

파라핀 고화체의 용해반응에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on Dissolution Kinetics  
of Paraffin Waste Form

김주열\*, 정창현  
서울대학교

서울특별시 관악구 신림동 산56-1

최희주, 김창락

한국전력공사 원자력환경기술원  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

붕산, 코발트, 스트론튬, 그리고 세슘을 함유한 파라핀 고화체의 90일 침출시험을 수행하였다. 국내 원전의 농축폐액 건조설비에 적용하고 있는 붕산과 파라핀의 혼합 무게비가 78/22인 고화체의 경우, 붕산의 90일 이후 누적침출분율은 약 55% 정도였으며 코발트, 스트론튬, 그리고 세슘의 누적침출분율은 대략 63%의 비슷한 값을 가졌다. 또한 침출시험 전후의 고화체 압축강도는 각각 4.53 MPa (666 psi)과 1.38 MPa (203 psi)로 나타났다. 시험 결과 파라핀 고화체의 누적침출분율은 Jander 식과 같은 확산지배용해반응식으로 잘 표현되었으며 침출시험 종료후 시편의 단면적은 이와 같은 미반응 수축핵모델을 파라핀 고화체에 적용하는 것이 타당함을 보여주었다.

Abstract

Ninety-day's leaching test of paraffin waste form with boric acid, cobalt, strontium and cesium was performed. In case that the mixing weight ratio of waste form between boric acid and paraffin was 78/22, which had been adopted in the concentrate waste drying system(CWDS) of domestic nuclear power plants, the cumulative fraction leached(CFL) of boric acid was about 55% after ninety days and the CFLs of cobalt, strontium and cesium were almost same value of 63%. The compressive strengths of waste form before and after the leaching test exhibited 4.53 MPa (666 psi) and 1.38 MPa(203 psi), respectively. The CFL of paraffin waste form was well expressed by diffusion-controlled dissolution model such as Jander kinetics. The cross-sectional area of specimen after the test showed that this unreacted shrinking core model can be applied to the mechanistic analysis of paraffin waste form.

\* 한국전력공사 원자력환경기술원 위촉연구원

## I. 서론

현재 국내 원자력발전소에서는 농축폐액 건조설비(CWDS)를 이용하여 봉산 농축폐액을 함유한 액체 폐기물을 파라핀 고화처리하고 있으며 고화처리된 방사성 폐기물은 발전소 부지내에 임시 저장되어 있다.<sup>[1]</sup> 장차 건설될 처분장에 파라핀 고화체를 영구 처분하기 위해서는 폐기물 고화체에 대한 여러 가지 수용기준을 만족해야 하며 이 중에서 특히 압축강도와 내침출성은 중요하게 고려되어야 할 지표이다.<sup>[2]</sup> 따라서 파라핀 고화체의 처분 적합성 판단과 처분장 인수 조건 도출을 위해서 파라핀 고화체 침출시험 수행이 절실히 필요한 실정이다. 또한 침출시험 결과 얻어진 파라핀 고화체 침출 메카니즘은 선원항 모델로서 파라핀 고화체가 매립될 처분장의 안전성 평가에 이용될 수 있다.

이를 위해 본 연구에서는 봉산과 파라핀의 혼합 무게비가 78/22인 고화체에 코발트, 스트론튬, 그리고 세슘을 포함시켜 ANSI/ANS-16.1 침출시험법<sup>[3]</sup>에 따라 90일간 침출시험을 수행하였다. 봉산, 코발트, 스트론튬, 그리고 세슘의 각각에 대해 침출수에서의 농도변화를 관찰하여 누적침출분율을 구하였다. 90일 침출시험이 종료한 후에는 고화체의 압축강도가 측정되어 침출시험 전의 값과 비교되었고 고화체의 단면을 잘라 내부를 살펴보았다. 또한 파라핀 고화체의 침출거동에 관한 실험결과를 해석하기 위해 미반응 수축핵모델<sup>[4]</sup>과 같은 용해반응식을 적용하였으며 이로부터 용해반응 속도상수를 구하였다.

## II. 실험 수행 및 결과

파라핀 고화체 침출시험을 위한 시편의 제조와 압축강도 측정, 그리고 침출시험은 기존의 발표된 논문<sup>[5]</sup>에 자세히 수록되어 있으며 본 실험에 사용된 시편들의 종류는 표 1과 같다. CASE 1은 CASE 2에 비해 봉산에 함유된 코발트의 양이 반인데 이것은 파라핀 고화체에서 코발트의 질량에 상관없이 코발트의 누적침출분율이 동일한지를 보기위해 선택한 것이다. 여기서 비방사성 물질인 코발트(II)염화물·육함수화물 1g은 농도분석시 측정범위를 고려하여 임의로 선택한 양이며 실제 중·저준위 방사성폐기물에 포함된 핵종의 양은 이보다 훨씬 적을 것으로 예상된다. 참고로 미국의 저준위 방사성폐기물 관리법인 10CFR61에서 규정하고 있는 핵종의 최대 허용농도는  $\text{CoCl}_2$ 인 경우,  $3.87 \times 10^{-7} \sim 7.74 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$  이며  $\text{CsCl}$ 의 경우,  $2.12 \times 10^{-6} \sim 4.23 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  이다. 코발트(II)염화물·육함수화물은 시편제조시 작업온도인  $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 에서 완전히 탈수되어  $\text{CoCl}_2$ 만 남게 되는데 코발트(II)염화물·육함수화물의 탈수반응은 다음과 같이 단계적으로 이루어진다.<sup>[6]</sup> 스트론튬염화물과 세슘염화물의 녹는점은 각각  $873^\circ\text{C}$ 와  $646^\circ\text{C}$ 이다.

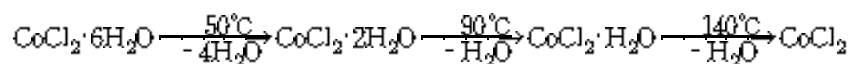


표 1 파라핀 고화체 침출시험 시편의 종류

|        | 시편의 조성   |
|--------|--|
| CASE 1 | 붕산78%(CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.5g포함, 붕산질량의 0.24%), 파라핀 22% |
| CASE 2 | 붕산78%(CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 1.0g포함, 붕산질량의 0.48%), 파라핀 22% |
| CASE 3 | 붕산78%(SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 1.0g포함, 붕산질량의 0.48%), 파라핀 22% |
| CASE 4 | 붕산78%(CsCl 1.0g포함, 붕산질량의 0.48%), 파라핀 22%                                 |

제조된 시편의 크기는 모두 지름이 5cm이고 높이가 10cm인 실린더 모양이며 ANSI/ANS-16.1 침출시험법에 따라 90일 동안 침출시험을 수행하였다. 그림 1은 CASE 1에서 측정된 붕산과 코발트의 누적침출분율을 보여준다. 90일의 침출기간이 경과한 후 붕산과 코발트의 누적침출분율은 각각 52%와 62%로 나타났으며 코발트의 침출이 붕산의 침출보다 상대적으로 높은 경향을 보였다. 이는 코발트의 용해도( $0.529 \text{ g/cm}^3 \text{ at } 20^\circ\text{C}$ )가 붕산의 용해도( $0.0465 \text{ g/cm}^3 \text{ at } 20^\circ\text{C}$ )보다 훨씬 높기 때문이며 여기에 대한 설명은 파라핀 고화체 한면 침출시험을 이용한 논문 [7]에 자세히 언급되어 있다. 코발트의 높은 용해도(붕산보다 대략 11배 정도)에도 불구하고 코발트의 누적 침출분율이 붕산의 누적침출분율과 비슷한 거동을 보이는 것은 고화체내 고정된 코발트가 파라핀 고화체의 대부분을 차지하고 있는 붕산의 용해와 함께 침출되고 있기 때문이다. 그림 1의 오른쪽은 x축을 시간의 제곱근으로 했을 때 붕산과 코발트의 누적침출분율이 가로축에 대해 선형적인 관계를 가짐을 보이는 것으로 모두 99.8% 이상의 높은 상관계수를 가졌다.

그림 2는 CASE 2의 붕산과 코발트의 누적침출분율을 나타낸 것으로 붕산과 코발트의 누적침출분율은 각각 55%와 63%이었다. 이것을 CASE 1과 비교하면 오차범위를 고려시 거의 비슷한 경향을 나타내므로 파라핀 고화체내 코발트의 질량에 상관없이 코발트의 누적침출분율은 거의 동일하며 실제 중·저준위 방사성폐기물에서 예상되는 코발트의 양보다 많은 양을 가지고 실험한 본 실험결과가 그대로 유효하리라 판단된다.

그림 3과 4는 파라핀 고화체에 스트론튬과 세슘을 첨가했을 경우 붕산, 스트론튬, 세슘 각각에 대한 누적침출분율을 보여주고 있다. CASE 3의 경우 CASE 2와 비슷한 누적침출분율 값을 나타내지만 CASE 4의 경우 약간 낮은 값을 가지는 이유는 항온( $22.5^\circ\text{C}$ ) 유지의 실패로 상대적으로 낮은 온도( $17 \sim 20^\circ\text{C}$ )에서 실험이 수행되었기 때문이다. 그러나 동일한 온도에서 침출시험이 이루어진다면 세슘도 코발트, 스트론튬과 마찬가지로 비슷한 침출거동을 보일 것으로 예상된다. 용해도가 다른 코발트( $0.529 \text{ g/cm}^3 \text{ at } 20^\circ\text{C}$ ), 스트론튬(코발트와 비슷), 세슘( $1.865 \text{ g/cm}^3 \text{ at } 20^\circ\text{C}$ ) 각각이 개별적으로 다른 침출거동을 보이지 않고 이와 같이 비슷한 거동을 보이는 것은 고화체내 이들 핵종의 농도(CASE 2의 경우  $1.17 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ , CASE 3의 경우  $1.58 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ , CASE 4의 경우  $3.72 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ )가 용해도에 비해 무척이나 낮아 이들의 용해반응시 용해도 제한을 전혀 받지 않기 때문이며, 또한 이들 핵종이 침출수와 접촉하는 경계면에서만 붕산과 함께 용해되어 밖으로 침출되기 때문이다. 따라서 표 1의 시편 조성과 달리 초기 파라핀 고화체에 함유된 핵종들의 질량이 같지 않아도 일정한 시간에서의 코발트와 스트론튬 그리고 세슘의 누적침출분율

은 거의 동일한 값을 가질 것으로 예상된다.

그림 5는 90일 침출시험이 종료된 후 표 1의 CASE 2 시편을 대상으로 압축강도 측정후 고화체의 종단면을 절단하여 내부를 촬영한 사진이다. 침출시험 후 고화체의 압축강도는 대략 1.38 MPa (203 psi)로 측정되었고 침출시험 전 고화체의 압축강도(4.53 MPa, 666 psi)<sup>[6]</sup>와 비교되었다. 파라핀 고화체의 압축강도에 대한 기준은 아직까지 없는 실정이며 참고로 미국 NRC에서는 아스팔트 고화체의 경우 60 psi (408 kPa), 콘크리트 고화체의 경우 500 psi (3.4 MPa)를 최소 기준으로 삼아 침수 전후 이 값을 만족하도록 요구하고 있다.<sup>[2]</sup>

그림 1~4만 보면 파라핀 고화체의 침출메카니즘이 시멘트고화체나 아스팔트고화체와 같은 여느 다른 고화체에 흔히 적용되는 전통적인 확산(conventional diffusion)인 것처럼 보이지만 그림 5를 살펴보면 붕산과 코발트의 침출이 전통적인 확산이 아닌 다른 메카니즘에 의해 지배됨을 알 수 있다. 그림 5에서 가운데 붉은색 부분은 붕산과 코발트가 균일하게 섞여있는 부분이고 흰색으로 선명하게 구분되는 가장자리는 붕산과 코발트가 침출수로 빠져나가고 파라핀만 남은 부분이다. 또한 붕산과 코발트가 침출수와 접촉하는 경계면(dissolution front)이 고정되어 있지 않고 시간이 경과함에 따라 실린더 내부로 후퇴함이 관찰되었다. 따라서 침출반응이 일어나는 경계면은 이동경계(moving boundary)로 볼 수 있으며 반응면이 내부로 이동함에 따라 침출반응이 일어나는 붕산/코발트, 침출수의 접촉 단면적도 시간에 따라 줄어들어 확산만을 고려한 기존의 침출모델로는 설명이 어려움을 알 수 있었다. 그러므로 해석의 단순함을 위해 고화체 한면 침출을 이용한 일차원적인 침출시험이 이루어졌으며 참고문헌 [7]에 소개되어 있다. 이 논문에서는 파라핀 고화체 침출거동을 해석하기 위해 확산지배용해반응식에 근거한 일차원 수축핵모델<sup>[8]</sup>을 도입하였다. 실린더형 고화체 전면 노출시험을 수행한 본 연구에서는 위의 모델을 삼차원으로 확장하여 개발하기에 앞서, 우선 기존의 잘 알려진 미반응 수축핵모델(Unreacted Shrinking Core Model)<sup>[6]</sup>을 가지고 파라핀 고화체 침출거동을 해석하였다. 미반응 수축핵모델은 고체 입자가 구형이라고 가정하고 있다. 비록 본 연구의 파라핀 고화체가 실린더 형태이지만 이 모델을 적용할 수 있는 것은 침출시험 결과 파라핀 고화체의 모든 면에서의 침출율이 일정하게 나타났기 때문이다. 그림 5에서 실린더 하단면의 흰색부분 길이가 실린더 측면의 흰색부분 길이보다 더 짧게 보이는 이유는 이 고화체가 압축강도 측정 후 촬영되었기 때문이다. 그림 5에서 흰색부분(붕산과 코발트가 침출되고 난 후의 남은 자리)의 두께는 대략 0.7cm 였으며 이것을 가지고 흰색부분의 부피를 구하면 전체 고화체 부피의 약 55.5% 정도를 차지하였다. 이는 그림 2에서 붕산의 누적침출분율이 55%인 것과 거의 일치하는 값이다. 코발트의 반응면은 용해도 차이로 인해 붕산의 반응면보다 더 빨리 뒤로 후퇴하며 그림 5에서 흰색과 붉은색이 희미하게 공존하는 영역과 붉은색이 선명한 영역 사이의 경계면이다.

미반응 수축핵모델에서는 반응중 생성되는 반응생성층(ash layer)을 통한 유체반응성분의 확산속도가 전체 반응속도를 지배하게 될 경우 유체반응성분의 확산지배용해반응식을 다음과 같은 Jander 식으로 표현하고 있다.<sup>[9]</sup>

$$\{1 - (1 - X)^{1/3}\}^2 = Kt \quad (1)$$

여기서, X는 입자의 용해분율(또는 누적침출분율)이고 K는 반응속도상수( $\text{day}^{-1}$ )이며 t는 반응시간(day)이다.

이 때, 반응시간에 따른 입자의 용해분율 X는 다음과 같은 Gintsling-Brounshtein 식으로 나타낼 수 있다.

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = K_D t \quad (2)$$

여기서  $K_D = \frac{6D_e C}{aR^2 \rho_s}$  이고,

$K_D$ : 총괄 용해반응 속도상수( $\text{day}^{-1}$ )

$D_e$ : 반응생성층에서 유체반응성분의 유효확산도( $\text{cm}^2/\text{day}$ )

C: 유체반응성분의 농도( $\text{mol}/\ell$ )

a: stoichiometric factor(유체반응성분의 몰수/고체반응성분의 몰수)

R: 고체입자의 반경(cm)

$\rho_s$ : 고체 반응성분의 몰농도(고체반응성분의 몰수/고체부피)

그림 6~9는 표 1의 각각에 대해서 확산지배용해반응을 고려한 미반응 수축핵모델에 따른 용해분율과 반응시간의 관계를 나타낸 것이다. 각각의 그림의 왼쪽은 Jander 식과 반응시간의 선형성을 보인 것으로 파라핀 고화체의 침출거동은 확산지배용해반응으로서 잘 설명될 수 있음을 알 수 있다. 즉, 파라핀 고화체에서 붕산, 코발트, 스트론튬, 그리고 세슘의 용해반응은 반응생성층(반응 경계면 뒤의 파라핀만 남은 층)을 통한 유체반응성분(침출수에 용해된 붕산, 코발트, 스트론튬, 세슘)의 확산이 총괄 용해반응 속도상수를 지배하였다. 확산지배용해모델은 그림 1~4의 오른쪽 그림에 나타난 바와 같이 누적침출분율이 시간의 제곱근과 선형적인 관계를 갖는 결과와 그림 5에 보여진 반응 경계면이 실린더 내부로 수축하여 들어가는 현상을 모두 만족스럽게 설명할 수 있었다. 그림 6~9의 오른쪽은 Gintsling-Brounshtein 식에 따라 도시한 결과를 나타낸 것으로 각각의 직선의 기울기로부터 총괄 용해반응 속도상수  $K_D$ 를 구하여 그림에 표시하였다. 붕산의  $K_D$ 값은 대체로  $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$ 의 범위에 있었으며 비슷한 누적침출분율을 갖는 코발트, 스트론튬, 세슘의  $K_D$ 값은 이보다 약간 높은  $2.0 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$ 의 범위를 가졌다.

### III. 결론

모의 파라핀 고화체에 ANSI/ANS-16.1 절차서에 따른 90일 침출시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 붕산과 파라핀의 혼합무게비가 78/22인 고화체의 90일 이후 누적침출분율은 붕산의 경우 약 55% 였으며 코발트와 스트론튬, 세슘의 경우 약 63% 였다. 파라핀 고화체에서 코발트, 스트론튬 그리고 세슘의 침출거동은 서로 비슷함이 밝혀졌는데 이것은 고화체 내 고정된 이들 핵종이 침출수와 접촉하는 경계면에서만 주종염인 붕산의 용해와 함께 침출되기 때문이며 또한 핵종들의 농도가 용해도에 비해 낮아 이들의 용해반응시 용해도 제한을 받지 않기

때문인 것으로 판단되었다. 침출시험 결과, 붕산과 코발트, 스트론튬과 세슘의 용해반응 속도는 반응이 진행됨에 따라 생성되는 반응생성층의 영향을 받으며 반응 경계면과 침출수 사이에 존재하는 반응생성층은 유체반응성분의 확산속도를 감소시켜 전체적으로 파라핀 고화체의 용해반응속도를 지배함이 밝혀졌다. 따라서 파라핀 고화체의 침출거동은 확산지배용해반응을 고려한 미반응 수축핵모델로 잘 설명할 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] 김홍구, 배홍익, "농축폐액건조설비(CWDS) 운전경험(Experience for Concentrated Waste Drying System)", Proceedings of International Symposium on Radiation Safety Management '97, 1997
- [2] U. S. Nuclear Regulatory Commission, "Low-level Waste Licensing Branch Technical Position on Waste Form", Rev. 0, May 1983
- [3] American National Standards Institute, "Measurement of the Leachability of Solidified Low-level Radioactive Wastes by a Short-term Test Procedure", Apr. 1986
- [4] C. Y. Wen, "Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 60, p. 34, 1968
- [5] 김주열, 정창현, 최희주, 김창락, "붕산을 함유한 파라핀 고화체의 침출특성에 관한 연구", '99 춘계 원자력 학회, 1999
- [6] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 1991
- [7] 최희주, 박주완, 윤정현, 김창락, 김주열, "파라핀 고화체로부터 붕산과 코발트의 침출특성 규명", '99추계 원자력 학회, 1999
- [8] I. Neretnieks, S. Arve, L. Moreno, A. Rasmuson and M. Zhu, "Degradation of Concrete and Transport of Radionuclides from SFR-Repository for Low- and Intermediate-Level Nuclear Waste", SKB Progress Report, SFR 87-11, 1987
- [9] 최왕규, 오원진, 박현휘, "Chromium(III) Oxide의 용해반응 특성 연구", 화학공학, Vol. 25, No. 6, pp. 634-641, 1987

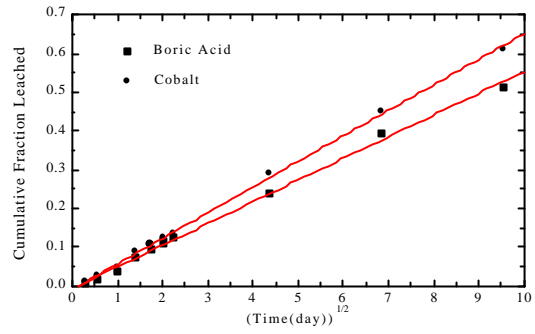
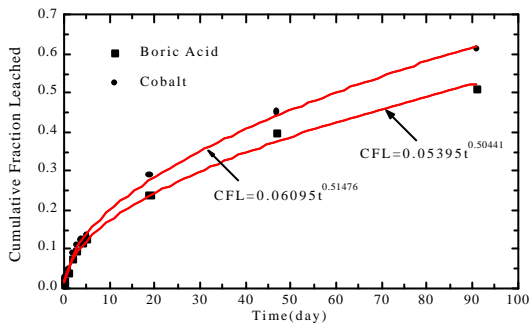


그림 1 CASE 1의 붕산과 코발트의 누적침출분율

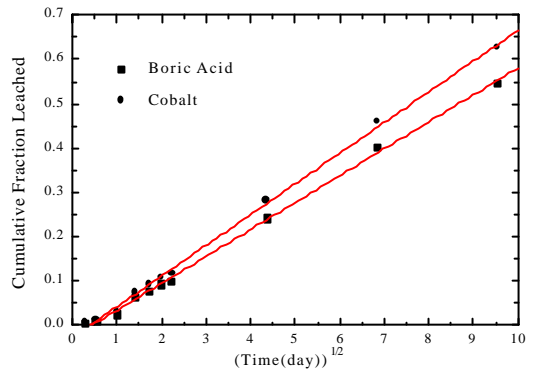
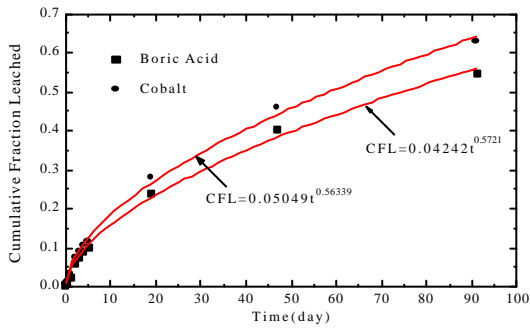


그림 2 CASE 2의 붕산과 코발트의 누적침출분율

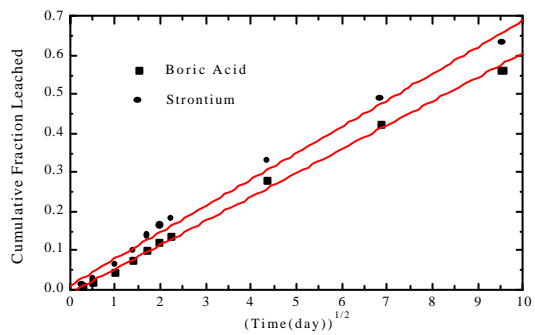
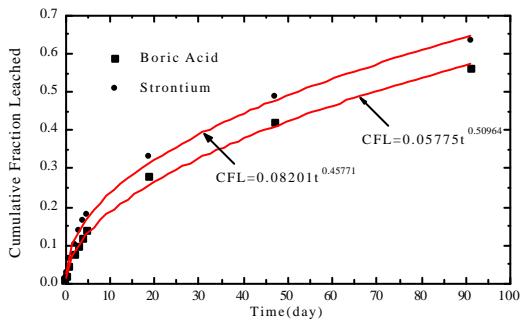


그림 3 CASE 3의 붕산과 스트론튬의 누적침출분율

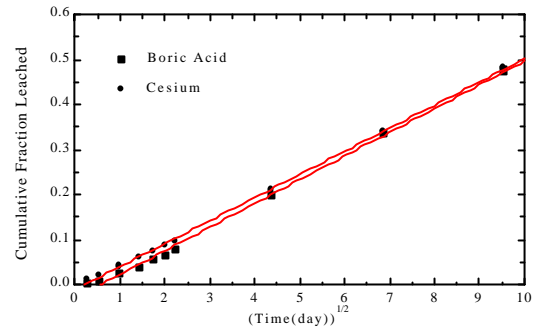
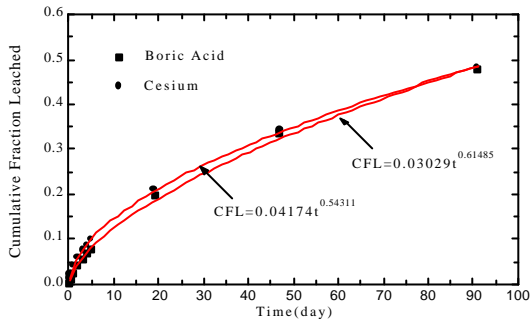


그림 4 CASE 4의 붕산과 세슘의 누적침출분율



그림 5 90일 침출시험 후 고화체(CASE 2)의 종단면을 잘라 본 내부모습

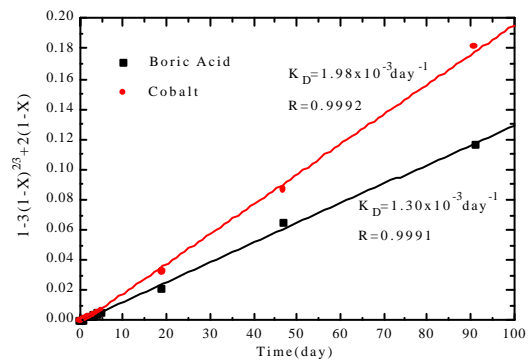
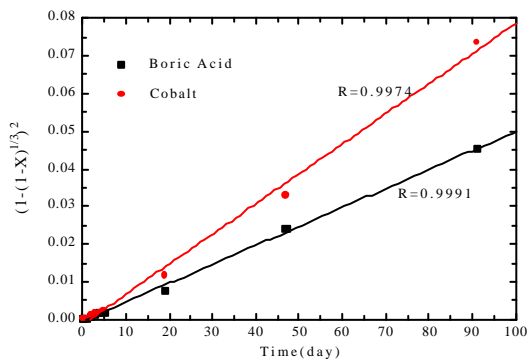


그림 6 CASE 1에서 용해분율과 반응시간의 관계(R은 상관계수)



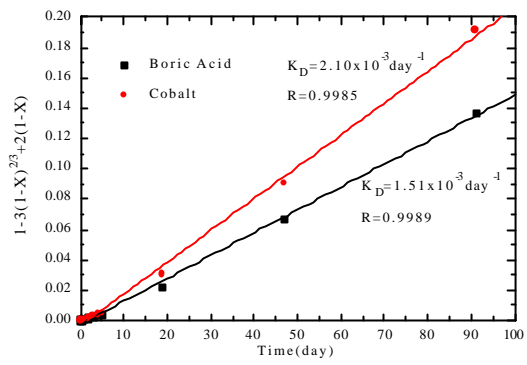
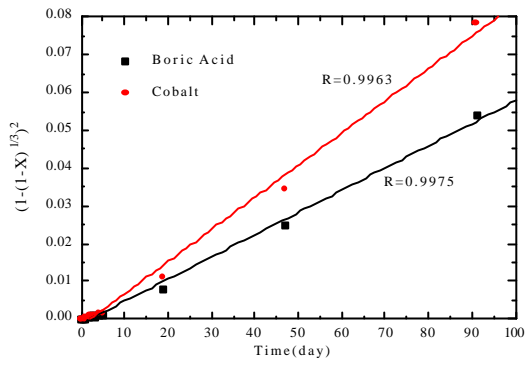


그림 7 CASE 2에서 용해분율과 반응시간의 관계(R은 상관계수)

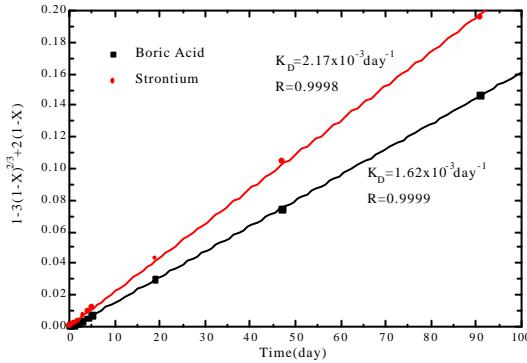
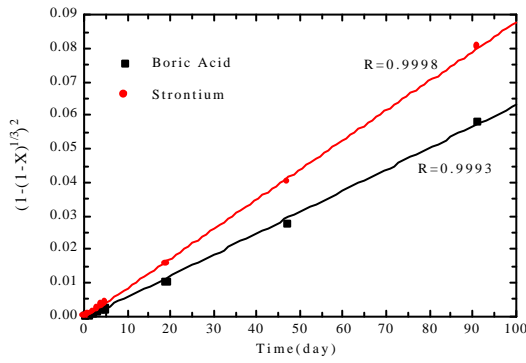


그림 8 CASE 3에서 용해분율과 반응시간의 관계(R은 상관계수)

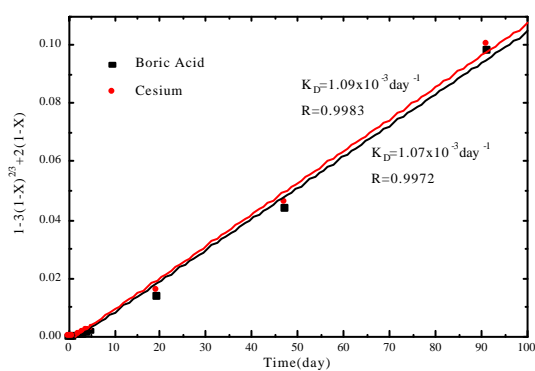
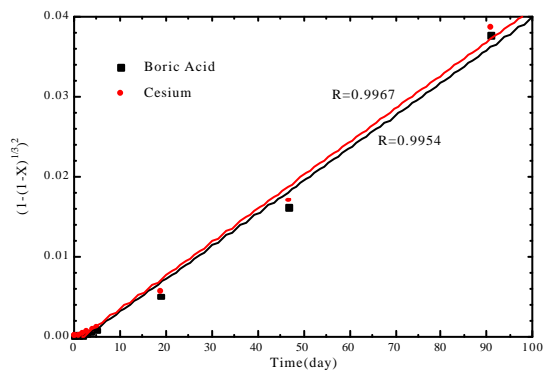


그림 9 CASE 4에서 용해분율과 반응시간의 관계(R은 상관계수)