

인산염시멘트를 이용한 붕산폐기물의 안정화/고화

Stabilization and Solidification of Boric Acid Waste using Phosphate Cement

1)

한전 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

인산 또는 인산염은 방사성폐기물 구성분과 상온에서 화학적으로 반응하여 물에 불용성인 인산염시멘트고화체를 생성하고 또 핵종을 물리적으로 포획하여 고화체가 장기적인 건전성을 갖게 한다. 본 연구에서는 인산염시멘트를 이용하여 원전에서 발생하는 붕산폐기물을 대상으로 고화특성 실험을 수행하였다. 모의폐기물은 원전의 붕산폐액조성을 참고하여 우선 수용액 상태로 제조하고 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 투입하여 모의폐액을 전처리 한 다음 이것을 다시 건조하여 분말 상태로 제조하였다. 실험결과 KH_2PO_4 와 MgO 가 1:1.5이고 붕산폐기물이 25wt% 인산염고화체의 압축강도는 24 Mpa로 나타났다. 또 5일 동안 수행한 단축침출시험 결과 Co 및 Cs의 침출지수는 각각 11, 10으로 나타나서 미국 연방법 10CFR61에 따른 처분장 수용기준을 만족하였다. 또, 25wt%를 함유할 경우 VRF값은 12로서 일반 포트랜드 시멘트에 비해 매우 우수한 특성을 나타내었다.

Abstract

It is known that the phosphoric acid and phosphate salts react with some of radioactive materials to produce an insoluble phosphate ceramics, which chemically binds radioisotopes in the wastes on the phosphate and physically encapsulated in ceramic matrix at room temperature. In this study the stabilization and solidification of the simulated concentrated boric acid wastes produced at Nuclear Power Plant using phosphate binder of mixed MgO and KH_2PO_4 were tested. Referring to the reported characteristics of the concentrated boric acid wastes, the boric acid wastes for test were simulated spiked with Cs and Co nitrate salts for Cs-137 and Co-60. As results of experiments, the compression pressure of the molded wastes of the simulated boric acid wastes containing the phosphate binder of mixed MgO and KH_2PO_4 in the ratio of 1.5 to 1.0 in mole basis was 24 Mpa, and the leachabilities of Cs and Co were 10 and 11, respectively, after 5 days curing of the molded wastes. The compression pressure of the molded wastes and leachabilities of the Cs and Co ions from the waste matrix satisfied the requirements of disposal wastes given in 10CFR61. And also it was found that 25wt.% of the boric acid wastes could be loaded in the molded wastes with comparable characteristics of the portlant cement and that VRF of the wastes was 12.

1. 서 론

최근 국내외 연구소에서는 방사성폐기물 및 유해폐기물의 안정화/고화를 위해 주울열 또는 고온플라즈마를 이용하는 고온 안정화/고화 기술의 연구개발이 진행되고 있다. 한편 원자력산업 현장에서는 기존의 시멘트를 기본으로 하여 폐기물의 특성에 따라 무기재료를 선택적으로 이용하는 공정개선 연구도 활발히 진행되고 있다^{1) 2)}. 특히 산업부산물이나 광물 등 무기재료를 방사성폐기물의 안정화 재료로 재활용 하는 연구가 많이 수행되었다. 예를 들면 화력발전의 부산물인 석탄회(coal ash)와 탈황석고(gypsum)를 비롯하여 비철금속 철강공장의 분진(blast furnace slag) 및 silica fume, 원유의 탈황 과정에서 발생하는 황(sulfur), 그리고 우라늄 및 희토류 원소 추출 시에 부산물로 발생하는 인산염(phosphate) 등을 방사성폐기물의 안정화/고화에 활용하는 연구가 수행되었다^{3) 4) 5)}. 이처럼 지역적으로 손쉽게 구할 수 있는 광물이나 무기재료 계통의 산업부산물을 방사성폐기물을 안정화/고화에 활용할 경우 폐기물의 특성에 따라 안정화 매질의 조성을 조절할 수 있어서 물리/화학적 안정성이 뛰어난 고화체를 만들 수 있다. 이와 관련하여 최근 ANL에서 인산염 안정화매질을 이용하여 혼성유기폐기물(mixed waste) 및 방사성소각재를 대상으로 고화실험을 수행한 바 있다^{6) 7)}.

본 연구에서는 폐기물 중의 무기산화물이 인산 또는 인산염과 화학적으로 반응하여 물에 불용성염인 인산염시멘트를 형성하고 핵종 및 수산화물 침전들은 인산염 안정화체에 의해 물리적으로 포획(encapsulation)되어 견고한 세라믹 형태의 인산염시멘트를 형성하기 때문에 일반 포트랜드시멘트 매질과 그 특성이 다를 것으로 생각하였다. 따라서 인산염 안정화/매질 및 인산염고화체의 특성을 평가하기 위해 모의붕산폐기물을 대상으로 선정하고 관련 실험 및 시험을 수행하였다. 우선 지금까지 진행된 시험내용은 단 시간에 평가가 가능한 작업도(workability), 압축강도(compression strength), 단축침출(abbreviate leach) 시험 등이다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 재 료

가. 안정화재료(binder)

KH_2PO_4 (potasium dihydrogen phosphate)와 MgO 의 혼합물을 안정화재료로 사용하였다. KH_2PO_4 는 Canto社 제품(순도99%, 입상)을 Ball Mill로 16시간 분쇄하여 분말화(입도 $50\mu\text{m}$ 이하)하여 사용하였다. MgO (magnesia)는 Shinyo社 제품(순도98%, 입도 $50\mu\text{m}$ 이하)을 사용하였다. 모의 붕산폐액 중 붕산을 전처리(pretreatment)를 위해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하였다.

나. 모의 붕산폐기물

붕산농축폐액은 PWRs에서 발생하는 주요 폐기물의 하나이며 붕산이 주된 염으로 포함되어 있다. 실험을 위해 제조한 모의붕산폐기물은 고리원자력 3,4호기의 폐액조성(Table 1)의 범위를 참조하여 평균값으로 제조하였다. 폐액 구성물 중 붕소는 H_3BO_3 로, 총염(SS, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- 을 포함)은 NaNO_3 로 모사하였고, 핵종인 Co와 Cs는 비

클로라이드 형태의 화합물인 CoCl_2 , CsCl 를 사용하였다. 이때 Co와 Cs의 농도는 고화체 침출시험시 침출 농도를 고려하여 실제보다 높은 임의농도(각각 100ppm)로 하였다. 이렇게 제조된 붕산폐액은 함유된 붕산 2몰에 대해 1몰의 비율로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 투입하여 붕산을 침전 처리하였으며 NaOH로 pH를 7~9 사이로 조절한 뒤 농축하여 분말로 건조하였다. 최종적으로 제조된 폐액 1ℓ 당 모의붕산폐기물 21g를 얻을 수 있었다.

다. 몰더(molder)

길이/직경의 비가 1.8이 되도록 하고 고화체의 탈형을 고려하여 상하부가 개방된 원주형 PVC몰더($\text{H}45\text{mm} \times \text{Ø}25\text{mm}$)를 제작하였다.

2.2 시험시편의 제작

가. 고화체의 혼합/성형(Mixing and Molding)

먼저 KH_2PO_4 , MgO 및 모의붕산기물을 정량하여 V-형 분말혼합기(용량:1ℓ)를 이용하여 30분 이상 혼합한 다음 혼합 분말을 300ml PE용기에서 물과 함께 혼합하여 반응하였다. 혼합물의 온도 및 점도가 적절한 정도에 이르면 혼합물을 몰더에 부어 넣었다. 이때 혼합물을 너무 빨리 몰더에 혼합물을 부을 경우 혼합이 부족하거나 밀도차에 의한 재료의 분리가 일어나서 결과적으로 균일한 고화체를 얻을 수 없으므로 주의하였다. 시험시편은 각 조건에서 최소 3개를 제작하였다.

나. 고화체의 경화/양생(Setting and Curing)

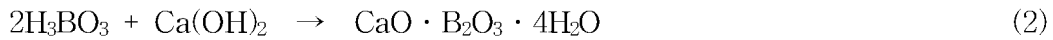
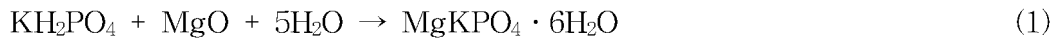
인산염과 무기산화물의 반응식은 여러 가지로 제시되고 있으나 일반적으로는 식(1)과 같이 상온에서 산-알칼리 반응하여 불용성 제3인산염을 생성한다 8). 또 이 반응은 산-알칼리 반응으로 급격한 반응열에 의해 혼합시작 후 반응혼합물의 온도가 최고 70°C까지 상승하면서 수분 이내에 1차 경화가 종료되기 때문에 반응지연제를 사용하지 않고는 작업시간의 여유를 얻을 수 없다. 그러나, 붕산폐기물은 포틀랜드 시멘트의 경화반응에서와 마찬가지로 혼합물의 산성도 및 borate 이온의 영향으로 인해 인산염시멘트의 경화반응에서도 지연효과가 있다. 때문에 붕산폐액을 소석회(slaked lime)로 전처리 하여 인산

Table 1. Physico Chemical Characteristics of the Boric Acid Waste

Properties	Value	Properties	Value	Properties	Value
pH	7.1 ~ 7.3	Mg ²⁺	80 ~ 160 ppm	Cs-134	1.01E-4 ~ 6.75E-4 μCi/ml
Conductivity	851 ~ 1347 μmho/cm	Cl ⁻	48 ~ 101 ppm	Cs-137	2.06E-4 ~ 1.52E-3 μCi/ml
SS	11 ~ 26 ppm	Boron (H ₃ BO ₃)	1069 ~ 2467 ppm (≒11444ppm)	Fe-59	N.D. ~ 4.96E-5 μCi/ml
Na ⁺	141 ~ 233 ppm	Co-58	1.67E-4 ~ 9.10E-3 μCi/ml	Mn-54	8.95E-4 ~ 9.83E-4 μCi/ml
Ca ²⁺	38 ~ 64 ppm	Co-60	1.03E-3 ~ 3.97E-3 μCi/ml	Nb-95	1.90E-4 ~ 3.71E-4 μCi/ml

주) 고리 3, 4호기 증발농축 전의 폐액저장탱크내의 폐액, 1995. 6월 ~ 8월

염과 반응하면 식(2)에서와 같이 물에 불용성인 calcium borate을 얻을 수 있었고 9) 반응 시간을 20~30분 사이로 조절할 수 있었다.



성형된 시험시편은 약 30분이 경과하면 몰더를 제거하여 양생실에서 습윤상태($40 \pm 3^\circ\text{C}$, RH 95%이상)에 두어 미반응 물의 반응이 종결되도록 하였다.

다. 고화시편의 가공

고화시편은 시험 전에 양생실에서 꺼내어 하루 동안 대기 중에서 건조한 다음 다이아몬드 절단기(Controls社 제품)를 사용하여 양단면을 축방향에 직각으로 절단하고, 사포(#150~#1,200)를 사용하여 마무리 가공을 하였다. 가공된 시험시편은 우선 밀도를 측정 한 다음 관련시험을 수행하였다. Fig. 1은 몰더를 제거한 인산염고화체로 단면을 가공하기 전의 모습이다.

2.3 시험방법

가. 압축강도(compressive strength)

종축방향의 일축압축강도 시험은 고화체의 구조적 안정성을 정량화하는 데 가장 중요한 방법이다. 압축강도는 ASTM C39 방법¹⁰⁾에 따라 point load tester(Controls社의 D550)를 사용하여 하중에 의해 고화체가 받는 최대의 응력을 단면적으로 나눈 값으로서 구하였다. 압축강도 측정시 하중 부과속도, 시편의 길이/직경의 비 그리고 양단면의 가공상태 등이 시험결과에 영향을 줄 수 있으므로 주의하였다. 압축강도를 위한 시험시편은 길이/직경의 비가 1.8로 일정하도록 제작하였으나 단면 가공중 시편의 길이가 짧아지면 L/D 보정계수로 보정하였다.

나. 침출(Leaching) 시험

침출시험은 고화체의 내수성의 지표라고 할 수 있는 중요한 시험으로 원자력 분야에 서 가장 보편적으로 사용하는 ANSI/ANS 16.11¹¹⁾에 따라 수행하였다. 침출수(leachant)로는 전기전도도 $5 \mu\text{mho/cm}$ 이하이고 TOC가 3ppm 이하인 탈염수를 사용하였다. 침출액의 부피는 시편표면적의 10배가 되도록 하였다. 고화시편은 뚜껑이 있는 500ml PE용기 내에 나이론 줄로 매달아 약 10회에 걸쳐 주기적(2h, 7h, 24h, 2일, 3일, 4일, 5일, 19일, 47일, 90일)으로 침출수를 교환하여 AA(Aurora Instrument社, AI-1100GF)로 분석하였다. 침출수에 용해된 Co, Cs 및 Na 이온의 농도로부터 계산된 누적침출량과 식(3)~(5)를 이용하여 각 핵종에 대한 침출지수(L)를 구하였다

$$D = \pi \left[\frac{a_n / A_0}{\Delta t_n} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T \quad (3)$$

$$T = \left[\frac{1}{2} \{ (t_n)^{\frac{1}{2}} + (t_{n-1})^{\frac{1}{2}} \} \right]^2 \quad (4)$$

$$L = \frac{1}{n} \sum_1^n [\text{Log}(1/D)]_n \quad (5)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 양생시간에 따른 압축강도

Fig. 2는 KH_2PO_4 : MgO : H_2O 를 mole농도 기준으로 100% : 100% : 150% 및 100% : 150% : 150%비율 일 때 양생시간에 따른 압축강도를 시험한 결과이다. 시험결과 35일 양생한 고화체의 최종압축강도는 25Mpa이었다. 양생 2~3일이면 최종 압축강도의 90%에 도달하였고 양생10일 짜인 고화체의 압축강도는 24MPa로서 최종 압축강도의 96% 이상의 압축강도가 발견되었다. 이 시험결과에 따라 이후의 압축강도시험 및 침출실험은 10일간 양생한 시편을 기준으로 하였다.

3.2 봉산폐기물 함량(Waste Loading)에 따른 압축강도

Fig. 3은 모의봉산폐기물 건조물의 함량에 따른 압축강도를 시험한 결과이다. KH_2PO_4 : MgO 이 100% : 150%인 안정화 매질에 대해 봉산폐기물 5~40wt%범위에서 단계적으로 함입하였다. 실험결과 25wt%의 봉산폐기물을 함유하였을 때 압축강도가 24Mpa로서 최대 강도를 나타내었다. 실험 범위 내에서 모든 고화체의 압축강도는 미국 연방법 10CFR60의 LDRs(Land Disposal Restrictions)의 최소값인 500psi(3.4MPa)을 잘 만족하였다. 그러나 25wt% 이상의 봉산폐기물을 함유할 경우 제대로 경화가 일어나지 않았고 따라서 압축강도도 현저히 떨어졌다. 실험결과 적절한 봉산폐기물 함유량은 25wt%정도이며 이때 VRF값은 12로 일반 포트랜드 시멘트에 비해 매우 우수한 특성을 나타내었다. 압축강도와 관련하여 고화체의 성형조건(압축, 진공) 및 양생조건(습윤, 가열/가압)에 따른 시험은 진행 중에 있다.

3.3 물/안정화재료 비(w/b ratio)에 따른 압축강도

Fig. 4는 봉산폐기물 함량을 25wt%로 고정하였을 때 물/(KH_2PO_4 + MgO)의 비에 따른 압축강도를 시험한 결과이다. KH_2PO_4 : MgO 의 몰비를 100%:150%로 하고 물의 함량을 안정화매질(KH_2PO_4 + MgO) 50~350%까지 50%간격으로 변화하고 이것을 물/안정화재료의 비로 계산하였다. 시험결과 w/b비가 작을 수록 고화체 강도는 큰 것으로 나타났다. w/b비가 0.9 이내, 즉 KH_2PO_5 를 기준으로 물의 양이 200몰% 이내이면 LDRs를 만족하였다. 이 w/b비가 0.9 이하의 범위에서는 잉여의 물이 혼합물의 유동성을 좋게 하였지만 경화 후에도 결합에 참여치 않은 물이 대부분 증발하지 못하고 고화체 주변에 유리수로 남아 있거나 고화체 내부에 남아 서서히 증발하면서 물이 있던 부분들이 공극화되면서 조직이 치밀하지 못하게 되기 때문으로 생각된다. 본 실험에서는 봉산농축폐액을 완전히 건조하여 분말화하였으나 실제 공정에서는 w/b비 0.9이내로 건조하면 폐액내 물만으로 경화반응이 수행될 수 있을 것으로 사료된다.

3.4 침출(Leaching) 시험.

KH_2PO_4 및 MgO 의 물비가 100%:150%이고 25wt%의 봉산폐기물의 함입한 고화체에 대해 5일 동안 단축침출시험(abbreviate leach test)을 수행하였다. 총 7회 까지 침출수를 교환하고 침출수에 녹아 나온 핵종농도를 분석한 결과 Co, Cs의 침출지수가 11, 10으로 계산되었다. 이 값은 LDRs의 기준치인 침출지수 6을 충분히 만족하는 값이었으며 침출시험을 수행하는 동안 침출수의 pH 및 전기전도도에 두드러진 변화는 없었다.

3.5 기타시험

인산염고화체의 침수시험(immersion test)이 침출시험과 연계하여 수행 중에 있다. 인산염고화체에 대한 90일간 침수 시험이 종료되면 시편 외형의 변형상태, 압축강도변화, 수밀특성 시험 그리고 여러 액상환경 하에서 침수시 내구성 시험이 수행될 예정이다. 또, 경화반응으로 인한 반응생성물 및 미반응 물질의 확인을 위해서 XRD, SEM 등의 분석을 수행 중에 있다.

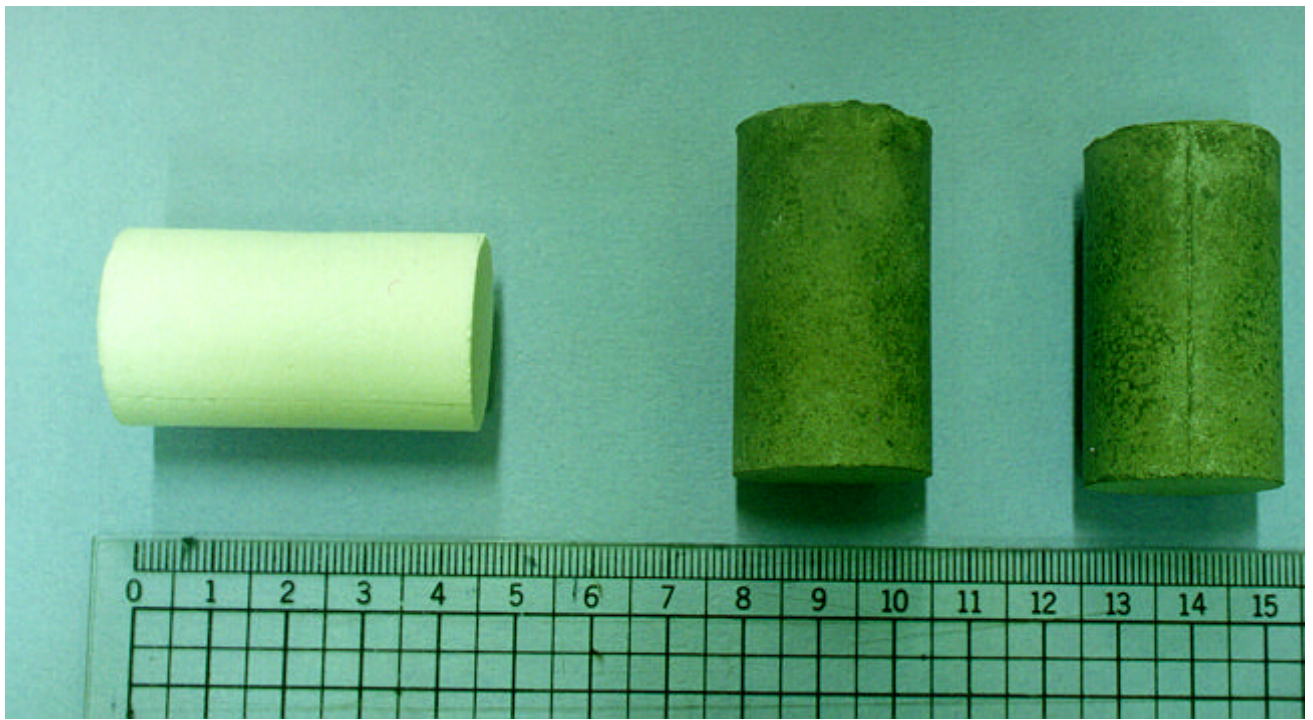
4. 결 론

1. 인산염시멘트의 KH_2PO_4 : MgO 의 물비가 1:1.5 일 때 최적 봉산폐기물의 함입량(waste loading)은 25wt%였다.
2. 봉산폐기물-인산염시멘트고화체의 압축강도는 KH_2PO_4 : MgO 의 물비가 1:1.5 이고 폐기물 함입량이 25wt% 일 때 24Mpa이었고 이때의 VRF는 12였다.
3. 고화체 압축강도 측면에서 물/안정화재료의 비는 0.9이하가 적절한 것으로 나타났다.
4. 봉산폐기물-인산염시멘트고화체의 단축침출시험결과 Co, Cs에 대한 침출지수는 각각 11과 10 이었다.

5. 참고문헌

- 1) T. Sasaki, et al., Solidification for LLW of Sodium Nitrate by a Tailored Slag Cement, Spec. '96, P94~100, 1996.
- 2) T. Shimizu, et al., High Volume-Reduction Solidification of Radioactive Waste with Cement, proceedings 1991 Joint International Waste Management Conf., Seoul, 1991.
- 3) IAEA TR Series No 136, Use of Local Minerals in the Treatment of Radioactive Waste, 1972.
- 4) ORNL/TM-12657, Evaluation of Sulfur Polymer Cement as a Waste Form for the Immobilization of Low-Level Radioactive or Mixed Waste, 1994.
- 5) A.G. DE LA HUEBRA, et al., Progress in the Field of Immobilization Processes, EC Radioactive Waste Management and Disposal, p113~130,
- 6) A.S. Wagh, et al., Stabilization of Contaminated Soil and Wastewater with Chemically Bonded Phosphate Ceramics, WM'97 Session 29-06, 1997.
- 7) D. Singh, et al., Leaching Behavior of Phosphate-Bonded Ceramic Waste Forms, ANL/ET/CP-88344, 1996
- 8) Arun S. & Wagh, Dileep Singh, Ceramicrete Radioactive Waste Forms - The New Kid on The Block. Radwaste Magazine January 1998, p46-49.

- 9) 한국전력공사, 방사성 폐기물 고화 공정 프로그램 개발, KRC-87N-J05, 1989.
- 10) ASTM C39-96, Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens.
- 11) ANSI/ANS-16.1-1986, Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-term Test Procedure, 1986.



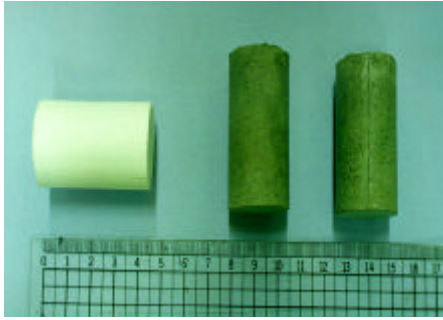


Fig. 1 Phosphate-boric acid waste form.

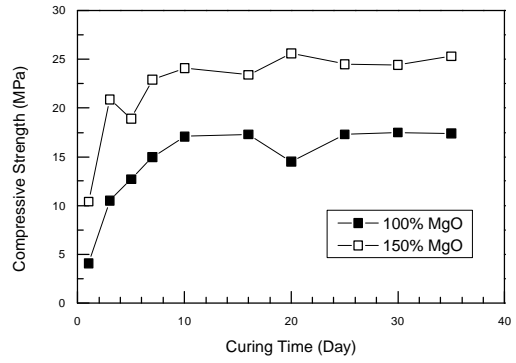


Fig. 2 Curing time vs. compressive strength of the phosphate-boric acid waste form.

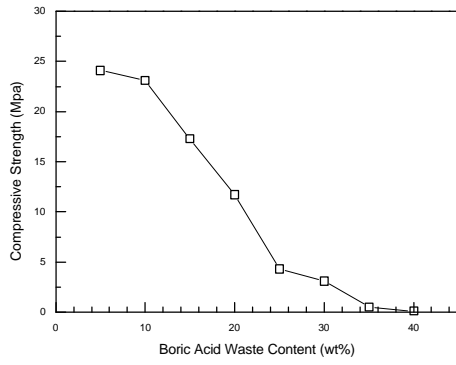


Fig. 3 Waste content vs. compressive strength of the phosphate-boric acid waste form.

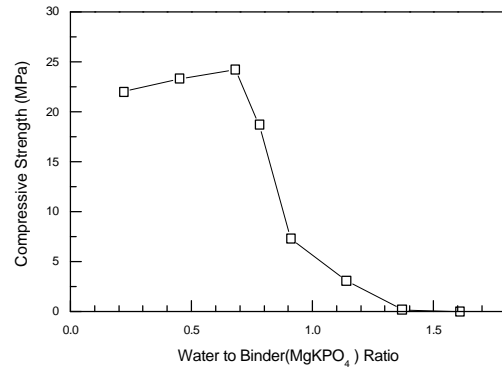


Fig. 4 Water/Binder ratio vs. compressive strength of the phosphate-boric acid waste form.