

A Feasibility Study on the Polymer Solidification of Evaporator Concentrated Wastes

폐액증발기 농축폐액 폴리머고화 타당성 연구

Ho-Yeon Yang and Ju-Youl Kim*

Nuclear Engineering & Technology Institute, KHNP, 25-1 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon

*FNC Technology, Bldg.#135, Seoul National University, San56-1, Shilim-dong, Gwanak-gu, Seoul

hyyang@khnp.co.kr

양호연, 김주열*

한국수력원자력(주) 원자력발전기술원, 대전시 유성구 장동 25-1

*(주)미래와도전, 서울시 관악구 신림9동 산56-1 서울대학교 135동

(Received October 5, 2007/Approved December 03, 2006)

Abstract

The granulation equipment of concentrated wastes is manufactured for the polymer solidification of concentrated wastes. It uses liquid sodium silicate as a granulating agent for the granulation of dried powder containing boric acid. The granulating agent is sprayed in the form of droplet and mean size of dried granules is 2~4 mm. The new technology which has been used for the polymer solidification of spent resin in U.S. and certified by Nuclear Regulatory Commission (NRC) is successfully applied to concentrated wastes. This uses in-situ solidification process within drum without mechanical mixing. Maximum loading of waste can be achieved without increasing of waste volume. Polymer waste forms were evaluated with several test such as fire test, compressive strength test, leaching test, immersion test, irradiation test, and thermal cycling test according to standard test procedures.

Key words : concentrated waste, boric acid, granulation, polymer solidification

요약

폐액증발기 농축폐액의 폴리머고화를 위하여 봉산 함유 건조분말에 액상규산나트륨을 과립화제로 활용하여 점적 형태로 분사하고 평균 2~4 mm 크기의 과립을 제조하는 농축폐액 과립화설비를 제작하였다. 또한 폐수지 폴리머 고형화에 대해 미국 원자력규제위원회(NRC)의 인증을 받은 신규 고화기술을 과립화된 농축폐액에 성공적으로 적용하였다. 상기 고화설비는 기계적인

혼합 대신 중력을 이용한 in-situ 고화처리 방식으로 폐기물의 추가적인 부피증가가 없고 폐기물 적재량을 최대화할 수 있다. 생산된 폴리머 고화체의 성능평가를 위해 화재시험, 압축강도시험, 침출 및 침수시험, 방사선조사시험, 열순환시험을 표준시험법에 따라 수행하였다.

중심단어 : 농축폐액, 봉산, 과립화, 폴리머고화

I. 서론

원자력발전소의 운영상 방사선 관리구역 내에서 필연적으로 다량 발생하는 방사성 액체 폐기물은 폐액 증발기를 통하여 증발 및 처리된 후 농축폐액 저장탱크로 이송되어 저장된 후 최종적으로 고형화 과정을 거치게 된다. 시멘트고화의 경우, 가장 오래된 전통적인 고화방법으로 압축강도 및 내구성은 뛰어나나 폐기물 적재량이 낮다는 단점이 있다. 또한 시멘트 내에 존재하는 유리수로 인해 고화체의 내침출성이 떨어지게 되고 장기간 보관시 철재 드럼의 부식문제가 있다. 시멘트 고화체의 경우, 폐기물 적재량(waste loading)은 봉산농축폐액:시멘트:소석회=39:55:6 (wt%), 폐수지:물:시멘트:소석회=9.4:22:62:6.6 (wt%)이다. 상기 봉산농축폐액은 70°C에서 봉산의 농도가 12 wt%가 되도록 한 후, 가성소다(NaOH)로 중화처리하여 pH가 8이 되도록 하였으므로, 실제로 봉산의 함유량은 $39\% \times 0.12 = 5\%$ 정도가 된다. 따라서 농축폐액 시멘트 고화체의 경우 폐기물의 적재량이 5 wt%로 매우 낮다. 또한 상기 폐수지의 공극 내 수분함량은 50 wt% 정도이다.[1,2,3] 아스팔트고화의 경우, 폐기물 적재량 및 내침출성이 매우 뛰어나나, 형태 안정성 및 압축강도 등 내구성이 떨어지고 제조과정 중 화재의 위험성이 상존한다. 실제로 지난 1997년 3월 일본 도카이 재처리시설의 아스팔트 고화처리시설에서 화재사고가 발생한 적이 있다. 아스팔트 고화체의 폐수지 적재량은 40~50 wt% 정도이다. 파라핀고화의 경우, 제조과정 중 층분리로 인해 불균질한 고형화가 일어나기 쉬우며 압축강도 및 내침출 특성이 불량하다. 파라핀 고화체의 경우, 폐기물 적재량은 봉산농축폐액 건조분말:파라핀=70:30 (wt%)이다.[4,5]

최근 국내에서는 폐기물처리 개념의 재정립으로 농

축폐액의 처리방안 개선이 제기되고 있다.[6] 즉, 기존에는 폐기물의 발생량 저감 차원에서 농축폐액의 파라핀고화를 1995년부터 시작하였다. 그러나 파라핀 고형화물은 그 제조과정 중 층분리로 인해 불균질한 고형화가 일어나기 쉬우며, 특히 폐액 성분 중 나트륨/봉산의 물비가 0.2를 초과하는 경우에 층분리 및 건조기 내에 고착하는 현상이 심해졌다. 따라서 한국수력원자력(주)은 기존의 농축폐액 처리법을 대신하기 위하여 미국 원자력규제위원회(NRC)의 인증을 받은 신규 폴리머 고화기술의 적용 가능성을 모색 중인데, 상기 기술은 폐수지의 in-situ(no mixing) 고형화에 관한 것으로서, 폐수지 함유 Class B&C 폐기물에 대해 미국 원자력규제위원회가 승인한 유일한 고화공정 기술이다.[7]

본 연구에서는 상기 기술을 폐액증발기 농축폐액에 적용하여 고형화 처리를 수행하였으며, 최종 생산된 고화체의 성능이 미국 원자력규제위원회의 Technical Position on Waste Form[8] 규정에 부합되는지 확인하였다. 농축폐액 건조분말의 효과적인 폴리머고화를 위해서는 전처리 단계로 건조분말을 입상화하는 과립형성이 우선되어야 한다. 농축폐액의 과립화 시도는 세계 최초이며 폴리머 고화기술을 보유한 미국에서도 많은 관심을 보이고 있는 분야이다. 본 연구에서는 액상 규산나트륨을 과립화제로 활용하여 봉산 함유 건조분말의 과립을 제조하고, 제조된 과립을 in-situ 폴리머 고화공정에 적용하여 농축폐액 폴리머고화의 적합성 및 타당성을 평가하였다. 폴리머 고화체의 성능시험으로 미국 원자력규제위원회의 Technical Position on Waste Form에 규정된 압축강도 시험, 침출 시험, 침수 시험, 방사선조사 시험 및 열순환 시험을 진행하였을 뿐만 아니라 처분장 화재 시 고화체의 구조적 건전성 및 화재확산 여부 확인을 위하여 화재시험을 추가로 수행하였다. 특성시험의 결과를 바탕으로 최적의 과립

화제 및 고화제의 혼합비를 결정하였다.

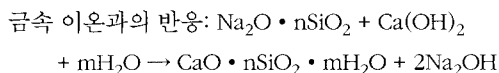
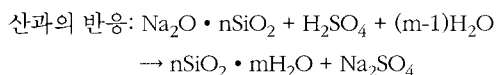
II. 실험

가. 과립화설비 제작

봉산 함유 건조분말을 과립 형태로 제작하기 위해서는 적절한 과립화제를 선택하여야 한다. 유기성 과립화제의 경우 처분 후 고화체의 건진성에 영향을 미칠 수 있기 때문에 본 연구에서는 적절한 무기성 과립화제를 선별하고 과립화제 적용가능성을 시험하였다. 과립화제 시험은 과립설비 설계를 위한 사전조사와 병행하여 진행하였으며, 시험방법은 과립화제와 일정량의 봉산을 혼합하여 과립의 생성여부 및 건조 후 과립의 경도를 확인하여 결정하였다. 시험에 사용된 과립화제는 다음과 같다.

수성접착아크릴(CHA-100, 30.5%)의 경우, 아크릴 에스테르와 메타아크릴 에스테르의 유화 공중합체로 만든 접착제로서 건조속도가 빠르며 건조된 후 접착 강도가 우수하나 분말과 골고루 섞이지 않는 단점이 있어 과립화제로 부적합하다고 판단되었다. 물(water)의 경우, 주변에서 쉽게 구할 수 있는 과립화제로 수분이 함유된 봉산의 경우 어느 정도의 점도를 가진다. 일반 과립기 및 압출성형기를 사용하면 과립은 형성되나 강도가 약하여 과립화제로 부적합하다. 폴리비닐알코올(Polyvinyl Alcohol, PVA)의 경우, 고분자화합물로 폴리아세트산비닐(아세트산비닐수지)을 가수분해하여 얻어지는 무색가루이며, 물에는 용해되나 일반 유기용매에는 녹지 않는 특성을 갖고 있다. 비닐론의 원료이고, 도료 및 접착제 등에 사용된다. 이 역시 과립은 형성되나 강도가 약하여 과립화제로 부적합하다. 실리카졸의 경우, 무정질의 미립자 실리카(SiO₂)가 안정된 상태로 균일하게 분산되어 있는 것으로 알칼리 또는 산에 의해 안정화 된다. 제지 및 코팅의 첨가제, 단열재의 결합제로 사용된다. 점도가 약하여 과립화제로 부적합하다. 액상규산나트륨(SiO₂/Na₂O=3.0)의 경우, 수용성 규산염중 가장 널리 사용되는 무기화합물로서 Na₂O · nSiO₂ · xH₂O의 분자식으로 표현되며, 물에 대한 용해성이 있어 물유리(water glass)로 알려져 있다. SiO₂/Na₂O의 몰

비(SiO₂/Na₂O)가 낮을수록 점도가 높아지며, 동일한 몰비(SiO₂/Na₂O)에서는 온도가 상승할수록 점도가 낮아지는 특성을 가진다. 액상규산나트륨은 산과 중화반응을 일으켜 점도가 상승하다가 겔(gel)화 되는 특성이 있으며, 금속과 반응하여 불용성의 규산염 금속수화물, 규산염 금속수산화물 및 규산 등을 동시에 생성하여 겔화된다. 분말과 골고루 섞이며 과립형성 이후 어느 정도의 강도를 지닌다. 몰비(SiO₂/Na₂O)가 2.4인 경우 점도가 너무 높아 분말과 골고루 섞이지 않으며 과립화제로 부적합하다.

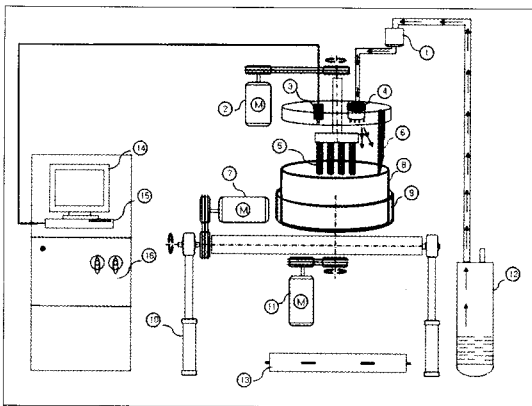


방사성 농축폐액의 과립화 공정은 in-situ 폴리머 고화처리가 효과적으로 진행되도록 할 뿐만 아니라 방사성 폐액 건조물의 취급이 용이하도록 하기 위하여 진행된다. 방사성 폐기물이 영구 처분될 경우, 방사성 분해가스의 방출 위험이 적어야 하고 일정한 강도도 유지되어야 하기 때문에 농축폐액 건조분말의 과립화제로 액상규산나트륨이 가장 적합하다고 판단되었으며, 분말과 과립화제의 최적 혼합비율은 방사성 폐기물 고화체 특성시험을 진행하면서 도출하였다.

과립설비 제작은 상기 과립화제 시험과 과립화제 설계를 위한 사전조사를 바탕으로 설계하였다. 농축 폐액 과립화설비는 그림 1 및 그림 2와 같이 설계, 제작되었다. 농축폐액 과립화설비는 크게 과립제조부와 조작부로 나뉜다. 과립제조부는 혼합봉을 비롯하여 혼합용기, 사이드나이프, 트레이, 혼합용기 상하 조작용 실린더, CCTV 카메라, 과립화제 투입노즐, 과립화제 중간저장탱크 등으로 구성되며 조작부는 조작패널과 영상처리장치 그리고 모니터로 구성된다. 상기 농축폐액 과립화설비는 변압기를 통해 모터 등의 전기설비에 380V의 전압이 공급되어 3개의 모터와 영상처리장치 등을 구동시킨다. 사이드나이프의 좌우 작동과 혼합용기의 상하 작동은 외부에서 공급되는 압축공기에 의해 작동된다. 혼합용기 상부에

는 CCTV 카메라가 부착되어 있어 혼합용기 내부를 촬영하며 컨트롤 패널의 영상처리장치를 통해 모니터로 영상을 출력하고 내부 하드디스크에 동영상으로 저장된다. 혼합봉은 8개의 봉까지 탈부착이 가능하며 최대 150 rpm의 회전수를 가지며, 혼합용기는 최대 60 rpm의 회전수를 가진다. 혼합용기 외벽 주위에는 혼합용기 가열장치가 있어 과립건조에 사용된다.

붕산(Boric Acid, H_3BO_3) 및 붕사(Sodium Borate, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)를 과립화제와 혼합할 경우 과립



No	명 칭	기 능
1	과립화제 중간저장탱크	과립화제를 여러 주입노즐로 균일하게 배분시킴.
2	혼합봉 회전모터	혼합봉을 회전시킴.
3	CCTV 카메라	혼합용기 내부를 촬영함.
4	과립화제 주입노즐	과립화제를 혼합용기 내에 균일하게 주입시킴.
5	혼합봉	시계방향으로 회전하면서 내용물을 혼합시킴.
6	사이드 나이프	혼합용기 내벽에 내용물의 부착을 방지함.
7	과립배출모터	혼합용기를 180° 회전시켜 내용물을 배출시킴.
8	혼합용기	시계반대방향으로 회전하면서 내용물을 혼합시킴.
9	혼합용기 가열장치	혼합용기의 가열 및 온도를 조절함.
10	공기구동 실린더	혼합용기를 상하로 작동시킴.
11	혼합용기 회전모터	혼합용기를 회전시킴.
12	과립화제 저장탱크	과립화제를 저장함.
13	롤 받침 트레이	최종 생성 과립을 보관함.
14	모니터	혼합용기 내부를 보여줌.
15	영상처리장치	영상의 녹화, 재생 및 저장에 사용함.
16	컨트롤 패널	조작 스위치, 모니터 및 영상처리장치가 위치하며 장비조작을 용이하게 함.

Fig. 1. Schematic Diagram of Granulation Equipment.

생성 특성은 다음과 같다. 붕산의 경우 과립화제와 균일하게 혼합한 후 일정한 회전수에서 일정시간 동안 혼합봉과 혼합용기를 회전시켜서 과립을 제조하고, 붕사의 경우는 과립화제와의 혼합과 동시에 과립이 생성되는 특성이 있다. 따라서 붕사의 경우에는 과립화제를 점적(물방울) 형태로 붕사 분말에 분사하여 과립을 제조하여야 한다. 이러한 특성을 고려하여 과립화설비는 5개의 주입노즐이 있으며 각각의 주입노즐에는 14개의 관이 설치되어 총 70개의 관에서 동시에 점적 형태로 과립화제를 분사하도록 구성하였다. 과립화설비를 사용하여 균질의 붕산 과립을 제조하기 위해 작업 절차를 작성하여 사용하였다.

나. 폴리머 고화체 및 고화설비 제작

고화제는 주제, 경화제 및 희석제로 구성되는데, 주제는 주성분이 비스페놀 A 및 에피크로로 히드린

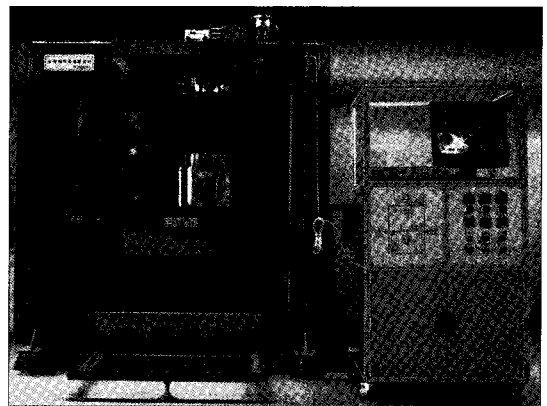


Fig. 2. Photography of Laboratory Granulation Equipment.

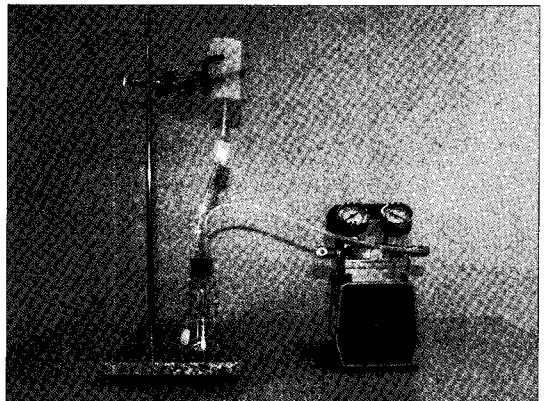


Fig. 3. Test Rig for the Production of Polymer Waste Form.

이고, 경화제는 사이클로아리파틱 아민 유도체가 주 성분으로 사용되었다. 그리고 희석제는 아리파틱 글리시딜 에테르로 구성되었다. 상기 주제, 경화제 및 희석제는 서로 반응하여 열경화성 수지가 된다. 희석제는 주제와 경화제의 혼합이 용이하도록 작용하며, 일부는 경화제와 반응하는 특성도 가지고 있다.

폴리머고화 예비시험장치는 그림 3과 같이 매우 간단한 장치로서 폴리에틸렌(PE) 몰드, 삼각 플라스크, 진공펌프, 클램프, 고화제 이송 튜브 및 스탠드로 구성된다. 진공펌프는 최대 진공도가 25.5 inHg인 GAST Manufacturing Inc. 사 DOA-P704-A4 모델을 사용하였다. 내경 5 cm, 두께 2 mm, 높이 12 cm의 PE 몰드는 주문 제작되어, 직경 5 cm, 높이 10 cm의 고화시편 제작에 사용되었다. 폴리머 고화체 특성시험에 사용된 고화시편은 모두 상기 시험장치를 사용하여 제작하였다. 고화시편의 제작 순서는 다음과 같다.

먼저, PE 몰드에 과립물을 넣는다. 이때 과립의 적재량 계산을 위하여 질량을 측정한다. 몰드에 과립을 넣고 몰드 주변을 가볍게 두드려 과립이 골고루 채워져서 과립 사이의 공극이 최소화 되도록 한다. 과립을 넣은 후 펌프를 가동하는데, 이때 펌프의 압력조절 나사는 완전히 개방하여 압력계이지가 "0"을 가리키도록 한다. 적절한 양의 주제와 경화제 그리고 희석제를 혼합한다. 이때 주제와 경화제, 그리고 희석제의 혼합비에 따라 고화체의 특성이 달라질 것을 예상하여 혼합비를 변화시키면서 여러 가지 종류의 고화체를 제작하였다. 고화제를 충분히 혼합시켜 준

후 몰드에 고화제를 천천히 부어준다. 고화제를 부어준 후 압력조절 나사를 이용하여 진공의 세기를 조절하면서 주입 속도를 조절한다. 진공도가 높을수록 빠른 속도로 고화제가 스며들어 과립물의 상부가 드러나기 쉽기 때문에 고화제의 주입 속도를 적절하게 조절하여야 한다. 고화제가 완전히 스며들고 PE 몰드 하단의 튜브에서 배출되기 시작하면 튜브 내 기포를 관찰하고 기포가 더이상 보이지 않을 때까지 고화제를 계속 부어주면서 기포가 포함된 잔여 고화제는 삼각플라스크에서 수거한다. 더이상 기포가 관찰되지 않으면 고화체 상부의 고화체 층이 0.5 cm 정도가 되는지 확인한다. 고화체 층이 얇을 경우 추가로 고화제를 더 부어주고, 층이 두꺼울 경우에는 적당한 두께가 될 때까지 펌프를 계속 작동하여 몰드내의 고화제를 삼각플라스크로 배출시킨다. 고화체 상부 층의 두께가 적당할 경우에는 펌프를 중지하고, 튜브를 통해 고화제가 더이상 배출 되지 않도록 클램프를 사용하여 단아준다. 생산된 폴리머 고화체는 고화체 특성 시험을 위하여 1주일간 경화를 진행한 후 몰드를 제거하고 추가로 1주일간 경화시켰다.(그림 4)

그림 5는 30리터 용량의 고화체를 제작하는 고화설비이다. 폴리머고화 예비시험장치와 작업 절차 및 원리가 비슷하며, 고화공정에 용이하도록 부수적인 장치가 추가되어 있다. 본 고화설비의 특징은 AOD(Air Operated Diaphragm) 펌프를 사용함으로써 전기를 사용하지 않고 압축공기의 공급이 가능한 곳에서는 어느 곳에서나 고화체 제작이 가능할 뿐만

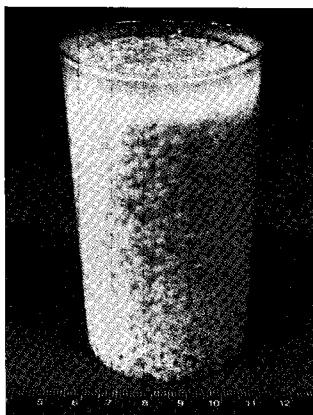


Fig. 4. Polymer Waste Form to be Used for Performance Test.

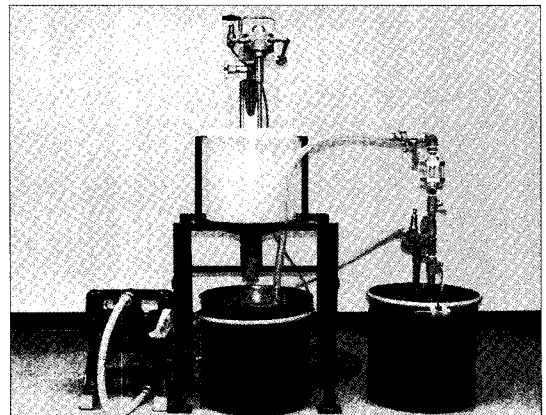


Fig. 5. Polymer Solidification Equipment.

아니라 이동이 용이한 매우 간단한 설비이다. 고화설비는 기본적으로 드럼과 드럼 내부의 탈기 (degassing)장치, 고화제 혼합기, 혼합 탱크, 혼합탱크 고정용 스탠드, 캐치 드럼(catch drum), AOD 펌프 및 각종 밸브 연결용 흡인 호스로 구성된다. AOD 펌프는 압축공기를 통해 작동하는 펌프로써 2대의 펌프가 하나로 결합되어 있는 형태이며, 외부에서 공급되는 압축공기에 의해 펌프 내부의 다이어프램을 밀어내어 좌·우 왕복을 하게 하여 펌프가 작동하는 원리이다. 따라서 펌프의 작동속도 및 이송량 등은 외부에서 공급되는 압축공기의 양에 따라 결정된다. 탈기장치는 그림 6에서 보는 바와 같이 드럼 내부에 위치하며, 탈기장치 하단 부분에서 과립물 공간 사이의 공기 및 폴리머 고화제를 흡인하게 된다. 흡인 호스 양쪽의 커넥터 부분은 고화제 제작 후 탈기장치로

부터 제거가 용이하도록 제작되어 있다. 그 밖에 펌프 내부로 수분을 공급할 수 있는 호스가 있는데, 공급된 수분을 다이어프램이 흡수하여 진공도를 좀 더 높일 목적으로 사용된다.

III. 결과 및 고찰

가. 과립 특성시험

과립화설비를 사용하여 제조된 과립은 그림 7과 같다. 붕산과 붕사 과립의 경우 제조 방법의 차이점 때문에 붕산 과립의 경우 과립화제가 완전히 혼합된 상태에서 일정 시간의 계속된 운전에 의하여 구형을 띄고 있으며, 붕사 과립은 과립화제와 닿은 부분에 과립이 형성되면서 부정형을 띄고 있다. 그림 8은 과립화설비를 사용하여 제조한 과립의 분포도를 나타

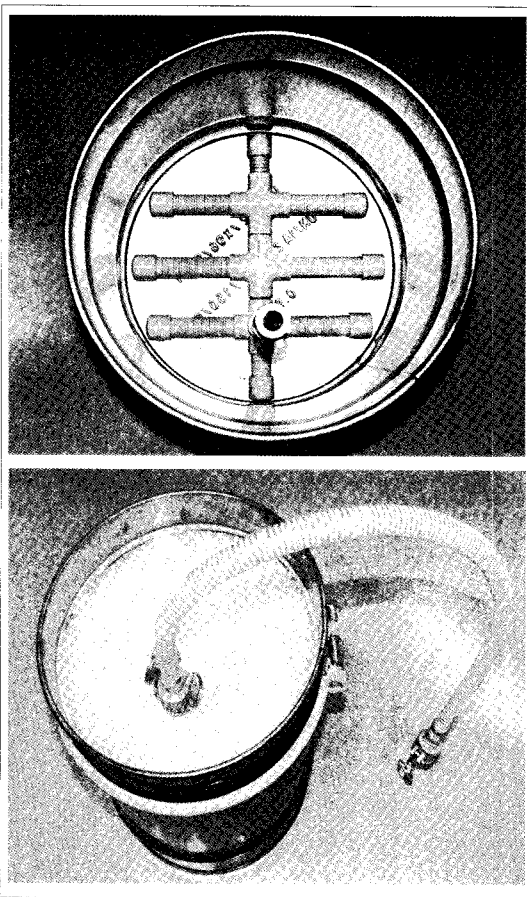


Fig. 6. Degassing Installation (top) and 30-liter Drum Containing Waste Form (bottom).

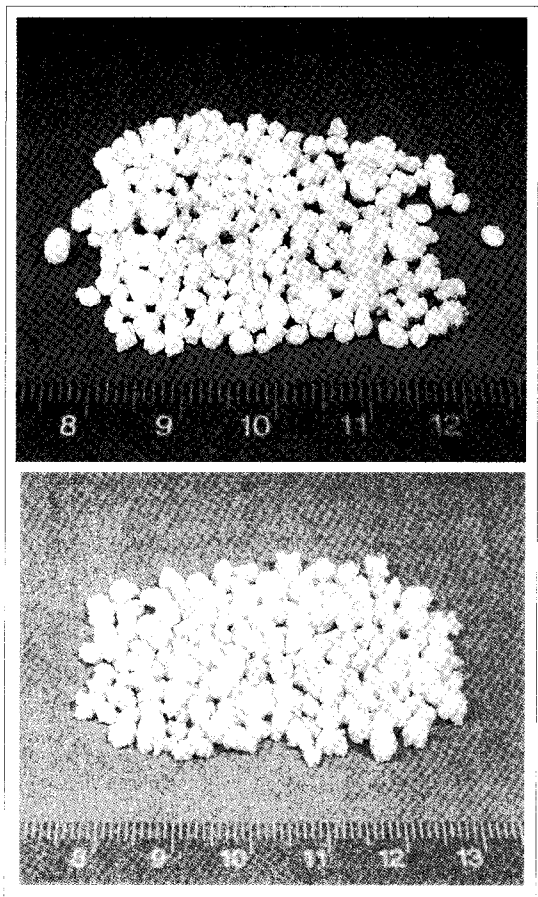


Fig. 7. Dried Granules of Boric Acid (top) and Borate (bottom).

넌 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 대체적으로 2~4 mm크기의 과립이 많이 형성됨을 확인할 수 있다. 또한 회전수가 낮을 경우 분포도가 중심에서 오른쪽으로 치우치는 경향을 보였고, 회전수가 빠를 경우 분포도가 중심에서 왼쪽으로 치우치는 경향을 보였다.

제조된 과립 및 각 분말의 표면을 비교하기 위하여 각각의 과립 및 분말을 시편으로 하여 전자현미경(Field-emission Scanning Electron Microscope, JEOL사 JSM-6335F)으로 촬영하였다. 그림 9는 봉산과립을 촬영한 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이, 봉산분말을 과립화제가 벌집구조(honeycomb structure)로 포획(encapsulation)하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 특성은 최종 고화체의 압축강도 및 내침출 특성에 영향을 미친다. 또한

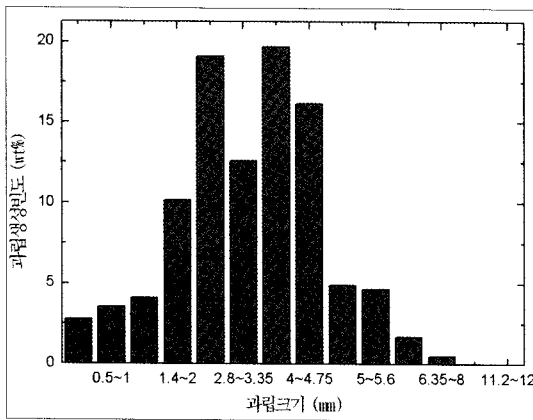


Fig. 8. Frequency Distribution of Produced Granules.

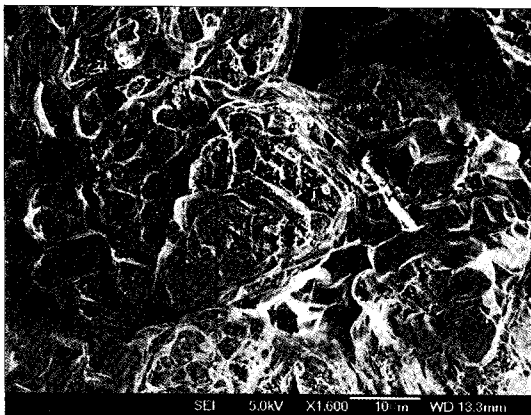


Fig. 9. SEM of Produced Granules.

제조된 과립 및 각 분말의 표면성분을 분석 비교하기 위하여 각각의 과립 및 분말을 시편으로 하여 에너지 분산형 성분분석기(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, OXFORD사 INCA M/X)를 사용하여 표면의 성분을 분석하였다. 그림 10은 과립 전후의 EDS 분석 결과를 그래프로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분말상태와 과립상태에서의 표면 성분 분석 결과, 과립 후 O, Na, Si가 상대적으로 많이 측정됨을 확인할 수 있다. 이는 과립화 공정을 통해 분말 표면을 과립화제가 포획하고 있음을 증명한다.

나. 폴리머 고화체 성능시험

① 화재 시험

치분시설에서 발생할 수 있는 화재에 대하여 고화체의 건전성 및 화재 확산정도를 확인하기 위하여

Table 1. Test Matrix for Leach Test

No	과립분말	과립화제 함유비 (%)	과립 크기 (mm)	고화체 조성비(%)		
				주제	경화제	희석제
1	봉산	23	2.4	70	30	0
2	봉산	26	2.4	70	30	0
3	봉산	29	2.4	70	30	0
4	봉산	23	2.4	70	20	10
5	봉산	26	2.4	70	20	10
6	봉산	29	2.4	70	20	10
7	봉산	23	2.4	60	40	0
8	봉산	26	2.4	60	40	0
9	봉산	29	2.4	60	40	0
10	봉산	23	2.4	60	30	10
11	봉산	26	2.4	60	30	10
12	봉산	29	2.4	60	30	10

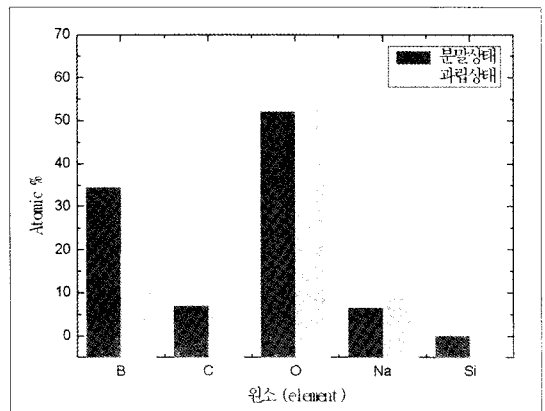


Fig. 10. EDS Analysis of Dried Powder and Produced Granules.

700~1500℃의 불꽃 온도를 갖고 있는 토치를 사용하여 고화체의 표면 화재시험을 진행하였다. 표면 화재시험은 고화체의 표면에서 일정 시간 동안 가열하여 표면변화 및 연소정도를 육안검사를 통해 확인하는 시험이다. 스탠드와 집계를 환기가 잘 되는 곳에 준비하고 시험 진행 중 스탠드가 넘어지는 것을 방지하기 위하여 바닥에 단단히 고정하였다. 시험 시편을 집계에 고정한 다음 부탄가스와 토치를 연결한 후 시편의 한 쪽 방향에서만 가열하였다. 시험은 30분간 진행되었으며 시험이 진행되는 동안 고화체의 변화를 사진으로 촬영하였다. 30분간 고화체 표면을 가열한 후 고화체 표면을 확인한 결과, 그림 11에서 보는 바와 같이 불꽃이 닿은 부분만 녹거나 검게 탔으며, 내부까지 화염이 전파되지 않았음을 확인할 수 있었다. 따라서 폴리머 고화체는 화재 발생 시에도 우수한 구조적 건전성을 유지할 뿐만 아니라 화재가 확산되는 것을 방지하여 피해를 최소화 할 수 있을 것으로 예상된다.

② 압축강도 시험

처분과 관련된 폐기물 고화체의 기계적 특성 중 주요특성은 압축강도, 인장강도, 충격강도, 자유낙하특성, 내하중성, 내구성 등이다. 특히 압축강도는 폐기물 고화체의 구조적 안정성을 평가할 수 있는 특성으로 중요한 평가 항목 중 하나이다. 압축강도 시험은 토목과 관련된 시험규격을 대부분의 나라가 적용하고 있다. 우리나라에서는 한국공업규격(KS)에 따라 경질의 경우 KS-F-2405 ‘콘크리트의 압축강

도 시험방법’과 연질의 경우 KS-F-2351 ‘역청 혼합물의 압축강도 시험방법’이 명시되어 있다. 압축강도에 대한 기준치로서 미국 원자력 규제위원회의 Technical Position on Waste Form에서는 폴리머 고화체의 경우 최소 60 psi를, 시멘트 고화체의 경우 최소 500 psi를 규정하고 있다. 본 연구에서는 고화체 시편의 압축강도 시험을 KS F-2405에 따라 진행되었다. 압축강도시험용 시편은 과립 분말, 과립화제 함유비, 과립 크기 및 고화체 혼합비를 달리 하면서 총 108개의 시편을 제작하였다. 압축강도 시험 결과, 고화체의 압축강도는 과립화제 함유비와 과립크기 보다는 고화체 혼합비에 크게 의존하였다. 최대의 압축강도(4064 psi)를 보이는 최적의 혼합비는 주재:경화제=70:30 이었다.

③ 침출 시험

처분시설로 유입될 수 있는 지하수에 의한 고화체의 핵종 유출 가능성이 가장 크므로 침출 시험은 고화체의 여러 가지 특성시험 중 가장 중요하다. 본 연구에서는 과립제조시 비방사성 질산코발트($Co(NO_3)_2$)와 염화세슘($CsCl$)을 첨가한 다음 모의 고화체를 제작하였으며, 90일 침출시험을 통해 고화체의 침출 특성을 살펴보았다. 침출 시험은 ANS 16.1 저준위폐기물 고화체의 특성분석을 위한 표준침출법 절차서에 따라 진행하였다.[9]

침출시험을 위한 모의 고화체를 제작하기 위하여 과립 제조시 봉산 분말 980 g에 비방사성 물질인 질산코발트와 염화세슘 각각 10 g씩 균일하게 혼합한 후 과립을 제조하였다. 또한 과립화제 비율에 따른 침출특성 비교를 위하여 과립화제를 23%, 26%, 29%의 비율(상기 비율은 전체 총질량에 대한 비율이며, 봉산 분말에 대해서는 각각 30%, 35%, 40%의 비율임)로 혼합하여 과립을 제조하였다. 침출시험용 시편 제작을 위하여 앞에서 제조한 과립중 동일한 크기(2~4mm)의 과립을 사용하여 모의 고화체를 제작하였다.(그림 1) 제작된 고화체는 1주 경화 후 PE 몰드를 제거하였으며, 몰드 제거 후 1주일 동안 추가로 경화시켰다.

침출액 분석은 유도결합플라즈마방출분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission



Fig. 11. Photography of Polymer Waste Form After Fire Test.

Spectrometer)를 사용하여 보론(B), 세슘(Cs) 및 코발트(Co)의 농도를 측정하였다. 보론의 경우 평균 침출능 지수는 10.9이고, 코발트의 경우 평균 침출능 지수가 12.0으로 미국 원자력규제위원회에서 권고하는 수치인 6보다 월등히 높았다.(그림 12) 세슘의 평균 침출능 지수는 10.4로서 상대적으로 낮았는데 이는 세슘의 높은 용해도에 기인한 것이다.

④ 침수 시험

침수시험은 고화체가 장기간 물에 침수된 후에도 구조적 건전성을 유지할 수 있는지를 결정하기 위하여 수행된다. 보통 침수시험에 사용되는 물은 탈염수 혹은 합성해수를 사용하는데 본 연구에서는 탈염수를 사용하여 침수시험을 진행하였다. 일반적으로 침수 영향이 있을 경우 침수 기간 동안 시편의 표면에 금, 깨짐, 붕괴 등 육안으로 식별 가능한 변형이 관찰되고, 침수시험이 종료된 후에도 추가로 압축강

도 시험을 통해 고화체의 구조적 건전성을 측정한다. 미국 원자력규제위원회의 Technical Position on Waste Form에서는 시멘트 고화체의 경우 침수시험 후에도 500 psi의 압축강도를 가져야 하며, 침수시험 전 값의 75% 이상의 강도를 유지하여야 한다고 규정하고 있다.

본 시험에서는 ANSI 16.1 표준법에 따라 탈염수를 사용한 90일 침출시험 종료 후의 고화체를 시험체로 하여 압축강도를 측정하였다. 압축강도를 측정하기 이전에 먼저 외관검사를 통하여 시편 표면의 금, 깨짐, 붕괴 조짐을 관찰하고 침출 전·후 시편의 질량 변화율을 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{질량 변화율}(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

여기서, W: 시험후 시험체의 무게(g), W₀: 시험전 시험체의 무게(g)

침수시험의 결과를 표 2에 나타내었다. 90일 침출시험 기간 동안 시편의 외관검사 결과 아무런 이상이 없었으며, 압축강도 시험 결과 최대 압축강도가 4064 psi, 최소 압축강도가 554 psi로 측정되었다. 특히 고화제 혼합비가 주재:경화제=70:30인 No.1~No.3 고화체의 경우 침수시험 후 압축강도가 침수시험 전과 비교하여 압축강도 감소율((침출시험 전-침출시험 후)/(침출시험 전)×100)이 7% 이었다.

⑤ 방사선조사 시험

방사성 폐기물 고화체의 방사선조사에 관한 국내

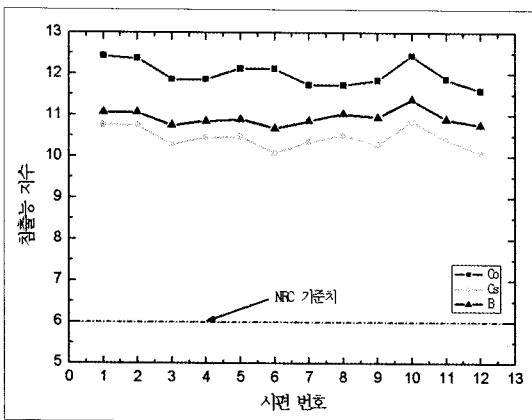


Fig. 12. Leaching Indices of Polymer Waste Form.

Table 2. Result of Immersion Test

No	분말	과립화제 함유비 (%)	과립 크기 (mm)	고화제 조성비(%)			침수시험 전 질량(g)	침수시험 후 질량(g)	질량 변화율 (%)	침수시험 전 압축강도 (psi)	침수시험 후 압축강도 (psi)
				주재	경화제	희석제					
1	붕산	23	2.4	70	30	0	238.6	234.7	1.63	4064	3843
2	붕산	26	2.4	70	30	0	240.8	237.2	1.49	4064	4064
3	붕산	29	2.4	70	30	0	241.2	233.3	3.27	4064	3953
4	붕산	23	2.4	70	20	10	235.6	229.5	2.58	709	554
5	붕산	26	2.4	70	20	10	236.1	230	2.58	480	554
6	붕산	29	2.4	70	20	10	235.1	226.7	3.57	665	554
7	붕산	23	2.4	60	40	0	239.5	237.8	0.70	4064	1219
8	붕산	26	2.4	60	40	0	238.6	237.4	0.50	3916	1182
9	붕산	29	2.4	60	40	0	238.3	237.2	0.46	4064	1182
10	붕산	23	2.4	60	30	10	235.3	233.3	0.84	3517	2254
11	붕산	26	2.4	60	30	10	234.7	230.2	1.91	3466	2327
12	붕산	29	2.4	60	30	10	235.9	229.9	2.54	3170	2180

규제입장은 아직까지 명확하게 정해진 바 없다. 통상적으로 국내에 알려진 기준으로는 수지 고형화물의 경우 10^8 rads까지, 수지 외 기타의 경우 10^9 rads의 누적선량으로 조사시험 후 압축강도 기준에 대한 만족여부를 결정하는 것이다. 그러나 상기 기준은 미국 원자력규제위원회의 Technical position on Waste Form의 관련 규정에 대한 오해에서 비롯된 것이다. 사실 Technical position on Waste Form은 매우 유연성 있는 규정으로서 수지고화체 외 기타 모든 고화체는 10^9 rads까지 조사되어야 하는 것이 아니라, 기타 고화체의 경우 총 누적선량이 10^9 rads 이상 예상되지 않으면 굳이 10^9 rads까지 조사시험할 필요가 없는 것이다. 미국 원자력규제위원회는 유기성분이 함유된 이온교환수지의 방사선조사에 대해 관심이 있으며, 무기성분인 시멘트 및 봉산농축폐액에 대해서는 조사시험을 강제하지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 일차계통에서 발생하는 폐수지의 경우 수백 rem/hr 이나, 이러한 고준위의 폐수지조차도 총 누적선량이 10^8 rads를 넘기란 쉽지 않다. 주된 핵종인 Cs-137 및 Co-60은 300년의 제도적 관리기간 동안 자연준위 수준으로 감쇠되기 때문이다. 따라서, 봉산 함유 농축폐액의 경우 폐수지보다도 더 낮은 방사능 준위를 가지므로, 10^9 rads까지 방사선조사 시험을 시행할 필요가 없다. 그러나 본 연구에서는 농축폐액 폴리머 고화체의 특성평가 및 자료 확보를 위해 10^9 rads까지 방사선조사 시험을 수행하였다.

방사선조사에 사용되는 폴리머 고화시편은 직경이 5 cm이고 높이가 10 cm인 직각 원통형 시편이다. 방사선 조사시험은 약 1.5×10^6 rads/hr의 조사선량률로 약 667시간 조사되어 총 10^9 rads까지 조사하였다. 방사선조사는 한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소의 고준위 감마선조사장치에서 수행하였다. 방사선조사 후의 시편은 방사선조사에 의한 영향을 결정하기 위하여 육안검사를 통해 균열, 깨짐 및 팽윤과 같은 외형적 변화를 검사한 후 압축강도 시험을 수행하였다.

방사선조사선량에 따른 고화시편의 변화를 그림 13에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 10^8 rads

의 조사선량에서는 경화에 따른 약간의 색상 변화만 있을 뿐 특별한 외형상 변화가 관찰되지 않았으며, 5×10^8 rads의 조사선량부터 고화시편의 색상 변화뿐만 아니라 뒤틀림 및 팽창현상이 발생하였다. 이후에도 방사선조사시험은 계속 진행하였으며, 총 10^9 rads까지 조사된 시편의 경우 심하게 팽창하여 시편이 압축강도시험을 받기에 부적합하였고, 10^8 rads까지 조사된 시편의 경우 1,819 psi의 값을 가졌다.

⑥ 열순환 시험

고화체는 외부의 온도변화에 의하여 열팽창 혹은 수축으로 인한 응력이 발생하고, 균열, 파쇄 등으로 인하여 고화체 건전성이 영향을 받을 수 있다. 열순환 시험은 고화시편을 단기간에 주기적인 열적 응력의 환경에 놓이게 함으로써 고화체의 건전성을 확인할 수 있는 유용한 방법이다. 본 연구에서는 미국 원자력규제위원회의 Technical Position on Waste Form에서 규정하고 있는 ASTM B553, 'Thermal Cycling of Electroplated Plastics'에 따라 시험을 수행하였다. ASTM B553은 실제 환경온도보다 혹독한 온도에서 시험하는 방법으로 최저 -40°C , 최고 60°C 로 하고 있으며, 본 연구에서 수행한 열순환시험 주기는 최초 20°C 에서 1시간, 60°C 에서 1시간, 20°C 에

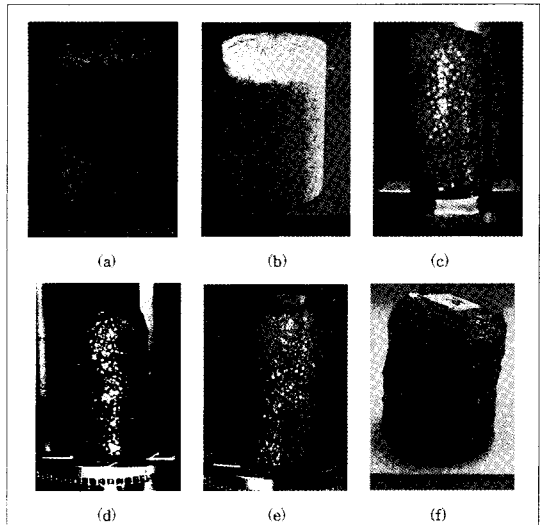


Fig. 13. External Change of Waste Form Depending on Cumulative Dose; (a) Before Test, (b) 10^8 rads, (c) 5×10^8 rads, (d) 7×10^8 rads, (e) 8×10^8 rads, (f) 10^9 rads

서 1시간, 마지막으로 -30℃에서 1시간, 각각의 온도 변화기간 1시간 등 총 7시간을 1주기로 30주기(210시간) 시험을 진행하였다. 열순환시험 후 육안검사를 통해 시험 시편의 균열, 깨짐, 팽윤과 같은 외형적 변화를 검사하여 변화가 있는지 확인 후 압축강도 시험을 진행하였다.

열순환시험 이후 고화시편의 부피는 열적 응력으로 인하여 부피가 5.6% 증가하였으며, 무게는 1.1% 정도 감소하였음을 확인할 수 있었다. 그러나 열순환시험 후 현저한 물리적 변화는 관찰되지 않았다. 또한 열순환시험 후 열적 응력에 따른 고화시편의 압축강도 변화를 관찰한 결과, 시험 전보다 압축강도가 감소하였으나 측정된 압축강도는 2,931 psi로 양호한 값을 가졌다.

IV. 결론

붕산 함유 건조분말을 사용한 과립제조 및 폴리머 고화체 제작 그리고 제작된 고화체의 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 붕산 분말에 액상규산나트륨을 과립화제로 활용하여 효과적으로 과립을 제조할 수 있었다. 제조된 과립은 고화체 제작시 사용하여 고화체 특성시험을 진행하면서 고화화 폐기물의 처리 및 처분 요건에 적합한 최적의 과립화제 혼합비율을 확인하였다.

- 과립의 SEM 촬영 및 EDS 분석 결과, 과립화제가 붕산/붕사 분말을 포획(encapsulation)함을 확인할 수 있었다. 이러한 특성 때문에 압축강도 및 내침출 특성을 좋게 해 줄 뿐만 아니라 과립화제로 사용된 액상규산나트륨이 무기바인더이기 때문에 처분 후에도 유해 가스를 생성하지 않는 이점이 있다.

- 붕산/붕사 분말에 과립화제인 액상규산나트륨을 점적(물방울) 형태로 분사하여 평균 2~4 mm 크기의 과립을 형성하는 농축폐액 과립화 시험설비를 설계, 제작 및 시험 운전을 완료하였다. 상기 설비는 배치당 20 kg의 농축폐액 건조분말을 처리하며, 과립형성에 30분, 과립건조에 1시간 등 총 1시간 30분의 작업시간이 소요된다.

- 폴리머 고화체의 화제시험 결과, 불꽃에 직접적

으로 닿은 표면 부분을 제외하고 나머지 부분은 타지 않을 뿐만 아니라 처분 시설 및 고화체 취급 시설의 화재 발생 시에도 고화체의 구조적 건전성 유지 및 화재 확산을 방지할 수 있다.

- KS-F-2405 기준에 따라 압축강도 시험을 수행한 결과, 고화제 혼합비가 주체:경화제=70:30의 경우 4,064 psi의 압축강도 값이 측정되었다.

- 고화체의 내수성 확인을 위하여 ANS 16.1 표준 침출법에 따라 수행된 침출시험 결과, 코발트, 세슘 및 보론의 평균 침출지수는 각각 12.0, 10.4, 10.9로 측정되었으며, 높은 용해도 때문에 상대적으로 낮게 측정된 세슘의 경우(10.4)에도 미국 원자력규제위원회의 권고 수치인 6보다 매우 높게 측정되었다. 상기 침출지수는 시멘트 고화제의 값과 비슷한 범위이다.

- 침수시험은 90일 침출시험 종료 후 진행하였으며, 시험 결과 고화제 혼합비가 주체:경화제=70:30인 고화체의 경우 침수시험 전과 비교할 때 비슷한 값이 측정되었다. 또한 미국 원자력규제위원회에서는 침수시험 후 압축강도 결과가 침수시험 전 압축강도의 75% 이상의 값을 가져야 한다고 권고하고 있으나, 상기 고화체의 경우 93%의 값이 측정되었다.

- 방사선조사 시험은 미국 원자력규제위원회의 Technical Position on Waste Form에 따라 수행되었다. 10^9 rads까지 시간당 1.5×10^6 rads의 조사선량율로 감마선을 조사시킨 결과, 5×10^8 rads에서부터 외적인 변형이 일어났으며, 방사선조사 후 고화체의 압축강도는 1,819 psi 값을 보였다. 그러나 농축폐액 폴리머 고화체의 경우, 미국 원자력규제위원회의 Technical Position on Waste Form에 따라 굳이 109 rads까지 조사할 필요가 없으리라 판단된다.

- 열순환 시험의 경우 미국 ASTM B553에 따라 수행하였으며, 30주기(총 210시간)의 심각한 온도변화 후 압축강도는 2,931 psi의 값을 가졌다.

- 농축폐액 폴리머 고화설비를 조립 및 시운전을 완료하였다. 상기 설비는 mixer를 사용한 기계적인 혼합 대신 중력을 이용한 in-situ 고화처리 방식으로, 폴리머가 농축폐액 과립물 사이의 공극을 채워가는

방법이므로 폐기물의 추가적인 부피증가는 없어 폐기물 적재량을 최대화할 수 있다. 또한 10분 내에 모든 작업이 완료되는 매우 간단한 설비이다. 상기 설비를 사용하여 30리터 용량의 고화체를 제작하였으며, 희석제를 사용하지 않고 주재와 경화제만으로도 충분히 고화체 제작이 가능하였다.

- 봉산/봉사 함유 건조분말의 폴리머고화 방안을 수행한 결과, 과립화제의 최적 조성비는 분말:과립화제=77:23 (wt%)이며, 고화제의 최적 혼합비율은 희석제를 포함하지 않고 주재:경화제=70:30 (wt%)이었다. 또한 폴리머 고화체의 폐기물 적재량은, 무게비로 봉산농축폐액 건조분말:과립화제:고화제=46:14:40 (wt%)로 계산되었다.

참고문헌

- [1] 한국에너지연구소, 봉산폐액의 시멘트 고화 연구(2), KAERI/RR-701/87 (1988).
- [2] 한국원자력연구소 부설원자력환경관리센터, 방사성 폐기물 처리기술 개발(III) 고정화기술 개발, KAERI II/RR-16/90 (1991).
- [3] 한국원자력연구소 부설원자력환경관리센터, 방사성 폐기물 처리기술 개발(IV) 고정화기술 개발, KAERI-NEMAC/RR-54/91 (1992).
- [4] 김주열, 국내 원자력 발전소에서 발생하는 방사성 폐기물 파라핀 고화체의 침출특성에 관한 연구, 박사학위논문 (2002).
- [5] 한국원자력안전기술원, 방사성폐기물 안전규제 기술개발, KINS/GR-197 (2000).
- [6] 한국수력원자력(주) 원자력환경기술원, 농축폐액 고화처리 개선방안 연구, TR.E04NJ16.S2005.05 (2005).
- [7] INEEL, Solidification of Low-level Radioactive Waste using Advanced Polymer Solidification (APSTM), INEEL/EXT-04-01505 (2004).
- [8] Nuclear Regulatory Commission, Technical Position on Waste Form, Revision 1 (1991).
- [9] American Nuclear Society, Measurement of

the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Procedure, ANSI/ANS-16.1 (1986).