

붕산함유 시멘트고화체에 대한 표준 침출시험법의 평가(I)

Evaluation of Standard Leaching Tests in Cemented Waste Forms Incorporated Borate Waste

김기홍, 유영걸, 홍권표

한국원자력연구소

정의영

한국수력원자력(주), 원자력환경기술원

요 약

붕산함유 시멘트고화체에 있어서 표준 침출시험법에 따른 방사성 핵종의 침출 특성을 살펴보기 위하여 IAEA, FT-04-020 및 ANS 16.1의 표준 침출시험법을 이용하였다. 각 침출시험법에서 노출 표면적, 침출교체기간 및 침출수를 변화시켜 얻어진 침출시험 결과를 통해 각 시험법들에 대하여 ^{60}Co 과 ^{137}Cs 의 침출율, 누적 침출분율, 유효확산계수 그리고 침출지수를 상호 비교하였다. 붕산을 함유한 시멘트 고화체에서의 ^{60}Co 과 ^{137}Cs 의 침출 지수는 6이상이었으나 ^{60}Co 과 ^{137}Cs 의 침출 특성은 침출시험법과 침출수 종류에 따라 상반되는 침출거동을 보였다. ^{137}Cs 의 침출 정도는 ^{60}Co 의 1,000배 정도이었으며, ^{60}Co 의 침출은 합성해수 그리고 ^{137}Cs 의 침출은 탈염수에서 높았다.

Abstract

To evaluate leachability of radionuclides in various standard leaching tests with cemented waste forms incorporated borate wastes, standard leaching test methods, IAEA, FT-04-020, and ANS 16.1, were used. With their test results obtained in change the exposed surface and the leachant. leaching rate, cumulative fraction leached, effective diffusion coefficient and leaching index calculated were evaluated individually. Leachability index of ^{60}Co and ^{137}Cs for all waste forms were above 6.0 but their leaching behavior were depending on the leaching test methods and the type of leachant. Leachability of ^{137}Cs was 1,000 times to that of ^{60}Co . Leachability of ^{60}Co was higher in simulated seawater and ^{137}Cs was higher in demineralized water.

1. 서론

방사성폐기물 고화체내에는 방사성핵종이 함유되어 있어 이로부터의 침출특성 규명은 고화체의 개발과 그의 특성규명, 폐기물관리시스템 선택을 위한 안전성 해석 및 폐기물 고정화 시설에 대한 품질보증 활동의 일부분으로 중요한 역할을 하게 된다. 침출시험 결과는 고화체의 품질보증과 실험실간 상호비교가 매우 중요한 사항이기 때문에 세계 각국에서는 많은 침출시험법들을 개발하여 각국의 실정에 부합되게 표준화하고 있다.

침출시험법은 크게 사용 목적, 침출수 교체 및 교반 유무에 따라 분류할 수 있는데 많은 시험법중에서 처분장 운영국가와 실험실에서 널리 이용되는 IAEA 시험방법[1]은 반무한고체 모델에 의해 확산 침출과정을 해석할 수 있는 시험법이다. 이 시험법은 시편상부의 한 단면만을 노출시키고 나머지 면은 시편 제조용기나 침출수의 침입을 차단할 수 있는 물질로 둘러싸게 하여 침출시험동안 고화체의 건전성을 유지할 수 있기 때문에 시멘트 고화체와 같은 rigid한 시편보다는 아스팔트나 파라핀 고화체와 같은 flexible한 고화체 시편에 매우 적합할 것으로 보인다. 대략적인 총 시험기간은 8 개월 이상으로 하고 필요에 따라 그 기간을 연장할 수 있게 되어 있다.

ANS 16.1[2]에서는 90 일간의 시험기간을 요구하고 있는데 이 기간동안 침출시험의 진행에 따라 침출기구에 어떠한 변화가 있는지 알아보기 위한 것이다. 고화체로부터 관찰된 초기 침출율은 대부분 확산에 의해 설명되고 있으며 침식, 용해 또는 부식과 같은 다른 기구는 오랜 침출 시간 후에 구별할 수가 있다. 시멘트 고화체에 대하여 5 및 90일 시험을 비교한 결과 대부분의 시편에 대하여 5 일과 90 일 사이의 침출지수의 차는 비교적 작으므로, 시멘트 고화체에 대해 5 일간 침수시험이면 충분하다고 한다[3].

그리고 프랑스의 FT-04-020 침출시험법[4]은 실제 방사성 폐기물로 행하거나, 고화체 폐기물을 대표할 수 있는 시편으로 행해지며, 소규모 시편 또는 실고화체 크기의 시편으로 수행할 수 있다.

본 연구에서는 현재 중저준위 처분장을 운영하고 있는 미국과 프랑스 그리고 IAEA에서 권고하고 있는 시험법들인 ANS 16.1, FT-04-020 및 HEPSE method을 이용하여 방사성 핵종(^{60}Co 과 ^{137}Cs)을 함유한 붕산함유시멘트 고화체에 대해 침출시험을 수행하였으며, 침출 시험결과를 상호 비교평가하기 위하여 반무한 침출 확산모델을 적용하였다.

가. IAEA 침출시험법

침출시험에서 침출액 교체마다 침출액내로 누출된 핵종의 방사능을 측정된 후 아래 식을 이용하여 도식화하고, 도식화된 직선으로부터 기울기를 계산하여 유효확산계수(cm^2/day)를 구한다.

$$\sum \frac{a_n}{A_0} / \frac{S}{V} \text{ versus } \sum t_n$$

또는

$$\frac{\sum a_n}{A_o} \text{ versus } \sum t_n$$

여기서,

a_n : 침출액 교체기간(n)동안에 침출된 방사능(Bq or μ Ci)

A_o : 시편의 초기 방사선량(Bq or μ Ci)

S : 시편의 노출면적(cm^2)

V : 시편의 부피(cm^3)

t_n : 침출제 교체기간(day).

침출액 교환시 누출된 방사능을 침출 교체시간 $t = [t_n - (t_n - t_{n-1})] / 2$ 에 대하여 아래 식을 이용하여 침출율을 계산한다.

$$R_n = \frac{a_n / A_o}{(S / V) t_n}$$

나. 프랑스의 FT-04-020 시험법

각 핵종에 대해 침출시간 t_i 후의 침출율은 아래 식으로 구한다.

$$FL = \frac{a_i}{A_i}$$

여기서,

a_i : i단계에서 누출된 방사능(Bq or Ci)

A_i : 시간 ($t_o + t_i$)에서 계산된 시료의 초기 방사능(Bq 또는 Ci), 여기서 t_o 는 초기 침출시험기간

그리고 침출 연간 방사능 분율은 다음과 같은 관계로 표현한다.

$$FAL = \left(\sum \frac{a_i}{A_i} \right)$$

침출 연간 방사능 분율은, 실제 포장물의 다른 크기 시편에 대해서 얻은 경우에는 포장물과 시료에 대해 침출 속도가 동일하다는 가정하에 보정이 이루어져야 한다.

$$FAL = \left(\sum \frac{a_i}{A_i} \right) \frac{V_i}{S_i} \frac{S}{V}$$

여기서

v1 : 초기 시료의 부피, m³(혹은 cm³)

s1 : 침출액에 노출된 초기 시료의 표면적, m²(혹은 cm²)

s : 포장물의 외관 면적 m²(혹은 cm²)

v : 포장물의 부피, m³(혹은 cm³)

평균 침출속도는 초기 침출 단계를 지난 후 계산되며, 각 핵종에 대해 다음과 같은 식으로 표현한다.

$$R_o = \sum \left(\frac{a_i}{A_i} \right) \frac{V}{S} \frac{1}{\sum \Delta t_i}$$

여기서

R_o : 포장물의 평균 침출속도는 m/s (혹은 cm/d) 혹은 kg/m² (혹은 g/cm².s)인데, 이는 먼저 얻는 값에 포장물의 비중 kg/m³ (혹은 g/cm³)을 곱해서 얻는다.

$\sum \left(\frac{a_i}{A_i} \right)$: 이는 연간 방사선 침출율로서, 경우에 따라서는 크기에 따라서 보정된 값

여기서,

V : 포장물의 부피, m³(혹은 cm³)

S : 침출액에 노출된 포장물의 초기 기하학적 면적, m²(혹은 cm²)

다. 미국의 ANS 16.1 시험법

본 시험법에서는 고화체로부터 침출된 방사능이 20%이하인 경우에는 침출기구는 주로 확산거동에 의한 것으로 판단하여 아래와 같은 과정을 거쳐 최종 침출지수를 구한다.

$$D = \pi \left[\frac{a_n/A_o}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left(\frac{V}{S} \right)^2 T$$

여기서,

D = 유효확산계수(cm²/s)

V = 시편의 체적(cm³)

S = 시편의 표면적(cm²)

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

n 번째 침출구간의 평균시간을 의미하는 침출시간

위 식에서 구한 유효확산계수로부터 아래 식을 이용하여 침출지수를 결정한다.

$$L_i = \frac{1}{10} \sum_1^{10} [\log(\beta / D_i)]_n$$

여기서, β 는 결정되어 있는 상수이며($1.0 \text{ cm}^2/\text{s}$), D_i 는 시험자료로부터 계산된 핵종 i 의 유효확산계수이다.

2. 재료 및 실험방법

가. 침출시험용 시험시편 제조

(1) 시편의 재료

고화체 제조에 사용된 시멘트는 포틀란트 I형, 순도 99.8%인 미세분말 형태의 붕산을 사용하였다.

침출수로 탈염수(pH = 6.02, L(conductivity) = $1.01 \mu\text{S}/\text{cm}$) 와 ANS 16.1에 기술된 합성해수(pH = 8.19, L(conductivity) = $51.0 \mu\text{S}/\text{cm}$)를 이용하였다.

(2) 시멘트 고화체

고화체의 침출시험을 위한 고화체 제조는 KSL 5109(2001)에 기술된 혼합용기를 사용하였으며 또한 기술된 혼합시간 및 혼합속도에 따라 방사성 고화체를 제조하였다.

이때 붕산함유 시멘트 고화체 제조를 위하여 붕산폐액은 70°C 에서 붕산의 농도가 12 wt.%가 되도록 한 후, NaOH로 중화처리하여 pH가 8이 되도록 하였다. 고화 혼합비율은 무게비율로 붕산농축폐액 / 시멘트 / 소석회 = 39.0 / 55.1 / 5.9(wt.%)로 하였다.

(3) 초기 방사능량

고화체의 침출특성을 규명하기 위하여 분석이 용이한 방사성 추적자를 이용하였는데 방사성 추적자로 ^{60}Co 과 ^{137}Cs 을 이용하였다. 고화체에 주입된 방사능량은 Co와 Cs 염의 용해도(수용성 및 불용성 정도) 그리고 고화매질을 고려하여 결정하였다. 본 연구에서 수행한 각국의 표준 침출시험법의 상호비교를 위하여 동일 크기의 시편에 동일한 방사능이 주입되도록 하였으며 이때 시편의 크기는 직경/높이 = 1로 하면서 직경이 50mm인 시편들을 제조하였다. 주입된 핵종별 방사능량은 Table 1과 같다.

나. 침출 시험방법

(1) IAEA의 침출시험

Fig. 1처럼 고화체 제조 몰드용기를 그대로 사용하면서 고화체의 상부만을 노출시켰는데 이를 위하여 용기와 고화체간의 틈을 에폭시 접착제와 순간접착제를 순차적으로 반복

사용하여 고화체가 침수되었을 때 고화체와 용기 틈사이로 침출수의 입출입이 불가능하게 하였다. 이어서 침출수/시편의 노출면적 $\leq 10\text{cm}$ 의 침출수 양을 넣을 수 있는 용기속에 시편을 주입하였다.

Table 1. Activities of ^{60}Co and ^{137}Cs Incorporated in Waste Form

고화매질	시편 크기, mm	폐기물 종류	침출수 종류	방사능량, μCi	
				^{60}Co	^{137}Cs
시멘트	50	붕산	탈염수	54.718 ~ 59.126	19.007 ~ 19.709
			합성해수	57.606 ~ 58.176	19.202 ~ 19.393

이때 시편이 침출용기의 정중앙 부분에 위치토록 하기위하여 접촉면을 최소로 하면서 내부식성 특수강의 줄을 이용하였으며 침출용기의 2중 덮개 중 안쪽 덮개에 걸어 흔들림이 없도록 하였으며, 또한 장기간에 걸친 시험기간중에 침출수의 증발이 없도록 하였다.

침출시험은 상온($25 \pm 5^\circ\text{C}$)에서 수행하였으며, 침출시험 시작 후 일주일 동안은 매일 1회씩, 8주 동안에는 주 1회씩, 6개월 동안에는 월 1회씩 침출수(탈염수와 합성해수)를 교체하였으며, 표준 시험법에 따라 침출액 150ml를 채취하여 pH, conductivity 그리고 핵종별 방사능을 분석하였다.

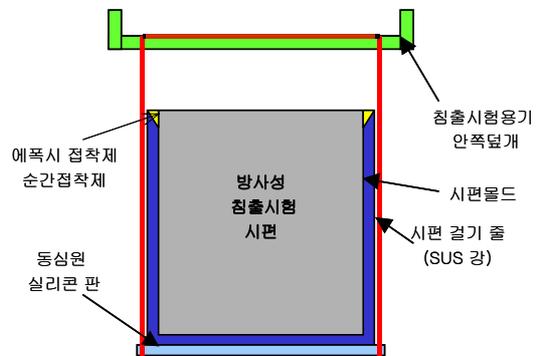


Fig. 1. Specimen for Leaching Test

(2) 프랑스 FT-04-020의 침출시험

본 시험법은 IAEA법과는 달리 시편의 전면을 침출수에 노출토록 하며, 침출수로 처분장의 지하수로 수행토록 요구하고 있으며 침출수 교체시기에 차이가 있다.

따라서 본 연구에서는 Fig. 1에서 시편물드를 제거하여 시편의 전면을 침출수(탈염수와 해수를 사용)에 노출되도록 가공하였다. 침출수/시편의 노출면적 $\leq 10\text{cm}$ 의 침출수 양을 넣을 수 있는 용기속에 시편을 주입하여 상온에서 침출시험을 수행하였다. 침출수 교체는 누적일수로 3, 7, 15, 60, 90, 180, 270일로 하였다. 침출수 교체시 침출액 400ml를 채취하여 pH, conductivity 그리고 핵종별 방사능을 분석하였다.

(3) 미국 ANS 16.1의 침출시험

침출시험은 FT-04-020과 동일하게 수행하였으며 다만 침출수 교체는 누적시간으로 2, 7, 24, 28, 72, 96, 120, 456, 1128 그리고 2160시간으로 수행하였다. 침출수 교체시 침출액

400ml를 채취하여 pH, conductivity 그리고 핵종별 방사능을 분석하였다.

3. 결과 및 논의

가. 표준 침출시험법간의 침출율 비교

3개의 침출 표준시험에 따른 Co의 침출율을 Fig. 2에, Cs에 대해서는 Fig. 3에 각각 나타냈다.

IAEA, FT 및 ANS 시험법은 침출수에 대한 시편의 노출면적이 다르기 때문에 침출율을 상호 비교할 수 있도록 각 시편의 부피와 침출수에 노출 표면적을 고려하였다. 그림에서 보듯이 침출율은 침출수 종류와 무관하게 FT < ANS < IAEA 순으로 높음을 알 수 있는데 이러한 이유는 각 시편의 노출 표면적과 부피를 고려할 때 IAEA에서의 V/S는 5.0, ANS에서의 V/S는 0.83이기 때문이다. 즉 IAEA가 ANS에 비해 $5.0/0.83 = 6.024$ 배 높게 나오게 된다.

Fig 2과 3에서 보듯이 ^{60}Co 의 침출이 ^{137}Cs 에 비하여 약 100배 정도 낮게 침출됨을 알 수 있었다. Co와 Cs의 침출율은 FT < ANS < IAEA의 순으로 높았고, Co인 경우는 합성해수, Cs인 경우에는 탈염수에서 침출율이 높았다. Cs이 합성해수보다 탈염수에서 침출이 잘 일어난 것은 Cs은 수용성 염이고, 침출기구가 확산에 의한 것이므로 침출수내의 염의 농도 차이에 기인하는 것으로 보인다.

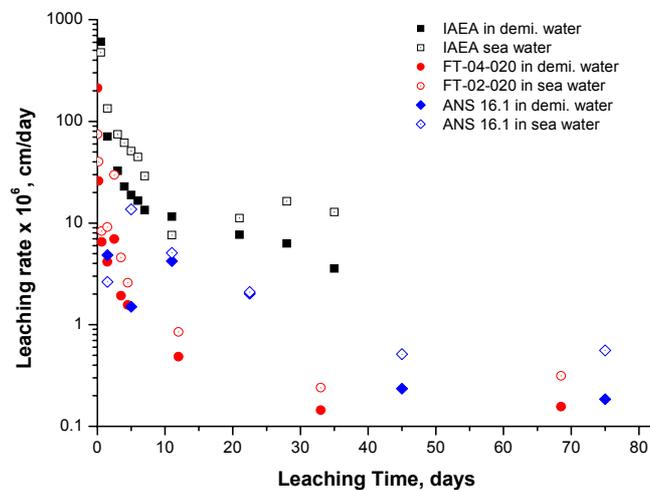


Fig. 2. Leaching Rate of ^{60}Co in IAEA, FT and ANS 16.1

나. 누적 침출분율 비교

시험평가 대상인 3개의 시험법을 수행하여 얻은 누적침출분율을 Fig. 4와 5에 나타냈

는데 누적 침출분율은 앞의 침출율과 밀접한 관계가 있으므로 동일한 결과가 얻어졌다.

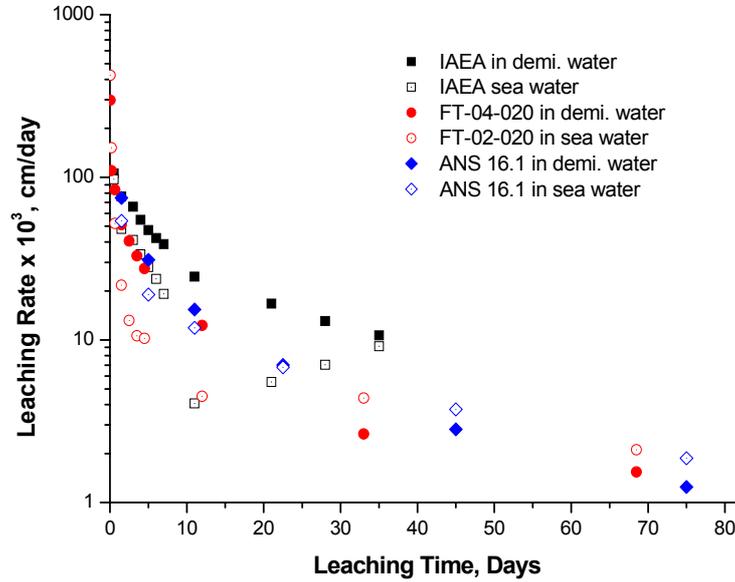


Fig. 3. Leaching Rate of ^{137}Cs in IAEA, FT and ANS 16.1

IAEA 시험법은 FT와 ANS 시험법과 달리 고화체의 한 단면만을 침출수에 노출시키고, 침출수의 양도 매우 적기 때문에 이들 3개 시험법을 동시에 비교하기는 어렵다. 따라서 각 시편의 노출 표면적과 부피를 고려하여 반무한 확산 모델식을 이용하여 누적 침출분율을 계산하여 이들을 비교하였다.

시멘트 고화체의 Co 침출은 매우 낮으며, Fig. 4처럼 확산기구에 의해 침출이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그림에서 보듯이 Co의 누적 침출분율은 $\text{FT} < \text{ANS} < \text{IAEA}$ 순으로 높았다. 이러한 이유는 각 시편의 노출 표면적과 부피를 고려할 때 IAEA에서의 V/S는 5.0, FT와 ANS에서의 V/S는 0.83이기 때문이다. 침출수 교체에만 차이가 있는 FT와 ANS 시험 결과에 있어서 ANS에서 침출이 높은 이유는 침출수(탈염수의 전도도 = $1.01\mu\text{S/cm}$)의 낮은 교체가 불용성 염인 Co의 확산에 의한 침출 가속인자로 작용하였기 때문이다.

한편 Cs인 경우에는 Fig. 5에서 보듯이 Co의 누적침출분율과는 다른 거동을 보였는데 이는 수용성 염이기 때문이며, 또한 합성해수에서 보다 탈염수에서 침출이 보다 잘 일어나고 있음을 알 수 있었다.

다. 유효확산계수 비교

또한 침출시험결과 표현증의 하나인 유효 확산계수를 Fig. 4와 5의 누적 침출분율의

그래프로부터 기울기를 구하여 이를 Table 2에 나타냈다.

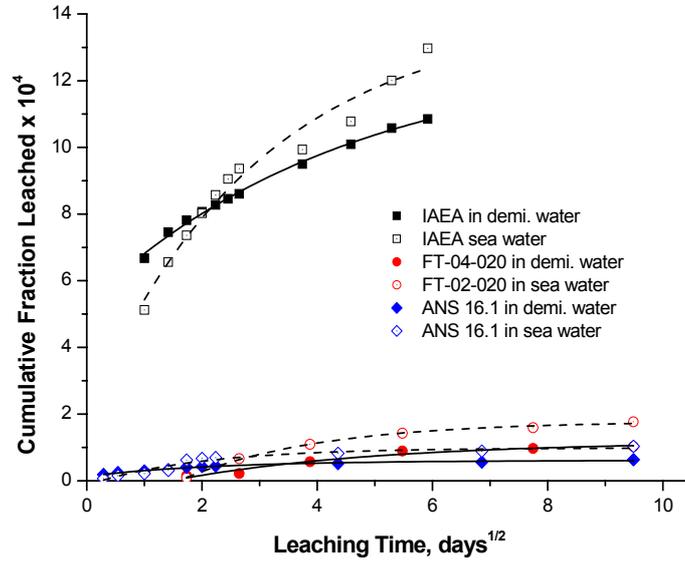


Fig. 4. Cumulative Fraction of ^{60}Co Leached in IAEA, FT and ANS 16.1

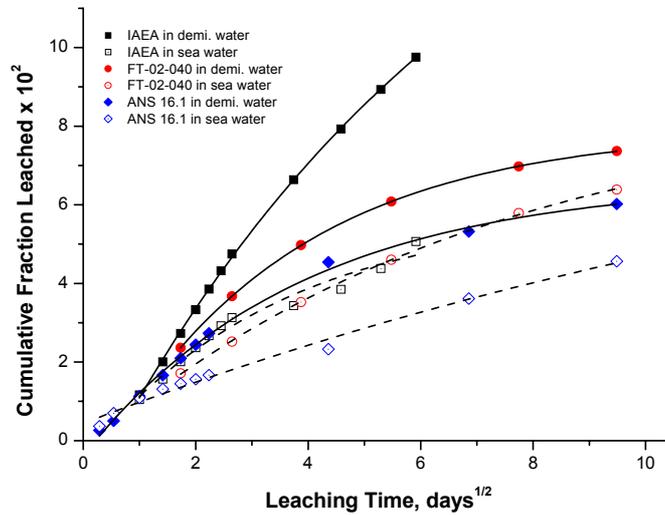


Fig. 5. Cumulative Fraction of ^{137}Cs Leached in IAEA, FT and ANS 16.1

확산 기구에 의해 얻어지는 누적 침출분율 그래프는 일반적으로 초기에 확산 모델에 기 인하여 직선으로 나타내어지다가 어느 변곡점을 지나서 다시 확산에 의해 직선의 커브를

얻게 된다. 이 때 초기곡선에서 기울기를 얻고, 변곡점을 지난 곡선에서 다시 기울기를 얻게 되는데 이 둘의 기울기 사이에서 유효확산계수가 얻어지며 두 범위를 갖게 된다.

Table 2. Effective Diffusivity of ^{60}Co and ^{137}Cs in IAEA, FT and ANS 16.1

	IAEA		FT-02-040		ANS 16.1	
	Co	Cs	Co	Cs	Co	Cs
Demi. Water	2.56×10^{-9} $\sim 1.90 \times 10^{-8}$	$1.36 \times 10^{-2} \sim$ 3.69×10^{-2}	$8.11 \times 10^{-11} \sim$ 3.02×10^{-10}	$4.01 \times 10^{-4} \sim$ 1.62×10^{-2}	$5.67 \times 10^{-12} \sim$ 5.80×10^{-10}	$5.54 \times 10^{-4} \sim$ 1.37×10^{-2}
Sea Water	4.89×10^{-8} $\sim 9.53 \times 10^{-7}$	$1.23 \times 10^{-3} \sim$ 1.31×10^{-2}	$4.07 \times 10^{-11} \sim$ 3.02×10^{-10}	$9.17 \times 10^{-4} \sim$ 6.09×10^{-3}	$6.25 \times 10^{-12} \sim$ 1.74×10^{-10}	$1.02 \times 10^{-3} \sim$ 1.47×10^{-3}

라. 침출지수 비교

ANS 16.1에서는 침출시험결과를 침출지수로 나타내기 때문에 3개 표준 침출시험법에서 얻어진 시험결과를 ANS 침출 지수를 구하는 공식을 이용하여 각 시험법에서의 침출 지수를 구하여 이들 침출지수들을 Table 3과 Fig.6, 7에 함께 나타냈다. 표와 그림에서 보듯이 3개 침출시험의 침출지수는 NRC/BTP에서 권고하고 있는 6.0이상 이었다.

Table 4. Leachability Index of ^{60}Co and ^{137}Cs in IAEA, FT and ANS

Leaching Time (days)	IAEA				FT-04-020				ANS 16.1			
	Demi. Water		Sea Water		Demi. Water		Sea Water		Demi. Water		Sea Water	
	Co	Cs	Co	Cs	Co	Cs	Co	Cs	Co	Cs	Co	Cs
0.08									13.47	7.17	14.38	6.87
0.29									14.38	7.12	14.00	6.84
1	11.48	6.99	11.69	7.07					15.04	6.82	14.82	7.23
2	12.58	6.51	12.02	6.91					15.04	6.86	14.36	7.60
3	13.02	6.41	12.30	6.82	15.20	6.82	15.72	7.10	14.36	6.83	13.10	7.81
4	13.18	6.42	12.32	6.85					15.33	6.86	14.58	7.85
5	13.24	6.44	12.37	6.89					15.40	6.01	14.96	7.77
6	13.26	6.45	12.40	6.95								
7	13.37	6.45	12.70	7.06	15.41	6.77	13.49	7.20				
14	13.30	6.65	13.67	8.21								
19									16.03	7.23	15.54	8.10
21	13.43	6.76	13.11	7.72								
28	13.45	6.82	12.63	7.36								
30					14.49	7.41	14.46	7.44				
35	13.84	6.89	12.73	7.02								
47									16.62	8.10	16.18	7.66
60					16.06	7.90	15.38	7.65				
90					16.04	8.38	15.07	8.02	16.23	8.24	15.62	7.97
평균	13.10	6.62	12.54	7.17	15.22	7.39	14.69	7.45	15.19	7.21	14.75	7.57

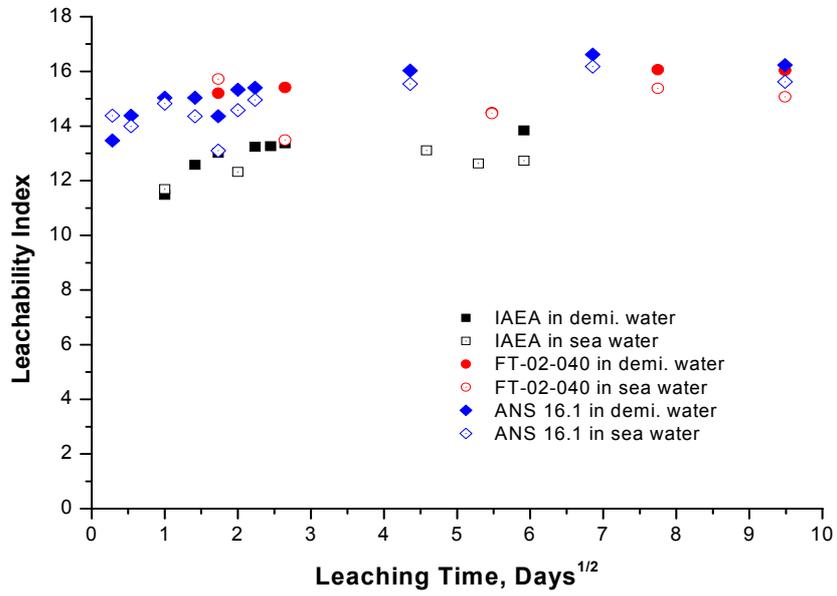


Fig. 6. Leachability Index of ^{60}Co in IAEA, FT and ANS 16.1

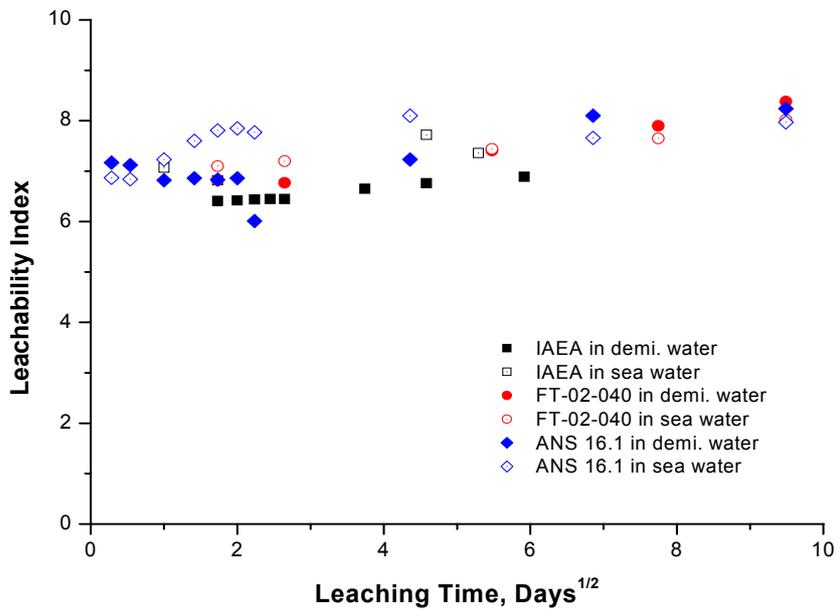


Fig. 7. Leachability Index of ^{137}Cs in IAEA, FT and ANS 16.1

3. 결론

IAEA Hefse' method, FT-04-020 그리고 ANS 16.1의 침출시험법에 따라 침출수를 다양하게 하면서 붕산폐액을 함유한 시멘트 고화체에 대하여 침출시험을 수행하여 얻은 결과는 아래와 같다.

가. 시멘트 고화체에서 방사성 핵종의 침출은 확산에 의한 거동을 보였으며 ^{137}Cs 의 침출 정도는 ^{60}Co 의 1,000배 정도였다. 또한 핵종의 침출은 FT < ANS < IAEA 순으로 높았다.

나. 붕산을 함유한 시멘트 고화체의 침출율 및 누적 침출분율에서 ^{60}Co 은 합성해수, ^{137}Cs 은 탈염수에서 높았으며, 합성해수에서 ^{60}Co 의 침출율은 $3.10 \times 10^{-7} \sim 4.78 \times 10^{-4}$ 이었고, 탈염수에서의 ^{137}Cs 의 침출율은 $1.54 \times 10^{-3} \sim 1.06 \times 10^{-1}$ 이었다.

다. 붕산함유 시멘트 고화체에서 ^{60}Co 와 ^{137}Cs 의 평균 침출지수는 탈염수 및 합성해수를 침출수로 사용하였을 때, IAEA, FT 및 ANS 시험 결과 모두에서 처분장 인수기준치(미국)인 6.0 이상이었다.

참고문헌

- 1) E.D.Hespe, "Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids," Atomic Energy Review, vol. 9, pp. 195-207, 1971
- 2) ANS 16.1, " Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure', 1986
- 3) United States Nuclear Regulatory Commission, Waste Form Technical Position, rev. 1,- Appendix A Cement stabilization.
- 4) "Caracterisation des Colis de Dechets Radioactifs Fable et Moyenne Activite", .DRDD/BECC, 1984