

200L 아스팔트 고화체로부터 방사성 핵종의 장기침출특성(II) Long-Term Leachability of Radionuclides from 200 L Asphalt Waste Form(II)

김기홍, 유영걸, 광경길, 손종식, *강덕원, **정의영
한국원자력연구소, *한국전력연구원, **원자력환경기술원

요 약

한국원자력연구소의 방사성 폐기물 처리시설에서 발생한 15wt.%의 분말 이온 교환수지와 5wt.% 질산나트륨을 함유한 200L 아스팔트 고화체 드럼의 장기침출 거동을 정적 침출시험을 통하여 살펴보았다. 1,600일 동안의 침출시험에서 Cs-137는 확산에 따른 다단계의 침출거동을 보였으며, 전 침출기간동안의 유효확산계수는 $2.63 \times 10^{-7} \sim 4.68 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{day}$ 이었다. Co-60의 침출거동은 처음 180일까지는 확산에 의한 누출이 있었으나 그 이후는 매우 복잡한 양상을 보이면서 침출수내의 핵종이 감소하였다. 130일의 침출기간까지의 Co-60의 유효확산계수는 $3.12 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{day}$ 이었다.

Abstract

The leachability of a full-scale bituminized waste form(200 L) containing 15 wt.% ground spent ion-exchange resins and 5 wt.% sodium nitrates produced from the Radioactive Waste Treatment Facility(RWTF) in KAERI was investigated by a static leaching test at the Radioactive Waste Form Characterization Facility(RWFCF). During 1600 days leaching test, the release of Cs-137 showed a multi-step process where the effective diffusion coefficients were $2.63 \times 10^{-7} \sim 4.68 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{day}$. And the effective diffusion coefficient of Co-60 up to 130 days was $3.12 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{day}$.

1. 서론

한국원자력연구소내의 연구시설과 실험실에서는 저준위 액체폐기물과 이온교환수지들이 발생되고 있다. 이들 폐기물들은 방사성폐기물처리시설에서 아스팔트로 고화처리 되어진다. 아스팔트 고화공정은 고온공정으로 운전이 다소 어려우나 기존 고화체에 비하여 감용율과 내침출성이 매우 우수하여 소규모 폐기물발생자에게 널리 이용되고 있다.

그리고 침출실험은 고화체 특성연구를 위하여 실험실 규모의 시편을 주로 이용되어 오

고 있으나 이들 시편은 폐기물을 대표한다고 볼 수가 없고 실제로 실규모 고화체의 침출 거동과는 차이가 있는 것으로 보인다.

따라서 본 연구에서는 실험실 규모 시편의 침출시험 결과를 이용하여 실규모 고화체규모의 침출특성을 예측할 수 있는 모델개발과 처분장 인수기준 준수 평가를 위하여 실제 한국 원자력연구소의 고화공정에서 생산된 200리터 드럼을 그대로 사용하였으며 본 실험은 2년간의 실험[1]에 이어 1600일동안 장기침출실험을 수행하였다. 사용된 고화체 드럼내에는 15wt.%의 분말 폐이온교환수지와 5~10wt.%의 염폐기물을 함유하고 있다.

처분장내에서의 지하수의 흐름은 매우 느리기 때문에 본 실험에서는 정적 침출시험법으로 아스팔트 고화체의 침출시험을 수행하였다.

2. 실험

폐기물과 고화체

폐이온교환수지(양이온교환수지; 43.5vol.%, 음이온교환수지; 56.5vol.%)는 조사후 시험 시설(Post Irradiation Examination Facility, PIEF)에서 사용후핵연료 저장조 수처리 계통에서 발생되고, 질산은 사용후핵연료 수송용기의 제염과정에서 발생되어진다. 폐이온교환수지는 방사성폐기물 처리시설에서 습윤 연마기(Fryma stone mill)로 100 μ m 이하로 분쇄시키고, 이들 폐기물의 혼합물은 수산화나트륨으로 중화처리 된다. 최종 200L 드럼(DOT-17H)의 고화체는 박막 증발기 (LUWA 150)내에서 아스팔트(Mexphalte 60/70)와 폐기물을 혼합하면서 수분을 증발시켜 만들어진다. 드럼 채움은 고온의 아스팔트고화체의 체적팽창 및 가스발생을 방지하기 위하여 2단계의 드럼채움을 거쳐 생산되었다.

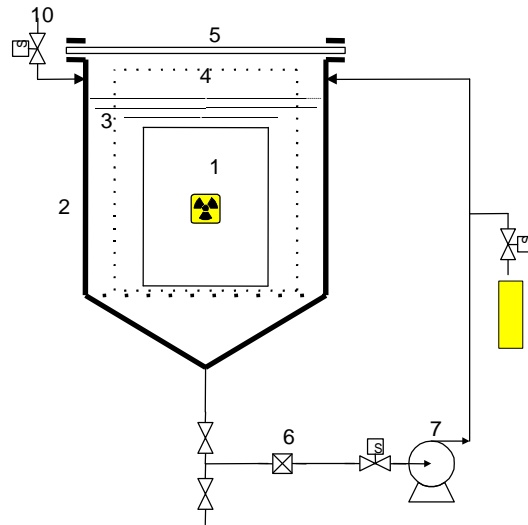
폐기물 고화체를 제조하기 전 폐액과 폐이온교환수지의 방사능을 분석하였으며, 그 결과 고화체 드럼내의 Cs-137와 Co-60의 방사능은 각각 40.142와 42.617mCi이었다(Table 1 참조). 그리고 드럼의 접촉 표면선량율은 하단, 중간 및 상단부분에서 각각 213, 294 and 304mR/hr이었다.

Table 1. Properties of 200 L Waste Drum According to Waste Filling

Waste filling step	Waste form in drum (vol.%)	Radioactivity (mCi)		Waste content (wt.%)	
		Cs-137	Co-60	Resin	Salt
Step I	58.5	25.603	27.182	9.9	2.7
Step II	34.5	14.539	15.435	5.6	1.6
Total	93.0	40.142	42.617	15.5	4.3

침출시험장치

200L 드럼의 장기침출시험에 사용된 침출시험장치를 Fig. 1에 나타냈다. 시험장치는 600L의 용기, 현탁물을 제거하기 위한 스트레이너(<math><100\mu\text{m}</math>), 침출수를 채취할 수 있는 펌프(1L/min)등으로 구성되어 있고 침출수와 접촉되는 모든 부분은 스테인레스 강으로 하였다. 용기의 상단부분은 투명한 아크릴보드로 하여 CCTV 카메라를 통하여 용기내 고화체의 물리적 변화를 살펴볼 수 있도록 하였다. 드럼을 용기내로 투입 및 반출을 용이하게 할 수 있는 특수 드럼취급장치를 용기내에 설치하였으며, 일정한 양의 침출수를 채취하기 위하여 타이머를 솔레노이드 밸브에 부착하였다.



1. Asphalt drum
2. Leaching Vessel
3. Leachant
4. Waste Drum Handling Tool
5. Acryl Cover Lid
6. Strainer
7. Leachate Circulation Pump
8. Leachate Sampling Pump
9. Sampling Bottle
10. Leachate Filling Line

Fig. 1. Schematic Diagram of Long-Term Leaching Test Vessel

침출시험

침출시험은 드럼의 방사능이 높아 고화체 시험시설내의 핫셀에서 수행하였다. 드럼의 표면을 제염하고 드럼의 상부 뚜껑을 제거하여 용기내에 투입하였으며, 침출제는 탈염수(전기 전도도 <math>< 5 \text{ mho/cm}</math>)로 드럼 표면적의 10배에 해당되는 257L를 주입하였다. 시험기간 동안 침출수의 온도를 20°C 로 유지하였으며, 일정한 주기간격으로 500ml의 침출수를 채취하여 HPGe 25190-P 검출기로 Cs-137와 Co-60의 방사능을 측정하였다. 방사능을 분석한 시료는 다시 침출용기내로 주입하였다.

일반적으로 고화체(지름/높이=1)내의 방사성 핵종의 유효확산계수는 아래 식의 반무한 확산모델에 의해 구해진다.

$$\frac{\sum a_n}{A_o} = 2 \frac{S}{V} \left(\frac{D_e t}{p} \right)^{1/2} + b \quad (1)$$

여기서,

a_n = the total amount of radioactivity released in all leaching periods up to time, t ,

A_0 = the initial amount of radioactivity,

V = the initial volume of the waste form,

S = the initial surface area of the waste form,

D_e = the effective diffusion coefficient in a porous medium,

t = the cumulative leaching time,

b = the fraction of the initial radioactivity released from the surface area of the waste form

4. 결과 및 고찰

침출수의 pH, 전기전도도

1,600일간 침출수의 pH와 전기전도도를 Fig. 2에 나타냈다. PH와 전기전도도는 각각 6~7.8~59 μ Scm의 범위를 가졌으며, 침출시험기간이 증가할수록 증가하였다. 이는 고화체내의 방사성 핵종과 염들이 지속적으로 누출되고 있음을 알 수 있다.

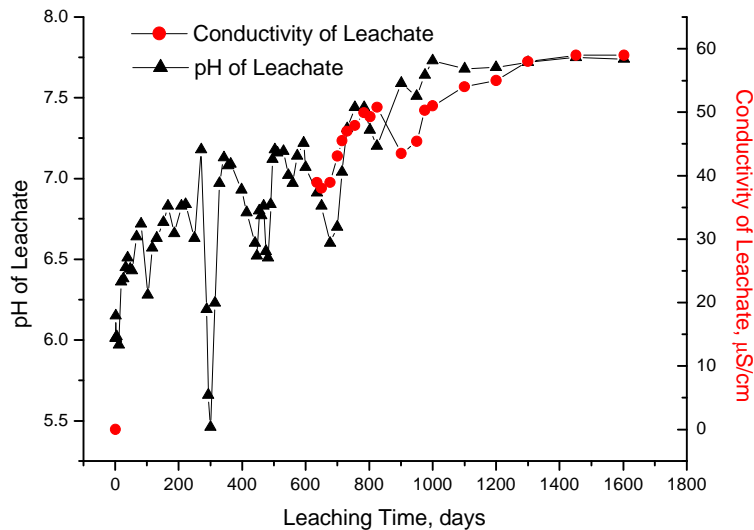


Fig. 2. pH and Conductivity of Leachate

pH 변화곡선에서 예외적으로 몇 개의 낮은 피크곡선을 갖는 것으로 나타났는데 이들 점에서 고화체의 팽윤성을 보이기도 하였다.

고화체의 팽윤

건조 페이온교환수지는 물과 접촉시 물을 재흡수할 수 있으며 또한 화학종의 흡탈착반응이 일어나 부피변화가 발생할 수 있기 때문에 수지가 함유된 고화체의 팽윤은 피할 수 없는 현상이다.

아스팔트 고화체는 고온공정인 까닭으로 건조된 수지가 함유되어 있기 때문에 침출시간이 경과할수록 초기 부피에 대한 부피변화율로 나타내는 팽윤도는 점차 증가하게 된다. 본 시험에서 물과의 접촉시간이 증가할수록 아스팔트층을 통하여 침투된 물을 이온교환수지가 흡착하면서 발생된 아스팔트 고화체의 팽윤도는 365, 730 및 1,000일에서 각각 1.6, 6.0 및 6.4%를 보였다.

Fig. 2와 3에서 pH 변화와 Co-60와 Cs-137의 변화를 볼 수 있는데 특히 Fig. 2의 상대적으로 낮은 pH점 부근에서 Fig. 3의 침출수내의 Co-60 방사능 농도는 낮아지고 있고 Cs-137의 방사능 농도는 증가하고 있으며, 300일을 기준으로 서로 교차하고 있다. 즉, Co-60은 침출수로부터 이온교환수지로 흡착이 되며, 반대로 Cs-137은 이온교환수지로부터 침출수로 누출되는 것으로 판단되어진다. 이때 이온교환수지는 +2가의 화학종의 흡착량이 많게 됨에 따라 고화체가 다소 수축하게 되는 데 그 정도는 이온교환수지가 물을 흡수함에 따라 발생하는 팽윤정도에 비해 매우 영향이 적을 것으로 보인다.

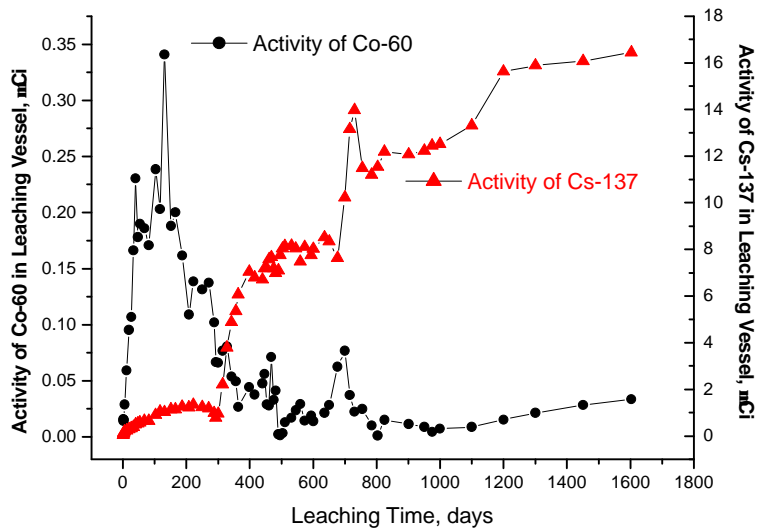


Fig. 3. Activities of Co-60 and Cs-137 in Leachate in Vessel

Cs-137의 침출특성

본 시험은 침출제의 교환없이 수행된 까닭으로 침출시간에 따른 누적침출분율을 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 전 침출기간을 Cs-137의 누출속도를 고려하여 크게 3영역으로 나눌 수가 있다. 침출 초기부터 약 225일간까지는 비교적 느린 누출속도를 보

였으며, 225일부터 400일까지는 매우 빠른 누출속도를 보였다.

그 이후의 누출속도는 앞의 두 영역의 중간정도의 누출거동을 보이고 있음을 알 수 있다. 보통 아스팔트 고화체로부터 핵종의 누출은 확산, 용해 그리고 확산과 흡착의 복합과정[2, 3]등으로 해석되고 있다. 첫번째 영역에서의 침출특성은 침출제의 아스팔트층으로의 통과성에 의존하고 있는 것으로 보이며, 이 영역의 기간은 고화체 표면에서의 아스팔트층 두께와 표면층의 물리적 상태(미세 균열, 공극 정도 등)에 의해 조절되고 있을 것으로 판단된다. 반면에 두번째 영역에서는 아스팔트 고화체내에 존재하는 폐기물의 용해 및 수지의 팽윤에 따라 급격한 누출특성을 갖기 때문으로 보인다[4, 5]. 즉, Fig. 2의 낮은 pH부근에서 Cs-137의 급격한 방사능 증가를 알 수 있는데 이는 아스팔트 고화체의 팽윤에 의한 것으로 보인다.

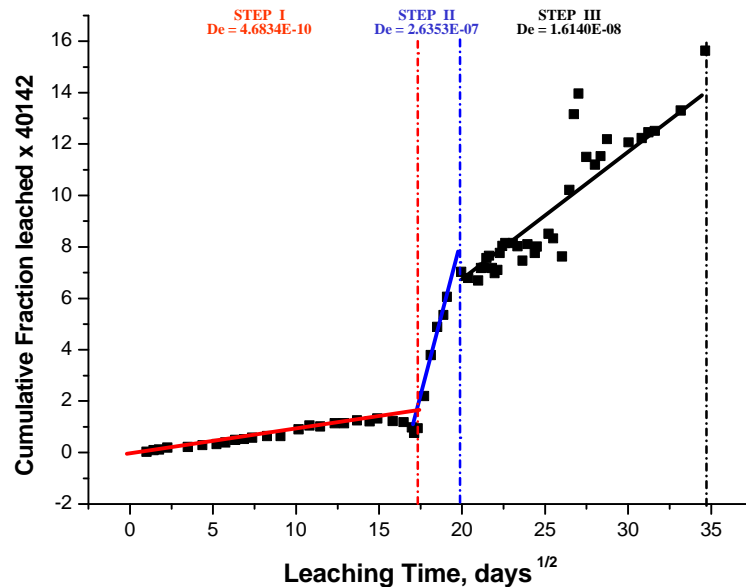


Fig. 4. Cumulative Fraction Leached of Cs-137

앞의 반무한 확산모델 방정식을 이용하여 계산된 유효확산계수는 제1영역에서 $4.68 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{day}$, 2영역에서는 2.63×10^{-7} 그리고 3영역에서는 $1.61 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{day}$ 이었다.

Co-60의 침출특성

아스팔트 고화체로부터 Cs-137은 전 침출기간동안 계속 누출하는 거동을 보인 반면에 Co-60의 누출은 113일 까지 지속적으로 증가하였다가 그 이후 계속 감소하는 거동을 보였다(Fig. 5). 131일까지의 Co-60의 방사능 증가는 아스팔트 고화체내에 함유된 이온교환수지에 흡착되지 않고 폐액내에 존재하였던 Co-60이 침출제가 아스팔트층으로 침투하면서 빠져 나오는 것으로 보인다. 그 이후는 아스팔트 고화체내의 이온교환수지가 팽윤되

면서 이온교환수지내의 Cs-137가 Co-60으로 이온교환되어 침출용기내에 존재하였던 Co-60의 방사능 농도가 감소하는 것으로 판단된다.

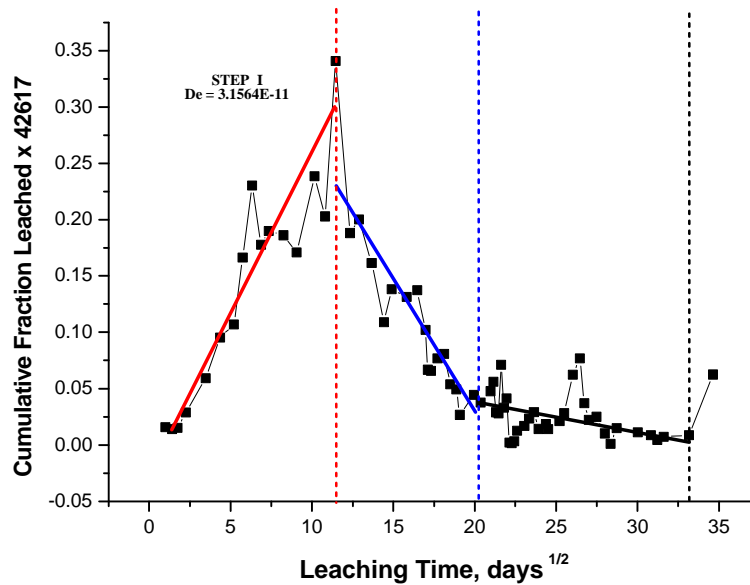


Fig. 9. Cumulative Fraction Leached of Co-60

앞의 반무한 확산모델 방정식을 이용하여 계산된 유효확산계수는 $3.12 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{day}$ 이었다.

5. 결론

1,600일간의 아스팔트 고화체의 침출시험을 수행한 결과, Cs-137는 확산에 따른 다단계의 침출거동을 보였으며, 침출기간동안의 유효확산계수는 $2.63 \times 10^{-7} \sim 4.68 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{day}$ 이었다. Co-60의 침출거동은 처음 130일까지는 확산에 의한 누출이 있었으나 그 이후는 감소하였으며, 131일까지 Co-60의 유효확산계수는 $3.12 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{day}$ 이었다.

그리고 아스팔트 고화체의 팽윤은 1,000일에서 0.6vol.%이었다.

참고문헌

1. 김기홍 et al., 200L 아스팔트 고화체로부터 방사성 핵종의 장기침출특성, 1999 추계학술발표, 한국원자력학회(1999)
2. Blanco, R. E., et al., Recent Developments in Treating Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes in the United States, ORNL-TM-1289 (1965).

3. Burney, S.G., Comparative Evaluation of and Radiation Effects in a Bitumensiate, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 7:107-127 (1987).
4. Bordersen, K. and K. Nilsson, Mechanisms and Interaction Phenomena Influencing Release in Low- and Medium-Level Waste Disposal Systems: Characterization of Radioactive Waste Form, EUR-11354-EN (1986).
5. M. Fuhrmann, et al., Optimization of the Factors That Accelerating Leaching, BNL-52204 (1989).