

200L 아스팔트 고화체로부터 방사성 핵종의 장기침출특성

Long-Term Leachability of Radionuclides from 200 L Asphalt Waste Form

이재원 · 유영걸 · 광경길 · 김길정 · 김기홍

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자력연구소내의 방사성폐기물처리시설에서 발생하는 페이온교환수지(15.5 wt%) 및 염(대부분 NaNO_3 , 4.3 wt%)를 함유한 아스팔트 고화체(200 L)에 대해서 정적인 시험방법으로 2년 동안 침출시험을 수행하였다. Cs-137의 경우에는 220일까지는 고화체 표면의 아스팔트층에 의해서 침출이 느리나 그 이후에는 페이온교환수지의 물의 흡수에 의한 아스팔트 고화체의 팽윤에 의해서 침출속도가 급격히 증가하는 2단계의 누출거동을 보였다. Cs-137의 침출은 확산모델이 잘 적용되었으며 이로부터 구한 확산계수는 침출이 느린 영역에서는 $3.61 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였다. Co-60은 180일까지는 확산계수가 $1.45 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 확산에 의한 침출을 보이거나, 그 이후에는 누적침출분율이 감소하는 복잡한 침출거동을 나타내었다.

ABSTRACT

The long-term leachability of a full-scale asphalt waste form(200L) containing 15.5 wt% ground spent ion-exchange resins and 4.3 wt% sodium nitrates produced from the Radwaste Treatment Facility in KAERI was investigated by a static leach test. After 2 years leach test, the diffusion coefficient of radionuclides was determined using a semi-infinite diffusion model. The release of Cs-137 showed a two-step process where the first step was a slow release controlled by bitumen layer at the surface of the waste form and the second step was a rapid release due to the swelling of bituminized ion-exchange resin by the uptake of water. The slow release of Cs-137 was efficiently explained using a diffusion model, the diffusion coefficient of Cs-137 was $3.61 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$. The release of Co-60 up to 180 days was controlled by diffusion with an effective diffusion coefficient of $1.45 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$, whereas after 180 days, it showed a complex leaching mechanism with decreasing of cumulative fraction releases.

1. 서 론

중,저준위 방사성 폐기물은 영구처분에 앞서 시멘트나 아스팔트에 의해 단일형태의 고체상으로 처리되고 있다. 이러한 방사성 폐기물 고화체는 처분시에 방사성 핵종의 누출에 대한 1차적인 방어역할을 하므로 처분장의 안정성을 확보하기 위해서는 장기적인 침출특성의 평가는 매우 중요하

다.

일반적으로 방사성 폐기물 고화체의 침출시험은 소규모 실험실적인 시편에 의해서 수행되고 있으며 이로부터 실규모 고화체의 침출특성을 평가하고 있으나, 실규모 고화체의 침출거동과는 큰 차이를 보인다. 따라서 실규모 방사성 고화체의 침출특성을 평가하기 위해서는 다양한 크기의 시편을 이용하여 그들의 침출특성을 살펴보아야 한다.

본 연구에서는 방사성폐기물처리시설에서 발생하는 아스팔트 고화체의 장기적인 침출성을 평가하고, 또한 장기 침출 예측의 모델개발의 일환으로 드럼의 덮개 만을 제거한 후에 침출제를 교체하지 않는 정적인 침출시험방법을 이용하였다.

2 실험방법

2.1. 고화체 특성

연구소의 방사성폐기물처리시설에서 발생하는 15.5 wt% 분쇄 이온교환수지 및 4.3 wt% NaNO_3 를 함유한 아스팔트 고화체를 장기 침출시험에 사용하였다(Table 1). 페이온교환수지 및 NaNO_3 는 각각 조사후시험시설의 저장수조 수처리 및 사용후 핵연료 운반용기의 제염에 의해서 발생된다. 페이온교환수지는 고화처리에 앞서 전처리로써 방사성폐기물처리시설의 습식분쇄기(Fryma stone mill)에 의해서 평균입도 $100 \mu\text{m}$ 이하로 분쇄된다. 그리고, 분쇄된 페이온교환수지 및 NaNO_3 의 혼합물은 NaOH 에 의해서 pH 7로 중화처리된다. 이들 혼합폐기물은 박막증발기(LUWA 150 ϕ)에 주입되어 Mexphalt 60/70(Table 2)와 혼합되면서 수분은 증발되고 DOT-17H형 철제 드럼에 담겨진다. 아스팔트 고화체의 드럼내에 채움작업(드럼용량의 90 vol%)은 2단계로 수행된다. 즉, 아스팔트 고화체의 체적팽창 및 발생하는 가스에 의한 기포 발생을 방지하기 위해서 1차로 드럼의 45%를 채운 후 서냉하여 완전히 냉각시킨 다음 나머지 45%를 채우도록 되어있다. 본 연구에 사용된 아스팔트 고화체는 1차 드럼채움은 58.5%, 2차에서는 34.5%가 채워진 것이다(드럼용량의 93%, Fig. 1). 고화체에 함유된 방사성 핵종중 Cs-137의 방사능 함량은 40.142 mCi, Co-60은 42.617 mCi 였다.

Table 1. Properties of Waste Form

Drum filling step	Waste form in drum (vol %)	Radioactivity (mCi)		Waste content (wt %)	
		Cs-137	Co-60	Fesin	Salt
Step I (Bottom part)	58.5	25,603	27,162	9.9	2.7
Step II (Upper part)	34.5	14,539	15,435	5.6	1.6
Total	93.0	40,142	42,617	15.5	4.3

Table 2. Properties of Mexphalt Used in Bituminized Process

Item		Standard method		Result
Penetration(a)		ASTM-D5		64(1/10 mm)
Softening point		ASTM-D36		48.0 °C
Flash point		ASTM-D92		326 °C
Ductility		ASTM-D113		> 150 cm
Thin film oven test	Penetration(b)	ASTM-D1754	ASTM-D5	71.8 % (b/a*100)
	Ductility		ASTM-D113	> 150 cm
Solubility in trichloroethane		ASTM-D2042		99.82 %

2.2 침출시험장치

침출시험장치의 개략도는 Fig. 2와 같다. 본 장치는 600L의 침출용기, 아스팔트고화체의 평운에 의해 발생될 수 있는 현탁입자로 부터 펌프를 보호하기 위한 100 μm strainer, 1 L/min의 저유량 순환펌프, 침출수를 채취하기 위한 타이머에 의해 작동되는 솔레노이드 밸브로 구성된다. 침출제와 접촉되는 부분의 재질은 모두 SUS 304로 하였다. 고화체의 물리적인 외관변화를 원격카메라에 의해 관찰하기 위해서 침출용기의 상부를 아크릴 평판으로 하였다. 침출시험에 따라 침출액으로부터 일정량의 시료를 채취하기 위하여 시료채취용 솔레노이드 밸브에 타이머를 부착하였다. Strainer는 정기적으로 새 것으로 교체하였다.

2.3 침출시험

침출시험은 고화폐기물 시험시설의 hot cell에서 수행하였다. 우선 아스팔트 고화체 드럼의 외부 표면을 제염한 후에 드럼의 뚜껑만을 제거하여 침출제가 담긴 침출용기에 주입하였다. 침출제로는 전기전도도가 5 $\mu\text{mho/cm}$ 이하인 탈염수를 사용하였으며 침출제양은 고화체의 단면적에 100배인 257 L로 하였다. 그리고 침출제의 온도를 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지되도록 하였다.

침출시험에 따라 주기적으로 채취한 1회의 침출수의 양은 500 mL(0.45 μm 셀루로오스 막으로 여과)였다. 침출수의 핵종별 방사능을 분석한 후 침출수는 침출용기에 다시 주입하였다. 침출수내에 Cs-137과 Co-60의 양은 HPGe 25190-P 계측기를 사용하여 γ 선 spectroscopy에 의해 분석하였다.

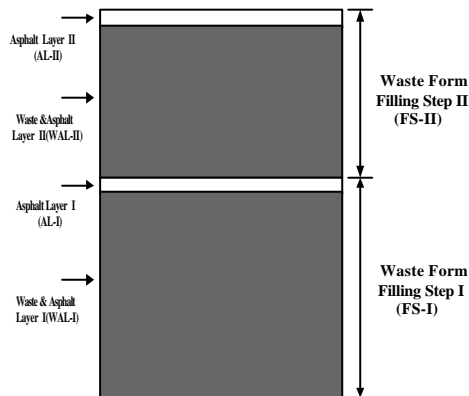
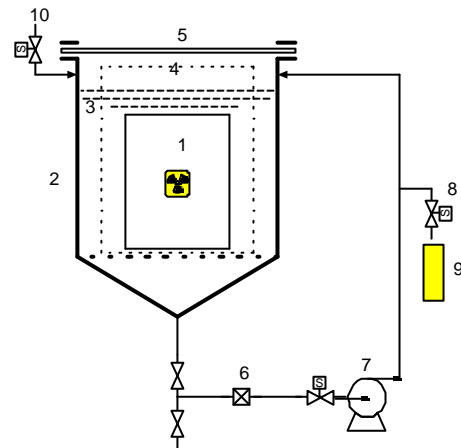


Fig. 1. Schematic Structure of Waste Form



1. Waste Form and Drum 2. Leaching Vessel 3. Leachant 4. Waste Drum Handling Tool
5. Acrylate Board 6. Strainer 7. Circulation Pump 8. Sampling Valve
9. Sampling Bottle 10. Leachate Filling Line

Fig. 2. Schematic Diagram of Leach Test Apparatus

2.4 자료평가

방사성 폐기물 고화체로부터 누출되는 방사성 핵종의 양은 Fick의 확산식의 반무한고체모델에 의해서 평가되고 있다.

$$\sum \frac{a_n}{A_0} = 2 \frac{S}{V} \left(\frac{D_e t}{\pi} \right)^{1/2} + \beta$$

여기서,

Σa_n = the total amount of radioactivity released in all leaching period up to time, t,
 A_0 = the initial amount of radioactivity,
 V = the volume of the waste form,
 S = the surface area of the waste form,
 D_e = the diffusion coefficient
 t = the cumulative leaching time, t,
 β = the fraction of the initial radioactivity released from the surface area of waste form.

3. 결과 및 고찰

3.1. 평운

본 연구에서 사용된 아스팔트 고화체는 고화체내 함유된 페이온교환수지가 물을 흡수함에 따라서 평운이 일어남을 확인할 수 있었다. 고화체의 평운정도를 나타내는 고화체의 초기체적에 대한 체적변화율은 700일 후에 6.0 % 였다.

고화체의 평운은 침출특성을 현저히 변화시켜며 이는 시간에 따른 누적침출분율(Fig.3) 및 pH(Fig. 5)의 변화에 의해서 설명될 수 있다. 즉, Cs-137의 누적침출분율은 300일 전후로 완만하게 감소하였다가 급격하게 증가하였다. 또한 침출액의 pH도 300일 전후로 급격한 감소 및 증가를 보였다. Cs-137의 누적침출분율의 감소는 이온교환수지의 평운에 의해서 이온교환되지 않은 이온교환수지의 H이온과의 이온교환에 의한 것이며, pH의 감소 또한 고화체로부터 용출된 Na, Co-60 및 드럼으로부터 용출된 금속성분과의 이온교환에 의해서 H이온이 누출되어 급격히 감소되는 것으로 생각된다.

따라서, 평운이 일어나는 시점은 Cs-137 및 pH가 동시에 감소할 때로 고화체의 평운은 220일에서 시작됨을 알 수 있었다.

3.2 Cs-137의 침출특성

Cs-137의 누적침출분율을 침출시간에 따라서 Fig. 3에 나타내었다. 침출은 처음의 느린 누출(Region I)과 빠른 누출(Region II)의 침출과정의 2단계로 구분된다.

우선 침출특성을 살펴보면, 침출영역 I에서는 220일까지의 느린 침출을 보이는데 이는 침출제가 아스팔트층(Fig.1의 AL-II)을 투과하는 속도에 의존하기 때문이다. 즉, 이 기간에서의 방사성 핵종의 침출은 고화체 표면의 아스팔트 층의 두께, 고화체의 수축에 의한 미세 균열 및 공극과 같은 아스팔트 층의 물리적인 특성에 의해서 제어된다. 빠른 침출을 보이는 침출영역 II에서는 페이온교환수지가 평운에 의해 아스팔트 고화체(Fig.1의 FS-II)가 평운되어서 Cs-137의 누출이 급격히 증가되었다. 220일 이후부터 300일까지는 이온교환수지에의 흡착에 의해서 누적침출분율이 다소 감소하며 300일부터 364일까지는 누적침출분율이 급격히 증가하였다. 364일부터 600일까지는 Cs-137의 누출은 완만하게 증가하다 평형상태에 도달한다. 600일 이후부터 다시 아스팔트 고화체(Fig.1의 FS-I)의 평운에 의해서 급격히 증가함을 보였다.

침출기구를 살펴보면 Cs-137은 Fig. 3에서 보듯이 복잡한 침출과정을 보이고 있다. 침출영역 I에서는 누적침출분율이 시간에 따라서 선형적으로 증가하였다. 이는 확산모델이 유효하게 적용되었으며 확산계수를 Table 3에 나타내었다. 220일 이후부터는 확산에 의한 누출과 페이온교환수지와 흡착에 의해서 복잡한 침출기구를 나타내었다.

2년간의 침출시험을 통해 얻은 침출자료를 침출영역별로 나타내었다. 침출속도는 각 침출영역의 선형구간에서 구한 것으로 영역 II에서의 누출속도는 영역 I보다 12.7배로 매우 높았다. 누적침출분율 및 누적침출량은 각 침출영역의 최종일의 양이며 2년 후의 침출량은 11.12 μCi 로 매우 낮았다.

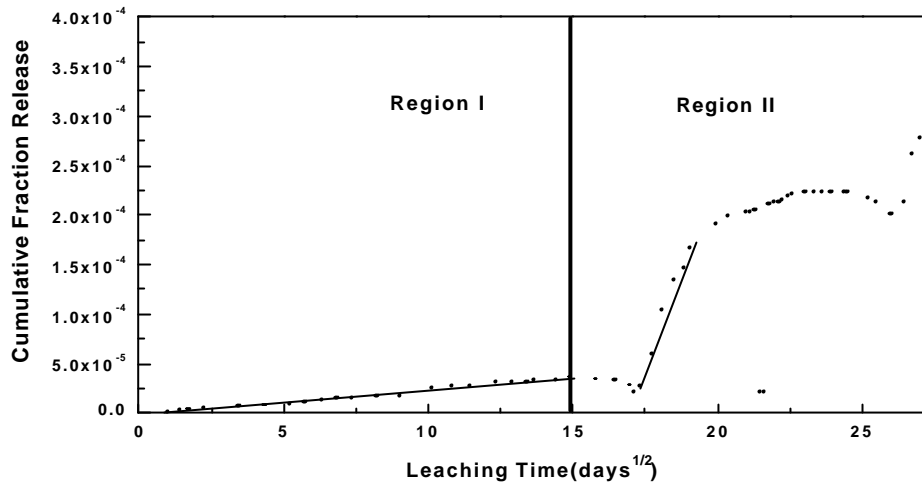


Fig. 3. Cumulative Fraction Release of Cs-137

Table 3. Leach Result Data of Cs-137

	Region I	Region II
Leach time(day)	0 ~ 220	220 ~ 730
Cumulative fraction release	3.58×10^{-4}	3.58×10^{-4}
Cumulative release(μCi)	1.44	11.12
Diffusion coefficient(cm^2/sec)	3.61×10^{-13}	
Release rate($\text{pCi}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$)	2.52	31.9

3.3. Co-60의 침출특성

Co-60의 침출시간에 따른 누적침출분율을 Fig. 4에 나타내었다. Co-60도 또한 Cs-137과는 침출기간을 달리하지만 2 단계의 누출거동을 보였다. 아스팔트 교화체로부터 Co-60의 누출은 처음 180일까지는 시간에 따라서 선형적으로 증가하다가 이후부터는 지속적으로 감소하기 시작하였다.

Co-60의 누출과정은 크게 처음 180일까지는 확산에 의해서 그 이후에는 누출된 Co-60과 드럼의 부식생성물과 상호작용 및 이온교환이 일어나지 않은 페이온교환수지와 이온교환에 의해서 누적침출분율이 감소되는 크게 2가지 과정으로 제어됨을 알 수 있다. 첫 번째 침출영역(Region I)에서 180일까지 누적침출분율은 침출시간과 선형적인 관계를 보인다. 따라서 확산모델이 침출과정을 해석하는데 적용될 수 있으며, 180일 까지 계산한 확산계수는 $1.45 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 Cs-137보다 매우 낮았다. 이때까지 누적침출분율은 6.96×10^{-6} , 침출속도는 $0.64 \text{ pCi}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ 였다. 2년까지의 누적침출분율은 5.81×10^{-10} , 총 누출량은 $0.02 \mu\text{Ci}$ 였다.

3.4 pH 변화

2년 동안의 침출시험 동안 침출액의 pH 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. pH는 6에서 7.3의 범위로 아스팔트 고화체의 팽윤시를 제외하고는 지속적인 증가를 보였다. 이온교환수지의 팽윤에 의해서는 pH가 5.5까지 떨어졌다. pH의 증가로부터 방사성 핵종 및 염들이 계속 누출됨을 알 수 있다.

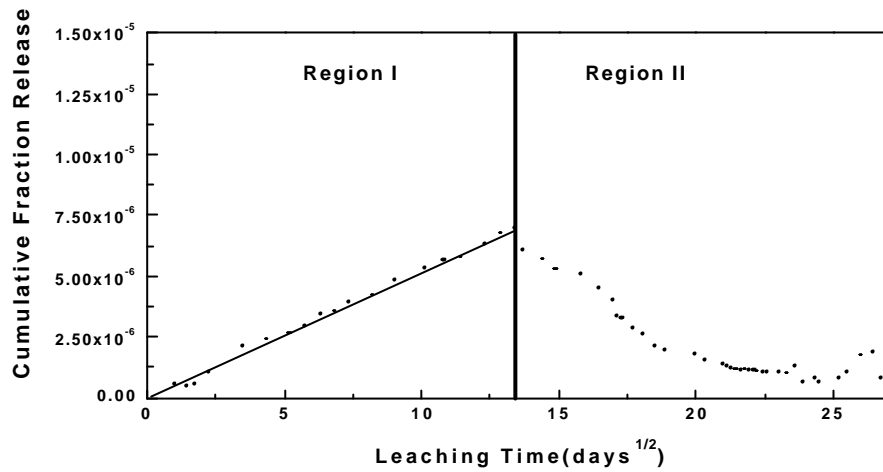


Fig.4. Cumulative Fraction Release of Co-60

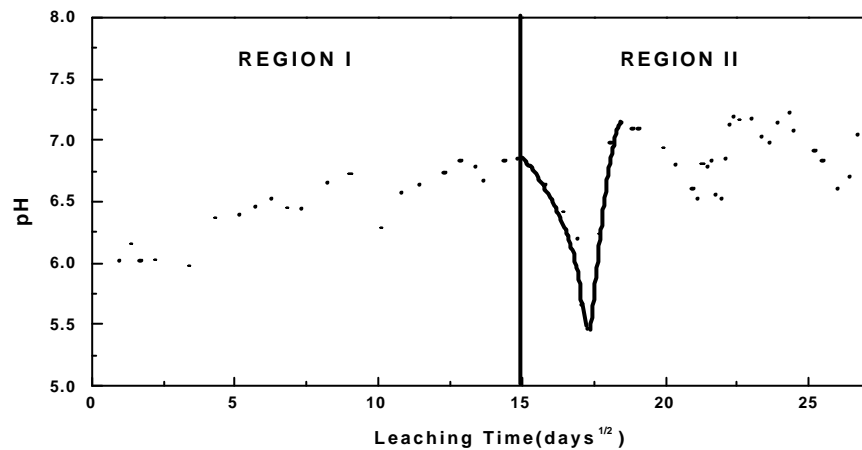


Fig.5. pH Change with Leaching Time

4. 결론

원자력연구소내의 방사성폐기물처리시설에서 발생하는 아스팔트 고화체(200 L)에 대해서 정적인 시험방법으로 2년 동안 침출시험을 수행하였으며 침출특성은 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 고화체 상부표면의 아스팔트 층은 침출제의 투과에 대한 저항으로 작용하며, 페이온교환수지의 팽윤에 의한 고화체의 팽윤도는 2년 후에 6.0 vol. % 였다.
2. Cs-137은 220일까지는 확산에 의한 느린 침출을 보이거나, 그 이후에는 이온교환수지의 팽윤에 의해서 침출속도가 증가하는 2단계의 누출거동을 보였다.

3. Co-60은 180일까지는 확산에 의한 침출을 보이거나, 그 이후에는 누적침출분율이 지속적으로 감소하는 복잡한 침출거동을 나타내었다.
4. Cs-137의 느린 침출영역에서는 3.61×10^{-13} cm²/sec, Co-60의 180일까지의 확산계수는 1.45×10^{-14} cm²/sec로 매우 낮았다.

참고문헌

1. Blanco, R.E., et al., "Recent Developments in Treating Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes in the United States," ORNL-TM-1289(1965)
2. Burney, S.G. "Comparative Evaluation of α and β Radiation Effects in a Bitumensiate," Nucl. Chem. Waste Man., 7, pp.107-127(1987).
3. Bordesen, K and K. Nilsson, "Mechanism and Interaction Phenomena Influencing Release in Low- and Medium-Level Waste Disposal Systems: Characterization of Radioactive Waste Form", EUR-11354-EN(1986).
4. Fuhrmann, M., et al. "Optimization of the Factors That Accelerating Leaching," BNL-52204 (1989).
5. Benard, A., et al., "Long-Term Leachability Tests on Full-Scale Blocks of Radioactive Wastes," Nucl. Chem. Waste Man., 3, pp.161-168(1982)