2001 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

파라핀 모의고화체와 실고화체의 침출모델

Leaching Models of Simulated and Real Paraffin Wastes

김주열, 정창현
서울대학교
서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

박주완, 김창락
한국수력원자력㈜ 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

파라핀 모의고화체와 실고화체의 침출시험 결과를 해석하기 위하여 몇 가지 모델들이 개발되었다. 파라핀 모의고화체의 경우, 확산-지배 용해반응에 근거한 수축핵모델(SCM)이 실험결과를 만족스럽게 설명하였다. 국내 원자력발전소에서 발생하는 파라핀 실고화체의 침출거동은 초기의 매우 높은 침출율과 이후의 매우 낮은 침출율을 보이는 비대칭 도달곡선(Breakthrough Curve)을 나타내었다. 파라핀 실고화체를 해석하기 위해 경험식(EM), 균질확산모델(BDM), 변형된 수축핵모델(MSCM), 균일반응모델(URM) 등이 제안되었고 상호 비교되었다. 파라핀 실고화체가 좀 더 균일하게 제작된다면, 파라핀 모의고화체의 침출거동과 비슷하리라 예상된다.

Abstract

Several leaching models were developed in order to analyze the results of leaching test for simulated and real paraffin wastes. In case of simulated paraffin wastes, the experimental results could be satisfactorily explained by shrinking core model(SCM) based on diffusion-controlled dissolution reaction. Real paraffin wastes generated from domestic nuclear power plants showed the leaching behaviors of asymmetric breakthrough curves(BTCs) which were characterized by initial very high leaching rates and subsequent very low leaching rates. For the analysis of real paraffin wastes, empirical model(EM), bulk diffusion model(BDM), modified shrinking core model(MSCM), and uniform reaction model(URM) were suggested and compared with one another. If real paraffin wastes could be more uniformly manufactured, their leaching behaviors would be expected to be similar to those of simulated paraffin wastes.

1. 서론

현재 국내 원자력 발전소에서 발생되는 붕산을 함유한 액체 방사성 폐기물은 농축폐액 건조설비(CWDS)를 이용하여 증발 농축시켜 분말화한 후 파라핀을 투입하여 고화시키고 있다.[1] 농축폐액 건조설비를 이용한 고화체 제조방식은 높은 감용비와 저비용, 작업자의 방사선 피폭감소, 단순화된 제조공정 등의 이점이 있다. 농축폐액 건조설비의 조업 조건대로 붕산, 코발트, 스트론튬 그리고 세슘을 함유하는 파라핀 모의고화체를 제조한 후, 방사성 폐기물 고화체의 침출특성을 평가하기 위한 표준 침출시험법인 ANSI/ANS-16.1 절차서[2]에 따라 90 일 동안 침출시험을 수행한 기존의 연구결과에 따르면, 붕산의 경우 초기량의 55~65% 가 침출하였으며, 코발트와 스트론튬 그리고 세슘의 경우 초기량의 63~70%가 외부로 유출되는 빠른 침출거동을 보였다.[3,4,5] 코발트, 스트론튬 그리고 세슘의 침출거동은 서로 유사함이 밝혀졌는데 이것은 고화체내 고정된 이들 핵종이 침출수와 접촉하는 경계면에서만 주성분인 붕산의 용해와 함께 침출되기 때문이며 또한 핵종들의 농도가 용해도에 비해 너무 낮아 이들의 용해반응시 용해도 제한을 받지 않는 것으로 확인되었다. 붕산과 코발트, 스트론튬과 세슘의 용해반응 속도는 반응이 진행됨에 따라 생성되는 반응생성층의 영향을 받아 점점 느려지며 반응경계면과 침출수 사이에 존재하는 반응생성층은 유체반응성분의 확산속도를 감소시켜 전체적으로 파라핀 고화체의 용해반응속도를 지배함을 알 수 있었다.

본 연구에서는 파라핀 모의고화체와 실고화체[6]의 침출시험 결과를 해석하기 위하여 수축핵모델, 경험식, 균질확산모델, 균일반응모델 등을 개발하였고 파라핀 모의고화체와 실고화체의 침출거동을 상호 비교하였다.

2. 침출모델 개발

파라핀 모의 고화체의 침출거동은 확산-지배 용해반응에 근거한 수축핵모델(Shrinking Core Model, SCM)로 설명할 수 있다. 등가지름(equivalent diameter)을 적용한 구형 좌표계에서의 수축핵모델 개념도는 그림 1 과 같다. 준안정상태(quasi-steady state)를 가정하면 반응경계면에서의 용해율과 반응생성층을 통한 확산율은 같으므로 다음 식이 성립된다.

$$q_o(4\pi r^2)\frac{dr}{dt} = -4\pi D_p \varepsilon C_o \frac{r r_o}{r_o - r} \qquad (1)$$

여기서, q_o 는 고화체내 핵종의 농도, C_o 는 핵종의 용해도, D_p 는 공극확산계수, ε 는 공극율, r_o 는 고화체의 초기 반지름, r 과 t 는 각각 용해되지 않은 수축핵의 반지름 및 시간이다. 이 식을 이용하여 시간에 따른 누적침출분율(Cumulative Fraction Leached, CFL)을 구하면 다음과 같다.

$$1 - \frac{2}{3}CFL - (1 - CFL)^{2/3} = 2 D_p \varepsilon \frac{C_o}{q_o}\frac{t}{r_o^2} \qquad (2)$$

여기서, $CFL = 1 - (r/r_o)^3$ 이다.

원자력 발전소 현장에서 발생하는 파라핀 실고화체는 실험실에서 해석용으로 만든 모의고화체와 비교하여 균질성이나 압축강도, 내침출성 등의 고화체 특성이 저하되는 경향을 가진

다.[6] 그 이유는 파라핀 고화제와 붕산농축폐액 건조물이 충분히 혼합되지 않은 채 드럼에 담겨지고 여러 불순물을 함유한 건조물이 입자가 작은 분말형태가 아니라 서로 뭉쳐있는 덩어리채 파라핀과 섞이기 때문이라 판단된다. 즉, 파라핀 실고화체는 파라핀 고화제가 건조물과 균일하게 혼합되어 있는 것이 아니라 국부적으로 혼합되어 파라핀 왁스와 상대적으로 강하게 접합한 건조물 덩어리(aggregate)들이 얼기설기 얽혀있는 구조를 이루고 있다. 그림 2는 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 파라핀 모의고화체의 표면확대상으로 실고화체의 경우에는 이것보다 구조가 덜 치밀할 것으로 판단된다. 따라서, 파라핀 실고화체의 침출특성은 aggregated porous media(그림 3)에서의 non-ideal transport 와 유사하다 할 수 있는데 이러한 현상은 초기에 매우 높은 침출율을 보인 후에는 오랫동안 낮은 침출율의 거동을 나타내는 일종의 비대칭 도달곡선(Breakthrough Curve, BTC)으로 특징지워진다.

파라핀 실고화체의 침출거동을 해석하기 위하여 먼저 다음과 같은 경험식(Empirical Model, EM)을 도입하였다. 이 식은 단순히 실험 데이터를 해석하는 경험식이므로 각각의 파라미터들이 침출반응현상을 물리화학적으로 설명하지 못한다.

$$CFL = \frac{a\,t + b}{c\,t + d} \tag{3}$$

Fick’s second law 로부터 유도되는 균질확산모델(Bulk Diffusion Model, BDM)은 핵종이 구형의 단일고화체(monolithic waste form)내에 균질하게(homogeneous) 용해되어 있다고 가정하고 확산에 의한 핵종의 침출을 다음과 같은 식으로 표현한다.[7]

$$CFL = 6\sqrt{\frac{D_e\,t}{\pi^2}} \times \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2\sum_{n=1}^{\infty} ierfc \frac{n\,r_o}{\sqrt{D_e\,t}} \right) - 3\frac{D_e\,t}{r_o^2} \tag{4}$$

여기서, D_e 는 고화체내에서 핵종의 유효확산계수이고, r_o 은 고화체의 반지름이다. 위 식은 실제로 적용하기가 복잡하므로 아래와 같이 단순화시켜 사용한다.

$$CFL = 6\sqrt{\frac{D_e\,t}{\pi\,r_o^2}} - \frac{3D_e\,t}{r_o^2} \qquad (CFL \langle\, 0.4) \tag{5}$$

$$CFL = 1 - \frac{6}{\pi^2}\exp\left(-\frac{\pi^2\,D_e\,t}{r_o^2} \right) \qquad (CFL \rangle\, 0.6) \tag{6}$$

만약 침출 초기에 거의 즉각적으로 나오는 침출분율을 $CFL_{wash-off}$ 라 한다면 식 (5)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$CFL = 6\sqrt{\frac{D_e\,t}{\pi\,r_o^2}} - \frac{3D_e\,t}{r_o^2} + CFL_{wash-off} \qquad (CFL \langle\, 0.4) \tag{7}$$

$CFL_{wash-off}$ 은 time-independent wash-off 로서 고화체 표면에 느슨하게 붙어있는 핵종들이 침출수와 접촉하는 초기에 순간적으로 침출되는 것을 나타낸다. 또한, 파라핀 모의고화체의 침출메카니즘인 식 (2)의 수축핵모델도 파라핀 실고화체의 $CFL_{wash-off}$ 을 고려하여 다음과 같이 변형된 수축핵모델(Modified Shrinking Core Model, MSCM)로 표현될 수 있다.

$$1-\frac{2}{3}CFL_e-(1-CFL_e)^{2/3}=2D_p\varepsilon\frac{C_o}{q_o}\frac{t}{r_o^2} \tag{8}$$

여기서, $CFL_e=(1-CFL_{wash-off})\times(CFL-CFL_{wash-off})$ 이다.

Aggregated porous media 의 구조로 가정되는 파라핀 실고화체에서의 침출거동은 균일반응모델(Uniform Reaction Model, URM)로 가장 잘 설명될 수 있다.

$$\frac{dC}{dt}=-k\left(C-C_e\right) \tag{9}$$

여기서, C 는 시간 t 에서 각각의 aggregate(intra-aggregate 혹은 inter-aggregate)내의 핵종의 농도이고, k 는 rate constant, C_e (equilibrium concentration)는 이론적으로 무한한 시간대에서 aggregate 내 침출액의 핵종의 농도이다. 윗 식을 변수분리하고 적분하면,

$$\frac{C_o-C}{C_o}=\frac{C_o-C_e}{C_o}\left(1-e^{-kt}\right)$$

$$CFL=CFL_i\left(1-e^{-kt}\right) \tag{10}$$

여기서, CFL_i 는 inter-(CFL_1) 혹은 intra-aggregate(CFL_2)내 핵종의 최종적인 침출분율이다. 따라서, 파라핀 실고화체의 균일반응모델은 다음과 같이 표현된다.

$$CFL=CFL_1\left(1-e^{-k_1t}\right)+CFL_2\left(1-e^{-k_2t}\right)+(1-CFL_1-CFL_2) \tag{11}$$

위의 첫 번째 항과 두 번째 항은 time-dependent wash-out 를 설명하는 항으로 각각 inter-aggregater 영역에서의 초기의 빠른 침출율이, intra-aggregate 영역에서의 후기의 상대적으로 느린 침출율이 시간에 따라 지수함수적으로 감소하는 것을 나타낸다. 그리고 세 번째 항은 time-independent wash-off 로서 앞에서 설명한 $CFL_{wash-off}$ 이다. CFL_1, CFL_2, k_1, k_2 의 네 개의 파라미터는 non-linear least square fitting(NLSF)으로 구해진다.

3. 모델 검증

그림 4 는 파라핀 모의고화체의 경우 325 일의 침출시험 기간 동안에 측정된 붕산과 코발트의 누적침출분율을 구형 수축핵모델과 비교한 것이다. 비록 시험에 사용된 고화체가 유한한 크기의 실린더이지만 구형 수축핵모델이 파라핀 고화체의 침출해석에 잘 맞는 이유는 실린더 고화체의 전 표면(윗면과 아랫면 그리고 옆면)에서 침출율이 일정하기 때문이다. 수축핵모델을 이용하여 유효확산계수를 구한 후에 침출능 지수를 계산하면, 붕산의 경우 5.8 이고 코발트, 스트론튬, 세슘의 경우 대략 7.2 이었다. 그림 5 는 경험식을 파라핀 실고화체의 누적침출분율과 비교한 것이다. 경험식의 각각의 파라미터들은 non-linear least square fitting(NLSF)을 이용하여 구하였다. 표 1 에 파라핀 실고화체의 여러 침출모델에 대한 파라미터 값들을 정리하였다. 앞에서 주어진 경험식이 도달곡선의 특성을 보이는 실고화체의 침출거동을 비교적 잘 모사함을 알 수 있다. 균질확산모델은 침출시험 개시 후 19 일까지는 실험 데이터를 잘 모사하나 그 이후로는 과대하게 침출량을 예측하는 경향을 보였다(그림 6). 또한 균질확산모델은 그림 4 와 그림 7 의 수축핵모델에 의해 예측된 유효확산계수의 값보다 높은 값을 예측하였다. 균질확산모델은 고화체내 핵종의 농도가 용해도보다 낮고 핵종이 모

두 액상으로 용해되었을 경우 적용될 수 있는 모델이므로 파라핀 고화체와 같이 핵종이 분말상으로 분산되어 있고 반응경계면을 중심으로 농도 구배의 급격한 변화가 있는 경우에는 적용에 어려움이 따른다. 그림 4와 그림 7을 비교하면 time-independent wash-off를 고려한 파라핀 실고화체의 변형된 수축핵모델로 예측한 코발트의 유효확산계수는 파라핀 모의고화체의 수축핵모델로 예측한 유효확산계수와 동일한 값을 가짐을 알 수 있다. 그림 8은 균일반응모델이 파라핀 실고화체의 침출거동을 가장 잘 모사함을 보여준다. 균일반응모델은 파라핀 모의고화체의 실험결과에도 적용될 수 있는데 이의 경우 아래와 같은 two-parameter model로 축약된다.

$$CFL = CFL_i \left(1 - e^{-k_i t}\right) + (1 - CFL_i) \qquad (12)$$

그림 9는 균일반응모델을 파라핀 모의고화체의 실험결과에 적용한 것이다. 따라서, 파라핀 실고화체의 조성이 모의고화체와 같이 균일하다면 수축핵모델의 예측값을 따를 것으로 판단된다. 실고화체의 이러한 도달곡선적인 침출거동에 대해서는 좀 더 폭넓은 침출시험을 수행할 필요가 있으리라 생각된다.

4. 결론

파라핀 모의고화체의 침출거동은 확산-지배 용해반응에 근거한 수축핵모델로 잘 표현될 수 있었다. 파라핀 실고화체의 침출거동은 불균일한 혼합구조인 aggregated porous media에서의 비대칭 도달곡선의 특징을 가졌다. 이를 해석하기 위해 경험식, 확산모델, 변형된 수축핵모델, 균일반응모델 등 여러 모델들이 개발되었다. 실고화체가 균일해질 수 있다면, 모의고화체의 수축핵모델로도 잘 모사될 수 있으리라 판단된다.

참고문헌

1. H. G. Kim, H. I. Bae, "Experiences for Concentrated Waste Drying System," Proc. of Int. Symp. on Radiation Safety Management '97, KEPCO, 1997.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
1. 황주호 외, "원전 발생 고화체의 회분식 침출특성 관련 실험," 한전 원자력환경기술원 위탁용역보고서, 경희대학교, 2000.
7. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion," 2nd Edition, Oxford University Press, London, 1975.

표 1. 파라핀 실고화체 침출모델 파라미터

		Co	Cs
EM	a (day^{-1})	13.14	13.8
	b (-)	21.21	13.2
	c (day^{-1})	16.5	15.1
	d (-)	68.3	60.0
BDM	D_e (cm^2/sec)	2.5×10^{-7}	5.0×10^{-7}
	r_o (cm)	3.95	3.95
	$CFL_{wash\text{-}off}$ (-)	0.28	0.216
MSCM	D_e (cm^2/sec)	5.71×10^{-8}	1.5×10^{-7}
	r_o (cm)	3.95	3.95
	$CFL_{wash\text{-}off}$ (-)	0.28	0.216
URM	CFL_1 (-)	0.410	0.588
	CFL_2 (-)	0.261	0.164
	k_1 (day^{-1})	0.184	0.203
	k_2 (day^{-1})	0.001	0.003

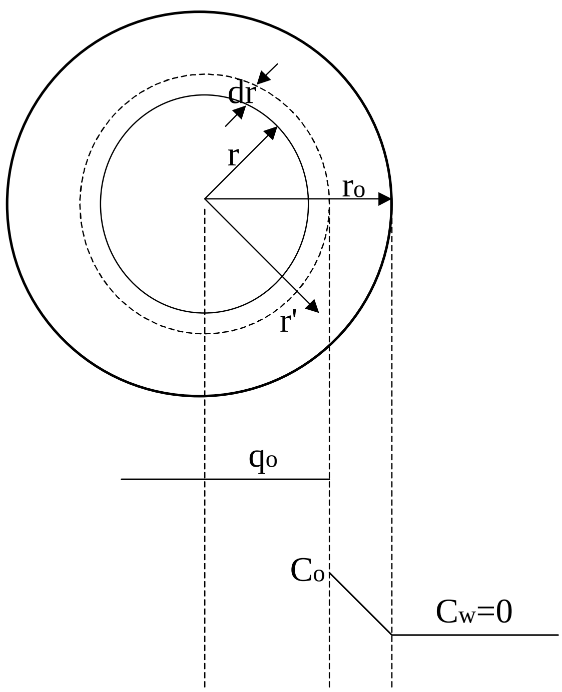


그림 1. 구형 좌표계에서의 수축핵모델 개념도

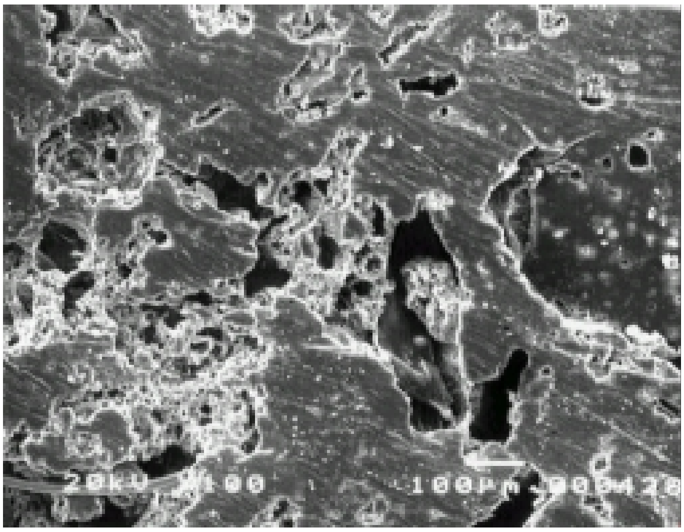


그림 2. 주사전자현미경으로 촬영한 파라핀 모의고화체의 표면 확대상

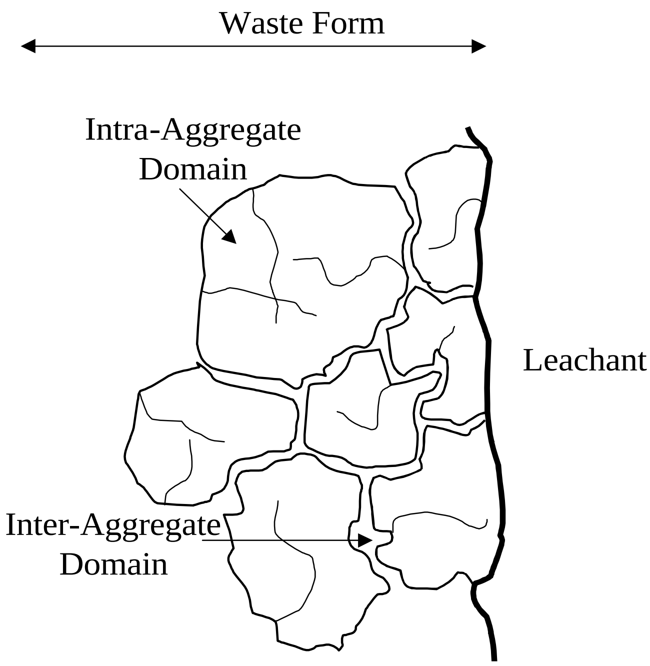
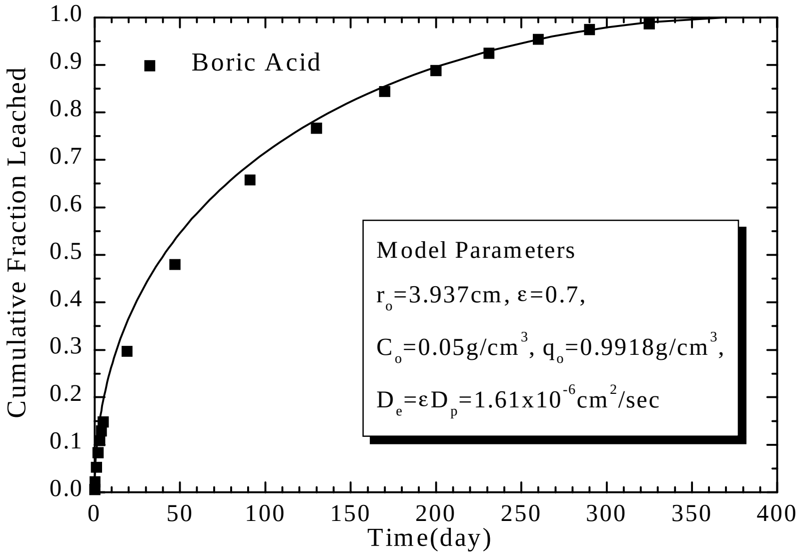


그림 3. Aggregated porous media 로 나타낸 파라핀 실고화체



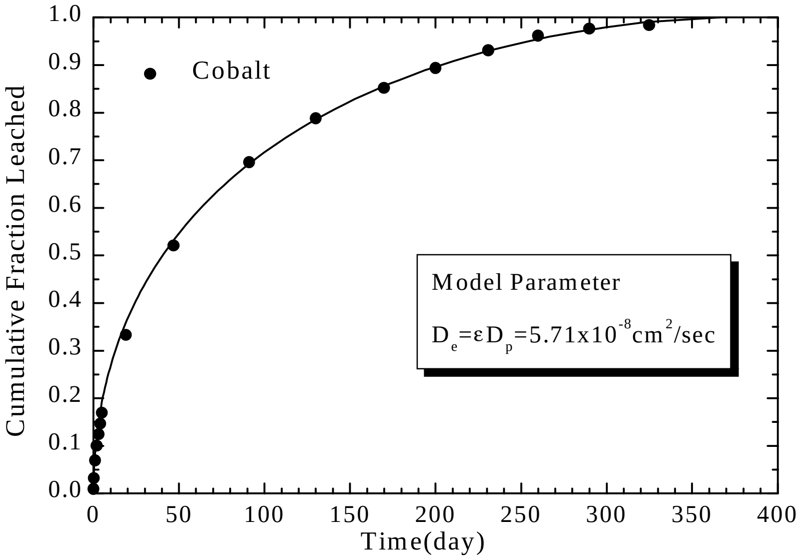


그림 4. 파라핀 모의고화체의 경우 수축핵모델과 실험결과의 비교

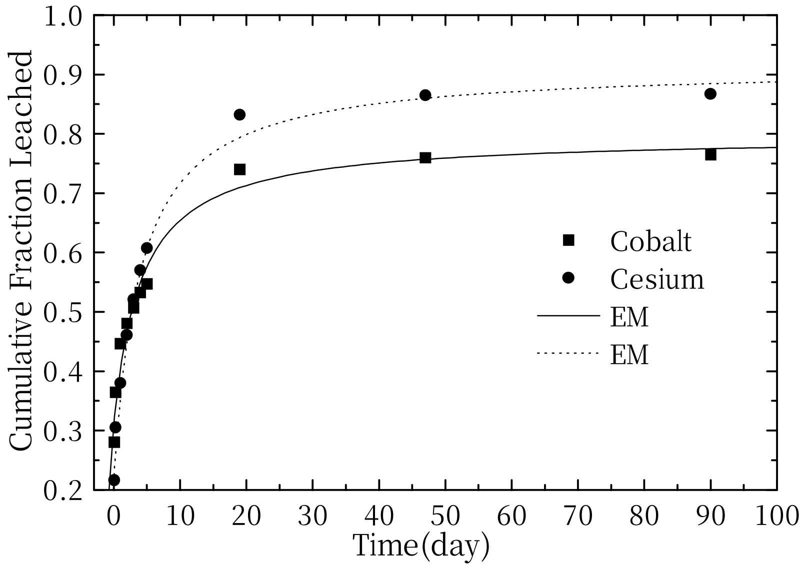


그림 5. 파라핀 실고화체의 경우 경험식과 실험결과의 비교

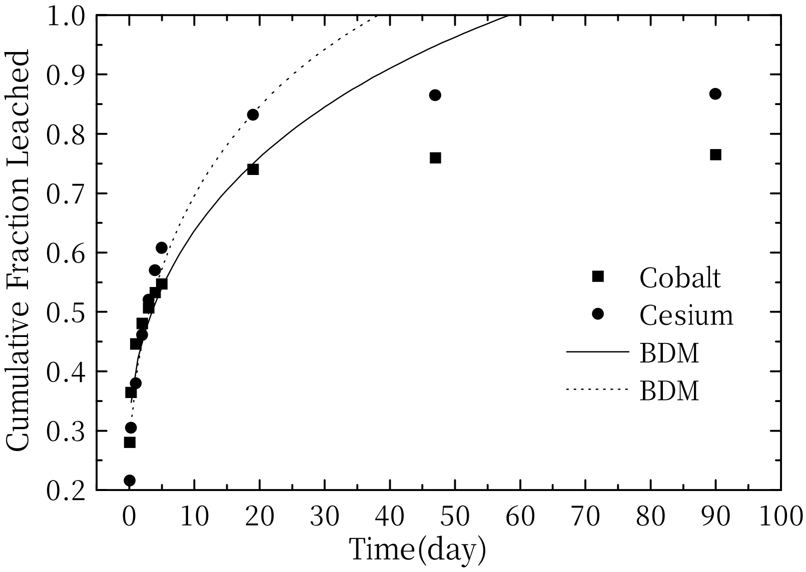


그림 6. 파라핀 실고화체의 경우 균질확산모델과 실험결과의 비교

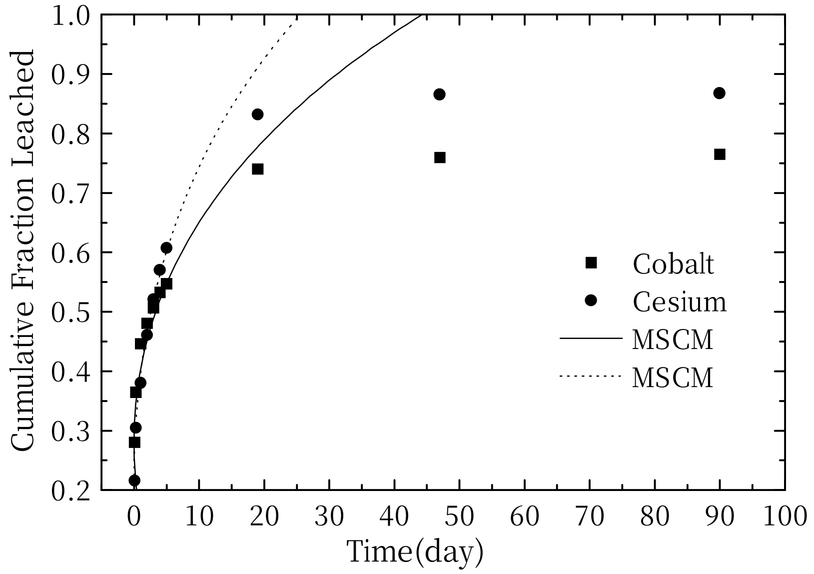


그림 7. 파라핀 실고화체의 경우 변형된 수축핵모델과 실험결과의 비교

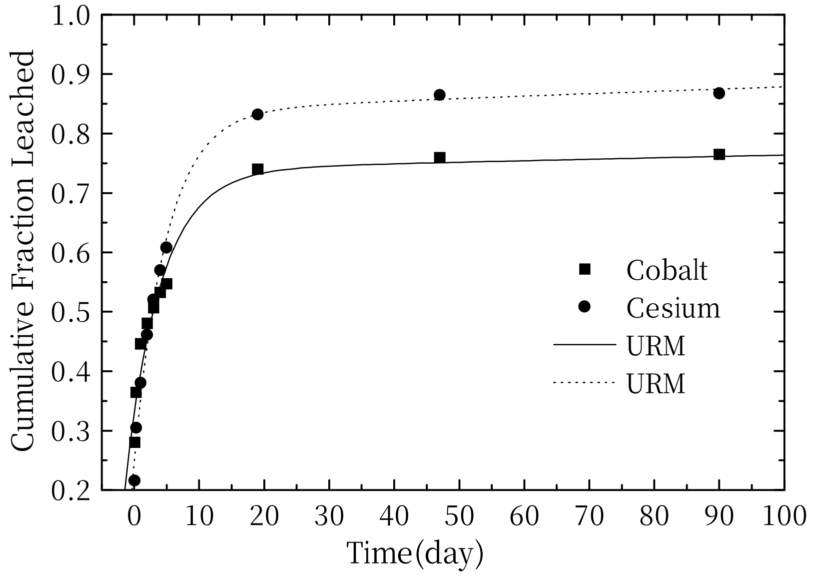


그림 8. 파라핀 실고화체의 경우 균일반응모델과 실험결과의 비교

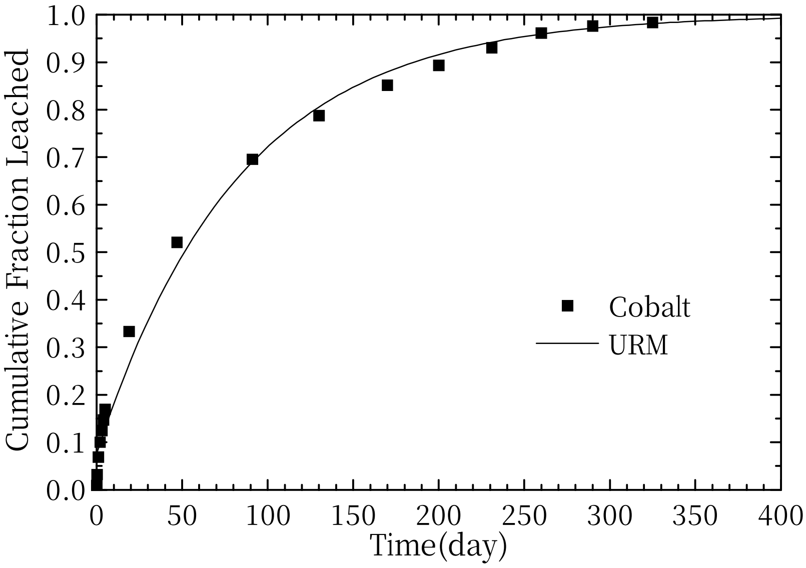


그림 9. 파라핀 모의고화체의 경우 균일반응모델과 실험결과의 비교