

파라핀왁스로 고화처리된 방사성폐기물의 침출특성

이한철, 황준식, 장운호
인하대학교 화학공학과

Leaching properties of radioactive waste solidified using paraffin wax

Han-Chul Lee, Joon-Sik Hwang, Yoon-Ho Chang
Department of Chemical Engineering, Inha University

1. 서론

국내의 원자력 발전소는 경수로형과 중수로형 발전소로 구분된다. 경수로형 발전소에서 배출되는 폐기물은 기체, 액체, 고체로 나누며 액체방사성폐기물은 냉각제에 포함된 붕산이 함유된 폐액이 약 90%를 차지하고 있다. 붕산폐액은 12%로 농축한 후 고체 폐기물 처리장으로 이송한 뒤 건조하여 고화시키고 있다. 고화처리에서 가장 중요한 목표는 용량을 감소시키는 것이고 고화된 방사성 물질을 장기 저장시 지하수에 의한 용출량을 감소하는 것이 중요하다. 고화처리에서 시행되고 있는 기술로는 cement solidification, paraffin wax solidification, verification 등이 있다. 현재 국내 원전에서는 붕산폐액을 건조시켜 paraffin wax solidification을 시행하고 있다[1-3]. 이 처리법의 문제점은 붕산폐액을 특별한 전처리 없이 농축, 건조시켜 붕산폐액을 건조물로 만든 후 고품입자물의 binder로 wax를 사용하고 있어 고품입자물의 표면은 친수성이고 wax는 소수성이므로 고품입자물의 solid-solid dispersion상태가 좋지 못하고 고품입자가 물에 접촉되었을 때 쉽게 용해되는 문제점이 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위해서 모의 붕산폐액을 폐기물의 표면개질제로 사용되는 stearic acid와 표면 반응을 유도하기 위하여 알칼리염과 반응시켜고 stearic acid 로 표면을 친수성에서 소수성으로 전환시켰다. 표면개질이 된 물질에 특성을 관찰 한 후 paraffin wax를 사용하여 방사성 폐기물을 고화시켰다. 고형화된 방사성 폐기물의 건전성을 확인하기 위하여 압축강도시험과 침출특성조사를 병행하였다. .

2. 실험

2.1 건조물의 화학처리

붕산용액(붕산농도 12%)에 NaOH를 사용하여 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mole 비를 0.41로 조절하여 (용액의 pH 9.0) 반응기 내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 순환장치(warm water circulator)를 사용하여 이중관 반응기로 순환시켰으며, 동일한 속도로 교반하면서 반응시켰다. 반응 후 진공상태를 유지하면서 80°C상태에서 완전 건조하였다. 건조물은 채취하여 반응물 입자를 분쇄하였다. XRD와 SEM을 이용하여 반응물의 구조를 확인하였다.

2.2 폐액 건조물의 표면처리 및 시험 재료

알칼리염으로 처리된 건조물을 stearic acid로 coating하였다. methylene chloride로 stearic acid를 용해하고 건조 폐기물 대비 1.0 %, 3.0%, 5.0%, 8.0%를 용해시켜 48시간을 교반하여 표면을 coating 하였다. Coating 정도를 확인하기 위하여 원소분석, TGA, SEM을 사용하였다. 파라핀 고화체는 영광원자력 발전소에서 사용되고 있는 파라핀 왁스를 사용하여 제조하였다. 이 파라핀 왁스는 미국 UNICAL사에서 생산하는 제품명이 Aristowax인 정제왁스이다. 파라핀 왁스의 비중은 0.933이고 72°C이상의 온도에서 녹기 시작하며 온도 상승에 따라 점도가 낮은 액체가 된다.

2.3 시편의 제조

가열판 위의 비이커에서 파라핀을 녹인 후 혼합기를 이용하여 파라핀에 폐기물을 조금씩 넣으며 혼합하였다. 혼합온도는 120-140°C로 유지하였고 혼합기의 교반속도는 600rpm이었다. 15분 동안 혼합시킨 후 실린더 형태의 PVC 몰드에 혼합물을 담아 실온에서 1주일간 경화시킨 후 지름과 높이의 비가 2인 시편을 제조하였다. 본 연구에서는 건조폐기물과 파라핀의 혼합무게비(%)에 따른 고화체의 압축강도와 침출실험을 위해 건조폐기물과 파라핀의 혼합무게비를 각각 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30으로 하여 시편을 제조하였다.

2.4 압축강도와 침출실험

파라핀과 봉산의 혼합비를 달리한 각 조건하의 고화체에 대해 압축강도시험을 실시하였다. 압축강도의 시험은 ASTM C39-86 방법에 따라 실시되었고 고화체 제작일로 부터 대략 일주일의 경화시간이 지난 후에 수행하였다. 하중은 충격을 주지 말고 고화체가 파괴될 때까지 하중을 가하여 최대하중을 기록하고 시험체의 파괴상태와 결모양을 기록하였다. 방사성 폐기물 고화체의 침출특성을 단기간의 침출시험으로 고화체의 침출메카니즘 해석과 건전성을 판별하는데 가장 널리 이용되는 ANSI/ANS-16.1 침출시험법으로 파라핀 고화체의 침출특성을 평가하였다. 침출수로는 탈염수를 사용하고 25°C의 온도에서 시험을 실시하였다. 또한 침출수의 부피와 침출수에 노출된 겉면적 비는 (10±0.2)cm 가 되도록 하였다. 침출수는 다음의 주기로 채취되고 교환하였다.

- 시험초기에는 2, 7, 24시간
- 다음 4일동안에는 24시간 총 5일 동안 실험을 실시하였다.

3. 결과

3.1 건조물의 화학처리 및 표면처리

반응 및 건조를 통하여 백색의 분말을 얻었다. 건조물의 화학종은 XRD pattern을 확인한 결과 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이었다. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 에 stearic acid로 coating한 후 TG-DTA를 이용하여 온도에 따른 무게 감소의 변화는 Fig. 1에 도시하였고 borax에 stearic acid로 표면개질된 비율을 확인하기 위한 원소분석 결과를 Table 1에 에 도시하였다. 약100°C까지는 무게의 감소변화가 미약했으나 100°C 이상부터는 무게의 감소변화가 심하게 나타났다. Stearic coating 농도가 높을수록 따른 감소의 변화가 크게 나타나고 있어 coating시 stearic acid의 농도가 높을수록 건조물에 부착되는 stearic acid의 양이 증가함을 알 수 있다. SEM을 이용하여 coating 전후의 표면상태를 Fig.2에 도시하였다.

Table 1. Modified content of radioactive waste surface

modified fraction \ stearic acid	1%	3%	5%	8%
carbon	0.0066	0.0282	0.0462	0.0541
weight	0.0163	0.0697	0.1142	0.1340

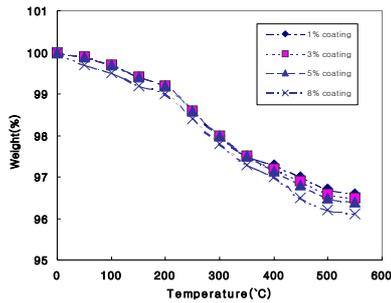


Fig 1. TGA graph according to concentration of stearic acid.

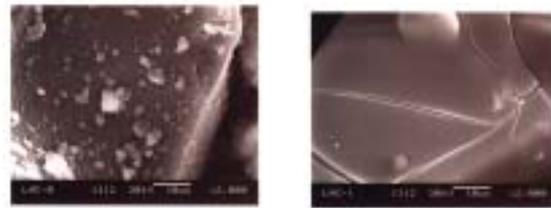


Fig. 2. SEM picture of radioactive waste surface modified using stearic acid & non-modified surface.

3.2 파라핀 고화체의 겉보기 밀도와 압축강도

Fig. 3.과 Fig.4는 3% stearic acid 로 표면처리한 borax와 파라핀의 혼합무게비를 변화시켜 고화체를 제조했을 경우에 파라핀 고화체의 겉보기 밀도와 압축강도를 나타낸 것이다. 파라핀의 무게가 15%이하인 경우 고화체 제조시 혼합물의 유동성이 낮고 겉보기 밀도와 압축강도는 각각 1.24 ~ 1.14 g/cm³, 299 psi으로 다른 고화체에 비해 상대적으로 낮은 값을 가졌다. 파라핀의 무게비가 20 ~ 30%인 경우 혼합물의 유동성이 좋고 압축강도가 475 ~ 880 psi(3.23 ~ 5.98 MPa)로 파라핀 왁스의 함량이 높을수록 압축강도가 높아 짐을 알 수 있었다. 고화체의 겉보기 밀도는 파라핀의 함유비가 높을수록 낮아짐을 알 수 있다. 미국 NRC에서는 아스팔트 고화체의 경우 60psi(408kPa), 콘크리트 고화체의 경우 500psi(3.4MPa)를 최소 기준치로 삼는다. 측정 편차를 고려할 경우 파라핀의 함량이 20% 이상의 고화체는 아스팔트 고화체와 콘크리트 고화체의 강도기준을 초과하였다. 따라서 3% stearic acid 로 표면처리한 borax 함유한 파라핀 고화체 제조시 파라핀의 무게비를 20-25%유지하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

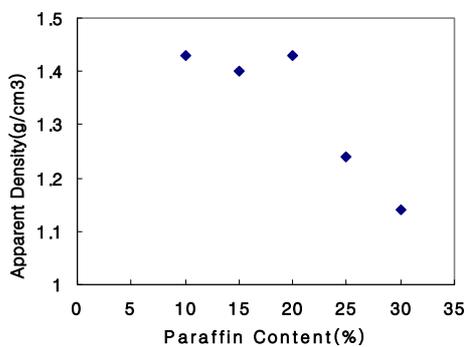


Fig.3 Apparent density according to the paraffin content of radio waste modified with 3% stearic acid.

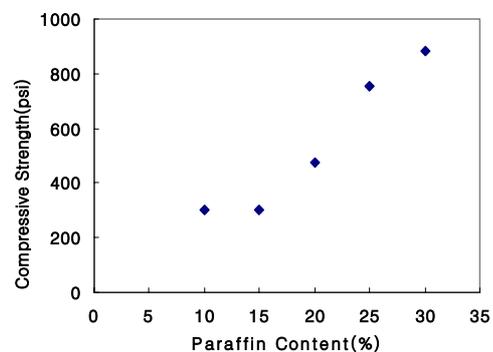


Fig. 4. Compressive strength according to the paraffin content of radio waste modified with 3% stearic acid.

3.3 파라핀 고화체의 침출특성

Fig. 5.는 3% stearic acid로 표면처리한 borax의 누적침출분율을 나타낸 것이다. 5일의 침출기간 경과한 후 borax의 누적침출분율은 paraffin의 비율이 감소함에 따라 증가하고 파라핀이 10% 함유되어 있는 경우에는 누적침출분율 29%이었으나 파라핀 함량이 20% 및 25%는 누적침출분율이 9.4%를 나타냈다. 그리고 CFL(cumulative fraction leached)은 파라핀 함량이 20%에서 15%로 감소할 경우 급격히 증가함을 보여주고 있다. ($CFL_{15\%} = 0.082t^{0.4766}$, $CFL_{20\%} = 0.0439t^{0.441}$). Fig.5.의 오른쪽 그림은 x축을 시간의 제곱근으로 했을 때 파라핀 함량을 달리한 고화체의 borax 누적침출분율이 가로축에 대해 선형적인 관계를 가짐을 보였다.

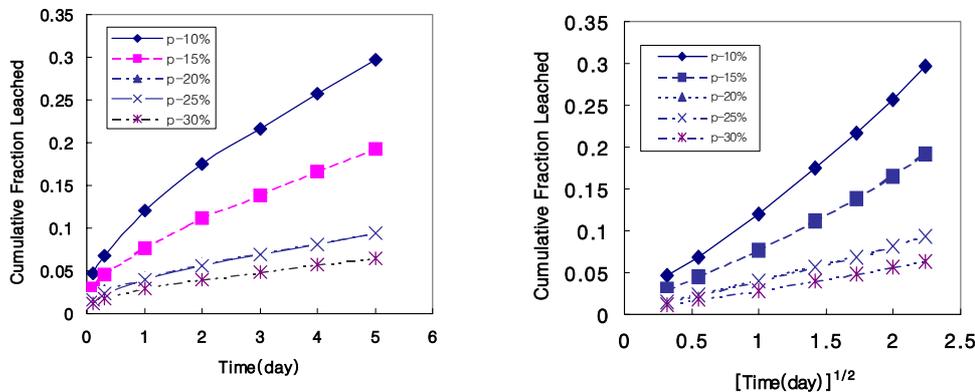


Fig.5. Cumulative Fraction Leached of Borax in radioactive wastes solidified using paraffin wax.

4. 결론

방사성폐기물인 붕산을 알카리염으로 처리한 건조물은 $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 이었다. 건조폐기물의 표면 coating시 stearic acid의 농도가 높을수록 건조물에 부착되는 stearic acid의 양이 증가하였다. 파라핀 고화체 제조 시 파라핀 함량을 20-25% 유지하면 cement로 처리한 압축강도 기준치를 만족시킬 수 있다. 파라핀이 10% 함유되어 있는 경우에는 누적침출분율이 29%이었으나 파라핀함량이 20% 및 25%는 누적침출분율이 9.4%로 나타났다. 그리고 CFL(cumulative fraction leached)은 파라핀 함량이 20%에서 15%로 감소할 경우 급격히 증가함을 보여주고 있다. ($CFL_{15\%} = 0.082t^{0.4766}$, $CFL_{20\%} = 0.0439t^{0.441}$)

참고문헌

1. Jiawai Sheng, Shanggeng Luo. : *J. Waste Management* **19**, 401-407 (1999)
2. Hiroshi Saito, Akira Deguchi. : *J. Cement and Concrete Research* **30**, 1815-1825 (2000)
3. Ju Youl Kim, Chang Lak Kim. : *J. Waste Management* **21**, 325-333 (2001)