크기나 면적에 정비례하지는 않는 것을 알 수 있다. 관통구멍의 총면적이 일정한 경우(CASE-3, CASE-4, CASE-5)에는 관통구멍의 크기가 작고 개수가 많을수록 침출량과 누적침출분율은 증가하는 경향을 가져 여러 개의 작은 구멍들이 내침출성 측면에서 불리함을 확인할 수 있다. 그리고 관통구멍의 크기가 일정한 CASE-1, CASE-5, CASE-6의 경우, 구멍의 개수가 증가할수록 침출량과 누적침출분율도 따라서 증가하나 개수에 정비례하지 않는 결과를 보이고 있다. CASE-5와 CASE-6의 각각의 구멍들이 서로간에 영향을 미치지 않는 독립적임에도 불구하고 침출량과 누적침출분율이 개수에 정비례하지 않는 이유는 PVC 몰드 내벽과 고화체 사이에 간극(gap)이 존재하여 침출시험 초기에 침출수가 이 틈새를 채우고 침출반응이 고화체 전 표면에서 진행되었기 때문이다. 고화체 표면과 저장용기 사이에 생기는 간극은 고화체내 파라핀의 큰 수축율(액체상에서 고체상으로 변할 때 20% 정도)에 기인한다. 파라핀 고화체 전면 침출시험의 경우[4,5,6] 90일 후 붕산과 코발트의 누적침출분율 차이는 약 5% 정도인데 반해 포장용기 관통구멍을 통한 침출시험에서는 90일 후 붕산과 코발트의 누적침출분율 차이가 약 20% 정도로 크게 벌이지는 이유도 고화체와 저장용기 사이의 간극으로 설명할 수 있다. 즉, 물로 채워진 이 간극에서 붕산의 침출은 붕산의 용해도(0.05 g/cm^3)에 의해 제한되지만 코발트의 침출은 고화체내 코발트의 핵종 농도가 코발트의 용해도(20℃에서 0.335 g/cm^3)에 비해 무척이나 낮아 침출반응시 용해도 제한을 전혀 받지 않기 때문이다.

식 (5)를 이용하여 표 1에 나타난 각각의 시편들에 대해 붕산과 코발트의 침출량을 예측하면 그림 6, 그림 7과 같다. 이들 그래프에서 D_i는 전면침출시험에서 얻은 붕산과 코발트의 유효확산계수 값인 1.61×10^{-6} cm^2/sec와 5.71×10^{-8} cm^2/sec을 이용하였다. 그리고 붕산의 경우 C_o는 붕산의 용해도이며 코발트의 경우 C_o는 고화체내 핵종의 농도(대략 5.9×10^{-4} g/cm^3)이다. 외부 물질이 물일 경우 지연인자는 1이다. 그림 2와 그림 6, 그림 4와 그림 7

을 서로 비교해 보면, 위의 확산모델을 이용하여 예측한 붕산과 코발트의 침출량이 실험 데이터보다 상당히 낮은 값임을 알 수 있다. 이는 파라핀 고화체의 침출반응이 단순히 확산보다는 침출율이 높은 확산지배용해반응에 의해 일어나기 때문이다.

그림 8과 그림 9는 확산지배용해반응에 근거한 수축핵모델을 이용하여 붕산과 코발트의 침출량을 예측한 그림이다. 그림 6, 그림 7의 확산모델보다 침출율이 훨씬 더 높음을 확인할 수 있으나 그림 2, 그림 4와 비교해 볼 때 측정치보다 낮은 값을 예측하였다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 고화체와 저장용기 사이의 간극이 실제 침출율에 영향을 미치기 때문이다. 또한 저장용기의 두께가 유한한 크기일 때 관통구멍을 통한 침출율은 관통구멍의 크기가 아니라 관통구멍의 면적에 비례함이 밝혀져 있다. 앞으로 저장용기의 두께와 간극을 고려한 더 정확한 모델개발이 필요하리라 판단된다.

4. 결론

파라핀 포장용기의 관통구멍에 따른 침출특성을 분석하였다. 관통구멍의 총면적이 일정한 경우에는 여러 개의 작은 구멍들일수록 침출량이 증가하는 경향을 보였다. 확산지배용해반응에 근거한 수축핵모델이 기존의 확산모델보다 실험결과를 더 명확히 설명해 주었다. 그러나 고화체와 저장용기 사이에 존재하는 간극이 침출율에 크게 영향을 미쳐 실험결과와 침출예측모델 간에 차이를 보였다. 저장용기의 두께와 간극을 고려한 모델개발의 필요성이 밝혀졌다.

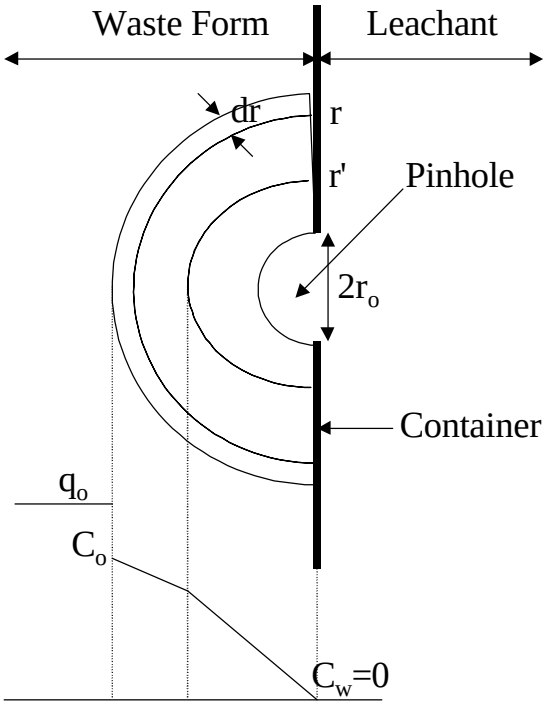

그림 1. 수축핵모델을 이용한 관통구멍 침출모델 모형도

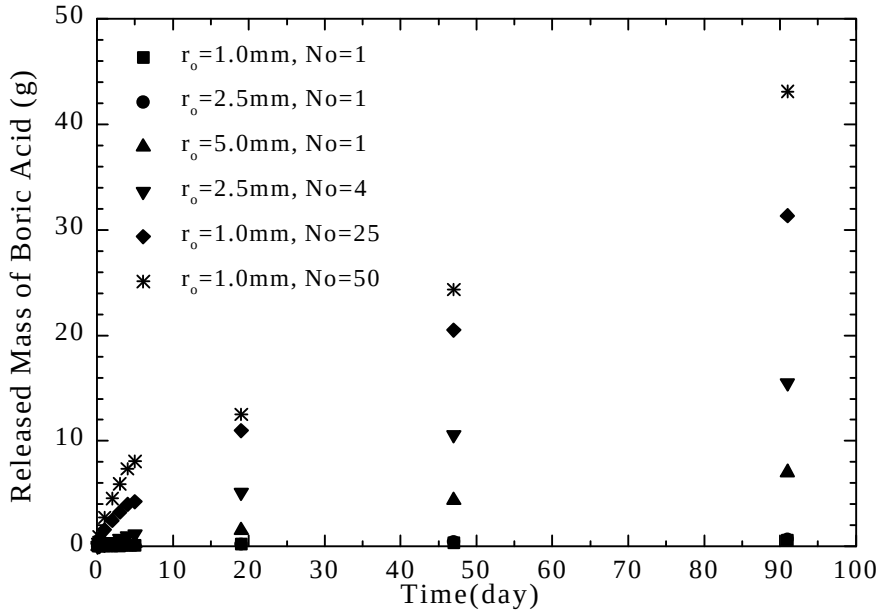

그림 2. 관통구멍의 크기와 개수에 따른 붕산의 침출량

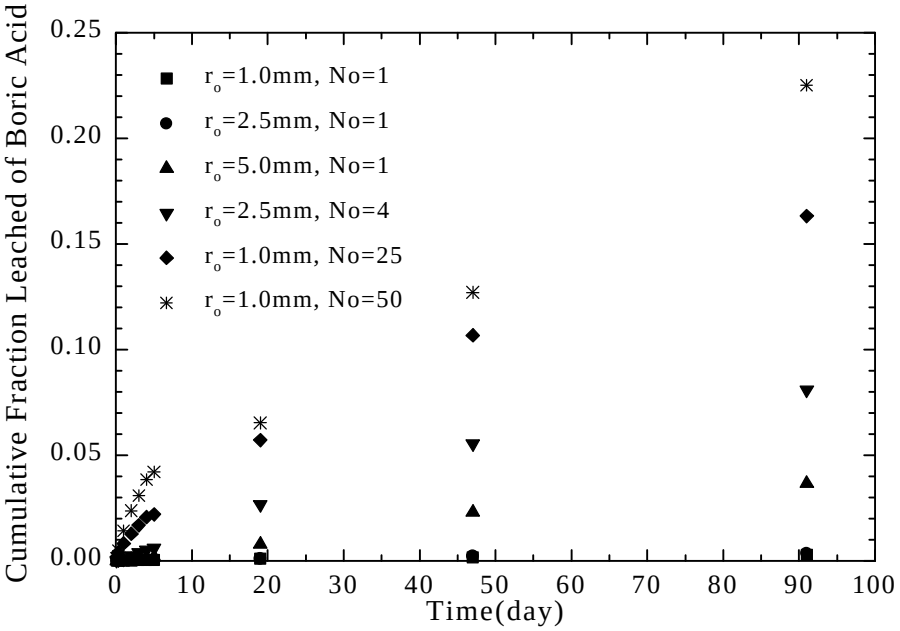

그림 3. 관통구멍의 크기와 개수에 따른 붕산의 누적침출분율

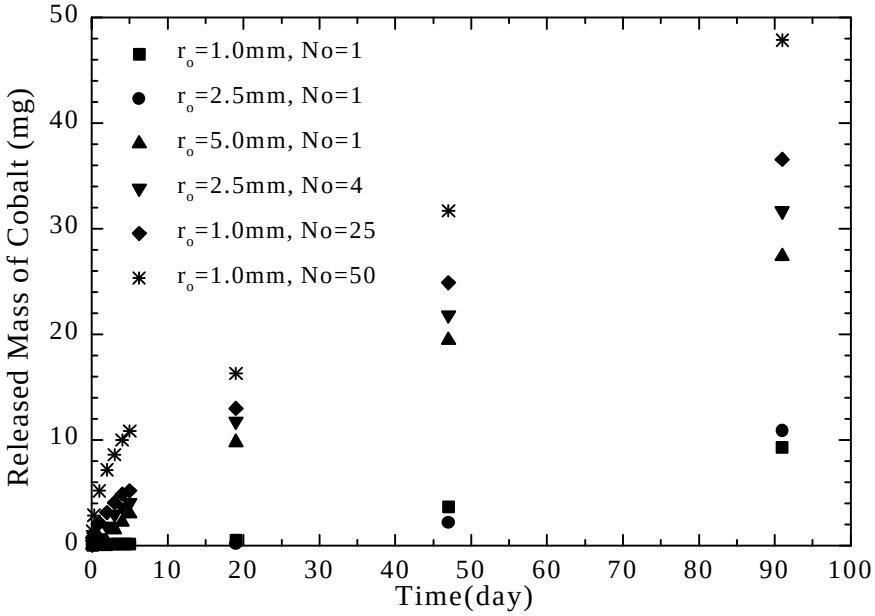

그림 4. 관통구멍의 크기와 개수에 따른 코발트의 침출량

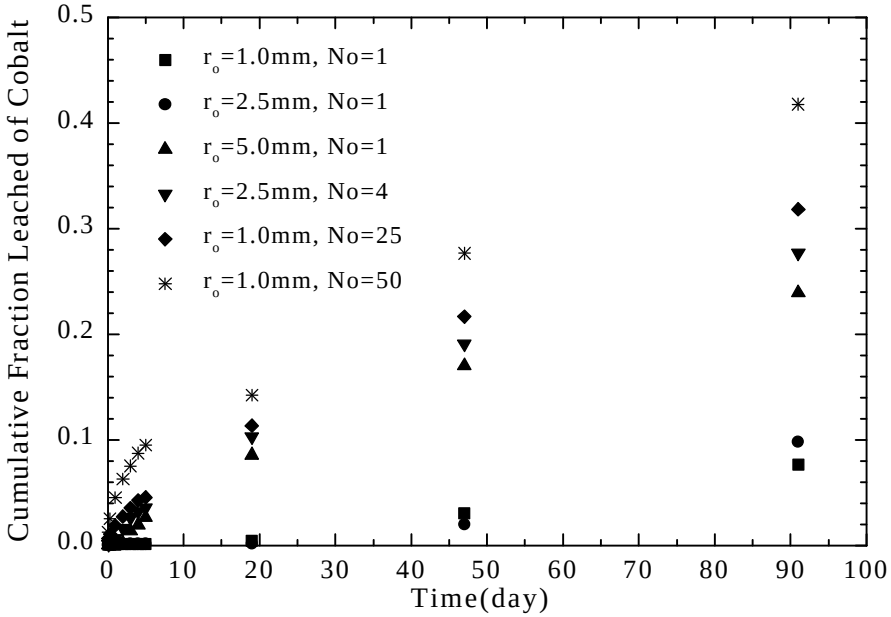

그림 5. 관통구멍의 크기와 개수에 따른 코발트의 누적침출분율

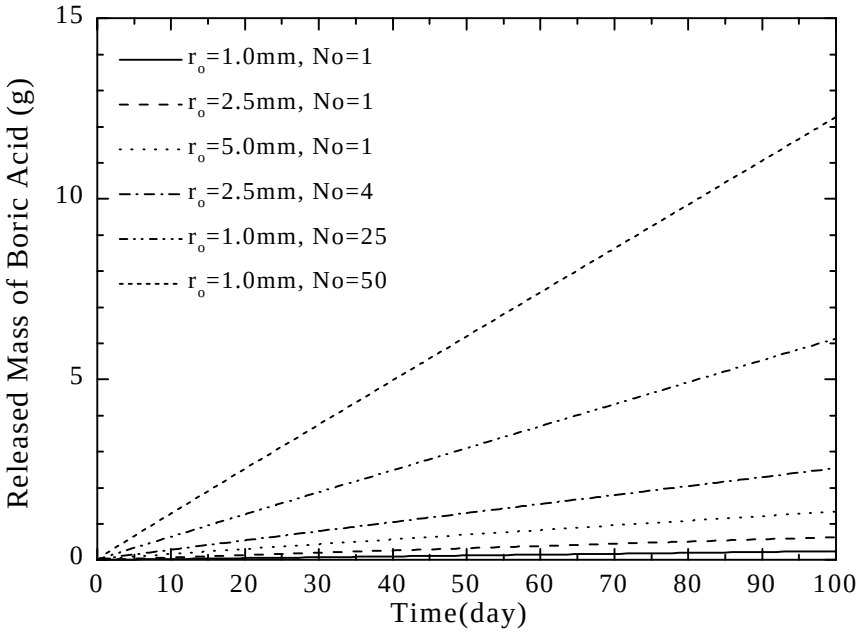

그림 6. 확산모델에 의한 붕산의 침출량 예측

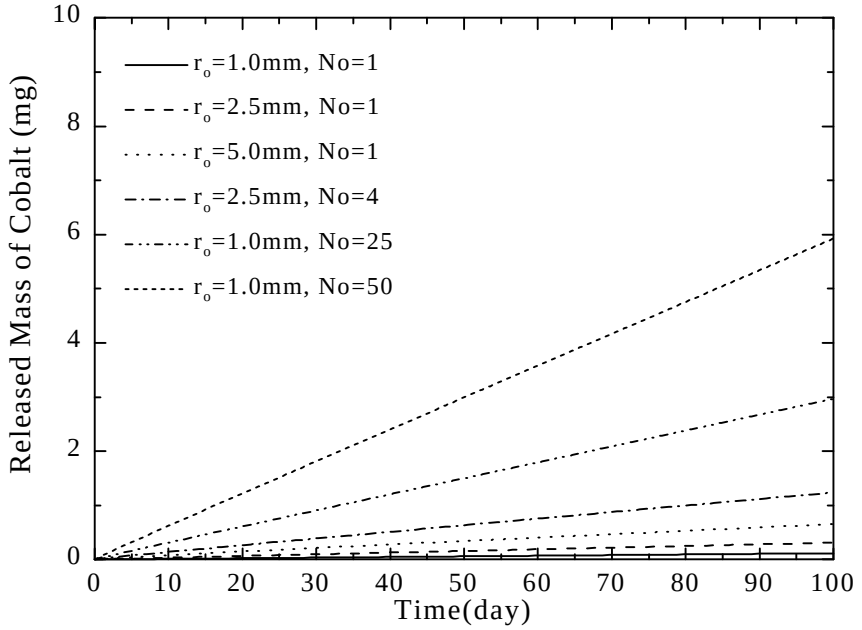

그림 7. 확산모델에 의한 코발트의 침출량 예측

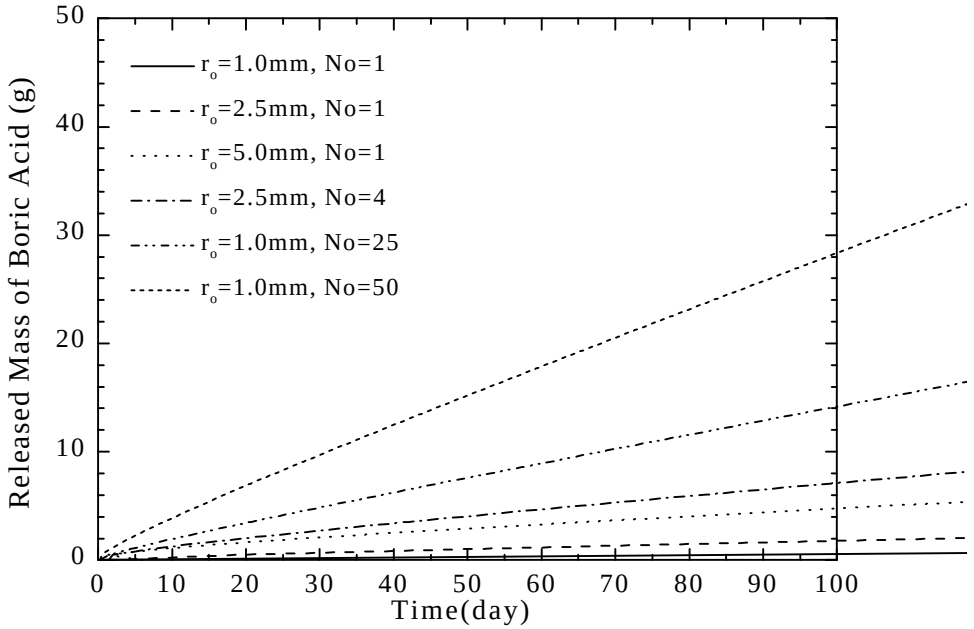

그림 8. 수축핵모델에 의한 붕산의 침출량 예측

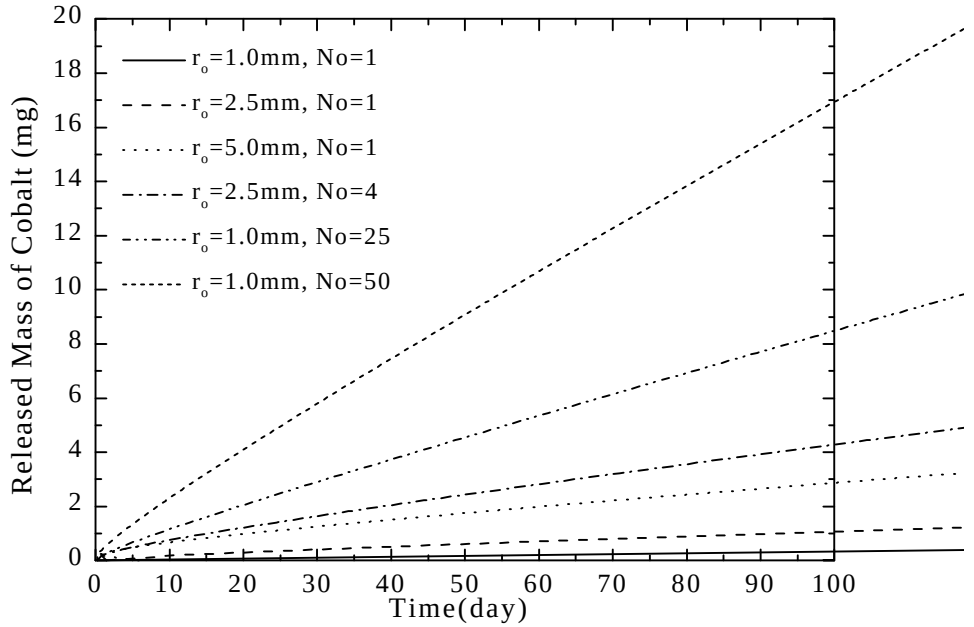

그림 9. 수축핵모델에 의한 코발트의 침출량 예측

참고문헌

1. American Nuclear Society, “Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure,” ANSI/ANS-16.1-1986, 1986.
2. J. Rae, “Leaks from circular holes in intermediate-level waste canisters,” AERE-R.11631, United Kingdom Atomic Energy Authority, 1985.
3. P. L. Chambré, W. W.-L. Lee, C. L. Kim, and T. H. Pigford, “Steady-state and transient radionuclide transport through penetrations in nuclear waste containers,” LBL-21806, Lawrence Berkeley Laboratory, 1986.
4. Ju Youl Kim, Chang Lak Kim, and Chang Hyun Chung, “Leaching characteristics of paraffin waste forms generated from Korean nuclear power plants,” Waste Management, Vol. 21, pp. 325-333, 2001.
5. Ju Youl Kim, Chang Hyun Chung, and Chang Lak Kim, “Leaching behavior of boric acid and cobalt from paraffin waste forms,” Progress in Nuclear Energy, Vol. 37, No. 1-4, pp. 393-397, 2000.
6. Ju Youl Kim, Chang Hyun Chung, Heui Joo Choi, and Chang Lak Kim, “A Study on leaching characteristics of paraffin waste form including boric acid”, Journal of the Korean Nuclear Society, Vol. 32, No. 1, pp. 10-16, 2000.