

파라핀 고화체로부터 붕산과 코발트의 침출 특성 규명

Leaching Mechanism of Boric Acid and Cobalt from the Paraffin Waste Form

최 희주, 박 주완, 윤 정현, 김 창락
한국전력공사 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

김 주열*
서울대학교
서울특별시 관악구 신림동 산56-1

요 약

국내의 원전에서 발생하는 파라핀 고화체로부터 붕산과 코발트의 침출 특성을 규명하기 위해 고화체 한 면을 이용한 침출 실험을 수행하였다. 서로 다른 크기의 직경을 갖는 2가지의 모의 고화체를 제조하여 ANSI/ANS-16.1 침출시험 절차와 유사하게 침출수 내의 농도 분석을 통하여 침출율을 30일간 측정하였다. 침출 실험 후 파라핀 고화체의 건조 질량을 측정하여 농도분석 결과와 비교하였다. 실험 결과 고화체 내에서의 확산이 조정하는 용해에 의해 붕산과 코발트는 함께 침출하였으나, 코발트 침출 속도가 약간 빨랐다. 침출 메커니즘 규명을 위하여 확산-조정 용해에 근거한 1차원 수축 코어 모델식을 유도하여 실험 결과를 해석하였다. 해석 결과 수축 코어 모델과 침출율은 잘 일치하였으며, 고화체 내에서 코발트가 붕산보다 빨리 침출되는 메커니즘도 규명되었다.

Abstract

Leach test with upper sections of the cylindrical paraffin waste forms was conducted to determine the leaching mechanism of boric acid and Cobalt. Using two specimens with different diameters, leaching rates of boric acid and Cobalt were measured in accordance with ANSI/ANS-16.1 standard leach test procedure for 30 days. After the leach test, the weight of the dried specimen was measured to confirm the leaching rates. The experiment result showed that the boric acid and Cobalt were congruently released by the diffusion-controlled dissolution, but Cobalt released a little bit more rapidly than the boric acid. One-dimensional shrinking core model based on the diffusion-controlled dissolution was derived to simulate the experiment result. The shrinking core model and experiment results showed a good agreement, and the model estimated the receding front of the boric acid accurately. Also, the earlier appearance of Cobalt can be explained with the shrinking core model.

* 한국전력공사 원자력환경기술원 위촉연구원

1. 서론

원자력발전소에서는 발생하는 액체 폐기물의 고화처리를 위하여 증발 농축하여 시멘트를 이용하였다. 시멘트 고화 처리방법은 많은 장점이 있음에도 불구하고 농축폐액 내의 붕산 농도가 시멘트의 양생을 방해하기 때문에 감용에 한계가 있다. 이런 단점을 보완하기 위하여 최근 국내원자력발전소에서는 농축폐액 건조설비(CWDS)를 도입하여 농축폐액을 완전히 건조한 후 분말들을 파라핀을 이용하여 고화하고 있다.

고화매질과 함께 고정화 또는 안정화된 방사성 핵종들은 처분장에 영구처분되어 오랜 기간동안 인간 생활권과 격리되어 보관된다. 그러나 처분장의 여러 인공방벽이 제 기능을 다하지 못하고 지하수가 처분장에 유입되어 방사성 폐기물과 직접 접촉하는 경우에 고화된 폐기물 내에 포함된 방사성 핵종은 침출되어 외부로 유출될 수 있다. 고화체로부터의 침출을 측정은 고화체 건전성을 평가하는 데에 중요한 지표가 되므로 최근 이 파라핀 고화체에 대한 침출 특성 규명 연구가 진행되고 있다[1].

파라핀 고화체는 무게비 22%의 파라핀이 78%의 건조분말을 물리적으로 고정화하고 있는 형태이다. 기존의 침출 실험 결과[1]를 살펴 보면 고화체 내의 건조분말의 침출이 일정하게 진행되지 않고 상당기간에 걸쳐 서서히 감소되며 진행되고 있다. 이것은 파라핀으로 둘러 싸여 있는 붕산 분말과 코발트 분말이 단순히 물에 용해되는 것이 아니라 다른 이동 메커니즘에 의해 용해가 제한되고 있음을 시사한다. 또한 균질하게 붕산과 코발트가 분말 상태로 섞여 고화체가 제조되었음에도 불구하고 코발트의 침출 속도가 붕산보다 약간 빨랐다.

본 연구의 목적은 실험과 모델링에 의한 용해 억제 현상 규명을 통해 파라핀 고화체로부터 붕산분말과 코발트의 침출 메커니즘을 밝히는 것이다. 이를 위하여 서로 다른 직경의 모의 파라핀 고화체 2가지를 제조하였다. 침출 시험 방법은 ANSI/ANS-16.1 절차[2]와 유사하게 수행하였으나, 기존의 침출 시험 방법이 실린더형 고화체를 이용하고 있어 결과 해석이 너무 복잡하여 고화체의 한 면만을 침출수에 노출시키며 30일간 침출 실험을 수행하였다. 침출액은 침출액 내의 핵종 농도 분석을 통하여 측정하였고, 침출 시험후 건조된 고화체의 무게 측정을 통하여 결과를 확인하였다. 또한 실험 결과를 해석하기 위하여 확산-조정 용해에 근거한 1차원 수축 코어 모델식을 유도하였고, 이 모델식을 이용하여 코발트의 빠른 누출 메커니즘을 규명하였다.

2. 실험 방법 및 수행

2.1 실험 재료

파라핀 고화체 시편은 영광 원자력발전소에서 사용하고 있는 파라핀 왁스, 붕산분말과 소량의 코발트시약을 이용하여 제조되었다. 파라핀 왁스의 비중은 0.93이고, 파라핀은 72°C 이상의 온도에서 녹기 시작하며 온도 상승에 따라 점도가 낮은 액체가 된다. 파라핀 왁스는 물에 불용성이며, 열을 가하지 않고도 일정한 압력 하에서 변형이 일어나는 열가소성 수지이다. 고화체 내에서 파라핀은 붕산과 화학적 결합을 하지 않고 단지 혼합상태로 존재하며, 붕산과 방사성 핵종에 대해 접합재 역할을 한다. 실험에 사용된 붕산(H_3BO_3)의 비중은 1.44이며, 녹는점과 끓는점은 각각

171℃, 359℃이다. 파라핀과 비중 차이에 의한 고화체의 층분리 현상은 혼합비율을 잘 조정하면 피할 수 있다.

2.2 시편의 제조

가열판 위의 비이커에서 파라핀을 녹인 후 혼합기를 이용하여 파라핀에 코발트가 섞인 붕산을 조금씩 넣으며 혼합하였다. 혼합 온도는 붕산의 용융을 피하기 위하여 120~140℃로 유지하였고, 혼합기의 교반속도는 600 rpm 이었다. 15분 동안 혼합시킨 후 실린더 형태의 PVC 몰드에 혼합물을 주입하고 실온에서 1주일간 경화시킨 후, 몰드를 제거하고 사포를 이용하여 표면을 가공하여 지름이 3.0 cm, 5.0 cm인 시편들을 제조하였다. 한 면을 통한 침출 실험을 위해 실린더 형태의 시편들의 윗면만을 노출시키고 나머지 면들은 테이프로 밀봉하였다. 균일한 고화체를 만들기 위해서는 붕산과 파라핀의 혼합 무게비가 중요하며, 본 연구에서는 붕산과 파라핀의 혼합 무게비(%)를 78/22로 하였다. 제조된 시편들의 크기 및 조성은 표 1에 주어졌다.

표 1. 한 면 침출 실험에 이용된 시편들의 사양

시편 번호	35	37
시편 지름 (cm)	2.96	5.03
시편 길이 (cm)	2.69	7.71
침출면 표면적 (cm ²)	6.88	19.87
시편 부피 (cm ³)	18.51	153.2
침출수 부피 (cm ³)	68.8	198.7
시편 질량 (g)	23.80	194.6
파라핀 질량 (g)	5.24	42.81
붕산 질량 (g)	18.47	151.1
CoCl ₂ ·6H ₂ O 질량 (g)	0.089	0.73
침출 실험 온도 (℃)	22	22

2.3 침출 시험

본 연구에서 수행하고자 하는 침출 시험은 고화체의 침출 지수 등을 측정하는 것이 아니라 파라핀 고화체로부터 붕산과 코발트의 침출 메커니즘을 규명하고자 하는 것이므로 가장 해석하기 쉬운 형태인 한 면을 이용한 실험을 수행하였다. 침출 시험법은 널리 이용되는 ANS-16.1 침출 시험법을 따랐으나, 침출수 교체 주기 등은 실험 목적에 맞추어 조절하였다. 침출수로는 탈염수를 사용하였고, 침출수의 부피와 침출수에 노출된 시편의 겉 면적 비는 10cm가 되도록 하였다. 침출수는 시험 첫날에는 2시간, 24시간, 다음 30일 동안에는 24시간 주기로 채취되고 교환되었다.

침출액 내 코발트 농도는 비색법을 이용하여 측정하였으며, 붕산의 농도는 산염기 중화 적정법으로 측정하였다[3]. 붕산은 이온화상수가 5×10^{-10} 인 약산이므로 강염기인 가성소다로 직접 중화 적정을 할 수 없어 시료에 다가 알코올인 마니톨(mannitol)을 첨가하여 착화합물을 생성시킨 후 이것을 가성소다 표준용액(0.1 N)으로 적정하였다.

3. 수축 코어 모델

파라핀 고화체는 분말 상태인 봉산과 미량의 코발트 분말을 파라핀 왁스가 물리적으로 접합하고 있는 상태이다. 이와 같은 형태의 고화체와 물이 접촉하게 되면, 접촉면에서 분말 상태의 봉산과 코발트만 물에 용해되어 침출되며 불용성 물질인 파라핀만 남게 된다. 일반적으로 침출수의 교환이 주기적으로 이루어지며 용질 표면에서의 용액의 농도가 용해도에 다다르지 않게 되면 용해는 일정하게 지속된다. 그러나 파라핀 고화체의 경우는 침출수의 교환이 주기적으로 이루어져도 봉산이 침출되어 생긴 파라핀 고화체 내 공극 부분을 차지하고 있는 침출수의 교환은 불가능하며, 이 공극수가 물질 전달을 방해하게 되어 용해 속도가 제한된다. 즉, 파라핀 고화체의 경우 용해는 봉산이 빠져나간 파라핀 공극수 내에서의 확산의 영향을 받게 되며, 이 파라핀 공극수에서의 확산은 다시 봉산 분말의 용해에 따른 파라핀 내 공극 확산의 영향을 받는 전형적인 이동 경계조건하의 확산이 된다.

본 연구에서는 이동 경계조건을 갖는 확산식의 해석을 위해 수축 코어 모델(shrinking-core model)[4]을 이용하여 파라핀 고화체에 적합한 모델식들을 유도하였다. 고화체 내의 고체상의 분말의 농도를 q_0 , 봉산의 용해도를 C_0 , 고화체 표면으로부터 봉산 사이의 거리를 x 라고 놓으면(그림 1 참조), Fick's 법칙으로부터 고화체를 빠져나가는 침출율이 다음과 같이 구해진다.

$$m = - D_p \varepsilon A \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

여기서 m 은 핵종의 침출율 (g/sec),

D_p 는 공극확산계수(cm^2/sec),

ε 는 공극률(-),

A 는 고화체 표면적(m^2),

C 는 파라핀 공극 내에서의 핵종(봉산, 코발트) 농도(g/cm^3)이다.

3.1 분말 농도가 용해도보다 큰 경우

봉산과 같이 고화체 내의 분말의 농도 q_0 가 용해도 C_0 보다 클 경우 봉산분말과 침출수와의 접촉면에서의 농도는 C_0 로 유지되며, 식(1)은 다음의 근사식으로 표현이 가능하다:

$$m = - D_p \varepsilon A \frac{C_\infty - C_0}{x} \quad (2)$$

여기서 C_∞ 는 침출수 내 핵종의 농도(g/cm^3)이다.

식(2)에 표현된 고화체를 빠져나간 봉산은 고화체 내 봉산분말이 용해되어 누출된 것이다. 단위시간당 용해되는 봉산분말의 양은 다음과 같다:

$$m(\dot{t}) = q_0 A \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

식(2)의 침출수 내 핵종의 농도를 무시할 수 있게 주기적으로 자주 침출수를 교환하고 있어 $C_w=0$ 라고 가정하면, 식(2)와 식(3)은 물질 수지식에 의해 다음과 같이 표시된다:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_p \varepsilon C_0}{q_0 x} \quad (4)$$

식(4)의 양변을 적분하면 시간 t동안 고화체 표면으로부터 봉산이 용해되며 후퇴한 거리 x 가 다음과 같이 구해진다:

$$x = \sqrt{\frac{2 D_p \varepsilon C_0 t}{q_0}} \quad (5)$$

또한, 시간 t 동안 고화체로부터 빠져나간 봉산의 총량은 정의에 의해 다음 식으로 표현된다:

$$Q = \int_0^t m(\dot{t}) dt \quad (6)$$

여기서 Q 는 누적 침출량(g)이다.

식(3), (4), (5)를 식(6)에 대입하여 적분하고 고화체 내의 초기 봉산 재고량으로 나누면, 누적 침출분율은 다음과 같이 구해진다.

$$CFL = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{2 D_p \varepsilon C_0 t}{q_0}} \quad (7)$$

여기서 CFL 은 누적 침출분율(Cumulative Fraction Leached),
 L 은 고화체 길이(m)이다.

3.2 분말 농도가 용해도보다 작은 경우

코발트와 같이 고화체 내에 미량으로 첨가되어 있어 분말의 농도 q_0 가 용해도 C_0 보다 작다면, 침출수와 분말이 접촉하여 전부 용해되어도 용해도에 미치지 못하게 된다. 이 경우 고화체 내 공극에서의 농도 C_0' 는 다음식으로 구해진다:

$$C_0' = \frac{q_0}{\varepsilon} \quad (8)$$

또한, 식(8)을 식(2)의 C_0 에 대입한 후, 물질 수지식을 이용하면 다음과 같은 간단한 형태의 관계식이 구해진다:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_p}{x} \quad (9)$$

식(9)의 양변을 적분하면 시간 t동안 고화체 표면으로부터 코발트가 용해되며 후퇴하는 거리가 다음과 같이 구해진다:

$$x = \sqrt{2 D_p t} \quad (10)$$

따라서, 코발트의 누적 침출분율(CFL)은 다음과 같이 구해진다:

$$CFL = \frac{1}{L} \sqrt{2 D_p t} \quad (11)$$

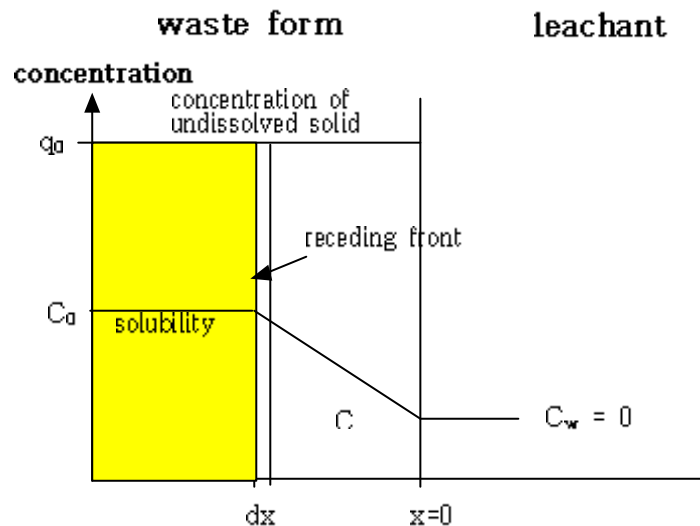


그림 1. 수축 코어 모델 개념도 [4]

4. 실험 결과 및 해석

붕산과 코발트를 포함한 파라핀 고화체 시편을 이용하여 30일 침출 시험 후 침출액 중의 붕산과 코발트 농도를 분석하였다. 그림 2는 3.0 cm, 5.0 cm 직경의 파라핀 고화체 시편의 한 단면을 통해 침출된 붕산과 코발트의 누적 침출분율을 나타낸 것이다. 5.0 cm 직경의 시편이 3.0 cm 시편보다 붕산과 코발트의 누적 침출분율 값이 작게 나타난 것은 5.0 cm 시편이 더 길기 때문이다. 즉 식(7)과 식(11)에서 알 수 있듯이 누적 침출분율은 고화체 길이(L)에 반비례하며, 표 1에

주어진 바와 같이 5.0 cm 시편에 포함된 붕산과 코발트 양의 많아 더 큰 값으로 나누어졌기 때문이다. 그림을 살펴보면 3.0 cm 시편의 경우 코발트가 붕산보다 누적 침출분율이 높게 나타나고 있는데 이는 초기 코발트 용해가 쉽게 되기 때문인 것으로 판단된다. 5.0 cm 시편의 경우 시간이 지남에 따라 코발트와 붕산의 누적 침출분율 차이가 계속 커지고 있어, 침출 메커니즘에 차이가 있음을 추측할 수 있다.

그림 3은 붕산과 코발트의 침출 속도를 좀 더 상세히 살펴보기 위하여 5.0 cm 시편에서의 시간당 침출되는 붕산과 코발트의 침출분율을 표시한 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 침출율이 시간에 따라 점차 감소하고 있어 붕산과 코발트의 침출 메커니즘은 단순 용해가 아니라 식(3)에서 예측된 바와 같이 붕산이 빠져나간 고화체 공극내의 침출수 영역에서의 확산 속도가 용해 속도를 제한하고 있음을 알 수 있다. 그러나 그림에서 나타난 바와 같이 코발트와 붕산의 시간당 침출분율의 차이가 30일간 지속되는 것은 이 두 핵종의 침출메커니즘에 차이가 있음을 시사하고 있다.

그림 4에는 1차원 수축 코아 모델식(7)을 이용하여 붕산의 누적 침출분율을 모사하였다. 붕산이 빠져나간 파라핀만의 공극률은 0.7이었으며, 붕산 분말의 농도(g_0)는 0.9978 g/cm^3 , 붕산의 용해도(C_0)는 0.05 g/cm^3 이다. 공극확산계수는 파라미터를 변화시키며 최적치를 구하였으며, 이때 붕산의 공극확산계수 D_p 는 $2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 수축 코아 모델식(7)을 이용하여 CFL을 계산한 결과 3.0 cm, 5.0 cm 시편의 경우 30 일간에 걸쳐 실험 결과와 모두 잘 일치하였다. 코발트 누적 침출분율은 1차원 수축 코아 모델식(11)을 이용하여 계산하였다. 코발트의 공극확산계수 D_p 는 $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 구해졌다.

그림 5에는 붕산과 코발트의 침출율을 나타낸 것이다. 식(3)의 양변을 단면적으로 나눈 값이다. 붕산의 침출율이 높은 것은 초기 붕산 재고량이 높기 때문이다. 이 경우 역시 1차원 수축 코아 모델을 이용한 계산 결과와 실험 결과가 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 그림 6은 단위시간당 붕산과 코발트가 침출되며 후퇴하는 거리를 식(5)와 식(10)을 이용하여 구한 것이다. 이 그림 6에 나타난 바와 같이 코발트의 공극확산계수가 붕산보다 작음에도 불구하고 코발트가 침출되어 후퇴하는 속도가 빨랐다. 이것은 붕산분말은 파라핀 공극수 내에서 붕산분말과 침출수가 접촉하는 면에서 용해도 제한에 의해 붕산의 용해가 제한되고 있으나 코발트는 미량으로 존재하여 접촉면에서의 용해도 제한을 받지 않기 때문이다. 즉, 이 계산과 실험 결과를 통하여 코발트와 붕산이 균일하게 혼합되어 파라핀 고화체를 이루고 있어도, 침출수와 접촉하였을 때 코발트의 침출이 붕산보다 쉽게 이루어짐을 알 수 있다.

5. 결론

국내 원전에서 발생하고 있는 파라핀 고화체 내의 붕산과 코발트의 침출 특성을 규명하기 위해 실험과 모델링을 수행하였다. 붕산과 파라핀의 혼합비를 78/22인 고화체를 직경을 달리하여 2가지를 제조하여 ANSI/ANS-16.1 절차에 따라 30일 침출 시험을 하였다.

실험 결과 붕산과 코발트 모두 단순 용해되지 않고 붕산이 빠져나간 공극 내 침출수에 의한 확

산의 영향을 받는 용해를 하고 있었으며, 코발트의 침출 속도가 붕산의 속도보다 빨랐다. 실험 결과를 해석하기 위하여 확산이 조정하는 용해에 근거한 1차원 수축 코아 모델을 도입하였다. 용해도 때문에 붕산과 같이 용해가 제한 받는 경우와 코발트와 같은 미량의 원소가 첨가되어 있는 경우에 대하여 각각 침출 모델식을 유도하였다. 유도된 모델식을 이용하여 실험 결과를 해석한 결과 붕산과 파라핀의 누적 침출분율 및 침출율 등을 정확하게 모사하였다. 또한, 코발트와 붕산의 침출 메커니즘은 모두 파라핀 공극 내의 침출수에 의한 확산 영향을 받는 용해로 설명이 가능하였고, 코발트의 침출이 붕산보다 빨라던 것은 붕산의 용해가 용해도 제한을 받는 반면 코발트의 용해는 용해도 제한을 받지 않기 때문으로 밝혀졌다.

감사의 글

본 연구를 수행함에 있어 인턴 연구원으로 근무하며 실험을 수행하여 주신 조 영옥님께 감사를 표합니다.

참고 문헌

- [1] 김 주열, 정 창현, 최 희주, 김 창락, "붕산을 함유한 파라핀 코화체의 침출특성에 관한 연구", '99 춘계 원자력학회, 1999.
- [2] ANSI/ANS-16.1-1986, American National Standards Institute, "Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure", American Nuclear Society, 555 North Kensington Avenue, La Grange Park, IL 60525, Apr. 1986.
- [3] ASTM D-3082-79, "Standard Test Methods for BORON IN WATER", 1979.
- [4] 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.

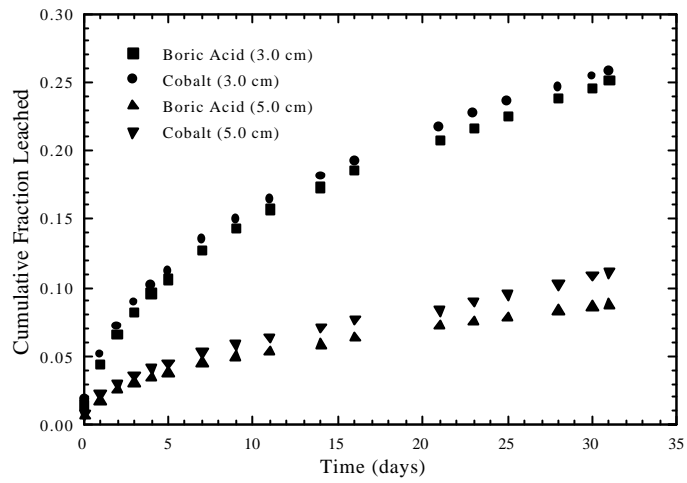


그림 2. 붕산과 코발트의 누적 침출분율

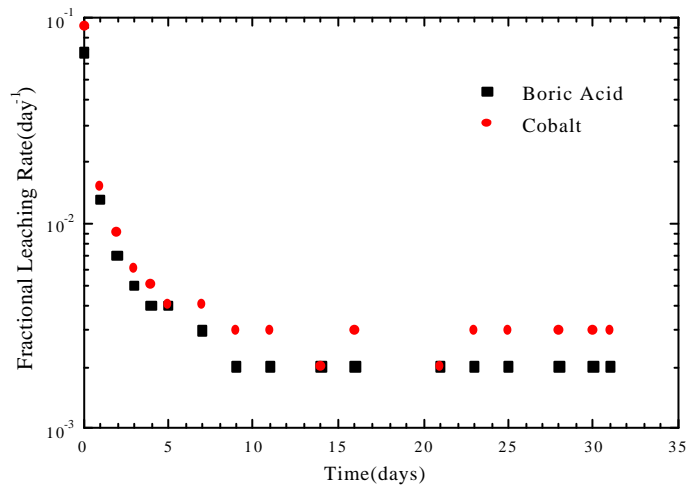


그림 3. 5.0 cm 파라핀 고화체로부터 붕산과 코발트의 시간당 누출율

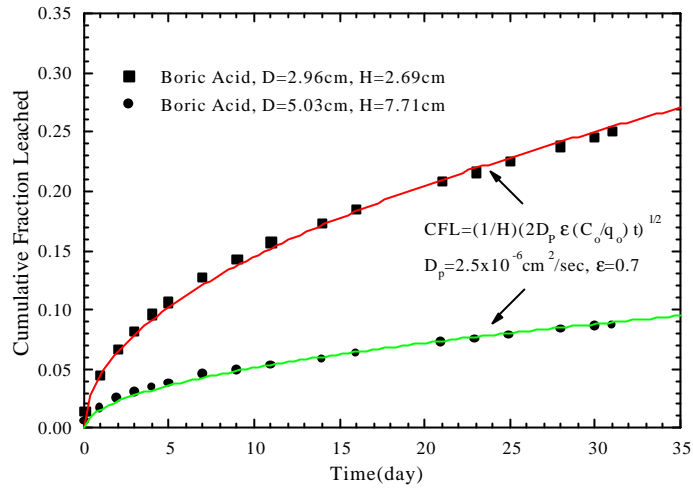


그림 4. 1차원 수축 코아 모델을 이용한 붕산 누적 침출분율과 실험 결과 비교

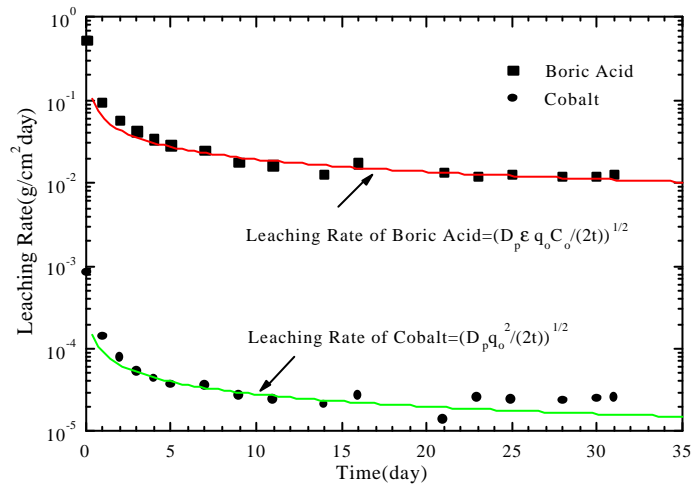


그림 5. 1차원 수축 코아 모델을 이용한 코발트와 붕산의 침출율과 실험결과 비교

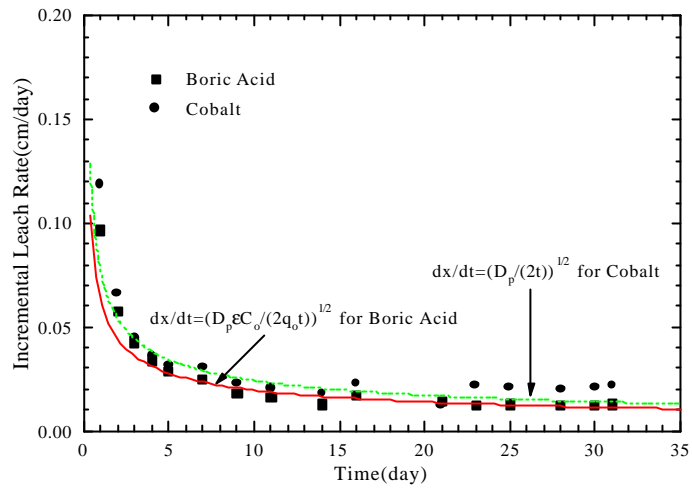


그림 6. 1차원 수축 코아 모델을 이용한 붕산과 코발트의 침출 속도와 실험 결과 비교