

붕산을 함유한 파라핀 고화체의 침출특성에 관한 연구

A Study on Leaching Characteristics of Paraffin Waste Form
Including Boric Acid

김주열*, 정창현
서울대학교

서울특별시 관악구 신림동 산56-1

최희주, 김창락

한국전력공사 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

국내의 원전에서 발생하는 파라핀 고화체의 침출 특성 평가를 위해 예비시험을 수행하였다. 이를 위해 우선 파라핀과 붕산의 혼합비율을 달리한 모의 고화체를 제조한 다음 압축강도를 측정하였고, 코발트를 함유한 시편을 가지고 ANSI/ANS-16.1 침출시험 절차에 따라 90일 침출시험을 실시하였다. 파라핀 고화체의 내수성 시험을 병행하여 90일이 경과한 후에 무게변화를 관찰하였다. 실험 결과 국내 원전의 농축폐액 건조설비(CWDS)에 적용하고 있는 붕산과 파라핀의 혼합 무게비가 78/22인 고화체의 경우 압축강도는 4.53 MPa (666 psi)로 나타났으며, 코발트의 침출지수는 8.1이었다. 90일 침수시험 후 고화체의 무게가 31.7 % 감소하여 고화체의 비중(0.87)이 물보다 작은 결과를 보였다.

Abstract

Pretest was performed to investigate the leaching characteristics of paraffin waste form which had been recently generated in large quantities at domestic nuclear power plants. At first, mock waste forms whose compositions are different in mixing ratio of paraffin and boric acid were prepared. Their compressive strengths were measured and ninety day's leach test of specimen including Cobalt was carried out according to ANSI/ANS-16.1 test procedure. Also, water immersion test was kept pace with leach test and the weight change of specimen was observed after ninety days. The compressive strength of waste form was 4.53 MPa (666 psi) in case that mixing ratio(%) of boric acid and paraffin was 78/22, which was adopted in concentrate waste drying system(CWDS) of internal nuclear power plants. Leachability index of Cobalt was 8.1. The specific gravity of waste form exhibited 0.87 which was less than that of water because the weight loss of 31.7 % occurred after the water immersion test of ninety days.

* 한국전력공사 원자력환경기술원 위촉연구원

1. 서론

원자력발전소를 운전하는 과정에서 발생하는 중·저준위 방사성 폐기물은 다양한 방법으로 고화 처리될 수 있다. 현재 액체 폐기물을 처리하는 방법으로는 여과법, 이온교환수지법, 증발처리법 등이 있는데 특히 증발처리 후 남은 농축폐액은 시멘트, 아스팔트, 플라스틱과 같은 고화매질을 사용하여 고화처리한 후 드럼용기에 충전, 포장하고 있다. 폐기물 내에 함유된 방사성 핵종은 고화매질과 함께 고정화 또는 안정화되어 처분되므로 오랜 기간동안 인간 생활권과 격리되어 보관된다. 그러나 만약 처분장의 여러 인공방벽이 제 기능을 다하지 못하고 지하수가 처분장에 유입되어 방사성 폐기물과 직접 접촉하는 경우에 고화된 폐기물 내에 포함된 방사성 핵종은 침출되어 외부로 유출될 수 있다. 원자력발전소를 보유한 여러 국가들은 처분장의 장기적 안전성 확보를 위해서 처분장에 처분되는 방사성 폐기물 고화체에 여러 수용기준을 마련하고 있으며, 여기에는 유리수 함유량, 압축강도와 같은 기계적 강도, 열적 안정성, 침출, 부식과 같은 화학적 특성, 고화체 분해시 발생하는 개스와 관련한 생물학적 특성, 방사선적 특성 등이 포함된다.

최근 국내의 원자력발전소에서는 농축폐액 건조설비(CWDS)를 이용하여 액체 폐기물을 파라핀 고화처리하고 있는데, 파라핀 고화체에 대한 침출 특성 평가는 거의 수행된 적이 없다. 본 연구에서는 국내의 원자력발전소에서 발생하는 붕산 농축폐액을 함유한 파라핀 고화체의 침출 특성 시험을 수행하였다. 시험에 사용된 고화체의 건전성을 확인하기 위해서 압축강도시험과 침수시험을 병행하였다.

2. 실험 방법 및 수행

2.1 실험 재료

모의 파라핀 고화체는 영광 원자력발전소에서 사용하고 있는 파라핀 왁스와 붕산을 이용하여 제조되었다. 이 파라핀 왁스는 미국의 UNICAL사에서 생산하는 제품명이 Aristowax인 고 정제 왁스이다. 파라핀 왁스의 비중은 0.933이고, 72℃ 이상의 온도에서 녹기 시작하며 온도 상승에 따라 점도가 낮은 액체가 된다. 파라핀 왁스는 물에 불용성이며, 열을 가하지 않고도 일정한 압력 하에서 변형이 일어나는 열가소성 수지의 특성을 가지고 있다. 파라핀은 붕산과 화학적 결합을 하지 않고 단지 혼합상태로 존재하며, 고화체 내에서 붕산과 방사성 핵종에 대해 접합재 역할을 한다. 실험에 사용된 붕산(H_3BO_3)은 비중이 1.44로서 파라핀과 비중 차이가 있지만 혼합비율을 잘 조정하면 고화체 제조시 발생하는 층분리 현상을 피할 수 있다. 붕산의 녹는점과 끓는점은 각각 171℃, 359℃이다.

2.2 시편의 제조

가열판 위의 비이커에서 파라핀을 녹인 후 붕산과 혼합하였다. 혼합온도는 120~140℃로 유지하였고, 혼합기의 교반속도는 600 r.p.m 이었다. 15분 동안 혼합시킨 후 실린더 형태의 PVC몰드

에 혼합물을 담아 실온에서 1주일간 경화시킨 후, 몰드를 제거하고 지름이 5 cm, 높이가 10 cm 인 시편을 제조하였다. 균질의 고화체를 만들기 위해서는 봉산과 파라핀의 혼합무게비가 중요하다. 봉산에 비해 파라핀의 양이 너무 적으면 혼합물의 유동성이 떨어져 시편 제조가 어렵고, 봉산에 비해 파라핀의 양이 일정한 혼합비를 초과하면 봉산과 파라핀의 비중 차이에 의해 층분리 현상이 일어난다. 본 연구에서는 봉산과 파라핀의 혼합무게비(%)를 각각 85/15, 80/20, 79/21, 78/22, 77/23, 76/24, 75/25, 70/30으로 하여 시편을 제조하였다. 파라핀의 함량비가 15%인 경우는 혼합물의 유동성이 낮아 시약수저로 다지면서 몰드에 담았고 파라핀의 함량비가 25% 이상인 경우는 시편의 상층부에 약간의 층분리가 일어났다.

2.3 압축강도 시험

제조된 고화체의 건전성을 확인하기 위한 압축강도 시험은 시편 제작일로부터 대략 1주일의 경화시간이 지난 후에 수행하였다. 파라핀과 봉산의 혼합비를 달리한 각 조건하에서 최소 3개 이상의 시편에 대해 압축강도 시험을 실시하였다. 압축강도는 ASTM C39-86 방법에 따라 시험체가 받은 최대하중을 시험체의 단면적으로 나누어 구하였다.^[1] 압축강도 시험체의 크기와 모양은 높이/지름 비가 2인 실린더 형태가 가장 적당한데 그 이유는 이 때가 가장 구속효과(재하판과 시험체와의 마찰에 의한 겉보기강도 증가효과)에 의한 영향을 덜 받기 때문이다. 미국 NRC에서는 아스팔트 고화체의 경우 60 psi (408 kPa), 콘크리트 고화체의 경우 500 psi (3.4 MPa)를 최소 기준으로 삼아 침수 전후 이 값을 만족하도록 요구하고 있다.^[2]

2.4 침출 시험

방사성 폐기물 고화체의 침출특성을 평가하기 위한 표준 침출시험법으로는 IAEA법^[3], ISO-6961^[4], ANS-16.1^[5], MCC-1P, MCC-2P, MCC-3S, MCC-4S, MCC-5S^[6] 등이 있다. 본 연구에서는 단기간의 침출시험으로 고화체의 침출메카니즘 해석과 건전성을 판별하는데 가장 널리 이용되는 ANS-16.1 침출시험법으로 파라핀 고화체의 침출 특성을 평가하였다. ANSI/ANS-16.1 침출시험법은 1986년에 ANS 표준위원회에서 저준위 폐기물 고화체의 특성분석을 위해 개발한 표준 시험법으로 이 절차에 따르면 침출수로는 탈염수를 사용하고 (22.5 ± 5)°C의 온도에서 시험을 행하도록 규정하고 있다. 또한 침출수의 부피와 침출수에 노출된 시편의 겉면적 비는 (10 ± 0.2)cm가 되도록 요구하고 있다. 침출수는 다음의 주기로 채취되고 교환된다:

- 시험 초기에는 2, 7, 24시간
- 다음 4일 동안에는 24시간
- 시험 후기에는 14, 28, 43일의 간격으로 해서 총 90일 동안 실험한다.

이를 위해 본 연구에서는 국내 원전의 농축폐액 건조설비에 적용하고 있는 봉산/파라핀의 혼합무게비(%)가 78/22인 고화체에 비방사성물질인 코발트클로라이드수화물($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1g을 주입하였다. 이는 봉산질량의 0.48%에 해당하는 양으로 농도분석시 측정 범위를 고려하여 정하였다. 침출된 코발트 농도는 비색법을 이용하여 측정하였다. 또한 파라핀 고화체의 대부분을 차지하고

있는 붕산의 침출액 내 농도를 산염기 중화 적정법으로 분석하였다. 붕산은 이온화상수가 5×10^{-10} 인 약산이므로 강염기인 가성소다로 직접 중화적정을 할 수 없어 시료에 다가알코올인 mannitol을 첨가하여 착화합물을 생성시킨 후 이것을 가성소다 표준용액(0.1 N)으로 적정하였다.

2.5 침수 시험

저준위 폐기물 고화체 내수성 시험은 대개 90일 침출시험과 병행하여 이루어진다.^[2] 90일 침출 시험이 완료되면 시험체의 표면에 묻어 있는 침출액을 제거하고 고화체의 무게변화와 압축강도를 측정하게 되어 있다. 이 때 전 시험기간 동안 침출액의 증발에 의한 감소가 없도록 주의해서 시험을 수행하였다. 본 연구에서는 90일 침출시험 후 고화체의 무게변화만 측정하였다.

3. 실험 결과

그림 1과 그림 2는 붕산과 파라핀의 혼합무게비를 변화시켜 고화체를 제조했을 경우 파라핀 고화체의 압축강도와 겔보기 밀도를 나타낸 것이다. 파라핀의 무게비가 15%인 경우 고화체 제조 시 혼합물의 유동성이 낮아 시약수저로 다지면서 몰드에 담았기 때문에 겔보기 밀도와 압축강도는 각각 1.24 g/cm^3 , 3.56 MPa (523 psi)으로 다른 고화체에 비해 상대적으로 낮은 값을 가졌다. 파라핀의 무게비가 20~24%인 경우는 작업도(workability)가 좋아 혼합물이 몰드에 쉽게 담아졌으며, 그림 1과 같이 압축강도가 644~666 psi (4.38~4.53 MPa)로 서로 비슷한 결과를 보였다. 그러나 파라핀 함량이 25% 이상인 경우에는 고화체 상부에 약간의 층분리 현상이 서서히 나타나기 시작해 균질한 고화체를 제조하기가 어려웠다. 따라서 붕산을 포함한 파라핀 고화체 제조시 파라핀의 무게비를 20~24%로 유지하는 것이 바람직하며 혼합물의 유동성과 층분리 문제를 해결하면서 균질한 고화체를 제조할 수 있으리라 판단된다. 그림 2에 나타난 바와 같이 고화체의 겔보기 밀도는 상대적으로 낮은 밀도를 가진 파라핀의 함유비가 높을수록 낮아졌다.

그림 3(a)는 붕산과 파라핀의 혼합무게비(%)가 78/22인 고화체를 대상으로 ANSI/ANS-16.1에 따른 단기 침출시험 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 세로축은 누적 침출분율이며, 90일 경과 후 침출된 코발트와 붕산의 총량은 초기 질량의 각각 50%, 45%이었다. 그림 3(b)는 가로축을 시간의 제곱근으로 표현한 것으로 누적침출분율이 가로축에 대해서 선형적인 관계를 보이지 않으므로 파라핀 고화체의 침출메카니즘이 확산보다는 용해에 의해 좌우됨을 알 수 있다. 이는 파라핀 고화체의 대부분인 붕산이 침출수에 의하여 고화체 표면으로부터 쉽게 용해되기 때문이다. 고화체 내에 포함된 코발트는 붕산이 용해되어 나온 경로를 따라 붕산과 함께 침출되고 있다. 따라서 코발트의 침출은 파라핀 고화체의 주종염인 붕산의 용해에 크게 의존한다. 또한 침출된 코발트의 농도 분석 결과 코발트의 침출지수(leachability index)는 8.1이었다. 침출지수는 폐기물 고화체의 성능 요건을 정의하는데 이용되며 미국 NRC(Nuclear Regulatory Commission)에서는 폐기물 내에 포함된 모든 방사성 핵종에 대해서 폐기물 고화체의 침출지수가 6보다 커야 됨을 권고하고 있다.^[2]

붕산과 파라핀의 혼합무게비(%)가 78/22인 고화체의 90일 침수시험이 완료된 후 고화체의 무게를 측정하였다. 침수 전에 비해 31.7%의 무게감소가 있었으며 비중은 1.27에서 물의 비중보다 작은 0.87로 감소하였다. 90일 내수성 시험 후 고화체의 표면은 부풀어 오르고 갈라진 곳이 몇 군데 있었지만 고화체의 지름과 높이 등 전체적인 외관은 변함이 없었다. 90일 침출시험 후 고화체 내 붕산의 약 45% 가량이 외부로 유출되었지만 파라핀 고화체의 외형적인 골격은 그대로 유지된 것은 붕산과 파라핀이 균질하게 잘 섞여 있음을 보여주며 붕산의 일부를 포획한 파라핀이 서로 얽혀 있음을 알 수 있다.

4. 결론

국내 원전에서 발생하고 있는 파라핀 고화체의 침출 특성 평가를 위해 예비시험을 수행하였다. 붕산과 파라핀의 혼합비율을 달리하여 고화체를 제조하여 압축강도를 측정하였는데 파라핀의 무게비가 20~24%인 경우 644~666 psi (4.38~4.53 MPa) 정도의 결과를 보였다. 국내 원전의 농축폐액 건조설비에 적용하고 있는 붕산과 파라핀의 혼합무게비(%)가 78/22인 고화체를 가지고 ANSI/ANS-16.1 절차에 따라 90일 침출시험을 수행한 결과 붕산과 코발트의 누적 침출분율은 각각 45%, 50%이었으며 코발트의 침출지수는 8.1의 값을 가져 코발트에 대해서는 미국 NRC의 권고지수를 만족시켰다. 90일 침수시험의 결과 파라핀 고화체의 무게는 31.7% 가량 감소하였으며, 비중은 1.27에서 0.87로 줄어들었다. 또한 본 연구를 통해 얻은 결과들을 향후 건설될 방사성폐기물 처분장에 적용하기 위해서는 파라핀 고화체 내 방사성 핵종들의 장기간 침출거동을 예측하는 모델 개발이 병행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구를 수행함에 있어 실험에 많은 조언을 아끼지 않으신 한국원자력연구소의 임 성팔 박사님께 감사를 표합니다.

참고 문헌

- [1] ASTM C39-86, "Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens"
- [2] U.S. Nuclear Regulatory Commission, "Low-level Waste Licensing Branch Technical Position on Waste Form", Rev. 0, May 1983
- [3] E.D. Hespe, Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids, Atomic Energy Review, Vol. 9, 1971
- [4] Long-term Leach Testing of Solidified Radioactive Waste Forms, ISO 6961-1982(E)
- [5] ANSI/ANS-16.1-1986, American National Standards Institute, "Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test"

Procedure", American Nuclear Society, 555 North Kensington Avenue, La Grange Park, IL 60525, Apr. 1986

- [6] Materials Characterization Center, Materials Characterization Center Test Methods, PNL-3990, 1981

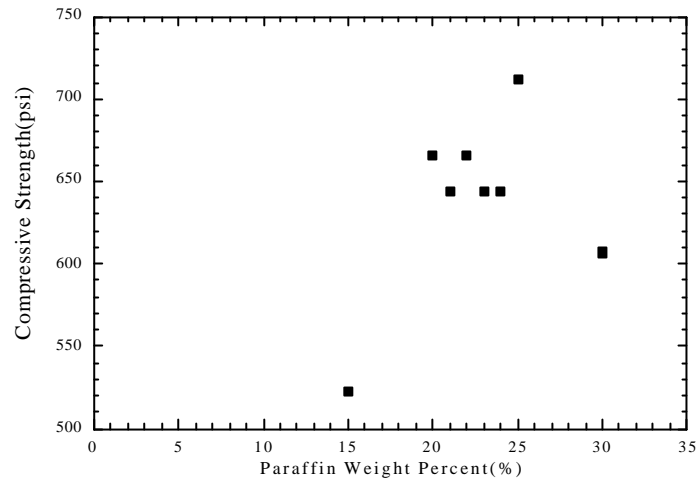


그림 1 파라핀의 혼합비를 달리했을 경우 고화체의 압축강도

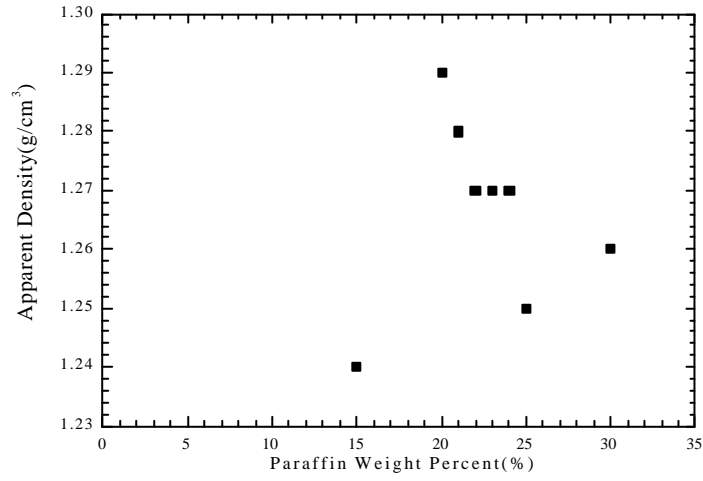
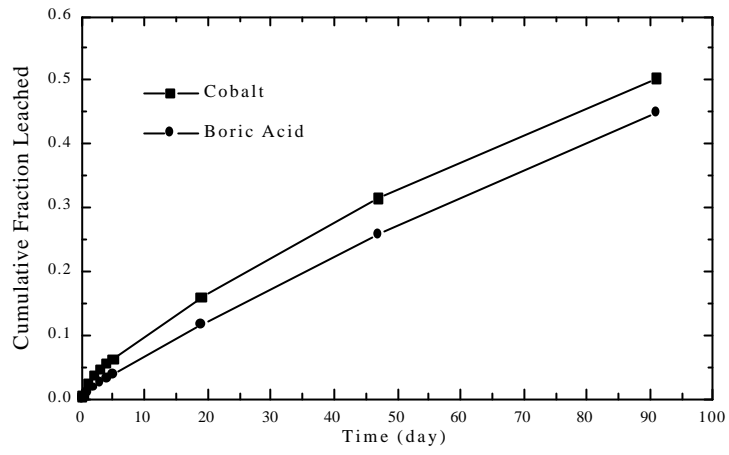
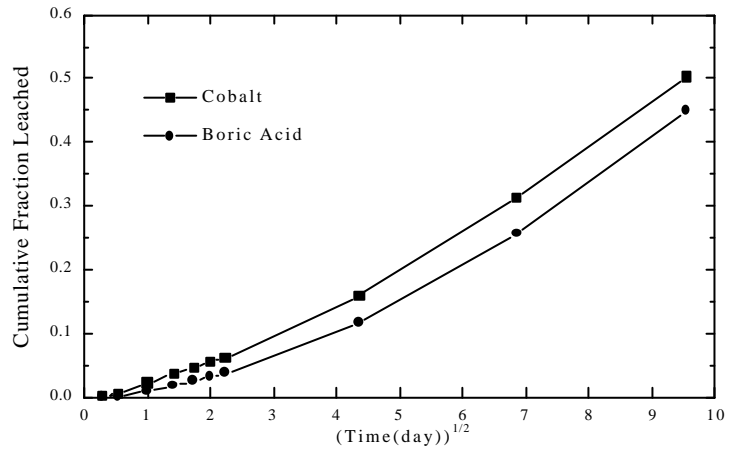


그림 2 파라핀의 혼합비를 달리했을 경우 고화체의 겉보기 밀도



(a)



(b)

그림 3 붕산과 파라핀의 혼합비가 78/22인 경우 코발트와 붕산의 침출누적분율