

방사성고화체로 부터의 Co, Cs침출에 대한 표준시험법의 상호비교

Comparative Evaluation of Various Standard Methods in Leaching Test of Radioactive Waste Form

김기홍, 유영걸, 정경기, 홍권표
한국원자력연구소
이락희, 정의영, 고덕준, 김현
한국수력원자력(주) 원자력환경기술원

요 약

IAEA, FT-04-020, ANS 16.1의 침출시험법을 각각 수행하여 얻은 시험결과를 이용하여 상호비교 평가하였다. 붕산을 함유한 파라핀 및 시멘트 고화체에서의 Co-60과 Cs-137의 침출지수는 6 이상이었으나 고화매질과 탈염수의 종류에 따라 상반되는 침출거동을 보였다. 침출수로 합성해수와 탈염수를 사용하였을 경우 Co는 시멘트 고화체에서는 합성해수, 파라핀 고화체에서는 탈염수에서 침출이 높았다. 반면에 Cs의 침출정도는 시멘트에서는 탈염수, 파라핀에서는 합성해수에서 높았다. Co의 침출분율은 시멘트 고화체에서 IAEA > ANS > FT의 순으로 높았으며, 반대로 파라핀 고화체에서는 이의 역순이었다.

Abstract

IAEA, FT-04-020, and ANS 16.1, standard leaching test methods, were evaluated comparatively with their test results. Leaching index of Co-60 and Cs-137 for all waste forms were above 6.0. Their leaching behavior were contrary according to the type of matrix and leachant. Leachability of Co in cement waste form was higher in simulated seawater than demi. water, and higher in demi. water in paraffin waste form. Leachability of Cs was contrary to Cs. Cumulative fraction leached of Co was higher such as IAEA > ANS > FT in cement waste form.

1. 서론

방사성폐기물 고화체내에는 방사성핵종이 함유되어 있어 이로부터의 침출특성 규명은 고화체의 개발과 그의 특성규명, 폐기물관리시스템 선택을 위한 안전성 해석 및 폐기물 고정화 시설에 대한 품질보증 활동의 일부분으로 중요한 역할을 하게 된다. 침출시험 결과는 고화체의 품질보증과 실험실간 상호비교가 매우 중요한 사항이기 때문에 세계 각국에서는 많은 침출시험법들을 개발하여 각국의 실정에 부합되게 표준화하고 있다.

침출시험법은 크게 사용 목적, 침출수 교체 및 교반 유무에 따라 분류할 수 있는데 많은 시험법 중에서 처분장 운영국가와 실험실에서 널리 이용되는 IAEA 시험방법은 반무한고체 모델에 의해 확산 침출과정을 해석할 수 있는 시험법이다. 이 시험법은 시편상부의 한 단면만을 노출시키고 나머지 면은 시편 제조용기나 침출수의 침입을 차단할 수 있는 물질로 둘러싸게 하여 침출시험동안 고화체의 건전성을 유지할 수 있기 때문에 시멘트 고화체와 같은 rigid한 시편보다는 아스팔트나 파라핀 고화체와 같은 flexible한 고화체 시편에 매우 적합할 것으로 보인다. 대략적인 총 시험기간은 8 개월 이상으로 하고 필요에 따라 그 기간을 연장할 수 있게 되어 있다.

ANS 16.1에서는 90 일간의 시험기간을 요구하고 있는데 이 기간동안 침출시험의 진행에 따라 침출기구에 어떠한 변화가 있는지 알아보기 위한 것이다. 고화체로부터 관찰된 초기 침출율은 대부분 확산에 의해 설명되고 있으며 침식, 용해 또는 부식과 같은 다른 기구는 오랜 침출 시간 후에 구별할 수가 있다. 시멘트 고화체에 대하여 5 및 90일 시험을 비교한 결과 대부분의 시편에 대하여 5 일과 90 일 사이의 침출지수의 차는 비교적 작으므로, 시멘트 고화체에 대해 5 일간 침수 시험이면 충분하다고 한다.

그리고 프랑스의 FT-04-020 침출시험법은 실제 방사성 폐기물로 행하거나, 고화체 폐기물을 대표할 수 있는 시편으로 행해지며, 소규모 시편 또는 실고화체 크기의 시편으로 수행할 수 있다. 이 시험법은 국제 규정인 ISO 6961에 근거를 두고 있으며 ISO-6961은 E.D.HESPE (IAEA)법에 근거를 두고 있다.

본 연구에서는 현재 중저준위 처분장을 운영하고 있는 미국과 프랑스 그리고 IAEA에서 권고하고 있는 시험법들인 ANS 16.1, FT-04-020 및 HEPSE method을 방사성 핵종을 이용하여 상호비교 평가하였다.

2. 각국의 침출시험법

가. IAEA 침출시험법

침출시험에서 침출액 교체마다 침출액내로 누출된 핵종의 방사능을 측정 한 후 아래 식을 이용하여 도식화하고, 도식화된 직선으로부터 기울기를 계산하여 유효확산계수(cm^2/day)를 구한다.

$$(\sum a_n/A_o)/(S/V) \text{ versus } \sum t_n \text{ 또는 } (\sum a_n/A_o) \text{ versus } \sum \sqrt{t_n}$$

여기서,

a_n : 침출액 교체기간(n)동안에 침출된 방사능(Bq or μCi)

A_o : 시편의 초기 방사선량(Bq or μCi)

S : 시편의 노출면적(cm^2)

V : 시편의 부피(cm^3)

t_n : 침출액 교체기간(day).

침출액 교환시 누출된 방사능을 침출 교체시간($(t_n - (t_n - t_{n-1}))/2$)에 대하여 아래 식을 이용하여 침출율을 계산한다.

$$R_n = (a_n/A_o)/(F/V)t_n$$

나. 프랑스의 FT-04-020 시험법

각 핵종에 대해 침출시간 t_i 후의 침출율은 아래 식으로 구한다.

$$FL = \frac{ai}{Ai}$$

여기서,

a_i : i단계에서 누출된 방사능(Bq or Ci)

A_i : 시간 ($t_0 + t_i$)에서 계산된 시료의 초기 방사능 Bq (혹은 Ci), 여기서 t_0 는 초기 침출 시험기간

그리고 침출 연간 방사능 분율은 다음과 같은 관계로 표현한다.

$$FAL = \sum \left(\frac{ai}{Ai} \right)$$

침출 연간 방사능 분율은, 실제 포장물의 다른 크기 시편에 대해서 얻은 경우에는 포장물과 시료에 대해 침출 속도가 동일하다는 가정하에 보정이 이루어져야 한다.

$$FAL = \sum \left(\frac{ai}{Ai} \right) \frac{v1}{s1} \frac{S}{V}$$

여기서

$v1$: 초기 시료의 부피 m^3 (혹은 cm^3)

$s1$: 침출액에 노출된 초기 시료의 표면적 m^2 (혹은 cm^2)

s : 포장물의 외관 면적 m^2 (혹은 cm^2)

v : 포장물의 부피 m^3 (혹은 cm^3)

평균 침출속도는 초기 침출 단계를 지난 후 계산되며, 각 핵종에 대해 다음과 같은 식으로 표현한다.

$$Ro = \sum \left(\frac{ai}{Ai} \right) \frac{V}{S} \frac{1}{\sum \Delta ti}$$

여기서

Ro : 포장물의 평균 침출속도는 m/s (혹은 cm/d) 혹은 kg/m^3 (혹은 $g/cm^3 \cdot s$)인데, 이는 먼저 얻는 값에 포장물의 비중 kg/m^3 (혹은 g/cm^3)을 곱해서 얻는다.

$\sum \left(\frac{ai}{Ai} \right)$: 이는 연간 방사선 침출율로서, 경우에 따라서는 크기에 따라서 보정된 값

여기서,

V : 포장물의 부피 m^3 (혹은 cm^3)

S : 침출액에 노출된 포장물의 초기 기하학적 면적 m^2 (혹은 cm^2)

다. 미국의 ANS 16.1 시험법

본 시험법에서는 고화체로부터 침출된 방사능이 20%이하인 경우에는 침출기구는 주로 확산거동에 의한 것으로 판단하여 아래와 같은 과정을 거쳐 최종 침출지수를 구한다.

$$D = \pi \left[\frac{a_n/A_0}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left\{ \frac{V}{S} \right\}^2 T$$

여기서,

D = 유효확산계수(cm^2/s)

V = 시편의 체적(cm³)
 S = 시편의 표면적(cm²)

$$T = \left[\frac{1}{2} (t_n^{1/2} + t_{n-1}^{1/2}) \right]^2$$

n 번째 침출구간의 평균시간을 의미하는 침출시간

위 식에서 구한 유효확산계수로부터 아래 식을 이용하여 침출지수를 결정한다.

$$Li = \frac{1}{10} \sum_1^{10} [\log(\beta/Di)]_n$$

여기서, β 는 결정되어 있는 상수이며(1.0cm²/s), Di는 시험자료로부터 계산된 핵종 i의 유효확산계수이다.

3. 침출시험

가. 침출시험용 시험시편 제조

(1) 시편의 재료

고화체 제조에 사용된 시멘트는 포틀란트 I형, 파라핀 왁스는 국내 원자력발전소에서 사용하고 있는 Aristowax 165(Fully Refined Paraffin Wax)와 순도 99.8%인 미세분말 형태의 붕산, 이온교환수지로는 IRN-150LC를 사용하였다.

침출수로 탈염수(pH = 6.02, L(conductivity) = 1.01 μ S/cm) 와 ANS 16.1에 기술된 합성해수(pH = 8.19, L(conductivity) = 51.0 μ S/cm)를 이용하였다.

(2) 시멘트 고화체

고화체의 침출시험을 위한 고화체 제조는 KSL 5109(2001)에 기술된 혼합용기를 사용하였으며 또한 기술된 혼합시간 및 혼합속도에 따라 방사성 고화체를 제조하였다.

이때 붕산함유 시멘트 고화체 제조를 위하여 붕산폐액은 70℃에서 붕산의 농도가 12 wt.%가 되도록 한 후, NaOH로 중화처리하여 pH가 8이 되도록 하였다. 고화 혼합비율은 무게비율로 붕산 농축폐액 / 시멘트 / 소석회 = 39.0 / 55.1 / 5.9(wt.%)로 하였다.

한편 폐수지함유 시멘트 고화체의 혼합비율은 폐수지/물/시멘트/소석회 = 9.40/22.11/61.69/6.68(wt.%)이 되도록 하였다. 폐수지와 물의 비율을 결정하기 위하여 폐수지(IRN-150LC)의 수분함유율은 50.67 wt.%, 습윤수지의 진밀도는 1.1138 g/cm³, 수지사이의 공극율은 34.5%로 하였다. 따라서 수지내부의 물은 시멘트 고화에 참여치 않고 오직 수지사이의 공극에 존재하게 되는 물만 시멘트 고화에 참여하는 것으로 계산하였다. 그리고 물은 100 ppm의 붕산을 함유하는 것으로 하였다.

(3) 파라핀 고화체

Fig. 1의 반응용기에 먼저 파라핀왁스를 주입하여 완전히 녹인 후 투입구를 통해 붕산을 조금씩 넣으며 교반기를 사용하여 혼합하였다. 가열온도는 파라핀왁스의 전열벽면에서의 탄화방지를 위하여 90 ~ 100℃를 유지하였고, 교반기의 교반속도는 약 180

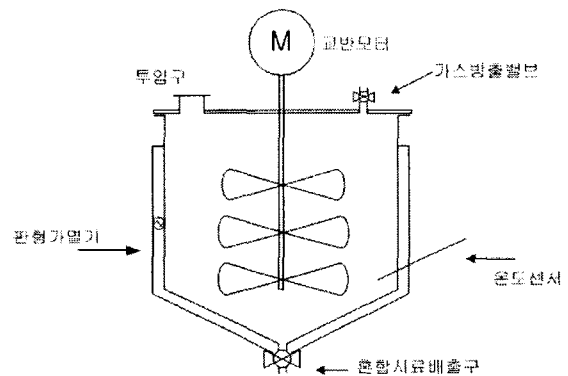


Fig. 1. Paraffin Wax Mixer

rpm으로 하였다. 약 10분 동안 혼합시킨 후 완전하게 섞인 혼합물을 PE 원통형 몰드에 담아 약 15일간 경화시킨 후 몰드를 제거하여 시편을 제조하였다. 이때 붕산과 파라핀 왁스의 혼합비는 원자력발전소의 CDWS 운전기록을 참조하여 무게비(%)로 70 : 30으로 하였다.

(4) 초기 방사능량

고화체의 침출특성을 규명하기 위하여 분석이 용이한 방사성 추적자를 이용하였는데 방사성 추적자로 Co-60과 Cs-137을 이용하였다. 고화체에 주입된 방사능량은 사전에 연구소의 실험과 Co와 Cs 염의 용해도(수용성 및 불용성 정도) 그리고 고화매질을 고려하여 결정하였다. 본 연구에서 수행한 각국의 표준 침출시험법의 상호비교를 위하여 동일 크기의 시편에 동일한 방사능이 주입 되도록 하였으며 이때 시편의 크기는 직경/높이 = 1로 하면서 직경이 50, 80mm인 시편들을 제조하였다. 시편크기와 고화매질별 주입된 방사능량은 Table 1과 같다.

Table 1. Initial Activities of Co-60 and Cs-137 Incorporated in Waste Form

고화매질	시편크기, mm	폐기물 종류	방사능량, μCi	
			Co-60	Cs-137
시멘트	50	붕산	54.105 ~ 59.126	18.867 ~ 19.709
		폐수지	55.916 ~ 60.391	19.880 ~ 23.939
	80	붕산	204.615 ~ 242.750	71.077 ~ 80.917
		폐수지	246.306 ~ 258.081	88.705 ~ 92.945
파라핀	50	붕산	35.548 ~ 38.883	12.949 ~ 14.914
	80		149.808 ~ 160.911	54.349 ~ 62.064

나. 침출 시험방법

(1) IAEA 방법

Fig. 2처럼 고화체 제조 몰드용기를 그대로 사용하면서 고화체의 상부만을 노출시켰는데 이를 위하여 용기와 고화체간의 틈을 에폭시 접착제와 순간접착제를 순차적으로 사용하여 고화체가 침수되었을 때 고화체와 용기 틈사이로 침출수의 입출입이 불가능하게 하였다. 이어서 침출수/시편의 노출면적 $\leq 10\text{cm}$ 의 침출수를 넣을 수 있는 용기속에 시편을 주입하였다. 이때 시편이 침출용기의 중간부분에 위치토록 하기위하여 접촉면을 최소로 하면서 SS줄을 이용하였으며 침출용기의 2중 덮개중 안쪽 덮개에 걸어 흔들림이 없도록 하였다.

침출시험은 상온($25\pm 5^\circ\text{C}$)에서 수행하였으며, 침출시험 시작 후 일주일 동안은 매일 1회씩, 8주 동안에는 주 1회씩, 6개월 동안에는 월 1회씩 침출수(탈염수와 합성해수)를 교체하였으며, 침출액 150ml를 채취하여 pH, conductivity 그리고 핵종별 방사능을 분석하였다.

(2) 프랑스의 FT-04-020 침출시험 방법

본 시험법은 IAEA법과는 달리 시편의 전면을 침출수에 노출토록 하며, 침출수로 처분장의 지하수로 수행토록 요구하고 있으며 침출수 교체시기에 차이가 있다.

따라서 본 연구에서는 Fig. 2에서 시편몰드를 제거하

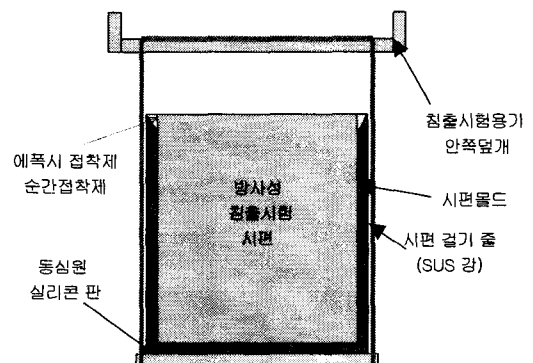


Fig. 2. Conditioning of Specimen for Leaching Test

여 시편의 전면을 침출수(탈염수와 해수)에 노출되도록 가공하였다. 침출수/시편의 노출면적 $\leq 10\text{cm}$ 의 침출수를 넣을 수 있는 용기속에 시편을 주입하여 상온에서 침출시험을 수행하였다. 침출수 교체는 누적일수로 3, 7, 15, 60, 90, 180, 270일로 하였다. 침출수 교체시 침출액 400ml를 채취하여 pH, conductivity 그리고 핵종별 방사능을 분석하였다.

(3) 미국의 ANS 16.1 침출시험 방법

침출시험은 FT-04-020과 동일하게 수행하였으며 다만 침출수 교체는 누적시간으로 2, 7, 24, 28, 72, 96, 120, 456, 1128 그리고 2160시간으로 수행하였다. 침출수 교체시 침출액 400ml를 채취하여 pH, conductivity 그리고 핵종별 방사능을 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 각 시험법의 침출시험 결과

(1) IAEA

Fig. 3에 붕산이 함유된 시멘트 고화체로부터 침출된 Co-60의 누적 침출분율을, Fig 4에는 파라핀 고화체로부터의 침출된 Co-60의 누적 침출분율을 나타냈다. 그리고 Fig. 5에는 두 고화체의 Cs-137에 대한 누적 침출분율을 나타냈다. Fig 3과 4에서 보듯이 파라핀 고화체에서 Co의 침출이 시멘트 고화체에 비하여 약 100배 정도 높게 침출됨을 알 수 있다. 그리고 Fig. 3에서 침출시간이 증가함에 따라 탈염수보다는 합성해수에서 Co-60의 침출이 증가함을 알 수 있으며 이와 반대로 파라핀 고화체에서는 합성해수에서 Co의 침출이 낮음을 알 수 있다. 고화체 종류에 따른 침출의 차이는 Co가 불용성 화합물로 전환되는가에 의존하는 것으로 보이며, 침출수의 종류에 따른 침출정도의 차이는 침출수내의 염의 농도와 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 즉 시멘트나 파라핀 고화체에서의 침출기구는 확산에 의해 지배되는 것으로 볼 때, 침출수내의 염의 농도구배에 의존하기 때문이다.

한편 Fig. 5에서 보듯이 Cs의 경우도 동일한 고화체에 있어서 합성해수보다는 탈염수에서 침출이 잘 일어나고 있음을 알 수 있다. 파라핀 고화체보다 시멘트 고화체에서 침출이 높은 것은 시멘트 고화체가 다공성 구조를 갖고 있는 것에 기인한 것으로 보이나 이는 침출시험 초기에나 해당되는 것으로 침출시험이 더 진행된 후에 판단이 가능할 것으로 판단된다.

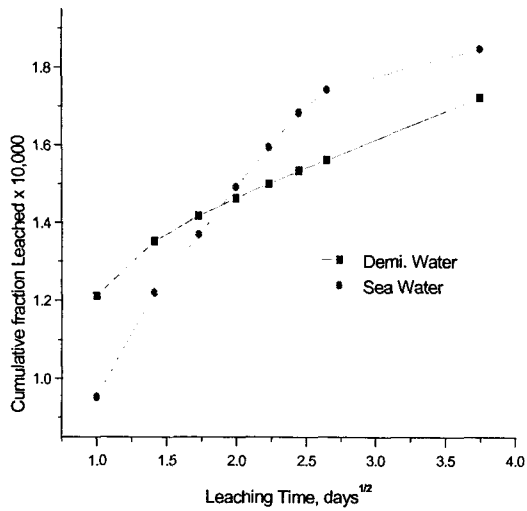


Fig. 3. Cumulative Fraction Leached of Co in cement waste Form(D=50mm) Incorporated Borate Waste

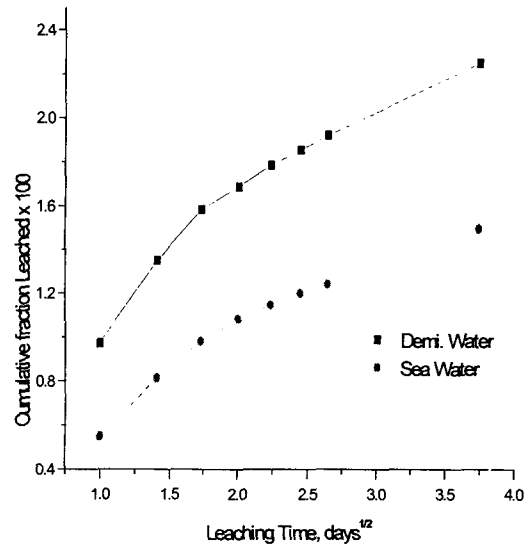


Fig. 4. Cumulative Fraction Leached of Co in Paraffin waste Form(D=50mm) Incorporated Borate Waste

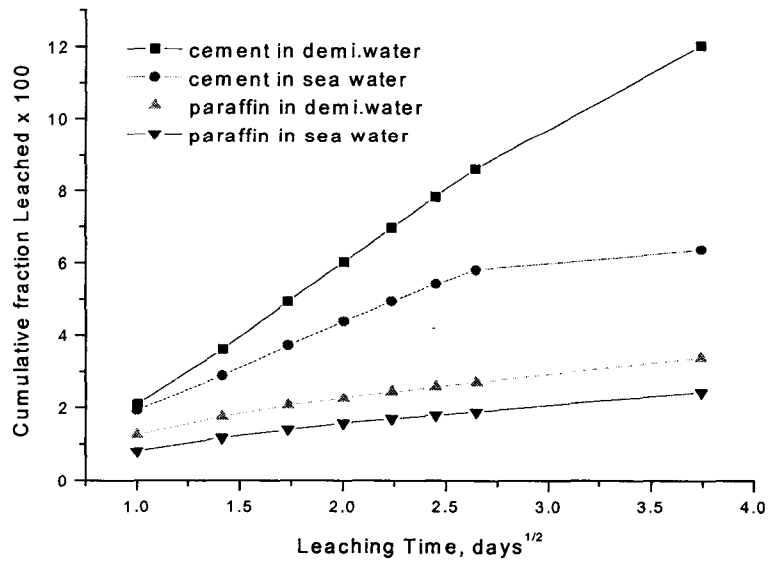


Fig. 5. Cumulative Fraction Leached of CS-137 in Cement and Paraffin Waste Form(D=50mm)

(2) FT-04-010

FT 시험법은 IAEA 시험법과 거의 동일한 침출거동을 보이고 있으며, Fig. 6에서 보듯이 시멘트 고화체에 있어서 합성해수와 탈염수에서의 Co의 침출정도는 유사하지만, Fig. 7에서 보듯이 Cs의 침출정도는 해수보다 탈염수내에서 높음을 알 수 있다.

IAEA 시험법에서 살펴보았듯이 시멘트 고화체의 다공성 구조와 Co와 Cs 염의 불용성 여부에 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다.

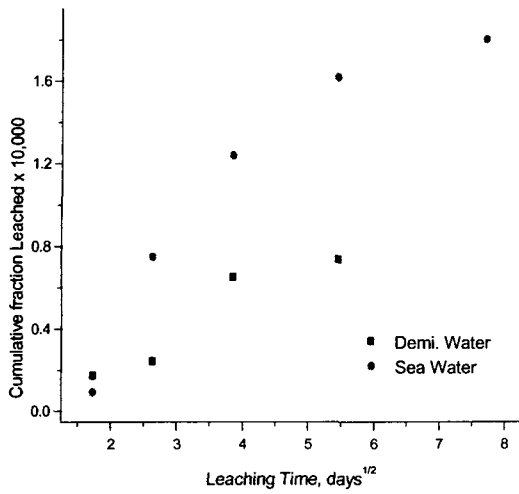


Fig. 6. Cumulative Fraction Leached of Co in Cement Waste Form (D=50mm)

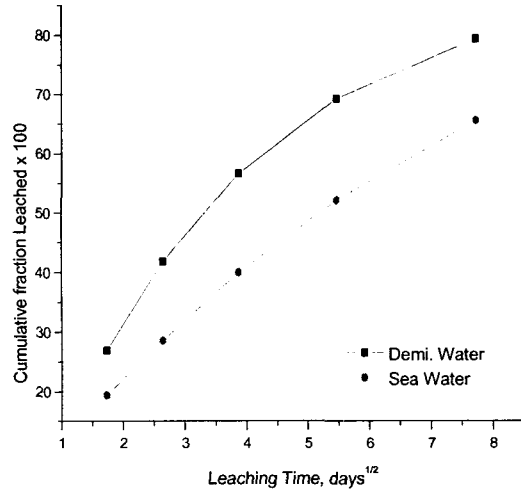


Fig. 7. Cumulative Fraction Leached of Cs in Cement Waste Form (D=50mm)

(3) ANS 16.1

ANS 16.1의 시험법에 따라 계산된 침출지수를 Table 2에 나타냈다.

Table 2. Leaching Index Calculated by ANS 16.1

	Cement Waste Form		Paraffin Waste Form	
	Demi Water	Sea Water	Demi Water	Sea Water
Co-60	13.46 ~ 15.03	14.0 ~ 14.82	7.64 ~ 8.10	7.52 ~ 7.76
Cs-137	6.82 ~ 7.17	6.84 ~ 7.80	7.44 ~ 7.76	7.33 ~ 7.44

그리고 IAEA의 시험결과 해석법에 따라 Co-60, Cs-137의 침출 거동양상을 살펴보기 위하여 누적 침출분율을 계산하여 Fig. 8 ~ 10에 나타내 보았다. 본 시험에서의 침출거동은 지금까지 살펴본 시험법과는 정반대의 양상을 띠었다. 이러한 양상은 타 시험법과는 달리 침출시험을 수행한 지 1일 이내에 약 3회의 침출수 교체를 요구함에 따른 침출액을 분석한 것이기에 타 시험법에서는 발견할 수 없는 거동이다. 따라서 이와 같은 거동을 계속 유지하는가는 침출시험을 완료한 후에 평가하여야 할 것으로 판단된다.

나. 누적침출분율 상호비교

시험평가 대상인 3개의 시험법을 수행하여 얻은 결과를 Fig. 11 ~ 14에 정리하였다.

ANS 시험법을 제외하고는 FT와 IAEA시험에 의한 침출거동은 매우 유사하였으며, 임의의 시간에서의 Co의 침출분율은 시멘트 고화체에서의 IAEA > ANS > FT의 순으로 높았으며, 반대로 파라핀 고화체에서는 이의 역순이었다.

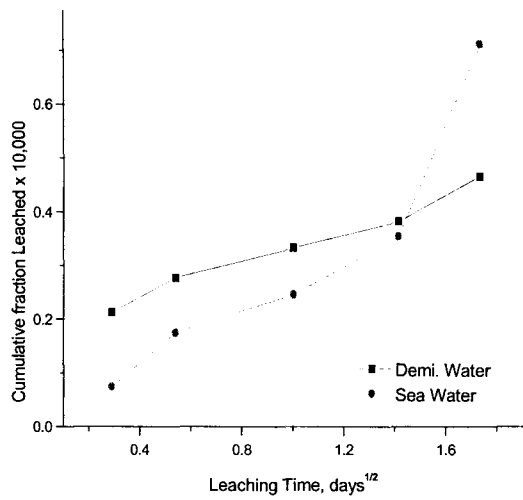


Fig. 8. Cumulative Fraction Leached of Co in cement waste Form (D=50mm)

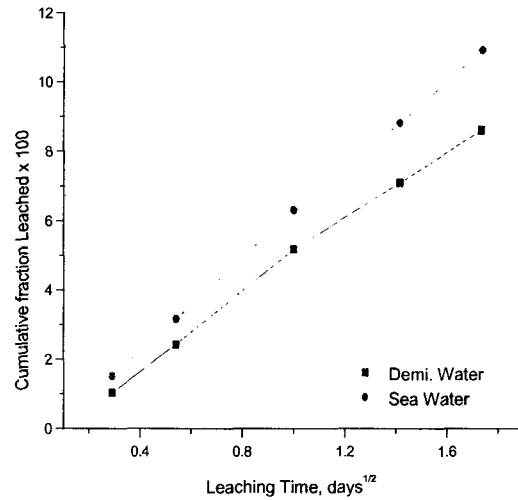


Fig. 9. Cumulative Fraction Leached of Co in Paraffin waste Form (D=50mm)

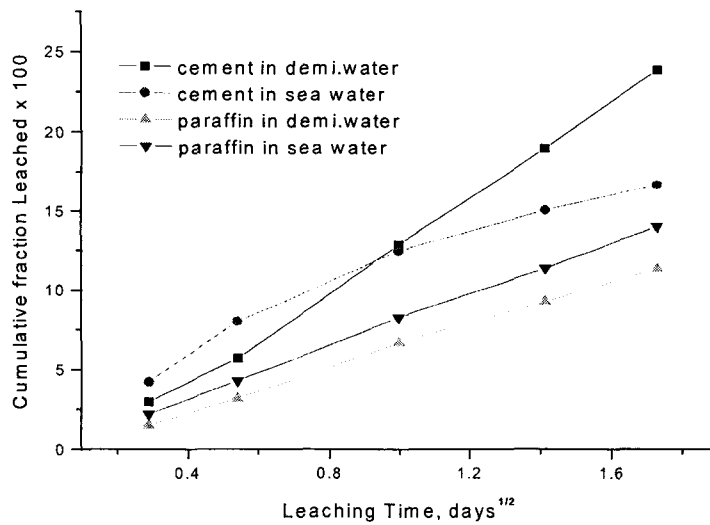


Fig. 10. Cumulative Fraction Leached of Cs-137 in Cement and Paraffin Waste Form (D=50mm)

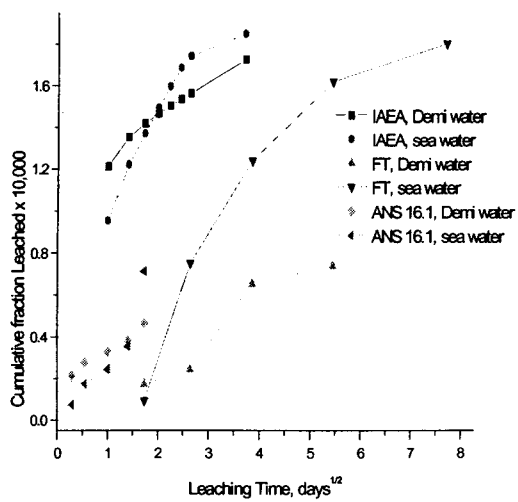


Fig. 11. Cumulative Fraction Leached of Co in Cement (D=50mm)

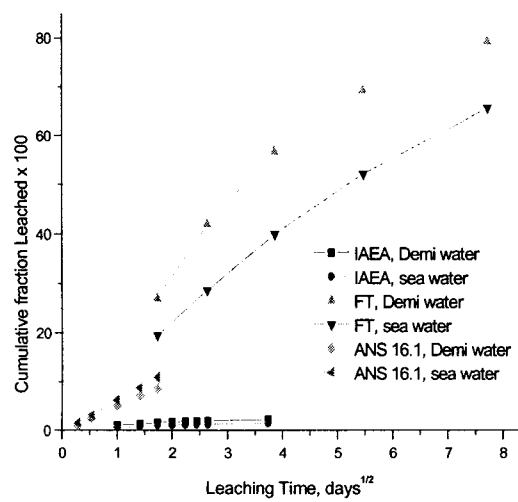


Fig. 12. Cumulative Fraction Leached of Co in Paraffin (D=50mm)

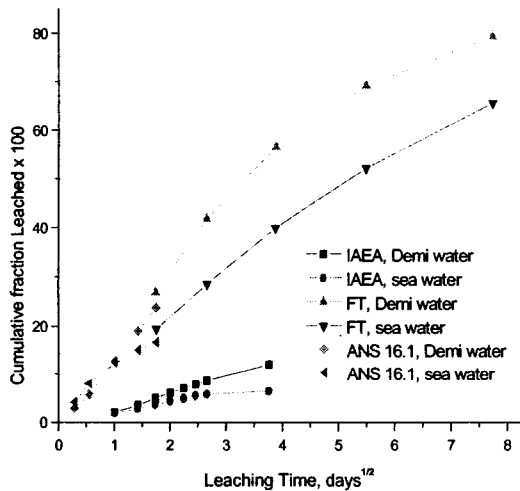


Fig. 13. Cumulative Fraction Leached of Cs in Cement (D=50mm)

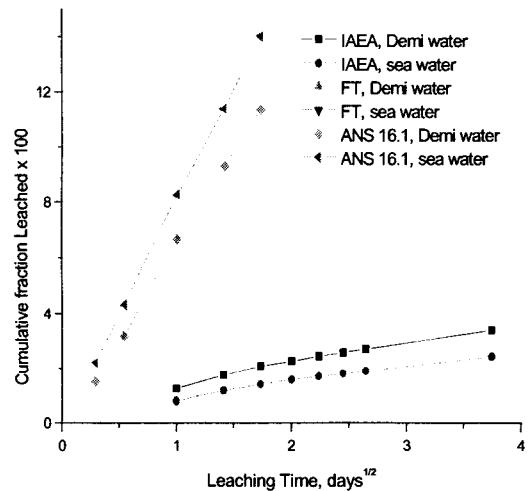


Fig. 14. Cumulative Fraction Leached of Cs in Paraffin (D=50mm)

5. 결 론

IAEA, FT-04-010, Ans 16.1의 침출시험법을 각각 수행하여 얻은 결론은 아래와 같다.

가. 붕산을 함유한 파라핀 및 시멘트 고화체의 침출지수는 6 이상 이었다.

나. 침출수로 합성해수와 탈염수를 사용하였을 경우 Co는 시멘트 고화체에서는 합성해수에서, 파라핀 고화체에서는 탈염수에서 침출이 높았다. 반면에 Cs의 침출정도는 시멘트에서는 탈염수,

파라핀에서는 해수에서 높았다.

다. Co의 침출분율은 시멘트 고화체에서의 IAEA > ANS > FT의 순으로 높았으며, 반대로 파라핀 고화체에서는 이의 역순이었다.